

14091

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİSÜLFONLARIN DİELEKTRİK DAVRANIŞLARININ

İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Kim.Y.Müh. Candan ERBİL

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Haziran 1989

Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Ağustos 1989

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bahattin BAYSAL

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Zeynep İlsen ÖNSAN

Prof. Dr. Ahmet AKAR

AĞUSTOS 1989

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında yakın ilgi, anlayış ve desteğini gördüğüm Hocam, Sayın Prof.Dr. Bahattin BAYSAL'a en içten teşekkür ve sonsuz saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Dr. Nurseli UYANIK, Dr. Hüceste ÇATALGİL ve Yük.Kim.Müh. Yusuf MENCELOĞLU olmak üzere, Fiziksel-Kimya Anabilim Dalında görevli olan ve laboratuvarında çalışan tüm arkadaşlarıma ve tezimin daktilo edilmesi sırasında gösterdiği titiz çalışma için, Kimya Bölümü Sekreteri, arkadaşım Çiğdem HİVEL'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve özveri gösteren, bana maddi ve manevi destek sağlayan aileme de burada teşekkür edebilmekten mutluluk duyarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2. DİELEKTRİK SABİTİ VE DİPOL MOMENT İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER .....	4
2.1. Dielektrik Sabiti ve Kalıcı Dipol Moment .....	4
2.1.1. Dielektrik Sabiti .....	4
2.1.2. Yönlenme ve Distorsiyon Polarizasyonu .....	6
2.1.3. Clausius-Mosotti Yöntemi .....	8
2.1.4. Debye-Yöntemi .....	10
2.1.5. Çözeltilerdeki Kalıcı Dipol Momentlerin Belirlenmesi .....	11
2.2. Optik Dielektrik Sabiti ve Moleküler Yapı .....	15
2.2.1. Dielektrik Dispersiyon .....	15
2.2.2. Dielektrik Sabiti ve Kayıp .....	16
BÖLÜM 3. POLİMERİK MADDELERİN DİELEKTRİKSEL DAVRANIŞLARI .....	19
3.1. Polimerlerin Çözeltideki Etkin Dipol Momentleri ve Konformasyonları .....	19
3.2. Polimerlerin Çözeltideki Dielektrik Relaksasyonu .....	21
3.3. Katı Amorf Polimerlerin $\alpha$ -, $\beta$ - ve $\gamma$ - Relaksasyonları ..	22
3.4. Poli(Olefin-Sülfon)'ların Dinamik Özellikleri .....	22
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM .....	24
4.1. Kullanılan Maddeler .....	24
4.2. Kullanılan Aletler .....	25
4.3. Deneysel Yöntemler .....	28
4.4. Deney Sonuçları .....	37
4.4.1. Poli(Siklohekzen Sülfon)(PCHS) Örnekleri ile Dipol Moment Ölçmeleri .....	38
4.4.2. Poli(1-Hekzen Sülfon) (PHS) Örnekleri ile Dipol Moment Ölçmeleri .....	39
4.4.3. PCHS ve PHS Kopolimerlerinin Çeşitli Çözücülerdeki Sıcaklık Katsayılarının Hesaplanması .....	40
4.4.4. Çeşitli Olefin / SO <sub>2</sub> Kopolimerlerinin Dipol Moment Ölçmeleri .....	40
4.4.5. 1-Eikosen / Siklohekzen / SO <sub>2</sub> Terpolimerleri ile Dipol Moment Ölçmeleri .....	41
TABLolar .....	42

BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER .....	94
5.1. Polisülfonların Moleküler Dinamiği .....	94
5.2. Moleküler Dinamik ile İlgili Deneysel Bulgular .....	96
5.3. Poli(Siklohekzen Sülfon)'ların Dielektrik Davranışları .....	97
5.4. Poli(1-Hekzen Sülfon)'ların Dielektrik Davranışları..	98
5.5. Polisülfon Zincirlerinin Sarmal-Yumak Konformasyonları .....	100
5.6. Terpolimer Zincirlerinin Sarmal-Yumak Konformasyonları .....	102
TABLolar .....	104
KAYNAKLAR .....	114
ÖZGEÇMİŞ .....	118



## ÖZET

### POLİSÜLFONLARIN DİELEKTRİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Poli(olefin sülfon)'ların çözeltide, alışılmışın dışında dinamik özellikler göstermeleri, bu sınıf polimerlerin dielektrik davranışlarının 1960'lı yıllardan bu yana ayrıntılı olarak incelenmesine neden olmuştur. Ana-zincir yapısında bulunup, zincire dikey bir dipol moment bileşeni sağlayan SO<sub>2</sub> grubunun, nasıl olupta zincire paralel bir dipol moment bileşeni oluşturduğu inceleme konusudur. Olefin/SO<sub>2</sub> alternatif kopolimerlerinde gözlenen, diğer polimer sistemlerinde yaygın olmayan bu davranışlar, zincirdeki heliks yapılarının varlığı ile açıklanabilmektedir.

Bu çalışmada, aşağıdaki olefin-sülfon kopolimerlerinin benzen, dioksan, toluen ve karbontetraklorür içerisinde, 20-90°C sıcaklık bölgesinde ve 2 MHz frekanstaki dielektrik sabitleri ölçüldü : Poli (Sikloheksen Sülfon); poli(1-Buten Sülfon); poli(1-Heksen Sülfon); poli(1-Dodesin Sülfon); poli(1-Eikosen Sülfon); poli(Alilsiklopentan Sülfon).

Bu kopolimerlerin yinelenen birim başına dipol momentlerinin kareleri ortalaması,  $\langle \mu^2 \rangle / x$ , Guggenheim-Smith bağıntısı ile hesaplandı. Bu değerlerden yararlanarak, polimerlerin D<sub>x</sub> dipol moment oranları ( $D_x = \langle \mu^2 \rangle / x \mu_0^2$ ) ve sıcaklık katsayıları,  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$  belirlendi. İncelenen polimerlerin yan-zincir uzunluğu arttıkça  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin azaldığı ve bu değerlerin çözücüye de bağımlı olduğu gözlemlendi.

Bazı araştırmacılar, 1-Olefin/SO<sub>2</sub> kopolimerlerindeki heliks yapı varsayımını irdellemek için, 1-Olefin/2-Olefin(veya halkalı olefin)/SO<sub>2</sub> yapısında terpolimerler hazırlayarak, bu polimer zincirlerinin dielektriksel davranışlarını incelediler.

Bu çalışmada, yukarıda bildirilen olefin-sülfon kopolimerlerinin, düşük ve yüksek-frekans (200 Hz-2MHz) bölgelerinde yapılan dielektrik ölçümlerinden yararlanılarak, konformasyon hesapları yapıldı.

Ayrıca daha önce hazırlanan 1-Eikosen/Sikloheksen/SO<sub>2</sub> terpolimerlerindeki 1-Eikosen:Sikloheksen oranının değişmesinin,  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerine nasıl yansıdığı incelendi.

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF DIELECTRIC BEHAVIOURS OF POLYSULFONES

The formation of polysulphones from sulfur dioxide and olefins is a typical free-radical polymerization and can be conducted in bulk, in solution or in aqueous emulsion. The copolymerization reaction is catalyzed by such initiators as peroxides, oxygen, azo compounds and light.

The dielectric properties of polar chain polymers have long been of great interest to many workers. The study of dielectric constant and loss in dilute solutions has fewer technical applications, but offers information about molecular conformation under both equilibrium and dynamic conditions, and thus can be very useful in the characterization of macromolecular structure.

The measurement of dielectric constant (permittivity) of a polymer solution can be readily achieved over an extended frequency range by using a.c. bridge methods (from  $10^{-2}$  to ca.  $10^7$  Hz), resonance and heterodyne beat methods (ca.  $10^6$  to  $10^8$  Hz), transmission-line techniques ( $10^9$  to  $7.5 \times 10^9$  Hz), microwaves ( $10^{10}$  to  $10^{11}$  Hz), far infra-red spectroscopy ( $10^{11}$  to  $10^{12}$  Hz) and, if required, higher frequencies (i.r., visible, u.v., etc.). It is this extended frequency range which provides versatility in dielectric measurements.

Two main types of dielectric behaviour has been observed for polar polymers in solution. One group, exemplified by poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate), show a single dispersion region with a high, molecular weight-independent, maximum frequency  $f_m$  ( $10^7$ - $10^{11}$  Hz) (Type B, Figure 3-1). For flexible chains, the vector sum of a sequence of such dipoles does not correlate with the displacement length, so that the relevant of chain diffusion are usually short range or local modes. A second group, exemplified by polypeptides, polyisocyanates and cellulose ethers, show a single dispersion region, but with a low, strongly molecular weight-dependent, maximum frequency  $f_m$  ( $10^1$ - $10^6$  Hz) (Type A, Figure 3-1). For Type A, the total dipole moment is correlated with the end-to-end vector.

These two types of behaviour reflect two relaxation

mechanism, the first by segmental rotation, the second by rotation of the molecule as a whole. It might be thought that for molecules with a side-chain dipole, as in poly(methyl methacrylate), a third relaxation mechanism would exist, namely by rotation of the side group (Type C, Figure 3-1). The relaxation time for such a mechanism would be independent of molecular weight.

The alternating copolymers of alkenes with sulfur dioxide, the poly(alkene sulfones), is divided into three classes : one,  $(-\text{SO}_2\text{CHRCH}_2-)_x$ , with a single side group R per repeat unit; two,  $(-\text{SO}_2\text{CR}_1\text{R}_2\text{CH}_2)_x$ , with two side groups on the same carbon; and three,  $(-\text{SO}_2\text{CHR}_1\text{CHR}_2-)_x$ , with one side group on each of the two carbons. Groups one and two are dielectrically active in the radio-frequency region ( $10^3$ - $10^6$  Hz), with relaxation times  $\tau$ , strongly dependent on molecular weight. Groups one and two also exhibit a weaker relaxation in the high-frequency region ( $>10^7$  Hz). These high-frequency relaxations result from local conformational rearrangements, while the low-frequency ones probe global changes in the shape.

Fawcett, Ivin, and Co-workers present evidence that the group three polymers show a strong preference for trans state at the  $\text{CHR}_1 - \text{CHR}_2$  bond. Such an arrangement leads to a net dipole moment of zero for the polymer, as may be seen by decomposing the dipole moments along the C-S bonds. They argue that this accounts for the lack of a low-frequency relaxation. The presence of the low-frequency relaxation in classes one and two indicates substantial conformational differences between these and the class three polymers. Particularly difficult to explain is how polymers of groups one and two develop a large longitudinal component of the dipole moment when the  $\text{SO}_2$  unit dipole is perpendicular to the backbone. In the accompanying communication, Fawcett and Fee propose that the unusual conformational and dynamical behaviour of 1-olefin/ $\text{SO}_2$  alternating copolymers in dilute solution is due to the presence of helical structures.

In this work, the dipole moment measurements of the various olefin/ $\text{SO}_2$  alternating copolymers and terpolymers of  $\text{SO}_2$ , 1-eicosene, and cyclohexene were carried out in various solvents and temperatures. The polysulphones of cyclohexene and 1-hexene were prepared by standard free-radical recopies. Viscometric measurements of these samples were made in Ubbelohde suspended-level viscometer.

The  $[\eta]$  values were interpreted using the Mark-Houwink equation for poly(1-hexene sulfone) in acetone at  $20^\circ\text{C}$ ;

$$[\eta] = 5.9 \times 10^{-3} M^{0.74} \text{ (ml/g)}, \quad (1)$$

and for poly(cyclohexene sulfone) in dioxane at 25°C ;

$$[\eta] = 5.7 \times 10^{-3} M^{0.72} \text{ (ml/g)} \quad (2)$$

Best grade solvents were purified by refluxing over sodium and fractionally distilled over sodium immediately before preparation of solutions for dielectric measurements. Solutions were made up by weight.

The dielectric constants of these copolymers and terpolymers solutions, were measured by a WTW DM 01 Model dipolmeter working at a constant 2 MHz. frequency.

The total mean-square dipole moment  $\langle \mu^2 \rangle$  of the chain were calculated by means of the appropriate form of the Guggenheim-Smith equation :

$$\langle \mu^2 \rangle / x = \frac{27 kT M_0}{4\pi N \rho_1} \left[ \frac{d\epsilon/dw_2}{(\epsilon_1+2)^2} - \frac{dn^2/dw_2}{(n_1^2+2)^2} \right] \quad (3)$$

where  $x$  is the number of repeat units,  $d\epsilon/dw_2$  is the rate of change of the dielectric constant (permittivity)  $\epsilon$  of the solution with the polymer weight fraction  $w_2$ ,  $n_1$  and  $\rho_1$  are the refractive index and the density of the solvent,  $\epsilon_1$  is the dielectric constant of the solvent.  $N$ ,  $k$ ,  $T$  and  $M_0$  refer to Avogadro's number, Boltzmann constant, absolute temperature and molecular weight of the repeat unit, respectively.

The mean-temperature coefficients of the dipole moments  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$  of PCHS and PHS in the various solvents were calculated.

The dipole moment ratio  $D_x$  is an important quantity characterizing the polymer conformation.  $D_x$ , is defined as

$$D_x = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{x \mu_0^2} \quad (4)$$

In the present work, the dipole moment ratios of the



different poly(1-olefin sulfones) in benzene, dioxane, toluene and carbontetrachloride were determined over a wide range of temperature and compared with the existing literature data. It was seen that the numerical value of the ratio increased from less than unity for the shorter side chains to about 2 for long side chains.

The parallel and perpendicular contributions to the mean-squared dipole moment per repeat unit were conveniently calculated for the terpolymers and copolymers by appropriate adaptations of the relation given by Guggenheim and Smith:

$$\langle \mu_p^2 \rangle / x = \frac{27 kT M_o}{4\pi N \rho_1} \left[ \frac{\Delta \epsilon'_o / w}{(\epsilon_1 + 2)^2} - \frac{\Delta \epsilon'_u / w}{(\epsilon_1 + 2)^2} \right] \quad (5)$$

and

$$\langle \mu_s^2 \rangle / x = \frac{27 kT M_o}{4\pi N \rho_1} \left[ \frac{\Delta \epsilon'_u / w}{(\epsilon_1 + 2)^2} - \frac{2n_1 \Delta n / w_2}{(n_1^2 + 2)^2} \right] \quad (6)$$

where  $\Delta \epsilon'_o / w$  and  $\Delta \epsilon'_u / w$  are the low-frequency limits for the parallel and perpendicular components, respectively. The other symbols have the meanings given in equation 1.

Furthermore,  $\theta$  and  $v_w$  were calculated for the same copolymer and terpolymer samples by using the dielectric increment,  $\Delta \epsilon'_o / w$  at the low-frequency limit :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{(\Delta \epsilon'_o / w)_{lf}}{(\Delta \epsilon'_o / w)_{hf}} \quad (7)$$

$$\langle \mu^2 \rangle / x = \theta v_w \mu_{1h}^2 + (1-\theta) D_c \mu_{1c}^2 \quad (8)$$

where  $\theta$  is the fraction helix content,  $(1-\theta)$  is the fraction random-coil content of the same chain,  $(\Delta \epsilon'_o / w)_{lf}$  and  $(\Delta \epsilon'_o / w)_{hf}$  are the change of the dielectric constant  $\epsilon$  at the low-frequency and high-frequency of the solution with the polymer weight fraction  $w_2$ ,  $\langle \mu^2 \rangle / x$  is the total mean-square dipole moment at the low-frequency and high-frequency of the chain,  $v_w$  is the weight-average number of repeat units in a helical section,  $\mu_{1h}$  is the dipole moment

of a single parallel component (0.7 D),  $D_c$  is the dipole moment ratio within a random-coil sequence (0.6) and  $\mu_{1c}$  is the dipole moment of a single sulfone group ( $\sim 4.5$  D, based on model compounds, e.g. dialkyl sulfones).

These data show that the fraction helix content  $\theta$  and the weight-average number of repeat units in a helical section  $\nu_w$ , in the 1-olefin series increase with increasing length of the alkyl side group. The solubility in the solvent increases with increasing side-group size. For longer side groups, steric forces may produce stereospecificity during polymerization, which would lead to further preference of the helix. This helix is stabilized by short-range electrostatic interactions (between adjacent  $SO_2$  groups), by side-group interference and solvation, and, apparently, by longer range electrostatic interactions between separate turns of the helix. As the helix becomes more important, the  $SO_2$  dipoles become more strongly correlated and the net dipole moment of the molecule grows.

When the short side groups are present on adjacent carbons, the C-C bonds of the backbone favor trans highly, and the net dipole moment is much smaller.

The dependence upon composition  $x$ , of the magnitude of the reduced dipole moment relaxed at low frequencies in the terpolymers is given by

$$R = \frac{(\langle \mu_p^2 \rangle / x)_x}{(\langle \mu_p^2 \rangle / x)_{x=1}} \quad (9)$$

where  $x$  is the mole fraction of 1-olefin units.

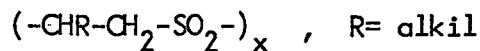
It was found that the magnitude of the dipole relaxed at low frequencies in solutions of the terpolymers of  $SO_2$ , 1-eicosene and cyclohexene increased with increasing the mole fraction of 1-eicosene residues. Our data were in agreement with the previously published results.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çözelti içerisindeki bir makromolekülün dipol momenti, zincir boyunca yerleşmiş olan dipollerin vektöriyel toplamından oluşur. Polar gruplar içeren polimer zincirleri ile seyreltik çözeltilerde yapılan dipol moment ölçümlerinden hesaplanan ve polimer zincirinin yinelenen birimi için dipol moment kareleri ortalamasını gösteren  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değeri ile,  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$  sıcaklık katsayısı, zincirlerin konfigürasyonu üzerinde bilgi sağlar. Bu hesaplamaları yapabilmek için, polimer zincirinin yinelenen birimlerindeki polar grupların zincirin dipolar hareketlerine katkılarının incelenmesi gerekir [1, 2].

Polar gruplar içeren polimer zincirleri seyreltik çözeltilerde başlıca iki tür dielektrik relaksasyon gösterirler. Bunlardan, düşük-frekanslarda ( $10^1$ - $10^6$  Hz) ortaya çıkan dipolar hareketin, ana-zincire paralel olarak bağlanmış dipollerin relaksasyonundan kaynaklandığı varsayılır. Bu dispersiyon bölgesindeki hareketler, molekülün tümüyle dönmesinden ("Global" hareketler) oluşur ve molekül ağırlığına kuvvetli bir bağımlılık gösterir. Ana-zincire dikey dipollerden ortaya çıkan yüksek-frekans ( $10^6$ - $10^{11}$  Hz) relaksasyonu ise, molekül ağırlığına bağımlı olmayıp, molekülün yerel hareketlerinden kaynaklanır [3, 4].

Poli(olefin sülfon)'lar  $SO_2$  grubu nedeni ile, ana-zincire dik dipoller içeren polimerlerdir. Ancak, bazı polisülfon zincirlerinin, örneğin poli(1-hekzen sülfon) ve poli(2-metil penten-1 sülfon)'un radyo-frekans bölgesinde büyük bir dielektrik-kayıp piki gösterdiği ve bu pikin maksimum kayıp-frekansının, dikey dipollü polimerlerden beklenen aksine, molekül ağırlığı ile değiştiği deneysel olarak gözlemiştir [3, 4]. Daha sonraki yıllarda, 2-olefinler veya siklohekzen gibi siklik olefinler ile  $SO_2$ 'den hazırlanan sülfon kopolimerlerinin ise bu tür düşük-frekans relaksasyonu göstermedikleri bulunmuştur [5].



formülü ile gösterilen poli(olefin sülfon) zincirlerinin dipol momenti zincir-boyu doğrultusunda bir bileşen göstermez. Bu nedenle, bazı poli(olefin sülfon)'ların düşük-frekans bölgesinde gösterdiği kuvvetli relaksasyonlar, zincirin yerel olarak aşırı derecede sert olmasına bağlanmıştır.

Polisülfonların sert-zincirlerden oluştuğu varsayımının doğru olmadığı, karbon-13 NMR ölçümleri ile elde edilen relaksasyon sürelerinin incelenmesi ile kanıtlanmıştır. Gerçekten, bütün sülfon-polimerlerinde zincir boyunca,  $^{13}\text{C}$ -nükleer spin relaksasyon süreleri, zincirlerin normal fleksibilite gösterdiğini belirtmektedir [ 6, 8].

Bu çelişkili sonuçlar üzerine poli(olefin sülfon)'ların yüksek-frekans bölgesindeki dielektrik davranışları yeniden sistematik bir biçimde incelemiştir [9]. Bu tür çalışmalar, poli(1-olefin sülfon) polimerlerinde sarmal-yumak bölgeler olduğunu ve olefindeki yan-zincir uzunluğunun dipol moment hesaplarını etkilediğini göstermiştir.

Bu konuda çalışan bir başka araştırma grubu,  $\text{SO}_2$ /siklohekzen/1-hekzen terpolimerlerinin düşük ve yüksek frekanslardaki dielektrik davranışlarını incelediler. Terpolimer içindeki poli(1-olefin sülfon) birimlerinin mol kesri yükseldikçe zincirin sertliğinin arttığı ve düşük-frekanslarda ölçülen ortalama dipol momentin büyüdüğü bu çalışmalar sonunda saptanmıştır [10, 11]. Bu gözlemlere dayanılarak, ana-zincirdeki gauche C-C bağlarının, heliks yapıda olduğu varsayılan sert, polar bölgelerin oluşmasına yol açtığı kabul edilmektedir.

Bu çalışmada poli(siklohekzen sülfon) ve poli(1-hekzen sülfon) un değişik çözücüler içerisindeki (benzen, dioksan, toluen ve karbon-tetraklorür)  $\langle \mu^2 \rangle/x$ ,  $D_x$  ve  $\ln \langle \mu^2 \rangle/dT$  değerleri geniş bir sıcaklık bölgesinde incelendi. Bu polimerler için ortalama dipol moment değerlerinin çözücüye ve sıcaklığa bağımlı olduğu gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneylerle uyuşma halindedir [9, 11].

Öte yandan, 4, 10, 18 karbon-atomlu yan-zincirler ( $\text{R}=(\text{CH}_2)_x\text{H}$ ,  $x=4, 10$  ve  $18$ ) taşıyan poli(1-hekzen sülfon), poli(1-dodesen sülfon) ve poli(1-eikosen sülfon) ile yapılan deneylerde, poli(1-olefin sülfon)'lardaki yan-zincir uzunluğu arttıkça  $\langle \mu^2 \rangle/x$  değerlerinin azaldığı

ve bu değerlerin çözÜcÜye de bağımlı olduğu gözlemlendi.

Ayrıca, SO<sub>2</sub>/siklohekzen/1-eikosen terpolimerlerindeki 1-eikosen: siklohekzen oranının değişmesinin zincirin  $\langle \mu^2 \rangle/x$  değerine nasıl yansıdığı incelendi.

Tüm polisÜlfon çözeltilerinin ve saf çözÜcÜlerin dielektrik sabitleri 2 MHz'lik sabit frekansta alışan WTW DM 01 model bir dipolmetre ile ölçÜldÜ. Bu frekans, kullanılan polimerlerin geniş bir frekans bölgesi boyunca gösterdikleri düşük ve yüksek-frekans piklerinin geçiş noktası dolaylarında yer almaktadır.

## BÖLÜM 2. DIELEKTRİK SABİTİ VE DİPOL MOMENT İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

### 2.1. Dielektrik Sabiti ve Kalıcı Dipol Moment

#### 2.1.1. Dielektrik Sabiti

Dielektrik özelliklerin incelenmesi maddenin yapısının anlaşılmasına önemli bir yaklaşım getirir. İyonlaşmamış maddelerin dielektrik sabiti ve kaybı ile ilgili açıklamalar Debye teorisine [12] dayanır. Ancak dielektrik davranışı betimleyen denklemler hiçbir yapısal modeli referans almaksızın türetilir [13, 14].

Elektronegatifliği farklı olan iki atomdan oluşan nötral bir moleküldeki elektron dağılımı atomların elektron ilgilerine bağlıdır. Moleküldeki negatif ve pozitif yük miktarı,  $\pm q$ , birbirine eşittir. Atomlar arasındaki uzaklık  $r$  ile gösterilirse, dipol moment vektörünün büyüklüğü  $qr$ 'ye eşit olur. Bu vektörün yönü negatif yükten pozitif yüke doğrudur (Şekil 2-1a). Bir molekülde,  $q$  elektronik yükün büyüklüğü mertebesinde ( $10^{-10}$  e.s.u),  $r$ 'de moleküler boyut mertebesinde ( $10^{-8}$  cm) olacağından,  $\mu$  simgesi ile gösterilen dipol momentin büyüklüğü  $10^{-18}$  e.s.u x cm (1 Debye, D) dolaylarında bulunur. Kalıcı dipol momentli olan moleküllere polar moleküller denir. Polar moleküllerde simetri merkezi yoktur. Metan, karbontetraklorür ve benzen gibi simetrik moleküllerde negatif yükün ağırlık merkezi pozitif yükün ağırlık merkezi ile çakışacağından dipol moment sıfıra eşit olur.

Bir maddenin moleküllerinin dipol momentli onun dielektrik sabitini (permittivity) etkiler. Bir molekülün dipol momentli dielektrik sabiti ölçümleri ile belirlenir.

İki paralel levhadan oluşan bir kondansatör düşünelim. Levhalar arasındaki bölgenin boş olduğu durumda levhalara  $V$  potansiyel farkı uygulanırsa, herbirindeki birim alan başına düşen yük miktarı  $+Q$  ve  $-Q$  olsun (Şekil 2-1b), bu durumda, kondansatörün birim alanı

başına kapasitans,

$$C_o = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

denklemleri ile tanımlanır [14].

Şimdi levhaların arasındaki boşluğu polar ve iletken olmayan, izotropik bir madde ile doldurduğumuzu düşünelim. Levhaların yüzeyindeki yüklerden ileri gelen elektrik alan, moleküllerdeki simetriyi bozarak, negatif yükleri bir yöne, pozitif yükleri ise karşı yöne çeker (Şekil 2-1c). Böyle moleküllere polarize olmuş moleküller denir.

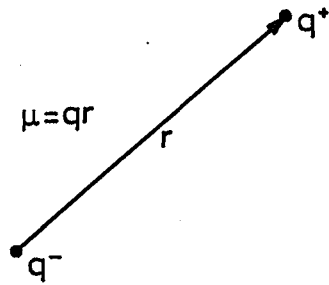
Bu durumda, levhalara komşu yüzeylerde birim alan başına  $+P$  ve  $-P$  yükleri ortaya çıkar. Levhalara uygulanan potansiyel farkı  $V$  ise, birim alan başına düşen yük miktarı  $(Q+P)$  olur. Kapasitans,

$$C = \frac{Q + P}{V} \quad (2.2)$$

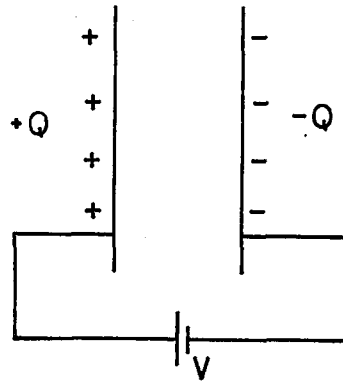
değerine yükselir (Şekil 2-1d). Levhalar arasında konulan maddenin statik dielektrik sabiti,

$$\epsilon = \frac{C}{C_o} = \frac{Q + P}{Q} \quad (2.3)$$

bağıntısından belirlenir. Bu bağıntıdan da görüldüğü gibi, dielektrik sabiti boyutsuzdur. Molekülleri büyük ölçüde polarize olabilen maddenin dielektrik sabiti de büyük olur.

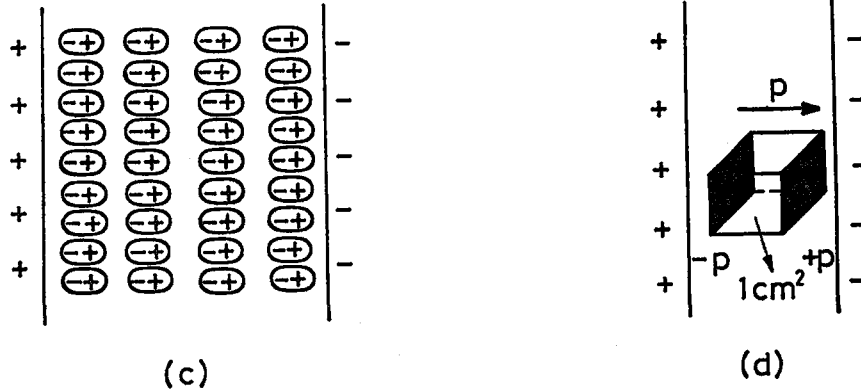


(a)



(b)

Şekil 2-1a,b. Dipol Momentin Tanımı ve Polarizasyon



Şekil 2-1c,d. Dipol Momentin Tanımı ve Polarizasyon

### 2.1.2. Yönlenme ve Distorsiyon Polarizasyonu

Maddeye elektrik alan uygulandığında iki tür polarizasyon ortaya çıkar :

a) Distorsiyon (indüklenmiş) polarizasyonu : atomik ve elektronik polarizasyonların toplamından oluşur. Uygulanan alanın etkisi ile, moleküllerdeki atom çekirdeklerinin birbirine göre yer değiştirmesine atomik polarizasyon, atomdaki elektron bulutunun çekirdeğe göre yer değiştirmesine ise elektronik polarizasyon denir. Elektronik polarizasyon atomik polarizasyona göre çok daha büyüktür.

b) Yönlenme polarizasyonu : kalıcı dipolleri olan molekülleri içeren maddelerde ortaya çıkar. Bir dış elektrik alan uygulanmadığında bu dipoller tüm yönlerde rastgele dağılır. Termal hareketleri nedeni ile yönleri sürekli değişir. Sisteme elektrik alan uygulandığında, dipoller alana paralel olarak yönlenmeye çalışırlar. Polar bir maddenin toplam polarizasyonu, yönlenme ve distorsiyon polarizasyonlarının toplamından oluşur. Bu nedenle polar maddelerin dielektrik sabitleri ( $\epsilon$ ) polar olmayanlara göre daha yüksektir.

Polar maddelerin dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlılığı da polar olmayanlardan farklıdır. Polar olmayan maddelerdeki sıcaklık değişiminin, sadece yoğunluk değişimi ile açıklanabilen küçük bir etkisi vardır. Buna karşın polar maddelerde sıcaklığın yükselmesi



ile yönlenme polarizasyonu düşer. Termal hareketin artışı dipollerin elektrik alan doğrultusundaki yönlenmelerini güçleştirir. Bu nedenle, sıcaklığın yükselmesi polar maddelerin dielektrik sabitini polar olmayanlara göre daha hızlı düşürür.

İzotropik bir maddenin dielektrik sabiti ile, uygulanan E, elektrik alanı ve maddede yaratılan P polarizasyonu arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ile nicel olarak verilebilir :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi P}{\epsilon_0 E} \quad (2.4)$$

Burada,  $\epsilon_0$  boşluğun dielektrik sabitini gösterir. Değeri kullanılan birim sistemine bağlıdır. c.g.s. sisteminde  $1(\text{e.s.c})^2/\text{ergxcm}$ ; m.k.s sisteminde  $8.854 \times 10^{-12}$  farad/m 'dir. Bir kondansatörün levhaları arasındaki dielektrik madde üzerindeki indüklenmiş yüzey yük yoğunluğu olan P, birim hacim başına indüklenmiş elektrik momentdir. Birim hacimde  $N_1$  molekül olduğu ve herbirinin indüklenmiş momentinin m olduğu varsayılırsa,

$$P = N_1 m \quad (2.5)$$

yazılabilir. Ortamdaki bir atom ya da molekül için indüklenmiş moment,

$$m = \alpha_T F \quad (2.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, F, yerel elektrik alan şiddetidir ve genellikle, uygulanan E, elektrik alanından farklıdır.  $\alpha_T$ , moleküllerin toplam polarizabilitesini gösterir.

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (2.7)$$

Burada,  $\alpha_e$  elektronik;  $\alpha_a$ , atomik ve  $\alpha_o$ , yönlenme polarizabilitesidir. (2.5) ve (2.6) bağıntılarının yerine konması ile (2.4) bağıntısı,

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N_1 \alpha_T F}{\epsilon_0 E} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıda verilen Uç tip polarizabilitenin her-biri uygulanan alanın frekansının bir fonksiyonudur.

Polar madde ile doldurulmuş bir kondansatöre alternatif alan uygulandığını düşünelim. Alanın yönü değiştikçe moleküllerin hem distorsiyonu hem de ortalama yönlmesi değişecektir. Maddeyi polarize eden alanın frekansı yeterince düşük olduğunda, tüm polarizasyon tipleri bu alan ile dengeye ulaşabilecek kadar hızlı bir değişim gösterirler. Frekansın yükselmesinden ilk etkilenen yönlme polarizasyonudur. Normal sıcaklıklarda ve küçük moleküllü sıvılarda, kalıcı dipollerin yönlmesinin maddeyi polarize eden alan ile dengeye ulaşabilmesi için gerekli olan zaman  $10^{-10} - 10^{-12}$  s. mertebelerindedir. Frekans yükseldikçe yönlme polarizasyonunun toplam polarizasyona olan katkısı azalır. Polarizabilite  $\alpha \approx \alpha_e + \alpha_o$  değerine düşer. Dipollerin yönlmesi ile uygulanan alanın frekansı arasındaki faz farkı sonucunda maddenin statik dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) düşer.

Maxwell'in elektromanyetik dalgalar kuramına göre, bir maddenin yüksek frekans bölgesindeki dielektrik sabiti, aynı frekansta ölçülmüş kırılma indisinin karesine eşittir ( $\epsilon_\infty = n^2$ ). Bu yüksek frekanslarda elektronik polarizabilite etkilidir. Polar moleküllerde, statik dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) ile  $n_D^2$  arasındaki fark başlıca kalıcı dipol momentden ileri gelir. (2,8) denklemi tekrar incelenirse, bir maddenin dielektrik sabitinin, maddenin kalıcı dipol momentini yardımı ile hesaplanabilmesinde iki sorun olduğu görülür. Bunlardan biri, yukarıda ayrıntılı bir şekilde tanımlanan toplam polarizabiliteye, moleküllerdeki kalıcı dipol momentden ileri gelen, yönlme polarizabilitesinin katkısının ( $\alpha_o$ ) hesaplanması, diğeri ise bir molekül üzerinde etkili olan F yerel alanının, uygulanan E dış alanı cinsinden hesaplanmasıdır. Bu sorunlar ilk kez Debye [12] tarafından çözümlenmiştir.

### 2.1.3. Clausius-Mosotti Yöntemi

Kondansatörün paralel levhalarının V potansiyel farkı ile yüklendiğini ve arasına bir dielektrik madde konulduğunu düşünelim. Birtek molekül üzerine etki eden alan şiddeti F, küçük bir küre ile çevrelenmiş olan ortamdaki birim yük varsayımı ile incelenebilir. Bu küre moleküler boyutlara kıyasla büyük, fakat levhalar arasındaki

uzaklığa kıyasla küçüktür. Bu birim yük üzerine etki eden kuvvet,  $F$ , üç bileşene ayrılabilir :

$$F = F_1 + F_2 + F_3 \quad (2.9)$$

$F_1$ , levhalar üzerindeki yüzey yüklerinin yoğunluğundan ileri gelen kuvveti gösterir [14, 15]:

$$F_1 = 4\pi Q \quad (2.10)$$

$F_2$ , küçük kürenin dışındaki maddenin polarizasyonundan doğar :

$$F_2 = -4\pi P + \frac{4\pi}{3} P \quad (2.11)$$

$F_3$  alanını hesaplayabilmek için moleküllerin uzaydaki dağılımını bilmek gerekir. İdeal gaz molekülleri için  $F_3=0$  varsayılır. Bu durumda,

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (2.12)$$

yazılabilir. Birim hacim başına elektrik momenti,  $P$ , için (2.5) ve (2.6) denklemlerinden,

$$P = N_1 m = N_1 \alpha_T F = N_1 \alpha_T \left( E + \frac{4\pi}{3} P \right) \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir.  $P$ 'nin (2.4) denkleminde bulunan değerinden yararlanarak,

$$\frac{(\epsilon-1)}{(\epsilon+2)} = \frac{4\pi N_1}{3} \alpha_T \quad (2.14)$$

bağıntısı elde edilir. Saf bir madde de  $N_1 = N_0/M$  olduğundan, Clausius-Mosotti denklemi olarak bilinen,

$$\frac{(\epsilon-1)}{(\epsilon+2)} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_T \equiv P_M \quad (2.15)$$

bağıntısı bulunur. Burada,  $N$ , Avagadro sayısını;  $\rho$ , yoğunluğu;  $M$ , molekül ağırlığını göstermektedir. Denklemdaki  $\epsilon$  boyutsuz,  $M/\rho$  ise molar hacmi gösterdiğinden, molar polarizasyon,  $P_M$ , ile toplam polarizabilite,  $\alpha_T$ 'nin boyutları hacim boyutlarında olur.

#### 2.1.4. Debye Yöntemi

Kalıcı dipol momenti olmayan moleküller sadece distorsiyon polarizasyonu gösterirler. Bu tür moleküllerin toplam polarizabilitesi  $\alpha_d$  ile simgelenir. Polar moleküllerin kalıcı dipol momenti  $\mu$  ile gösterilirse, bu momentin alan doğrultusundaki bileşeni  $\mu \cos\theta$  olur.  $\theta$ , uygulanan alan doğrultusu ile dipol vektörü arasındaki açıyı gösterir.  $F$  yerel alan şiddeti altındaki bu dipole uygulanan potansiyel enerji  $V = -F\mu \cos\theta$  olur. Potansiyel enerjinin bu değeri  $kT$  termal enerjisine kıyasla küçüktür. Boltzmann dağılımının kullanılmasıyla, alan doğrultusundaki ortalama kalıcı dipol moment bileşeni,

$$\begin{aligned} \langle m_\mu \rangle &= [\mu \cos\theta e^{-V/kT}] = [\mu \cos\theta e^{F\mu \cos\theta/kT}]_{\text{ort.}} \\ &= \mu [\cos\theta (1 + \frac{F\mu \cos\theta}{kT})]_{\text{ort.}} \end{aligned} \quad (2.16).$$

olarak bulunur. Burada, dipol momentin uzaydaki tüm yönlerinin ortalaması alınır.  $\cos\theta$ 'nin ortalaması sıfırdır. Karesinin ortalaması ise  $1/3$  olur. Kalıcı dipol momentin ortalaması için,

$$\langle m_\mu \rangle = \frac{\mu^2}{3kT} F \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir [16]. Molar polarizasyon,

$$P_M = \frac{(\epsilon-1)}{(\epsilon+2)} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N (\alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT}) = P_d + P_\mu \quad (2.18)$$

denklemden hesaplanır. Bu denklem Debye tarafından verilmiştir [12]. Gazlardaki kalıcı dipol momentin hesaplanabilmesi için kullanılan bu denklemdaki  $P_d$  ve  $P_\mu$ , distorsiyon ve yönlenme polarizasyonlarının toplam polarizasyona olan katkılarını gösterir.

