

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ TERS GAZ KROMATOĞRAFI,
VİSKOZİTE VE İLETKENLİK METODLARIYLA KAREKTERİZASYONU**

FATİH ÇAKAR

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ÖZLEM CANKURTARAN**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ TERS GAZ KROMATOĞRAFI,
VİSKOZİTE VE İLETKENLİK METODLARIYLA KAREKTERİZASYONU**

Fatih ÇAKAR tarafından hazırlanan tez çalışması 30.11.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Huceste GİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr.Yeşim Hepuzer GÜRSEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 29-01-02-DOP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında ki her aşamada desteklerini esirgemeyerek yol göstericim olan değerli hocam Prof. Dr. Özlem Cankurtaran'a, gerek polimerleri A.B.D.'den getirerek gerekse de her türlü karşılaştığımız problemlerde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ferdane Karaman'a, tezimin iletkenlik kısmında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Merih Serin'e, her zaman desteklerini esirgemeyen aileme, çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Dolunay Şakar ve Araş. Gör. Özlem Yazıcı'ya ve çalışmama yardımları olan diğer adını hatırlayamadığım kişilere teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos, 2011

Fatih ÇAKAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÇİZELGE LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxiii
ABSTRACT	xxv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2.....	5
GENEL BİLGİ	5
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi	5
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
2.3 Moleküller Arası Düzen.....	6
2.3.1 Amorf Yapı	6
2.3.2 Kristalin Yapı	7
2.3.3 Yarı-kristal Yapı	7
2.4 Polimerlerde Ergime ve Camı Geçiş Sıcaklıkları	9
2.4.1 Serbest Hacim	11
2.5 Polimerlerde İkinci Dereceden Geçişler.....	12
2.5.1 Ana Zincir Hareketleri	13
2.5.2 Yan Zincir Hareketleri.....	13
2.5.3 T_g , T_e ve Diğer Geçiş Sıcaklıkları Arasındaki İlişki	13
2.6 Polimerlerin Uygulaması.....	14

2.7	Polimer-Polimer Karışımları	15
2.7.1	Karışım Hazırlama Yöntemleri	16
2.7.1.1	Mekanik Karıştırma	16
2.7.1.2	Bilinen Çözücüde Çözme	16
2.7.1.2.1	Çözücüü Uçurarak	16
2.7.1.2.2	Çözücü Olmayan Bir Sıvıda Çöktürerek.....	17
2.7.1.2.3	Çözücüü Dondurarak.....	17
2.7.1.3	Polimerizasyon Sırasında Karışım Hazırlama	17
2.7.2	Polimer-Polimer Karışabilirliğinin ve Faz Diyagramlarının İncelenmesi	17
2.7.2.1	Kalitatif Yöntemler	17
2.7.2.1.1	Optik ve Elektron Mikroskopları ile Karışabilirliğin Belirlenmesi	17
2.7.2.1.2	Optik Berraklık	18
2.7.2.1.3	Camsı Geçiş Sıcaklığı ile Karışabilirliğin Belirlenmesi	18
2.7.2.1.3.1	Dinamik Mekanik Analiz.....	18
2.7.2.1.3.2	Dielektrik Relaksasyon Ölçümleri.....	18
2.7.2.1.3.3	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DTK) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	19
2.7.2.2	Kantitatif Yöntemler	19
2.7.2.2.1	Karışma Isıları	19
2.7.2.2.2	Çözücü Buhar Sorpsiyonu	20
2.7.2.2.3	Görünür Işık, Nötron ve X-Işınları Saçılması.....	20
2.7.2.2.4	Ergime Noktası Düşmesi	20
2.7.2.2.5	Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi	20
2.7.2.2.6	Viskozite	20
2.8	Kromatografi	21
2.9	Kromatografi Yöntemleri	21
2.9.1	Sütun veya Kolon Kromatografisi	21
2.9.2	Kağıt Kromatografisi	22
2.9.3	İnce Tabaka Kromatografisi	22
2.9.4	Gaz Kromatografisi.....	22
2.9.4.1	Taşıyıcı Gaz Kaynağı	23
2.9.4.2	Numune Enjeksiyon Sistemi.....	24
2.9.4.3	Kolon Konfigürasyonları ve Kolon Etüvleri.....	24
2.9.4.4	Detektörler	25
2.9.4.4.1	Alev İyonlaştırmalı Dedektörler (FID).....	25
2.9.4.4.2	Termal İletkenlik Detektörü (TCD)	26
2.9.4.4.3	Termiyonik Detektörler (TID)	27
2.9.4.5	Gaz Kromatografisinin Temel Bağlantıları	27
2.9.4.5.1	Bölünme Katsayısı	28
2.9.4.5.2	Birinci Mertebe Kısmi Diferansiyel Korunum Denklemi	30
2.9.4.5.3	Birinci Mertebe Kısmi Diferansiyel Korunum Denkleminin Lineer İzotermi.....	31
2.9.4.5.4	Basınç ve Hız Gradyeni	33

2.9.4.5.5 Düzeltilmiş, Ayarlanmış, Net ve Spesifik Alıkonma Hacimlerinin Hesaplanması	35
BÖLÜM 3.....	38
POLİMER ÇÖZELTİLERİNİN ve POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ TERMODİNAMİĞİ	38
3.1 Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği	38
3.1.1 χ 'ın Tanımı	38
3.1.2 χ 'ın Deneysel Tayin Yöntemleri	41
3.1.2.1 Osmotik Basınç	41
3.1.2.2 Buhar Sorpsiyonu	43
3.1.2.3 Viskozite	43
3.1.2.4 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)	44
3.1.3 Flory Huggins Teorisi	47
3.1.4 Hal Denklemi Teorisi	48
3.1.5 Çözünürlük Parametreleri	49
3.2 Polimer-Polimer Karışımları	50
3.2.1 Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi	50
3.2.2 Polimer-Polimer Karışımlarının Viskozitesi	53
BÖLÜM 4.....	56
POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ	56
4.1 Giriş	56
4.2 Direnç ve İletkenlik	58
4.3 İletkenlikle İlgili Ön Bilgi	60
4.3.1 İletkenler	60
4.3.2 Yalıtkanlar	61
4.3.3 Yarıiletkenler	62
4.4 Polimerlerde Elektriksel İletkenlik	64
4.4.1 Yalıtkan Materyal Olarak Polimerler	64
4.4.2 İletken Materyal Olarak Polimerler	65
4.4.3 Polimerlerde Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	65
4.4.4 Yük İletim Mekanizmaları	66
4.4.4.1 Schottky mekanizması	67
4.4.4.2 Poole-Frenkel mekanizması	68
BÖLÜM 5.....	70
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	70
5.1 Kullanılan Polimerler	70
5.1.1 Poli(eter imid) (Utem)	70
5.1.2 Bisfenol A'nın Tereftalik ve İzofthalik Asit Kopoliesteri (Ardel)	71
5.1.3 Poli (2,6-di metil-1,4-fenilen oksit) (PPO)	71
5.1.4 Poli(izo butilen) (PIB)	72
5.2 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	72
5.2.1 Kullanılan Kimyasallar	72

5.2.2	Kullanılan Cihazlar ve Yapılan Testler	73
5.2.2.1	Fourier Transform Infrared-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi	73
5.2.2.2	Kurutma Dolabı	73
5.2.2.3	Gaz Kromatografisi	73
5.2.2.3.1	Taşıyıcı Gaz	74
5.2.2.3.2	Örnek Girişi	74
5.2.2.3.3	Kolon	75
5.2.2.3.3.1	Kolon İçini Hazırlama.....	75
5.2.2.3.4	Dedektör	76
5.2.2.3.5	Kaydedici	76
5.2.2.4	Viskozite Ölçümleri	76
5.2.2.4.1	Viskozimetre	77
5.2.2.4.2	Sabit Sıcaklık Banyosu ve Termostat.....	77
5.2.2.5	Polimer-Polimer Karışımlarının Hazırlanması ve Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	77
5.2.2.5.1	Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örneklerin Hazırlanması.....	77
5.2.2.5.1.1	Rezistanslı Isıtma ile Buharlaştırma ile Elektrot Hazırlama	77
5.2.2.5.1.2	Ultem/Ardel: 60/40 ve 40/60 Karışımının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama	81
BÖLÜM 6		85
SONUÇ VE ÖNERİLER		85
6.1	Ultem/Ardel Karışımlarının Karışabilirliklerinin ve İkinci Dereceden Geçişlerinin	85
6.2	Ultem/Ardel Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ve FTIR ile İncelenmesi	143
6.3	PIB/Ultem Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ve FTIR ile İncelenmesi	146
6.4	PPO/Ultem Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ve FTIR ile İncelenmesi	149
6.5	Ultem/Ardel Karışımlarının Karışabilirliklerinin ve İkinci Dereceden Geçişlerinin İletkenlik Metoduyla İncelenmesi.....	153
6.6	Genel Değerlendirme ve Öneriler.....	156
KAYNAKLAR		159
ÖZGEÇMİŞ		165

SİMGE LİSTESİ

a	Kolonun birim uzunluğu başına mobil fazın hacmi
b	Huggins katsayısı ile ilişkili viskozimetrik parametre
B_{11}	Çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı
Δb_m	Polimer-polimer karışımının Krigbaum ve Wall'a göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
$\Delta b'_m$	Polimer-polimer karışımının Catsiff ve Hewet'e göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
$\Delta b''_m$	Polimer-polimer karışımının Garcia ve grubuna göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
c	Mobil fazdaki buharın konsantrasyonu
c_2	Çözeltinin birim hacmindeki polimer kütlesi
ΔG_M	Karışım serbest enerji
E_a	Aktivasyon enerjisi
G_ϕ	Çözeltinin serbest enerjisi ve
G_1^0	Bileşen 1'in saf haldeki serbest enerjisi
G_2^0	Bileşen 2'nin saf haldeki serbest enerjisi
G^R	Artık serbest enerji
ΔH	Entalpi değişimi
$\Delta \bar{H}_1^\infty$	Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları
$\Delta \bar{H}_v$	Çözücülerin molar buharlaşma ısıları
I	Akım
j	Basıncın düşmesi yüzünden eklenmesi gereken düzeltme faktörü
J'	Akım taşıyan bir iletken içerisindeki akım yoğunluğu
k	Kapasite oranı
K	Kolonun geçirgenliği
K	Yalıtkanın iş fonksiyonu
K_0	Bozulmamış zincir boyutu
m	Kolonun birim uzunluğu başına stasyonier fazın kütlesi
M_1	1'inci bileşenin molekül ağırlığı
M_2	2'inci bileşenin molekül ağırlığı

P_a	Oda basıncı
P_c	Kolonun basıncı
P_w	Oda sıcaklığında suyun buhar basıncı
P_i	Kolonun giriş basıncı
P_0	Kolonun çıkış basıncı
P_1^0	Saf çözücünün buhar basıncı
P^*	Karakteristik basınç
$\tilde{P}$	İndirgenmiş basınç
P_1	Çözelti üzerindeki çözücünün buhar basıncı
p_1	Çözeltideki çözücü ile denge halindeki çözücü buharının basıncı
R	İdeal gaz sabiti
ΔS	Entropi değişimi
S^E	Aşırı (excess) entropi
$\Delta S_M^{(comb)}$	Karışimsal (combinatorial) entropi
$\Delta S_M^{(ideal)}$	İki sıvıdan oluşan ideal bir çözeltide karışımın entropi değişimi
S^R	Artık (residual) entropi
T	Sıcaklık
T^*	Karakteristik sıcaklık
$\tilde{T}$	İndirgenmiş sıcaklık
T_a	Oda sıcaklığı
T_c	Kolonun sıcaklığı
T_e	Ergime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{g1}	Düşük camsı geçiş sıcaklığı
T_{g2}	Yüksek camsı geçiş sıcaklığı
T_{LL}	Camsı geçiş sıcaklığı üstündeki sıvı-sıvı geçişi
t_A	Gaz gecikme zamanı
t_R	Deney sırasında ölçülen alıkonma zamanı
t'_R	Stasyonere fazda geçirdikleri zaman
x	Kolonun girişinden sonuna kadar olan uzaklık (cm)
q	Stasyonere fazdaki buharın konsantrasyonu (mol/cm^3)
u	Lineer akış hızı
V_G	Mobil fazın hacmi
V_L	Stasyonere fazın hacmini
v	Kolondan geçen gazın hacmi
$\dot{V}$	Hacimsel akış hızı
V^*	Karakteristik hacim
$\tilde{V}$	İndirgenmiş hacim
$\dot{V}_c$	Düzeltilmiş akış hızı
V_g^0	Spesifik alıkonma hacmi

