

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Birbirleriyle Karışmayan Polimerlere Reaktif Monomer İçeren Kopolimerin Etkilerinin Viskozimetrik ve Termomekanik İncelenmesi

Ersen Yılmaz

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ali Boztuğ

Bu çalışmada, belirli derişim aralıklarında birbirleriyle uyumlu karışım oluşturmeyen ve endüstri alanında yaygın olarak kullanılan poli(vinil klorür) (PVC) ve polistiren (PS) polimerleri kullanıldı. Öncelikle bu polimerlerin karışım oluşturmadığı derişim aralığı belirlenerek bu derişim aralığında uyumlulaştırıcı etki araştırıldı. Uyumlulaştırıcı olarak maleik anhidrit-stiren (MA-S) kopolimeri kullanıldı.

Kütlece 1:1 oranlarında PVC ve PS içeren ve 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ derişimlerinde PVC/PS karışımlarının çözeltileri hazırlandı. Çözelti ortamında, hangi derişimlerde, karışabilir karışım oluşturup oluşturmadığı viskozimetrik yöntemle saptandı. Bu polimerlerin karışabilir karışım oluşturmadığı derişim aralığı 1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ olarak bulundu. 1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ derişim aralığında çözeltiye kütlece % 5 ve 10 oranlarında MA-S kopolimeri eklenerek uyumlulaştırıcı etkisi araştırıldı.

PVC/PS karışımlarının termomekanik özellikleri üzerine uyumlulaştırıcının etkisini araştırmak için, her bir polimerin, karışımın ve uyumlulaştırıcı eklenmiş karışımın gerilim-uzama eğrileri kaydedildi. Bu eğriler yardımıyla tüm örneklerin elastik modülü değerleri (E), ısıl uzama katsayıları (IUKS) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) gibi termomekanik parametreleri bulundu.

Sonuç olarak, 1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ derişimlerindeki PVC/PS karışımları için MA-S kopolimerinin uyumlulaştırıcı olarak kullanılabileceği viskozimetrik yöntemle bulundu. PVC/PS karışımlarının termomekanik özelliklerine uyumlulaştırıcı etkisinin incelenmesi

için MA-S kopolimeri karışıma kütlece % 5 ve 10 oranlarında eklendi. Yapılan termomekanik karakterizasyonların sonucunda, MA-S kopolimerinin PVC/PS karışımının mekanik dayanımını artırdığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler : Polistiren, Poli(vinilklorür), Maleik anhidrit, Reaktif momomer, Karışabilirlik, Uyumlulaştırma.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Viscometric and Thermomechanic Investigations Influence of Reactive Monomer Contained Co-polymer onto Immiscible Polymers

Ersen YILMAZ

Cumhuriyet University, Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali BOZTUĞ

In this study, Poly(vinylchloride) PVC and Polystyrene PS are used. PS and PVC which are immiscible at some concentrations and they frequently used in the material industry. Firstly the concentrations that the both polymers are immiscible is determined. Then at this concentrations the effects of Maleicanhydride-Styrene (MAS) co-polymer as a compatibilizer are investigated.

Solutions of individual polymers and PS/PVC blends are prepared. These solutions were at 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 g.dL⁻¹ concentrations and 1:1 by weight ratios. The concentrations that the polymers are immiscible were determined via viscosymetric method. These concentrations were appointed as 1.5 and 2.0 g.dL⁻¹

In order to investigate the compatibilizing effect of MAS copolymer, 5 and 10 % by weight of MAS copolymer were added to the blend solutions which are at 1.5 and 2.0 g.dL⁻¹ concentrations.

In order to examine thermomechanical effects of MAS copolymer onto the blends, the copolymer was added to the immiscible blends by 5 and 10 % by weight. Then, stress-strain curves of the individual polymers, pure blends and copolymer added blends were measured. By evaluate these curves , Elastic Modulus (E), Thermomechanical Expansion Coefficients (α) and Glass Transition Temperatures (T_g) of the samples were appointed.

By evaluate viscometric results its found that, MAS copolymer can be used as a compatibilizer for PS/PVC blends at 1.5 and 2.0 g.dL⁻¹ which the polymers are immiscible at this concentrations.

After all the thermomechanical analyses its found that, MAS copolymer is improved mechanical properties of the PS/PVC immiscible blends.

Key Words: Polystyrene, Poly(vinylchloride), Maleic anhydride, Reactive monomer, Miscibility, Compatibilization.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalıőmalarımı yönlendiren danıőmanım Sayın Doç.Dr. Ali BOZTUĞ' a teşekkür ederim.

Tez süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. H. Bayram ZENGİN' e teşekkür ederim. Madde ve malzeme sağlanmasında yardımlarını gördüğüm Kimya Bölüm' ü teknisyeni İhsan KÜÇÜKEMRE' ye teşekkür ederim.

Ve tez süresince bana hep destek olan sevgili niőanlım Canan YILMAZ' a ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
SUMMARY	3
TEŞEKKÜR	5
ŞEKİLLER DİZİNİ	7
ÇİZELGER DİZİNİ	8
SİMGELER DİZİNİ	9
1. GİRİŞ	10
2. POLİMER KİMYASINDA TEMEL KAVRAMLAR	12
3. POLİMERLERDE KİMYASAL BAĞLAR ve MOLEKÜLLER ARASI ETKİLEŞİMLER	16
3.1 Polimerlerde Kimyasal Bağlar ve Bağ Enerjileri	16
3.2 Polimerlerde Moleküllerarası Etkileşmeler	16
3. 2. 1 Hidrojen bağları	17
3. 2. 2. Moleküllerarası kuvvetler	18
4. POLİMER KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI	19
4. 1. Polimer Karışımı Hazırlama Nedenleri	19
4. 2. Karışım Hazırlama Yöntemleri	19
5. POLİMER KARIŞABİLİRLİĞİNİN KURAMSAL TEMELİ	21
5. 1. Karışabilirlik ve Uyumluluk	21
5. 2. Polimer-Polimer Karışabilirliğini Etkileyen Faktörler	21
6. POLİMER KARIŞABİLİRLİĞİNİN DENEL İNCELENMESİ	21
6. 1. Giriş	23
6.2. Viskozimetrik Yöntem	23
7. POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ	27
8. PS ve PVC KARIŞIMLARI	30
9. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR, VE DENEYSEL TEKNİK	31
9. 1. Deneyin Yapıldığı Yer	31
9. 2. Kimyasallar	31
9. 3. Deneysel Teknik	32
9. 3. 1. Viskozimetrik Ölçümler	32
9. 3. 2. Termomekanik Ölçümler	33
10. DENEYSEL BULGULAR	34
10. 1. Viskozimetrik Bulgular	34
10.2. Termomekanik Bulgular	40
11. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	43
12. KAYNAKLAR	48
13. ÖZGEÇMİŞ	51
Karışabilirlik Ölçütü (Δ_b)' nün Marematiksel Hesaplaması	Ek1

ŒEKİLLER DİZİNİ

7.1. Polimerde gerilim-uzama mekanik özelliklerin belirlenmesi	27
7.2 Polimerlerde gerilim-gerinim eğrileri	28
9.1. Cannon-Fenske Viskozimetresi	32
10.1 PVC-PS Karışımı İçin Karışabilirliğin Değişim Grafiği	37
10.2. Saf polimer ve karışımlarım gerilim-gerinim eğrileri	41
10.3. Saf polimer ve karışımlarım gerinim-sıcaklık eğrileri	41
10.4. Saf polimer ve karışımlarım Log E-sıcaklık eğrileri	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

3. 1	Polimerlerde sık rastlanan bağ uzunlukları ve bağ enerjileri	17
10.1	25 °C de farklı derişimlerdeki PS-PVC çözeltilerinin akma süreleri	34
10.2	25 °C de farklı derişimlerdeki PS-PVC çözeltilerinin η_b değerleri	34
10.3	25 °C de farklı derişimlerdeki PS-PVC çözeltilerinin η_{sp} değerleri	35
10.4	25 °C de PS ve PVC çözeltilerinin η_{sp} değerleri	35
10.5	PVC, PS ve PVC-PS için hesaplanan kuramsal etkileşme değerleri	36
10.6	PVC-PS karışımı için hesaplanan deneysel etkileşme parametreleri	36
10.7	PVC-PS karışımları için hesaplanan karışabilirlik ölçütü (Δ_b) değerleri	37
10.8	MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin Akış Süreleri	38
10.9	MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin Viskozite Değerleri	38
10.10	MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin b_{12} değerleri	39
10.11	MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin (Δb) Değerleri	39
10.12.	Termomekanik eğrilerden elde edilen parametreler	42

SİMGELER DİZİNİ

PS	Polistiren
PVC	Poli(vinilklorür)
MA-S	Maleik anhidrit Stiren
THF	Tetrahidrofur
η	Polimer çözeltisinin viskozitesi (poise)
η_0	Çözücünün viskozitesi (poise)
$[\eta]_1$	Çözeltide yalnızca 1. polimerin olduğu durumdaki limit viskozite sayısı
C	Polimer çözeltilerinin derişimi (gram.dL^{-1})
b_{11}	PVC' nin kendi molekülleri arasındaki etkileşim katsayısı
b_{22}	PS' nin kendi molekülleri arasındaki etkileşim katsayısı
b_{12}	1 ve 2 polimerlerinden oluşan karışımın deneysel etkileşim katsayısı
b^*_{12}	1 ve 2 polimerlerinden oluşan karışımın kuramsal etkileşim katsayısı
Δb	Karışabilirlik ölçütü
T	Sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı

1. GİRİŞ

Polimer karışımlarının özelliklerinin bilimsel olarak ortaya konulmasının bir sonucu olarak, ticari ve teknolojik gelişmelerdeki kullanım alanları, son yıllarda dikkate değer bir şekilde artmıştır. Polimer karışımlarının hazırlanmasının en basit olarak amaçlarından birisi; karışımı oluşturan polimerlerin her birinin üstün özelliklerinin karışımda ayrı ayrı gözlenmesidir. Bu amaçla homopolimer-homopolimer, homopolimer-kopolimer ve homopolimer-terpolimer karışımları uygun materyaller seçilerek hazırlanabilir(Paul ve Bucknall, 2000).

Farklı yöntemler kullanılarak polimer karışımları hazırlanabilir. En yaygın olanı, karışımı oluşturacak polimerlerin aynı ortamda ortak çözücüde çözünmelerinin sağlanmasıdır. Bu şekilde hazırlanan bir çok polimer karışımı, çözücülerini ortak olsa bile uyumlu polimer karışımlarını oluşturmazlar. Uyumlu polimer karışımlarının oluşabilmesi için, karışımı oluşturan polimerler arasındaki moleküller arası etkileşim yoğunluğunun sıfırdan yüksek bir değer olması gerekir.

Polimer karışımlarının hazırlanması ve bu karışımların farklı uygulama alanlarında kullanılması polimerlerin karışabilir olması ile yakından ilgilidir. Bu şekilde karışabilir polimerler bir araya getirilerek karışımlar oluşturulmuş ve değişik amaçlar için kullanılmıştır (Huang ve Jiang, 1998; İmren ve ark., 2006; Bensemra ve ark., 2003; Krache ve ark., 2004; Sivalingam ve Madras, 2004). Polimerlerin birbirleriyle uyumlu bir karışım oluşturabilmesi için öncelikle aralarında dipol etkileşimleri ve hidrojen bağı gibi ikincil etkileşmelerin oluşması gerekir. Ancak, polimerlerin çoğu birbirleriyle bu etkileşmeleri gerçekleştiremedikleri için karışabilir değildirler. Birbirleriyle karışım oluşturmayan polimerlerin karışabilir hale getirilmesi yukarıda belirtilen etkileşmelerin oluşturulmasına bağlıdır.