### 2.1.5. Çözeltilerdeki Kalıcı Dipol Momentlerin Belirlenmesi

Sıvılardaki moleküller arası etkileşme gazlardakinden çok daha önemlidir. Bu etkileşmeyi minimuma indirmek için moleküllerdeki kalıcı dipoller polar olmayan çözücülerle birbirinden ayrılır. Polar moleküllerin polar olmayan çözücülerdeki seyreltik çözeltilerinin molar polarizasyonları Debye denkleminin aşağıdaki ifadesinden hesaplanabilir [16]:

$$P_M = P_{1M} X_1 + P_{2M} X_2 = \frac{(\epsilon-1)}{(\epsilon+2)} \cdot \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho} \quad (2.19)$$

Burada, X'ler mol kesirlerini; M'ler molekül ağırlıklarını;  $P_M$ ,  $\rho$  ve  $\epsilon$ , çözeltiliye ait molar polarizasyonu, yoğunluğu ve statik dielektrik sabitini gösterir. 1 ve 2 alt rakamları da  $\circ$  simgenin çözücüye ve çözünen maddeye ait olduğunu belirtir. Değişik konsantrasyonlardaki seyreltik çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerin belli bir sıcaklıktaki  $\epsilon$  ve  $\rho$  değerleri ölçülür. Sonuçların (2.19) denkleminde yerine koptması ile çözeltilerin  $\circ$  sıcaklıktaki molar polarizasyonları bulunur. Çözücünün molar polarizasyonu,

$$P_{1M} = \frac{(\epsilon_1-1)}{(\epsilon_1+2)} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} \quad (2.20)$$

bağıntısından elde edilir. Çözünen maddeye ait molar polarizasyon ise (2.19) eşitliğinden,

$$P_{2M} = \frac{1}{X_2} (P_M - P_{1M} X_1) \quad (2.21)$$

olarak yazılabilir. Çözeltilere ve çözücüye ait molar polarizasyon değerlerinin bu eşitlikte yerine koptması ile, çözünen maddenin çeşitli konsantrasyonlardaki molar polarizasyonları bulunur. Bu bağıntıdan hesaplanan  $P_{2M}$  değerlerinin  $X_2$  ile değiştiği,  $X_2$ 'nin azalması ile arttığı gözlenir. Bu etki, çözünen maddenin molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşmesinden doğar. Bu durumda  $P_{2M}$  ile  $X_2$  arasında çizilen doğrunun sonsuz seyreltikliğe ekstrapolasyonu ( $X_2=0$ ) yapılarak

bulunan değer ( $P_{2M}^o$ ), çözünen maddenin molar polarizasyonu olarak kabul edilir.

Bir maddenin molar polarizasyonu,  $P_o$  yönleme ve  $P_d$  distorsiyon polarizasyonlarının toplamıdır. Distorsiyon polarizasyonunun hesaplanması ile o maddenin yönlenme polarizasyonu bulunabilir. Distorsiyon polarizasyonu Lorentz-Lorentz bağıntısından hesaplanır :

$$P_d = R_M = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2} \quad (2.22)$$

Burada,  $R_M$ , molar kırılmayı;  $n_2$ , sodyumun D çizgisinde ölçölmüş kırılma indisini ve  $\rho_2$ , çözünen maddenin yoğunluğunu gösterir.

Çözünen maddenin sonsuz seyreltiklikteki yönlenme polarizasyonu için,

$$P_{2\mu}^o = P_{2\mu}^o - R_M = \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \quad (2.23)$$

eşitliği yazılabilir. Fiziksel sabitlerin sayısal değerleri yerine konduğunda,

$$\mu = 0.0128(P_{2\mu}^o T)^{1/2} \times 10^{-18} \text{ e.s.u x cm} \quad (2.24)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitlik yardımı ile çözünen maddenin dipol momenti Debye(D) olarak hesaplanır.

### Hedstrand Yöntemi

Seyreltik çözeltilerin dielektrik sabitleri ve yoğunlukları çözünen maddenin mol kesrine doğrusal olarak bağlıdır :

$$\epsilon = \epsilon_1 + aX_2 \quad (2.25)$$

$$\rho = \rho_1 + bX_2 \quad (2.26)$$

(2.20), (2.25) ve (2.26) bağıntıları (2.19) denkleminde yerine konursa,

$$P_{2\mu}^o = \frac{3M_1 a}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} + \frac{(\epsilon_1 - 1)}{(\epsilon_1 + 2) \rho_1} \left( M_2 - \frac{M_1 b}{\rho_1} \right) \quad (2.27)$$

limit ifadesi elde edilir [17]. Bu bağıntıdaki  $a$ ,  $b$ ,  $\epsilon_1$ , ve  $\rho_1$  değerleri, çözeltilerin dielektrik sabitleri ve yoğunlukları ile mol kesirleri arasında çizilen doğruların eğimlerinden ve kesim noktalarından hesaplanır.

#### Halverstadt-Kumler Yöntemi

Bu yöntemde ise mol kesri yerine ağırlık kesri ( $w_2$ ) ve yoğunluk yerine spesifik hacim ( $v$ ) kullanılmaktadır:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2 \quad (2.28)$$

$$v = v_1 + \beta w_2 \quad (2.29)$$

Burada,  $\alpha$  ve  $\beta$ , çözeltilerin  $\epsilon$  ve  $v$  değerlerini  $w_2$  değerlerine karşı grafiğe geçirerek elde edilen doğruların eğimlerini;  $\epsilon_1$  ve  $v_1$ 'de bu doğruların kesim noktalarını gösterir. Halverstadt ve Kumler bu ilişkilerden, seyreltik çözeltideki çözünen madde polarizasyonu için aşağıdaki denklemi türetmişlerdir [18]:

$$P_{2\mu}^o = \frac{3\alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 (v_1 + \beta) \frac{(\epsilon_1 - 1)}{(\epsilon_1 + 2)} \quad (2.30)$$

#### Guggenheim-Smith Yöntemi

Halverstadt-Kumler yönteminin uygulamasında çıkan en büyük güçlük çözeltilerin yoğunluklarının doğru olarak ölçülebilmesidir. Guggenheim, çözelti yoğunluklarının yerine kırılma indislerinin kullanılabileceğini göstermiştir [19]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} (X_1 M_1 + X_2 M_2) v = P_{e1} X_1 + P_{e2} X_2 \quad (2.31)$$

Bu bağıntı ile, (2.19) denkleminin yeniden düzenlenmiş şekli olan,

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} [(1-X_2)M_1 + X_2M_2] = P_1(1-X_2) + P_2X_2 \quad (2.32)$$

bağıntısının birleştirilmesi ile aşağıdaki eşitlik elde edilebilir:

$$(P_1 - P_{e1})c_1 + (P_2 - P_{e2})c_2 = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{3(\epsilon-n^2)}{(\epsilon+2)(n^2+2)} \quad (2.33)$$

(2.33) bağıntısındaki konsantrasyonlar mol/ml olarak tanımlanır:

$$c_2 = \frac{X_2}{v(X_1M_1 + X_2M_2)} \quad (2.34)$$

(2.33) bağıntısındaki her iki bileşene de (2.18) bağıntısının uygulanması ve çözücü moleküllerinin kalıcı dipol momentinin olmadığına dikkate alınması ile,

$$\frac{3(\epsilon-n^2)}{(\epsilon+2)(n^2+2)} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} c_2 + [P_{a1}c_1 + P_{a2}c_2] \quad (2.35)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntılardaki  $P_e$  ve  $P_a$  simgeleri, elektronik ve atomik polarizasyonları;  $\epsilon$ ,  $n^2$  ve  $v$  çözeltilerin statik dielektrik sabitlerini, kırılma indislerinin karelerini ve spesifik hacimlerini; 1 ve 2 alt rakamları da o simgenin çözücüye ve çözünen maddeye ait olduğunu gösterir.

Smith, seyreltik çözeltilerin yoğunluğunun çözücünün yoğunluğuna eşit olduğunu varsayarak, Guggenheim eşitliğindeki  $c_2$  konsantrasyonunu,

$$c_2 = \frac{w_2 \rho_1}{M_2} \quad (2.36)$$

olarak almış ve çözünen maddenin molekülleri arasında hiçbir etkileşmenin olmadığı  $w_2 \rightarrow 0$  limit durumunda (2.35) bağıntısının,



$$\left[ \frac{3}{(\epsilon_1+2)^2} \lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{d\epsilon}{dw_2} - \frac{3}{(n_1^2+2)^2} \lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{dn^2}{dw_2} \right] \frac{M_2}{\rho_1} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \quad (2.37)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermiştir [20, 21].

Bu çalışmadaki hesaplamalarda ise (2.37) bağıntısının yeniden düzenlenmiş şekli kullanıldı:

$$\mu^2 = \frac{27kT M_2}{4\pi N \rho_1} \left[ \frac{\frac{d\epsilon}{dw_2}}{(\epsilon_1+2)^2} - \frac{\frac{dn^2}{dw_2}}{(n_1^2+2)^2} \right] \quad (2.38)$$

Burada,  $w_2$  çözünen maddenin çözeltideki ağırlık kesrini;  $\epsilon_1$ , çözücünün dielektrik sabitini;  $\rho_1$ , çözücünün yoğunluğunu;  $M_2$ , çözünen maddenin molekül ağırlığını;  $(d\epsilon/dw_2)$  seyreltik çözeltilerin dielektrik sabitlerinin,  $w_2$  ağırlık kesri ile değişmesini;  $(dn^2/dw_2)$  ise seyreltik çözeltilerin kırılma indislerinin karelerinin,  $w_2$  ağırlık kesri ile değişimini gösterir.

## 2.2. Optik Dielektrik Sabiti ve Moleküler Yapı

### 2.2.1. Dielektrik Dispersiyon

Dispersiyonun gözleendiği frekans bölgesinde ilginç dielektriksel özellikler ortaya çıkar. Bu dielektriksel özelliklerin en önemli kısmı, maddedeki moleküllerin düzenine ve iç yapısına dayanan yönlenme polarizasyonundan kaynaklanır. Yönlenme polarizasyonu, maddeyi polarize eden alan ile dengeye ulaşabilecek kadar hızlı bir değişim göstermediğinden, frekansın yükselmesi ile dielektrik sabiti (permittivity) düşer. Dengeye ulaşmada gözlenen bu gecikmeye dispersiyon (polimerler için relaksasyon olarak tanımlanır) denir. Bu gecikme sonucunda polarizasyon ile maddeye uygulanan alan arasında bir faz kayması ortaya çıkar. Dielektrik maddede enerji absorpsiyonu ile sonuçlanan bu durum Debye tarafından dielektrik kayıp (loss) olarak tanımlanmıştır [14, 15].

Dielektrik maddeye dışarıdan uygulanan E, elektrik alanı kaldırıldığında,  $P_d$  ile simgelenen distorsiyon polarizasyonu sıfır olur.

$P_0$  ile simgelenen yönlenme polarizasyonu ise üstel olarak azalır.

$$P_0 = C_{\text{exp}} (-t/\tau) \quad (2.39)$$

Bu polarizasyonun başlangıç değerinin  $1/e$ 'sine azaldığı zaman ( $t=\tau$ ) relaksasyon zamanı olarak tanımlanır.  $\tau$ 'nin boyutu zaman boyutudur. Relaksasyon zamanı sıcaklığa bağlıdır.

### 2.2.2. Dielektrik Sabiti ve Kayıp

Kompleks düzlemdeki dielektrik sabiti aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\epsilon^* = \epsilon_0 (\epsilon' - j\epsilon'') \quad (2.40)$$

Burada,  $\epsilon_0$  boşluğun dielektrik sabitini;  $\epsilon'$ , dielektrik maddenin kondansatörde ölçülen bağıl dielektrik sabitini;  $\epsilon''$ , bu maddenin dielektrik kaybını gösterir. Dielektrik kaybın bağıl dielektrik sabitine oranı kayıp faktörü olarak tanımlanır:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.41)$$

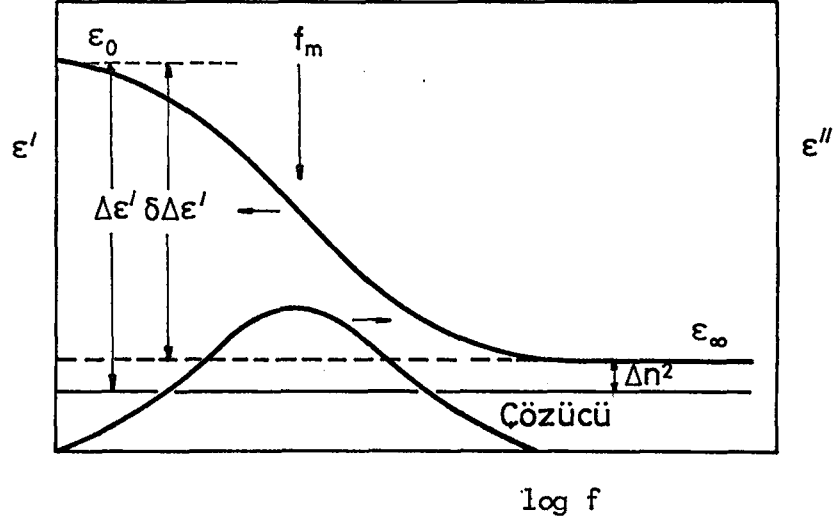
$\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  ölçülebilen gerçek büyüklükler olup aşağıdaki Debye denklemleri ile ifade edilebilirler [12]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} = n^2 + \frac{\epsilon - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.42)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau = \frac{\epsilon - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (2.43)$$

Burada,  $n$  kırılma indisini;  $\epsilon$ , statik dielektrik sabitini;  $\epsilon_{\infty}$ , yüksek frekanstaki limit dielektrik sabitini;  $\omega$ , açısal frekansı ( $\omega=2\pi f$ );  $\tau$ , relaksasyon zamanını belirtir.

Aşağıdaki şekil  $\epsilon''$  ve  $\epsilon'$ 'nin frekans ile değişimini gösterir:



Şekil 2-2.  $\epsilon''$  ve  $\epsilon'$  nün frekans ile değişimi

Frekans logaritmik ölçekte gösterilir. Dielektrik dispersiyon geniş bir frekans bölgesine yayılır.

Şekil 2-2 den görüldüğü gibi,  $\omega\tau=1$  için dielektrik kayıp maksimum değerine ulaşır.  $\omega=1/\tau$  eşitliğinin (2.42) ve (2.43) denklemlerine yerleştirilmesi ile,

$$\epsilon''_{\max} = \frac{\epsilon - n^2}{2} \quad (2.44)$$

$$\epsilon'_{\max} = \frac{\epsilon + n^2}{2} \quad (2.45)$$

bağıntıları elde edilir [14, 15].

Dielektrik kaybın maksimum olduğu açısal frekans değeri,

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \quad (2.46)$$

denklemleri ile verilir. Deneysel verileri incelemek için  $\omega_m$  yerine,

$$f_m = \frac{\omega_m}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.47)$$

bağıntısının kullanılması daha uygundur. Debye eşitliğinin geçerli olduğu sistemlerde bir tek dielektrik dispersiyon bölgesi görülür (Şekil 2-2). Şekildeki  $\Delta\epsilon'$ , çözeltilin statik dielektrik sabiti ile çözücünün dielektrik sabiti arasındaki farkı gösterir ( $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\text{çözelti}} - \epsilon'_{\text{çözücü}}$ ).  $\delta\Delta\epsilon'$  ise,  $\delta\Delta\epsilon' = \epsilon' - \epsilon_{\infty}$  eşitliği ile gösterilir.  $\delta\Delta\epsilon'$  nün büyüklüğü çözünen maddenin yönelme polarizasyonu ile ilişkilidir[22].

Frekansın yeterince düşük olduğu ölçümlerde  $\Delta\epsilon'$  tüm polarizasyon mekanizmalarını içerir. Elektronik ve atomik polarizasyonları belirlemek için ise, yüksek frekans ölçümleri yapılır. Elektronik polarizasyon, Na(D) çizgisinde yapılan kırılma indisi ölçümleri ile belirlenir. Elektronik polarizasyonun  $\Delta\epsilon'$  ye olan katkısı  $\Delta n^2 = n^2_{\text{çözelti}} - n^2_{\text{çözücü}}$  eşitliği ile verilir. Atomik polarizasyon ise çok küçük olduğu için ( $\Delta n^2$ 'nin 10-15 %'i) ihmal edilebilir.

## BÖLÜM 3. POLİMERİK MADDELERİN DİELEKTRİKSEL DAVRANIŞLARI

### 3.1. Polimerlerin Çözeltideki Etkin Dipol Momentleri ve Konformasyonları

Bir makromolekülün çözeltideki dipol momentini, zincir boyunca yerleşmiş dipollerin vektöriyel toplamından oluşur. Makromolekülün dipol momentinin karesinin ortalaması olarak hesaplanan  $\langle \mu^2 \rangle$ , zincirin vektörel bir parametresidir [1, 2]. Konfigürasyon analizinin ve özellikle de "dönme izomerleri modeli" nin (rotational isomeric state model) kullanılması ile kuramsal olarak hesaplanır.

Polimerlerin konfigürasyonları üzerinde bilgi edinebilmek için, dielektrik sabiti ölçümleri dışında, viskozite ve ışık saçılması deneyleri de yapılmaktadır.

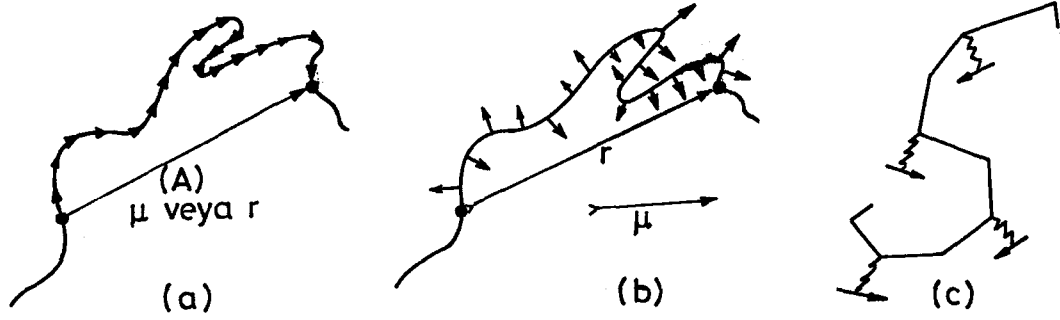
Zincirdeki bağların dönmesi sonucunda ortaya çıkan yapısal ve enerjik faktörlerin kullanılması ile kuramsal olarak hesaplanan vektörel büyüklüklerin ( $\langle \mu^2 \rangle$ ,  $\langle s^2 \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle$ ) deneysel sonuçlarla karşılaştırılması, çeşitli polimerlerin yapısını açıklamaya yarayan bilgiler sağlayabilir.

Bu hesaplamaları yapabilmek için, polimer zincirinin yinelenen birimlerindeki polar grupların zincirin dipolar hareketlerine katkılarının incelenmesi gerekir. Bu polar gruplar zincir boyunca geometrik olarak üç türlü düzenlenebilirler (Şekil 3-1) :

- a) Ana zincire paralel dipoller içeren moleküller,
- b) Ana zincire dikey dipoller,
- c) Yan zincire esnek bağlarla bağlanmış dipoller,

Zincire paralel dipoller içeren polar polimerlerde (Şekil 3-1a), zincir boyutlarındaki değişme dipol moment değerine doğrudan yansır. Bu tür zincirlerde dışlanmış hacim etkisi (excluded volume effect) gibi uzun mesafeli etkileşimler önem kazanır. Bu nedenle, theta

koşulları dışında yapılan deneylerde gözlenen  $\langle \mu^2 \rangle$  değerleri molekül ağırlığının fonksiyonudur [1, 2].



Şekil 3-1. Makromoleküldeki polar grupların zincir boyunca geometrik düzenlenmelerinin şematik olarak gösterilişi

Ana zincire dik dipoller içeren polimerlerin (Şekil 3-1b), geniş bir bölge kapsamı veya büzülmesi ile dipol moment karesinin ortalama değerinin ( $\langle \mu^2 \rangle$ ) değişmediği ileri sürülmüştür. Bir başka deyişle, ana zincire dik dipoller içeren polimer zincirlerinde, uzun mesafe dipol-dipol etkileşmesinin bulunmadığı, yani, gerek aynı zincir üzerindeki birimlerin gerekse ayrı zincirler üzerindeki birimlerin birbirleri ile etkileşmeyecekleri varsayılmaktadır. Bu kurama dayanılarak, ana zincire dik dipoller içeren polimerlerde deneysel olarak bulunan dipol moment değerlerinin sadece yakın mesafe dipol-dipol etkileşmesi ile çözücü-dipol etkileşmesini yansıtacağı ileri sürülmektedir.

Dipollerin yan zincirlere, iç dönmeye izin veren bir veya daha fazla bağla bağlandığı durumda ise polar grubun hareketi ana zincirin hareketini izlemez (Şekil 3-1c).

Yukarıda sözü edilen dipol türlerini içeren polimerlere "dörme izomerleri modeli" nin (RIS) uygulanması ile, polimer zincirinin dipol moment, uç-son uzaklığı ve jirasyon yarıçapı gibi konfigürasyona bağlı niteliklerinin karelerinin ortalamaları kuramsal olarak hesaplanır. Bu modele dayanılarak, dipol moment oranı,

$$D_x = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{x \mu_0} \quad (3.1)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada,  $\langle \mu^2 \rangle$  zincirin dipol momentinin kareleri ortalamasını;  $x$ , polimerizasyon derecesini;  $\mu_0$ , yinelenen birimin dipol momentini gösterir. Dipol moment oranı, yeterince büyük zincirler için makromolekülün karakteristik bir niceliğidir.

### 3.2. Polimerlerin Çözeltilerdeki Dielektrik Relaksasyonu

Bir makromoleküldeki polar grupların dipolar hareketleri sonucunda iki tür relaksasyon davranışı gözlenir. Sert polimer zincirleri sadece rotasyonel-diffüzyon hareketi gösterirler. Bu hareket, molekül konformasyonunun tümüyle değişmesinden kaynaklanır. Çınak polimerlerde ise hem rotasyonel-diffüzyon hareketi hem de yerel hareket gözlenir.

Stockmayer, polimer çözeltilerinin dielektrik relaksasyon davranışlarını incelemek için Rouse ve Zimm'in boncuk-yay (bead-spring) modelini temel almıştır [1, 23, 24]. Paralel dipollerin relaksasyonu molekülün yaptığı global hareketler ile ilişkilidir. Bu hareketin maksimum kayıp frekansı (Şekil 2-2,  $f_m$ ) molekül ağırlığına bağlıdır. Relaksasyon süresi molekül ağırlığına,

$$\tau = 1.21 M[\eta]\eta_0 / RT \quad (3.2)$$

eşitliği ile bağlıdır. Bu denklemden,  $M$  polimerin molekül ağırlığını;  $[\eta]$ , intrinsik viskoziteyi;  $\eta_0$ , çözücünün viskozitesini;  $T$ , mutlak sıcaklığı gösterir.

Dikey dipoller içeren polimer zincirlerinde gözlenen yerel hareketler Rouse ve Zimm'in boncuk-yay modeli ile betimlenemez. Bueche, yerel hareketin maksimum kayıp frekansının ( $f_m = 1/2\pi\tau$ ) molekül ağırlığına bağlı olmadığını göstermiştir [25]. Değişik molekül ağırlıklı poli(p-klorostiren) ve poli(etilen oksid)'in benzendeki seyreltik çözeltileri ile yapılan deneylerde Bueche'nin varsayımını desteklemiştir [1].

Yinelenen biriminde hem dikey hem de paralel dipol moment bileşeni içeren polimerler ise birden fazla dielektrik relaksasyon gösterirler. Yerel hareketler, paralel dipollerin relaksasyonu ile oluşan global hareketlere göre daha yüksek frekanslarda gözlenirler. Poli (propilen oksid) ile poli( $\epsilon$ -kaprolakton) her iki dielektrik hareketi de gösteren polimerlere örnek olarak verilebilir [26, 27, 28].

### 3.3. Katı Amorf Polimerlerin $\alpha$ -, $\beta$ - ve $\gamma$ - Relaksasyonları

Katı amorf polimerler monomer moleküllerinden daha düşük frekanslarda dispersiyon gösterirler. Genellikle iki veya daha fazla dispersiyon bölgesi gözlenir. En düşük frekanstan başlayarak sırası ile  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - relaksasyonları bilinmektedir.

En düşük frekanslı dispersiyon olan  $\alpha$ -, camı geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ) ölçülemeyecek kadar yavaşlar.  $\alpha$ - relaksasyonu, polimer zincirinin bir yerel konformasyondan, aradaki enerji engelini aşarak, diğerine geçmesine bağlıdır.  $\beta$ - relaksasyonu ise daha hızlıdır. Yan grupların titreşim hareketlerine veya molekül içi dönme hareketlerine bağlı olduğu düşünülür. Bu tür relaksasyon, genellikle camı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) altındaki sıcaklıklarda yapılan deneyler ile incelenmiştir [2, 14, 22].

Sıcaklık yükseltildiğinde,  $\alpha$ - ve  $\beta$ - relaksasyonlarına ait kayıp pikleri,  $\alpha\beta$ - relaksasyonu diye adlandırılan tek bir dispersiyon bölgesi gösterir. Ana zincire esnek bağlı polar yan gruplar taşıyan polimer zincirinin  $\beta$ -relaksasyonu göstermesi doğaldır. Fakat dipolleri ana zincire dikey olarak bağlanmış olan polimerlerde de  $\beta$ -relaksasyonu gözlemiştir.

$\gamma$ - relaksasyonu,  $\alpha$ - ve  $\beta$ - relaksasyonlarından daha yüksek frekanslarda ve düşük sıcaklıklarda gözlenir. Polimerlerdeki yan zincirlere esnek bağlarla bağlanmış dipollerin hareketi sonucunda oluşur.

### 3.4. Poli(Olefin Sülfon)'ların Dinamik Özellikleri

Poli(olefin sülfon)'lar, kükürtdioksit ile olefinlerin serbest radikal polimerizasyonu ile oluşan alternatif kopolimerlerdir. Olefin



monomeri çeşitli hidrokarbon yan grupları içerebilir. Polisülfonlar yan grupların bağlanma durumuna göre üç gruba ayrılabilirler: (I) Yinelenen birim başına bir tek yan grup, R, içerenler,  $(-SO_2CHRCH_2-)_x$ ; (II) aynı karbon atomu üzerinde iki yan grup içerenler,  $(SO_2CR_1R_2CH_2-)$ ; (III) Olefindeki iki karbonun herbirinde bir yan grup içerenler,  $(-SO_2CHR_1CHR_2-)_x$  [29]. Ana zincirdeki 2C-atumlu olefin ile sülfon grubunun ard arda düzeni, bu polimerlerin gösterdikleri dinamik davranışın kaynağı olan en önemli özelliktir [10].

I. ve II. grupta yer alan polisülfonlar radyo frekans bölgesinde ( $10^3-10^6$  Hz) dielektriksel olarak aktiftirler. Relaksasyon zamanları molekül ağırlığına bağlıdır. Bu polimerler yüksek frekans bölgesinde de ( $\geq 10^7$  Hz) relaksasyon gösterirler. Bu bölgedeki relaksasyonlar düşük frekans bölgesine göre daha zayıftır. Yüksek-frekans relaksasyonları molekülün bölgesel düzenindeki değişimlerden ("local" hareketler), düşük-frekans relaksasyonları ise molekül konformasyonunun tümüyle değişmesinden ("Global" hareketler) kaynaklanır. III. grupta yer alan polisülfonlar ise sadece yüksek-frekans bölgesinde relaksasyon gösterirler. Bu bölgedeki hareketin relaksasyon zamanı molekül ağırlığına bağlı değildir.

Polisülfonların,  $SO_2$  grubunun dipol momentini zincire dik olduğu halde, düşük-frekans relaksasyonu göstermesi ayrıntılı incelemelere yol açtı. Bu durum heliks düzeninin bulunması ile açıklanmaya çalışıldı.

## BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1. Kullanılan Maddeler

#### 4.1.1. Benzen

Dipol moment ölçümlerinde kullanılan benzen Delta A.Ş. ürünü idi. Kullanılmadan kısa bir süre önce fraksiyonlu kolonda iki kez damıtıldı. 80°C'de geçen ürün alındı. Damıtma sırasında kolon, içinde kurutucu ve CO<sub>2</sub> tutucu olarak CaCl<sub>2</sub>-CaO karışımı bulunan bir cam boru ile havaya açık, ürünün alındığı balon ise kapalı tutuldu. Ürün, koyu renkli bir şişede ve moleküler kurutucu üzerinde bekletildi.

#### 4.1.2. 1,4-Dioksan

1,4-Dioksan(safılığı % 99'dan iyi)Fluka A.G. ürünü idi. Metalik Na ile ~48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kullanılmadan hemen önce fraksiyonlu kolonda damıtıldı. 99.5-100°C'de geçen ürün alındı.

Viskozite ölçümlerinde kullanılan Fluka A.G. ürünü dioksan ise ayrıca damıtılmadan kullanıldı.

#### 4.1.3. Toluen

Fluka A.G. ürünü olan toluenin safılığı da % 99'dan büyük idi. Metalik Na üzerinden, fraksiyonlu kolonda damıtıldı. 109-110°C arasında geçen ürün alındı. Ürün moleküler kurutucu üzerinde kurutuldu.

#### 4.1.4. Karbontetraklorür

Delta A.Ş. ürünü olan CCl<sub>4</sub> fraksiyonlu kolonda iki kez damıtıldı ve 76°C'de geçen ürün alındı. Damıtma sırasında yukarıda belirtilen önlemler alındı ve ürün moleküler kurutucu üzerinde bekletildi.

#### 4.1.5. Siklohekzen

Fluka A.G. ürünü olan monomer, beş kez % 5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanarak önleyicisi uzaklaştırıldı. Daha sonra beş kez, kendi hacmi kadar destile su ile, ayırma hunisinde yıkandı ve susuz  $\text{CaCl}_2$  üzerinde, buzdolabında bekletilerek suyu alındı [30]. Monomer vakumda ( $\sim 18^\circ\text{C}$  ve 54 mm Hg) damıtıldı.

#### 4.1.6. 1-Hekzen

Merck A.G. ürünü olan monomerin ön temizleme işlemi ve damıtılma koşulları, siklohekzen için izlenenin aynıdır.

#### 4.1.7. Tersiyer Butil Hidroperoksit (t-BHP)

Fluka A.G. ürünü olup, damıtma ile % 70 den % 93.3 saflığa çıkarıldı. Damıtma koşulları 20 mm Hg basıncı ve  $40^\circ\text{C}$ , damıtma ürünü orta fraksiyon idi [30]. Susuz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulmuş olarak kullanıldı.

#### 4.1.8. Metanol

Piyasadan alınmış çeşitli marka ürünlerden damıtıldı.  $64^\circ\text{C}$ - $65^\circ\text{C}$  arasında geçen ürün polimerlerin çöktürülmesi için kullanıldı.

#### 4.1.9. Aseton

Viskozite ölçümlerinde kullanılan aseton Delta A.Ş. ürünü idi. Saflaştırılmadan kullanıldı.

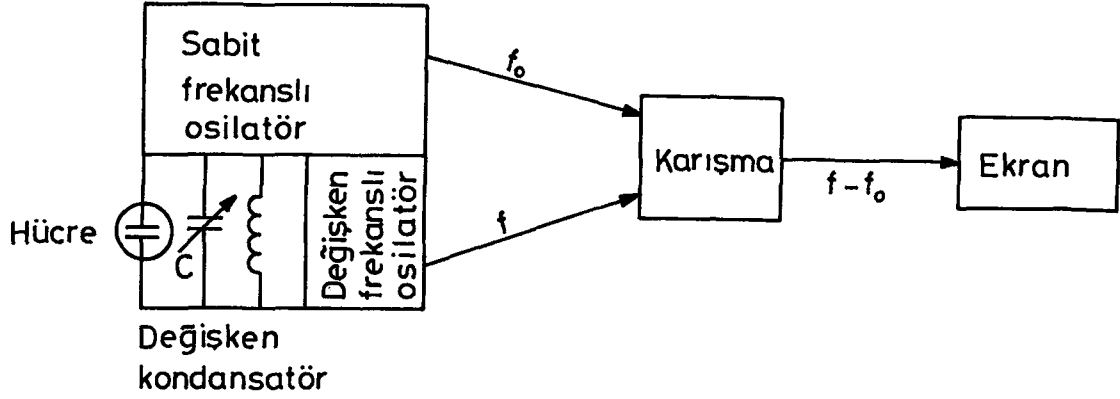
### 4.2. Kullanılan Aletler

#### 4.2.1. Dipolmetre

Çözeltilerin ve saf çözücülerin dielektrik sabitleri WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, G.m.b.H.) DM 01-tipi dipolmetre ile ölçüldü. Alet, 2 MHz'lik sabit frekansta çalışmaktadır [31].

"Heterodyne-beat" yöntemi ile çalışan dipolmetre, Şekil 4-1'de

görüldüğü gibi, sabit  $f_0$  frekanslı bir referans osilatör devresi, değişken  $f$  frekanslı bir değişken osilatör devresi, bu frekansların karıştığı bir karışma (mixer) bölümü ve frekanslar arasındaki farkın  $|f - f_0|$ , ekranda izlenebildiği bir katod ışınları tüpünden oluşmuştur [14, 16].



Şekil 4-1. "Heterodyne-beat" yöntemi ile çalışan bir aletin şeması

Değişken frekanslı osilatör devresinde, içine dielektrik sabiti ölçülecek maddenin doldurulduğu hücre ve kapasitesi değiştirilebilen bir hassas kondansatör bulunmaktadır. Bu osilatör devresinin frekansı,

$$f = \frac{1}{2\pi(LC)^{1/2}} \quad (4.1)$$

bağıntısı ile gösterilebilir. Burada, L ve C sırası ile değişken osilatör devresinin indüktansını ve kapasitansını göstermektedir.

Eğer  $f$  frekansı  $f_0$  frekansından farklı ise katod ışınları tüpünün ekranında Lissajous şekilleri denilen şekiller oluşur. Değişken osilatör devresindeki hassas kondansatörün kapasitesi değiştirilerek  $f=f_0$  noktası bulunur. Rezonans noktası denilen bu noktada Lissajous şekilleri kaybolur ve ekranda düz bir çizgi görülür.

Hücreye dielektrik sabiti ölçülecek madde daldurulunca, hücrenin kapasitesi boş kapasitesine oranla  $(\epsilon-1)C_0$  kadar artar. Bu durumda değişken osilatör devresinin C kapasitesi de arttığından,

f. frekansı  $f_0$ 'dan farklı bir değer alır. Devredeki hassas kondansatörün kapasitesindeki bu fark  $(\epsilon-1)C_0$  ile orantılıdır.  $C_0$ 'ın gerçek değerinin bilirmesine gerek yoktur. Aletin, dielektrik sabiti bilinen maddeler ile önceden ayarlanması gerekir.

Bu çalışmada kullanılmış olan dipolmetrenin hassas kondansatörünün konumu 4500'e bölünmüş bir eşelden okunabilmektedir. Dipolmetrenin referans ossilatör devresinin bulunduğu bölümün sıcaklığı bir kontakt termometre-röle sistemi ile 40°C de sabit tutulmakta ve ısıtıcı olarak 40 Watt'lık iki ampul kullanılmaktadır. Alete ilave edilmiş bir kontrol mekanizması sayesinde, hassas kondansatörün konumuna bakılmaksızın, referans ossilatörü herhangi bir anda kontrol etmek mümkündür. Alet 220 V'luk alternatif akımla çalışmakta ve %(-10)'dan %(+5)'e kadar olabilecek voltaj değişiklikleri tamamen düzeltilmektedir.

Aletin üzerindeki "Range" düğmesinin D1, D2 ve M konumlarından biri seçilerek, dielektrik sabiti 0-80 arasında olan maddelerin dielektrik sabitleri ölçülebilmektedir.

Dipolmetrenin sıvılar için hazırlanmış DFL 1, DFL 2 ve DFL 2/S olarak adlandırılmış çeşitli tip hücreleri vardır. Bu çalışmada kullanılan hücre DFL 1 tipidir. Hücre içiçe geçmiş aynı eksenli iki silindirden oluşmuştur ve sıcaklığı kontrol edilebilmektedir.

#### 4.2.2. Viskozi metre

Polimerlerin intrinsik viskozitelerini belirlemek ve molekül ağırlıklarını hesaplamak için Ubbelohde tipi bir viskozimetre kullanıldı. Viskozite ölçümleri, sıcaklığı cıvalı kontakt termometre-röle sistemi ile sabit tutulan bir su banyosunda yapıldı. Belirli hacimdeki dioksanın 25°C'deki akış süresi 255.6 sn. ve asetonun 20°C'deki akış süresi ise 91.4 sn olarak ölçüldü.

#### 4.2.3. Yüksek Vakum Sistemi

Poli(1-hekzen sülfon)'un polimerizasyonu yüksek vakum sisteminde yapıldı. Bu sistem, Pyrex camından yapılmış, üzerinde yüksek vakum

muslukları takılı olan bir ana boru, bir vakum pompası ve ikisinin arasına yerleştirilmiş, içleri sıvı azot dolu "Dewar" kapları ile soğutulan tuzaklardan oluşmuştur. Vakum pompası Edwards High Vacuum Ltd. yapımı EDM 2 model olup, sistemin basıncını  $5 \times 10^{-4}$  mm Hg'ya kadar düşürebilmektedir. Yüksek vakum musluklarının yağlanması için Edwards High Vacuum Ltd. ürünü vakum yağı kullanıldı.

#### 4.2.4. Vakum Kurutma Dolabı

Bu çalışmada sentezlenen polimerleri belirli sabit sıcaklıklarda vakumda kurutmak amacı ile, Dedeoğlu yapımı bir vakum kurutma dolabı kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir manometre bulunmaktadır. Kurutma dolabının basıncını 1 mm Hg'ya kadar düşürmek amacı ile Duo-Seal yapımı bir vakum pompası kullanıldı.

#### 4.3. Deneysel Yöntemler

##### 4.3.1. Siklohekzen / SO<sub>2</sub> Kopolimerinin Sentezi [5]

İki boyunlu, 100 cc'lik bir balona önce damıtılmış siklohekzen konuldu. Balonun bir boynu havaya açık tutulurken, diğer boyundan SO<sub>2</sub> (g) geçirildi. Polimerizasyon karışımı kuru buz-aseton karışımı (-77°C) içerisinde tutuldu. Monomer miktarının ~4 katı SO<sub>2</sub> sıvı hale geçinceye kadar bu işleme devam edildi. Daha sonra, katalizörün (t-BHP) toluen içerisindeki % 20'lik çözeltisi bu karışıma damla damla katıldı. Polimerizasyon kabı, önceden hazırlanmış tuz-buz karışımı (sıcaklığı (-5) ile (-20)°C arasında) içerisine daldırıldı ve karışımın, kükürtdioksidin kaynama noktasına (-10°C) kadar ısırmasına izin verildi. ~30 dakika içerisinde, renksiz polimerizasyon karışımı sarı-kahverengi, yağimsı bir hal aldı. Poli(siklohekzen sülfon) polimeri toluen ve SO<sub>2</sub> içerisinde çözülmüş durumdadır. Bu karışım hemen, daha önceden hazırlanmış metanol içerisine dökülerek polimer çöktürüldü. Çöktürme işlemi için kullanılan metanolün içerisine, pıhtılaşmayı önlemek için, birkaç damla derişik HCl damlatıldı.

Poli(olefin sülfon)'ların tavan sıcaklığı,  $T_C$ , oda sıcaklığı dolaylarındadır. Tavan sıcaklığının üzerinde uzun zincirli polimerler oluşmaz [32]. Bu nedenle, çöktürülmüş olan polimerlerin kurutma

sıcaklığı  $T_C$ ' nin altında tutuldu.

Polimerin içerdiği iyonik artıkların tamamen uzaklaştırılabilmesi için, örnek dioksanda iki kez çözümlü yeniden çöktürüldü. Süzülen polimer vakum kurutma dolabında, oda sıcaklığında ( $T_C=24^\circ\text{C}$ ) sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Verim~% 35 idi.