$\bar{V}_1$	Çözeltideki çözücünün kısmi molar hacmi
V_1^0	1'inci bileşenin molar hacmi
V_2^0	2'inci bileşenin molar hacmi
V_R^0	Alıkonma hacmi
V_R'	Ayarlanmış alıkonma hacmi
V_N	Net alıkonma hacmi
$\bar{X}_{12}$	Etkin değişim enerji parametresi
ρ_1^0	1'inci bileşenin saf halde ki yoğunluğu
ρ_2^0	2'inci bileşenin saf halde ki yoğunluğu
α_η^3	Kübik genleşme faktörü
α^{sun}	Polimer-polimer karışımının Sun ve grubuna göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
β^{HJ}	Polimer-polimer karışımının Jiang ve Han'a göre tanımlanan viskozimetrik etkileşim kriteri
β_{sch}	Schottky katsayısı
β_{PF}	Poole-Frenkel katsayısı
η	Gazın viskozitesi
σ	İletkenlik katsayısı
$[\eta]$	Bir polimer molekülünün çözeltideki yumağının boyutları ile intrinsik viskozitesi
$[\eta]_0$	Teta sıcaklığındaki intrinsik viskozite
χ	Herhangi bir bileşimdeki polimer-çözücü etkileşim parametresi
χ_{23}	Polimer-polimer etkileşim parametresi
Ω_1^∞	Sonsuz seyreltiklikteki aktivite katsayısı
μ_1	Bileşen 1'in kimyasal potansiyeli
Φ_0	Doğrusal polimerler için evrensel viskozite sabiti
χ_1	Polimer-çözücü etkileşim parametresi
χ_1^*	Hal Denklemi Teorisinde, χ 'ın Φ_2 'nin sıfıra gittiği limit değeri
χ_{12}^∞	Flory-Huggins etkileşim parametresi
χ_{12}^*	Polimer-çözücü Hal Denklemi etkileşim parametresi
χ_{13}^*	Polimer-çözücü Hal Denklemi etkileşim parametresi
$\chi_{1(23)}^\infty$	Çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri
χ_{23}^D	Farooque ve Deshpande'ye göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^E	Ettxeberria ve grubuna göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^H	Huang'a göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^M	Al-Saigh ve Munk'a göre çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi

Π	Çözeltinin osmotik basıncı
$\langle r^2 \rangle_0$	Boyutları değişmemiş polimer yumağının uç-son uzaklığının karelerinin ortalaması
Φ	Metalin iş fonksiyonu
Ψ_0	Potansiyel farkına sebep olan enerji seviyeleri
ε'	Malzemenin dielektrik sabiti
ε	Boşluğun dielektrik sabiti

KISALTMA LİSTESİ

Ultem	Poli(eter imid)
Ardel	Bisfenol-A'nın eşit orandaki tereftalik ve izoftalik asit kopoliesteri
PPO	Poli (2,6-di metil-1,4-fenilen oksit)
PIB	Poli(izo butilen)
ABS	Akrilonitril-butadien-stiren kopolimeri
PS	Polistiren
PA	Poliasetilen
PFS	Poli(p-fenilen sülfid)
PF	Poli(p-fenilen)
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
FTIR-ATR	Fourier Transform Infrared -Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi
DTK	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DEA	Dielektrik analiz
UCST	Üst kritik çözünme sıcaklığı gösteren bir faz diyagramı
LCST	Alt kritik çözünme sıcaklığı gösteren bir faz diyagramı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TCD	Termal İletkenlik Detektörü
TID	Termiyonik Detektörler
TSCD	Termal olarak uyarılmış depolarizasyon akımı
N	Nonan
D	Dekan
UD	Undekan
DD	Dodekan
TD	Tridekan
EB	Etil benzen
nPB	n-propil benzen
IPB	Izo-propil benzen
KB	Klor benzen
W	Tungsten
Ta	Tantal
Mo	Mobilden
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
K.E.Y	Kohezif enerji yoğunluğu
nBA	n-Butil asetat

IAA Izo-amil aetat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Yarı-kristal bir polimer yapısı için ilk öne sürülen iki fazlı misel modeli. Polimer zincirleri ya kristal ya da amorf bölgede bulunabilir 8
Şekil 2. 2	Yarı-kristal bir polimer için öne sürülen saçaklı misel modeli. Koyu gösterilen polimer zincirinde olduğu gibi herhangi bir polimer zinciri kristal ve amorf bölgelere katkıda bulunabilir 8
Şekil 2. 3	Spherulite yapı 9
Şekil 2. 4	Amorf, yarı kristalin ve kristalin maddelerin sıcaklık ile özgül hacimlerdeki değişim (Saçak [27]) 10
Şekil 2. 5	Soğutma hızının, polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisi. Hızlı soğutmada düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_{g1}) gözlenir 12
Şekil 2. 6	(a) UCST ve (b) LCST davranışı gösteren polimer-polimer karışımlarının faz diyagramlarının şematik gösterimi 16
Şekil 2. 7	Gaz kromatografının bileşenleri [37]. 23
Şekil 2. 8	Tipik bir termal iletkenlik detektörü [37]. (Varian Instrument Division, Palo Alto, CA.) 27
Şekil 3. 1	Kristalin polimerlerin alıkonma diagramı 46
Şekil 4. 1	AsF ₅ ile iletkenliği artırılmış poliasetilen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile bilinen materyallerin iletkenliklerinin karşılaştırılması [59]. 59
Şekil 4. 2	Sodyumda Fermi enerji seviyesi (T = 0 K) 60
Şekil 4. 3	Enerji bantlarının çıkışması 61
Şekil 4. 4	İletkenlik Bant Yapısı 62
Şekil 4. 5	Elektron iletim mekanizması 63
Şekil 4. 6	Metal-yalıtkan bağlantısında yüzey durumlarını gösteren enerji şekli. Burada Φ_m , metalin iş fonksiyonu, Φ_D , χ' ve l yalıtkanın iş fonksiyonu, elektron çekme ve iyonizasyon enerjisidir. İçi dolu daireler, dolu yüzey durumlarını; içi boş daireler, kalınlık a'yı geçerek yüzeyde Ψ_0 , potansiyel farkına sebep olan enerji seviyelerini göstermektedir (Seanor [62]) 66
Şekil 4. 7	Metalin negatif potansiyelinden yalıtkanın iletkenlik bandına Schottky geçiş olasılığı (Lamb [70]) 67
Şekil 4. 8	Dış kuvvetin etkisiyle iletkenlik bandına ısı ile uyarılmış olan tuzaklanmış elektronlar için potansiyel engelinin alçalması (Lamb [70]) 68
Şekil 5. 1	Ultem'in kimyasal yapısı 71
Şekil 5. 2	Ardel'in kimyasal yapısı 71
Şekil 5. 3	PPO'nun kimyasal yapısı 72

Şekil 5. 4	PIB'in kimyasal yapısı.....	72
Şekil 5. 5	Gaz kromatografi cihazı.....	74
Şekil 5. 6	Viskozite sistemi.....	77
Şekil 5. 7	Basit tel buharlaştırıcı	79
Şekil 5. 8	Şerit Buharlaştırıcı	79
Şekil 5. 9	Delikli Şerit Buharlaştırıcı	80
Şekil 5. 10	Deneyler için hazırlanan örnekleri kaplama sistemi	80
Şekil 5. 11	Gümüş/ polimer/ gümüş sandviç modeli örneğinin (a) üstten, (b) yandan ve (c) 3 boyutlu görüntüsü (1. Gümüş alt elektrot, 2. Örnek, 3. Gümüş üst elektrot ve 4.Cam altlık).....	81
Şekil 5. 12	Karanlık iletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi (1.Sıvı azot bölmesi, 2.Kalem ısıtıcı, 3.İsı iletim sıvısı (Ga-In), 4.İsıl çift, 5.Polimer örneği, 6.Ön ve arka pencereler, 7.Elektriksel bağlantılar)	82
Şekil 5. 13	Kriyostat ve pompa sistemi.....	83
Şekil 5. 14	Kriyostatın vakum bölgesinde örnek ve ısıl çiftin bakır blok üzerindeki yerleşimi (1. Bakır blok, 2. Isıtıcı, 3. Isıl iletim maddesi (Ga-In), 4. Cam taşıyıcı, 5. Polimer örneği, 6. Gümüş kontaklar, 7. Pogo kontaklar, 8. Isıl çift)	83
Şekil 5. 15	Deneylerde kullanılan Keithley 6517A model dijital elektrometre ve Lake Shore Model 331 Temperature Controller	84
Şekil 6. 1	Ultem/Ardel:25/75 üzerinde nBA(♦), IAA(■), N(▲) ve D(x)'nin, (a)60-135 °C, (b) 135-225 °C ve (c)225-285 °C aralığında alıkonma diyagramları.....	94
Şekil 6. 2	Ultem/Ardel:50/50 üzerinde nBA(♦), IAA(■), N(▲) ve D(x)'nin, (a)60-135 °C, (b)135-225 °C ve (c)225-285 °C aralığında alıkonma diyagramları	95
Şekil 6. 3	Ultem/Ardel: 75/25üzerinde nBA(♦), IAA(■), N(▲) ve D(x)'nin, (a)60-135 °C, (b)135-225 °C ve (c)225-285 °C aralığında alıkonma diyagramları	97
Şekil 6. 4	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	103
Şekil 6. 5	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	104
Şekil 6. 6	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	104
Şekil 6. 7	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	105
Şekil 6. 8	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	105
Şekil 6. 9	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	106
Şekil 6. 10	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	106
Şekil 6. 11	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	107
Şekil 6. 12	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	107

Şekil 6. 13	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	108
Şekil 6. 14	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	108
Şekil 6. 15	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	109
Şekil 6. 16	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	109
Şekil 6. 17	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	110
Şekil 6. 18	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	110
Şekil 6. 19	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	111
Şekil 6. 20	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	111
Şekil 6. 21	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	112
Şekil 6. 22	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	113
Şekil 6. 23	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	114
Şekil 6. 24	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	114
Şekil 6. 25	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	115
Şekil 6. 26	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	115
Şekil 6. 27	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	116
Şekil 6. 28	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	116
Şekil 6. 29	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	117
Şekil 6. 30	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	117
Şekil 6. 31	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	118
Şekil 6. 32	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	118

Şekil 6. 33	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	119
Şekil 6. 34	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	119
Şekil 6. 35	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	120
Şekil 6. 36	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	120
Şekil 6. 37	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	121
Şekil 6. 38	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	121
Şekil 6. 39	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	122
Şekil 6. 40	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	123
Şekil 6. 41	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	124
Şekil 6. 42	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	124
Şekil 6. 43	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	125
Şekil 6. 44	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	125
Şekil 6. 45	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	126
Şekil 6. 46	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	126
Şekil 6. 47	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	127
Şekil 6. 48	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	127
Şekil 6. 49	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	128
Şekil 6. 50	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	128
Şekil 6. 51	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	129
Şekil 6. 52	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	129

Şekil 6. 53	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	130
Şekil 6. 54	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	130
Şekil 6. 55	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	131
Şekil 6. 56	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	131
Şekil 6. 57	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	132
Şekil 6. 58	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	133
Şekil 6. 59	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	134
Şekil 6. 60	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	134
Şekil 6. 61	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	135
Şekil 6. 62	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	135
Şekil 6. 63	Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	136
Şekil 6. 64	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	136
Şekil 6. 65	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	137
Şekil 6. 66	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	137
Şekil 6. 67	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	138
Şekil 6. 68	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	138
Şekil 6. 69	Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	139
Şekil 6. 70	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C).....	139
Şekil 6. 71	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C).....	140
Şekil 6. 72	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C).....	140