Karışımlar genellikle, polimerlerin işlenebilirliğini geliştirmek için kullanılır. Fakat, kimyasal yapıları birbirine benzemeyen polimerler bir karışım oluşturmazlar. Kimyasal yapının benzemezliğinden dolayı, polimerler arasındaki etkileşmeler ve ara yüzey adhezyonu karışım oluşturabilecek kadar etkili olamaz (Ubonnut ve ark., 2007). Bu nedenle, bu tür polimerlerin karışım oluşturabilmeleri için uyumlulaştırılması gerekir. Uyumlulaştırma;

karışabilir olmayan polimer karışımlarına az miktarda ara yüz ajanının eklenmesidir. Bu ajanlar uyumlulaştırıcı olarak adlandırılırlar. Bir uyumlulaştırıcı, karışabilir olmayan polimer çiftinin bulunduğu karışıma eklendiği zaman polimerler arasındaki uyumluluk derecesini artıran bir polimerdir. Uyumlulaştırıcı, polimerler arasındaki adhezyonu güçlendirerek ara yüz gerilimini azaltır (Villarreal ve ark., 2004).

Birbirleriyle uyumlu karışım oluşturmayan polimerler yukarıda bahsedilen uyumlulaştırıcılar kullanılarak uyumlu polimer karışımları haline getirilerek değişik özellikleri incelenmiş ve çoğu çalışmada uyumlulaştırıcı olarak maleik anhidrit kopolimerleri kullanılmıştır (Lai ve ark., 2006; Mounir ve ark., 2004; Ismail ve ark., 2004; Tola ve ark., 2004; Araujo ve ark., 2003; Cassu ve Felisberti, 2001). Özellikle uyumlulaştırıcı kullanılarak uyumlu hale getirilen polimer karışımlarının mekanik ve ısıl özelliklerinin iyileştirildiğini gösteren çalışmalar vardır (Tanrattanakul ve Petchkaew, 2005; Wiebking, 2006; Genovese ve Shanks, 2004).

Polimerlerin uyumlu karışımlar oluşturup oluşturmadığının bilinmesi amacıyla gerçekleştirilen birbirinden farklı bir çok yöntem vardır. Bu yöntemlerin arasında, basit olmasından dolayı, son yıllarda çözelti ortamındaki polimerlerin uyumluluğunun araştırılmasında viskozimetrik yöntem dikkat çekmektedir (Swamy ve Siddaramaiah, 2007).

Bu çalışmada, kütlece 1:1 oranlarında poli(vinil klorür) (PVC) ve polistren (PS) içeren ve 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 gdL^{-1} derişimlerinde PVC/PS karışımlarının çözeltileri hazırlandı. Çözelti ortamında, hangi derişimlerde, uyumlu karışım oluşturup oluşturmadığı viskozimetrik yöntemle saptandı. Bu polimerlerin uyumlu karışım oluşturmadığı derişim aralığı 1.5 ve 2.0 gdL^{-1} olarak bulundu. Daha sonra, bu derişim aralığında uyumlulaştırıcı etkisi araştırıldı. Uyumlulaştırıcı olarak maleik anhidrit-stiren (MA-S) kopolimeri kullanıldı. 1.5 ve 2.0 gdL^{-1} derişim aralığında çözeltiye kütlece % 5 ve 10 oranlarında MA-S kopolimeri eklenerek uyumlulaştırıcı etkisi araştırıldı. Sonuç olarak, 1.5 ve 2.0 gdL^{-1} derişimlerindeki PVC/PS karışımları için MA-S kopolimerinin uyumlulaştırıcı olarak kullanılacağı bulundu.

Ayrıca, PVC/PS karışımlarının termomekanik özelliklerine MA-S kopolimerinin etkilerini araştırmak için 1:1 oranında PVC ve PS içeren PVC/PS karışımına kütlece % 5 ve 10 oranlarında kopolimer eklenerek gerilim-gerinim, sıcaklık-gerinim ve $\log E$ -sıcaklık eğrileri elde edildi. Termomekanik eğriler değerlendirildiğinde, MA-S kopolimeri eklenen karışımların mekanik dayanımlarının arttığı gözlemlendi.

2. POLİMER KİMYASINDA TEMEL KAVRAMLAR

Yüzlerce ve binlerce atom veya atom grupları içeren polimer molekülleri, küçük molekülü bileşiklerin moleküllerinden daha büyük boyutlara sahiptirler. Bu nedenle, bazı kaynaklarda polimer moleküllerine makromoleküller de denir. Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük basit moleküllere ise monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise polimerleşme tepkimesi yada sadece polimerleşme denir. Büyük boyutlu uzun polimer zincirleri çok sayıda aynı atom veya gruplardan oluşan tekrarlanan birimlerden meydana gelir. Makromoleküllerin içinde bulunan böyle tekrarlanan gruplara değişik kaynaklarda elementel birimler, tekrarlanan birimler veya monomerik birimler gibi isimler verilir.

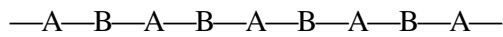
Polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin sayısına polimerleşme derecesi denir. Sayıca veya kütlece ortalama değer olarak ifade edilir. Örneğin sayıca ortalama polimerleşme derecesi $(DP)_n$ veya X_n ile gösterilir. Polimerleşme derecesi polimerin molekül kütlesini karakterize eder. Polimer kimyasında polimerler için en önemli kavram olan “molekül kütlesi” kavramı kimyadaki küçük molekülü bileşikler için kullanılan molekül kütlesi kavramından oldukça farklı bir anlam taşır. Kimyada molekül kütlesi kavramı bileşiğin kendine özgü bir özelliğidir ve bileşiğin her bir molekülü için aynı değere sahiptir. Değerinin değişmesiyle bileşiğin fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişir. Halbuki polimer kimyasında molekül kütlesi farklı büyüklükte yüzlerce binlerce polimer molekülünün tümünü temsil eden kitlesel bir özelliktir. Polimerlerin molekül kütlesinde birkaç bin mertebesinde olan bir değişiklik polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde hiç bir değişmeye neden olmayabilir. Buna ek olarak, farklı büyüklükteki moleküllerin molekül kütlelerinden oluşan ortalama bir değerdir. Bu nedenle polimerler için molekül kütlesi değil, ortalama molekül kütlesi (M_n) ve polimerleşme derecesi değil, ortalama polimerleşme derecesi (X_n) kavramları kabul edilmiştir. Bu kavramlar, polimer moleküllerinin sentez tepkimelerinin karakterinden ileri gelen

özellikleriyle ilgili farklı uzunlukta veya farklı molekül kütleli zincirlerin meydana gelmesi nedeniyle kullanılır.

Aynı bir polimerin eşit zincir uzunluklarına veya molekül kütlelerine sahip olan moleküllerine tek dağılımlı anlamına gelen homodispers moleküller denir. Doğal polimerler homodispersitirler. Homodispers polimer moleküllerinin birbirinden ayrılması için bir yöntem yoktur ve polimer pratik olarak bu tür homodispers moleküllerin bir karışımıdır. Polimerlerin farklı uzunlukta moleküllerden meydana gelmesine polidispersite denir. Tüm yapay polimerler farklı uzunlukta moleküllerin bir karışımından ibarettir. Yani polidispersitir. Bu nedenle, polidispers polimerlerin molekül kütlelerinin belli bir değere değil, içerdiği farklı makromoleküllerin molekül kütlelerinin ortalaması olan bir değere sahip olması gayet normaldir.

Polimer moleküllerinin bileşimi ve yapısıyla ilgili başka bazı kavramlar da vardır. Makromolekülün içerdiği tekrarlanan birimlerin bileşimi aynı yada farklı olabilir. Molekülleri aynı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birimlerden meydana gelen polimere homopolimer denir. Örneğin polietilen $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, polistiren $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}-)_n$, poli (vinil klorür), $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ vb. polimerler homopolimerlerdir.

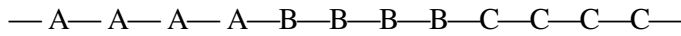
Molekülünde iki farklı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birim içeren polimerlere kopolimerler denir. Genelde kopolimerler



şeklinde şematik olarak gösterilirler. Burada A ve B kimyasal bileşimi birbirinden farklı birimleri göstermektedir.

Kopolimer moleküllerindeki farklı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birimler sırayla birbirlerini takip edecek şekilde belli bir düzene göre veya rastgele düzensiz bir şekilde sıralanabilirler. Farklı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birimleri belli bir düzene göre sıralanmış olan kopolimerlere düzenli kopolimerler veya ardışık kopolimerler, tekrarlanan birimleri rastgele sıralanmış olan kopolimerlere ise düzensiz kopolimerler veya rastgele kopolimerler denir.

Birçok kopolimerde tekrarlanan birimler kopolimer zincirinde bloklar halinde yer alır. Bu tür kopolimerlere de blok kopolimerler denir. Blok kopolimer molekülleri genel olarak aşağıdaki şekilde şematik olarak gösterilirler.



Polimer kimyasında makromolekül zincirinin geometrisi yani fiziksel yapı ile ilgili bazı kavramlar da kullanılmaktadır. Hiçbir dallanma olmadan sadece bir yönde uzayan zincir şeklindeki polimerlere düz zincirli polimerler denir. Ancak, aynı tekrarlanan birimlerden oluşmuş ana zincirindeki bir karbon atomu herhangi bir yan grupta bulunmayan diğer üç karbon atomu ve bir hidrojen atomu ile de bağ yapabilir. Bu tür polimerler dallanmış zincirli polimerler denir. Dallanmış polimerlerde her dal bir polimer zincirine aittir.

Polimer zincirinin fiziksel geometrisine göre farklılık gösteren üçüncü tip polimerlerde ağ yapılı veya çapraz bağlı polimerlerdir. Bu tür polimerlerde düz zincirli polimer molekülleri zincirin ortalarında bulunan atomlar vasıtasıyla birbirleriyle kimyasal olarak bağlanmışlardır.

Polimer kimyasında makromolekül zincirlerinin uzaysal yönelişi ve konumu (Stereokimyasal yapısı) ile ilgili kavramlar da vardır. Polimer zincirinin uzaysal yapısındaki farklılıklar, genellikle α -olefinler ve onların türevlerinden sentezlenen polimerlerdeki yan grupların ana zincir düzlemine göre birbirlerinden farklı uzaysal konumda bulunma durumlarından kaynaklanır. α -olefinler ve onların türevlerinin α - β bağlanması yoluyla polimerleşmesi sonucu meydana gelen polimerlerde yan gruplar zincir düzlemine göre üç farklı uzaysal konumda dizilmiş olabilirler:

- Tüm yan gruplar zincir düzleminin bir tarafında dizilmiş olabilirler.
- Tüm yan gruplar birbirini izleyen iki yan gruptan biri diğerinin tersi uzaysal yönelişe sahip olacak şekilde zincir düzleminin iki tarafında dizilmiş bulunabilirler.
- Tüm yan gruplar zincir düzleminin iki yanında rastgele yönelmiş olabilirler.

Birinci tür polimerlere izotaktik polimerler denir. Bunlara örnek olarak izotaktik polipropilen gösterilebilir.

Yan grupların ana zincir düzleminin her iki tarafına sıra ile yönlendiği ikinci tür polimerlere sindiotaktik polimerler denir.

Yan grupların ana zincir düzleminin iki tarafına rastgele yönlendiği üçüncü tür polimerlere ise ataktik polimer denir (Basan, 2001).