#### 4.3.2. 1-Hekzen / $\text{SO}_2$ Kopolimerinin Sentezi

Pyrex polimerizasyon tüpünün içerisine, polimerleştirilmek istenen olefin miktarının % 1'i kadar t-BHP katalizörü konuldu. Üzerine 1-hekzen monomeri katıldı. Yüksek vakum sistemine bağlanan tüp sıvı azot ile dolu olan "Dewar" kabı içerisine daldırılarak donduruldu. Musluk açılarak, monomer içerisinde çözülmüş olan oksijen uzaklaştırıldı.

$\text{SO}_2$  (g), bir balon içerisine konmuş Cu talaşı + derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımını ısıtarak elde edildi. Balonun bir boynu havaya açık tutuldu. Elde edilen kükürtdioksit gazı ardarda bağlanmış, içlerinde derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bulunan yıkama şişelerinden geçirildi. Yıkama şişelerinin çıkışı yüksek vakum sistemine birleştirilerek monomere eşit hacimde  $\text{SO}_2$ 'nin toplanması sağlandı. Bu işlem sırasında polimerizasyon tüpü sıvı azot içerisine daldırıldı. Toplanan  $\text{SO}_2$ 'nin istenen miktarda olup olmadığını belirleyebilmek için, reaksiyon karışımı kuru buz-aseton içerisinde sıvılaştırıldı. Bu işlemler sırasında sistemdeki vakum 0.1 mm Hg idi.

Sıvı azotta soğutulan tüp oksijen-LPG hamlacı ile boyun kısmından kesilerek yüksek vakum sisteminden ayrıldı. Reaksiyon karışımı önce kurubuz-aseton içerisinde sıvılaştırıldı, daha sonra tuz-buz karışımına konuldu ve en son havada, oda sıcaklığında bırakılarak ~3 gün bekletildi. Tüp tuz-buz karışımında soğutularak boyun kısmından kesildi. Polimerizasyona girecek monomer miktarlarının hesaplanması ve alınan diğer aşamalı soğutma önlemleri sırasında dikkat edilen en önemli nokta,  $\text{SO}_2$ 'in gaz haline geçmesi sonucu hacim sıkışması ile tüpü patlatmaması idi [33].

Polimer, asetondaki çok seyreltik çözeltisinin, 1-2 ml derişik

HCl ile asitlendirilmiş damıtılmış su içerisine damla damla katılması ile çöktürüldü, süzüldü ve vakum kurutma dolabında, 50°C'da ( $T_C=60^\circ\text{C}$ ) sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Verim ~ % 50 idi.

Bu çalışmada kullanılan diğer poli(olefin sülfon) polimerleri (PCHS-III, PHS-II, poli(1-Dodesin sülfon), poli(1-Eikosin sülfon), poli(Alil siklopentan sülfon)) ile Siklohekzen/1-Eikosin/SO<sub>2</sub> terpolimerleri Prof.Dr. Bahattin BAYSAL tarafından, benzeri yöntemlerle sentezlendi [34].

#### 4.3.3. Dipolmetrenin Kullanılması ve Dipolmetre Sabitlerinin Belirlenmesi

Önce kullanılacak hücre yerine yerleştirilir [31]. Aletin açma düğmesi ve termostat düğmesi "ON" durumuna getirilir. Düğmelerin üzerindeki sinyal lambaları yarmalıdır. Bu sinyal lambalarından termostata ait olan, eşit aralıklarla yanıp sönmeye başlayınca (~1 saat sonra) alet kullanmaya hazır demektir.

Hücreye dielektrik sabiti ölçülecek örnek (çözücü veya çözelti) doldurulur, kapağı kapatılır ve hücreden bir termostat yardımı ile sabit sıcaklıkta su dolaştırılır. Yaklaşık 10-15 dakika sonra hücrenin içindeki örnek istenen sıcaklığa gelir.

"Şiddet" (intensity) düğmesi saat ibreleri yönünde çevrilerek ekranda minimum şiddette fakat sürekli bir görüntü elde edilir. "Odak" (focus) düğmesi ile bu görüntü netleştirilir. "Range" düğmesi "Korr" (ayar) konumuna getirilip, "Ayar" (Correction) düğmesi yavaşça fakat sürekli olarak saat ibreleri yönünde çevrilerek ekrandaki katod ışınları titreşimleri söndürülmeye çalışılır. Yatay, düz bir çizgi elde edildiği an rezonans noktası elde edilmiş demektir. Sonra "Range" düğmesi D<sub>1</sub> veya D<sub>2</sub> konumuna getirilip, "Measuring Condenser" düğmesi yavaşça fakat sürekli olarak saat ibreleri yönünde çevrilerek yine yatay, düz bir hat elde edilmeye çalışılır. Rezonans noktasına yaklaşıncaya ve bu noktayı biraz geçince ekranda "Lissajous" eğrileri görülür. Eğer rezonans noktası geçilmişse, düğme geri çevrilir ve tekrar daha dikkatli olarak rezonans noktasına gelinir ve eşeldeki sayı (S') okunarak kaydedilir. Okunan değer ±0.1 duyarlılıkla sabit kalıncaya



kadar, ayar-ölçme ... v.b. sırasına göre işleme devam edilir. Eşelde bulunabilecek küçük hataları yok etmek için hazırlanmış "düzeltme eğrisi" (Correction Curve) yardımı ile okunan  $S'$  değeri düzeltilerek  $S$  değeri bulunur. Ölçme yapılmadığı zaman "Range" düğmesi "Korr" konumunda, "Şiddet" düğmesi ise kapalı olmalıdır.

"Heterodyne beat" yöntemi ile çalışan aletler ile dielektrik sabiti doğrudan ölçülemez. Önce dielektrik sabiti bilinen maddelerle aletin ayarlanması gerekir.

Dipol momenti ölçmeleri için hazırlanacak çözeltilerin dielektrik sabitleri "Range" düğmesinin  $D_1$  konumundaki ölçüm bölgesi içinde kalıyorsa, cihazın ayarlanması, hava ve bir standart çözücü ile yapılabilir. Havanın dielektrik sabiti 1.000'dir ve sıcaklıkla pek değişmez [31].

Hücrenin yalıtılması ve bağlantıları nedeni ile sabit bir  $C_L$  kapasitesi (lead capacitance) vardır [35]. Bu yüzden hücrenin toplam kapasitesi boş iken,

$$C_H = C_o + C_L \quad (4.2)$$

olur. Oysa içinde dielektrik sabiti  $\epsilon$  olan bir sıvı ile dolu iken,

$$C_M = \epsilon C_o + C_L \quad (4.3)$$

kadardır. Diğer taraftan, dipolmetrenin içindeki değişken hassas kondansatörün kapasite farkı eşle, daha büyük bir duyarlık sağlamak amacı ile, kapasitans birimleri olarak yansıtılmamıştır [31]. Dolayısıyla ile dipolmetrenin eşelinde okunan değer, hücre boş iken,

$$S_H = (C_H - C_I)b \quad (4.4)$$

dielektrik sabiti  $\epsilon$  olan bir sıvı ile dolu iken,

$$S_M = (C_M - C_I)b \quad (4.5)$$

olarak yazılabilir.  $C_T$  ve  $b$ , dipolmetreye ait sabitler;  $S_H$  ve  $S_M$ , hava ve incelenen madde için eşelde okunan değerlerdir. (4.2) ve (4.3) eşitlikleri kullanılarak, (4.4) ve (4.5) eşitlikleri için,

$$S_H = bC_o + (C_L - C_T)b \quad (4.6)$$

$$S_M = \epsilon bC_o + (C_L - C_T)b \quad (4.7)$$

yazılabilir. Bütün sabit sayılar iki sabit terim halinde gösterilerek,

$$S_H = C_A + C_B \quad (4.8)$$

$$S_M = \epsilon C_A + C_B \quad (4.9)$$

yazılabilir.  $C_A$  ve  $C_B$  belli bir sıcaklıkta sabit olacağından, hücre boş iken ve standart bir sıvı ile dolu iken yapılacak ölçmeler ile bu sabitler saptanıp, daha sonra dielektrik sabiti bilinmeyen bir sıvı ile ölçme yapıp (4.9) eşitliğinden o sıvının dielektrik sabiti bulunabilir.

Hava ve standart bir sıvı ile yapılmış ölçmelerden,  $C_A$  ve  $C_B$  sabitlerini hesaplamadan da başka bir sıvının dielektrik sabiti bulunabilir. Hücreyi dielektrik sabiti  $\epsilon$  olan bir sıvı ile doldurarak ve boş olarak yapılmış ölçmeler arasındaki fark, değişken hassas kondansatörde meydana gelen kapasite farkı ile orantılıdır [14]. (4.6) ve (4.7) bağıntılarından,

$$S_M - S_H = (\epsilon - 1)bC_o \quad (4.10)$$

yazılabilir. Dielektrik sabiti bilinen bir sıvı ile ve dielektrik sabiti bilinmeyen bir sıvı ile yapılmış ölçmeler arasında,

$$\frac{S_x - S_H}{S_M - S_H} = \frac{\epsilon_x - 1}{\epsilon_M - 1} \quad (4.11)$$

orantısı kurulabilir. Buradan,

$$\epsilon_x = (\epsilon_M - 1) \frac{S_x - S_H}{S_M - S_H} + 1 \quad (4.12)$$

eşitliği yazılabilir. Burada x, M ve H alt yazıları sırası ile dielektrik sabiti bilinmeyen sıvıyı, bilinen sıvıyı ve havayı belirtmektedir. Bu eşitlik yardımı ile de dielektrik sabiti bilinmeyen bir sıvının sabiti bulunabilir.

#### 4.3.4. Bu Çalışmada Kullanılan Çözücülerin Dielektrik Sabitleri ve Sıcaklık Katsayıları

Dipol moment ölçümleri için hazırlanacak çözeltilerin dielektrik sabitleri "Range" düğmesinin  $D_1$  konumundaki ( $\epsilon=1-2.4$ ) ölçüm bölgesi içinde kalıyorsa, cihazın ayarlanması, hava ve dielektrik sabiti ile sıcaklıkla değişim katsayısı bilinen çözücüler ile yapılabilir. Havanın dielektrik sabitinin 1.000 olduğu ve sıcaklıkla pek değişmediği kabul edilmektedir [31].

Dipolmetrenin ayarlanması için kullanılan çözücülerin çeşitli sıcaklıklardaki dielektrik sabitleri, sıcaklıkla değişim katsayılarından,

$$\epsilon_{t'} = \epsilon_t - a (t' - t) \quad (4.13)$$

denklemini kullanarak hesaplandı [36]. Burada  $\epsilon_t$ , çözücünün literatürden alınan dielektrik sabitini;  $\epsilon_{t'}$ , deneyin yapıldığı sıcaklıktaki sıcaklıkla değişim katsayısından hesaplanan dielektrik sabitini; a, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim katsayısını ( $\Delta\epsilon/\Delta t$ ); t ve t' sırası ile dielektrik sabitinin literatür değerini ve deneyin yapıldığı sıcaklığı gösterir.

Çözücü	$\epsilon_{20^\circ\text{C}}$	$a \times 10^3$	Sıcaklık aralığı ( $^\circ\text{C}$ )
Benzen	2.2840	2.00	10-60
1,4-Dioksan	2.2175	1.70	20-50
Toluen	2.3912	2.43	0-90
Karbondioksit	2.2380	2.00	(-10)-(+60)

#### 4.3.5. Poli(Olefin Sülfon)'ların Dipol Momentlerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan poli(olefin sülfon) kopolimerlerinin çeşitli çözücülerdeki dipol momentlerinin belirlenmesinde Guggenheim-Smith eşitliği [21],

$$\langle \mu^2 \rangle / x = \frac{27kT M_2}{4\pi N \rho_1} \left[ \frac{d\epsilon}{dw_2} \frac{1}{(\epsilon_1+2)^2} - \frac{dn^2}{dw_2} \frac{1}{(n_1^2+2)^2} \right] \quad (2.38)$$

kullanıldı.

#### 4.3.6. Çözeltilerdeki Dielektrik Sabiti ve (dε/dw<sub>2</sub>) Değerlerinin Belirlenmesi

Dipolmetrenin ayarlanması için kesim 4.3.3'de açıklanan yol izlendi. Kullanılan çözücülerin, havanın ve polimerlerin bu çözücüler içerisindeki, ağırlık kesri (w<sub>2</sub>) 0.2-2.0 x 10<sup>-2</sup> arasında değişen seyreltik çözeltilerinin S değerleri bulundu. Bir çözelti ile ölçüm yapıldıktan sonra hücre, çözeltinin hazırlandığı saf çözücü ile yıkandı ve tamamen kuruduktan sonra diğer çözelti dolduruldu. Bulunan S değerlerinden (4.12) eşitliği yardımı ile çözeltilerin dielektrik sabitleri hesaplandı. Çözeltilerin dielektrik sabitleri ile polimerin çözeltideki ağırlık kesri arasında çizilen doğrunun en küçük kareler yöntemine göre bulunmuş eğimi (dε/dw<sub>2</sub>), kesim noktası da ε<sub>1</sub> olarak alındı.

#### 4.3.7. Çözücülerin Çeşitli Sıcaklıklardaki Yoğunluklarının (ρ) ve Kırılma İndislerinin (n) Hesaplanması

Çözücülerin çeşitli sıcaklıklardaki yoğunlukları,

$$\rho_t = [\rho_s + 10^{-3}\alpha(t-t_s) + 10^{-6}\beta(t-t_s)^2 + 10^{-9}\gamma(t-t_s)^3] \pm 10^{-4}\Delta \quad (4.14)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada ρ<sub>t</sub>, deneyin yapıldığı sıcaklıktaki yoğunluğu, ρ<sub>s</sub>, 0°C deki yoğunluğu, t ve t<sub>s</sub> sırası ile deneyin

yapıldığı sıcaklığı ve 0°C yi,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$ , çözücüye ait sabit sayıları ve  $\Delta$ , hata sınırını gösterir.

Kırılma indislerinin değişik sıcaklıklardaki değerleri ise,

$$\frac{dn}{dt} = A_t \times 10^{-6} \quad (4.15)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplanır. Burada  $(dn/dt)$ , kırılma indisinin sıcaklıkla değişimini;  $A_t$  ise çözücüye ait sabit bir sayıyı gösterir.

#### 4.3.8. $(dn^2/dw_2)$ Değerlerinin Hesaplanması

Polimerlerin herhangi bir çözücü içerisindeki, bilinen  $(dn/dc)$  değerlerini kullanarak, diğer çözücüler içerisindeki  $(dn/dc)$  değerleri,

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_A - \left(\frac{dn}{dc}\right)_B = \frac{n_B - n_A}{\rho_p} \quad (4.16)$$

denkleminde hesaplandı. Burada  $n$ , kırılma indisini;  $c$ , polimerin çözeltideki konsantrasyonunu ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $(dn/dc)$ , çözeltilerin kırılma indislerinin konsantrasyonla değişmesini;  $\rho_p$ , polimerin yoğunluğunu göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan polimerlerden poli(1-Buten sülfon)'un yoğunluğu  $1.43 \text{ g cm}^{-3}$ ; poli(1-Hekzen sülfon)'un yoğunluğu  $1.23 \text{ g cm}^{-3}$  ve çalışılan diğer polimerlerin yoğunlukları ise  $1.26 \text{ g cm}^{-3}$  olarak alınmıştır [32]. Seyreltik çözeltideki poli(olefin sülfon)ların yoğunlukları sıcaklık ve çözücü ile çok fazla değişmez.

$$\left(\frac{dn^2}{dw_2}\right) = 2n \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\rho_{\text{çözelti}}} \quad (4.17)$$

şeklinde yazılarak ve seyreltik çözeltilerde,  $\rho_{\text{çözelti}} = \rho_{\text{çözücü}}$  olduğunu varsayarak,

$$\left(\frac{dn^2}{dw_2}\right) = 2n \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\rho_{\text{çözücü}}} \quad (4.18)$$

eşitliği yardımı ile polimer çözeltilerinin ( $dn^2/dw_2$ ) değerleri hesaplandı. Çözücülerin yoğunlukları ve kırılma indisleri literatürden alındı [37-40]. Bu çalışmada kullanılan polimerlerin ( $dn^2/dw_2$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişmediği kabul edildi.

#### 4.3.9. Dipol Moment Oranı

Polimerlerin  $\langle \mu^2 \rangle / x$ , dipol moment değerlerinin, yinelenen birimin (örneğin, dialkil sülfon)  $\mu_0$  dipol momentinin karesine bölünmesi ile,

$$D_{\infty} = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{x \mu_0^2} \quad (3.1)$$

hesaplandı.  $\infty$  işareti, dipol moment oranının yeterince uzun zincirlerde polimerin molekül ağırlığına bağlı olmadığını gösterir.

#### 4.3.10. Poli(Olefin Sülfon)'ların Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan polimerlerin 0.5 g/dl. konsantrasyonlu çözeltileri hazırlanarak, bu çözeltilerin belli bir miktarı (20 ml) bir pipet yardımı ile viskozimetreye aktarıldı. Bu çözeltilerin ve viskozimetre içine belli hacimlerde (5 ml.) çözücü eklenerek elde edilmiş daha düşük konsantrasyonlu çözeltilerin viskozimetreden  $t$ , akış süreleri belirlendi. Aynı sıcaklıkta saf çözücünün  $t_0$  akış süresi de belirlenerek,

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (4.19)$$

ve

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (4.20)$$

bağıntılarından çözeltilerin  $\eta_{sp}$ , özgül viskoziteleri hesaplandı. Özgül viskozitelerin  $c$  konsantrasyonlarına bölünmesi ile  $\eta_{sp}/c$  indirgenmiş viskoziteleri bulundu ve

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (4.21)$$

Huggins bağıntısına göre,  $\eta_{sp}/c$  indirgermiş viskoziteleri ile  $c$  konsantrasyonları arasında çizilen doğrunun kesim noktasından intrinsik viskoziteler elde edildi.

Bu denklemlerdeki  $\eta_r$ , bağıl viskoziteyi;  $\eta$ , çözeltinin viskozitesini;  $\eta_0$ , çözücünün viskozitesini;  $k'$ , Huggins sabitini gösterir.

Doğrusal polimerlerin intrinsik viskoziteleri ile molekül ağırlıkları arasında Mark-Houwink bağıntısı olarak tanımlanan, deneysel sonuçlara dayalı bir ilişki vardır:

$$[\eta] = K'M^a \quad (4.22)$$

Bu bağıntıdaki  $K'$  ve  $a$  sabitleri, polimerlerin intrinsik viskoziteleri ile molekül ağırlıklarının logaritmaları arasında çizilen grafikten hesaplanır. Bu grafikten elde edilen doğrunun kesim noktası  $\log K'$ 'yi ve eğimi de  $a$ 'yı verir.  $K'$  ve  $a$  sabitleri hem çözücüye hem de polimere bağlıdır.  $a$  eksponenti birçok polimer-çözücü sistemi için 0.6-0.8 arasında değerler alır.  $\theta$  noktasında ise  $a \cong 0.5$  olmaktadır [41].

#### 4.4. Deney Sonuçları

Bu çalışmada çeşitli polisülfonların benzen, 1,4-dioksan, toluen ve karbontetraklorür çözücülerinde, geniş bir sıcaklık bölgesindeki dielektrik sabitleri ölçüldü ve dipol moment değerleri Guggenheim-Smith (2.38) denkleminde hesaplandı. Bu hesapların yapılabilmesi için gerekli olan kırılma indisi inkrementi ( $v = dn/dc$ ), çözücülerin yoğunlukları ile kırılma indisleri,  $dn^2/dw_2$  değerleri çeşitli literatürden alınarak Tablo (4-1), (4-2) ve (4-3) de toplanmıştır [37, 38, 39, 40, 42, 43]. Çeşitli çözücüler için  $(dn/dc)$  değerleri kesim 4.3.8 de açıklanan (4.16) denklemini kullanarak hesaplandı.  $(dn/dc)$  değerlerinin sıcaklıkla değişmediği kabul edilmiştir. Çözücülerin yoğunlukları ile kırılma indisleri ise (4.14) ve (4.15) denklemlerinden yararlanılarak belirlendi.

Bu çalışmada kullanılan poli(sikloheksen sülfon) (PCHS) ve poli(1-Hekzen sülfon) (PHS) kopolimerlerinin intrinsik viskoziteleri kesim 4.3.10'da anlatıldığı şekilde belirlendi. PCHS-I, PCHS-II ve PCHS-III örneklerinin, dioksanda, 25°C'deki intrinsik viskoziteleri Şekil (4-2a)'daki doğrulardan bulundu. Molekül ağırlıkları da,

$$[\eta] = 5.7 \times 10^{-3} M^{0.72} \quad (4.23)$$

eşitliğinden belirlendi [5]. Sonuçlar Tablo (4-4) te toplanmıştır.

PHS-I ve PHS-II örneklerinin, asetonda, 20°C'deki intrinsik viskoziteleri ise Şekil (4-2b)'deki doğrulardan bulundu. Bu kopolimerlerin molekül ağırlıkları da,

$$[\eta] = 5.9 \times 10^{-3} M^{0.74} \quad (4.24)$$

eşitliğinden belirlendi [42]. Sonuçlar Tablo (4-4) te toplanmıştır.

#### 4.4.1. Poli(Sikloheksen Sülfon) (PCHS) Örnekleri ile Dipol Moment Ölçmeleri

PCHS-I kopolimerinin (M.A :  $5.9 \times 10^4$ ) benzen, PCHS-II kopolimerinin (M.A.:  $1.9 \times 10^5$ ) ise dioksan ve toluen içerisinde, ağırlık kesirleri ( $w_2$ ),  $0.2 \times 10^{-2}$  -  $2 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin ve saf çözücülerin, 20°-90°C sıcaklık bölgesinde, kesim 4.3.6'da açıklandığı şekilde dielektrik sabitleri bulundu. Benzen, dioksan ve toluen içerisindeki deney sonuçları sırası ile Tablo (4-5), (4-7a), (4-7b) ve (4-9)'da toplanmıştır. Çözeltilerin dielektrik sabitlerinin polimerin çözeltideki ağırlık kesri ( $w_2$ ) ile değişmesi Şekil (4-3a), (4-3b), (4-7a), (4-7b), (4-11a) ve (4-11b) de gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmış eğimleri ( $d\epsilon/dw_2$ ) ile kesim noktaları ( $\epsilon_1$ ) ise Tablo (4-6) (4-8) ve (4-10)'un 2. ve 3. sütunlarında toplanmıştır. ( $d\epsilon/dw_2$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil (4-4), (4-8) ve (4-12)'de gösterilmiştir.

PCHS-I ve II kopolimerlerinin (2.38) Guggenheim-Smith denklemin-den hesaplanan  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerleri Tablo (4-6), (4-8) ve (4-10)'da



toplanmış,  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil(4-5), (4-9) ve (4-13)'te gösterilmiştir.

PCHS'un benzen, 1,4-dioksan ve toluendeki  $D_x$ , dipol moment oranları, Kesim 4.3.9'da verilen(3.1) eşitliğinden hesaplanmış ve sırası ile Tablo (4-6), (4-8) ve (4-10)'un son sütunlarında verilmiştir(Sülfon grubunun dipol momentini  $\mu_o = 4.5 D$  [9]).  $D_x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil (4-6), (4-10) ve (4-14)'te gösterilmiştir.

#### 4.4.2. Poli(1-Hekzen Sülfon) (PHS) Örnekleri ile Dipol Moment Ölçmeleri

PHS-I kopolimerinin (M.A:  $5.9 \times 10^5$ ) benzen, 1,4-dioksan, toluen ve karbontetraklorür içerisinde, ağırlık kesirleri ( $w_2$ ),  $0.2 \times 10^{-2}$  -  $1.6 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin ve çözücülerin,  $20^\circ - 90^\circ C$  sıcaklık bölgesinde, Kesim 4.3.6'da açıklandığı şekilde dielektrik sabitleri bulundu. Benzen, dioksan, toluen ve karbontetraklorür içerisindeki deney sonuçları sırası ile Tablo (4-11), (4-13), (4-15) ve (4-17)'de toplanmıştır. Çözeltilerin dielektrik sabitlerinin polimerin çözeltideki ağırlık kesri ( $w_2$ ) ile değişmesi Şekil (4-15a), (4-15b), (4-19a), (4-19b), (4-23a), (4-23b), (4-23c), (4-27a) ve (4-27b)'de gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmış eğimleri ( $d\epsilon/dw_2$ ) ile kesim noktaları ( $\epsilon_1$ ) ise Tablo (4-12), (4-14), (4-16) ve (4-18)'in 2. ve 3. sütunlarında toplanmıştır. ( $d\epsilon/dw_2$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişmesi Şekil (4-16), (4-20), (4-24) ve (4-28)'de gösterilmiştir.

PHS-I kopolimerinin (2.38) Guggenheim-Smith denkleminde hesaplanan  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerleri Tablo (4-12), (4-14), (4-16) ve (4-18)'de toplanmış,  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil (4-17), (4-21), (4-25) ve (4-29)'da gösterilmiştir.

PHS-I'in benzen, dioksan, toluen ve karbontetraklorürdeki  $D_x$ , dipol moment oranları kesim 4.3.9 da verilen (3.1) eşitliğinden hesaplanmış ve sırası ile Tablo (4-12), (4-14), (4-16) ve (4-18)'in son sütunlarında verilmiştir(Sülfon grubunun dipol momentini  $\mu_o = 4.5 D$ ).  $D_x$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi ise Şekil (4-18), (4-22), (4-26) ve (4-30)'da gösterilmiştir.

#### 4.4.3. PCHS ve PHS Kopolimerlerinin Çeşitli Çözücülerdeki Sıcaklık Katsayılarının Hesaplanması

Bu kopolimerlerin benzen, dioksan, toluen ve karbontetraklorür içerisindeki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerlerinin sıcaklık ile değişmesinden hesaplanan  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$  değerleri Tablo (4-19) da verilmiştir.

#### 4.4.4. Çeşitli Olefin/SO<sub>2</sub> Kopolimerlerinin Dipol Moment Ölçmeleri

PCHS-II (M.A:  $1.9 \times 10^5$ ), PCHS-III (M.A:  $7.5 \times 10^5$ ), Poli(1-Dodesin Sulfon) (PDS) ve poli(1-Eikosin Sulfon) (PES) kopolimerlerinin benzen içerisinde, ağırlık kesirleri ( $w_2$ )  $0.3 \times 10^{-2}$  -  $1.4 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ve saf çözücünün  $25^\circ\text{C}$ 'deki dielektrik sabitleri kesim 4.3.6. da açıklandığı şekilde hesaplandı. Deney sonuçları Tablo (4-20a) ve (4-20b) 'de toplanmıştır. Çözeltilerin dielektrik sabitlerinin polimerin çözeltideki ağırlık kesri ile değişmesi Şekil (4-31) 'de gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmış eğimleri ( $d\epsilon/dw_2$ ), kesim noktaları ise  $\epsilon_1$  olarak Tablo (4-21) 'in 3. ve 4. sütunlarında toplanmıştır. Bu kopolimerlerin (2.38) Guggenheim-Smith eşitliğinden hesaplanan  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerleri de Tablo (4-21) 'de toplanmıştır.  $D_x$ , dipol moment oranları ise kesim 4.3.9' da verilen (3.1) eşitliğinden hesaplanmış ve Tablo (4-21) 'in son sütununda verilmiştir. (Sulfon grubunun dipol momenti  $\mu_0 = 4.5 \text{ D}$  alındı).

PCHS-III), PDS, poli(alilsiklopentan sulfon) (PACPS) ve poli(1-Buten Sulfon) (PBS) kopolimerleri içinde tüm deneyler ve hesaplamalarda aynı yol izlenmiştir. Bu kopolimerlerin dioksan içerisindeki, ağırlık kesirleri ( $w_2$ )  $0.2 \times 10^{-2}$  -  $1.4 \times 10^{-2}$  aralığında olan seyreltik çözeltilerinin ve çözücünün,  $25^\circ\text{C}$  'deki dielektrik sabitleri Tablo (4-20a) ve (4-20b) 'de toplanmıştır. Çözeltilerin dielektrik sabitlerinin polimerin çözeltideki ağırlık kesri ile değişmesi Şekil (4-32) ve (4-33) 'te gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmış eğimleri ( $d\epsilon/dw_2$ ), kesim noktaları ise  $\epsilon_1$  olarak Tablo (4-21) 'de, 3. ve 4. sütunlarda toplanmıştır. Bu sonuçların Guggenheim-Smith eşitliğinde yerine konulması ile, ilgili kopolimerlerin  $25^\circ\text{C}$  'deki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerleri hesaplanmış ve Tablo (4-21) 'de toplanmıştır. Bu kopolimerlerin dioksandaki,  $D_x$  dipol

moment oranları ise Tablo (4-21)'in son sütununda verilmiştir.

PHS-II (M.A:  $1.55 \times 10^6$ ) ve PDS'un karbontetraklorür içerisinde, ağırlık kesirleri ( $w_2$ )  $0.3 \times 10^{-2}$  -  $1.3 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ve çözücünün dielektrik sabitleri Tablo (4-20a) ve (4-20b)'de toplanmıştır. Çözeltilerin dielektrik sabitlerinin polimerin çözeltideki ağırlık kesri ile değişmesi Şekil (4-34)'te gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmış eğimleri ( $d\epsilon/dw_2$ ), kesim noktaları ise  $\epsilon_1$  olarak Tablo (4-21)'in 3. ve 4. sütunlarında toplanmıştır. Deney sonuçlarının ve literatürden alınan verilerin Guggenheim-Smith eşitliğinde yerine konulması ile ilgili kopolimerlerin  $25^\circ\text{C}$ 'deki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerleri hesaplanmıştır (Tablo (4-21)). Bu kopolimerlerin karbontetraklorürdeki  $D_x$ , dipol moment oranları da Tablo (4-21)'in son sütununda verilmiştir.

#### 4.4.5. Siklohekzen/1-Eikosa/SO<sub>2</sub> Terpolimerleri ile Dipol Moment Ölçmeleri

Terpoli(1-Eikosa-Siklohekzen-SO<sub>2</sub>) (TERP I-IV) örnekleri ile PCHS-III ve PES kopolimerlerinin benzen içerisinde, ağırlık kesirleri ( $w_2$ )  $0.3 \times 10^{-2}$  -  $1.7 \times 10^{-2}$  dolaylarındaki seyreltik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin ve saf çözücünün  $25^\circ\text{C}$ 'deki dielektrik sabitleri kesim 4.3.6. da açıklandığı şekilde hesaplandı. Deney sonuçları Tablo (4-22)'de toplanmıştır. Çözeltilerin dielektrik sabitlerinin polimerin çözeltideki ağırlık kesri ( $w_2$ ) ile değişmesi Şekil (4-35)'de gösterilmiştir. Bu doğruların en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmış eğimleri ( $d\epsilon/dw_2$ ), kesim noktaları ise  $\epsilon_1$  olarak Tablo (4-23) Un 2. ve 3. sütunlarında toplanmıştır. Bu kopolimerlerin (2.38) Guggenheim-Smith eşitliğinden hesaplanan  $\langle \mu^2 \rangle / x$  dipol moment değerleri de Tablo (4-23)'te toplanmıştır.  $D_x$ , dipol moment oranları ise Kesim 4.3.9'da verilen (3.1) eşitliğinden hesaplanmış ve Tablo(4-23) Un son sütununda verilmiştir (Sülfon grubunun dipol momentini  $\mu_0 = 4.5 \text{ D}$  alındı [9]).

Tablo 4-1. Polisülfonların Kırılma İndislerinin "Increment" Değerleri (dn/dc)

Polimer	Çözücü	T(°C)	$\frac{x}{v} \text{ (ml/g) nm}$	$\frac{436}{546}$	$\frac{578}{546}$	Kaynaklar
PCHS	Kloroform	20	0.1133	-	0.1104	[42]
	Dioksan	25	0.1224	0.1198	-	[43]
	Benzen	25	0.0670	0.0700	-	[43]
PHS	Kloroform	20	0.0790	-	0.0782	[42]
	n-Hekzil klorür	20	0.0834	-	-	[42]
	n-Hekzil klorür	7	0.0796	-	-	[42]
PBS	Kloroform	20	0.0970	-	0.0949	[42]
POS <sup>+</sup>	Kloroform	20	0.0732	-	0.0718	[42]
PDS	Kloroform	20	0.0695	-	0.0581	[42]
PACPS	Dioksan	25	0.1196	0.1159	-	[43]
PABS <sup>xx</sup>	Dioksan	30	0.1628	-	-	[44]

$\frac{x}{v}$  = dn/dc (Kırılma indisi inkrementi)

POS<sup>+</sup> = Poli(1-Okten Sülfon)

PABS<sup>xx</sup> = Poli(Alilbenzen Sülfon)

Tablo 4-2. Dipol Moment Ölçümlerinde Kullanılan Çözücülerin Kırılma İndisi (n) ve Yoğunluk ( $\rho$ ) Değerleri

T(°C)	BENZEN		1,4-DİOKSAN		TOLUEN		KARBONETRAKLORÜR	
	n	$\rho$	$\frac{+x}{n}$	$\frac{+++}{\rho}$	$\frac{+}{n}$	$\frac{x}{\rho}$	$\frac{+}{n}$	$\frac{x}{\rho}$
20	1.5011	0.87875	1.4210	1.03361	1.4969	0.8668	1.4600	1.5939
25	1.4979	0.87340	1.4187	1.02800	1.4940	0.8623	1.4573	1.5844
35	1.4914	0.86270	1.4140	1.01660	1.4882	0.8533	1.4517	1.5654
45	1.4849	0.85190	1.4091	1.00540	1.4824	0.8443	1.4461	1.5464
50	-	-	1.4066	0.99980	-	-	-	-
55	1.4784	0.84100	1.4044	0.99420	1.4766	0.8353	1.4405	1.5274
65	1.4719	0.83015	1.3994	0.98310	1.4708	0.8263	1.4349	1.5084
70	1.4686	0.82465	1.3968	0.97730	-	-	1.4321	1.4989
73	1.4666	0.82130	-	-	-	-	-	-
75	1.4654	0.81910	1.3945	0.97170	1.4650	0.8173	-	-
77	1.4641	0.81692	-	-	-	-	-	-
80	-	-	1.3920	0.96600	1.4621	0.8128	-	-
85	-	-	1.3896	0.96040	1.4592	0.8083	-	-
90	-	-	1.3872	0.95490	1.4563	0.8038	-	-
+ [38]			+x Deneysel olarak belirlendi.		+ [38]		+ [38]	
++[37]			+++[39]		x [40]		x [40]	

Tablo 4-3. Polisülfonların ( $dn^2/dw_2$ ) Değerleri,  $T=20^\circ\text{C}$ 

Polimer	Çözücü	$dn/dc$	$dn^2/dw_2$
PCHS	Benzen	0.0664	0.1753
	Dioksan	0.1300	0.3819
	Toluen	0.0698	0.1811
RHS	Benzen	0.0342	0.0903
	Dioksan	0.0978	0.2873
	Toluen	0.0376	0.0975
	Karbontetraklorür	0.0669	0.3111
PBS	Dioksan	0.1119	0.3288
PDS	Benzen	0.0141	0.0373
	Dioksan	0.0777	0.2283
	Karbontetraklorür	0.0468	0.2176
PES	Benzen	0.0141	0.0373
PACPS	Dioksan	0.1159	0.3381

Tablo 4-4. Polisülfonların İntrensik Viskoziteleri ( $[\eta]$ ) ve molekül ağırlıkları (M)

Polimer	Çözücü	$T(^\circ\text{C})$	$[\eta]$ , ml/g	M
PCHS-I	Dioksan	25	15.50	$5.9 \times 10^4$
PCHS-II	Dioksan	25	35.80	$1.9 \times 10^5$
PCHS-III	Dioksan	25	97.00	$7.5 \times 10^5$
PHS-I	Aseton	20	109.60	$5.9 \times 10^5$
PHS-II	Aseton	20	225.00	$1.55 \times 10^6$

Tablo 4-5. PCHS-I'in Benzendeki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

$x_T(^{\circ}\text{C})$	$S_H$	$S_B$	$\epsilon_B$	$w_2 \times 10^2$	S	$\epsilon$
20	533.9	3542.6	2.284	0.252	3556.2	2.2898
				0.788	3585.2	2.3022
				1.160	3603.0	2.3098
25	534.0	3523.1	2.274	0.443	3547.1	2.2842
				0.850	3569.5	2.2938
				1.327	3592.9	2.3038
				1.808	3616.9	2.3140
25	534.0	3522.3	2.274	0.259	3535.2	2.2795
				0.369	3542.1	2.2825
				1.018	3574.2	2.2962
35	533.4	3471.8	2.254	0.443	3497.9	2.2651
				0.850	3520.3	2.2747
				1.327	3542.9	2.2843
				1.808	3565.2	2.2939
45	534.1	3429.4	2.234	0.443	3451.6	2.2435
				0.850	3472.3	2.2523
				1.327	3493.4	2.2613
				1.808	3516.2	2.2710
55	534.9	3376.9	2.214	0.259	3390.3	2.2187
				0.369	3396.4	2.2215
				1.018	3422.9	2.2336
55	534.9	3380.5	2.214	0.842	3418.6	2.2302
				1.137	3433.2	2.2365
				1.622	3454.1	2.2454
65	537.3	3333.7	2.194	0.324	3348.6	2.2004
				0.619	3362.1	2.2061
				0.912	3374.0	2.2112

\* 25°C ve 55°C için ikişer set deney yapılmıştır.  $\Delta$  ve O işaretleri farklı setlere ait noktaları göstermektedir.