Şekil 6. 73	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C).....	141
Şekil 6. 74	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C).....	141
Şekil 6. 75	Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C).....	142
Şekil 6. 76	Ultem/Ardel karışımlarının kloroformda 30 °C'de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, (Ultem/Ardel): 100/0 (1), 80/20 (2), 60/40 (3), 40/60 (4), 20/60 (5) ve 0/100 (6).	143
Şekil 6. 77	Ultem/Ardel karışımlarının (Ultem/Ardel): 100/0 (1), 80/20 (2), 60/40 (3), 40/60 (4), 20/60 (5) ve 0/100 (6) FTIR-ATR spektrumları.	145
Şekil 6. 78	Ultem/Ardel karışımlarının 1675-1815 cm ⁻¹ dalga sayılarında ki (Ultem/Ardel): 100/0 (1), 80/20 (2), 60/40 (3), 40/60 (4), 20/60 (5) ve 0/100 (6) FTIR-ATR spektrumları.....	145
Şekil 6. 79	PIB/Ultem karışımlarının kloroformda 30 °C'de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PIB/Ultem: 100/0(1), 80/20(2), 70/30(3), 60/40(4), 40/60(5), 20/80(6) ve 0/100(7).....	147
Şekil 6. 80	PIB/Ultem karışımlarının (PIB/Ultem): 100/0 (7), 80/20 (6), 70/30 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 20/80 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları.....	148
Şekil 6. 81	PIB/Ultem karışımlarının 1680-1810 cm ⁻¹ dalga sayılarında ki (PIB/Ultem): 100/0 (7), 80/20 (6), 70/30 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 20/80 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları.....	149
Şekil 6. 82	PPO/Ultem karışımlarının kloroformda 30 °C'de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PPO/Ultem: 100/0(1), 80/20(2), 60/40(3), 40/60(4), 10/90(5) ve 0/100(6).	150
Şekil 6. 83	PPO/Ultem karışımlarının (PPO/Ultem): 100/0 (6), 80/20 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 10/90 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları.	151
Şekil 6. 84	PPO/Ultem karışımlarının (a)1680-1815 cm ⁻¹ ve (b) 1150-1220 cm ⁻¹ dalga sayılarında ki (PPO/Ultem): 100/0 (6), 80/20 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 10/90 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları.	152
Şekil 6. 85	Ultem'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiği (a) 60-245 °C ve (b) 192-226 °C sıcaklık aralığında	154
Şekil 6. 86	Ultem/Ardel(60/40)'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiği.	155
Şekil 6. 87	Ultem/Ardel(40/60)'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiği.	155
Şekil 6. 88	Ardel'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiği.....	156

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1	Ultem/Ardel karışımlarında nBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri 85
Çizelge 6. 2	Ultem/Ardel karışımlarında IAA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri 87
Çizelge 6. 3	Ultem/Ardel karışımlarında N'ın spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri 89
Çizelge 6. 4	Ultem/Ardel karışımlarında N'ın spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri 91
Çizelge 6. 5	Ultem/Ardel: 75/25, 50/50 ve 25/75 ikinci derece geçişleri ve saf Ultem'in literatür değerleriyle karşılaştırılması 98
Çizelge 6. 6	Ultem/Ardel:100/0, 75/25, 50/50, 25/75 ve 0/100 karışımları üzerinde N, D, UD, DD, TD, nBA, IAA, EB, nPB, IPB ve KB'in 260-285 °C aralığında spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 (cm ³ / g) ve Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^\infty$ 99
Çizelge 6. 7	Ultem/Ardel: 75/25, 50/50, 25/75 karışımları üzerinde N, D, UD, DD, TD, nBA, IAA, EB, nPB, IPB ve KB'in 260-285 °C aralığında polimer-polimer karışabilirlik χ_{23}^D , χ_{23}^M , χ_{23}^H ve χ_{23}^E parametreleri..... 142
Çizelge 6. 8	Ultem/Ardel: 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 ve 0/100 karışımlarının kloroformda 30 °C'de deneysel viskozite değerleri..... 144
Çizelge 6. 9	Ultem/ Ardel:80/20, 60/40, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroformda 30 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'$), Garcia vd. ($\Delta b_m''$ ve $\Delta[\eta]_m$) ve Sun vd. (α^{sun}). 144
Çizelge 6. 10	PIB/Ultem: 100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 40/60, 20/80 ve 0/100 karışımlarının kloroformda 30 °C'de deneysel viskozite değerleri..... 146
Çizelge 6. 11	PIB/Ultem:80/20, 70/30, 60/40, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroformda 30 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik

	kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'$), Garcia vd. $\Delta[\eta]$, Sun vd. (α^{sun}) ve Jiang vd. (β^{HJ}).	147
Çizelge 6. 12	PPO/Ultem: 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 10/90 ve 0/100 karışımlarının kloroformda 30 °C'de deneysel viskozite değerleri.....	150
Çizelge 6. 13	PPO/Ultem:80/20, 60/40, 40/60 ve 10/90 karışımlarının kloroformda 30 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'$), Garcia vd. $\Delta[\eta]$, Jiang vd. (Δk)	151

ÇEŞİTLİ POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ TERS GAZ KROMATOĞRAFI, VİSKOZİTE VE İLETKENLİK METODLARIYLA KAREKTERİZASYONU

Fatih ÇAKAR

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

İlk olarak, ağırlıkça bileşimleri 75/25, 50/50 ve 25/75 olan üç poli (eter imid)(Ultem) ve bisfenol-A'nın eşit orandaki tereftalik ve izoftalik asit kopoliesterinin (Ardel) karışımları hazırlandı. Ultem ve Ardel' in üç bileşimdeki ikili karışımlarının karışabilirlikleri ve ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları ters gaz kromatografisi yöntemiyle incelendi. Ultem ve Ardel karışımlarının n-nonan, n-dekan, n-bütil asetat ve izoamil asetat için alıkonma diyagramları 60 ve 285 °C sıcaklık aralığında elde edildi. Polimerlerin ve onların ikili karışımlarının ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları alıkonma diyagramındaki eğim değişimlerinden elde edildi. Ultemin ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları ile Ultem/Ardel karışımlarının ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları arasında büyük fark olmadığı görüldü.

Ultem, Ardel ve karışımlarının seçilen çözücülerle 260 °C ile 285 °C sıcaklık aralığındaki polimer-çözücü etkileşim parametreleri belirlendi. Bu parametrelerin biraz kullanılan çözücüye bağlı olduğu görüldü. Kullanılan çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametreleri bazı araştırma grupları tarafından önerilen metodlarla negatif olarak bulundu. Bu sonuçlar Ultem ve Ardel karışımlarının 260 °C ile 285 °C aralığında karışabilir olduğunu önermektedir. Fourier Transform Infrared-Azaltılmış Kuvvet Spektroskopisi metoduyla da Ultem/Ardel karışımının karışabilirlikleri incelendi. TKG sonuçları ve FTIR-ATR den elde edilen sonuçların çok iyi uyduğu görüldü.

İkinci olarak, Ultem/Ardel, Ultem/Poli (2,6-di metil-1,4-fenilen oksit) (PPO) ve Ultem/poli(izo butilen) (PIB) karışımlarının karışabilirlik davranışları seyreltik kloroform çözeltisinde 30 °C'de çalışıldı. İkili karışımların indirgenmiş viskozite ve Huggins

parametreleri belirlendi. Karışımların indirgenmiş viskozite sonuçlarından Krigbaum ve Wall (Δb_m), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'_m$), Garcia ve arkadaşları ($\Delta b''_m$ ve $\Delta[\eta]_m$), Jiang ve Han (β^{HJ}) ve Sun ve arkadaşları (α^{sun}) araştırma grupları tarafından önerilen bazı karışabilirlik parametreleri elde edildi. Bütün bileşimlerde Ultem/Ardel karışımlarının karışabilir; diğer yandan Ultem/PIB ve Ultem/PPO karışımlarının ise bütün bileşimlerde karışamaz olduğu görüldü.

Son olarak, Ultem ve Ardel karışımlarının elektriksel iletkenliği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldü ve Ultem/Ardel karışımının ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları iletkenlik ölçümlerinden bulundu.

Anahtar Kelimeler: Ters gaz kromatografisi, Viskozite, İletkenlik, Poli (eter imid), Karışabilirlik

**CHARACTERIZATION OF VARIOUS POLYMER-POLYMER MIXTURES BY
INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY, VISCOSITY AND CONDUCTIVITY
METHODS**

Fatih ÇAKAR

Department of Chemistry

Phd. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Firstly, three poly(ether imide) and a copolyester of bisphenol-A with terephthalic and isophthalic acids in equal ratio (Ardel) mixtures were prepared in compositions 75/25, 50/50 and 25/75 by weight. Inverse gas chromatography (IGC) is used to analyze the secondary transition temperatures and the miscibility of binary mixtures of Ultem and Ardel in three compositions. The retention diagrams of Ultem and Ardel mixtures for n-nonane, n-decane, n-butyl acetate and isoamyl acetate were obtained in the temperature range of 60 and 285 °C. The second order transition temperatures of polymers and their binary mixtures were obtained the slope changes on the retention diagrams. It was seen that there is no significant difference between the second order transition temperatures of Ultem and Ultem/Ardel blends.

Polymer-solvent interaction parameters of Ultem, Ardel and their mixtures with the selected solvents were determined at temperatures between 260 °C and 285 °C. It was seen that these parameters were slightly dependent on the solvent used. The polymer-polymer interaction parameters, being independent on solvent, were found to be negative by using the methods suggested by several research groups. The results suggested that Ultem and Ardel were miscible between 260 °C and 285 °C. It was determined the miscibility of Ultem/Ardel mixtures Fourier transform infrared spectroscopy-attenuated total reflection. It was seen that the results found IGC are in excellent agreement with results obtained from FTIR-ATR.

Secondly, the miscibility behavior of the blends of Ultem/Ardel, Ultem/PPO and Ultem/PIB were studied in dilute chloroform solution, respectively at 30 °C. The intrinsic viscosity and Huggins' parameter of the binary mixtures were determined. From experimental results of the intrinsic viscosities of the mixtures of some miscibility parameters proposed by Krigbaum and Wall (Δb_m), Catsiff and Hewett ($\Delta b'_m$), Garcia et al. ($\Delta b''_m$ and $\Delta[\eta]_m$), Jiang and Han (β^{HJ}) and Sun et al. (α^{sun}) were obtained. It was seen that Ultem/ Ardel mixtures are miscible; on the other hand Ultem/PIB and Ultem/PPO blends are immiscible in whole composition range.

Last, the electrical conductivity of Ultem and Ardel blends were investigated as a function of temperature and it was found the second order transition temperatures of Ultem/Ardel blends by conductivity measurements.

Key words: Inverse gas chromatography, Viscosity, Conductivity, Poly(ether imide), Miscibility

1.1 Literatür Özeti

Polimer-polimer karışımları en az iki polimerin farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmak üzere çeşitli yöntemlerle bir araya gelmesiyle oluşur. Polimer-polimer karışımlarının (blend) birçoğu polimerlerin özelliklerini geliştirerek yeni, ucuz ve daha iyi ürünlerin üretilmesi için pratik endüstriyel uygulamalarda geniş bir biçimde kullanılırlar (Jeong vd. [1]).

İlk hazırlanan polimer karışım Parkers tarafından 1846 yılında doğal kauçuk (amorfsis 1,4 poliizopren) ile gutta-percha(yarı kristalin trans 1,4-poliizopren) karıştırılarak elde edilmiştir. Karışım yapılan bu iki izomer sonuç olarak malzemeye sertlik kazandırmıştır. Bu karışım resim çerçeveleri, masa eşyaları ve ilk denizaltı kablosu olarak kullanılmıştır. Polimer karışımları gelişmekte olan polimer malzemelere paralel olarak gelişmiştir. İlk uyuşabilir polimer karışımı polivinil klorür ve polivinil asetatın karışımı ile 1928 yılında yapılmıştır. Modern çağdaki polimer karışımlarının başlangıcı 1960'lara dayanır. Alan Hay 2,4-ksilenol'ün oksidatif polimerizasyonu ile polifenileneter keşfetmiştir. Polifenileneter stirenikler ile karıştırılarak 1965 yılında ticari NorilTM üretilmiştir. Günümüzde polimer alaşımları, karışımları ve kompozitleri tüm plastik üretiminin %80'nin den fazlasını işgal etmektedir. Karışım yapmak performanslı materyal üretmek için en ekonomik yöntemdir. Bu gün polimer karışımlar birçok ekonomik materyalle yaptığı üstün özellikli ürünler nedeniyle yalnız tahta ve çelik yerine değil birçok alışılmış polimer yerinde tercih edilmektedir (Ultracki [2]).