3. POLİMERLERDE KİMYASAL BAĞLAR VE MOLEKÜLLER ARASI ETKİLEŞMELER

3.1 Polimerlerde Kimyasal Bağlar ve Bağ Enerjileri

Polimerlerin ana zincirinde bulunan atomların birbirlerine kovalent bağlarıyla bağlanması esastır. Bundan başka az da olsa iki değerlikli iyonlar ile polimerlerde bulunan karboksil yan gruplarının etkileşmesiyle oluşan iyonik bağlara da rastlanmaktadır. Bu tür bağlar metaller ile kolayca bağ yapan fonksiyonel gruplar ile çapraz bağ yapmada ve iyonomer denen maddelerin sentezinde kullanılır. Normalde polimerlerde rastlanmayan metalik bağlar ise son zamanlarda ortaya çıkan organometalik polimerlerin sentezinde kullanılmaya başlanmıştır.

Bir polimer molekülünün ana zincirini oluşturan kovalent bağlar ile yan grupların verdiği diğer iyonik, metalik vb. bağ türlerinin sağlamlığı, bağ açıları ve uzunlukları o polimerin ısı, ışın ve mekanik kuvvetler gibi dış etkilere karşı koyması bakımından çok önemlidir. Polimerlerin dış etkilerin etkisiyle bozulması gibi kimyasal özellikleri, bağların uzunlukları, açıları ve bağ enerjileri ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle polimerlerde sık rastlanan bağların uzunlukları ve bağ enerjileri Tablo-1'de verilmiştir. Polimerlerin ana zincirinde ard arda bulunan atomlar arasındaki açılar genellikle 105° ile 113° arasında değişir. Bu değerler sp^3 hibritleşmesinde görülen düzgün dörtyüzlü açısı olan 109.5° ye çok yakındır.(Basan,2001)

Çizelge 3-1 Polimerlerde Sık Rastlanan Bağ Uzunlukları ve Bağ Enerjileri

Bağ	Bağ Uzunluğu(nm)	Bağ Enerjileri (kJ/mol)
C-C	15.4	347
C=C	13.4	611
C-H	11.0	414
C-N	14.7	305
C=N	11.5	891
C-O	14.6	360
C=O	12.1	749
C-Cl	17.7	339
N-H	10.1	389
O-H	9.6	464
O-O	1.32	146

3. 2 Polimerlerde Moleküllerarası Etkileşmeler

Atomları kovalent bağlar ile birbirine bağlanmış olan polimer moleküllerinde tüm birincil değerliklerin dolmasından sonra bile moleküller arasında etkin olan bazı ikincil kuvvetlerin varlığı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bunlar genellikle atomlar arasında değil moleküller arasında etkin olan hidrojen bağları ve moleküller arası çekme-itme kuvvetleridir.(Basan,2001)

3. 2. 1 Hidrojen bağları

Hidrojen bağları, moleküller arası etkin kuvvetlerin en önemlisi ve gerçek kimyasal bağlara en çok benzeyenidir. Hidrojen bağları proteinler gibi doğal polimerlerde dahil elektronegatif bir atoma bağlı hidrojen bulunan tüm polimerler için çok önemlidir. Canlılardaki bir çok prosesin temelini oluşturur.

Kimyasal bağlarla ilgili eski kuramlara göre, bir kovalent bağ oluşturmak için bir hidrojen atomu gerekmektedir. Bu nedenle, hidrojen bağının elektrostatik veya iyonik özelliğe sahip olduğu düşünülebilir. Hidrojen bağının polar gruplar arasında olması da bu görüşü destekler. Ancak bazı durumlarda hidrojen bağının bir kovalent bağ türü olarak düşünülmesi gerekir.

Hidrojen bağı aynı yada farklı polimer molekülünde bulunan iki farklı fonksiyonel grup arasında oluşur. Hidrojen bağının oluşmasında rol alan hidrojen atomu genellikle hidroksil, karboksil, amin ve amid gibi proton verici bir asidik

gruba bağlanır. Hidrojen bağı yapacak olan hidrojen atomunun kendisi de genellikle karbonil, eter veya hidroksillerdeki oksijen gibi veya amid ve aminlerdeki azot gibi bazen de halojenler gibi bazik gruplarda bulunur. Öyleyse bu fonksiyonel grupları içeren tüm polar polimer molekülleri arasındaki önemli yapısal etkilerin kaynağı hidrojen bağlarıdır.

Tipik bir hidrojen bağının uzunluğu 24 ile 32 nm arasındadır. Bağ enerjisi ise yaklaşık olarak 12 ile 30 kJ/mol arasında değişir. Polimerlerde bulunan atomlardan sadece flor, azot, oksijen ve klor hidrojen bağı yapabilecek kadar elektronegatifliğe sahiptir.(Basan,2001)

3. 2. 2. Moleküllerarası kuvvetler

Hidrojen bağından sonra polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ikincil kuvvetler Van der Waals kuvvetleri de denilen dipol kuvvetleri, indüksiyon kuvvetleri ve dispersiyon kuvvetleridir. Dipol kuvvetleri sürekli dipol momente sahip polar gruplar arasında dipol-dipol etkileşimlerine neden olur. Sıcaklığa çok bağlıdır. İndüksiyon kuvvetleri polar bir grubun etkisi ile sürekli dipol momentine sahip olmayan apolar gruplarda meydana gelen geçici dipoller arasındaki küçük ve sıcaklığa bağlı olmayan kuvvetlerdir. Dispersiyon kuvvetleride, polar olmayan moleküllerde elektron ve çekirdeklerin kısa süreli farklı konumlarda bulunmalarından kaynaklanan dalgalanmalar nedeniyle komşu atomların elektron bulutlarındaki bozulmaların neden olduğu kuvvetlerdir. Apolar moleküllerde sadece dispersiyon kuvvetleri bulunur. Bu kuvvetlerde dispersiyon kuvvetleri gibi sıcaklığa bağlı değildir.(Basan,2001)

4. POLİMER KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI

4. 1. Polimer Karışımı Hazırlama Nedenleri

Polimer karışımı hazırlamanın ana nedeninin ekonomi olduğuna hiç şüphe yoktur. Eğer istenen özelliklere sahip bir madde düşük bir maliyetle elde ediliyorsa, hiç kuşkusuz her zaman ucuz olanı tercih edilir.

Polimer karışımlarının hazırlanmasını gerektiren nedenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Bir Mühendislik reçinesinin daha düşük fiyatlı bir polimerle seyreltilerek performansının artırılması.
2. İstenen tüm özelliklere sahip olan maddelerin geliştirilmesi.
3. Birbirleri ile uyumlu olan polimerlerden daha yüksek performanslı bir karışım oluşturulması.
4. Karışım bileşiminin özel ticari isteklere göre ayarlanması.
5. Endüstriyel ve/veya şehirsal atıkların geri kazanılması.

4. 2. Karışım Hazırlama Yöntemleri

Polimer karışımlarının hazırlanmasında aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

1. Ortak çözücüde çözüldükten sonra çözücü uçurularak film halinde elde edilir,dondurulur veya sprey kurutma yapılır.
2. Mekanik karıştırma yapılır.
3. Lateks halde karıştırma
4. İnce toz halinde karıştırma
5. Karışımdaki diğer bileşenin çözücüsü olarak monomerler kullanılıp polimerizasyon yapılır.

Bu yöntemler içinde ortak çözücü ve mekanik karıştırma ekonomik yöntemlerdir ancak bazen istenen özellikler elde etmek adına ekonomiden başka faktörlere de dikkat edilir.

Bu çalışmada, polimer karışımları birinci yönteme göre yani ortak çözücüde çözme yöntemi ile hazırlanmıştır.

5. POLİMER KARIŞABİLİRLİĞİNİN KURAMSAL TEMELİ

5.1. Karışabilirlik ve Uyumluluk

Termodinamikte ‘‘karışabilirlik’’ moleküler seviyede tek faz içinde bir arada bulunmak anlamında kullanılır. Pratikte ise, karışabilirlik kullanılan test tiplerinde sistemin homojen olarak görünmesi anlamına gelir, yani dağılımın derecesiyle ilgili bir tanımdır. Bunun sonucu olarak; verilen bir polimer-polimer karışımının karışabilirliği üzerine literatürde birbirini tutmayan kayıtlara rastlanmaktadır.

Polimerlerin karışabilirliğinden bahsetmeden önce, çok sık karşılaşılan ‘‘karışabilirlik’’ ve ‘‘uyumluluk’’ terimlerinin birbirinden çok farklı olduğunu hatırlatmakta fayda vardır. Uyumlu polimer karışımları normalde homojen görünen ve karışımı oluşturan polimerlerin birbirlerinin fiziksel özelliklerini geliştirdiği ticari açıdan cazip olan polimer karışımlarıdır. Bir polimer karışımı eğer uyumlu ise; karışımı oluşturan polimer çifti hem çözelti halinde karıştırıldıktan sonra hem de çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra katı halde elde edilen karışım, genellikle istenilen özelliklere sahip bir polimer gibi davranır. Bu tip karışımlarda çoğunlukla farklı kimyasal bileşimlerde pek çok amorf faz vardır. Böyle karışımlar mikroskopik boyutta karışmaz kabul edilse de fazlar arasındaki etkili yapışmadan dolayı literatüre göre uyumlu olarak nitelendirilir.

Birbirleri ile karışabilen polimerlerin karışımları, serbest karışma enerjisi negatif olan moleküler seviyede homojen polimer karışımlarıdır. Birbirleri ile karışmayan polimerlerin karışımları da serbest karışma enerjisi pozitif olan karışımlardır. (İmren,1998)

5.2. Polimer-Polimer Karışabilirliğini Etkileyen Faktörler

Katı Amorf halde polimer-polimer karışabilirliği teorik ve pratik olarak pek çok kez incelenmiştir. Genelde polimer terimi, homopolimerleri, rastgele kopolimerleri ve blok kopolimerleri içerdiği için, karışabilirliğin incelenmesi de

polimerlerin yapısına göre farklı farklı olabilir. Polimer-polimer karışabilirliğini ilgilendiren teorik işlemlerin hepsi rastgele karışım hipotezini içermesinden dolayı bileşenleri arasında spesifik etkileşimler olan karışımlar için uygulanamaz. Tek fazlı polimer karışımlarının çoğunda bileşenler arası hidrojen bağı veya diğer spesifik etkileşmeler vardır. Bu yüzden, bileşenler arasında bir spesifik etkileşme varsa karışabilirlik, o spesifik etkileşmeye dayalı olarak incelenir.

Kristalin bir polimerin karışabilirliğinde, o polimerin amorf kısımlarının rol oynadığı düşünülmektedir. (İmren,1998)

Bütün sentetik polimerler çok bileşenli sistemler oldukları için bu tip polimerleri ilgilendiren karışabilirlik çalışmaları çok karmaşıktır. En azından herhangi bir sentetik polimer örneği molekül kütlesi dağılımı açısından polidisperstir, pek çok polimer örnekleride tekrar eden monomer birimlerinin polimer zincirine giriş şekline göre mikro yapı açısından polidisperstir. Örneğin bir poli(viniliden florür) örneği çoğunlukla baş-kuyruk birleşmesi yapan $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ tekrarlanan birimlere sahiptir. Pek çok durumda zincire katılan monomerlerin yaklaşık % 6' sı $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ şeklinde baş-baş birleşmesi yapabilmektedir. Bir çok polimerde ana zincir, üzerindeki dallanmanın sayısı, uzunluğu ve yapısı bakımından polidispers olacaktır. Örneğin, farklı yöntemlerle elde edilen polietilendeki dallanmanın sayısı ve uzunluğu çok çeşitlidir. Bundan başka kopolimerler, örneği meydana getiren farklı polimer moleküllerinin bileşimine göre polidispers olabilir. Monomerin yüksek bir verimle polimere dönüştüğü kesikli polimerleşme ile hazırlanan rastgele kopolimerler çok geniş bir bileşim dağılımına sahiptir. Bazı örneklerde bileşimin dağılımı bu tip örnekleri birbirinden farklı iki faza ayıracak kadar geniştir.