Tablo 4-6. PCHS-I' in Benzendeki Dipol Moment Değerleri

T (°C)	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x$ ( $D^2$ )	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$ (D)	$D_x$
20	2.206	2.2844	2.653	1.629	0.131
25	2.169	2.2749	2.677	1.636	0.132
25	2.165	2.2742	2.673	1.635	0.132
35	2.091	2.2564	2.715	1.648	0.134
45	2.001	2.2349	2.733	1.653	0.135
55	1.922	2.2141	2.759	1.661	0.136
55	1.937	2.2141	2.782	1.668	0.137
65	1.851	2.1944	2.789	1.670	0.138



Tablo 4-7a. PCHS-II'nin Dioksandaki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

T(°C)	S <sub>H</sub>	S <sub>D</sub>	ε <sub>D</sub>	w <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup>	S	ε
20	534.9	3401.5	2.2175	0.243	3417.2	2.2242
				0.525	3439.2	2.2335
				0.742	3453.6	2.2396
25	535.2	3372.3	2.2090	0.254	3388.9	2.2161
				0.529	3409.4	2.2248
				0.843	3431.3	2.2342
25	535.0	3375.1	2.2090	0.289	3394.8	2.1739
				0.529	3411.6	2.2246
				0.815	3430.6	2.2326
35	535.9	3337.9	2.1920	0.254	3351.9	2.1979
				0.529	3370.2	2.2057
				0.843	3391.9	2.2149
35	535.8	3339.4	2.1920	0.289	3356.8	2.1994
				0.529	3371.9	2.2058
				0.815	3391.7	2.2142
45	536.5	3298.3	2.1750	0.254	3312.8	2.1812
				0.529	3330.8	2.1888
				0.843	3349.7	2.1969
45	536.3	3300.0	2.1750	0.289	3318.1	2.1827
				0.529	3332.2	2.1887
				0.815	3349.5	2.1960
50	536.8	3281.1	2.1665	0.289	3289.9	2.1741
				0.529	3313.7	2.1804
				0.815	3331.7	2.1880
55	537.3	3260.4	2.1580	0.289	3277.6	2.1653
				0.529	3292.5	2.1716
				0.815	3310.7	2.1794
55	537.3	3259.1	2.1580	0.277	3273.4	2.1641
				0.578	3294.0	2.1728
				0.892	3311.3	2.1802

Tablo 4-7b. PCHS-II'nin Dioksandaki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

T(°C)	S <sub>H</sub>	S <sub>D</sub>	ε <sub>D</sub>	w <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup>	S	ε
65	537.8	3223.8	2.1410	0.289	3239.4	2.1476
				0.529	3252.4	2.1531
				0.815	3268.9	2.1602
65	537.9	3222.4	2.1410	0.277	3235.5	2.1466
				0.578	3254.0	2.1544
				0.892	3269.4	2.1609
70	538.4	3203.8	2.1325	0.277	3218.0	2.1385
				0.578	3236.2	2.1463
				0.892	3251.0	2.1526
75	538.8	3182.7	2.1240	0.277	3197.4	2.1302
				0.578	3216.9	2.1385
				0.892	3231.2	2.1446
75	538.7	3179.0	2.1240	0.278	3195.2	2.1309
				0.585	3213.1	2.1385
				0.868	3225.8	2.1439
80	539.2	3160.2	2.1155	0.278	3176.8	2.1225
				0.585	3194.0	2.1299
				0.868	3207.6	2.1357
85	539.7	3140.4	2.1070	0.278	3158.5	2.1147
				0.585	3174.9	2.1217
				0.868	3187.7	2.1271
90	539.9	3116.9	2.0985	0.278	3139.0	2.1072
				0.585	3154.9	2.1139
				0.868	3167.6	2.1194

Tablo 4-8. PCHS-II'nin Dioksandaki Dipol Moment Değerleri

T (°C)	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x$ ( $D^2$ )	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$ (D)	$D_x$
20	3.107	2.2168	3.084	1.756	0.152
25	2.989	2.2087	3.027	1.739	0.149
35	2.863	2.1908	3.036	1.742	0.150
45	2.610	2.1749	2.863	1.692	0.141
50	2.658	2.1675	2.999	1.732	0.148
55	2.633	2.1574	3.044	1.745	0.150
65	2.351	2.1406	2.792	1.671	0.138
70	2.279	2.1325	2.756	1.660	0.136
75	2.277	2.1246	2.819	1.679	0.139
80	2.224	2.1165	2.806	1.675	0.139
85	2.109	2.1090	2.690	1.640	0.133
90	2.071	2.1015	2.691	1.640	0.133

Tablo 4-9. PCHS-II'nin Toluendeki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

T(°C)	S <sub>H</sub>	S <sub>T</sub>	ε <sub>T</sub>	w <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup>	S	ε
20	554.4	3824.4	2.3912	0.279	3839.4	2.3976
				0.396	3845.1	2.3999
				0.775	3867.8	2.4097
25	554.9	3793.3	2.3790	0.279	3809.2	2.3858
				0.396	3815.7	2.3885
				0.775	3837.9	2.3980
35	555.9	3742.5	2.3547	0.279	3756.6	2.3607
				0.396	3762.8	2.3633
				0.775	3786.6	2.3734
45	556.8	3689.6	2.3304	0.279	3704.7	2.3368
				0.396	3711.4	2.3397
				0.775	3732.2	2.3485
55	557.7	3636.1	2.3061	0.279	3649.7	2.3119
				0.396	3655.3	2.3143
				0.775	3675.2	2.3227
65	558.8	3585.7	2.2818	0.279	3599.0	2.2874
				0.396	3604.5	2.2898
				0.775	3623.4	2.2978
75	559.8	3535.3	2.2575	0.279	3547.2	2.2625
				0.396	3552.3	2.2647
				0.775	3568.2	2.2714
80	560.3	3511.3	2.2454	0.279	3523.6	2.2505
				0.396	3528.9	2.2528
				0.775	3544.2	2.2592
85	560.8	3483.5	2.2332	0.279	3496.4	2.2386
				0.396	3501.0	2.2406
				0.775	3515.4	2.2467
90	561.2	3455.0	2.2211	0.279	3466.3	2.2258
				0.396	3470.6	2.2276
				0.775	3485.2	2.2338

Tablo 4-10. PCHS-II'nin Toluendeki Dipol Moment Değerleri

T (°C)	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}(D)$	$D_x$
20	2.466	2.3905	2.869	1.694	0.142
25	2.469	2.3788	2.953	1.718	0.146
35	2.588	2.3533	3.285	1.812	0.162
45	2.348	2.3303	3.117	1.766	0.154
55	2.186	2.3057	3.041	1.744	0.150
65	2.088	2.2816	3.048	1.746	0.150 <sub>5</sub>
75	1.779	2.2576	2.686	1.639	0.133
80	1.741	2.2458	2.689	1.640	0.133
85	1.616	2.2342	2.536	1.592	0.125
90	1.609	2.2213	2.590	1.609	0.128

Tablo 4-11. PHS-I'in Benzendeki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

T(°C)	S <sub>H</sub>	S <sub>B</sub>	ε <sub>B</sub>	w <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup>	S	ε
20	554.4	3575.6	2.2840	0.218	3593.4	2.2916
				0.394	3605.7	2.2968
				0.711	3633.7	2.3087
				0.996	3654.1	2.3174
25	554.9	3548.4	2.2740	0.348	3576.1	2.2858
				0.562	3593.0	2.2930
				0.946	3623.9	2.3061
35	555.8	3506.4	2.2540	0.218	3524.5	2.2617
				0.394	3536.7	2.2669
				0.711	3565.5	2.2791
				0.996	3588.3	2.2888
45	556.4	3456.9	2.2340	0.218	3475.1	2.2417
				0.394	3488.6	2.2475
				0.996	3540.3	2.2695
55	557.3	3412.3	2.2140	0.218	3429.7	2.2214
				0.394	3441.9	2.2266
				0.711	3470.2	2.2386
				0.996	3492.7	2.2482
65	558.2	3364.4	2.1940	0.218	3382.1	2.2015
				0.394	3395.2	2.2071
				0.996	3443.8	2.2278
70	559.1	3342.2	2.1840	0.348	3367.8	2.1949
				0.562	3384.7	2.2021
				0.946	3415.2	2.2151
73	558.7	3327.9	2.1780	0.218	3343.7	2.1847
				0.394	3355.8	2.1899
				0.711	3382.7	2.2013
				0.996	3404.1	2.2104
75	558.9	3320.1	2.1740	0.218	3336.0	2.1808
				0.394	3348.1	2.1859
				0.711	3373.9	2.1969
				0.996	3395.5	2.2061
77	559.1	3311.6	2.1700	0.218	3328.3	2.1771
				0.394	3340.0	2.1821
				0.711	3365.3	2.1928
				0.996	3386.7	2.2019

Tablo 4-12. PHS-I' in Benzendeki Dipol Moment Değerleri

T (°C)	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}(D)$	$D_x$
20	3.377	2.2840	4.355	2.087	0.215
25	3.406	2.2739	4.518	2.126	0.223
35	3.537	2.2536	4.961	2.227	0.245
45	3.583	2.2337	5.306	2.303	0.262
55	3.495	2.2135	5.456	2.336	0.269
65	3.385	2.1940	5.563	2.359	0.275
70	3.374	2.1831	5.694	2.386	0.281
73	3.305	2.1776	5.661	2.379	0.279 <sub>5</sub>
75	3.282	2.1734	5.679	2.383	0.280
77	3.221	2.1698	5.627	2.372	0.278

Tablo 4-13. PHS-I' in Dioksandaki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

T(°C)	S <sub>H</sub>	S <sub>D</sub>	ε <sub>D</sub>	w <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup>	S	ε
20	536.3	3397.0	2.2175	0.349	3432.8	2.2325
				0.538	3452.6	2.2412
				0.836	3484.5	2.2547
25	536.3	3375.1	2.2090	0.349	3411.5	2.2245
				0.538	3432.2	2.2333
				0.836	3463.0	2.2464
35	536.8	3337.9	2.1920	0.349	3372.0	2.2065
				0.538	3392.4	2.2152
				0.836	3425.0	2.2290
45	537.8	3298.3	2.1750	0.349	3332.7	2.1896
				0.538	3350.5	2.1972
				0.836	3380.5	2.2100
55	538.3	3259.0	2.1580	0.349	3293.2	2.1726
				0.538	3312.3	2.1807
				0.836	3340.9	2.1929
65	539.2	3222.4	2.1410	0.349	3253.4	2.1542
				0.538	3270.9	2.1616
				0.836	3300.9	2.1744
75	540.0	3182.7	2.1240	0.349	3215.9	2.1381
				0.538	3232.7	2.1452
				0.836	3259.7	2.1568
80	540.5	3162.8	2.1155	0.349	3196.9	2.1299
				0.538	3214.3	2.1374
				0.836	3241.4	2.1489
85	540.9	3143.6	2.1070	0.349	3175.7	2.1207
				0.538	3193.0	2.1280
				0.836	3221.7	2.1402
90	541.4	3121.9	2.0985	0.349	3154.9	2.1125
				0.538	3170.6	2.1192
				0.836	3199.0	2.1313



Tablo 4-14. PHS-I' in Dioksandaki Dipol Moment Değerleri

T (°C)	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu \rangle / x(D^2)$	$(\langle \mu \rangle / x)^{1/2}(D)$	$D_x$
20	4.568	2.2166	4.947	2.224	0.244
25	4.493	2.2089	4.988	2.233	0.246
35	4.632	2.1903	5.435	2.331	0.268
45	4.190	2.1749	5.131	2.265	0.253
55	4.160	2.1582	5.354	2.314	0.264
65	4.158	2.1395	5.628	2.372	0.278
75	3.831	2.1247	5.402	2.324	0.267
80	3.883	2.1165	5.616	2.370	0.277
85	4.023	2.1065	5.984	2.446	0.296
90	3.872	2.0988	5.876	2.424	0.290

Tablo 4-15. PHS-I'in Toluendeki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

T(°C)	S <sub>H</sub>	S <sub>T</sub>	ε <sub>T</sub>	w <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup>	S	ε
20	554.4	3824.9	2.3912	0.443	3854.2	2.4037
				0.927	3889.8	2.4188
				1.523	3932.5	2.4370
25	554.9	3794.4	2.3790	0.443	3825.8	2.3927
				0.927	3862.0	2.4078
				1.523	3906.1	2.4266
35	555.9	3743.0	2.3547	0.443	3775.9	2.3687
				0.927	3813.3	2.3846
				1.523	3856.6	2.4030
45	556.4	3689.5	2.3304	0.443	3723.5	2.3449
				0.927	3757.6	2.3593
				1.523	3804.6	2.3793
55	557.3	3636.0	2.3061	0.443	3668.0	2.3197
				0.927	3707.0	2.3362
				1.523	3751.2	2.3550
65	558.3	3585.9	2.2818	0.443	3618.5	2.2956
				0.927	3653.2	2.3103
				1.523	3698.6	2.3295
75	559.8	3534.4	2.2575	0.443	3565.0	2.2704
				0.927	3601.8	2.2860
				1.523	3644.2	2.3039
80	560.3	3510.8	2.2454	0.443	3541.1	2.2581
				0.927	3575.5	2.2726
				1.523	3618.4	2.2907
85	560.8	3483.5	2.2332	0.443	3515.3	2.2466
				0.927	3547.9	2.2604
				1.523	3588.9	2.2777
90	561.3	3455.0	2.2211	0.443	3487.0	2.2346
				0.927	3519.2	2.2481
				1.523	3557.7	2.2644

Tablo 4-16. PHS-I'in Toluendeki Dipol Moment Değerleri

T (°C)	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}(D)$	$D_x$
20	3.082	2.3901	3.811	1.952	0.188
25	3.139	2.3787	3.992	1.998	0.197
35	3.172	2.3549	4.261	2.064	0.210
45	3.192	2.3304	4.526	2.128	0.224
55	3.261	2.3055	4.881	2.209	0.241
65	3.142	2.2815	4.949	2.225	0.244
75	3.096	2.2569	5.132	2.265	0.253
80	3.019	2.2447	5.130	2.265	0.253
85	2.874	2.2339	4.997	2.235	0.247
90	2.758	2.2224	4.909	2.216	0.242

Tablo 4-17. PHS-I'in Karbontetraklorürdeki Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri

T(°C)	S <sub>H</sub>	S <sub>K</sub>	ε <sub>K</sub>	w <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup>	S	ε
20	555.6	3463.7	2.2380	0.287	3492.3	2.2502
				0.543	3514.3	2.2595
				0.766	3533.8	2.2678
				0.834	3539.1	2.2701
25	555.9	3439.7	2.2280	0.287	3468.5	2.2403
				0.543	3492.0	2.2503
				0.766	3513.9	2.2596
				0.834	3520.0	2.2622
35	556.8	3395.5	2.2080	0.287	3428.4	2.2220
				0.543	3451.6	2.2319
				0.766	3476.2	2.2424
				0.834	3482.9	2.2452
45	557.3	3348.0	2.1880	0.287	3383.3	2.2030
				0.543	3410.1	2.2144
				0.766	3437.1	2.2259
				0.834	3443.3	2.2286
55	558.3	3303.7	2.1680	0.287	3340.3	2.1836
				0.543	3368.6	2.1956
				0.766	3395.9	2.2072
				0.834	3404.2	2.2107
65	559.3	3256.9	2.1480	0.287	3295.7	2.1645
				0.543	3325.0	2.1770
				0.766	3351.3	2.1882
				0.834	3360.1	2.1919
70	559.8	3234.1	2.1380	0.287	3270.4	2.1534
				0.543	3301.9	2.1668
				0.766	3328.3	2.1781
				0.834	3338.0	2.1822

Tablo 4-18. PHS-I'in Karbontetraklorürdeki Dipol Moment Değerleri

T(°C)	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}(D)$	$D_x$
20	3.660	2.2396	2.487	1.577	0.123
25	4.028	2.2286	2.841	1.685	0.140
35	4.277	2.2094	3.201	1.789	0.158
45	4.733	2.1892	3.768	1.941	0.186
55	4.977	2.1690	4.194	2.048	0.207
65	4.996	2.1500	4.433	2.106	0.219
70	5.211	2.1384	4.765	2.183	0.235

Tablo 4-19. PHS ve PHS'un Çeşitli Çözücülerdeki Sıcaklık Katsayıları

T(°C)	Polimer Örneği	Çözücü	$d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$
20-65	PCHS-I	Benzen	(+) $1.12 \times 10^{-3}$
20-90	PCHS-II	Dioksan	(-) $1.92 \times 10^{-3}$
35-90	PCHS-II	Toluen	(-) $4.73 \times 10^{-3}$
20-70	PHS-I	Benzen	(+) $5.25 \times 10^{-3}$
20-90	PHS-I	Dioksan	(+) $2.51 \times 10^{-3}$
20-80	PHS-I	Toluen	(+) $5.02 \times 10^{-3}$
20-70	PHS-I	Karbontetraklorür	(+) $1.24 \times 10^{-2}$

Tablo 4-20a. Çeşitli Olefin/SO<sub>2</sub> Kopolimerlerinin Değişik Çözücülerdeki Çözeltilerinin 25°C'deki Dielektrik Sabitleri

Polimer	Çözücü	S <sub>H</sub>	S <sub>çözücü</sub>	ε <sub>çözücü</sub>	w <sub>2</sub> x10 <sup>2</sup>	S	ε
PCHS-II	Benzen	555.1	3546.9	2.2740	0.359	3536.6	2.2811
					0.677	3580.8	2.2884
					0.983	3594.1	2.2941
PCHS-III	Benzen	555.1	3541.5	2.2740	0.386	3558.1	2.2811
					0.787	3577.0	2.2891
					1.312	3601.0	2.2994
PCHS-III	Dioksan	555.9	3403.6	2.2090	0.288	3424.4	2.2179
					0.572	3439.9	2.2244
					0.670	3445.7	2.2269
PHS-II	CCl <sub>4</sub>	555.1	3441.8	2.2280	0.333	3468.1	2.2392
					0.673	3496.8	2.2514
					1.227	3541.5	2.2704
PDS	Benzen	555.9	3544.3	2.2740	0.358	3556.0	2.2790
					0.697	3567.7	2.2840
					1.218	3587.5	2.2924
PDS	Dioksan	555.4	3397.9	2.2090	0.418	3425.3	2.2207
					0.883	3448.9	2.2307
					1.308	3472.1	2.2406

Tablo 4-20b. Çeşitli Olefin/SO<sub>2</sub> Kopolimerlerinin Değişik Çözücülerdeki Çözeltilerinin 25°C'deki Dielektirik Sabitleri

PoLimer	Çözücü	S <sub>H</sub>	S <sub>çözücü</sub>	ε <sub>çözücü</sub>	w <sub>2</sub> x10 <sup>2</sup>	S	ε
PDS	CCl <sub>4</sub>	555.4	3341.0	2.2280	0.351	3455.9	2.2344
					0.604	3466.0	2.2386
					0.771	3474.0	2.2421
PACPS	Dioksan	555.4	3400.1	2.2090	0.399	3445.6	2.2284
					0.661	3472.3	2.2397
					1.094	3517.2	2.2588
PES	Benzen	557.7	3557.7	2.2740	0.461	3566.7	2.2779
					0.810	3571.9	2.2800
					1.308	3584.2	2.2853
PBS	Dioksan	557.2	3399.0	2.2090	0.400	3474.2	2.2383
					0.767	3514.5	2.2581
					1.249	3554.2	2.2750
PBS	Dioksan	556.4	3411.4	2.2090	0.307	3468.0	2.2329
					0.625	3508.7	2.2502
					0.961	3532.4	2.2602

Tablo 4-21. Çeşitli Olefin/SO<sub>2</sub> Kopolimerlerinin Değişik Çözücülerdeki, 25°C'deki Dipol Moment Değerleri

Polimer	Çözücü	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}(D)$	$D_x$
PCHS-II	Benzen	2.083	2.2738	2.563	1.601	0.126
PCHS-III	Benzen	1.972	2.2735	2.414	1.554	0.119
PCHS-III	Dioksan	2.385	2.2109	2.312	1.521	0.114
PHS-II	CCl <sub>4</sub>	3.492	2.2277	2.431	1.559	0.120
PDS	Benzen	1.565	2.2733	3.265	1.807	0.161
PDS	Dioksan	2.235	2.2112	3.710	1.926	0.183
PDS	CCl <sub>4</sub>	1.826	2.2279	1.923	1.387	0.095
PACPS	Dioksan	4.387	2.2108	5.631	2.373	0.278
PES	Benzen	0.886	2.2734	2.689	1.640	0.133
PBS	Dioksan	4.279	2.2117	3.787	1.946	0.187

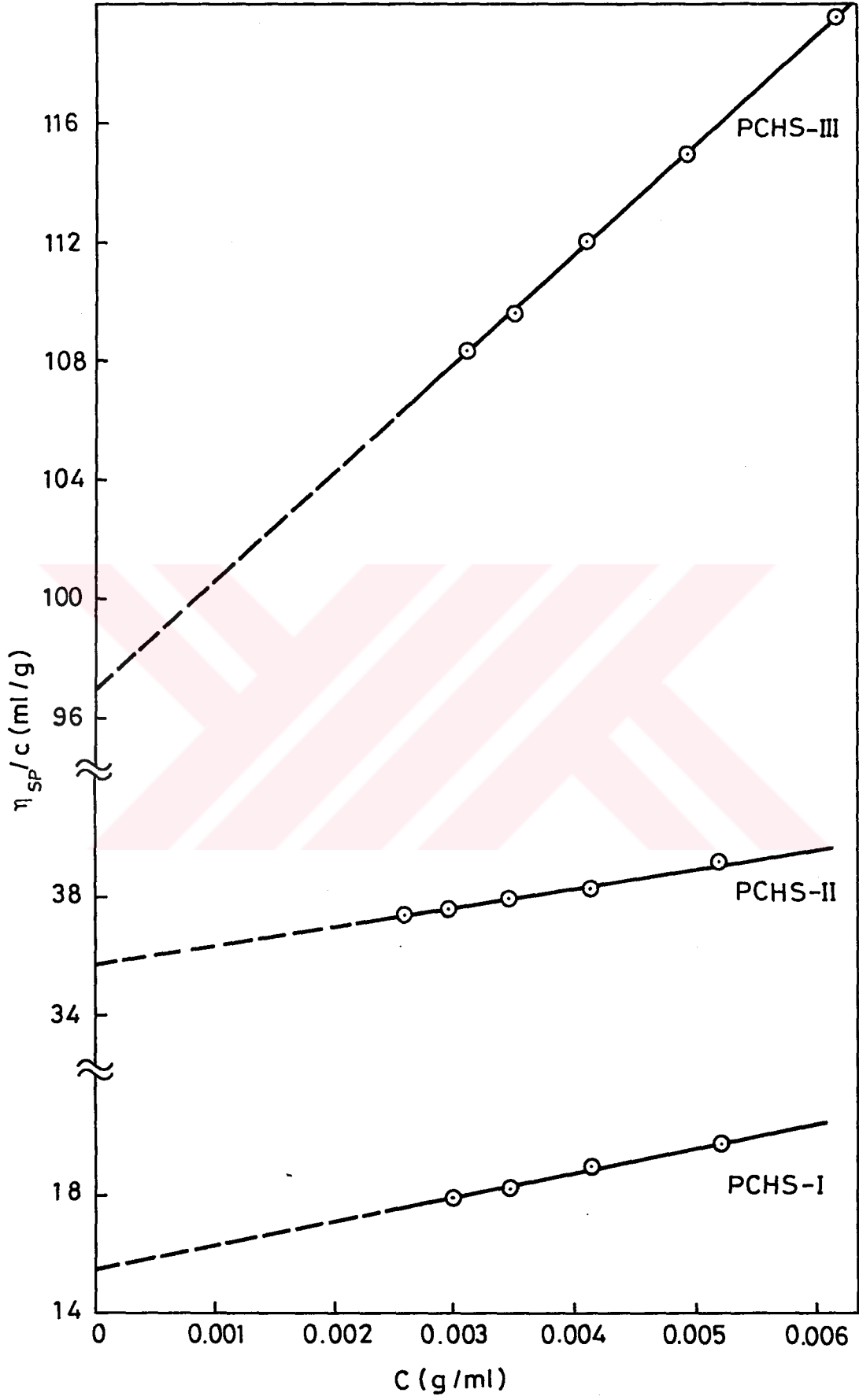


Tablo 4-22. Siklohekzen-1-Eikosa<sub>2</sub> Terpolimerlerinin Benzendeki ( $\epsilon_B=2.274$ ) Çözeltilerinin Dielektrik Sabitleri ( $T=25^\circ\text{C}$ )

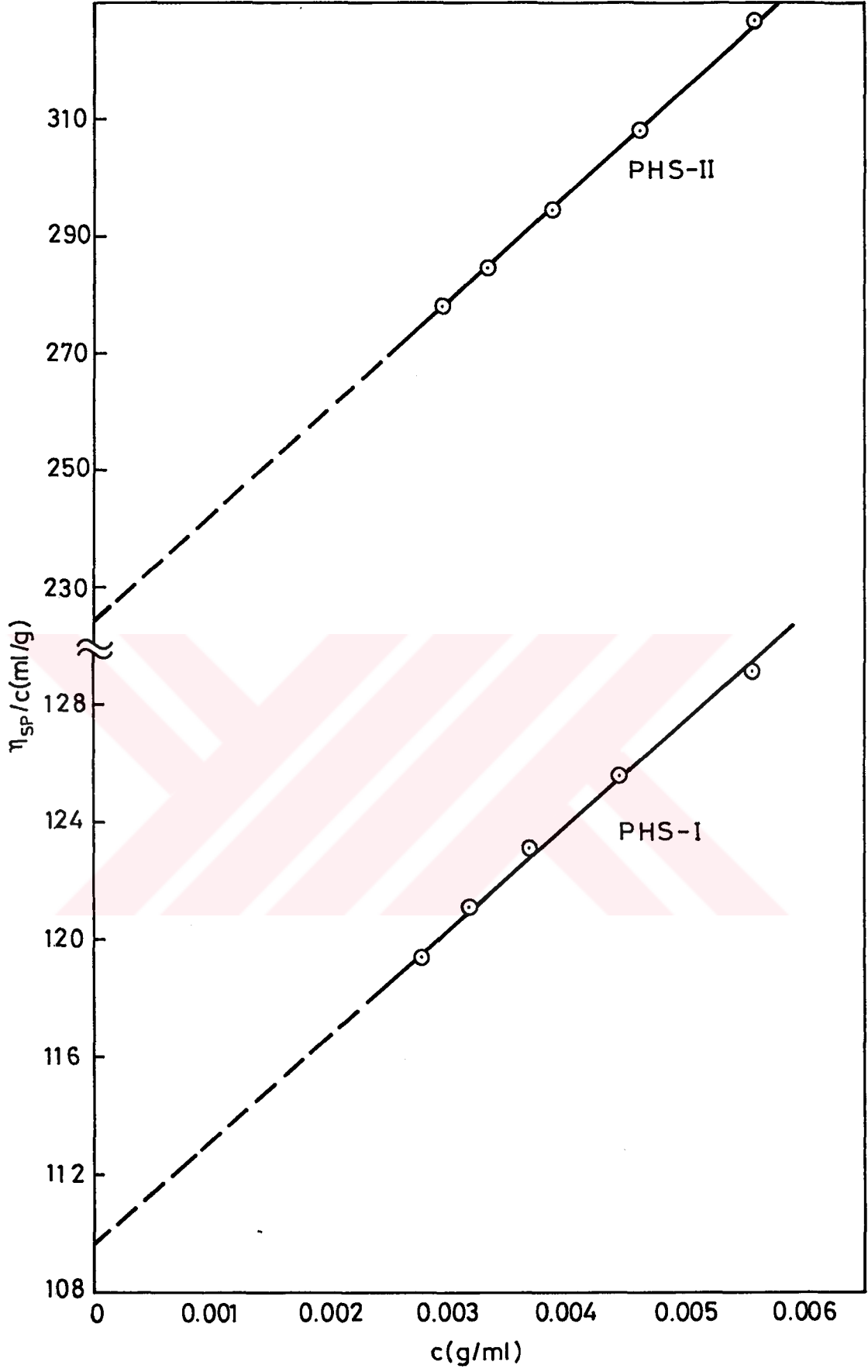
Polimer	$S_H$	$S_B$	$w_2 \times 10^2$	S	$\epsilon$
PES	557.7	3557.7	0.461	3566.7	2.2778
			0.810	3571.9	2.2800
			1.308	3584.2	2.2853
TERP I	557.3	3548.9	0.464	3560.1	2.2788
			1.015	3573.9	2.2847
			1.504	3583.6	2.2888
TERP II	559.2	3553.8	0.515	3566.9	2.2796
			0.951	3581.8	2.2859
			1.604	3594.9	2.2915
TERP III	557.3	3551.8	0.465	3567.1	2.2805
			0.972	3582.6	2.2871
			1.523	3600.9	2.2949
TERP IV	559.3	3556.2	0.474	3573.5	2.2814
			0.954	3593.8	2.2899
			1.432	3612.9	2.2981
PCHS-III	555.1	3541.5	0.386	3558.1	2.2811
			0.787	3577.0	2.2891
			1.312	3601.0	2.2994

Tablo 4-23. Siklohekzen-1-Eikosa<sub>2</sub> Terpolimerlerinin Benzendeki ( $T=25^\circ\text{C}$ ) Dipol Momentleri

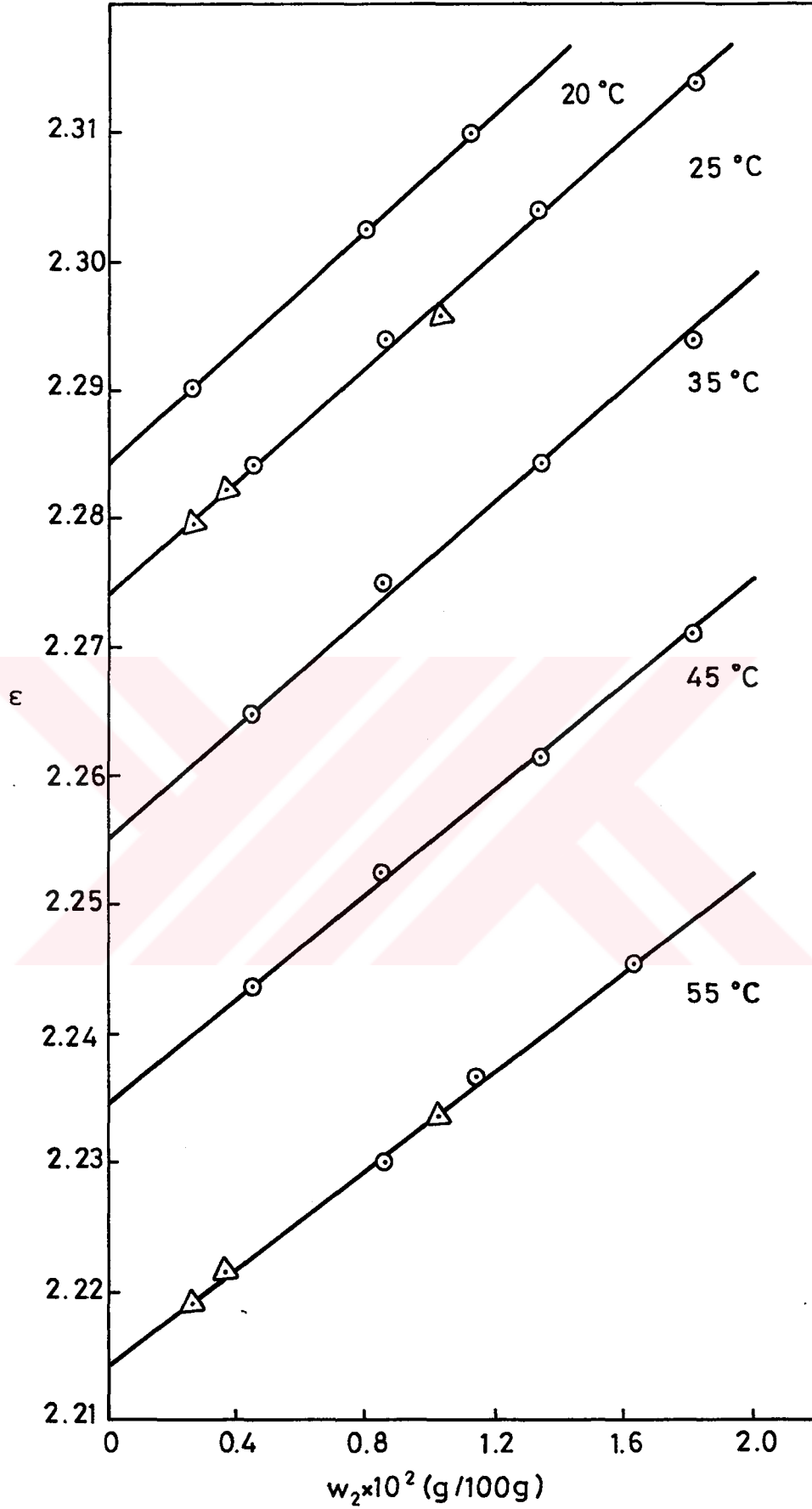
Polimer	$d\epsilon/dw_2$	$\epsilon_1$	$\langle \mu^2 \rangle / x(D^2)$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}(D)$	$D_x$
PES	0.886	2.2734	2.69	1.64	0.133
TERP I	0.965	2.2745	2.37	1.54	0.117
TERP II	1.075	2.2747	2.36	1.54	0.116
TERP III	1.357	2.2732	2.35	1.53	0.116
TERP IV	1.746	2.2741	2.83	1.68	0.140
PCHS-III	1.972	2.2735	2.41	1.55	0.119



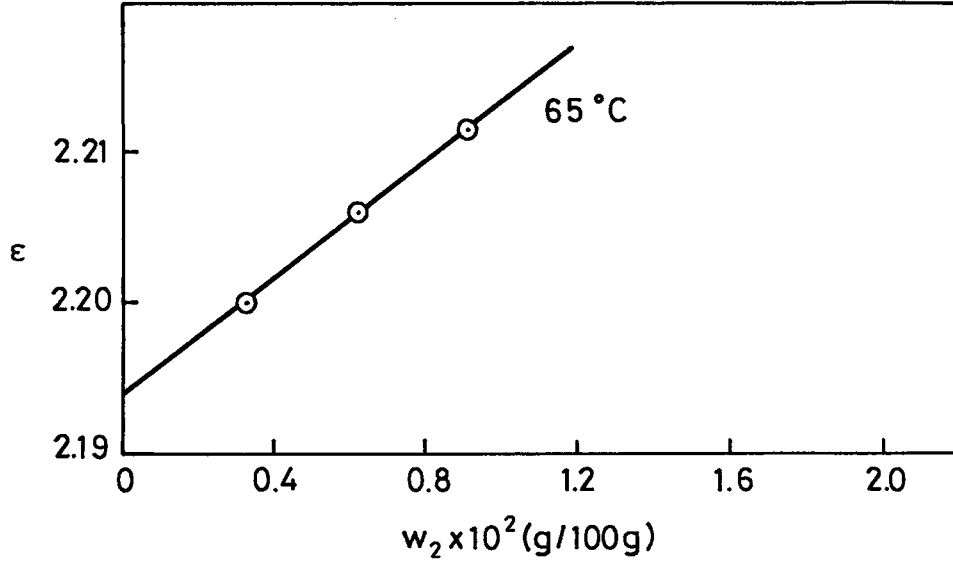
Şekil 4-2a. 25°C sıcaklıkta dioksanda ölçülen viskozite deneyi sonuçları



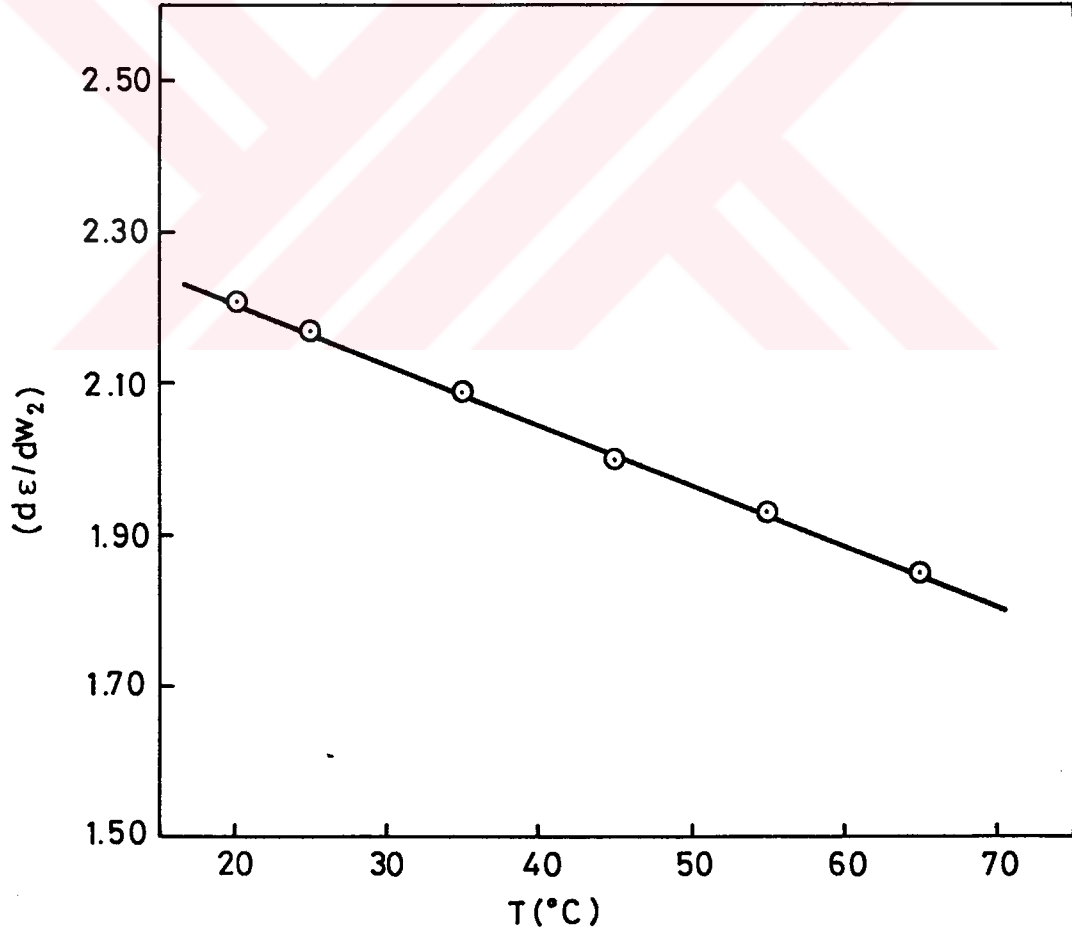
Şekil 4-2b. 20°C sıcaklıkta asetonda ölçülen viskozite deneyi sonuçları



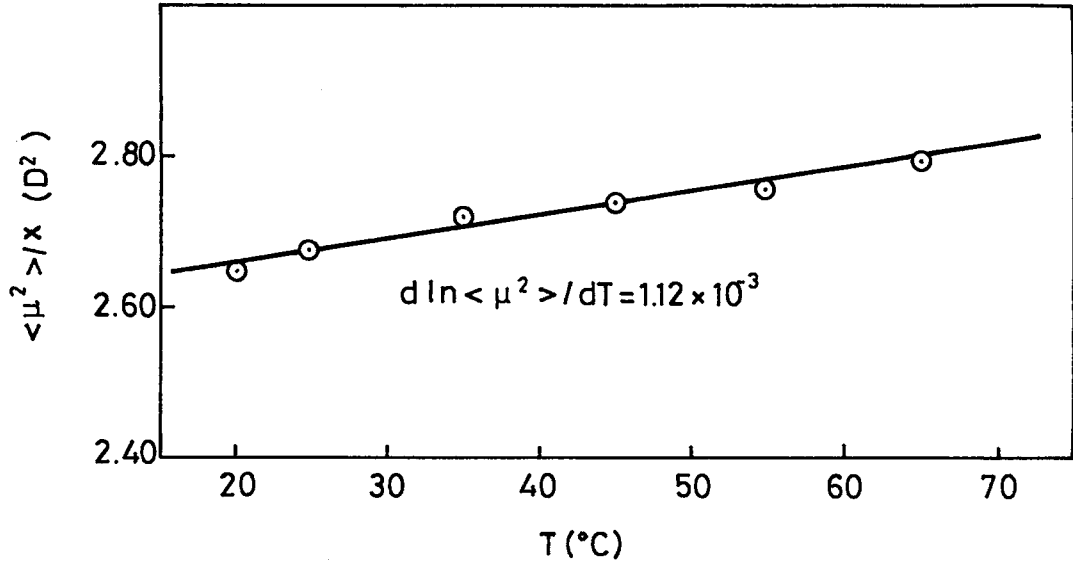
Şekil 4-3a. PCHS-I'in benzendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyonla değişmesi



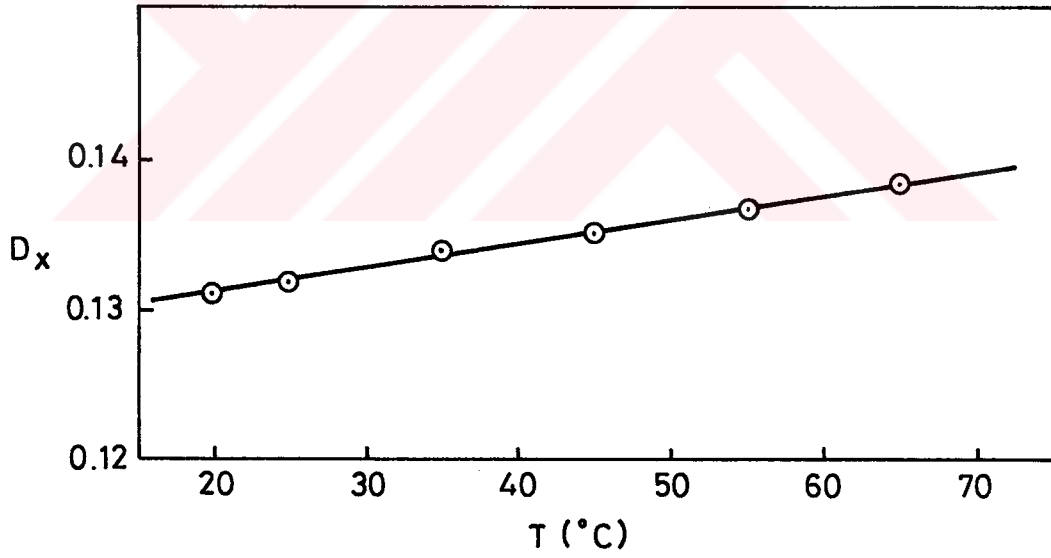
Şekil 4-3b. PCHS-I'in benzendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyonla değişmesi