Polimer karışımlarının ana özelliği bileşenlerin termodinamik uyumluluğu ya da uyumsuzluğudur. Bu terim, bileşenler, mekaniksal özellikler ve diğer özellikler arasında

iyi bir uyum olduğunu gösterir. Uyumluluk sıcaklık ve kompozisyon gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Polimer çiftleri ne tam anlamıyla uyumludur nede uyumsuzdur, ancak çeşitli durumlarda karışabilir veya karışamaz olurlar. Polimer karışımlarının termodinamik davranışlarını ifade etmek için kullanılması gereken terim karışabilirliktir. Karışmayan polimer karışımlarında (heterojen polimer karışımları) eğer karışım iki polimerden yapılmışsa, bu durumda iki camsı geçiş sıcaklığı gözlenir (Olabisi [3]). Karışabilir polimer karışımlarında (homojen polimer karışımı) ise bir camsı geçiş sıcaklığı görülür (Ultracki [2]). Hazırlanan polimer-polimer karışımlarının karışabilirlikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) (Kumaraswamy vd. [4]) dinamik mekanik analiz (Huang ve Yang [5]), viskozimetre (Adoor vd. [6]), dielektrik ölçüm (Burghate vd. [7]) ve ters gaz kromatografisi (T GK) (AlSaigh [8]) gibi bir dizi farklı tekniklerle incelenebilir.

Gaz kromatografisi, uçucu bileşiklerin sabit bir faz üzerinden farklı hızda göç etmeleri esasına dayanarak birbirinden ayrılması için kullanılır. Smidsord [9] ve Guillet [10] tarafından 1969 yılında geliştirilen T GK tekniği ile uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin tayini mümkün olmuştur. Bu metotla polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı yanında çözünürlük parametresi, difüzyon katsayısı, yüzey alanı, adsorpsiyon ısısı, ağırlıkça aktiflik kesri, serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik özellikler ve Flory-Huggins etkileşim parametresi hesaplanabilir (Kaya ve Mart [11]). Bu metod polimerlerin karışabilirliği anlaşılması için de kullanılmıştır. Kullanılan diğer tekniklerden onu ayıran en önemli özellik, T GK konsantre polimer sistemleri için termodinamik verilerin elde edilmesi hızlı ve kolay bir yol sağlamasıdır. Polimer-çözücü sistemlerinin termodinamiğinin incelenmesinde başarı ile uygulanan T GK'nın polimer-polimer sistemlerine de uygulanabileceği bazı çalışmalarda gösterilmiştir (Gray [12]). T GK yönteminde ilk olarak karışımın bileşenlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının karışımdaki değerinin saf haldekine göre değişip değişmediği tayin edilir. İkinci olarak polimer-polimer etkileşim parametresi belirlenir. Bu çalışmalarda χ_{23} polimer-polimer etkileşim parametresinin bu sistemi incelemek için kullanılan çözücüye bağlı olduğu görülmüştür (Mandal vd. [13]). Çözücünden bağımsız χ_{23} parametresinin bulunması için literatürde, Al-Saigh ve Munk [14], Prolongo ve grubu [15], Farooque ve Deshpande [16], Huang [17] ve Etxeberria ve grubu [18] tarafından çeşitli yöntemler önerilmiştir.

Polimerlerin karışabilirliği, yeni bir yöntem olarak viskozite ile de incelenmektedir. Bu yöntemle ilgili literatürde çok az çalışma mevcuttur [19], [20] ve bu yöntem de henüz araştırma aşamasındadır. Teorinin güvenilirliği açısından daha birçok serinin çalışılması gerekmektedir.

Polimerlerin ikinci dereceden geçişleri dinamik mekanik [21], [22], dielektrik analiz (DEA) [23], ısı yolla uyarılmış depolarizasyon akımı [24] teknikleri gibi farklı teknikler kullanılarak belirlenebilir. Bu geçişler polimere kendine özgü özellikler ve değişik kullanım alanları kazandırmaktadır ve bu geçişlerin tam olarak belirlenmesi polimerin iyi tanınması açısından önemlidir. Polimerlerin ikinci dereceden geçişlerinin belirlenmesine ait literatürde makaleler mevcutken [25], [26] polimer-polimer karışımlarının ikinci dereceden geçişlerinin belirlenmesi ile ilgili makalelere rastlanmamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Birbiriyle karışabilir polimer çiftlerini belirlemek bu iki polimerin tek başına sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karışımda da uygun bir şekilde ortaya çıkacak olmasından dolayı gerek sanayide gereksede bilimsel makalelerde büyük bir önem taşımaktadır. Polimer karışımlarını çeşitli belirleme yöntemleri vardır. Biz de tezimizde bu yöntemlerden TGK, viskozite, FTIR-ATR ve elektriksel iletkenlik yöntemlerini kullanarak çeşitli polimer çiftlerinin karışabilirliklerini belirlemeye çalıştık. Polimerler genel olarak camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak bilinen ikinci derece bir geçiş gösterirler. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı polimerlerin bu geçişten başka ikinci dereceden geçişlerde gösterdikleri literatürde belirtilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak Ultem ve Ardelin ağırlıkça %25, %50 ve %75 bileşiminde hazırlanan karışımlarının karışabilirlikleri TGK metodu ile çeşitli gruplar tarafından bulunan çözücünden bağımsız χ_{23} parametreleri yardımıyla belirlenmeye çalışıldı. Daha sonra Ultem'in Ardel ile çeşitli konsantrasyonlardaki ikili karışımlarının çözücüdeki intrinsik viskoziteleri ölçüldü. Karışımların FTIR-ATR spektrofotometre ile spektrumları alındı. Ultem/Ardel karışımının TGK, viskozite ve FTIR-ATR karışabilirlik sonuçları karşılaştırıldı. Daha sonra Ultem' in poli (izo butilen) (PIB), poli (2,6-di metil-1,4-fenilen

oksit) (PPO) ile hazırlanan polimer-polimer karışımlarının viskozite yöntemiyle karışabilirlikleri incelendi.

İkinci olarak, Ultem ve Ardel'in çeşitli oranlardaki karışımlarının ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları TGK metoduyla incelendi ve bulunan sonuçlar saf Ultem ve Ardel'in literatür sonuçları ile karşılaştırıldı.

Bazı polimerlerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflik ve kimyasal açıdan inert olmaları gibi özelliklerinden dolayı dielektrik kapasitörü gibi elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulurlar. Ultem ve Ardel yalıtkan polimerlerdir. Bu çalışmada son olarak, Ultem ve Ardel karışımlarının iletkenlikleri ölçüldü ve iletkenlik ölçümlerinden karışımların ikinci dereceden geçişleri bulundu ve bulunan sonuçlar TGK ile bulunan sonuçlarla karşılaştırıldı.

1.3 Hipotez

Ters gaz kromatografisi (TGK), polimer çiftlerinin fizikokimyasal özelliklerinin ve karışabilirliklerinin incelenmesinde kullanılan kolay, hızlı ve ekonomik bir metottur. Ölçümlerin sonsuz seyreltiklikte yapılmasından dolayı kullanılan çözücü miktarı diğer metotlara göre çok azdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki doğru koşullar altında kaydedilen ölçümler termodinamik denge bilgilerini tam olarak verebilmektedir. TGK yöntemiyle, alıkonma hacminin ölçülmesi, polimer-çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı hakkında sağlıklı bilgiler verir. Tezimizde Ultem ve Ardel polimer karışımlarının ikinci derece geçişleri ve birbiriyle karışabilirlikleri TGK ile belirlenerek literatüre kazandırıldı.

Çeşitli oranlarda hazırlanmış Ultem/Ardel, Ultem/PIB ve Ultem/PPO çözeltilerinin viskozite yöntemi kullanılarak karışabilirlikleri belirlendi ve literatüre kazandırıldı.

Son olarak Ultem ve Ardel'in çeşitli oranlardaki karışımlarının iletkenlik yöntemi kullanılarak ikinci derece geçişleri bu tezde ilk kez belirlendi.

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak olduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir (Saçak [27]).

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için, amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

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

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığına ulaşmış, bir

molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır.

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

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

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

Uzun zincirler halinde bulunan doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

2.3 Moleküller Arası Düzen

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

2.3.1 Amorf Yapı

Amorf bir polimer bir spagetti demetine veya daha iyisi canlı bir solucan yığınının benzetilebilir. Yapı içinde polimer molekülleri veya segmentleri sürekli hareket halindedir. Zincirler bir konformasyondan öbürüne gelişigüzel dönme ve bükülme

hareketleri yaparlar. Bu tür gelişigüzel polimerlerde segmental Brownian hareketler çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça hareketlilik artar. Polimer türüne göre belli bir sıcaklığın altındaki bu sıcaklık T_g 'dir. Polimer segmentlerinden, biri diğerini geçecek yeterli enerjiye sahip değildir. Yapı donmuş gibi, camsı ve kırılgandır. Böyle bir madde gerilim altında tutulursa çok az bir gerinim gösterir. Bu da atomlar arası bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucudur. T_g 'nin üzerinde ise Brownian hareketler artmış, yapı kauçuğumsu bir hal almıştır. Bu durumda dış kuvvetlerin etkisiyle tersinmez şekil bozuklukları da gözlenebilir (Pişkin [28]).

2.3.2 Kristalin Yapı

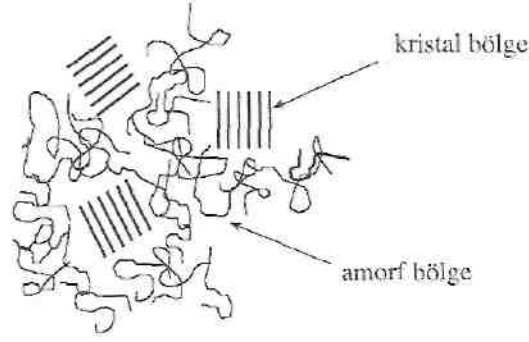
Düşük molekülü bileşiklerde olduğu gibi, polimerlerde de kristalin birimler (hücreler) vardır. Kristalin polimerlerde bu birimde atomlar belirli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmişlerdir. Polimerin kristallenebilme özelliğine bağlı olarak bu birim elemanlar daha büyük, çeşitli biçimlerde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

Polimerlerde makroskopik yapının tek bir birim hücreden oluştuğu kristalin yapılara 'tek kristal' adı verilir. Ancak elektron mikroskopu ile görülebilecek kadar küçük olarak üretilen tek kristal polimerlerde kristal oranı %100'e yakındır. Polimerler katı halde iken, genellikle kristalin yapı yerine amorf ve kristalin karışımı bir yapı gösterir (Pişkin [28]).

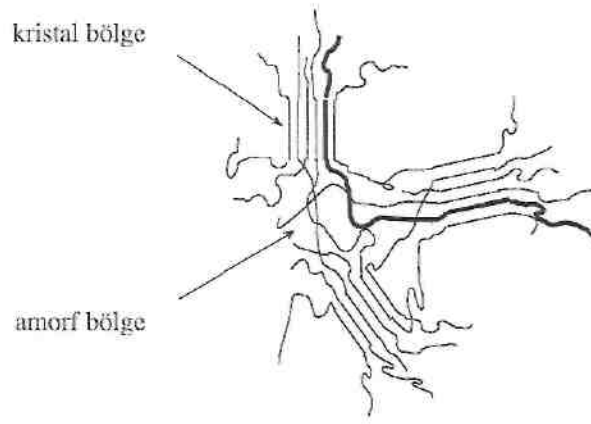
2.3.3 Yarı-kristal Yapı

Yarı-kristal polimerlerin yapısına yönelik öne sürülen ilk modellerden birisi iki fazlı misel modelidir. Şekil 2.1'de verilen bu modelde, her bir polimer zincirinin yalnız amorf veya kristal bölgede yer alabileceği varsayılmıştır.

Sonraları geliştirilen saçaklı misel modelinde ise (Şekil 2.2), bir polimer zincirinin birden fazla amorf veya kristal bölgeye katkıda bulunabileceği önerilmiştir. Amorf ve kristal kısımlar arasında keskin sınırlar yoktur.