Bir homopolimerin bir çözücü içerisindeki çözünürlüğü veya başka bir polimerdeki dağılımının; ortalama molekül ağırlığı, mikro yapısı ve ortalama dallanma miktarıyla değiştiği iyi bilinmektedir. Kopolimerlerin çözünürlüğünün de bu üç faktörle birlikte ayrıca yapıdaki ortalama bileşim ve diziliş tipine bağlı olduğu bilinmektedir. (İmren,1998)

6. POLİMER KARIŞABİLİRLİĞİNİN DENEL İNCELENMESİ

6. 1. Giriş

Endüstride değişik özelliklere sahip polimerik maddelere olan ihtiyaç arttıkça polimer modifikasyonunun en önemli yolu olan polimerlerin birbirleri ile karışabilirliğinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmış ve bu konuda birçok deneysel yöntem geliştirilmiştir. Bu alanda kullanılan yöntemler üç gruba ayrılmaktadır

1. Faz Dengesi Yöntemleri

.Bulanıklık ölçüm yöntemi

.Işık saçılması yöntemi

.Küçük Açılı X-Işınları Saçılması (SAXS) ve Küçük Açılı Nötron Saçılması (SANS) yöntemleri.

.Fluoresans yöntemi

.Ultrasonik hız yöntemi

2. Polimer-Polimer Etkileşme Katsayısı Ölçüm Yöntemleri

3. Dolaylı Ölçüm Yöntemleri

.Viskozimetrik Yöntem

.Camsı geçiş sıcaklığı ölçüm yöntemi

.NMR

.İnfrared Spektroskopi Yöntemi

.Mikroskopi yöntemi

6.2. Viskozimetrik Yöntem

Polimerlerin karışabilirlik ve uyumluluklarının incelenmesinde kullanılan en kolay ve en ekonomik yöntemlerden biri viskozimetrik yöntemdir. Bilindiği gibi polimer çözeltilerinde bulunan polimer molekülleri çözücü gücüne bağlı olarak az veya çok açılmış yumaklar halinde bulunmaktadır. Çözeltide bulunan

moleküllerin arasındaki itme ve çekme kuvvetleri bu yumakların büyüklüğünü etkiler. Çözeltideki itici etkileşmeler polimer karışımındaki polimer yumakların büzüşmesine neden olmaktadır, bu da polimer karışımının viskozitesinin saf bileşenlerin viskozitesinden hesaplanan değere daha küçük olmasıyla sonuçlanmaktadır. Çekici etkileşmelerin varlığı da sistemin viskozitesini artırır. (Krause, S, 1986)

Polimerlerin karışabilirliğinin viskozimetrik yöntemle incelenebilmesi için öncelikle karışımı oluşturan her bir bileşeni çözebilen uygun bir çözücünün bulunması gerekir. Polimerlerin ortak çözücülerinde hazırlanan polimer çözeltilerine tek nokta yöntemi ya da seyreltme yöntemi uygulanarak (6-1) ve (6-4) eşitliklerinden limit viskozite sayısı hesaplanır.

$$\eta_b = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad (6-1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{t - t_o}{t_o} = \eta_b - 1 \quad (6-2)$$

$$\eta_{ind} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6-3)$$

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} \quad (6-4)$$

Burada η ve η_o polimer çözeltisinin ve çözücünün poise cinsinden viskozitesi, c , g/dL olarak polimer çözeltisinin derişimi, η_{ind} ve $[\eta]$ birimi dL/g olan indirgenmiş viskozite ve limit viskozite, η_b ve η_{sp} bağıl ve spesifik viskozitelerdir ve birimsizdirler.

Limit viskozite sayıları her bir derişim için Huggins kuramının temel eşitliği olan Eşitlik (6-5) b_{11} ve b_{22} etkileşme parametrelerinin hesaplanmasında kullanılır. (Zhikunan, C ve D.J. Walsh 1983)

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] + K[\eta]^2 c \quad (6-5)$$

Burada $K[\eta]^2 = b$ olan etkileşme terimidir. Buna göre Huggins eşitliği,

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] + bc \quad (6-6)$$

haline dönüşür.

Bir polimer karışımının spesifik viskozitesi Krigbaum ve Wall tarafından Eşitlik (6-7) ile verilmiştir. (Zhikunan, C ve D.J. Walsh 1983)

$$\eta_{sp,m} = [\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2 + b_{11} c_1^2 + b_{22} c_2^2 + 2b_{12} c_1 c_2 \quad (6-7)$$

Burada $[\eta]_1$ yalnız 1. polimerin olduğu çözeltinin limit viskozite sayısı, $[\eta]_2$ yalnız 2. polimerin olduğu çözeltinin limit viskozite sayısı, c_1 ve c_2 karışım çözelisindeki 1. ve 2. polimerin derişimidir. b_{12} , 1 ve 2 polimerlerinden oluşan karışımın deneysel etkileşme katsayısıdır.

Krigbaum ve Wall tarafından matematiksel yoldan etkileşme katsayısı olarak tanımlanan kuramsal etkileşme parametresi b^*_{12} Eşitlik (6-8) den hesaplanabilir.

$$b^*_{12} = \sqrt{b_{11}b_{22}} \quad (6-8)$$

b_{11} ve b_{22} negatif değerler aldığı zaman eşitlik (6-8) den b^*_{12} değeri hesaplanamaz. Bu durumda Williamson ve Wright tarafından verilen Eşitlik (6-9) kullanılır. (Rostami, S, ve D.J Walsh 1983)

$$b^*_{12} = \frac{[b_{11} + b_{22}]}{2} \quad (6-9)$$

Burada b_{11} ve b_{22} değerleri Eşitlik (6-6) dan;

$$b_{11} = K [\eta]_1^2 \quad (6-10)$$

$$b_{22} = K [\eta]_2^2 \quad (6-11)$$

şeklinde hesaplanır.

Krigbaum ve Wall' e göre 1 ve 2. polimer molekülü arasındaki etkileşme hakkındaki bilgi b_{12} deneysel ve kuramsal değerinin

$$\Delta_b = b_{12} - b_{12}^* \quad (6-12)$$

şeklinde karşılaştırılmasından elde edilir. (Walsh D.J, J.S Higgins ve Zhikuan 1982). Burada polimer karışımının uyumluluğunun ölçüsünü Δ_b parametresidir.

Uyumlu olmayan polimer karışımları için Δ_b değeri negatiftir. Δ_b ' nin pozitif değerleri de polimer karışımı içerisinde çekici etkileşimlerin varlığını göstermektedir. Karışımın toplam derişimi yaklaşık olarak sıfır alındığı zaman, Eşitlik (6-7)

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = [\eta]_1 \left(\frac{c_1}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + [\eta]_2 \left(\frac{c_2}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (6-13)$$

şeklinde daha da basitleşir. (Walsh D.J ve S.Rostami, 1985)

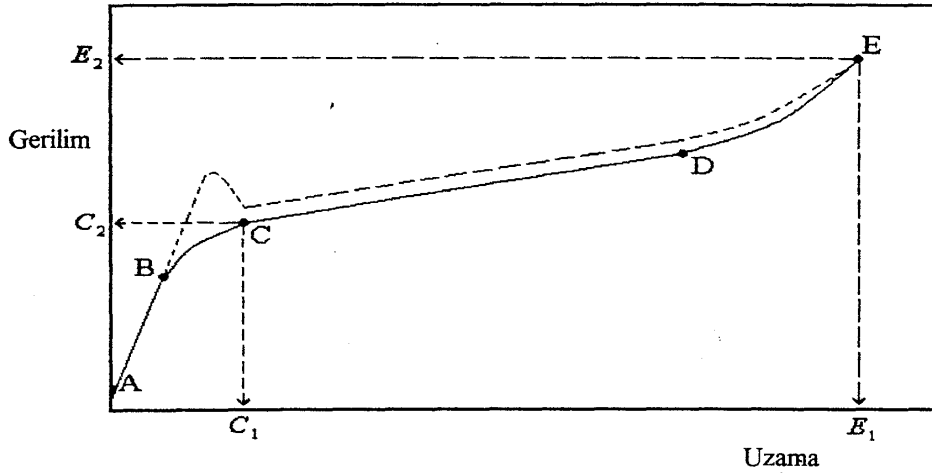
$\Delta_b > 0$ olduğu zaman polimerler karışabilir demektir, $\Delta_b = 0$ olduğu zaman da polimerler karışabilen polimerlerdir ancak karışabilirlik sınır değere ulaşmıştır.

$\Delta_b < 0$ olduğu zaman ise, polimer karışımı birbirleriyle karışmayan polimerlerden oluşmuş bir karışımdır demektir.

7. POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

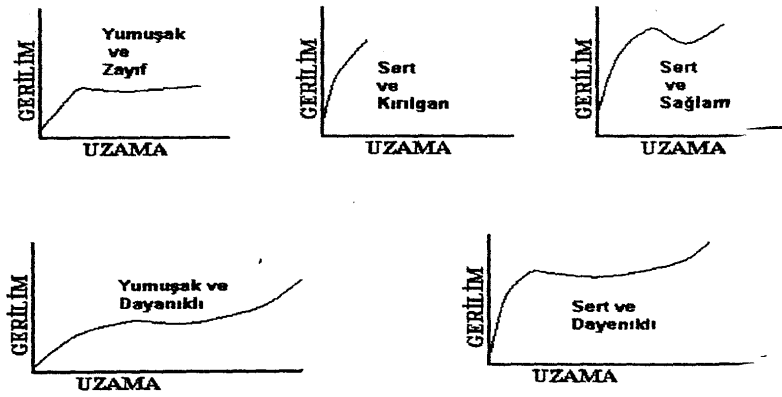
Polimerik maddenin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünler yerine materyal olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilim-gerinim (stress-strain) deneyleri ile incelenir.

Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasında gösterdiği davranışı gözlenir. Tipik bir gerilim-gerinim eğrisi Şekil 7.1 'de gösterilmiştir. Gerilim, polimer örneğinin birim alanına uygulanan kuvveti; gerinim ise, örneğin bu kuvvetin etkisi ile uzamasını belirtir. Polimerik malzemenin gerilme-uzama davranışlarının kaydedilmesi sonucunda elde edilen eğrilerden polimerin elastik modülü, ısıl genişleme katsayısı, camsı geçiş sıcaklığı, akma miktarı, kopma miktarı v.b. gibi önemli mekanik özelliklerinin sayısal değerleri bulunabilir.



Şekil 7.1 Polimerde gerilim-uzama mekanik özelliklerinin belirlenmesi.

Polimerik malzemelerin göstermiş oldukları mekanik dayanım ve davranışlar, o polimerlerin kullanım alanlarının belirlenmesinde en önemli oynamaktadır. Polimerin zincir yapısı ile polimer malzemenin mekanik davranışı arasında bir paralellik vardır. Örneğin, PVC; normal şartlarda sert ve kırılğan en kauçuk esnek ve elastiktir. Zincirden zincire farklılık gösteren mekanik davranış aynı tür zincir için de, zincir boyuna bağlı olarak bazı değişmeler gösterir. Mekanik dayanım, polimer malzemenin herhangi bir kuvvet yüklemesine gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Göstermiş olduğu direnç az ise, malzeme kolaylıkla şekil değiştirirken; direnç fazla ise malzemenin şekil değiştirmesi zordur. Polimerlerin bu özelliklerinin belirlenmesi, polimerlerin sert, yumuşak, kırılğan, dayanıklı ve zayıf gibi sıfatlarla anılmasına sebep olur. Bu sınıflamaya uygun gerilim-uzama eğrileri Şekil 7.2 de gösterilmiştir.