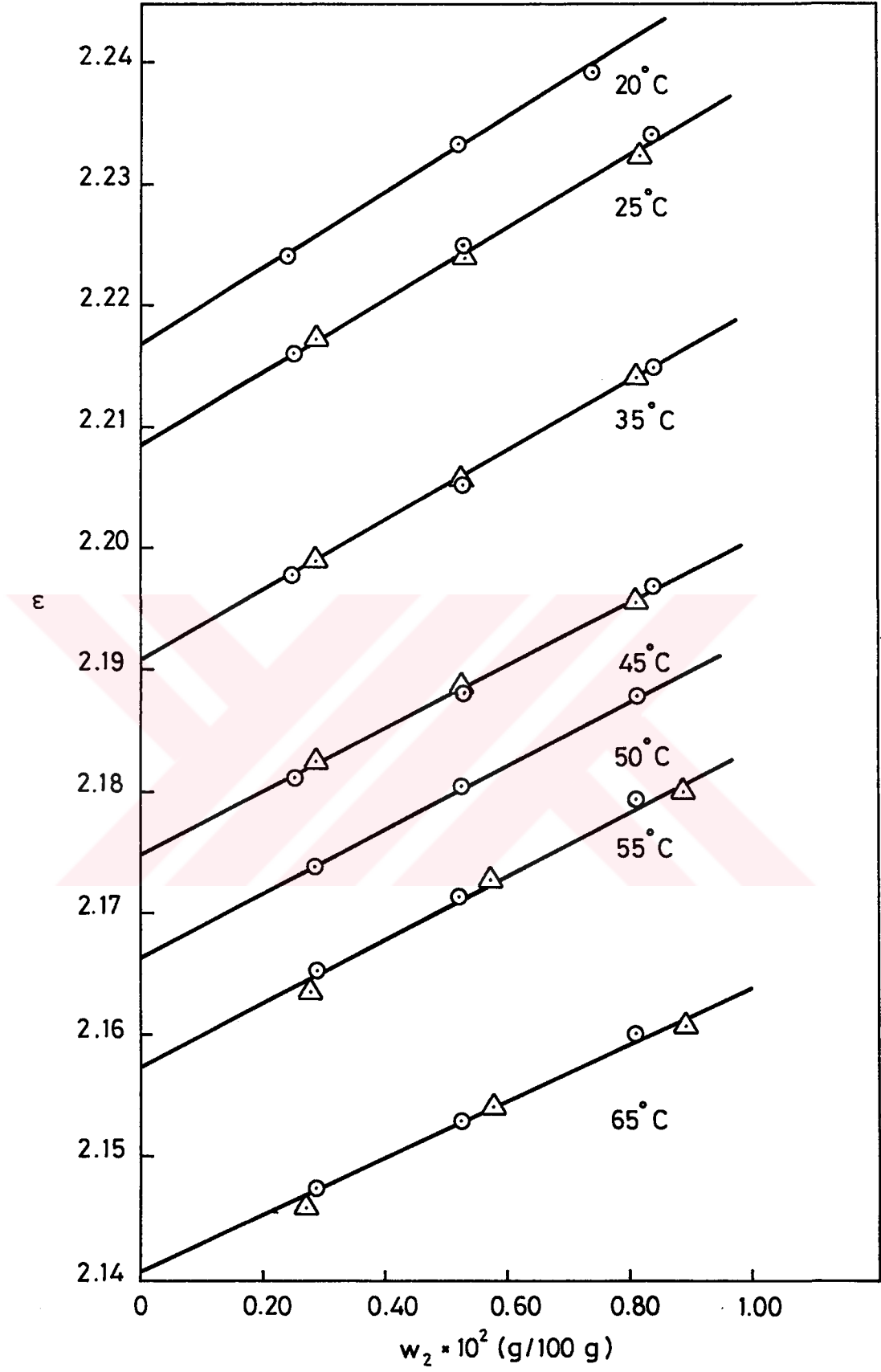
Şekil 4-4. PCHS-I'in benzendeki çözeltilerinde (dε/dw<sub>2</sub>) değerlerinin sıcaklıkla değişmesi



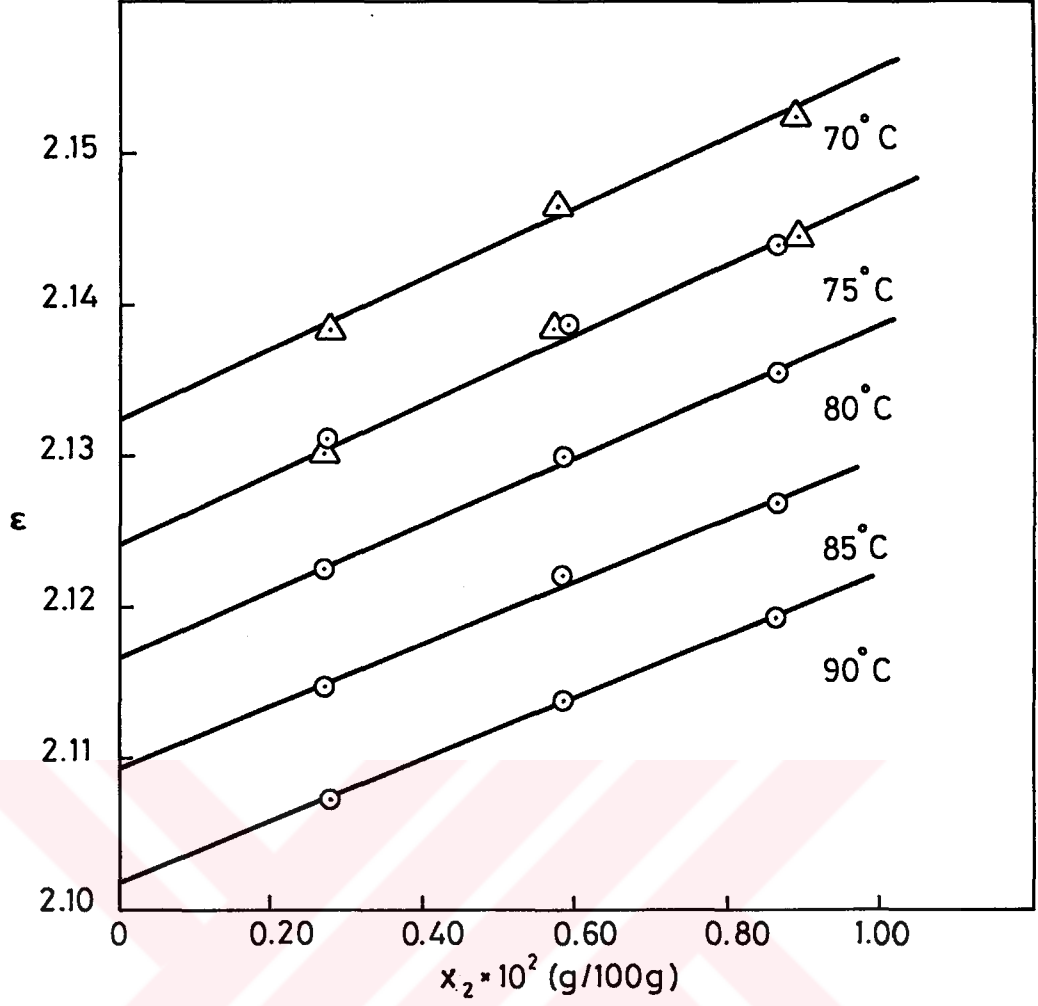
Şekil 4-5. PCHS-I'in benzende, yinelenen birim başına dipol moment karesi ortalamasının sıcaklıkla değişmesi



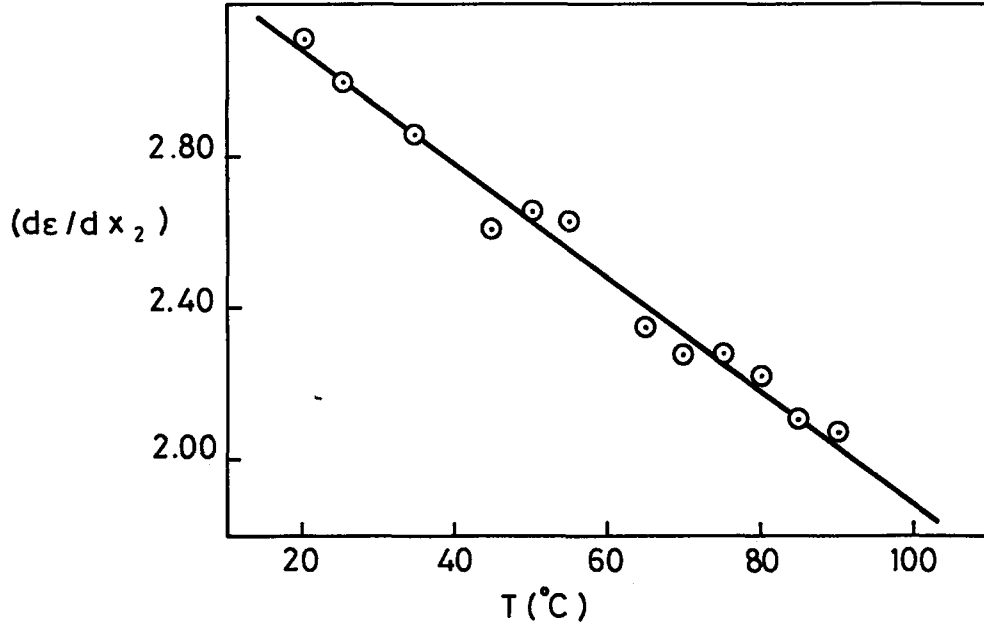
Şekil 4-6. PCHS-I'in benzendeki çözeltilerinin dipol moment oranının sıcaklıkla değişmesi



Şekil 4-7a. PCHS-II'nin dioksandaki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi

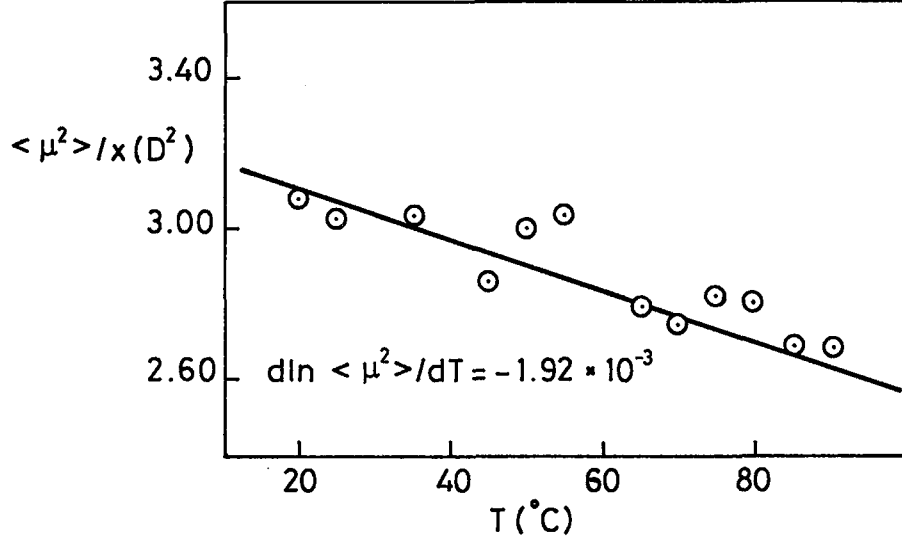


Şekil 4-7b. PCHS-II'nin dioksandaki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi

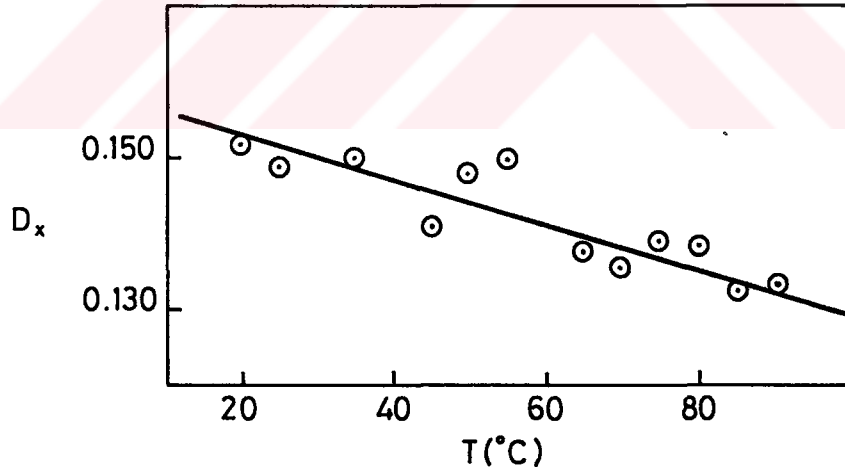


Şekil 4-8. PCHS-II'nin dioksandaki çözeltilerinde  $(d\epsilon/dw_2)$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi

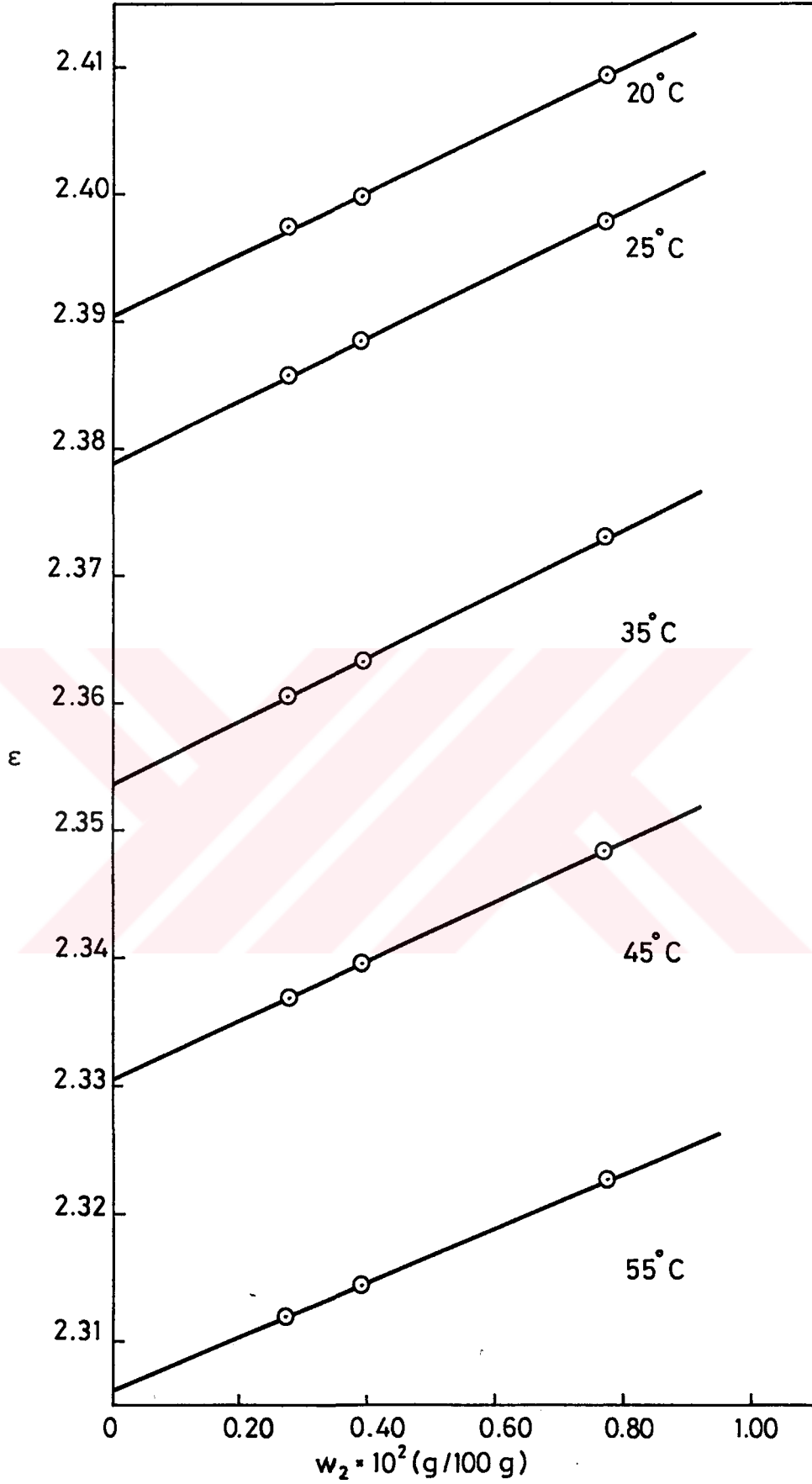




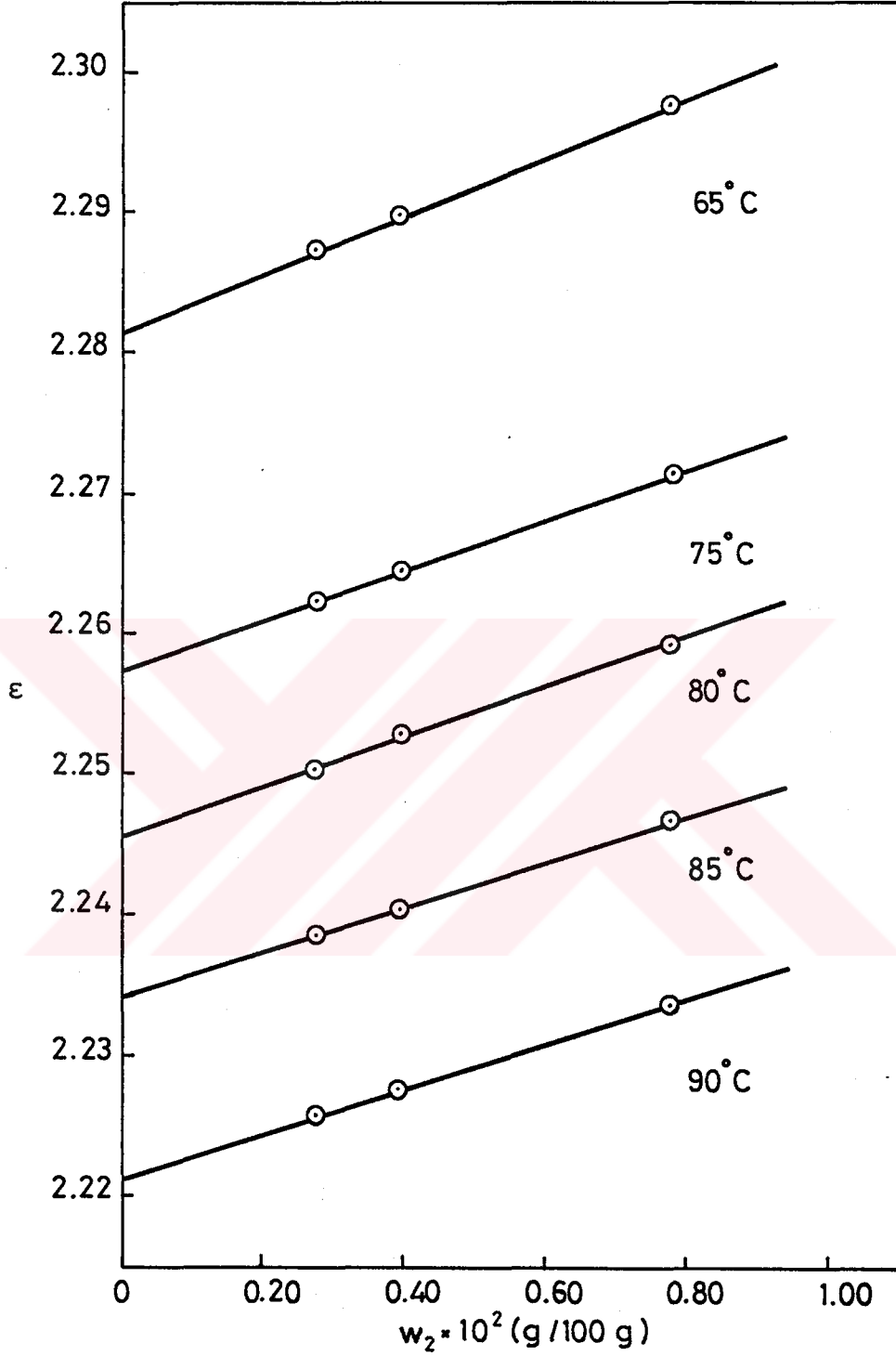
Şekil 4-9. PCHS-II'nin dioksanda, yinelenen birim başına dipol moment karesi ortalamasının sıcaklıkla değişmesi



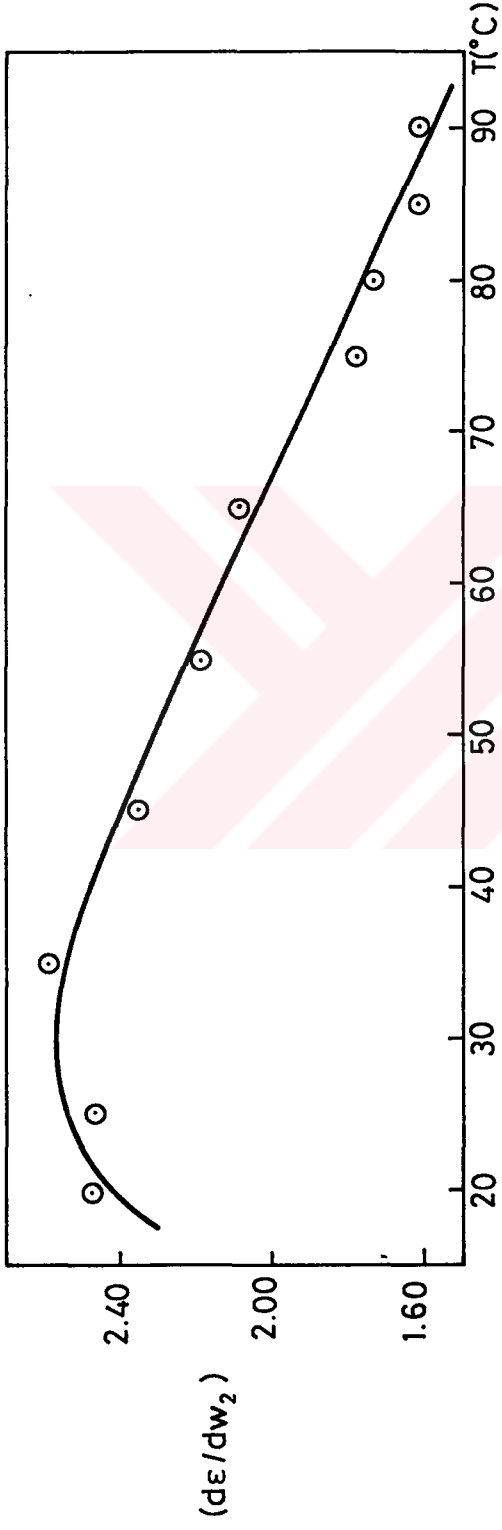
Şekil 4-10. PCHS-II'nin dioksandaki çözelti-lerinin dipol moment oranının sıcaklıkla değişmesi



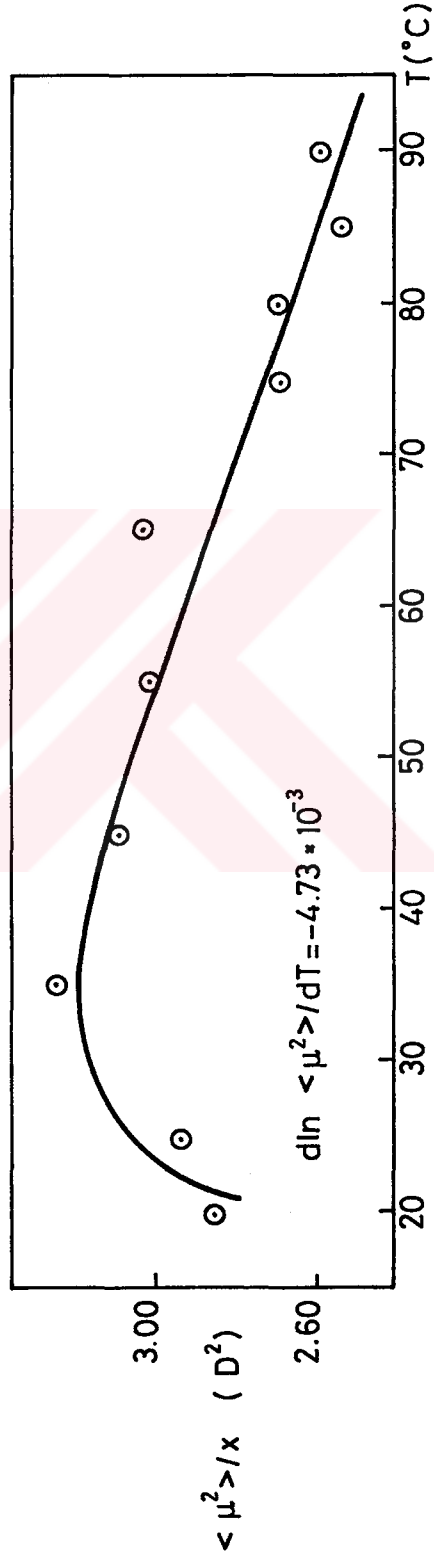
Şekil 4-11a. PCHS-II'nin toluendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



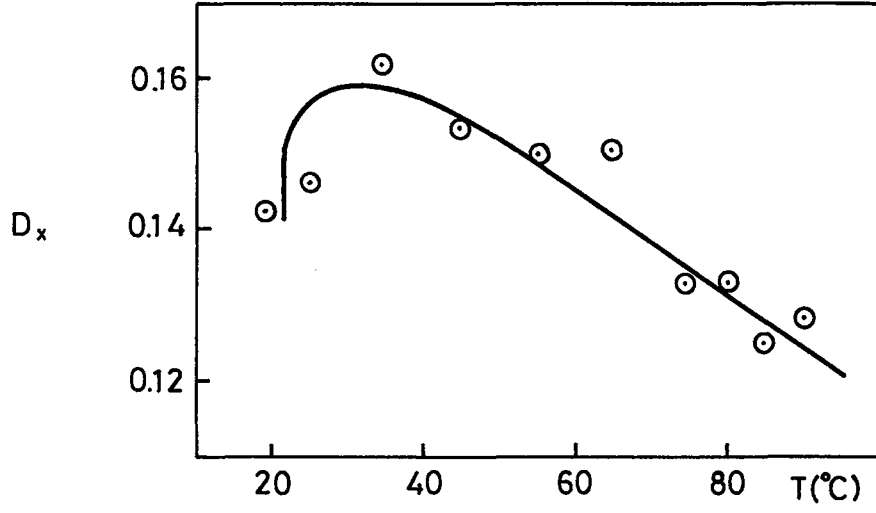
Şekil 4-11b. PCHS-II'nin toluendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



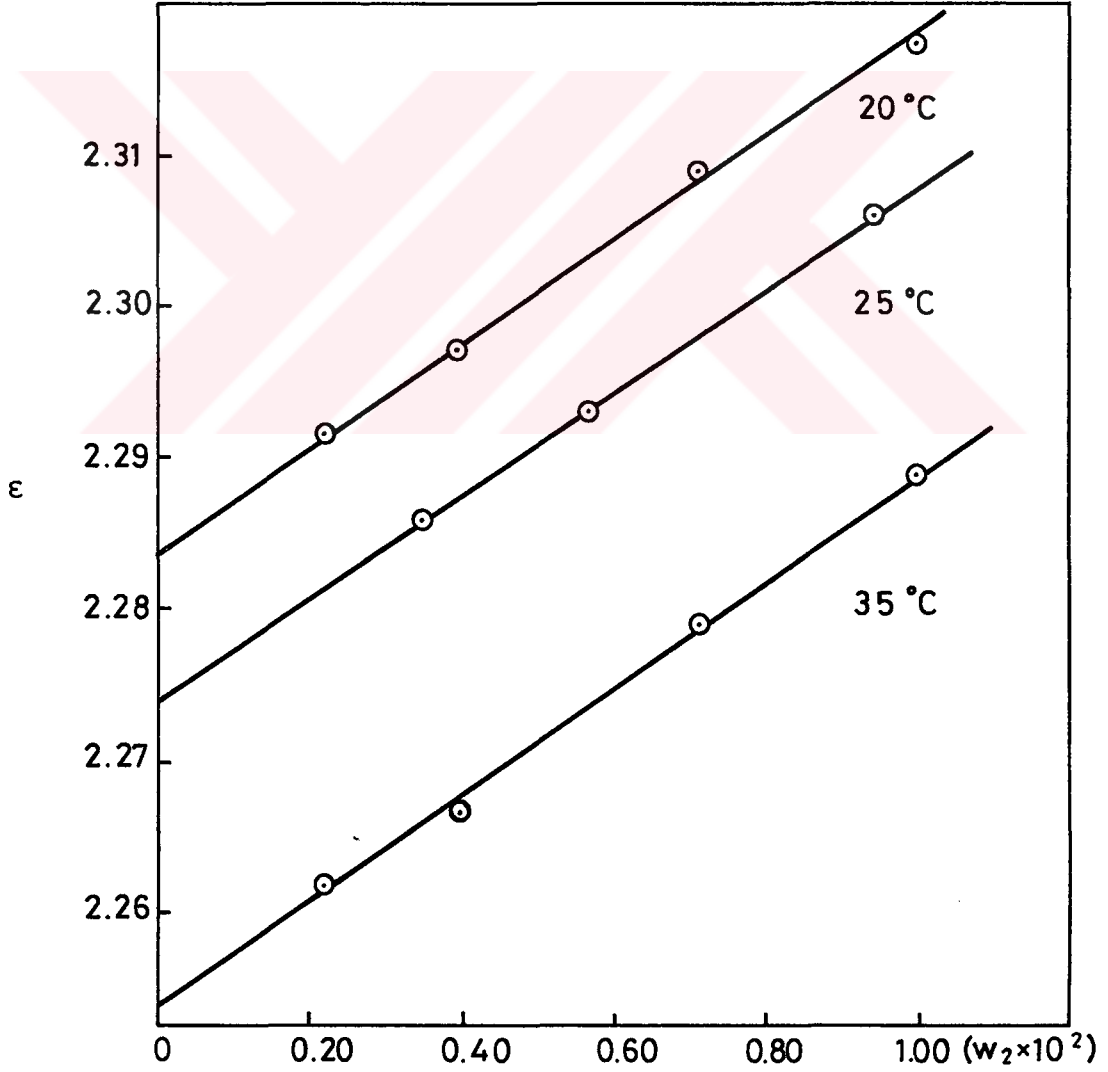
Şekil 4-12. PCHS-II'nin toluende ki gözlemlerinde  $(d\epsilon/dw_2)$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi



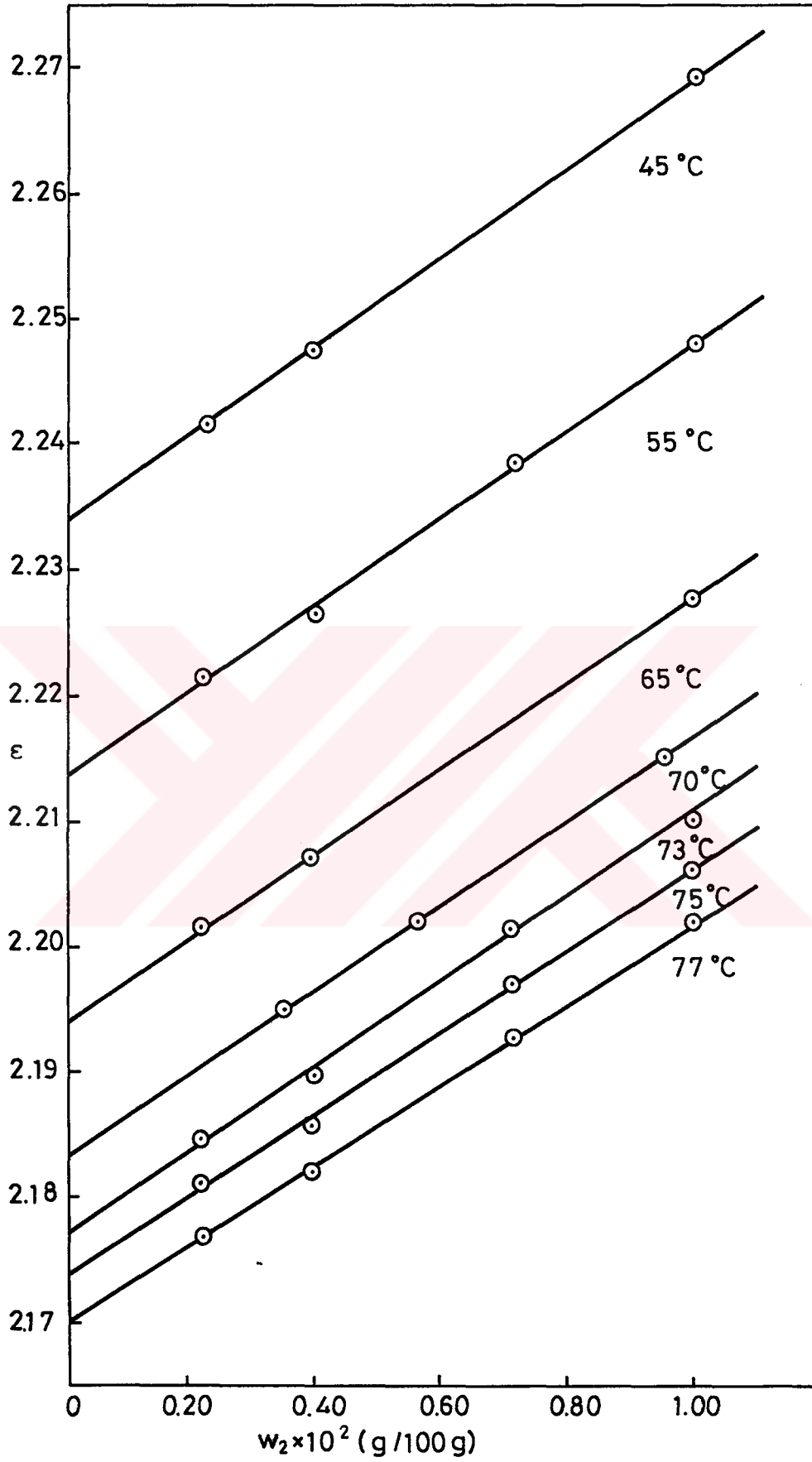
Şekil 4-13. PCHS-II'nin toluende, yinelenen birim başına dipol moment karesi ortalamasının sıcaklıkla değişmesi



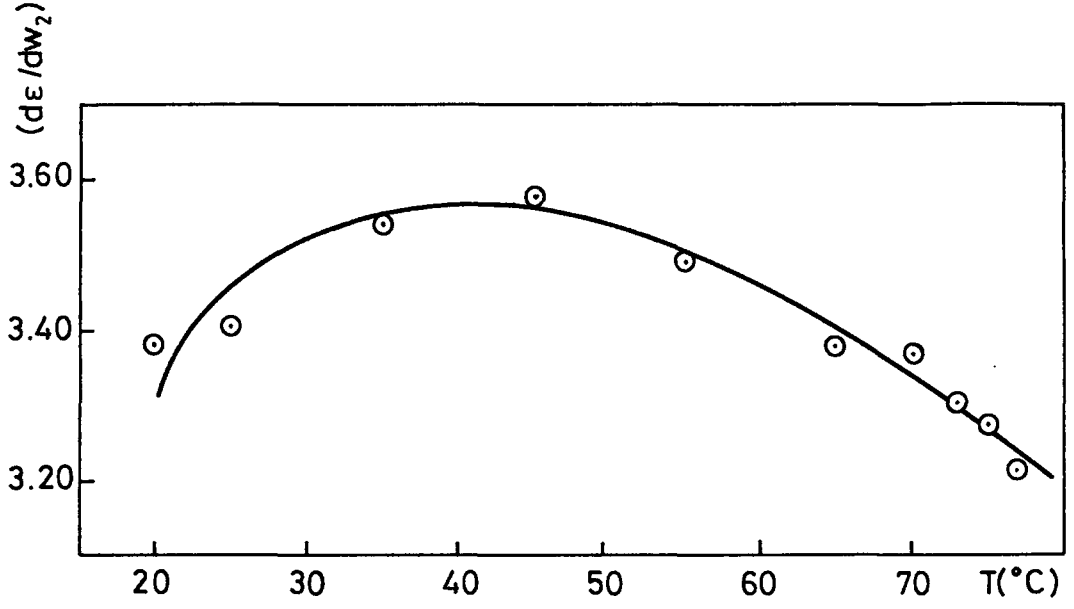
Şekil 4-14. PCHS-II'nin toluendeki çözeltilerinin dipol moment oranının sıcaklıkla değişmesi



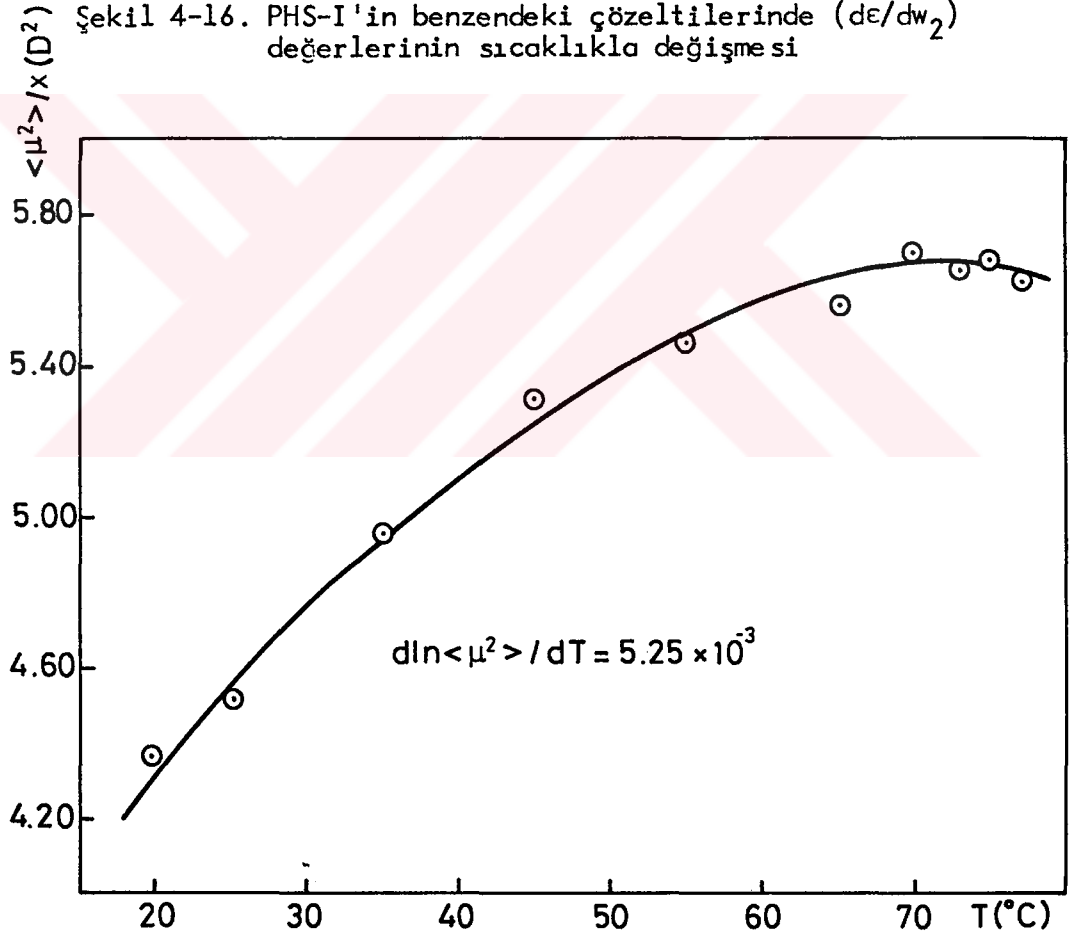
Şekil 4-15a. PHS-I'in benzendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