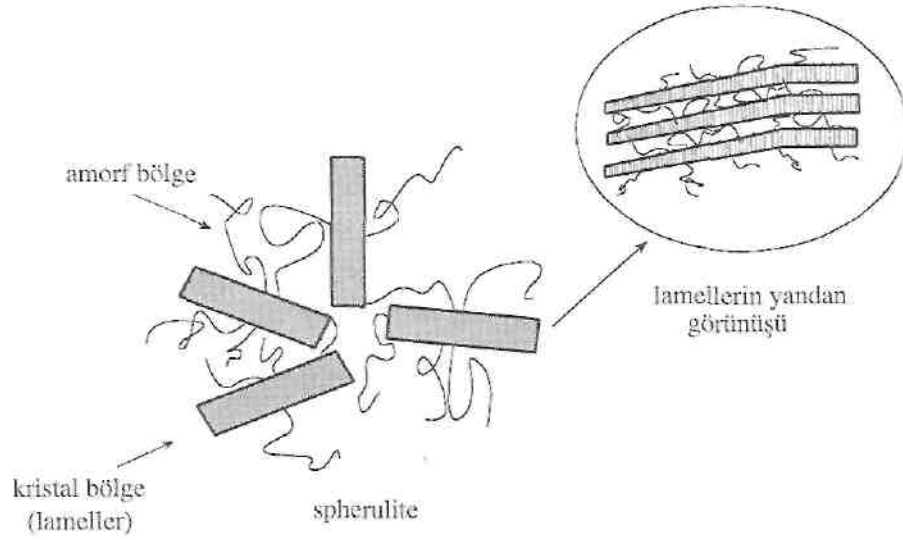


Şekil 2. 1 Yarı-kristal bir polimer yapısı için ilk öne sürülen iki fazlı misel modeli. Polimer zincirleri ya kristal ya da amorf bölgede bulunabilir (Saçak [27])



Şekil 2. 2 Yarı-kristal bir polimer için öne sürülen saçaklı misel modeli. Koyu gösterilen polimer zincirinde olduğu gibi herhangi bir polimer zinciri kristal ve amorf bölgelere katkıda bulunabilir (Saçak [27])

Erimiş haldeki polimerleri uygun bir soğutma hızıyla katıl aştırarak yarı-kristal polimerler elde etmek olasıdır. Bu yöntemle hazırlanan filmler üzerine yapılan optik mikroskop çalışmalarından, kristal bölgelerin genelde spherulite denilen yapıda olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.3). Spherulite yapı, bir merkezden başlayarak açılal büyümüş lameller topluluğudur. Kristalleşme çekirdek noktalardan başlar ve her bir spherulite büyüyerek olgunlaşır. Yarı-kristal bir polimerde, amorf bölgeler içerisine gömülmüş milyarlarca spherulite bulunur(Saçak [27]).



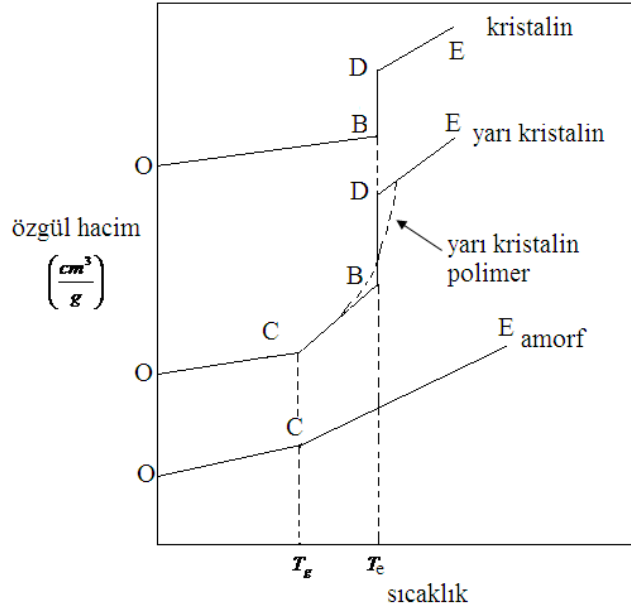
Şekil 2. 3 Spherulite yapı (Saçak [27])

Erimiş bir polimerin soğutulmasıyla yapılan kristallendirmede kristalleşme bir noktadan başlar ve lameller her açıda ilerleyerek spherulite oluştururlar.

2.4 Polimerlerde Ergime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rasgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile sertleşirler. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Polimerik bir maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu belirleyen faktörlerden biri ergime sıcaklığı, T_e diğeri T_g sıcaklıklarıdır (Baysal [29]).

Düşük sıcaklıkta, bütün polimerler sert ve katı iken, sıcaklık yükseldikçe, termik enerji kazanarak, zincirler serbestçe hareket etmeye başlarlar ve sonunda viskoz bir sıvıya dönüşürler. Polimerin yapısına göre, katı halden sıvı hale geçiş değişik olur. Şekil 2.4'de amorf, yarı kristal ve kristalin maddeler için tipik sıcaklık-özellik hacim ilişkileri verilmiştir.



Şekil 2. 4 Amorf, yarı kristalin ve kristalin maddelerin sıcaklık ile özgül hacimlerdeki değişim (Saçak [27])

Şekil 2.4’de OCE doğrusu amorf maddenin davranışını gösteriyor. T_g altındaki sıcaklıklarda amorf maddeler ısıtıldıklarında özgül hacim belli bir hızla artar. T_g (C noktası) üzerinde özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Kullanımdaki polimerler genelde yarı-kristalindir ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgelerde bulunur. Bu OCBDE eğrisi yarı kristalin (kristalin ve amorf karışımı) polimeri göstermektedir. Yarı kristalin polimer ısıtılınca camsı geçiş noktası C (T_g), ergime noktası B (T_e) noktasından geçer. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi yarı kristalin madde CBDE eğrisi boyunca ısıtılmaya devam edilince, polimer maddenin sıcaklığının yanı sıra özgül hacimde değişirken, T_e noktasında sıcaklık sabit kalır, sadece maddenin özgül hacmi değişmektedir.

OBDE eğrisi kristalin polimerin davranışına aittir. Burada polimer tamamen kristal halinde olup, bütün zincirler üç boyutlu düzgün sıralanma gösterirler. Bu tür polimerde camsı geçiş yoktur. Kristalin polimer, ısıtılınca OBDE eğrisini izler. T_e sıcaklığında ergime görülür ve viskoz bir sıvı elde edilir. Kristalin polimerde kristaller mükemmel

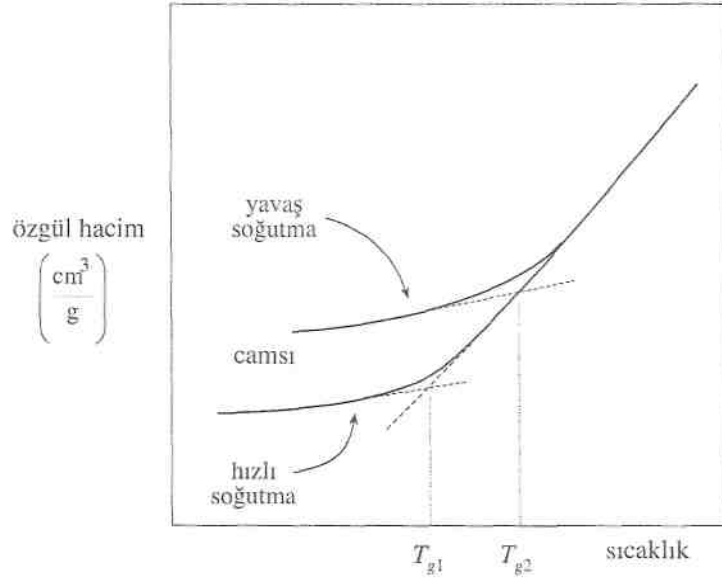
olmayıp, her boyda zincirler ve kristaller vardır. Bu yüzden T_g genellikle bir tek sıcaklık değil bir sıcaklık aralığıdır (Saçak [27]).

2.4.1 Serbest Hacim

Camsı geçiş sıcaklığının anlamı, ayrıca, serbest hacim kavramı üzerinden de yorumlanmaktadır. Polimerin kırılğan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etraflarında eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacime gereksinimleri vardır. Serbest hacim, toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğer boş yerlerin tamamı anlamındadır. Bir başka tanımı, toplam polimer hacmi içerisinde polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacim şeklinde yapılabilir.

Serbest hacmin sayısal değeri toplam polimer örneği hacminin yaklaşık %2,5'ine ulaştığında polimer zincirleri eğilip-bükülme hareketleri yapabilecek boş yerler bulabilirler. Bu yaklaşımla camsı geçiş sıcaklığı, serbest hacim değerinin toplam polimer hacminin %2,5'ine karşılık geldiği sıcaklık şeklinde ayrıca tanımlanır. Serbest hacim için verilen sayı kesin değil yaklaşık bir değerdir, polimerden polimere değişebilir.

Camsı geçiş sıcaklığının sayısal değeri; dallanma, kristal oranı, taktisite, test örneğinin hazırlanış şekli, ölçüm yöntemi, ölçüm sırasındaki ısıtma (veya soğutma) hızı gibi faktörlerden etkilenir. Şekil 2.5'de T_g 'nin belirlenmesine yönelik bir deneyde, polimerin soğutulma (veya ısıtma) hızının T_g üzerine etkisi gösterilmiştir. Erimiş o polimerler hızla soğutulduğunda düşük camsı geçiş sıcaklıklarıyla (T_{g1}), yavaş soğutulduğunda yüksek camsı geçiş sıcaklıklarıyla (T_{g2}) karşılaşılır. Hızlı soğutmada biraz daha zaman verildiğinde konformasyonlarını değiştirerek en az hacim kaplayacak şekilde düzenlenebilecek zincirlerin hareketleri engellenir ve polimer zincirleri yeterince iyi paketlenmeye zaman bulamazlar. Sonuçta zincirlerin arasında daha fazla hacim kalır (serbest hacim). Böyle bir polimer yeniden ısıtıldığında, T_g ye daha düşük sıcaklıklarda ulaşılır. Erimiş polimerlerin hızlı soğutulmasıyla tamamen amorf yapıda polimerler hazırlanabilmektedir (Saçak [27]).



Şekil 2. 5 Soğutma hızının, polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisi. Hızlı soğutmada düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_{g1}) gözlenir (Saçak [27])

2.5 Polimerlerde İkinci Dereceden Geçişler

Bir polimerin sıcaklığı azaltılmaya devam edilirse, polimer belki de birkaç tane ikinci dereceden geçiş gösterebilir ve bunlardan baskın olanlar tümüyle değişmeden kalan geçişlerdir. Genel olarak T_g , α' geçişi olup, birbirini izleyen daha düşük sıcaklıklardaki geçişler ise β' , γ' , geçişleri olarak adlandırılır. T_g altında camsı durumdaki bu geçişlerden en az üç tanesi; $(0,5-0,8)T_g$, $(0,35-0,5)T_g$ ve 4-40 K gibi daha düşük sıcaklıklarda görülür (Krevelen [30]).

Ana polimer zincirin kısa segmentlerinin hareketiyle meydana gelen geçişlere daha çok polietilen, polipropilen ve politetrafluoroetilen gibi kristalin polimerlerde raslanır. Bu polimerler tipik α' -geçiş gösterirler. Yan zincir hareketiyle oluşan geçişlere metakrilat polimerlerde raslanır. Geçişler 20 °C dolayında karboksimetil yan zincirin relaksasyonu ve -150 °C'nin altında alifatik ester gruplarının relaksasyonu nedeniyle (Beşergil [31]).

2.5.1 Ana Zincir Hareketleri

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

2.5.2 Yan Zincir Hareketleri

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

Ana zincir ile yan zincir hareketleri arasındaki fark polimere verdikleri dayanıklılıktadır. Malzeme darbeye maruz kaldığında düşük sıcaklık ana zincir hareketleri, eşdeğer yan zincir hareketlerinden çok daha iyi enerji absorblar. Bu şartlar altında ana zincir hareketleri enerji absorbladığından, ana zincir kopmalarını engellerler (Sperling [32]).

2.5.3 T_g , T_e ve Diğer Geçiş Sıcaklıkları Arasındaki İlişki

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

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

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

$$T(< T_g) \approx 0,75T_g \quad (2.1)$$

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

$$T_\beta \approx 0,8T_g - 40 \approx 0,5T_e - 25 \quad (2.2)$$

Kristallenemeyen camsı polimerler için Eşitlik 2.3 önerilmiştir;

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

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

Bu geçiş vulkanize olmamış amorf polimerler ve kopolimerlerde görüldü.

$$T_{LL} \approx 1,2T_g \text{ 'dir.}$$

3) Yarı kristalin polimerlerde ikinci camsı geçiş:

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

$$T_g(U) \approx (1,2 \pm 0,1)T_g(L) \quad (2.4)$$

$$T_g(L) \approx (0,575 \pm 0,075)T_e \quad (2.5)$$

$$T_g(U) \approx (0,7 \pm 0,1)T_e \quad (2.6)$$

4) Ergime noktası öncesi geçiş: T_a

Bazı yarı kristalin polimerler yalnızca T_e 'nin altında bir pik gösterirler, bu T_a sıcaklığıdır; (Van Krevelen [30]).

$$T_a \approx 0,9T_e \quad (2.7)$$

2.6 Polimerlerin Uygulaması

Dünya petrokimya sektörünün imkan ve kapasitelerine dayalı olarak plastik sanayii içerisinde gelişen ileri plastik ve polimerik malzemeler çağdaş teknolojilerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Tüketim plastikleri olarak bilinen ve yaygın olarak 1930'lu yıllardan beri kullanılan polietilen, polistiren ve polivinil klorür gibi malzemelerin yanı sıra "Mühendislik Plastikleri" olarak tanımlanan asetaller (polioksimetilen), akrilonitril-butadien-stiren, polikarbonatlar, polifenilen eterler ve oksitler, poliamidler, termoplastik poliestерler gibi malzemeler bulunmaktadır. Ayrıca polipropilen gibi plastikler de elektronik, ısı, medikal ve kimyasal ortamlardaki yüksek teknoloji

uygulamalarında kullanılmaktadır. Yüksek performanslı mühendislik polimerleri olarak polifenilen sülfidler, polieterketonlar, polisulfonlar, sıvı kristal polimerler ve poliarilatlar bulunmaktadır.