Şekil 7.2 Polimerlerde gerilim-gerinim eğrileri (Akovalı, 1984).

Sert plastikler şekil değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler. Polistrende, ana zincire bağlı yan gruplar, camsı geçiş sıcaklığının yüksek ve polimerin sert olup olmasını sağlar. Çapraz bağ oranı yüksek olan polimerlerin mekanik dayanımları diğerlerine göre daha fazladır.

Bir polimerik malzeme ince film haline getirilip, iki ucundan eşit-ters yönde iki kuvvetle çekilerek deforme edilmeye çalışılırsa, bu sırada harcanan enerji, sistemdeki polimer zincirleri tarafından kullanılacak ve zincirler farklı deformasyonlara uğrayacaktır. Polimer zincirlerinin türüne, deney sıcaklığına, etki

eden kuvvet ve etkime süresi ile hızına ve polimer filminin kalınlığına bağılı olarak, polimer zincirinde üç değişik deformasyon (şekil değişikliği) görülebilir.

Bunlar;

1- Ani elastiklik

2- Zincirler arası karışmanın (fiziksel bağlanmanın) kaybolması ya da kayması, yer değiştirmesi.

3- Zincirlerin tümüyle yer değiştirmesi (akma) dır.

8. PS ve PVC KARIŞIMLARI

Genellikle polimerler karıştırılınca her bir polimer farklı bir faz oluşturur. Bu fazlar da zayıf çekim kuvvetleriyle birbirlerine tutunurlar. Bu sebepten dolayı oluşan bu karışımlar mekanik yönden zayıf özellikler taşırlar. Bazı polimerler karıştırılınca ‘peynirimsi’ diye tabir edilen sünme özelliği bakımından zayıf özelliklere sahip karışımlar oluşturur. Bunun gibi istenmeyen karışımlar elde etmemek için karışımlara üçüncü bir polimer eklemek oldukça yaygın bir yol olmuştur. Bu sayede farklı fazların ara yüz adhezyonu artar ve polimerlerin karışması sağlanmış olur. Böylece karışımın mekanik özellikleri de iyileştirilir. Üçlü polimer sistemlerinin incelenmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. (Zhong ve ark., 1997)

Arayüz adhezyonunun zayıf olması sebebiyle PS ve PVC’ nin karışmadığı iyi bilinmektedir. Bununla birlikte PS/PVC sisteminin üçüncü bir polimer eklenerek karışabilir hale getirilebileceği pek çok araştırmacı tarafından bildirilmiştir. (Zhong ve ark., 1997). Örneğin Stiren-Bütadien-Stiren (SBS) blok kopolimerinin PS/PVC sisteminin karışabilirliğini arttırdığı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. (Kallitsis, Kalfoglou,1989). Paul ve çalışma arkadaşları Klorlanmış Polietilen’in (CPE) PS/PVC sistemine eklenmesiyle karışımın mekanik özelliklerinin biraz arttığını gözlemlemişlerdir. (Paul ve ark., 1973). Bunun sebebi; CPE sadece PVC homo polimeriyle etkileşime girmiş ancak PS ile etkileşim sağlayamamıştır.

İyi bir arayüz adhezyonu elde etmek için karışıma eklenecek polimerin her iki bileşenle de etkileşime girmesi gerekmektedir. PS/PVC sistemine Klorlanmış Polietilen-graft-Polistiren kopolimeri (CPE-g-PS) eklenmesi ile karışabilirliğin arttığı daha önce yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. (Zhong ve ark.,1997). CPE-g-PS kopolimerinin PS zinciri,karışımındaki PS homopolimeriyle etkileşime girmiştir. CPE zinciri ise PVC homopolimeriyle polar-polar etkileşimlerle etkileşme sağlamıştır. Böylece CPE-g-PS kopolimeri PS/PVC karışımında iyi bir uyumlulaştırıcı olarak literatürde yerini almıştır.

9. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR, VE DENEYSEL TEKNİK

9. 1. Deneyin Yapıldığı Yer

Bu çalışmada viskozimetrik, spektroskopik ve termomekanik ölçümler Cumhuriyet Üniversitesi (SİVAS) Polimer Araştırma Laboratuvarı' nda yapılmıştır.

9. 2. Kimyasallar

1. Poli(vinil klorür) (PVC)

Bu çalışmada kullanılan PVC Pektim tarafından petvinil adıyla üretilen ve P38/74 kod numaralı polimerdir.

2. Polistiren (PS)

Bu çalışmada kullanılan PS Pektim tarafından Petren adıyla üretilen ve K-560 kod numaralı polimerdir.

3. Tetrahidrofuran (THF)

Bu çalışmada kullanılan THF analitik saflıkta olup Lab-Scan marka ve Labscan Ltd. (Ireland) tarafından üretilmiştir.

4. Maleik anhidrit-stiren kopolimeri (MAS)

PVC/PS karışımlarını uyumlulaştırmak için kullanılan MA-S kopolimeri daha önceki bir çalışmada sentezlenmiştir (Zengin, 1999).

9. 3. Deneysel Teknik

Bu çalışmada, polimerlerin karışabilirliği ve karışımların karışmazlık derişim aralıklarında uyumlulaştırılması incelendi. Ayrıca, film halindeki PS/PVC karışımlarının termomekanik özelliklerine uyumlulaştırıcının etkileri araştırıldı. PS , PVC ve MAS polimerlerinin üçü de THF' de iyi çözüldüğü için, çözeltilerinin hazırlanması için tertahidrofuran (THF) kullanıldı. Saf PS ve PVC ve PS/PVC karışımlarının 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 g.dL⁻¹ derişimlerde çözeltileri hazırlanarak viskozimetrik ölçümler yapıldı. Ayrıca, kütlece 1:1 oranında PS ve PVC içeren PS/PVC/MAS karışımlarının 1.5 ve 2.0 g.dL⁻¹ derişimlerde çözeltileri hazırlandı.

9. 3. 1. Viskozimetrik Ölçümler

Bu çalışmada, karışabilirlik ölçütünün hesaplanabilmesi için çözücünün, saf polimer ve polimer karışımlarının akış süreleri bulunarak, her bir çözeltinin bağıl (η_b) ve spesifik (η_{sp}) viskoziteleri hesaplandı. Bu çalışmadaki viskozite ölçümleri için Şekil 9.1'de görülen Cannon-Fenske viskozimetresi kullanıldı.



Şekil 9.1. Cannon-Fenske Viskozimetresi

9. 3. 2. Termomekanik Ölçümler

Bu çalışmada saf polimerlerin ve karışımların termomekanik analizleri Shimadzu TMA-50 Termomekanik Analizör cihazıyla yapıldı. Bu amaçla polimerlerin ve karışımların THF' da çözeltileri hazırlandı ve aynı büyüklükteki petri kaplarına döküldü. Çözücü uçurulduktan sonra film haline gelen örneklerden alınan 0.5×1.0 cm ebatlarında örnekler hazırlandı. Bu polimer filmlerinin, termomekanik özelliklerinin belirlenmesi için, azot atmosferinde 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 5 g dk⁻¹ yükleme hızında gerilim-gerinim eğrileri kaydedildi.

10. DENEYSEL BULGULAR

10. 1. Viskozimetrik Bulgular

Saf çözücü, ve polimer çözeltilerinin limit viskozite sayılarını bulmak için çözeltilerin akma süreleri çizelge 10.1 de verilmiştir. Bu değerler kuramsal kısımda verilen Eşitlik (6-1) den bağıl viskoziteleri (η_b) Eşitlik (6-2) den spesifik viskozite (η_{sp}) değerleri hesaplanmış sırasıyla Çizelge 10.2 ve Çizelge 10.3 de verilmiştir. Ayrıca PS ve PVC çözeltilerinin $\eta_{sp/c}$ değerleri de hesaplanarak Çizelge 10-4 de verilmiştir.

Çizelge 10.1 25 °C de farklı derişimlerdeki PS-PVC çözeltilerinin akma süreleri

C /g dL-1	Akış süreleri / s		
	PVC	PS	PS/PVC
0.5	613	558	588
1.0	906	735	834
1.5	1530	1170	1200
2.0	2286	1500	1621

Çizelge 10.2 25 °C de farklı derişimlerdeki PS-PVC çözeltilerinin η_b değerleri

C /g dL-1	η_b değerleri		
	PVC	PS	PS/PVC
0.5	1.657	1.508	1.589
1.0	2.449	1.986	2.254
1.5	4.135	3.162	3.243
2.0	6.178	4.054	4.381

25 °C de saf çözücü THF' in akma süresi 370 s olarak ölçülmüştür.

Çizelge 10.3 25 °C de farklı derişimlerdeki PS-PVC çözeltilerinin η_{sp} değerleri

C /g dL-1	η_{sp} değerleri		
	PVC	PS	PS/PVC
0.5	0.657	0.508	0.589
1.0	1.449	0.986	1.254
1.5	3.135	2.162	2.243
2.0	5.178	3.054	3.381

Çizelge 10.4 25 °C de PS ve PVC çözeltilerinin η_{sp} değerleri

C /g dL-1	$\eta_{sp/c}$ değerleri	
	PVC	PS
0.5	1.314	1.016
1.0	1.449	0.986
1.5	2.090	1.441
2.0	2.594	1.527

Saf PS ve PVC çözeltilerinin limit viskozite sayılarını bulmak için Eşitlik (6-4) kullanılmıştır. Bu eşitliğe göre;

PVC' in limit viskozite sayısı $[\eta] = 0.634$ olarak tespit edilmiştir.

PS' in limit viskozite sayısı ise $[\eta] = 0.893$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 10.4 de verilen değerler ve Eşitlik (6-4)' e göre elde edilen limit viskozite sayıları, Eşitlik (6-6) da yerine konularak PVC ve PS için sırasıyla her bir derişimdeki kuramsal etkileşme parametreleri olan b_{11} ve b_{22} değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler de Eşitlik (6-9) da yerine konulmuş ve kullanılan her bir derişim için PVC/PS karışımı için kuramsal etkileşme parametresi olan b^*_{12} değerleri hesaplanmıştır. Bu yolla elde edilen b_{11} , b_{22} , ve b^*_{12} değerleri Çizelge 10.5' de verilmiştir.

Çizelge 10.5 PVC, PS ve PVC-PS için hesaplanan kuramsal etkileşme değerleri

C /g dL-1	b ₁₁ (PVC)	b ₂₂ (PS)	b* ₁₂ (PVC/PS)
0.5	1.360	0.250	0.583
1.0	0.817	0.094	0.277
1.5	0.970	0.330	0.595
2.0	0.980	0.319	0.557

PVC, PS ve onların karışımlarına ait olan Çizelge 10.5' deki b_{11} , b_{22} , ve b_{12}^* değerlerinin derişime bağı olarak değıştiğı görölmektedir. İki polimerin karışabilirlik ölçütü olan Δ_b değerinin bulunabilmesi için bulunan bu kuramsal etkileşme parametre değerlerinden başka her bir derişimdeki deneysel etkileşme parametrelerinin Eşitlik (6-7) den hesaplanması gereklidir. PVC/PS karışımlarına ait gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar Çizelge 10.6' da verilmiştir.