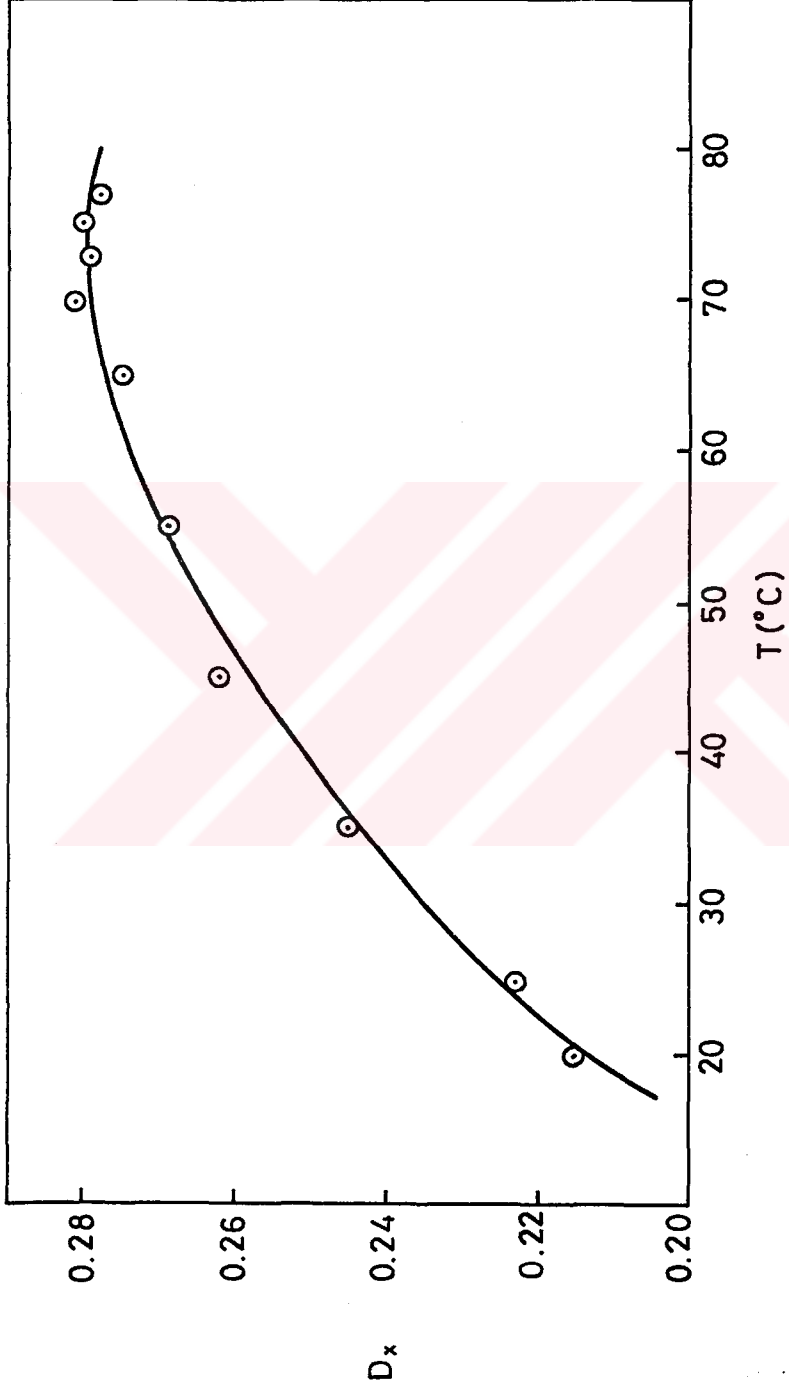
Şekil 4-15b. PHS-I'in benzendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



Şekil 4-16. PHS-I'in benzendeki çözeltilerinde  $(d\epsilon/dw_2)$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi

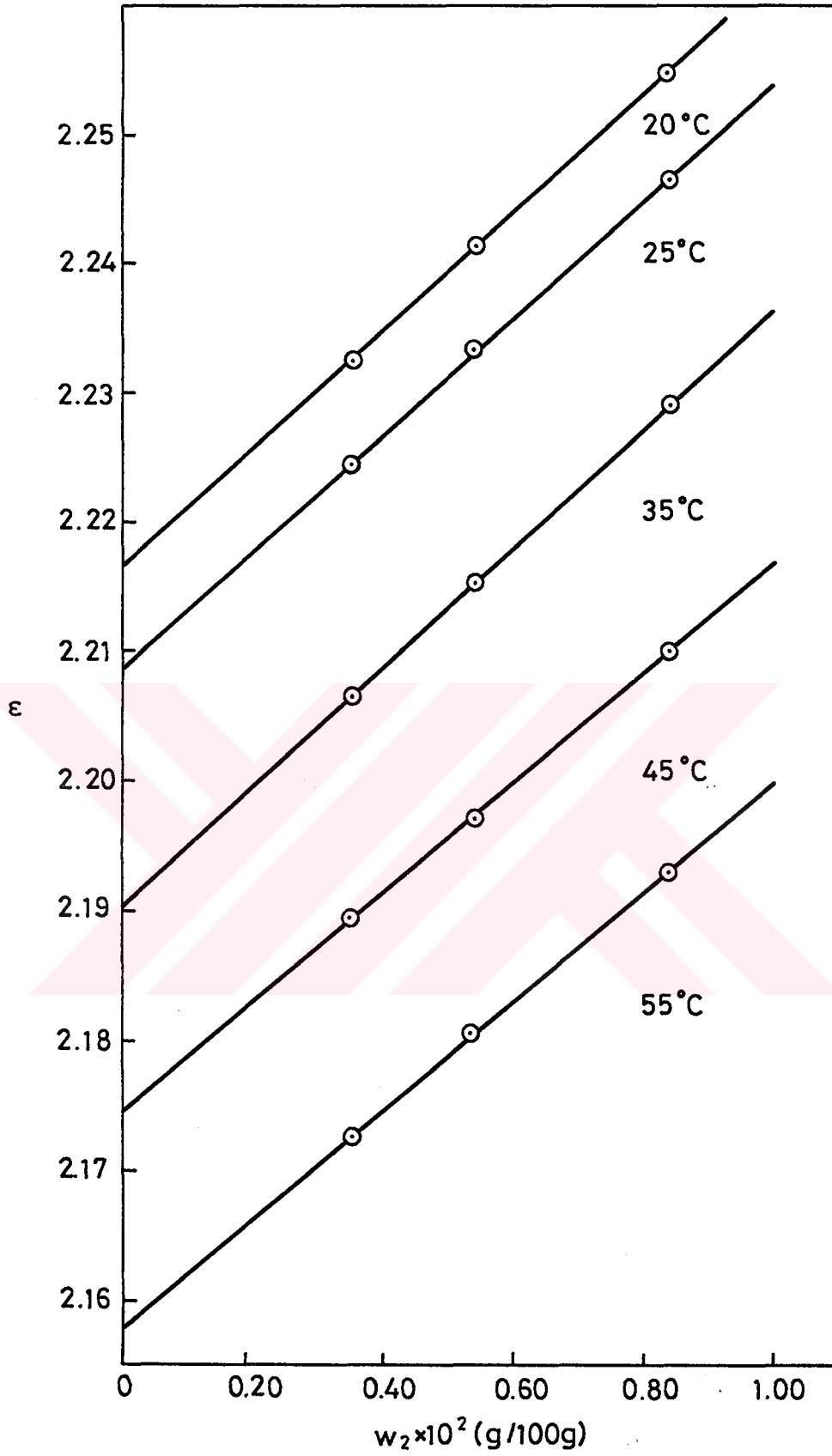


Şekil 4-17. PHS-I'in benzende, yinelenen birim başına dipol moment karesi ortalamasının sıcaklıkla değişmesi

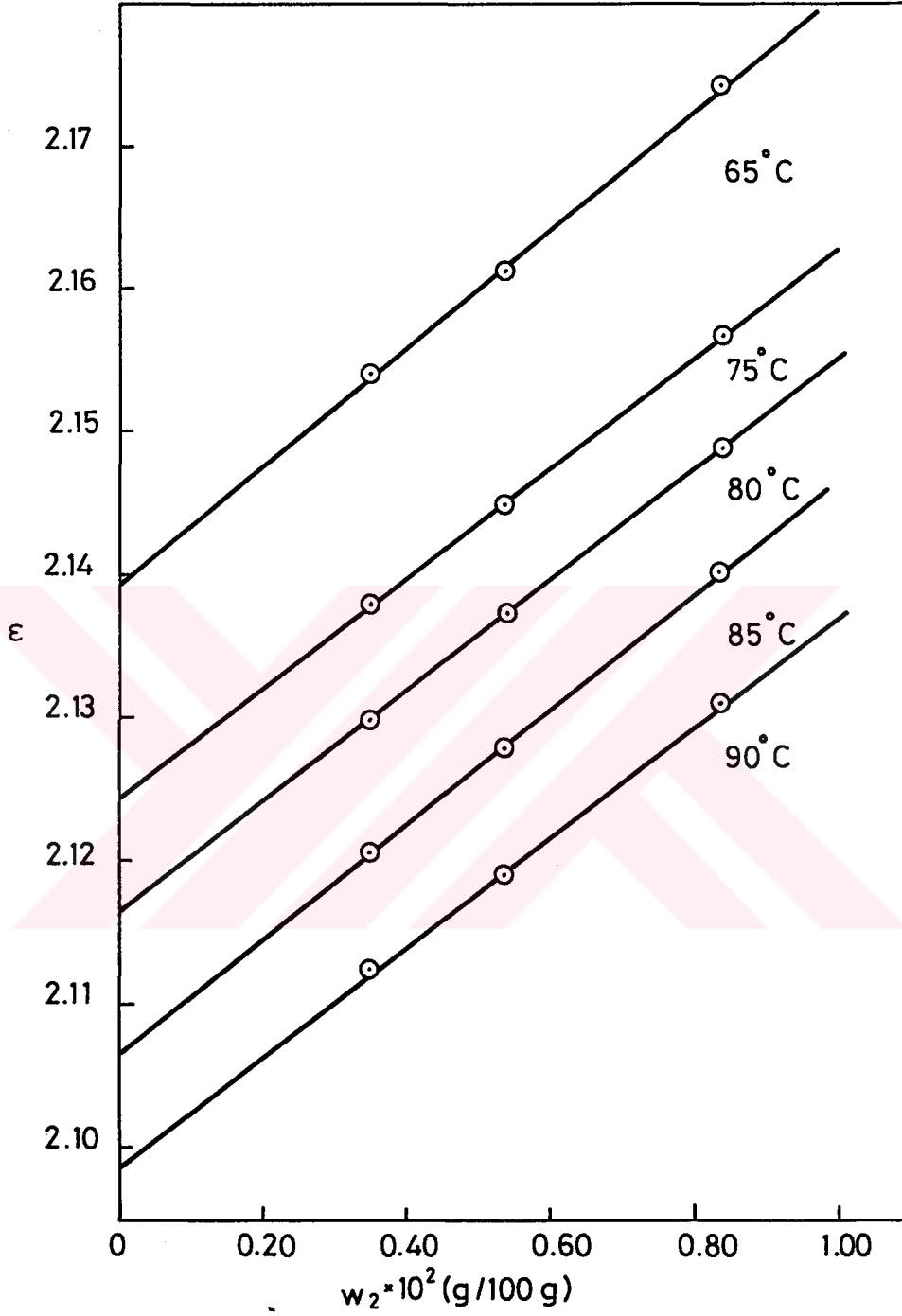


Şekil 4-18. PHS-I'in benzendeki dipol moment oranının sıcaklıkla değişmesi

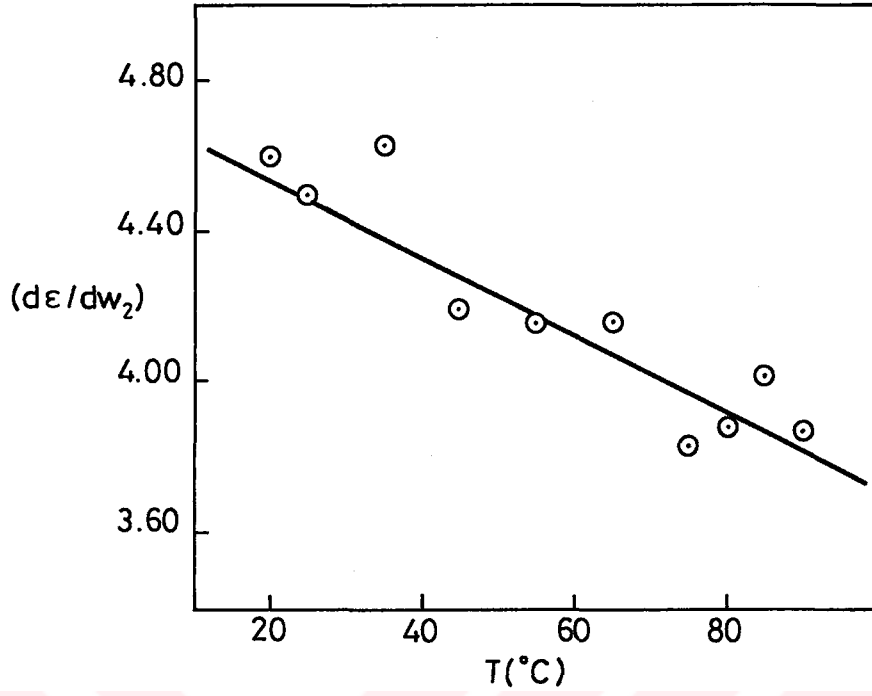




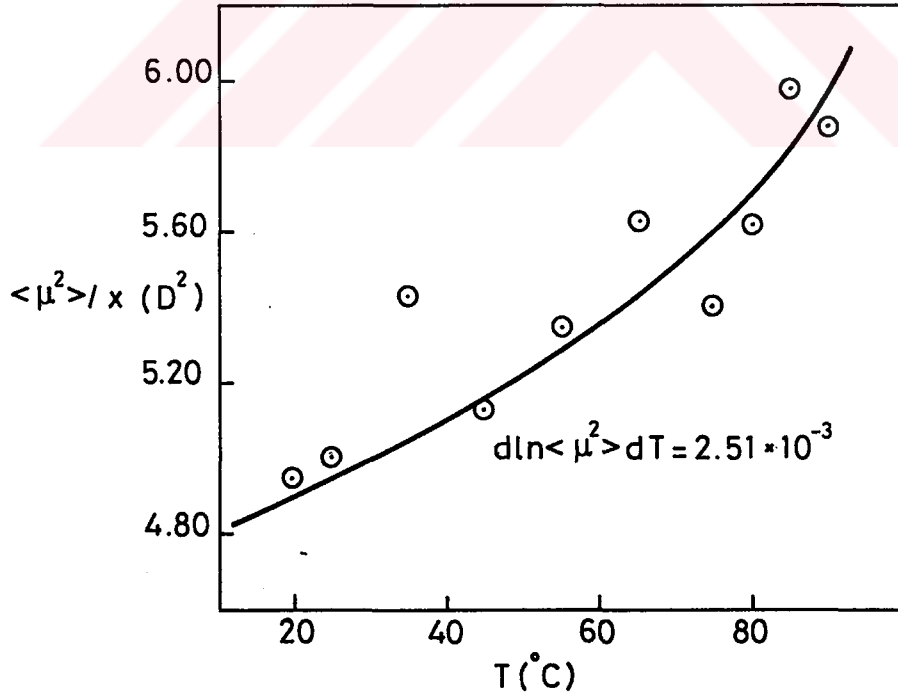
Şekil 4-19a. PHS-I'in dioksandaki çözeltilerinin dielektrik sabitlelerinin konsantrasyon ile değişmesi



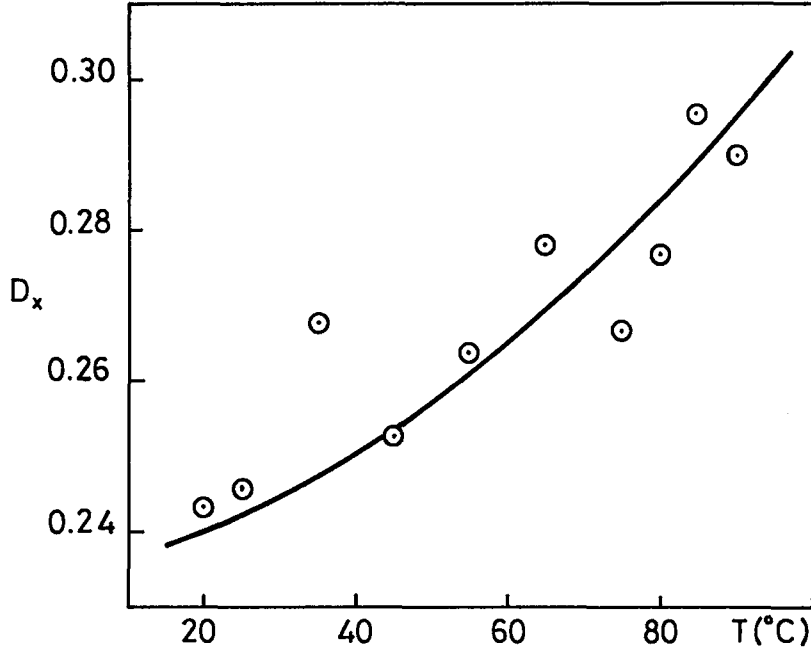
Şekil 4-19b. PHS-I'in dioksandaki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



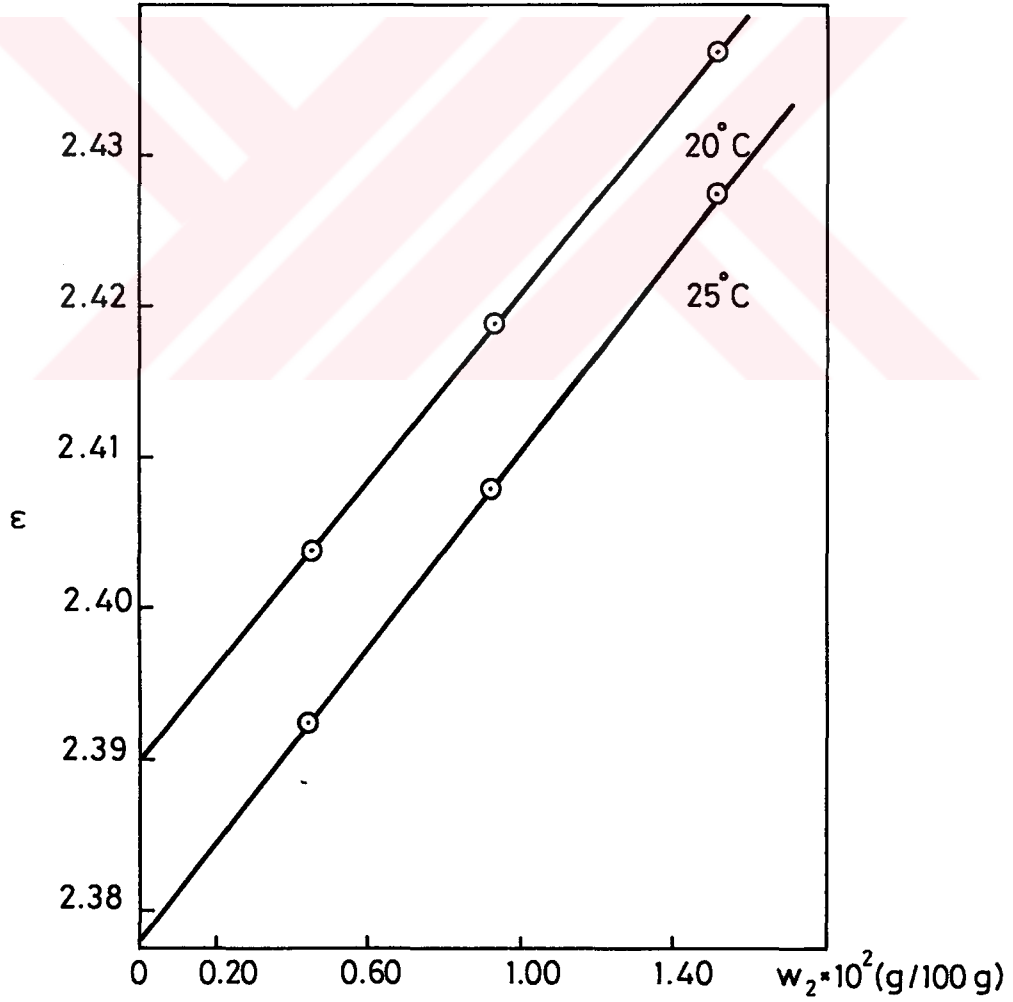
Şekil 4-20. PHS-I'in dioksandaki çözeltilerinde  $(d\epsilon/dw_2)$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi



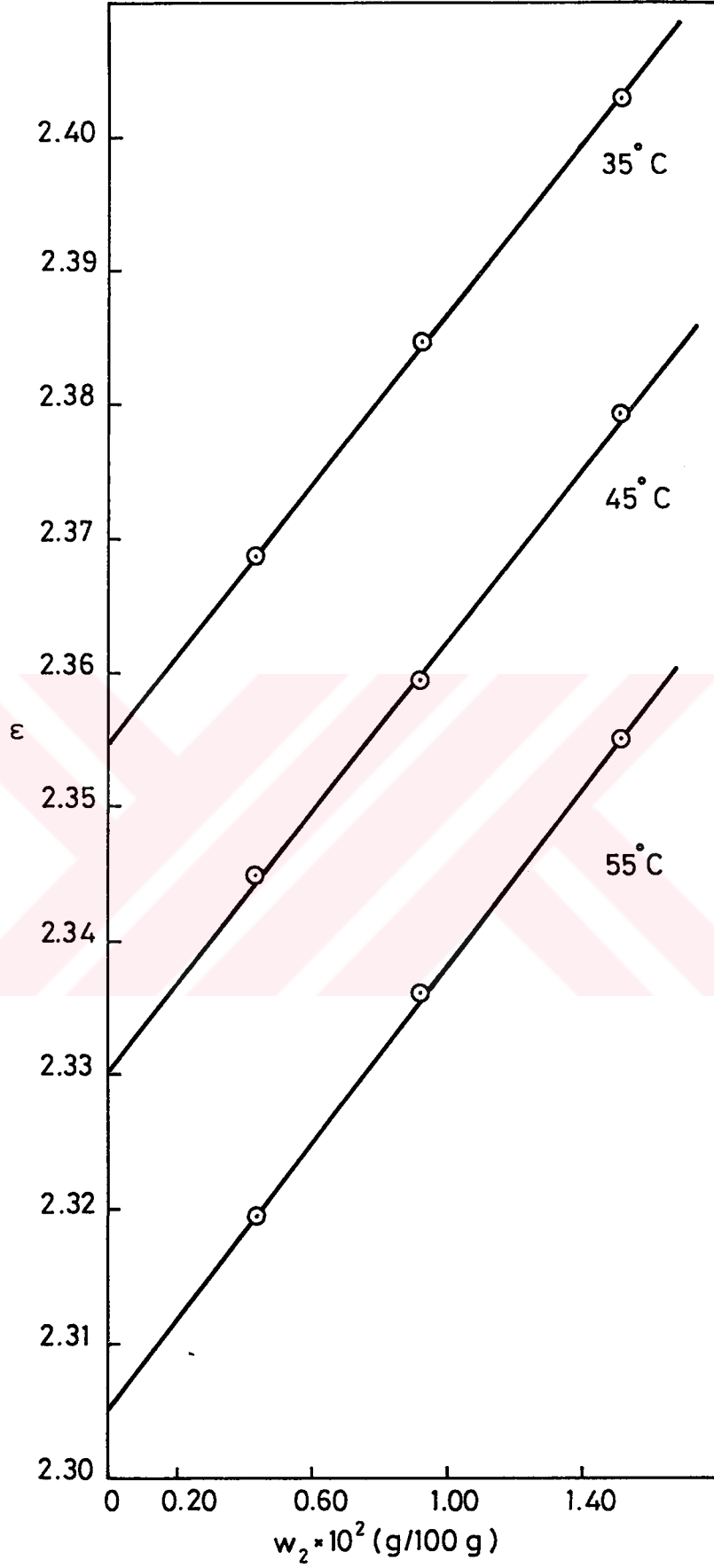
Şekil 4-21. PHS-I'in dioksanda, yinelenen birim başına dipol moment karesi ortalamasının sıcaklıkla değişmesi



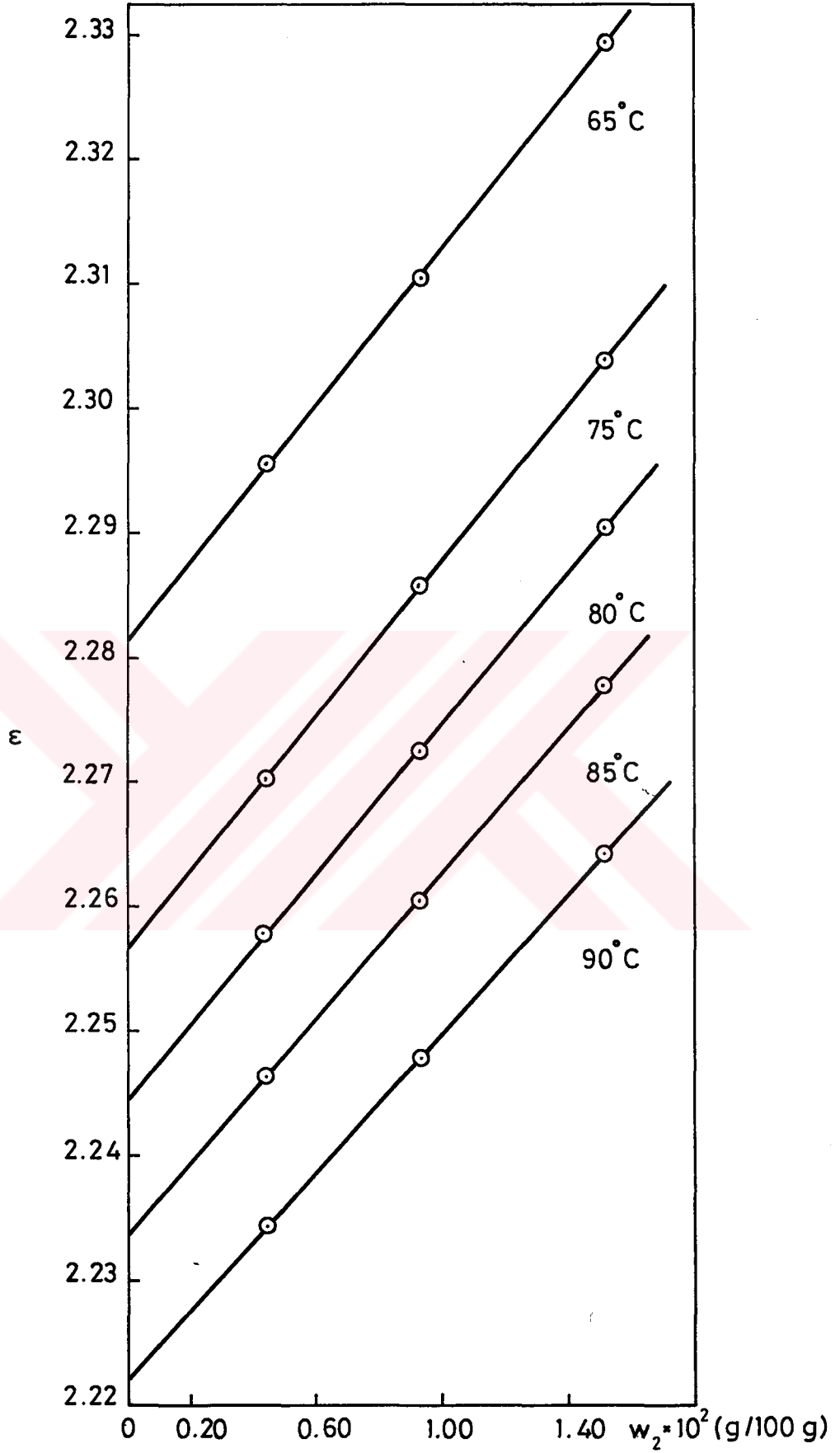
Şekil 4-22. PHS-I'in dioksandaki dipol moment oranının sıcaklıkla değişmesi



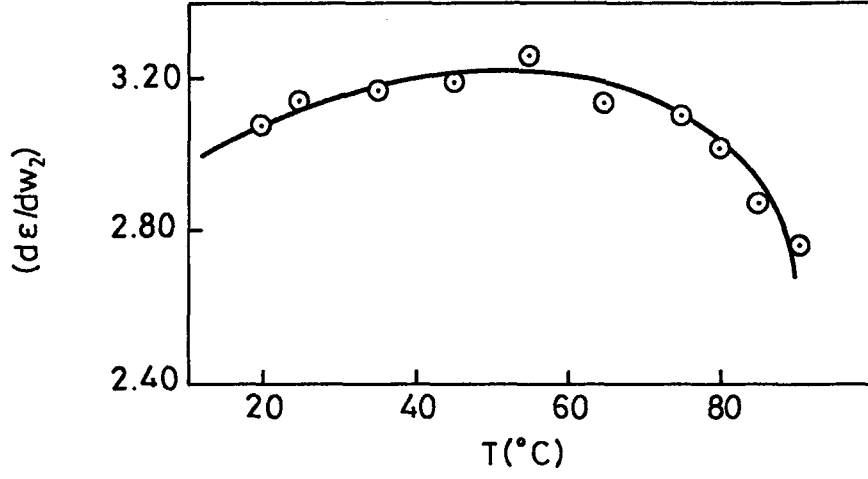
Şekil 4-23a. PHS-I'in toluendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



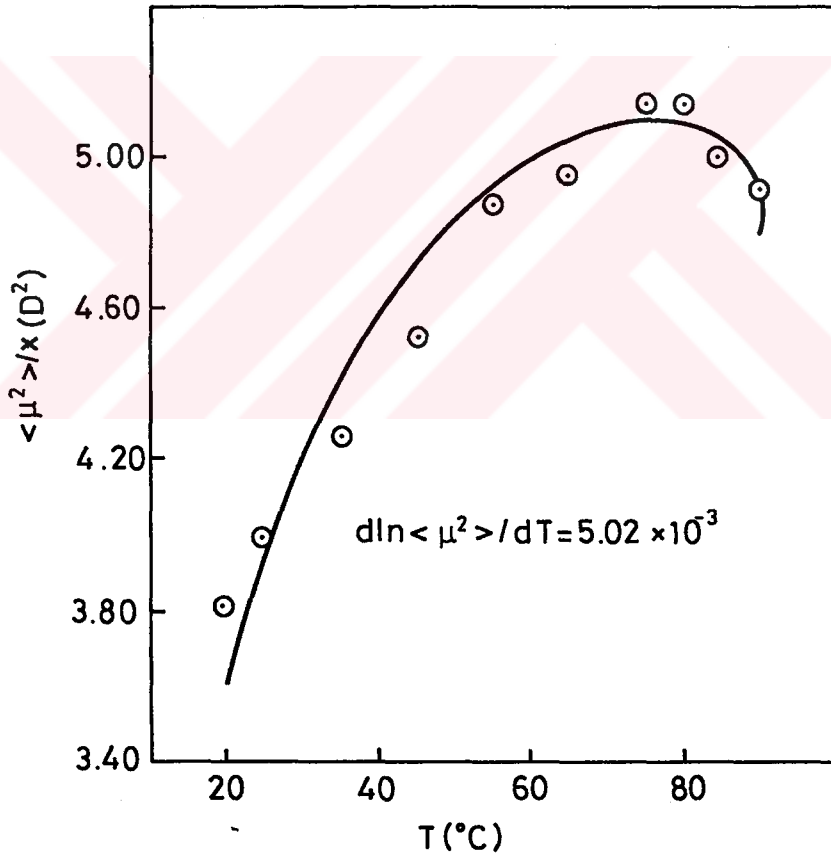
Şekil 4-23b. PHS-I'in toluendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



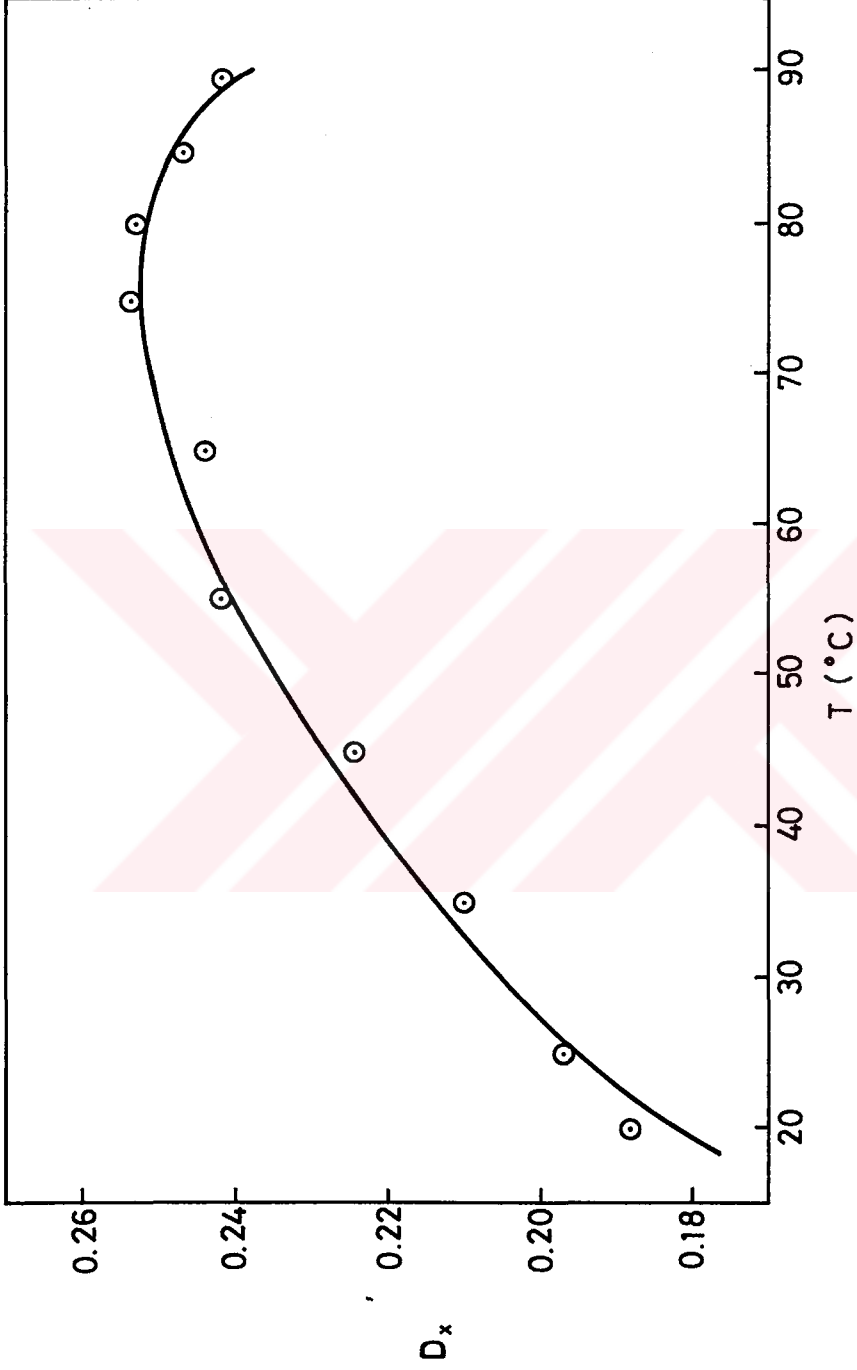
Şekil 4-23c. PHS-I'in toluendeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



Şekil 4-24. PHS-I'in toluendeki çözeltilerinde  $(d\epsilon/dw_2)$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi

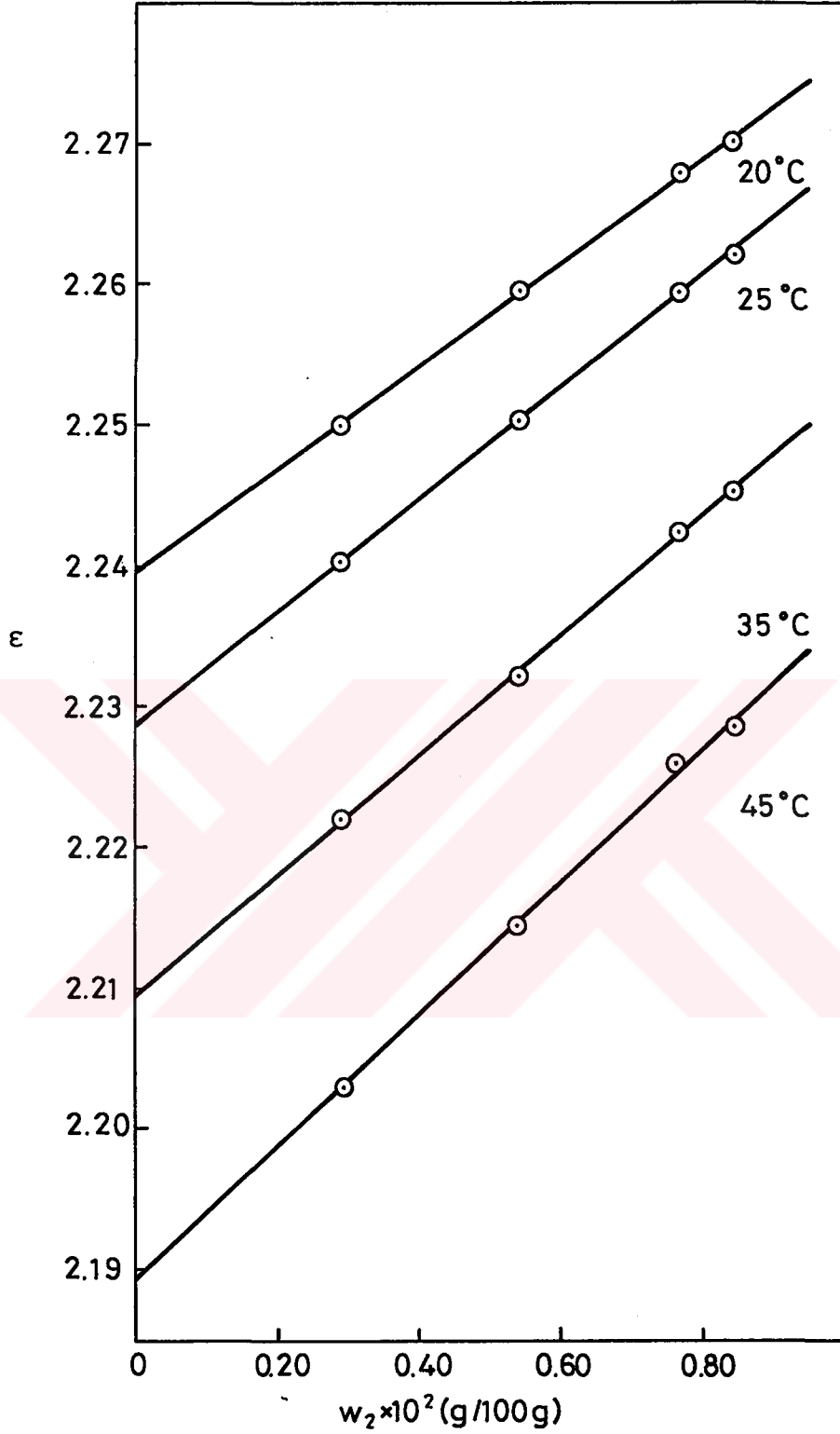


Şekil 4-25. PHS-I'in toluende, yinelenen birim başına dipol moment karesi ortalamasının sıcaklıkla değişmesi