Poliarilatlar bisfenol-A'nın isoftalik/tereftalik asitlerden oluşan aromatik amorf yapılı termoplastik poliesterdir. Sertliği, ışık geçirgenliği, UV ışınlarına ve yüksek ısıya dayanıklılığı nedeniyle endüstride birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır. Poliarilatların mekanik özellikleri polikarbonatın mekanik özelliklerine göre daha iyidir. Ayrıca güneş panellerinde, aydınlatmada, yangın miğferlerinde ve elektriksel bağlantılarda uygulama alanı bulmaktadırlar (Sheu [33]).

2.7 Polimer-Polimer Karışımları

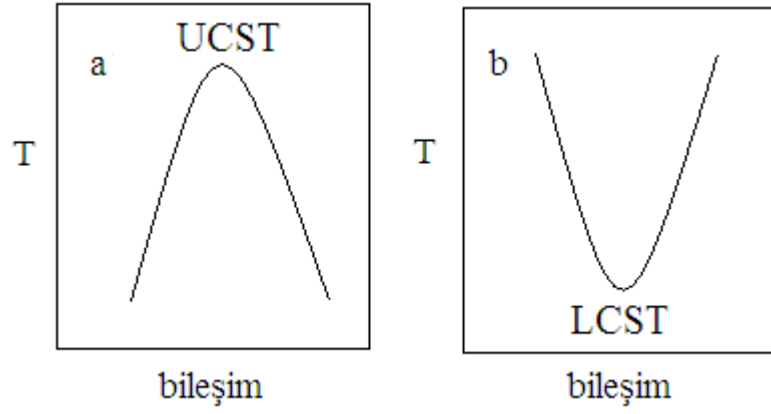
Polimer-polimer karışımları polimerik malzemenin sertliğini, esnekliğini, fiyatını istenen değerlere getirmek üzere hazırlanır (Walsh ve Rostami [34]). İki polimerin karışmasına ait ΔG_M karışma serbest enerjisi sıfır veya negatif ise iki polimer karışabilir; pozitif ise karışamaz. Polimer-polimer karışımlarının karışabilir veya karışamaz olduğuna karar vermek için;

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

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

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

Polimer-polimer karışımları bazı sistemlerde her oranda karışıp, tek fazlı, bazı sistemlerde kısmen karışıp sıcaklığa bağlı olarak tek veya iki fazlı sistem özelliği de gösterebilir. Düşük molekül ağırlıklı polimerler genellikle üst kritik çözünme sıcaklığı (UCST) gösteren bir faz diyagramı, aralarında spesifik çekim kuvvetleri olan polimerler genellikle düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST) gösteren bir faz diyagramı, bazıları ise hem UCST, hem de LCST davranışı gösteren faz diyagramı sergilerler (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6 (a) UCST ve (b) LCST davranışı gösteren polimer-polimer karışımlarının faz diyagramlarının şematik gösterimi

2.7.1 Karışım Hazırlama Yöntemleri

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

2.7.1.1 Mekanik Karıştırma

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

2.7.1.2 Bilinen Çözücünde Çözme

Üç şekilde yapılabilir.

2.7.1.2.1 Çözücüyü Uçurarak

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

2.7.1.2.2 Çözücü Olmayan Bir Sıvıda Çöktürerek

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

2.7.1.2.3 Çözücüyü Dondurarak

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

2.7.1.3 Polimerizasyon Sırasında Karışım Hazırlama

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

2.7.2 Polimer-Polimer Karışabilirliğinin ve Faz Diyagramlarının İncelenmesi

2.7.2.1 Kalitatif Yöntemler

2.7.2.1.1 Optik ve Elektron Mikroskopları ile Karışabilirliğin Belirlenmesi

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

2.7.2.1.2 Optik Berraklık

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

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

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

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

2.7.2.1.3 Camsı Geçiş Sıcaklığı ile Karışabilirliğin Belirlenmesi

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

2.7.2.1.3.1 Dinamik Mekanik Analiz

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

2.7.2.1.3.2 Dielektrik Relaksasyon Ölçümleri

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

2.7.2.1.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DTK) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTK numune ve referansa ısı akışı sırasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. DTK ile DTA arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır (Skoog vd. [35]).

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

2.7.2.2 Kantitatif Yöntemler

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

2.7.2.2.1 Karışma Isıları

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

2.7.2.2.2 Çözücü Buhar Sorpsiyonu

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

2.7.2.2.3 Görünür Işık, Nötron ve X-Işınları Saçılması

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

2.7.2.2.4 Ergime Noktası Düşmesi

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

2.7.2.2.5 Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi

Polimer karışımlarının TKG'si "polimer-polimer karışımlarının termodinamiği" başlığı altında Bölüm 3'de ayrıntıları ile açıklanacaktır.

2.7.2.2.6 Viskozite

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

2.8 Kromatografi

Esas olarak kromatografi, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu olay katı ve geniş yüzeyli bir destek üzerinde hareketsiz duran faz (stasyoner faz) ile bu faz üzerinde hareket eden faz (mobil faz) arasında ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak yapılır. Bu yöntemin analizler için kullanılmasında ilk denemeler 1882 yılında Ferdin Runge tarafından yapılmıştır. Daha sonra 1903 yılında Tswalt kromatografi yöntemini bitkilerde bulunan bileşiklerin analizi için kullanmıştır. Fakat bu yöntem gerçek önemini 30 yıl sonra bir ayırma ve saflaştırma yöntemi olarak kazanmıştır. Önceleri bu metod yalnız renkli maddelerde uygulanmış olduğundan Latince renkli bileşikleri ayıran anlamına gelen kromatografi adı verilmiştir (Fresh [36]).

2.9 Kromatografi Yöntemleri

Kromatografi yapılan çalışmanın şekline göre sınıflara ayrılır. Bunlar;

- a) sütun kromatografisi
- b) kağıt kromatografisi
- c) ince tabaka kromatografisi
- d) gaz kromatografisi yöntemleridir.

2.9.1 Sütun veya Kolon Kromatografisi

Bu yöntemde komponentlerine ayrılmak istenen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve adsorban içeren bir kolondan geçirilir. Karışımda bulunan komponentlerin adsorplanma hızına göre yukarıdan aşağıya doğru komponentlerin, kolonun çeşitli bölgelerinde, kısmi bir seçimsel adsorpsiyonu gerçekleşir. Daha sonra saf çözücü ilave edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir komponent az bir miktar çözülür ve kolonun aşağı kısmında tekrar adsorplanır. Daha sonra kromatogramın developmanı yapılır, eğer komponentler renkli ise her birinin adsorplanma bölgeleri tayin edilir. Son olarak yine uygun solvent kullanılarak adsorbe edilen kısım çözülüp alınır.

2.9.2 Kağıt Kromatografisi

Bu yöntemde stasyonier faz olarak nemlendirilmiş kağıt kullanılır. Birbirinden ayrılması istenen madde karışımı çözelti şeklinde özel bir süzgeç kağıdı yaprağına çekilmiş bir çizgi üzerine, belirli uzaklıkta bir veya bir kaç damla olarak damlatılır. Süzgeç kağıdı, içinde bir çözücünün bulunduğu, genellikle silindirik bir kromatografi kabın içine oturtulur. Çözücü, maddenin farklı komponentlerini çözer ve artık bu maddenin çözeltisi olarak yürümeye devam eder. Madde karışımındaki komponentlerin stasyonier faz ile mobil faz arasındaki farklı dağılımı sonucu, madde karışımının ayrı komponentlerinde farklı yürüme hızları meydana gelir. Yaklaşık 10-16 saat geçtikten sonra kağıt, kromatografi kabından çıkarılarak çözücü fazın eriştiği sınır kağıt üzerine işaretlenir ve kağıt kurutulur. Verilen madde karışımının komponentleri renkli ise kağıt üzerinde adsorpladıkları yerler yuvarlağa yakın lekeler şeklinde görünürler. Eğer lekeler renksiz iseler, kağıt üzerine belirli maddeler püskürtülerek görünür hale getirilirler. Bir lekenin merkez noktasının, başlangıç noktasına olan uzaklığından yararlanarak analiz için gerekli hesaplar yapılabilir.

2.9.3 İnce Tabaka Kromatografisi

Bu yöntemde stasyonier faz olarak silikajel, Alüminyum oksit, Alüminyum silikat ve selüloz gibi maddelerin karışımı kullanılır. Bu maddelerin belirli bir karışımı düz bir ayna camı yüzeyine özel aletler yardımıyla 0,5 mm kalınlığında sıvanır. Bu yöntemde prensip, kağıt kromatografisinde olduğu gibidir.

2.9.4 Gaz Kromatografisi

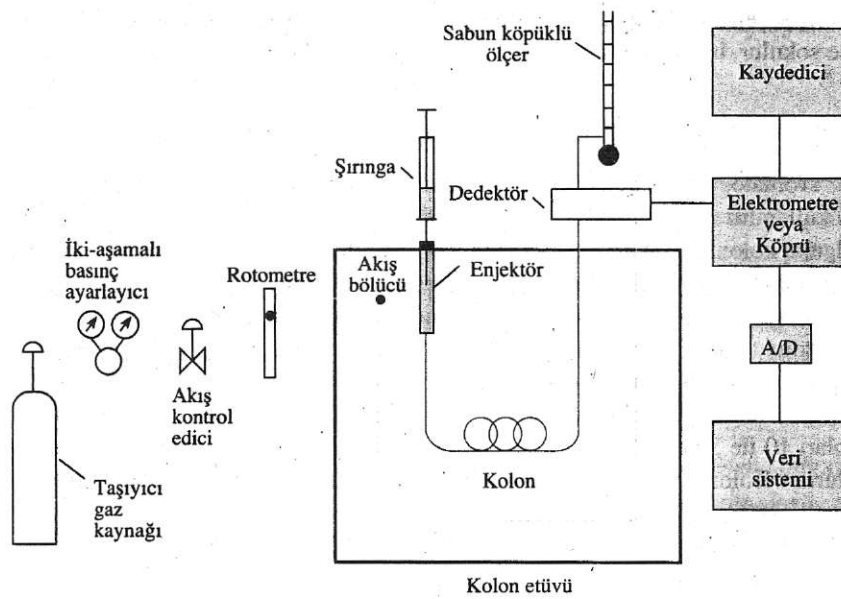
Gaz kromatografi tekniğinde, numune buharlaştırılır ve kromatografi kolonunun girişine enjekte edilir. İnert bir gaz olan hareketli fazın akışıyla elüsyon gerçekleştirilir. Diğer çoğu kromatografi türlerindeki aksine, hareketli faz analit molekülleriyle etkileşime girmez; tek işlevi, analiti kolon içinde taşımaktır. İki tür gaz kromatografi vardır: gaz-katı kromatografi ve gaz-sıvı kromatografi. Gaz-sıvı kromatografi bilimin tüm dallarında yaygın olarak uygulanılmaktadır.

Gaz-katı kromatografi, katı bir durgun fazda, analitlerin fiziksel adsorpsiyon sonucu tutulmasına dayanır. Aktif veya polar moleküllerin yarı-kalıcı tutulmaları ve

adrospsiyonun doğrusal olmayan niteliği sonucu, elüsyon tepelerinin önemli şekilde kuyruk oluşturmamasından dolayı gaz-katı kromatografinin uygulanması kısıtlıdır. Böylece bu teknik, bazı düşük molekül ağırlıklı gaz türlerinin ayrılması dışında yaygın uygulama bulamamıştır.