Eşitlik (6-12) gereğince Çizelge 10.6' da verilen her bir derişim oranlarında hesaplanan deneysel etkileşme parametreleri ile Çizelge 10.5' de verilen kuramsal etkileşme parametreleri arasındaki farklar hesaplanarak Çizelge 10.7' de sunulmuştur

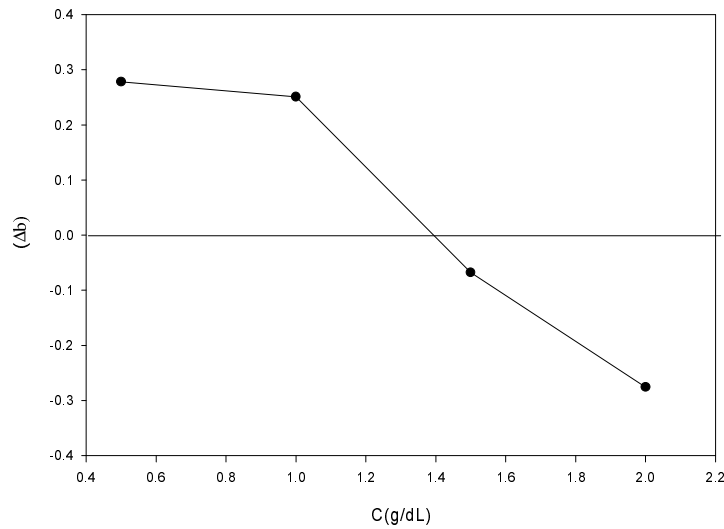
Çizelge 10.6 PVC-PS karışımı için hesaplanan deneysel etkileşme parametreleri

C /g dL-1	b ₁₂
0.5	0.861
1.0	0.528
1.5	0.347
2.0	0.281

Çizelge 10.7 PVC-PS karışımları için hesaplanan karışabilirlik ölçütü (Δ_b) değerleri

C /g dL-1	Δ_b
0.5	0.278
1.0	0.251
1.5	-0.108
2.0	-0.276

Çizelge 10.7 den görüldüğü gibi PVC ile PS düşük derişimlerde birbirleri ile karışmaktadır. Ancak derişim arttıkça karışmamaya başlamaktadırlar. Bu davranışı daha iyi izleyebilmek için PVC/PS karışımları için hasaplanan karışabilirlik ölçütü (Δ_b) değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek Şekil 10.1' de gösterilmiştir. Çözelti derişimi arttıkça PVC ve PS' in karışabilirliğinin azaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 10.1 PVC-PS Karışımı İçin Karışabilirliğin Değişim Grafiği.

PS/PVC karışımının 1.5 ve 2.0 g/dL derişimlerinde karışmadığı şekil 9-1' den anlaşılmaktadır. Polimerlerin bu iki derişimde karışmadığı tespit edildikten sonra, 1.5 g/dL derişimde kütlece 1:1 PS-PVC içeren karışım çözeltisine kütlece % 5.0 ve 10.0 oranlarında maleikanhidrit-Stiren (MAS) kopolimeri eklendi.

Aynı şekilde 2.0 g/dL derişimdeki karışımada kütlece %5.0 ve 10.0 oranlarında MAS kopolimeri eklendi.

Hazırlanan bu çözeltilerin akış süreleri Çizelge 10.8' de verilmiştir.

Çizelge 10.8 MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin Akış Süreleri

C /g dL-1	Akış süreleri / s		
	% 0 MAS	% 5 MAS	% 10 MAS
1.5	1200	1330	1391
2.0	1621	1760	1864

İki farklı oranda MAS kopolimeri eklenmiş çözeltilerin Çizelge 10.8' de görülen akış süreleri kullanılarak kuramsal kısımda verilen Eşitlik (6-1) den bağıl viskoziteleri Eşitlik (6-2) den de spesifik viskozite değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca bu çözeltilerinin $\eta_{sp/c}$ değerleri de hesaplanmıştır. Hesaplanan tüm değerler Çizelge 10.9' da verilmiştir.

Çizelge 10.9 MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin Viskozite Değerleri

C /g dL-1	Viskozite değerleri								
	% 0 MAS			% 5 MAS			% 10 MAS		
	η_b	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	η_b	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	η_b	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$
1.5	3.243	2.243	1.495	3.594	2.594	1.730	3.639	2.639	1.760
2.0	4.381	3.381	1.691	4.757	3.757	1.878	5.038	4.038	2.019

Eklenen MAS Kopolimeri' nin karışabilirlik üzerindeki etkisini belirlemek için kopolimer eklenen karışımların deneysel etkileşme parametreleri' ne (b_{12}) bakmak gereklidir. Bu amaçla tabloda görülen η_{sp} değerleri Eşitlik (6-7)' de yerine konularak MAS Kopolimeri eklenen karışımların b_{12} değerleri bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 10.10' da görülmektedir.

Çizelge 10.10 MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin b_{12} değerleri

C /g dL-1	b_{12} değerleri		
	% 0 MAS	% 5 MAS	% 10 MAS
1.5	0.347	0.620	0.660
2.0	0.281	0.469	0.610

Çizelge 10.10' a bakıldığında, MAS Kopolimeri eklenmesiyle polimerlerin karışmadığı iki derişim değerinde de deneysel etkileşme parametresi (b_{12})' nin arttığı kolaylıkla görülebilir. Ancak bu noktalarda polimerlerin karışabilir olduğunu söylemek için b_{12} değeri tek başına yeterli değildir. Bu nedenle, bu derişimlerdeki karışabilirlik ölçütleri (Δb)' ne bakmak gereklidir. Bu amaçla Çizelge 10.10' da bulunan değerler kuramsal kısımda verilen Eşitlik 6-12' de yerine konularak MAS Kopolimeri eklenmesinden sonraki karışabilirlik ölçütleri (Δb) hesaplanabilir. Bu yolla bulunan Δ_b değerleri Çizelge 10.11' de verilmiştir.

Çizelge 10.11 MAS Kopolimeri Eklenen Çözeltilerin (Δb) Değerleri

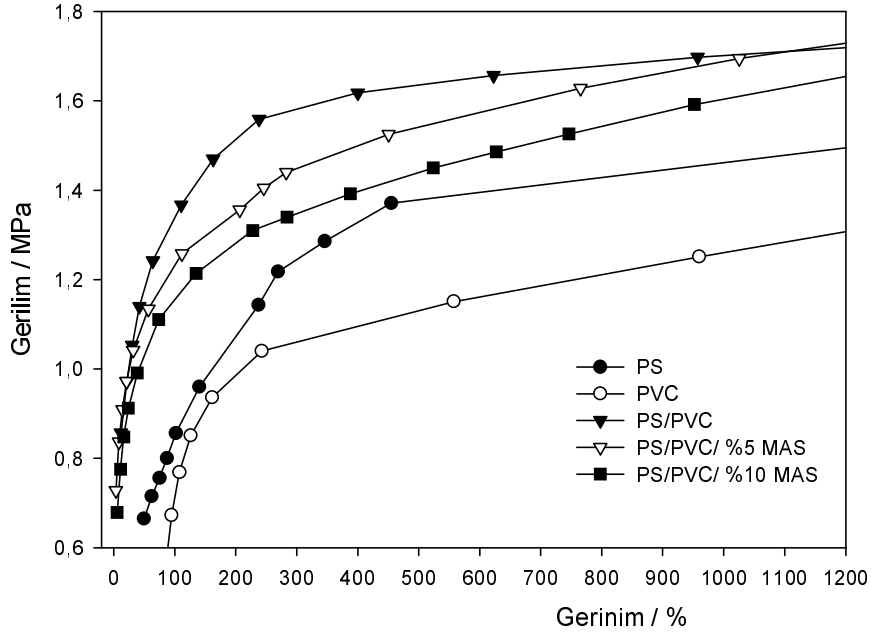
C /g dL-1	Δb değerleri		
	% 0 MAS	% 5 MAS	% 10 MAS
1.5	-0.248	0.025	0.105
2.0	-0.276	-0.088	0.053

Çizelge 10.11' e bakıldığında MAS Kopolimeri' nin eklenmesiyle her iki derişimde de Karışabilirlik Ölçütü' nün (Δ_b) arttığı görülmektedir. MAS Kopolimeri' nin uygun bir oranda eklenmesi sonucu Δ_b ' nin pozitif bir değere ulaştığı yine Çizelge 10.11' den görülmektedir. Kuramsal kısımda da bahsedildiği gibi, Karışabilirlik Ölçütü' nün pozitif bir değer alması polimerlerin karışabilir olduğu anlamına gelmektedir.

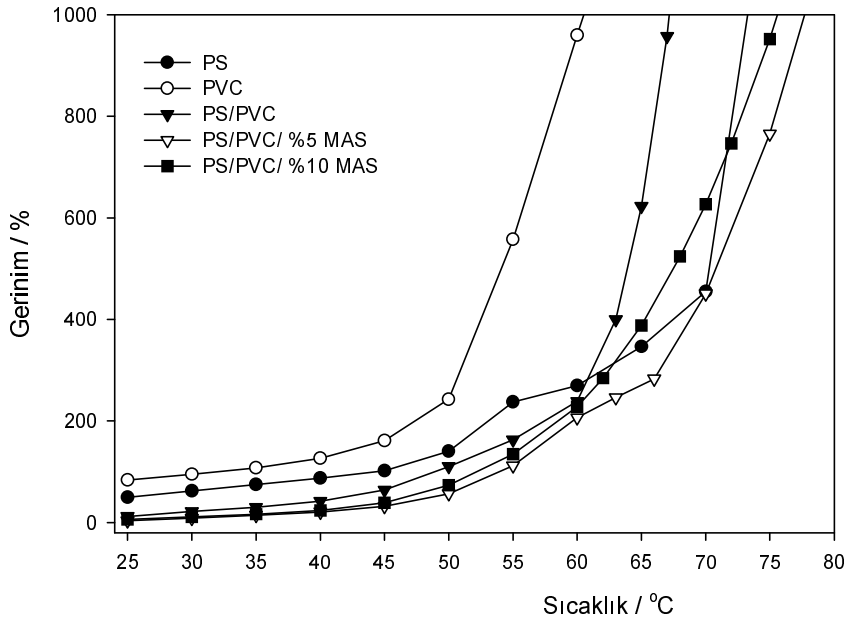
1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ derişimlerdeki PS/PVC karışımlarına, % 5 ve 10 oranlarında MAS Kopolimeri eklenmesi ile karışmayan bu polimer çifti karışabilir hale getirilmiştir.

10. 2. Termomekanik Bulgular

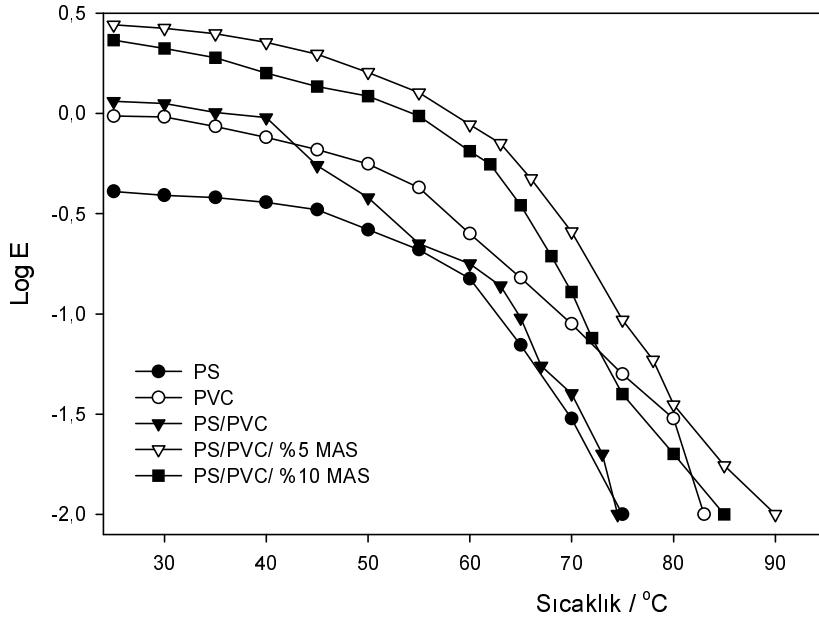
Saf PS ve PVC ile bunların karışımlarından oluşan PVC/PS ve uyumlulaştırıcının eklendiği PVC/PS/MAS karışımlarına ait termomekanik parametrelerin bulunması için gerilim-gerinim eğrileri kaydedilerek Şekil 10.2 de verilmiştir. Artan yük ve sıcaklık altında kaydedilen bu eğrilerden yararlanarak sıcaklık-gerinim ve sıcaklık-Log E eğrileri de ayrıca çizilerek sırasıyla Şekil 10.3 ve 10.4' de gösterilmiştir. Gerilim-gerinim eğrilerinin doğrusal kısımlarının eğiminden her bir polimer ve karışımın elastik modül değerleri bulunmuştur. Ayrıca, bu eğrilerden maksimum uzamadaki gerilim ve gerinim değerleri de bulunarak Çizelge 10.12 verilmiştir. Şekil 10.3'deki eğrilerin doğrusal kısımlarının eğiminden ısısal uzama katsayısı (IUKS) değerleri hesaplanmıştır. Şekil 10.4' deki eğriler kullanılarak da her bir polimer ve karışımların camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) bulunmuş ve bu değerler de Çizelge 10.12' de verilmiştir.