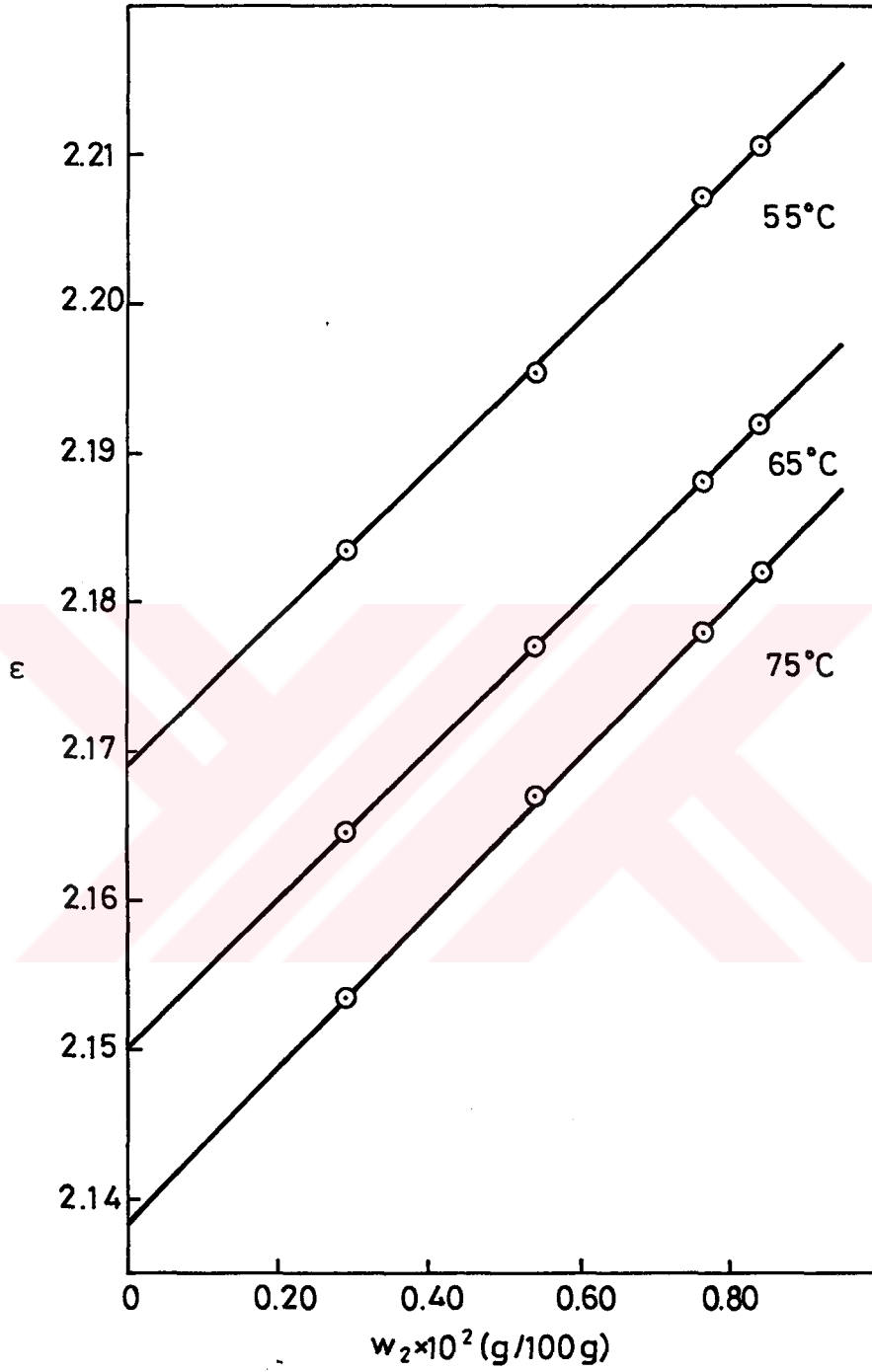


Şekil 4-26. PHS-I' in toluendeki dipol moment oranının sıcaklıkla değişmesi

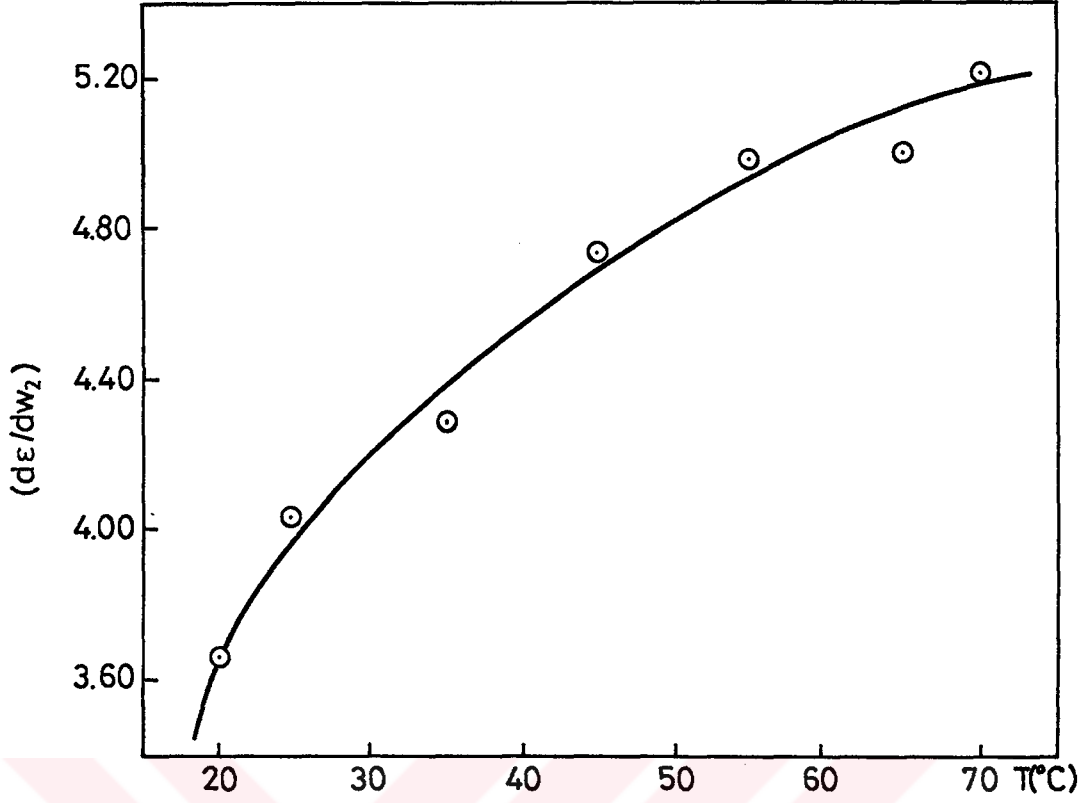




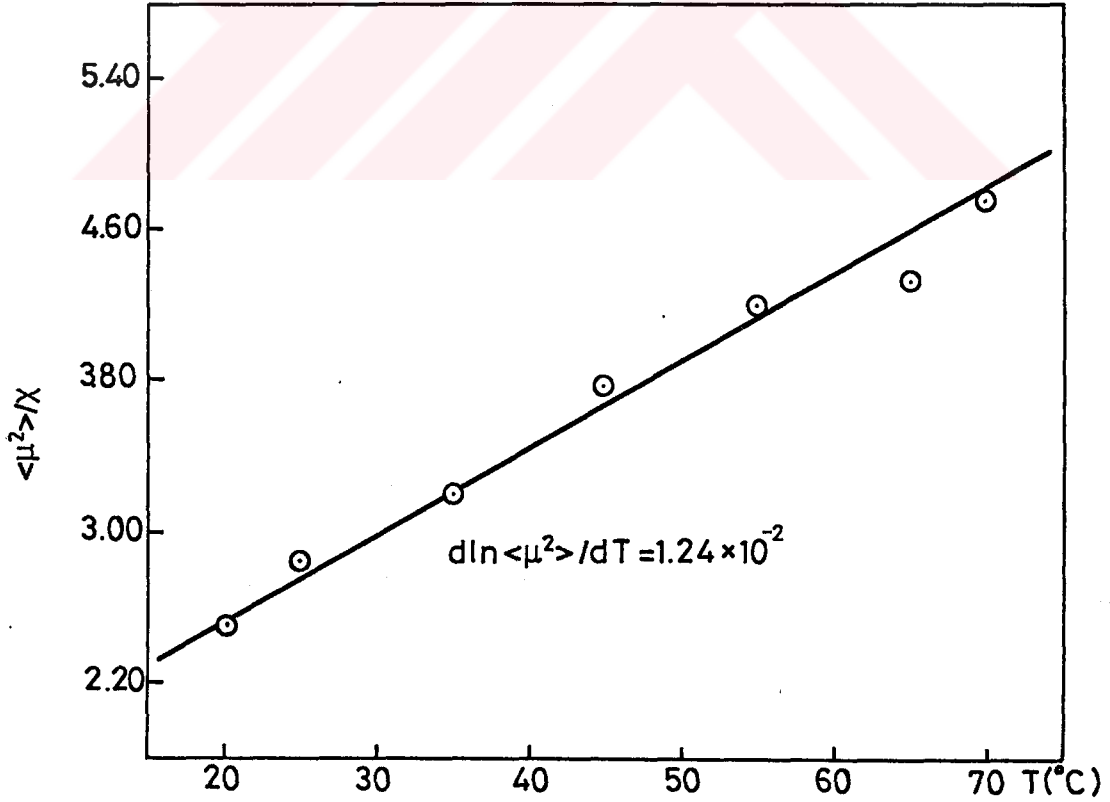
Şekil 4-27a. PHS-I'in karbontetraklorürdeki çözeltilerinin dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



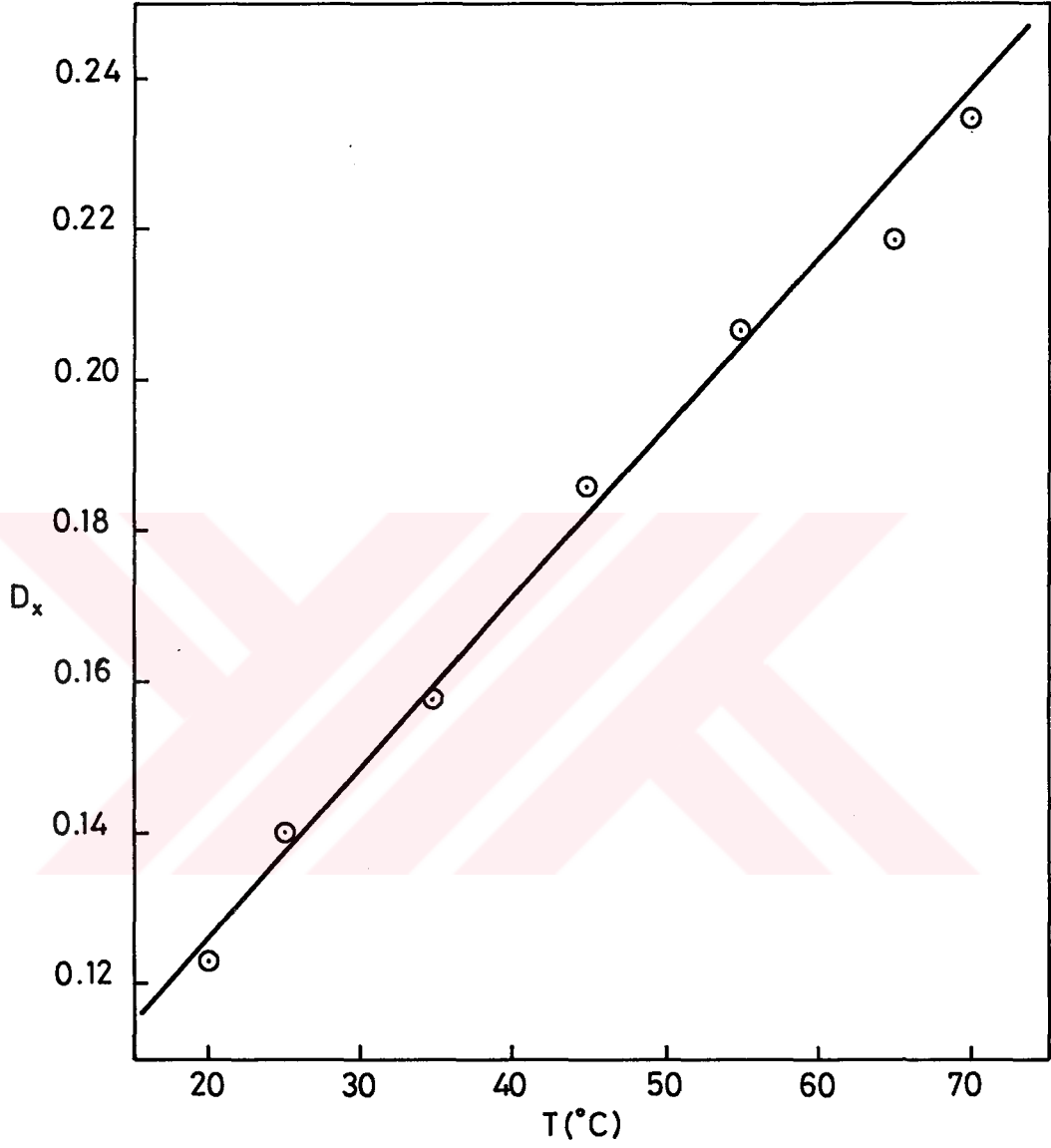
Şekil 4-27b. PHS-I'in karbontetraklorürdeki çözeltilerinin dielektrik sabitle-  
rinin konsantrasyon ile değişmesi



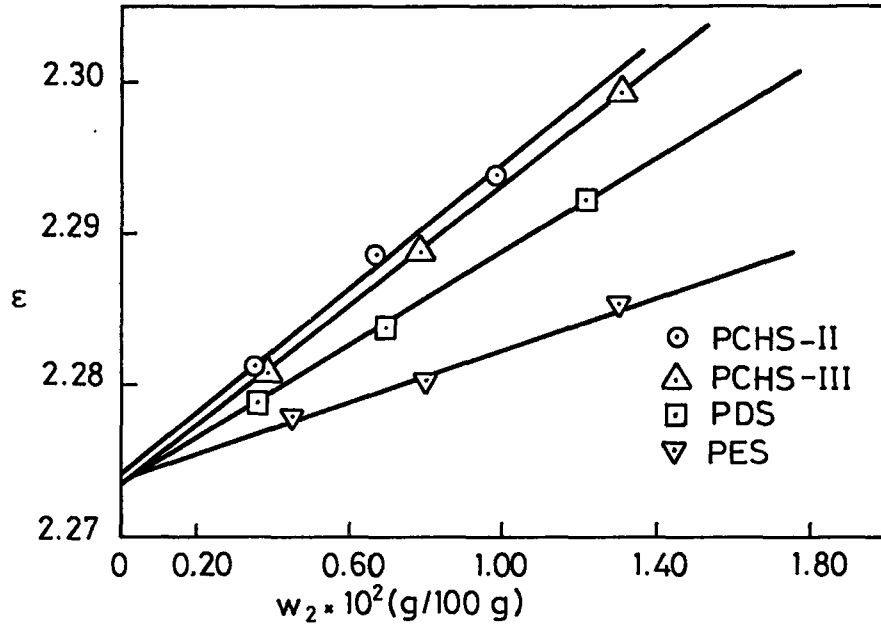
Şekil 4-28. PHS-I'in karbontetraklorürdeki çözeltilerinde  $(d\epsilon/dw_2)$  değerlerinin sıcaklıkla değişmesi



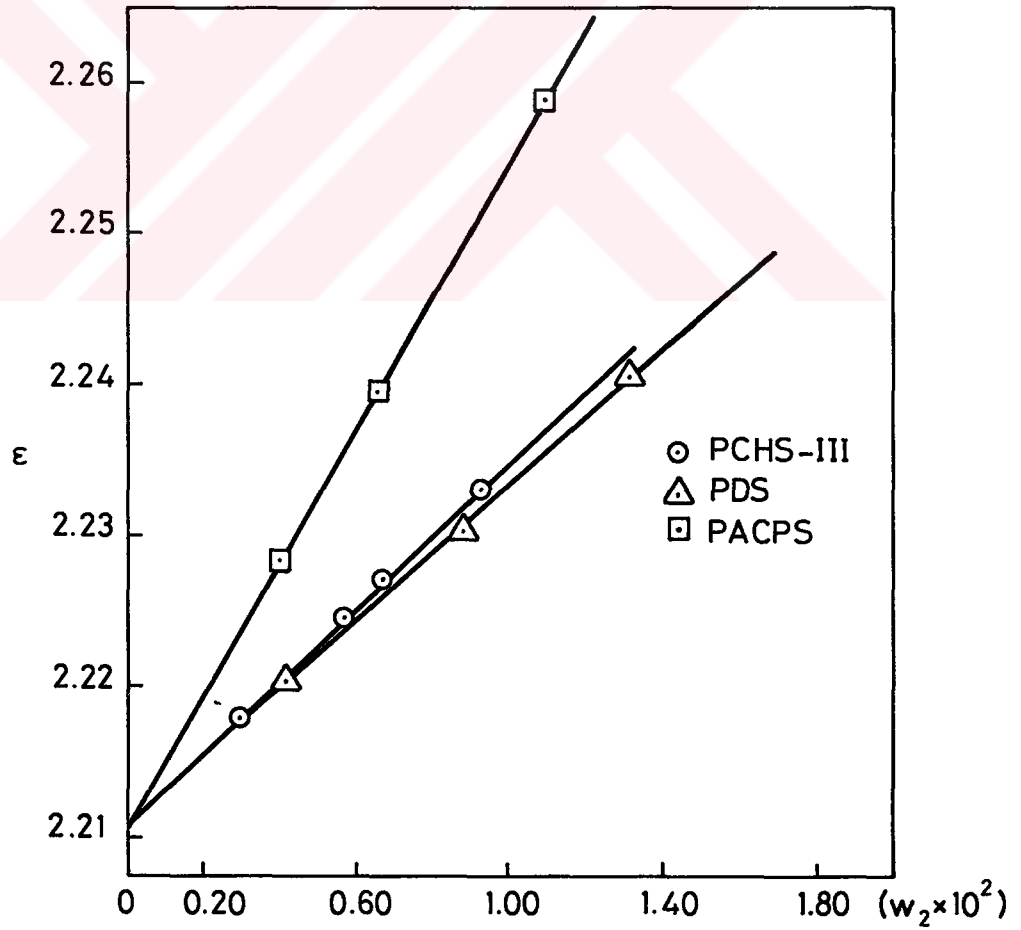
Şekil 4-29. PHS-I'in karbontetraklorürde, yinelenen birim başına dipol moment karesi ortalamasının sıcaklıkla değişmesi



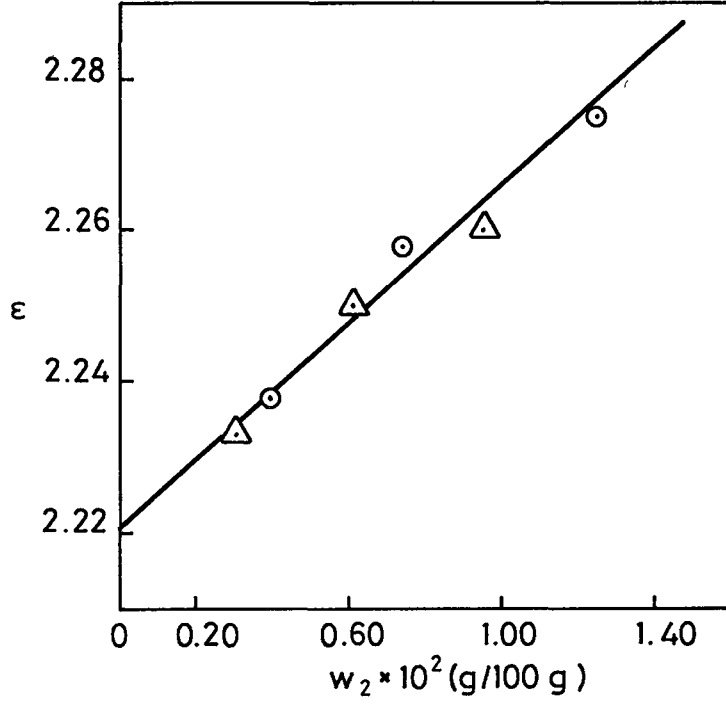
Şekil 4-30. PHS-I'in karbontetraklorürdeki dipol moment oranının sıcaklıkla değişmesi



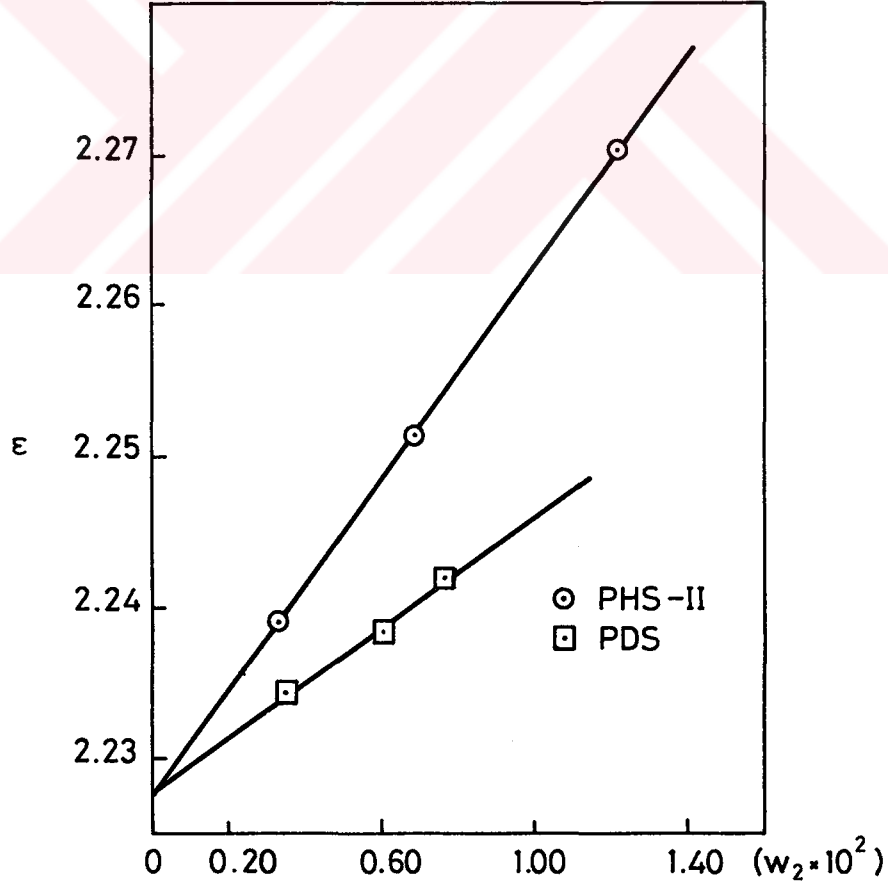
Şekil 4-31. Çeşitli Olefin/SO<sub>2</sub> kopolimerlerinin benzendeki çözeltilerinin 25°C'deki dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



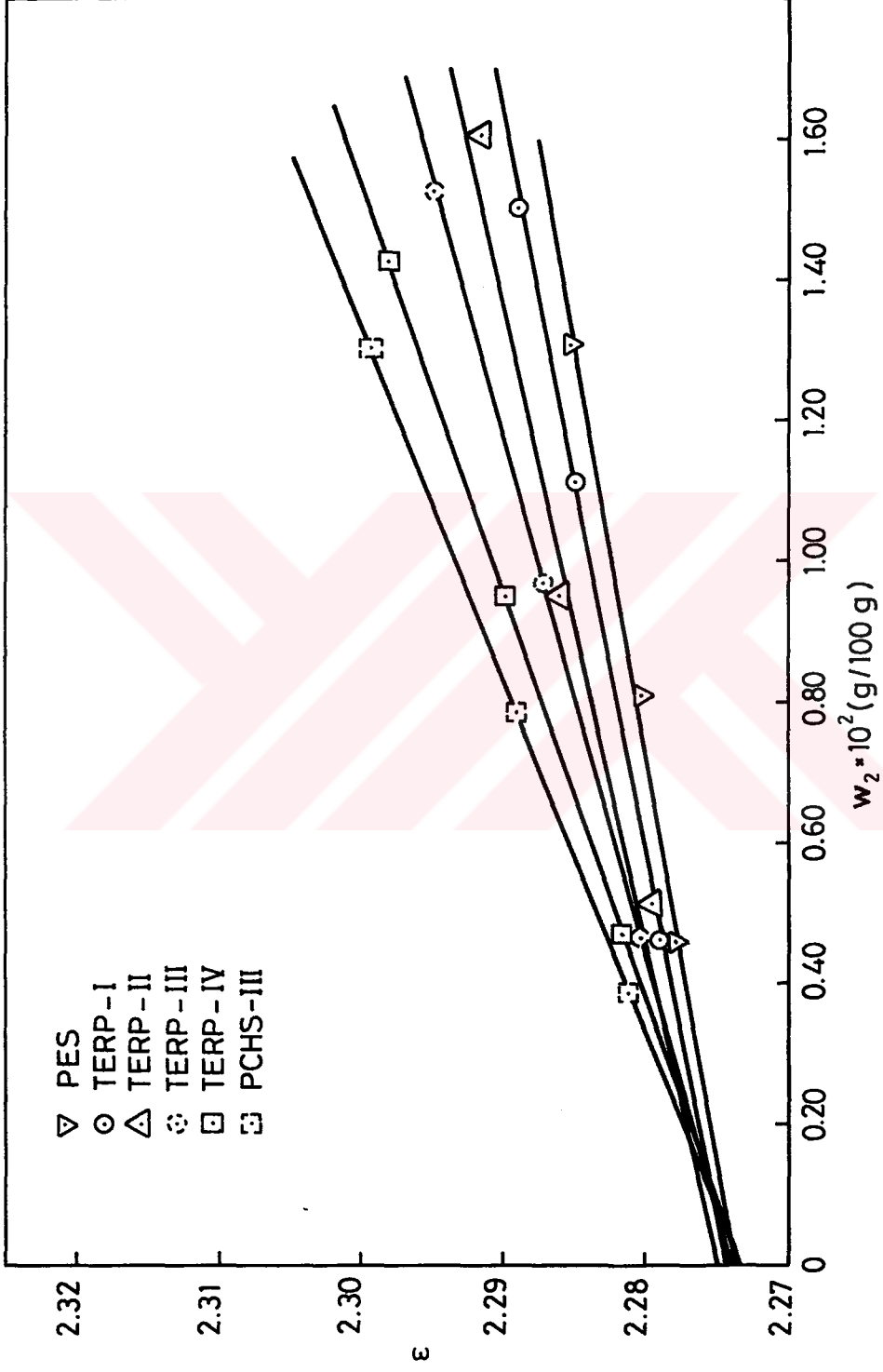
Şekil 4-32. Çeşitli Olefin/SO<sub>2</sub> kopolimerlerinin dioksandaki çözeltilerinin 25°C'deki dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



Şekil 4-33. PBS'un dioksandaki çözeltilerinin 25°C'deki dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



Şekil 4-34. PHS-II ve PDS'un karbontetraklorürdeki çözeltilerinin 25°C'deki dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi



Şekil 4-35. Siklohekzen/1- $\alpha$ -İkosa-1,4-dien/1,2-epoksipropilen terpolimerlerinin benzerindeki gözlemlerinin 25°C'deki dielektrik sabitlerinin konsantrasyon ile değişmesi

## BÖLÜM 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

### 5.1. Polisülfonların Moleküler Dinamiği

Bu çalışmada, aşağıda belirtilen polisülfon kopolimer ve terpolimerlerinin çeşitli çözücüler içinde, geniş bir sıcaklık bölgesinde ve 2MHz frekansdaki dielektrik relaksasyonları incelendi :

1. Poli(Siklohekzen Sülfon), PCHS-I, PCHS-II, PCHS-III;
2. Poli(1-Buten Sülfon), PBS;
3. Poli(1-Hekzen Sülfon), PHS-I, PHS-II;
4. Poli(1-Dodesin Sülfon), PDS;
5. Poli(1-Eikosin Sülfon), PES;
6. Poli(Alilsiklopentan Sülfon), PACPS;
7. Terpoli(1-Eikosin-Siklohekzen Sülfon), TERP I-IV;

Polimerik materyelin bütün özellikleri makromolekül zincirlerinin uzunluğuna dayanmaktadır. Bu özelliklerin incelenmesi polimer biliminde en önemli konuyu oluşturur. Küçük moleküllerin kimyasında böyle bir sorun söz konusu değildir. Bu sorunu çözümlenmeden, zincir yapısının polimerin materyel özellikleri üzerindeki etkisini ayrıntılı olarak anlamak mümkün olmaz. Çünkü, özellikler üzerinde makromoleküldeki yinelenen birimin katkısını belirtme olanağı bulunamaz. Bu nedenle, polimerik maddelerin fiziksel kimyasında zincir dinamiği üzerindeki çalışmalar büyük önem taşır. Zincir dinamiğindeki ilerlemeler fiziksel ölçme yöntemlerindeki yeniliklere dayanmaktadır. Dielektrik relaksasyon yöntemi, polimer zincirlerinin dinamik incelenmesinde önemli bir yer tutar.

Polimer moleküllerinin devinmeleri ikiye ayrılabilir :

1- Uzun-dizi devinmeleri (Long-range motions). "Global" zincir devinmeleri olarak da tanımlanan bu devinmeler makromolekülün tümünü veya büyük bir kısmını kapsamaktadır. Bu devinmeler polimer



moleküllerinin molekül ağırlığına, topolojisine (dallanma, halka yapısı, v.b.,) bağlı olup molekülün yerel yapısından ("local") bağımsızdır.

2- Yerel devirmeler ise zincir uzunluğuna bağlı olmayıp, polimer molekülünün kimyasal yapısı ile belirlenir.

Oynak (flexible) polimer moleküllerinde, yinelenen birimlerdeki dipoller ana-zincir doğrultusuna paralel durumda bulunursa, bu tür makromoleküllerin öbür polimerlerden değişik özellikler gösterdiği bilinmektedir. Stockmayer ve birlikte çalışanların A-tipi polimerler olarak tanımladıkları bu tür polimerler Bölüm 3, Kesim 1'de açıklanmıştır (Şekil 3-1). A-tipi polimerlerde bileşke polarizasyon vektörü, zincirin baş-son vektörü ile çakışır. Bu nedenle, baş-son uzaklığındaki değişmeler (fluctiation) dielektrik relaksasyon ölçmeleri ile gözlenebilir [1, 45].

Ana zincire dikey (transverse) dipoller içeren B-tipi makromoleküllerde toplam dipol moment vektörü ( $\vec{\mu}_n$ ), molekül ağırlığına bağlı değildir. Bu tür polimerlerin seyreltik çözeltideki polarizasyonu kuramsal olarak Zimm [24] ve Stockmayer-Baur [26] tarafından açıklanmıştır. Bu araştırmacıların açıklamaları Rouse [23] ve Bueche [25] tarafından verilen boncuk-yay (bead-spring) modeline dayarmaktadır. Bu tür relaksasyonlar "normal mode process" olarak tanınmaktadır. Öte yandan, böyle bir polimerin derişik çözeltilerdeki dielektrik davranışı deGennes [46] ve Doi-Edwards [47] tarafından geliştirilen boru kuramı (tube theory) ile açıklanabilir.

Kapalı formülleri  $(-CHR-CH_2-SO_2-)_x$  ile gösterilen poli(olefin sülfon) zincirlerinin dipol momentleri zincir boyu doğrultusunda bir bileşen göstermez. Bu nedenle, bazı poli(olefin sülfon)'ların düşük-frekans bölgesinde gösterdiği kuvvetli relaksasyon, zincirin yerel olarak aşırı derecede sert olmasına bağlanmış ve sülfon grupları arasındaki büyük dipol-dipol etkileşmeleri ile açıklanmaya çalışılmıştır [3, 4] (Bir tek sülfon grubunun dipol momentleri 4.5 D.).  $^{13}C$  NMR relaksasyonu ile, zincirlerin sert olmayıp normal dönme hareketlerini gösterdikleri anlaşıldıktan sonra bu görüş değerini yitirmiştir [6, 10, 48]. Bu konuda daha sonra yapılan çeşitli dielektrik relaksasyon ölçmeleri, bu zincirlerin sarmal kesimler içerdiğini ve ana-zincire

paralel dipollerin bu nedenle kendini gösterdiğini belirtmiştir [7, 10]. Daha sonra, bu kuram konformasyon enerjisi hesapları ile desteklenmiştir [29]. Bu tür zincirlerin dielektrik relaksasyonu üzerine çözücünün ve polisülfon zincirlerindeki yan-zincir yapısının etkileri, daha sonra yapılan ayrıntılı çalışmalarla belirtilmiştir [9, 11, 49].

Bu çalışmada incelenen poli(olefin sülfon)'ların ana-zincire paralel ve dikey dipol moment bileşenleri, Guggenheim-Smith bağıntılarında yapılan gerekli uyarlamalarla, aşağıdaki denklemlerden hesaplandı:

$$\langle \mu_p^2 \rangle / x = \frac{27 kT M_o}{4\pi N_A \rho_1} \left[ \frac{\Delta \epsilon_o' / w}{(\epsilon_1 + 2)^2} - \frac{\Delta \epsilon_u' / w}{(\epsilon_1 + 2)^2} \right] \quad (5.1)$$

$$\langle \mu_s^2 \rangle / x = \frac{27 kT M_o}{4\pi N_A \rho_1} \left[ \frac{\Delta \epsilon_u' / w}{(\epsilon_1 + 2)^2} - \frac{2n_1 \Delta n / w}{(n_1^2 + 2)^2} \right] \quad (5.2)$$

Bu bağıntılardaki  $\Delta \epsilon_o' / w$ , düşük-frekans bölgesindeki, paralel bileşenden ileri gelen dielektrik inkrementi;  $\Delta \epsilon_u' / w$ , yüksek-frekans bölgesindeki, dikey bileşenden ileri gelen dielektrik inkrementi;  $\Delta n / w$ , kırılma indisindeki inkrementi;  $\epsilon_1$ ,  $\rho_1$  ve  $n_1$ , sırası ile, saf çözücünün statik dielektrik sabitini, yoğunluğunu ve kırılma indisini;  $M_o$ , yinelenen birimin molekül ağırlığını ve  $x$ , zincirdeki yinelenen birimlerin sayısını gösterir.

## 5.2. Moleküler Dinamik ile İlgili Deneysel Bulgular

Bu çalışmada, PCHS-I'in benzende, 20-65°C sıcaklık bölgesinde, PCHS-II'nin dioksan (20-90°C) ve toluende (20-90°C); PHS-I'in ise benzen (20-77°C), dioksan (20-90°C), toluen (20-90°C) ve karbontetraklorürdeki (20-70°C) dipol momentleri, dipol moment oranları,  $D_x$ , ve sıcaklık katsayıları,  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$ , belirlendi.

Ana-zincire dikey olarak bağlanmış polar gruplar içeren poli-mer zincirlerindeki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerleri zincirin uç-son uzaklığının

kareleri ortalamasından,  $\langle r^2 \rangle$ , bağımsız olduğundan [1], örnekler fraksiyonlanmadan kullanıldı. Çalışılan polimer örneklerinden PHS-I, düşük-frekans bölgesinde ( $10^2$ - $10^5$  Hz), ana-zincire paralel olarak bağlanmış polar gruplar taşıyan polimer örneklerinde gözlenen, molekül ağırlığına bağımlı bir dielektrik kayıp piki gösterir [3, 4]. Bizim çalışma frekansımız olan 2 MHz ( $2 \times 10^6$  Hz) ise yüksek-frekans bölgesindedir ( $10^5$ - $10^9$ ). Bu frekans bölgesinde hem paralel hem de dikey dipollü polimerlerin molekül ağırlığına bağlı olmayan bir dielektrik davranış gösterdiği gözlemiştir [9]. Diğer örneğimizin, yani simetrik alkenden hazırlanmış olan poli(siklohekzen sülfon)'un (PCHS-I ve PCHS-II) seyreltik çözeltilerde gösterdiği dielektrik davranış ise, hem düşük hem de yüksek-frekans bölgesinde molekül ağırlığından tamamen bağımsızdır [5].

### 5.3. Poli(Siklohekzen Sülfon)'ların Dielektrik Davranışları

(A). Bu tür polisülfonların dielektrik deney sonuçları Tablo (4-5) - (4-10) ve Şekil (4-3) - (4-14)'te toplamıştır.

PCHS-I'in benzendeki  $\langle \mu^2 \rangle/x$  ve  $D_x$  değerleri sıcaklıkla hafif bir artış gösterirken, PCHS-II'nin dioksan ve toluendeki değerlerinin sıcaklığın artması ile azaldığı gözlemlendi. Tablo 4-19'da toplanan  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$  değerleri incelendiğinde, sıcaklıkla en büyük değişimin toluende ortaya çıktığı görülür. Buna karşın,  $\langle \mu^2 \rangle/x$  değerlerinin, her üç çözücü içinde, çalışılan geniş sıcaklık bölgesinde, 1.60-1.75 D. arasında değiştiği gözlemiştir.

Polimerin sıcaklık katsayısının değişik çözücüler içerisinde farklılıklar göstermesi, polimer segmentleri ile çözücü molekülleri arasındaki karşılıklı etkileşme parametrelerinin farklı olmasından kaynaklanır.

(B). Bu çalışmada kullanılan poli(siklohekzen sülfon) örneklerine (PCHS-I, PCHS-II ve PCHS-III) ait,  $25^\circ\text{C}$ 'de ve değişik çözücüler içerisindeki deney sonuçları ile literatürden alınan değerler Tablo 5-1'de toplanmıştır. Tablo incelendiğinde, bu çalışmaya ve Kaynak [43]'e ait, benzen, dioksan ve toluendeki  $(\langle \mu^2 \rangle/x)^{1/2}$  değerlerinin  $\sim 1.60$  D olduğu görülür. Oysa  $(\langle \mu^2 \rangle/x)^{1/2}$  için Kaynak [9]'da verilen

değer, bu çalışmadaki değerlerden oldukça küçüktür. Kaynak [9]'daki değerlerin elde edilmesi için aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır :

$$\langle \mu^2 \rangle / x = 27 k_B T M_o (\epsilon_o - \epsilon_\infty) / 4 \pi N_A d_1 (\epsilon_\infty + 2)^2 w \quad (5.3)$$

Bu bağıntıdaki  $\epsilon_o$  ve  $\epsilon_\infty$ , yüksek-frekans dispersiyon bölgesinin düşük ve yüksek-frekans dielektrik sabitleridir ve "Cole-Cole Plot"dan elde edilir. Bu çalışmada ve Kaynak [43]'deki  $(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$  değerlerinin hesaplaması için kullanılan Guggenheim-Smith bağıntısında ise, yüksek-frekanstaki limit dielektrik sabiti olarak çözücünün dielektrik sabiti alındığından, bu bağıntı daha geniş bir frekans bölgesini kapsar. Elde edilen  $(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$  değerlerinin Kaynak [9]'dan büyük olması doğaldır.