Gaz-sıvı kromatografisi, gaz hareketli faz ile inert katı yüzeyinde tutuklanmış sıvı faz arasında analitin dağılımına dayanır. Gaz-sıvı kromatografi kavramı ilk kez, aynı zamanda sıvı-sıvı dağılma kromatografisini geliştiren Martin ve Synge tarafından 1941’de ileri sürülmüştür. Bununla birlikte, gaz-sıvı kromatografinin deneysel olarak uygulanması için on yıldan fazla bir süre geçmiştir. Üç yıl sonra, 1955’de, ilk ticari gaz-sıvı kromatografi cihazı piyasaya sunulmuştur.

Bir gaz kromatografi cihazının temel bileşenleri, Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Buradaki bileşenlerin tanımları ise aşağıda yapılmaktadır (Skoog vd. [37]).



Şekil 2. 7 Gaz kromatografinin bileşenleri [37]

2.9.4.1 Taşıyıcı Gaz Kaynağı

Kimyasal olarak inert olması gereken taşıyıcı gazlar arasında helyum, argon, azot, karbon dioksit ve hidrojen sayılabilir. Daha sonra da gösterileceği gibi, gazın seçimi, genellikle kullanılacak detektör türüne bağlıdır. Gaz kaynağına bağlı diğer öğeler ise basınç ayarlayıcıları, göstergeler ve akış-ölçerlerdir. Bunlara ek olarak, taşıyıcı gaz

sistemi su veya diğ er safsızlıkları gidermek amacıyla  oğ unlukla moleküler elek de içerir.

Akış hızları, genellikle gaz silindirine bağı, iki-aşamalı basınç ayarlayıcısı ve kromatografda bulunan basınç ayarlayıcısı veya akış ayarlayıcısı ile denetlenir. Giriş basınçları genellikle 10 ile 50 psi arasında (oda basıncına ek olarak) değerde olup, dolgulu kolonlarda 29 ile 150 mL/dakika, açık borusal kolonlarda ise 1 ile 25 mL/dakika arasında akış hızları sağlanır. Genelde, giriş basıncı sabit ise, akış hızının değişmeyeceği varsayılır. Akış hızı, kolon girişindeki bir rotametre ile ayarlanabilir; ancak bu araç, şekil 2.7'deki gibi kolon sonunda bulunan bir sabun köpüklü ölçer kadar doğru sonuç veremez. Haznesinde sabun veya deterjanın sulu çözeltisi bulunan lastik baloncuk sıkıldığında, gazın akış yolu üzerinde bir köpük filmi oluşur; büret üzerindeki iki ölçü çizgisi arasında filmin yol aldığı süre  l  lererek, bulunan değer hacim olarak akış hızına çevrilir [37].

2.9.4.2 Numune Enjeksiyon Sistemi

Kolon verimliliği, numunenin uygun hacimde, bir buhar tıpası şeklinde sunulmasını gerektirir; aşırı büyük numunelerin yavaşça enjekte edilmesi bant genişlemesine ve ayrılmanın iyi olmamasına yol açar. En yaygın numune enjeksiyon metodunda, kolon girişinde (giriş bölümü normal olarak numunedeki en az uçucu olan bileşiğin, kaynama noktasının 50  C üzerindedir) bulunan bir silikon-lastik diyafram veya bir septum içinden, numune sıvı veya gaz olarak bir mikroşıringa ile hızlı buharlaştırıcı bölmeye verilir. Yaygın analitik kolonlar için, numune büyüklüğü birkaç yüz nanolitre ile 20  L arasında değişir [37].

2.9.4.3 Kolon Konfigürasyonları ve Kolon Et vleri

Gaz kromatografide, dolgulu ve açık borusal veya kılcal olmak üzere iki tür kolon kullanılır. Günümüze kadar, gaz kromatografi deneylerinin büyük  oğ unluğ  dolgulu kolonlarda yapılmıştır. Bununla birlikte, bu durum hızla değişmekte olup, yakın bir gelecekte pek çok uygulamada, dolgulu kolonların yerlerini daha verimli ve hızlı işleyen açık borusal kolonlara bırakması olası görünmektedir.

Kromatografi kolonlarının boyu, 2 m'den kısa veya 50 m'den uzun olabilir. Yapımlarında paslanmaz çelik, cam, ergitilmiş silis veya teflon kullanılabilir. Sabit sıcaklık sağlamakta kullanılan etüve sığmalarını sağlamak için, genellikle çapları 10 ile 30 cm arasında değişen bobinler şekline sokulurlar.

Tekrarlanabilir çalışmalar için kolon sıcaklığı önemli bir değişken olup, sıcaklık bir derecenin onda biri düzeyinde kontrol edilebilmelidir. Bu nedenle, kolon doğal olarak termostatlı bir etüv içinde tutulur. Optimum kolon sıcaklığı, numunenin kaynama noktasına ve istenilen ayrılmaya bağlıdır. Kabaca, numunenin ortalama kaynama noktasına eşit veya bunun biraz üstünde bir sıcaklık değeri ile, normal olarak 2 ile 30 dakika arasında bir elüsyon sağlanır. Geniş aralıkta kaynama noktası içeren numuneler için, genellikle sıcaklık programlaması arzulanır; bu durumda ayrılma sürerken sıcaklık sürekli olarak veya basamaklar halinde artırılır.

Genel olarak, optimum ayrılma en düşük sıcaklıkla ilgilidir; düşük sıcaklığın sakıncası ise, elüsyon süresinde ve dolayısıyla analizin tamamlanma süresindeki artıştır [37].

2.9.4.4 Detektörler

Gaz kromatografinin gelişmesi sırasında, düzinelerce detektör incelenmiş ve kullanılmıştır. Bunların en yaygın biçimde kullanılan türleri; alev iyonlaştırmalı dedektör, termal iletkenlik dedektörü ve termiyonik dedektörlerdir.

2.9.4.4.1 Alev İyonlaştırmalı Dedektörler (FID)

Alev iyonlaştırmak dedektör, gaz kromatografide en yaygın biçimde kullanılan ve en genel uygulama alanı olan bir dedektördür. Bir alev başlığı kullanarak, kolondan gelen karışım hidrojen ve hava ile karıştırılır; ve elektriksel kıvılcımla ateşlendirilir. Organik bileşiklerin çoğu, hidrojen/hava alevi sıcaklığında yakıldığında, alevde elektrik iletkenliği oluşturan iyon ve elektronlar üretirler. Alev başlığı ucu ile alev üzerindeki bir toplayıcı elektrot arasına birkaç yüz voltluk bir gerilim uygulanır. Oluşan akım ($\sim 10^{-12}$ A), daha sonra ölçüm için yüksek empedanslı bir işlemsel yükselticiye yönlendirilir.

Her ne kadar oluşan iyonların yaklaşık olarak alevde indirgenen karbon atomu sayısına bağlı olduğu gözlenmekte ise de, karbonlu bileşiklerin alevde iyonlaşması çok iyi anlaşılammış bir süreçtir. Alev iyonlaştırmak detektör birim zamanda dedektöre giren

karbon atom sayısına cevap verdiği için, derişime duyarlı değil, fakat kütleye-duyarlı bir araçtır. Bu nedenle, hareketli fazın akış hızındaki değişimler, dedektör cevabını çok az etkiler.

Karbonil, alkol, halojen ve amin gibi fonksiyonel gruplar, alevde çok az iyon oluşturlar veya hiç oluşturmazlar. Buna ek olarak, detektör H₂O, CO₂, SO₂ ve NO_x gibi yanmayan gazlara duyarsızdır. Bu özelliklerinden dolayı, alev iyonlaştırmalı detektör, su ve azot veya kükürt oksitlerle kirlenmiş olsa bile, pek çok organik numunenin analizi için çok uygun ve genel bir detektördür.

Alev iyonlaştırmalı detektör, yüksek duyarlılık ($\sim 10^{-13}$ g/s), geniş bir doğrusal cevap aralığı ($\sim 10^{-7}$) ve düşük gürültü gibi özellikler taşır. Genellikle kolay bozulmaz ve kullanımı kolaydır. Bir sakıncası ise numuneyi yok etmesidir [37].

2.9.4.4.2 Termal İletkenlik Detektörü (TCD)

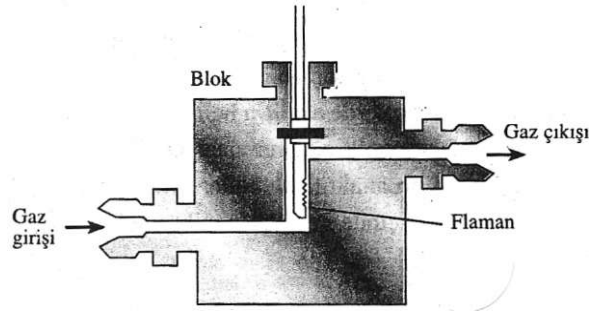
Termal iletkenlik detektörü veya katarometre, gaz kromatografi çalışmalarında ilk kullanılan detektörlerden biridir. Günümüzde de yaygın kullanım alanı olan bu araç, akan gazda analit moleküllerinin varlığı ile oluşan termal iletkenlik değişimlerini temel alır. Termal iletkenlik detektöründe duyarlı olan bölüm, elektrikle ısıtılan ve sabit elektrik gücünde, sıcaklığı çevresindeki gazın termal iletkenliğine bağımlı bir bileşendir. Isıtılan bu bileşen, ince bir platin, altın veya tungsten tel, veya yarı-iletken bir termistör olabilir. Bu tel veya termistörün direnci, sıcaklığına bağılıdır; bu sıcaklık ise kısmen çevredeki gaz moleküllerinin detektörden metal blok duvarlarına enerjiyi aktarma hızına bağılıdır. Tipik bir ticari termal iletkenlik detektörünün şematik çizimi Şekil 2.8'de verilmektedir.

Kromatografi uygulamalarında, genellikle çift detektör kullanılır; birisi numune-enjeksiyon odacığının ilerisindeki gaz akışında yeralırken, diğeri ise kolonun hemen önündedir. Diğer bir seçenek ise gaz akışının ikiye ayrılmasıdır. Her iki durumda da, taşıyıcı gazın ısı iletkenliği toplam sinyalden çıkarıldığı için, akış hızı, basınç ve elektrik gücündeki değişimlerden gelen etkiler en aza indirgenir. Çifte detektörlerde dirençlerin kıyaslanması için, genellikle basit bir Wheatstone köprü devresi kullanılır [37].

Hidrojen ve helyum için ısı iletkenliği, çoğu organik bileşiğe göre altı ile on kat daha fazladır. Böylece, organik maddeler çok az miktarda olsa bile, kolondan çıkan gazın ısı

iletkenliğinde önemli azalmalar gözlenir; bunun sonucu olarak detektör önemli ölçüde ısınır. Kullanılabilecek diğer taşıyıcı gazların iletkenliği, organik bileşenlerin iletkenliğine daha yakındır; dolayısıyla termal iletkenlik detektöründe hidrojen veya helyum kullanılmalıdır.

Termal iletkenlik detektörünün üstünlükleri arasında basitliği, geniş doğrusal dinamik aralığı ($\sim 10^5$), organik ve inorganik türlere duyarlı olması ve numuneyi yok etmeyen nitelikte olması (ki böylece tayin sonrası analit toplanabilir) sayılabilir. Termal iletkenlik detektörünün önemli bir kısıtlayıcı yönü ise, bağıl olarak düşük olan duyarlılığıdır. ($\sim 10^{-8}$ g çözünen/mL taşıyıcı gaz). Kullanılan diğer detektörler, bundan 10^4 - 10^7 kat daha duyarlıdır. Kılcal kolonlarda çok az miktarda numune kullanıldığı için, düşük duyarlılık nedeniyle termal detektörler bu sistemlerde kullanılamaz.



Şekil 2. 8 Tipik bir termal iletkenlik detektörü [37] (Varian Instrument Division, Palo Alto, CA.)

2.9.4.4.3 Termiyonik Detektörler (TID)

Termiyonik detektör, fosfor ve azot içeren organik bileşiklere seçicilik gösterir. Fosfor atomuna cevabı azota göre yaklaşık 10 kat, karbon atomuna göre ise 10^4 ile 10^6 kat fazladır. Alev iyonlaştırmak detektörle kıyaslandığında termiyonik detektör, fosfor içeren bileşiklere 500 kat, azot içeren türlere ise 50 kat daha duyarlıdır. Bu özellikler nedeniyle termiyonik tayin, özellikle fosfor içeren pek çok pestisit için çok kullanışlıdır.