Şekil 10.2. Saf polimer ve karışımların gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 10.3. Saf polimer ve karışımların gerinim-sıcaklık eğrileri.



Şekil 10.4. Saf polimer ve karışımların Log E-sıcaklık eğrileri.

Termomekanik eğrilerden görüldüğü gibi, PS/PVC karışımlarına MAS kopolimerinin eklenmesiyle, karışımın termomekanik dayanımı artmaktadır. Bu eğrilerden elde edilen elastik modül (E), camı geçiş sıcaklığı (T_g), ısıl uzama katsayısı (IUKS), deformasyon olmaksızın taşıyabileceği gerilim (gerilim) değerleri gibi termomekanik parametreler Çizelge 10.12'de verilmiştir.

Çizelge 10.12. Termomekanik eğrilerden elde edilen parametreler

Örnekler	$E \times 10^3 / \text{MPa}$	T _g / °C	IUKS / °C ⁻¹	Gerilim* / MPa
PS	3.57	56.0	2.50	1.21
PVC	4.70	53.0	2.80	1.04
PS/PVC	9.43	-	1.96	1.34
PS/PVC/ %5 MAS	13.65	60.5	1.16	1.55
PS/PVC/ %10 MAS	12.63	61.0	1.20	1.44

*Deformasyon olmaksızın taşıyabileceği gerilim

11. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Polimerlerin karışabilirliği, polimer karışımların hazırlanması ve endüstride kullanılması açısından önemli rol oynar. Çünkü, son yıllarda endüstride kullanılan polimerlerin çoğu karışımlar halinde kullanılmakta ve üstün özelliklere sahip materyaller bu yolla üretilmektedir.

Polimer-polimer karışabilirliği dinamik mekanik ve ısısal yöntemler ve elektron mikroskobu vb. gibi yöntemlerle belirlenebilir. Fakat bu ve buna benzer yöntemler fazlasıyla pahalı yöntemlerdir. Buna karşın, polimer karışımlarındaki polimer-polimer karışabilirliğine ilişkin önemli bilgiler sağlayan viskozimetrik yöntem ise basit ve ucuz bir yöntemdir. Bu yöntemin basitliğinden dolayı, polimer-polimer karışabilirliği ve etkileşmelerini araştırmak için viskozimetrik yöntem çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Pan ve arkadaşlarına (2002) göre, en son yapılan çalışmaların çoğu da Krigbaum ve Wall tarafından türetilen eşitliği kullanan çalışmalardır. Viskozimetrik yöntem kullanılarak tespit edilen polimer-polimer karışabilirliği için bir çok kriter vardır. Bu kriterler; limit viskozite sayısı-bileşim eğrileri, indirgenmiş spesifik viskozite-derişim eğrileri, viskozimetrik etkileşim parametresi-derişim eğrileridir (Jiang ve Han, 1998).

Polimer-polimer uyumluluğu, endüstri alanında polimerlerin kullanım alanlarının artırılması açısından, çok önemlidir ve yukarıda belirtilen yöntemler gibi bir çok yöntemle polimerlerin birbirleriyle uyumluluğu araştırılabilir. Fakat bu yöntemler deneysel olarak çok uğraş gerektiren ve zaman alıcı yöntemlerdir. Bundan dolayı, bir alternatif olarak, çözültide polimer-polimer uyumluluğunu analiz etmek için kullanılan viskozimetrik yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimerlerin karışabilirliği polimerleri çözmek için kullanılan çözücüye ve hazırlanan karışımın derişim aralığına bağlıdır. Polimer karışımlarının karışabilirliğini belirlemek için kullanılan viskozimetrik yöntemde, her iki polimerin benzer-zincirleri arasındaki (hidrodinamik ve termodinamik) tüm etkileşmeleri karakterize eden viskozimetrik etkileşim parametresi (b) belirlenir. Bu parametre polimer-polimer uyumluluğunu tespit etmek için de kullanılır (Garcia ve ark., 1999).

Bu çalışmada polistiren ve poli(vinil klorür) gibi endüstri alanında oldukça yaygın olarak kullanılan polimerlerin kütlece 1:1 oranlarında PS ve PVC içeren 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ derişimlerinde çözeltileri hazırlanmış ve PVC/PS karışabilirliği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, karışmazlık derişim aralığı 1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ olarak viskozimetrik yöntemle belirlenmiştir. Bu karışmazlık derişim aralıklarında, PS/PVC karışımlarının uyumlulaştırılması için maleik anhidrit-stiren (MAS) kopolimeri kullanılmış ve bu kopolimerin PVC/PS karışımlarına uyumlulaştırıcı etkisi yaptığı gözlenmiştir. Bu durum Çizelge 9.11'deki MAS kopolimerinin eklenmesi sonrasında Δb değerlerinin artış göstermesiyle, açıkça görülmektedir. MAS kopolimerindeki stiren gruplarının PVC/PS karışımlarındaki polistiren ile bir etkileşim içinde bulunması, diğer taraftan, kopolimerdeki maleik anhidrit gruplarının PVC ile polar-polar etkileşimi sonucunda MAS kopolimerinin, PVC/PS karışımlarının *moleküller arası etkileşim enerji yoğunluğu* (Δb) değerini artırarak, bu karışımlar için bir uyumlulaştırıcı gibi davrandığı söylenebilir.

MAS kopolimeri eklenmesiyle Δb değerlerinin artması, PVC/PS karışımlarının termomekanik özelliklerinde de bir iyileştirme yapmasına neden olacaktır. Polimer karışımlarının hazırlanmasının ve uyumsuz polimerlerin, bir uyumlulaştırıcı kullanarak, uyumlu karışımlar oluşturmasının sağlanmasının amaçlarından birisi de karışımların mekanik özelliklerinin daha da iyileştirilmesidir. Bu nedenle, saf polimer ve karışımların termomekanik analizleri de yapılarak MAS kopolimerinin etkileri incelenmiştir.

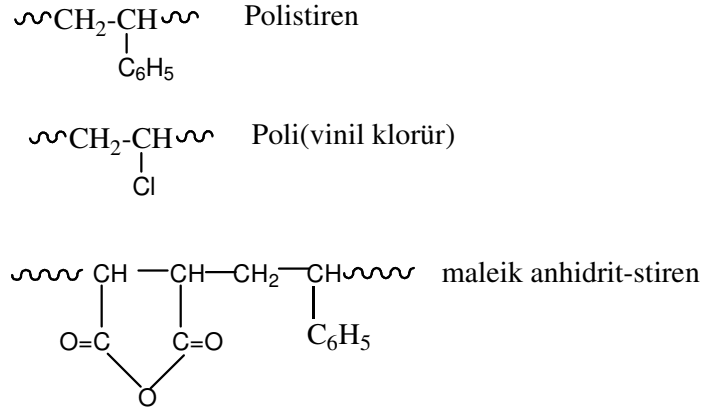
Homopolimer ya da polimer karışımlarının termomekanik özelliklerinin bilinmesi onların kullanım yerlerinin ve işleme sırasındaki ortaya çıkacak zorlukların aşılması açısından oldukça önemlidir. Birbirleriyle uyumlu karışım oluşturmayan polimerlerin uyumlulaştırılması ile daha üstün mekanik özelliklere sahip karışımlar elde etmek mümkündür. Genellikle, uyumlulaştırıcı olarak kullanılan fonksiyonel polimerler uyumsuz polimerler arasındaki adhezyon ve ikincil etkileşimleri artırarak karışımın tek T_g değerine sahip olmasını sağlar.

Homopolimer ve karışımların sertlik ya da yumuşaklık dereceleri onların T_g ve ısıl uzama kat sayıları (IUKS) değerlerine bakılarak değerlendirilebilir

Günlük yaşamda oda sıcaklığının üstündeki T_g değerine sahip polimerler sert malzeme olarak kullanılırken, oda sıcaklığı altındaki T_g değerine sahip olan polimer malzemeleri plastik malzeme olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin IUKS değeri birim sıcaklıkta polimer malzemesinde meydana gelen uzama olarak tanımlanmaktadır. Bu değer ne kadar büyükse o malzemenin elastik özelliği o derece yüksektir.

Polimerlerde T_g ve IUKS değerlerini etkileyen değişik faktörler vardır. Bu faktörler arasında, polimerlerin mol kütlesi, zincir yapıları, zincirler arasındaki etkileşimler, zincirlerin büyüklüğü gibi özellikler yer almaktadır. İki homopolimer içeren polimer karışımlarının birbirleriyle uyumlu karışım oluşturmaları durumunda tek T_g değeri gözlenirken aksi durumda iki T_g değeri gözlenmektedir. İki T_g değeri gözlenen karışımlar bir uyumlulaştırıcı ile uyumlulaştırılarak tek T_g değerine sahip olması sağlanabilir.

Şema 11.1'de kimyasal formülleri verilen her bir saf homopolimer ve bunların karışımları ile uyumlulaştırıcı eklenmiş karışımların termomekanik eğrileri Şekil 10.2, Şekil 10.3 ve Şekil 10.4'de gösterilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen termomekanik parametreler Çizelge 10.12'de verilmiştir. Şekil 10.2'deki gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, PS ve PVC'nin en zayıf mekanik özelliklere sahip olduğu gözlenirken karışımın mekanik özelliğinin daha da geliştiği söylenebilir. MAS kopolimerinin eklenmesiyle karışımın elastik özelliğinin arttığı buna bağlı olarak da mekanik dayanımının yükseldiği rahatlıkla söylenebilir.



Şema 10.1. Çalışmada kullanılan homopolimerler ve kopolimerin kimyasal formülleri.

Şekil 10.3'deki gerinim-sıcaklık eğrilerinin doğrusal kısımlarının eğimleri yardımıyla tüm örneklerin IUKS değerleri bulunmuştur. MAS kopolimerinin eklendiği PVC/PS karışımlarının IUKS değerleri diğerlerine göre daha yüksektir. Bu sonuç, aynı değerdeki gerilimlerde PVC/PS/MAS karışımlarının daha fazla gerinime sahip olması anlamına gelmektedir. Yani, bu karışımın elastik özelliği daha fazladır. Şekil 10.4'deki Log E-sıcaklık eğrilerinin ani düşüş gösterdiği sıcaklığın ortalaması polimerlerin T_g değerini verir. Saf homopolimerler ve MAS eklenmiş PVC/PS karışımlarının Log E-sıcaklık eğrileri tek basamaklı iken PVC/PS karışımları iki basamaklı bir eğri vermiştir. PVC/PS karışımına MAS kopolimerinin eklendiği eğrilerin tek basamaklı bir eğri vermesi MAS kopolimerinin PVC/PS karışımını uyumlulaştırdığı söylenebilir(Bikiaris,D., 2004) Bu eğrilerden elde edilen T_g değerleri Çizelge 10.12'de verilmiştir. Buradaki değerlere göre, PVC/PS/MAS karışımlarının T_g değerleri daha yüksektir. Bu sonuç da yine, diğer termomekanik eğrilerden elde edilen parametrelerde olduğu gibi MAS kopolimeri eklenmesiyle PVC/PS karışımlarının mekanik dayanımının arttığını işaret etmektedir.