Bu ve benzeri simetrik olefinlerden sentezlenen polisülfonların gösterdikleri ve frekansa da bağlı olmayan, oldukça küçük  $(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$  ve  $D_x$  değerleri, daha önceki yıllarda Fawcett ve Ivin tarafından da açıklandığı gibi [5], molekülün distorsiyon polarizasyonundan (lokal devirmelerden) kaynaklanır.

#### 5.4. Poli(1-Hekzen Sülfon)'ların Dielektrik Davranışları

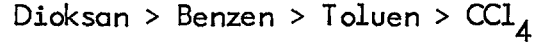
(A). Bu çalışmaya ait dört çözücünün herbiri için, 25°C'de ölçülen  $(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$  değerleri ile Kaynak [9] ve [11]'den alınan değerler Tablo 5-2'de verilmiştir.

Kaynak [9]'daki değerlerin elde edilmesi için kullanılan (5.3) bağıntısının sınırları, bu tezdeki ve Kaynak [11]'deki değerlerin elde edilmesi için kullanılan Guggenheim-Smith bağıntısından daha dar bir bölgeyi kapsadığından, elde edilen  $(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$  değerleri, bu çalışmada ve Kaynak [11]'de elde edilen değerlerden küçüktür.

(B). Poli(1-Hekzen Sülfon)'a ait deney sonuçları Tablo (4-11)-(4-18) ve Şekil (4-15)-(4-30)'da toplanmıştır.

Bu polimere ait, dioksandaki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  ve  $D_x$  değerleri, benzen ve toluene göre biraz daha yüksektir. Karbontetraklorürdeki sonuçlar ise

her üç çözücünden de düşüktür.  $(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$  değerlerinin çözücüye göre genel bir sıralaması yapılırsa,



şeklinde olduğu görülür. Buradan, PHS-I'in yüksek-frekans bölgesindeki ve dioksan içerisindeki konformasyonunun diğer üç çözücüye göre oldukça değişik olduğu sonucu çıkarılabilir [9].

Bu polimere ait sıcaklık katsayıları,  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$ , Tablo (4-19) da verilmiştir. Tablo incelendiğinde, dört çözücünün herbirindeki sıcaklık katsayısının (+) olup, benzen ve toluendeki değerlerin birbirine eşdeğer olduğu görülür. Karbontetraklorürdeki  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$  değeri ise diğer üç çözücüye göre oldukça yüksektir. Sıcaklık katsayılarındaki farklılıklar, polimer segmentlerinin çözücü molekülleri ile karşılıklı etkileşme parametrelerinin farklı olmasından kaynaklanır.

(C).Kaynak [9]'daki tablo ve şekillerden ve bu çalışmadaki deneysel bulgulardan yararlanarak, denklem (5.1) ve (5.2)'den, bu polimer örneğinin benzen, dioksan ve karbontetraklorür içerisindeki paralel (düşük-frekans bölgesindeki) ve dikey (yüksek-frekans bölgesindeki) dipol moment bileşenleri hesaplandı ve karşılaştırmanın sağlanması için aşağıda topluca verildi:

Polimer örneği	Çözücü	$(\Delta \epsilon' / w)_{lf} \times 10^2$	$(\Delta \epsilon' / w)_{hf} \times 10^2$	$(\langle \mu_p^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	$(\langle \mu_s^2 \rangle / x)^{1/2}, D$
PHS(F1) <sup>+</sup>	Benzen	14.05	1.83	4.05	1.57
PHS(F1) <sup>+</sup>	Dioksan	8.34	3.87	2.28	2.07
PHS-II <sup>++</sup>	CCl <sub>4</sub>	25.5	3.49	4.11	1.56

<sup>+</sup> Kaynak [9]

<sup>++</sup> Kaynak [43], Bu çalışma

### 5.5. Polisülfon Zincirlerinin Sarmal-Yumak Konformasyonları

Yukarıda çeşitli yerlerde değinildiği gibi, ana-zincir yapısında bulunup, zincire dikey bir dipol moment bileşeni sağlayan  $SO_2$  grubunun nasıl olupta zincire paralel bir dipol moment bileşeni oluşturduğu tartışma konusudur. Bu durumu açıklamak için zincirin yerel olarak aşırı derecede sert olduğu ileri sürülmüş [3, 4] ise de, Karbon-13 NMR relaksasyonu sonuçları bu varsayımın doğru olmadığını, polisülfonların normal zincir oynaklığı (fleksibilitesi) gösterdiğini kanıtlamıştır [6, 10, 48]. Deneysel sonuçları açıklamak için birçok polisülfon zincirleri ile yeniden sistemli araştırmalara girişildi. Bu araştırmalar, düşük-frekans bölgesinde bazı polisülfonların zincir-uzunluğuna (molekül ağırlığına) bağlı olarak ortaya çıkan dielektrik-kayıp mekanizmasını açıklamak için sarmal (heliks) konformasyon düzeyinin bulunduğunu belirtir [7, 9, 10, 29].

Bu çalışmada, çeşitli poli(1-olefin sülfon)'ların değişik çözücüler içerisinde,  $25^\circ C$  ve 2 MHz'deki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  ve  $D_x$  değerleri belirlenmiş ve aynı polimerlerin Kaynak [43]'de verilmiş olan düşük-frekanstaki  $\langle \mu^2 \rangle / x$  değerlerinden yararlanarak  $\theta$  ve  $v_w$  değerleri hesaplanmıştır [9, 29]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{(\Delta\epsilon'/w)_{lf}}{(\Delta\epsilon'/w)_{hf}} \quad (5.4)$$

$$\langle \mu^2 \rangle / x = \theta v_w \mu_{1h}^2 + (1-\theta) D_c \mu_{1c}^2 \quad (5.5)$$

(5.4) ve (5.5) bağıntılarındaki  $\theta$ , polimer zincirindeki sarmal (heliks) içeriğini;  $(1-\theta)$ , aynı polimer zincirindeki yumak ("coil") içeriğini;  $(\Delta\epsilon'/w)_{lf}$  ve  $(\Delta\epsilon'/w)_{hf}$ , düşük ve yüksek-frekanstaki dielektrik sabitinin çözünen maddenin ağırlık kesri ile değişmesini;  $\langle \mu^2 \rangle / x$ , polimer örneğinin düşük ve yüksek-frekanslardaki dipol momentlerinin kareleri ortalamasını;  $v_w$ , her bir helisel bölgedeki yinelenen birimlerin sayısının ağırlık ortalamasını;  $\mu_{1h}$ , polimer zincirinin sarmal kısmındaki bir tek paralel bileşenin dipol momentini (0.7 D) [29];  $D_c$ , yumak bölgedeki dipol moment oranını (0.6) [9];  $\mu_{1c}$ , bir tek sülfon grubunun dipol momentini (4.5 D) gösterir [9]. Poli(1-olefin sülfon)'lara

ait deney sonuçları ile konformasyon hesapları Tablo (5-2) - (5-6) da topluca verilmiş ve aşağıdaki şekilde yorumlamıştır :

(A). Polisülfonların yan-zincir uzunluğu arttıkça, polimer zincirinin toplam dipol momentine dikey bileşenden gelen katkı (yüksek-frekans değeri)  $(\langle \mu_s^2 \rangle / x)^{1/2}$  azalmış, paralel bileşenden gelen katkı ise artmıştır (Tablo (5-5)). Poli(olefin sülfon)'ların ana-zincire dikey olarak bağlanmış, polar gruplar içeren polimer zincirleri oldukları düşünülürse, paralel bileşenden ileri gelen dipol moment değerlerinin ana-zincirdeki sarmal ("heliks") bölgelerden kaynaklandığı sonucu çıkarılabilir. Tablo (5-6) incelenirse, yan-zincir uzunluğu arttıkça, aynı çözücü içerisindeki  $\theta$  ve  $v_w$  miktarlarının da arttığı görülür. Bu durum, yan-zincir uzunluğu arttıkça heliks yapının baskın olması, zincirdeki heliks içeriğinin artması ile sülfon dipollerinin kuvvetli bir etkileşime girmesi, heliks yapının daha kararlı olması ve molekülün toplam dipol momentinin büyümesi şeklinde açıklanabilir. Deney sonuçları, Kaynak [29]'daki kuramsal çalışma sonuçları ile de desteklenmektedir.

(B). Polisülfonların değişik çözücüler içerisindeki toplam dipol momentleri  $(\langle \mu^2 \rangle / x)$  incelenirse (Tablo (5-5)), karbondioksit içindeki  $\theta$  ve  $v_w$  miktarlarının daha yüksek olduğu görülür :



Poli(1-olefin sülfon)'ların karbondioksit içerisindeki heliks içeriğinin ve ortalama helisel bölge uzunluğunun daha yüksek olmasından, bu çözücünün benzen ve dioksana göre daha iyi bir çözücü olduğu sonucu çıkarılabilir. Yan grubun uzunluğunun artmasıyla bu çözücüler içerisindeki çözünürlüğünde arttığı gözlenmiştir.

(C). 4, 10 ve 18 C-atamli yan-zincirler  $(R=(\text{CH}_2)_x\text{H})$  taşıyan poli(1-olefin sülfon)'lardaki  $D_x$ , dipol moment oranı, kısa yan-zincirler için 1'den küçüktür. Yan zincir uzunluğu ve polimerizasyon derecesi,  $x$ , arttıkça bu oranın değeri asimtotik olarak 3'e yaklaşır [7]. Ana-zincire dikey olarak bağlanmış polar gruplar içeren zincirler için bu oranın 1'den küçük olduğu bilinmektedir [50].

Öte yandan, Tablo (5-1) - (5-4)'ün incelenmesi ile, polisülfonların düşük-frekanstaki dipol moment oranlarının 1'den büyük, yüksek-frekanstaki  $D_x$  değerlerinin ise 1'den küçük olduğu görülür. Kaynak [7]'ye uyum gösteren bu sonuçlar, Olefin/SO<sub>2</sub> kopolimerlerinde düşük-frekans bölgesinde gözlenen heliks yapının, frekansın yükselmesi ile kararlılığını yitirmesi ve zincirlerin düzensiz bir yapıya ("random coil") dönüşmesi şeklinde yorumlanabilir.

#### 5.6. Terpolimer Zincirlerinin Sarmal-Yumak Konformasyonları

1-Eikosen-Siklohekzen-SO<sub>2</sub> terpolimerlerinin 25°C'de, benzendeki dipol momentlerinin 1-Eikosen'in mol kesrine,  $x$ , bağlı olarak değişimi incelendi. Düşük ve yüksek-frekans bölgelerindeki  $\Delta\epsilon'/w$  değerleri kullanılarak  $R$ ,  $\theta$  ve  $v_w$  değerleri hesaplandı. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Kaynak [9] ve [43]'den alınan verilerden hesaplanarak elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Tersülfonlara ait deney sonuçları ile konformasyon hesapları Tablo (5-7) - (5-9)'da topluca verilmiş ve aşağıdaki şekilde yorumlanmıştır:

(A). Terpolimerlerdeki 1-Eikosen'in mol kesri 1'e yaklaştıkça zincirdeki paralel bileşenin dipol momentini,  $(\langle \mu_p^2 \rangle / x)^{1/2}$ , ve buna bağlı olarak  $\theta$  ve  $v_w$  miktarları artar. Bu durum, terpolimer zincirinin yapısına sokulan 1-olefin birimlerinin mol fraksiyonu yükseldikçe zincirin sertliğinin artması ve sarmal yapının daha belirgin olması şeklinde yorumlanabilir.

Fawcett ve arkadaşları da, 1-Hekzen-Siklohekzen-SO<sub>2</sub> terpolimerlerinin 25°C'de, benzendeki dipol momentlerini ölçerek, bu tersülfonların düşük ve yüksek-frekanslardaki dielektrik davranışlarını incelemişlerdir[11]. Bu araştırıcı gruba göre de, terpolimerlerdeki poli(1-olefin sülfon) birimlerinin mol fraksiyonu 1'e yaklaştıkça, düşük-frekanslarda ölçülen dipol momentin büyüklüğü ve zincirin sertliği artar. Ana-zincirdeki "gauche" (g) C-C bağları, sarmal yapıda olduğu varsayılan sert, polar ve düzenli bölgelerin oluşmasına neden olur.



(B). Tablo (5-7) ve (5-9)'da verilen R, terpolimerlerde düşük frekanslarda ölçülen zincire paralel dipol moment bileşenlerinin büyüklüğünü gösterir (indirgenmiş dipol moment):

$$R = \frac{(\langle \mu_p^2 \rangle / x)_x}{(\langle \mu_p^2 \rangle / x)_{x=1}} \quad (5.6)$$

Kaynak [9], [10], [11], [43] ve bu çalışmadaki R değerleri x'e karşı grafiğe geçirilir (Şekil 5-1) ve incelenirse, terpolimerlerdeki poli(1-olefin sülfon)'un mol kesri 1'e yaklaştıkça, indirgenmiş dipol moment değerinin yükseldiği görülür.

Şekil 5-1'de, 1-Hekzen-Siklohekzen-SO<sub>2</sub> terpolimerlerinin indirgenmiş dipol moment değerlerinden geçen eğrinin (kesikli çizgili eğri), 1-Eikosen-Siklohekzen-SO<sub>2</sub> eğrisinin oldukça altında kaldığı görülür. Bu sonuç, bu çalışmada incelenen 1-Eikosen-Siklohekzen-SO<sub>2</sub> terpolimerlerinde sarmal düzenin daha kararlı olduğunu belirtir.

Bu çalışmadan çıkartılan bir diğer sonuç, polisülfonlardaki heliks içeriğini,  $\theta$ , hesaplayabilmek için düşük ( $\sim 2\text{KHz}$ ) ve yüksek-frekans bölgelerinde ( $\sim 2\text{MHz}$ ) seçilen iki frekansta ölçüm yapmanın yeterli olduğu ve zincirdeki düzenli yapıyı aydınlatabilmek için tüm yüksek-frekans bölgesini taramanın gereksiz olduğudur.

Tablo 5-1. Poli(Siklohekzen Sülfon)'un Değişik Çözücülerdeki Dielektrik Davranışları (T=25°C)

Çözücü	$[\eta], \text{ml/g}$	$M_n \times 10^5$	$\Delta \epsilon' / \omega x 10^2$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	$D_x$	F, Hz	Kaynak
Benzen <sup>+</sup>	15.5	0.59	2.17	1.64	0.132	$2 \times 10^6$	Bu çalışma
Benzen <sup>++</sup>	35.8	1.9	2.08	1.60	0.126	$2 \times 10^6$	Bu çalışma
Benzen <sup>+++</sup>	97.0	7.5	1.97	1.55	0.119	$2 \times 10^6$	Bu çalışma
Benzen <sup>+++</sup>	97.0	7.5	2.20	1.65	0.134	$2 \times 10^3$	[43]
Benzen <sup>x</sup>	-	-	0.98	1.14	0.064	$10^6-10^9$	[9]
Dioksan <sup>++</sup>	35.8	1.9	2.99	1.74	0.149	$2 \times 10^6$	Bu çalışma
Dioksan <sup>+++</sup>	97.0	7.5	2.39	1.52	0.114	$2 \times 10^6$	Bu çalışma
Dioksan <sup>+++</sup>	97.0	7.5	2.55	1.58	0.123	$2 \times 10^3$	[43]
Toluen <sup>++</sup>	35.8	1.9	2.47	1.72	0.146	$2 \times 10^6$	Bu çalışma

+ PHS-I

++ PHS-II

+++ PHS-III

x Bu örneğin molekül ağırlığı  $2 \times 10^5$  'den büyük ve T=23°C'dir.

Tablo 5-2. Poli(1-Hekzen Sülfon)'un Çözeltildeki Yüksek Frekans(1-10<sup>3</sup>) Özellikleri (T=25°C)

Polimer Örneği	Çözücü (ve konstr.)	$\Delta\epsilon'/w \times 10^2$	$\langle \mu^2 \rangle / x$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	D <sub>x</sub>	F, MHz	Kaynak
Poli(1-hekzen sülfon) <sup>(1)</sup> (F1)	Benzen(% 4 w/w)	1.83	2.46	1.57	0.12	1-10 <sup>3</sup>	[9]
Poli(1-hekzen sülfon) <sup>(2)</sup> (F2)	Benzen(% 4 w/w)	1.85	2.49	1.58	0.12	1-10 <sup>3</sup>	[9]
Poli(1-hekzen sülfon)(F)	Benzen	3.52	4.36	2.15	0.21 <sub>5</sub>	1	[11]
Poli(1-hekzen sülfon)-I	Benzen(% 1 w/w)	3.40	4.52	2.13	0.22	2	Bu çalışmada
Poli(1-hekzen sülfon) <sup>(1)</sup> (F1)	Dioksan(%3.87 w/w)	3.67	4.28	2.07	0.21	1-10 <sup>3</sup>	[9]
Poli(1-hekzen sülfon)-I	Dioksan(% 0.8 w/w)	4.49	4.99	2.23	0.24 <sub>6</sub>	2	Bu çalışmada
	Toluen(% 1.5 w/w)	3.14	3.99	1.99 <sub>8</sub>	0.19 <sub>7</sub>	2	Bu çalışmada
	CCl <sub>4</sub> (% 0.8 w/w)	4.03	2.84	1.69	0.14	2	Bu çalışmada
Poli(1-hekzen sülfon)-II	CCl <sub>4</sub> (% 1.2 w/w)	3.49	2.43	1.56	0.12	2	Bu çalışmada

+ T= 23°C

Tablo 5-3. Çeşitli Polisülfonların Çözeltilerdeki Yüksek-Frekans (1-10<sup>3</sup> MHz) Özellikleri

Po.limer Örneği	Çözücü (ve konstr.)	T(°C)	$\Delta\epsilon'/w \times 10^2$	$\langle \mu^2 \rangle / x$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}$	D <sub>x</sub>	F, MHz	Kaynak
Poli(1-buten sülfon)	Dioksan (% 1.2 w/w)	25	4.28	3.79	1.95	0.19	2	Bu çalışışma
Poli(1-penten sülfon)	Benzen (% 4 w/w)	23	1.88	2.31	1.52	0.11	1-10 <sup>3</sup>	[9]
Poli(1-de sen sülfon)	Benzen (% 4 w/w)	23	1.28	2.37	1.54	0.12	1-10 <sup>3</sup>	[9]
Poli(1-dode sen sülfon)	Benzen (% 4 w/w)	23	1.08	2.28	1.51	0.11	1-10 <sup>3</sup>	[9]
	Benzen (% 1.2 w/w)	25	1.57	3.27	1.81	0.16	2	Bu çalışışma
	Dioksan (% 1.3 w/w)	25	2.24	3.71	1.93	0.18	2	Bu çalışışma
	CCl <sub>4</sub> (% 1 w/w)	25	1.83	1.92	1.39	0.09 <sub>5</sub>	2	Bu çalışışma
Poli(1-hekza- desen sülfon)	Benzen (% 4 w/w)	23	0.73	1.90	1.38	0.09	1-10 <sup>3</sup>	[9]
Poli(1-eikosen sülfon)	Benzen (% 4 w/w)	23	0.65	2.04	1.43	0.10	1-10 <sup>3</sup>	[9]
	Benzen (% 1.3 w/w)	25	0.89	2.23	1.49	0.11	2	Bu çalışışma
Poli(alilsiklo pentan sülfon)	Dioksan (% 1.1 w/w)	25	4.39	5.63	2.37	0.28	2	Bu çalışışma

Tablo 5-4. Çeşitli Polisülfonların Çözeltilerdeki Düşük Frekans (~2 KHz) Özellikleri [43]

Polimer Örneği	Çözücü (ve konstr.)	T (°C)	$\Delta\epsilon'/w \times 10^2$	$\langle \mu^2 \rangle / x$	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	$D_x$
Poli(sikloheksen sülfon)-III	Benzen (% 2.05 w/w)	16	2.29	2.72	1.65	0.13
		25	2.20			
		50.5	2.01			
Poli(1-heksen sülfon)-II	Dioksan (% 2.10 w/w)	16	2.72	2.51	1.58	0.12
		25	2.55			
		50.5	2.37			
Poli(1-dodesin sülfon)	Karbontetraklorür (% 2.10 w/w)	25	25.5	19.33	4.40	0.95
		25	14.6			
Poli(1-eikosa- sülfon)	Benzen (% 1.37 w/w)	25	34.7	31.12	5.58	1.54
		25	11.0			
Poli(alilsiklo penta sülfon)	Karbontetraklorür (% 0.92 w/w)	25	7.30	41.50	6.44	2.05
		25	34.74			
Poli(1-eikosa- sülfon)	Benzen (% 1.60 w/w)	25	9.73	34.74	5.89	1.72
		25	7.30			
Poli(alilsiklo penta sülfon)	Dioksan (% 1.57 w/w)	25	9.73	9.73	3.12	0.48
		25	7.30			

Tablo 5-5. Çeşitli Polisülfon Zincirlerindeki Toplam, Paralel ve Dikey Dipol Moment Bileşenleri (T=25°C)

Polimer Örneği	Çözücü	$(\langle \mu_p^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	$(\langle \mu_s^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	$(\langle \mu_s^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	Kaynak
Poli(1-hekzen sülfon)(FI)	Benzen	4.34	4.05	1.57	[9]
	Dioksan	3.08	2.28	2.07	[9]
Poli(1-hekzen sülfon)-II	CCl <sub>4</sub>	4.40	4.11	1.56	Bu çalışma, [43]
	Benzen	5.58	5.28	1.81	Bu çalışma, [43]
Poli(1-dode sen sülfon)	Dioksan	-	-	1.93	Bu çalışma, [43]
	CCl <sub>4</sub>	6.44	6.29	1.39	Bu çalışma, [43]
Poli(1-eikosen sülfon)	Benzen	5.89	5.66	1.64	Bu çalışma, [43]
	Dioksan	3.12	2.02	2.37	Bu çalışma, [43]

Tablo 5-6. Çeşitli Polisülfonların Konformasyon Özellikleri

Polimer Örneği	Çözücü	$\theta$		$v_w$	$\theta$	$v_w$	Hesaplamalarda Kullanılan Bağlantılar
		(Bu çalışma verilerinden)	(Kaynak [9]'daki verilerden)				
Poli(1-hekzen sülfon)(FI)	Benzen	-	0.885	-	0.885	40	$\theta/1-\theta = (\Delta\epsilon'/w)_{1f} / ((\Delta\epsilon'/w)_{hf})$
	Dioksan	-	0.683	-	0.683	17	
Poli(1-hekzen sülfon)-II	$\{ \text{CCl}_4$	0.879	-	41	-	-	$\theta = \text{Polimer zincirindeki heliks içeriği}$
	Benzen	0.903	0.918	68	0.918	68	
Poli(1-dodesen sülfon)	$\{ \text{CCl}_4$	0.950	-	88	-	-	$\langle \mu^2 \rangle / x = \theta v_w \mu_{1h}^2 + (1-\theta) D_c \mu_{1c}^2$
	Benzen	0.925	0.934	74	0.934	73	
Poli(alilsiklo pentansülfon)	$\{ \text{Dioksan}$	0.625	-	17	-	-	$v_w = \text{Herbir helisel bölgedeki yinelenen birimlerin sayısının ağırlık ortalaması}$
	Benzen	0.527	0.318	-	0.318	-	
Poli(siklohekzen sülfon)-III	$\{ \text{Dioksan}$	0.517	-	-	-	-	

Tablo 5-7. (1-Eikosen-Sikloheksen-SO<sub>2</sub>) Terpolimerlerinin Konformasyon Özellikleri (Benzen, 25°C)

Polimer Örneği	1-Eikosen'in mol kesri (x)	Yinelenen birimin molekül ağırlığı	$(\Delta\epsilon'/w)_{\text{Toplam}} \times 10^2$ [43]	$(\Delta\epsilon'/w)_{\text{hf}} \times 10^2$ [9]	R	$\theta$	$v_w$
						(Kaynak [9] ve [43]'teki verilerden)	
Poli(1-Eikosen sülfon)	1	344.60	11.0	0.73	1	0.934	73
Terpoli-I	0.92	329	7.60	0.79	0.633	0.896	48
Terpoli-II	0.71	287	5.43	0.95	0.363	0.825	29
Terpoli-III	0.357	217	2.10	1.22	0.054	0.419	-
Terpoli-IV	0.255	197	1.88	1.30	0.032	0.309	-
Poli(Sikloheksen sülfon)-III	0	146.21	2.20	1.50	0	0.318	-
$R = \frac{(\langle \mu_p^2 \rangle / x)_x}{(\langle \mu_p^2 \rangle / x)_{x=1}}$ $(\Delta\epsilon'/w)_{\text{Toplam}} = (\Delta\epsilon'/w)_{\text{lf}} + (\Delta\epsilon'/w)_{\text{hf}}$							



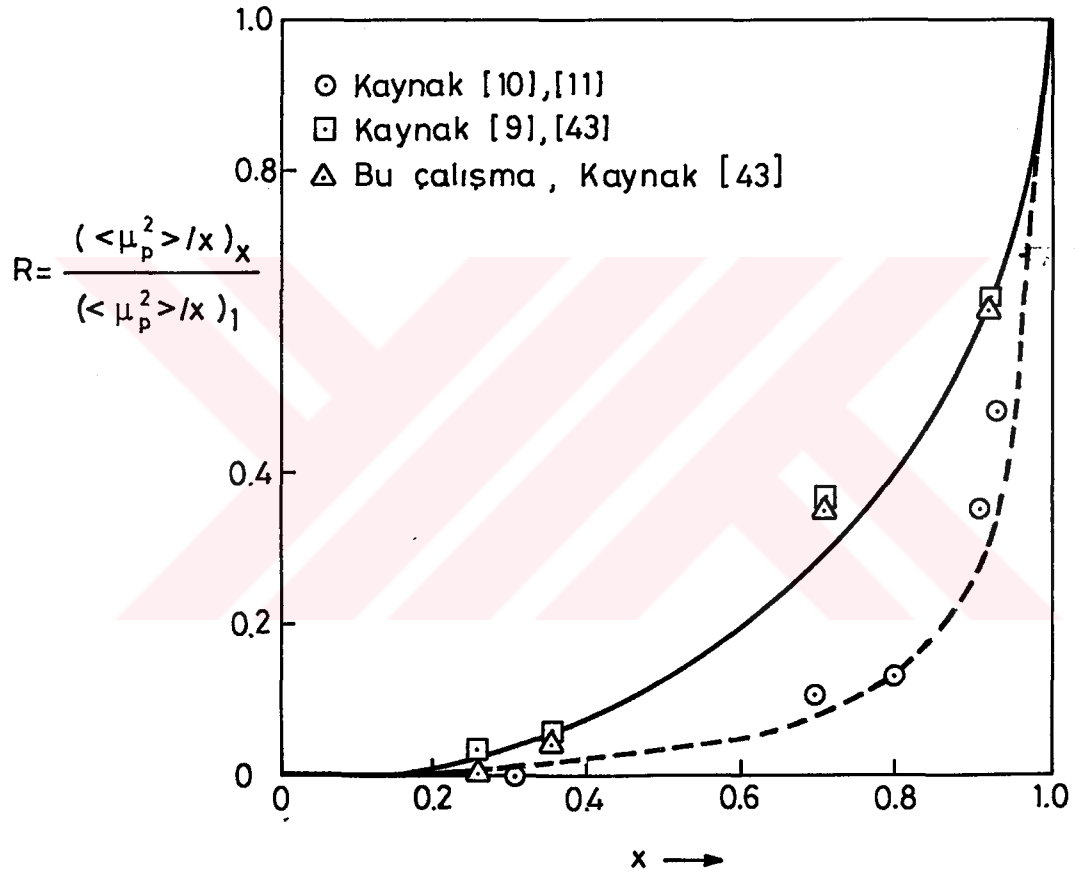
Tablo 5-8. 1-Eikosen-Sikloheksen-SO<sub>2</sub> Terpolimerlerinin Benzendeki Toplam, Paralel ve Dikey Dipol Moment Bileşenleri (T=25°C)

Polimer Örneği	1-Eikosen'in mol kesri	$(\langle \mu^2 \rangle / x)^{1/2}, D$ [43]	$(\langle \mu_p^2 \rangle / x)^{1/2}, D$	$(\langle \mu_s^2 \rangle / x)^{1/2}, D$ [Bu çalışma]
Poli(1-Eikosen Sülfon)	1	5.89	5.66	1.64
Terpoli-I	0.92	4.74	4.48	1.54
Terpoli-II	0.71	3.72	3.39	1.54
Terpoli-III	0.357	1.96	1.22	1.53
Terpoli-IV	0.255	1.75	0.49	1.68
Poli(Sikloheksen Sülfon)-III	0	1.65	0.55	1.55

Tablo 5-9. (1-Eikosen-Siklohekzen-SO<sub>2</sub>) Terpolimerlerinin Konformasyon Özellikleri (Benzen, 25°C)

Polimer Örneği	1-Eikosen'in mol kesri (x)	Yinelenen birimin molekül ağırlığı	$(\Delta\epsilon'/w)_{\text{Toplam}} \times 10^2$ [43]	$(\Delta\epsilon'/w)_{\text{Hf}} \times 10^2$ [Bu çalışmada]	R <sup>+</sup>	$\theta$	$\nu_w$
Poli(1-Eikosen sülfon)	1	344.60	11.0	0.89	1	0.925	74
Terpoli-I	0.92	329	7.60	0.97	0.626	0.887	48
Terpoli-II	0.71	287	5.43	1.08	0.359	0.835	29
Terpoli-III	0.357	217	2.10	1.36	0.046	0.607	-
Terpoli-IV	0.255	197	1.88	1.75	0.0076	0.518	-
Poli(siklohekzen sülfon)-III	0	146.21	2.20	1.97	0	0.105	-

+ R,  $\theta$  ve  $\nu_w$  değerleri Tablo 5.6 ve 5.7'de verilmiş olan bağıntılardan hesaplandı.



Şekil 5-1. Terpolimerlerdeki düşük-frekanslarda relaks olan indirgenmiş dipol momentin  $x$ 'e göre değişimi

## KAYNAKLAR

- [1] STOCKMAYER, W.H., Dielectric Dispersion in Solutions of Flexible Polymers, Pure and Applied Chem., Vol.15, pp. 539-554, 1967.
- [2] BLOCK, H., The Nature and Application of Electrical Phenomena in Polymers, Advances in Polymer Science, Springer-Verlag, Berlin, Vol.33, pp. 93-167, 1979.
- [3] BATES, T.W., IVIN, K.J., WILLIAMS, G., Dielectric Behaviour of Poly(olefine sulphones) in Solution. Part I.-Dielectric Relaxation, Trans. Faraday Soc., Vol.63, pp. 1964-1975, 1967.
- [4] BATES, T.W., IVIN, K.J., WILLIAMS, G., Dielectric Behaviour of Poly(olefine sulphones) in Solution. Part II.-Dipole Moments, Trans. Faraday Soc., Vol.63, pp. 1976-1982, 1967.
- [5] FAWCETT, A.H., IVIN, K.J., Solution Properties of Polysulphones of some 1,2-disubstituted Alkenes, Polymer, Vol.13, pp. 439-442, 1972.
- [6] CAIS, R.E., BOVEY, F.A., The Molecular Dynamics of Poly(1-butene sulfone) and Poly(styrene sulfone)s in Solution as Observed by  $^{13}\text{C}$  NMR Relaxation Measurements, Macromolecules, Vol.10, pp. 757-762, 1977.
- [7] MATSUO, K., MANSFIELD, M.L., STOCKMAYER, W.H., On the Possibility of Helical Structures in Olefin/SO<sub>2</sub> Copolymers, Macromolecules, Vol.15, pp. 935-937, 1982.
- [8] CHAMBERS, S.A., FAWCETT, A.H., Microstructure and Dynamic Behaviour of Terpolymers of SO<sub>2</sub>, But-1-ene and But-2-ene, Macromolecules, Vol.18, pp. 1710-1713, 1985.
- [9] MASHIMO, S., WINSOR, P., COLE, R.H., MATSUO, K., STOCKMAYER, W.H., Conformation and Dynamics of Poly(olefin sulfones) in Solution. I-High-Frequency Dielectric Relaxation and Carbon-13-NMR Relaxation, Macromolecules, Vol.19, pp. 682-686, 1986.
- [10] FAWCETT, A.H., FEE, S., Structural Interpretation of the Origin of the Dipole Moment in Poly(olefin sulfones) Which Relaxes at Low Frequencies by Whole-Molecule Motion, Macromolecules, Vol.15, pp. 933-935, 1982.

- [11] COLE, R.H., WINSOR, P., FAWCETT, A.H., FEE, S., Configurational Order and Kinetic Flexibility in Polysulfones Studied at Low and High Frequencies by Dielectric Means Using Solutions of Terpolymers of Sulfur-Dioxide, Hex-1-ene and Cyclohexene, *Macromolecules*, Vol.20, pp. 157-167, 1987.
- [12] DEBYE, P., Polar Molecules, Chemical Catalog, New York, 1964.
- [13] MOORE, J.W., Physical Chemistry, 5th edition, Longman, London, 1972.
- [14] HILL, N.E., VAUGHAN, W.E., PRICE, A.H., DAVIES, M., Dielectric Properties and Molecular Behaviour, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969.
- [15] SMYTH, C.P., Dielectric Behaviour and Structure, McGraw Hill, 1955.
- [16] SHCEMAKER, D.P., GARLAND, C.W., Experiments in Physical Chemistry, McGraw Hill, 1967.
- [17] HEDESTRAND, G., Calculation of the Molecular Polarization of Dissolved Substances at Infinite Dilution, *Z.Physik., Chem. Abt. B*, 2, pp. 428-444, 1929.
- [18] HALVERSTADT, I.F., KUMLER, W.D., Solvent Polarization Error and its Elimination in Calculating Dipole Moments, *J.Am.Chem. Soc.*, Vol.64, pp. 2988-2992, 1942.
- [19] GUGGENHEIM, E.A., A Proposed Simplification in the Procedure for Computing Electric Dipole Moments, *Trans. Faraday Soc.*, Vol.45, pp. 714-720, 1949.
- [20] SMITH, J.W., Some Developments of Guggenheim's Simplified Procedure for Computing Electric Dipole Moments, *Trans. Faraday Soc.*, Vol.46, pp. 394-400, 1950.
- [21] GUGGENHEIM, E.A. and PRUE, J.E., Physicochemical Calculations, Interscience Publishers Inc., New York, 1956.
- [22] BLOCK, H. and WALKER, S.M., Dielectric Techniques, Developments in Polymer Characterisation, DAWKINS, J.V.(editor), Vol.3, Applied Science Publishers, 1982.
- [23] ROUSE, P.E., Jr., Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers, *J.Chem.Phys.*, Vol.21, pp. 1272-1280, 1953.
- [24] ZIMM, B.H., Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution : Viscoelasticity, Flow Birefringence, and Dielectric Loss, *J.Chem.Phys.*, Vol.24, pp. 269-278, 1956.
- [25] BUECHE, F., Dielectric Dispersion of Polar Polymers, *J.Polymer Sci.*, Vol.54, pp. 597-602, 1961.
- [26] BAUR, M.E., STOCKMAYER, W.H., Dielectric Relaxation in Liquid Poly(propylene oxides), *J.Chem.Phys.*, Vol.43, pp. 4319-4325, 1965.

- [27] JONES, A.A., BREHM, G.A., STOCKMAYER, W.H., Dielectric Relaxation in Solutions of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone), *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, Vol.46, pp. 149-159, 1974.
- [28] JONES, A.A., STOCKMAYER, W.H., MOLINORI, R.J., Low Frequency Dielectric Response of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) in Dilute Solution, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, Vol.54, pp. 227-235, 1976.
- [29] MANSFIELD, M.L., Conformational Properties of Poly(alkene sulfones), *Macromolecules*, Vol.15, pp. 1587-1593, 1982.
- [30] PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F., PERRIN, D.R., Purification of Laboratory Chemicals, 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [31] WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN, G.m.b.H., Instruction Manual for Model DM 01 Dipolmeter.
- [32] IVIN, K.J. and ROSE, J.B., Polysulphones: Organic and Physical Chemistry, Advances in Macromolecular Chemistry (Edited by W.M. PASIKA) Vol.I, Chapter VI, Academic Press, London, 1968.
- [33] SNOW, R.D. and FREY, F.E., Reactions of Sulfur Dioxide with Olefins, *Olefins, Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.30, pp. 176-182, 1938.
- [34] SANDLER, S.R., KARO, W., Polymer Syntheses, Vol.III, Academic Press, New York, 1980, pp. 2-41.
- [35] SMYTH, C.P., Determination of Dipole Moments, Physical Methods of Organic Chemistry (Edited by A. WEISSBERGER) Vol.I. Pt.III, Chapter XXXIX, 3rd edition, Interscience, New York, 1960.
- [36] MARYOTT, A.A., SMITH, E.R., Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Bureau of Standards Circular 514, Washington, 1951.
- [37] NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THE U.S.A., International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Vol.III, McGraw Hill, New York, 1928.
- [38] NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THE U.S.A., International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Vol.VII, McGraw Hill, New York, 1930.
- [39] TIMMERMANS, J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Vols. 1 and 2, Elsevier, Amsterdam, 1965.
- [40] JOHNSON, B.L. and SMITH, J., Refractive Indices and Densities of Common Polymer Solvents, Light Scattering from Polymer Solutions (Edited by M.B. HUGLIN), Academic Press, London, 1972.
- [41] BILLMEYER, F.W., Jr., Textbook of Polymer Science, 2nd edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 1971.

- [42] IVIN, K.J., ENDE, H.A., MEYERHOFF, G., The Solution Properties of Olefin Polysulphones. I-1-Hexene Polysulphone, *Polymer*, Vol.3, pp. 129-141, 1962.
- [43] BAYSAL, B.M., *Yayınlanmamış Sonuçlar*.
- [44] MORGANELLI, *Yayınlanmamış Sonuçlar*.
- [45] NORTH, A.M., Dielectric Relaxation in Polymer Solutions, *Chem. Soc.Rev.*, Vol.1, pp. 49-72, 1972.
- [46] DE GENNES, P.G., Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *J.Chem.Phys.*, Vol.55, pp. 572-579, 1971.
- [47] DOI, M., EDWARDS, S.F., Dynamic of Concentrated Polymer Systems. Part I. Brownian Motion in the Equilibrium State. Part II. Molecular Motion Under Flow. Part III. The Constitutive Equation, *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 2*, Vol.74(10), pp. 1789-1801, 1802-1817, 1818-1832, 1978.
- [48] STOCKMAYER, W.H., JONES, A.A., TREADWELL, T.L., On Chain Dynamics in Poly(alkene sulfone)s, *Macromolecules*, Vol.10, pp. 762-764, 1977.
- [49] COLE, R.H., CHAMBERS, S.A., FAWCETT, A.H., WARING, L.C., WINSOR, P., Dielectric and  $^{13}\text{C}$  NMR Relaxation in Solutions of the Sulphone Copolymers and Terpolymers of But-2-ene and of But-1-ene, *J.Mol.Liq.*, Vol.36, pp. 167-183, 1987.
- [50] BAYSAL, B., LOWRY, B.A., YU, H., STOCKMAYER, W.H., Dielectric Dispersion in Dilute Solutions of Several para-Substituted Polystyrenes, *Dielectric Properties of Polymers* (Ed. KARASZ, F.E.), Plenum Pub. Corp., New York, 1972.

## ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Uzunköprü'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 1977 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi'nden Ekim 1981'de Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Nisan 1983'te, Prof.Dr. Ayten KÖSEOĞLU yönetiminde yaptığı "Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İncelenmesi" adlı tez çalışması ile, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünden Yüksek Mühendis diploması aldı. Mart 1984 tarihinde İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu görevde çalışmaktadır.