Viskozimetrik sonuçlar ve termomekanik eğriler değerlendirildiği zaman, uyumlulaştırıcı olarak kullanılan MAS kopolimerinin PS ve PVC ile ikincil etkileşmeler sonucu PVC ile PS'i uyumlulaştırdığı söylenebilir. MAS kopolimerindeki stiren gruplarının PS ile benzer-benzer ilkesine göre rahatlıkla uyum sağladığı maleik anhidrit gruplarının da PVC'nin polar

yapısıyla etkileşmesi ile bu iki homopolimer arasında bir köprü görevi gördüğü deneysel sonuçlarla gösterilmiştir.

Sonuç olarak, ana zincir yapıları aynı fakat yan grupları farklı olan PS ve PVC homopolimerleri çalışmada kullanılan derişim aralıkları göz önünde tutulduğunda, yüksek derişimlerde uyumsuz oldukları viskozimetrik olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan MAS kopolimeri, 1.5 ve 2.0 g dL⁻¹ derişimlerinde PVC ve PS için uyumlulaştırıcı olarak görev yapmıştır. Uyumlulaştırıcı olarak davrandığının göstergesi viskozimetrik ve termomekanik sonuçlardır.

Viskozimetrik sonuçlara göre, PVC ile PS karışımlarının moleküller arası etkileşim enerji yoğunluğu değerlerini artırarak bu iki homopolimerin karışabilir olmasını sağlamış ve uyumlulaştırmıştır. Termomekanik eğriler ve bu eğrilerden elde edilen termomekanik parametreler değerlendirildiğinde de, aynı tespitler yapılmaktadır. Çünkü, PVC/PS karışımlarına MAS kopolimeri eklendiği zaman, tek T_g değeri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, karışımın elastik özelliklerini artırırken mekanik dayanımını iyileştirmiştir.

12. KAYNAKLAR

Araujo, E.M., Hage Jr E. ve Carvalho, A.J.H., 2003, Morphological, mechanical and rheological properties of nylon 6/acrylonitrile-butadienestyrene blends compatibilized with MMA/MA copolymers, *J. Mater. Sci.*, 38, 3515-3520.

Basan, S., 2001, *Polimer Kimyası*, s. 5-9, s.156-158 .

Bensemra, N.B., Bedda A. ve Belaabed, B., 2003, Study of Properties of Rigid and Plasticized PVC/PMMA Blends, *Macromol. Symp.*, 202, 151-165.

Bikiaris,D., Prinas,J., 2004 *Jour. App. Sci.* 93, 726-735

Cassu, S.N. ve Felisberti, M.I., 2001, In Situ Compatibilization of Polystyrene and Polyurethane Blends by Using Poly(styrene- co-maleic anhydride) as Reactive Compatibilizer, *J.Appl.Polym.Sci.*, 82, 2514-2524.

Garcia, R., Melad, O., Gomez, C.M., Figueruelo, J.E. ve Campos, A., 1999, Viscometric study on the compability of polymer-polymer mixtures in solution, *Eur. Polym. J.*, 35, 47-55.

Genovese, A. ve Shanks, R.A., 2004, Dynamic Mechanical Properties of Poly(propylene) Blends with Poly[ethylene-co-(methyl acrylate)], *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 20–32.

Huang, J.Y. ve Jiang, W.C., 1998, Effect of Chemical Compositon and Structure of Unsaturated Polyester on the Miscibility, Cured Sample Morphology and Mechanical Properties for Styrene/Unsaturated Polyester/Low-Profile Additive Ternary Systems. 1: Miscibility and Cured Sample Morphology, *Polymer*, 39, 6631-6641.

İmren, D., Boztuğ, A. ve Basan, S., 2006, Investigation Of Miscibility Of Poly(vinyl chloride) With Poly(ethylene-co-vinyl acetate) By Viscosimetric Method, 10(2), 187-192.

İmren, D., 1998, PVC' nin Diğer bazı Vinil Polimer ve Ko-polimerlerle Karışabilirliğinin İncelenmesi .Yüksek Lisans Tezi.

Ismail, H., Supri, A., Yusof, M.M., 2004, Blend of waste poly(vinylchloride) (PVCw)/acrylonitrile butadiene-rubber (NBR): the effect of maleic anhydride (MAH), *Polym. Test.*, 23, 675-683.

Jiang, W.H. ve Han, S.J., 1998, An improved criterion of polymer-polymer miscibility determined by viscometry, *Eur. Polym. J.*, 34, 1579-1584.

Krache, R., Benachour, D. ve Pötschke, P., 2004, Binary and Ternary Blends of Polyethylene, Polypropylene, and Polyamide 6,6: The Effect of Compatibilization on the Morphology and Rheology, *J.Appl.Polym.Sci.*, 94, 1976-1985.

Krause, S, 1986, Polymer-polymer miscibility: *Pure & Appl. Chem.*, Vol, 58, No. 12, s. 1553-1560.

Lai, S.M., Liao, Y.C. ve Chen, T.W., 2006, Properties and Preparation of Compatibilized Nylon 6 Nanocomposites/ABS Blends Using Functionalized Metallocene Polyolefin Elastomer. I. Impact Properties, *J.Appl.Polym.Sci.*, 100, 1364-1371.

Mounir, A., Darwish, N. A. ve Shehata, A., 2004, Effect of maleic anhydride and liquid natural rubber as compatibilizers on the mechanical properties and impact resistance of the NR-NBR blend, *Polym. Avdan. Tecmol.*, 15, 209-213.

Pan, Y., Cheng, R., Xue, F. Ve Fu, W., 2002, A new viscometric criterion for polymer-polymer interaction, *Eur. Polym. J.*, 38, 1703-1708.

Paul, D.R. ve Bucknall, C.B., 2000. *Polymer Blends Volume 1:Preparation*: John Wiley&Sons, New York.

Paul, D.R. ve Bucknall, C.B., 2000. *Polymer Blends Volume 2:Performance*: John Wiley&Sons, New York.

Paul, Locke, Vinson, 1973, The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of SBS/ epoxidized NBR blends. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.13, p. 308.

Rostami, S, ve D.J Walsh 1984, *Macromolecules*, 17, 315-320.

Sivalingam, G. ve Madras, G., 2004, Thermal Degradation of Ternary Blends of Poly(-caprolactone)/Poly(vinyl acetate)/Poly(vinyl chloride), *J.Appl.Polym.Sci.*, 93, 1378-1383.

Swamy, T.M., Siddaramaiah M., 2007, Studies on Miscibility of Polyacrylamide/Polyethylene Glycol Blends, *J.Appl.Polym.Sci.*, 104, 2048-2053.

Tanrattanakul, V. ve Petchkaew, A., 2005, Mechanical Properties and Blend Compatibility of Natural Rubber –Chlorosulfonated Polyethylene Blends, *J.Appl.Polym.Sci.*, 99, 127-140.

Tola, R.T., Groeninckxa, G., Vinckierb, I., Moldenaersb, P., ve Mewis, J., 2004, Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization, *Polymer*, 45, 2587-2601.

Ubonnut, L., Thongyai, S. ve Prasertthdam, P., 2007, Interfacial Adhesion Enhancement of Polyethylene–Polypropylene Mixtures by Adding Synthesized Diisocyanate Compatibilizers, *J.Appl.Polym.Sci.*, 104, 3766-3773.

Villarreal, M. E., Tapia, M., Nuno-Donlucas, S. M., Puig, J. E., Gonzalez-Nunez, R., 2004, Mechanical Properties of Polystyrene/Polyamide 6 Blends Compatibilized with the Ionomer Poly(Styrene *co*-sodium Acrylate), *J.Appl.Polym.Sci.*, 92, 2545-2551.

Walsh D.J ve S.Rostami, 1985, *Macromolecules*, Vol.18, p. 216.

Walsh, D.J, Higgins, J.S., Zhikuan, C, 1982, The Compatibility Of Poly(Methyl Methacrylate) And Chlorinated Polyethylene, *Polymer*, 23, 336 – 339.

Wiebking, H.E., 2006, Increasing the Flexural Modulus of Rigid PVC at Elevated Temperatures, *Journal Vinyl&Additive Technology*, 12(1), 37-40.

Zhikuan, C. and D.J. Walsh, 1983, Modification of Polymers by Polymeric Additives. *Eur. Polym. J.*, 19, 519-524.

Zhong, Z., Zheng, S., Yang,K. and Guo, Q. 1998, Miscibility, Phase Behavior, and Mechanical Properties of Ternary Blends of Poly(vinyl Chloride)/Polystyrene/Polystyrene-g-ChlorinatedPolyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 69(5), 995-1003.

13. ÖZGEÇMİŞ

Ersen YILMAZ, 23. 04.1980 tarihinde Hatay' da doğdu. İlköğretim ve Liseyi Hatay' da tamamladı. 1998 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü' ne kaydoldu ve 2004 yılında bu bölümden mezun oldu.

2004 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü' nde yüksek lisans eğitimine başladı.

Halen, Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü' nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

Karışımların Karışabilirlik Ölçütü (Δ_b)' nün Hesaplaması

2 g.dL⁻¹ derişimdeki PVC/PS karışımının (Δ_b) hesaplaması örnek olarak seçilmiştir.

$\Delta_b = b_{12} - b_{12}^*$ (6-12) Eşitliği'ne göre (Δ_b)' nin hesaplanabilmesi için deneysel etkileşme parametresi (b_{12}) ile kuramsal etkileşme parametresi (b_{12}^*) değerleri gereklidir.

2 g.dL⁻¹ derişimde; b_{12}^*

$$b_{12}^* = \sqrt{b_{11}b_{22}}$$

Eşitlik (6-8)' den hesaplanabilir.

$$b_{12}^* = \sqrt{0,0980 \times 0,319}$$

$$b_{12}^* = 0,557$$

olarak bulunur.

2 g.dL⁻¹ derişimde; b_{12}

$\eta_{sp,m} = [\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2 + b_{11} c_1^2 + b_{22} c_2^2 + 2b_{12} c_1 c_2$ Eşitlik (6-7)' den hesaplanabilir.

$$\eta_{sp,m} = 3,381$$

$$[\eta]_1 = 0,634$$

$$[\eta]_2 = 0,893$$

$$c_1 = 1,0 \text{ g.dL}^{-1}$$

$$c_2 = 1,0 \text{ g.dL}^{-1}$$

$$b_{11} = 0,98$$

$$b_{22} = 0,319$$

değerleri tablolara bakılarak bulunur.

Bu değerler yerine konularak deneysel etkileşme parametresi (b_{12}) hesaplanır;

$$3,381 = 0,634 \times 1,0 + 0,893 \times 1,0 + 0,980 \times (1,0)^2 + 0,319 \times (1,0)^2 + 2b_{12} \times 1,0 \times 1,0$$

$$b_{12} = 0,281$$

olarak bulunur. Böylece;

$$\Delta_b = 0,281 - 0,557$$

$$= -0,276$$

olarak hesaplanır.