2.9.4.5 Gaz Kromatografisinin Temel Bağıntıları

Daha önce de belirtildiği gibi, gaz kromatografisi yönteminde mobil fazda bulunan madde veya maddeler stasyonier faz ile etkileşime girerler. Bu etkileşim belli bir zaman süresince yapıldığından meydana gelen etkileşim zamanın bir fonksiyonudur. Etkileşimin fazla olduğu durumlarda buhar daha uzun süre kolonda kalır. Bunun için

“bir gaz kromatografi denemesinde gerçekte görülen nitelik bir pikin alıkonma zamanıdır” (Littlewood [38]). Bu zaman birçok değişkenin fonksiyonudur. Bu değişkenler genel olarak iki sınıfa ayrılabilir:

1) Kolon değişkenleri: Bu değişkenler kolonun çalıştırılması ve hazırlanmasından kaynaklanan değişkenlerdir. Bunlar;

- a) nicelik,
- b) ölü hacim,
- c) kolon boyunca etkileyen, taşıyıcı gazın sıcaklığı,
- d) stasyoner ve mobil faz arasındaki aralıktır.

2) Termodinamik değişkenler: Bunlar fazlar arasındaki karşılıklı etkileşimlerdir ve termodinamik yardımıyla belirlenir. Bunlar da;

- a) buharın kimyasal tabiatı,
- b) stasyoner fazın kimyasal tabiatı,
- c) buharın dengesi üzerine etkileyen kolonun sıcaklığı,
- d) taşıyıcı gazın kimyasal tabiatı olarak 4 gruba ayırmak mümkündür (Littlewood [38]).

2.9.4.5.1 Bölünme Katsayısı

Termodinamik değişkenler bölünme katsayısı denilen bir nicelik oluşturur. Bu niceliğin önemi kolon değişkenlerinden hemen hemen bağımsız olmasıdır. Buharın mobil ve stasyoner fazlar arasında bir etkileşim gösterdiğini daha önce söylemiştik. Yukarıda sözü edilen bölünme katsayısı ise bu faz içinde buharın konsantrasyonunu gösteren bir terimdir. Yani;

$$K = \frac{\text{Buharın stasyoner fazdaki konsantrasyonu}}{\text{Buharın mobil fazdaki konsantrasyonu}} \quad (2.8)$$

Eğer mobil fazın hacmini V_G ve stasyoner fazın hacmini V_L ile gösterirsek, bölünme katsayısı aşağıda tanımlı gösterilecek, k kapasite oranı arasında:

$$K = \frac{V_G}{V_L} \cdot k \quad (2.9)$$

Şeklinde bir bağıntı mevcuttur.

Kapasite oranı:

$$k = \frac{\text{Buharın stasyoner fazdaki kütlesi}}{\text{Buharın mobil fazdaki kütlesi}} \quad (2.10)$$

ve V_G / V_L faz oranı olarak tanımlanır.

k değerinin sıfıra eşit olduğu düşünülürse buharın stasyoner fazında bulunmadığı anlamına gelir: yani buharın belli bir süre içerisinde kolonun bir tarafından stasyoner faz ile hiç bir etkileşim göstermeden karşı tarafa geçmesi demektir. Bu süre t_A sembolü ile gösterilir ve gaz gecikme zamanı olarak tanımlanır. Etkileşim göstermeyen gaz devamlı bir şekilde hareketli fazda kalır onun için bu maddelerin piklerinin görüldüğü ana kadar geçen zamana alıkonmamış maddelerin alıkonma zamanı denir. Stasyoner faz ile etkileşim gösteren maddeler için alıkonma zamanı, t_A 'nın anlamı ile daha kolaylaşır. Eğer stasyoner faz ile etkileşim gösteren maddelerin, stasyoner fazda geçirdikleri zamanı t'_R ile gösterilirse bu maddelerin deney sırasında ölçülen alıkonma zamanı, t_R ;

$$t_R = t_A + t'_R \quad (2.11)$$

bağıntısıyla gösterebiliriz.

Öte yandan buhar molekülü mobil fazda geçirdiği her bir zaman birimin karşılığında stasyoner fazda k kere birimi harcar. Bu yorum k'nın tanımından çıkarılır (Littlewood [38]).

Bu yüzden k aynı zamanda:

$$k = \frac{t'_R}{t_A} \quad (2.12)$$

bağıntısıyla da ifade edilebilir.

Şimdi eğer (2.11) bağıntısının her iki tarafını t_A 'a bölersek;

$$t_R = t_A (1 + k) \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir.

2.9.4.5.2 Birinci Mertebe Kısmi Diferansiyel Korunum Denklemi

Yukarıda sözü edilen nicelikler ve bunlarla ilgili bazı diğer nicelikler birinci mertebe kısmi diferansiyel denklemi ile daha net bir şekilde bulunabilir. “Nicelik teorisi özet olarak, bağımlı değişken olarak likit ve mobil fazdaki buharın konsantrasyonundan ve kolondan geçen gazın hacminden ve bağımsız değişken olarak alınan yoldan birinci mertebe kısmi diferansiyel korunum deklemini türetebilir”. Bu denklem Wilson ve Devault tarafından verilmiştir. Bu iki bilgin tarafından verilen bağıntılarda aşağıdaki değişkenler kullanıldı:

v : Kolondan geçen gazın hacmi

x : Kolonun girişinden sonuna kadar olan uzaklık (cm)

c : Mobil fazdaki buharın konsantrasyonu (mol/cm^3)

q : Stasyoner fazdaki buharın konsantrasyonu (mol/cm^3)

m : Kolonun birim uzunluğu başına stasyoner fazın kütlesi (g/cm)

a : Kolonun birim uzunluğu başına mobil fazın hacmi (cm)

Wilson ve Davault birinci mertebe kısmi diferansiyel korunum denklemini aşağıda açıklanan şekilde çıkarmışlardır.

Kolonun sonsuz küçük kalınlıktaki bir kesitini ele alalım. Bu kesitin her iki fazı bir miktar buhar içerir ve gazın belli bir hacmi geçirilirken kesitin mobil fazdaki buharın konsantrasyon değişimi;

$$\frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx \quad (2.14)$$

şeklindedir. Burada ayrıca gazın sürekli olarak geçmesi söz konusu olduğu için bu bölgedeki buhar kütlesinin toplam düşüşünü hesaba katmak gerekir.

$$\frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx \cdot dv \quad (2.15)$$

Bunun yanı sıra kesitin içindeki buhar, mobil fazı ile stasyoner faz arasında muamele edilir. Burada, buhar miktarındaki toplam azalma gaz fazında değişmesine izin verilmiş miktardır. Yani;

$$-a \cdot dx \cdot \frac{\partial c}{\partial v} \cdot dv \quad (2.16)$$

ve buna benzer şekilde buhar miktarındaki toplam azalma stasyoner fazında değişmesine izin verilmiş miktardır. Yani;

$$-m \cdot dx \cdot \frac{\partial q}{\partial v} \cdot dv \quad (2.17)$$

Kesitte muamele edilen çözünen maddenin miktarı, kesitin içinden ve dışından bakıldığında eşit olmalıdır. Çünkü kesitteki buhar yok olmaz.

$$\frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx \cdot dv = -a \cdot dx \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dv - m \cdot dx \cdot \frac{\partial q}{\partial x} \cdot dv \quad (2.18)$$

$dx \cdot dv$ 'nin giderilmesiyle (2.18) bağıntısı;

$$\frac{\partial c}{\partial x} + a \cdot \frac{\partial c}{\partial v} + m \cdot \frac{\partial q}{\partial v} = 0 \quad (2.19)$$

şeklini alır. (2.19) bağıntısı birinci mertebe kısmi diferansiyel korunum denklemi olarak bilinir.

2.9.4.5.3 Birinci Mertebe Kısmi Diferansiyel Korunum Denkleminin Lineer İzotermi

Buhar ile fazlar arasındaki karşılıklı etkileşimin izotermi lineer ise q ve c arasında;

$$q = K \cdot c \quad (2.20)$$

şeklinde bir ilişki mevcuttur (Littlewood [38]). Bu bağıntı birinci mertebe kısmi diferansiyel korunum denkleminde yerleştirilirse elde edilen bağıntının genel çözümü;

$$c = \varphi[v - x(a + m \cdot K)] \quad (2.21)$$

şeklindedir. Burada φ keyfi bir fonksiyondur. $V = x \cdot (a + m \cdot K)$ olduğu durumu inceleyelim;

x'in değeri, kolonun uzunluğu, 1 olarak kabul edildiğinde v kolonun bir ucundan diğer ucuna geçmesi için gerekli gaz hacmi olur; $V = 1 \cdot (a + m \cdot K)$ olursa c yani mobil fazdaki buharın konsantrasyonu sıfıra eşit olur; bu da alıkonma hacminin bir tanımı olarak düşünülebilir. O halde alıkonma hacmi için;

$$V_R^0 = 1 \cdot (a + m \cdot K) \quad (2.22)$$

bağıntısı verilebilir. Son bağıntı;

$$V_R^0 = a \cdot 1 + 1 \cdot m \cdot K \quad (2.23)$$

Şeklinde de yazılabilir, $(a \cdot 1)$ terimi gazın gecikme hacmi. V_A^0 ve $(1 \cdot m)$ 'i de w stasyonier fazın kütlesi olarak yazarsak;

$$V_R^0 = V_A^0 + w \cdot K \quad (2.24)$$

bağıntısı elde edilir.

Alıkonma hacmi ve alıkonma zamanı arasındaki bağıntıyı bulabilmek için hacimsel akış hızı teriminden söz etmek lazımdır. Çünkü kolondaki basınç sabit değildir, taşıyıcı gaz kolonun bir ucundan karşı tarafa geçerken basıncı hissedilir şekilde değişir. Bu yüzden akış hızı kolon çıkışında takılan bir bürete konan sabun köpüğünün hareketi ile hacimsel akış hızı cm^3/dak olarak bulunur ve bunun değeri;

$$\dot{V}_c = \dot{V} \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot \frac{(P_a - P_w)}{P_c} \quad (2.25)$$

bağıntısından bulunur. Burada;

$\dot{V}_c$:düzeltilmiş akış hızı,

$\dot{V}$:hacimsel akış hızı,

T_c :kolonun sıcaklığı,

T_a :oda sıcaklığı,

P_a :oda basıncı,

P_w :oda sıcaklığında suyun buhar basıncı,

P_c :kolonun basıncıdır.

Alıkonma hacmi ile alıkonma zamanı arasındaki ilişki $V_R^0 = \dot{V} \cdot t_R$ bağıntısıyla verilebilir.

$$V_R^0 = \dot{V} \cdot t_R \quad (2.26)$$

Bu bağıntı yardımıyla (2.13) bağıntısını yeniden çıkarmak mümkündür. Bunun için (2.24) bağıntısının her iki tarafı $\dot{V}$ 'e bölünür ve (2.26) bağıntısında yerleştirilir;

$$t_R = \frac{V_A^0}{\dot{V}} + \frac{w \cdot K}{\dot{V}} \quad (2.27)$$

bağıntısı elde edilir. Kapasite oranı, k , anlamından dolayı $q \cdot m / c \cdot a$ şeklinde yazılabilir. Lineer izoterm durumlarında k , $m \cdot K / a$ şeklindedir, eğer m ve a kolonun içinde aynı farz edilirse k , $w \cdot K / V_A^0$ şeklini alır. O halde k için temel bağıntılar aşağıdaki gibidir.

$$k = \frac{q \cdot m}{c \cdot a} = \frac{m \cdot K}{a} = \frac{w \cdot K}{V_A^0} \quad (2.28)$$

Böylece (2.27) bağıntısı;

$$t_R = \frac{V_A^0}{\dot{V}} (1 + k) = t_A (1 + k) \quad (2.29)$$

şeklini alır.

2.9.4.5.4 Basınç ve Hız Gradyeni

Gaz kromatografisinde gaz dar aralıklı partiküller arasından geçtiği için kolonun uzunluğu boyunca bir basınç gradyeni ve dolayısıyla bir hız gradyeni söz konusudur. Bu yüzden kolonun sonunda ölçülen akış hızı, kolonun herhangi bir noktasından daha büyüktür. Onun için (2.29) bağıntısından bulunan alıkonma zamanı ve oradan bulunacak alıkonma hacmi gerçek değerinden farklıdır. Basınç ve hız gradyenlerini açıklayan, James ve Martin adlı bilginlerin çalışmalarını aşağıda göreceğiz.

Bir kolonda basınç gradyeni ve lineer akış hızı arasındaki bağıntı;

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\eta}{K} \cdot u \quad (2.30)$$

şeklindedir. Burada;

K : kolonun geçirgenliği,

η : gazın viskozitesi.

u : lineer akış hızıdır.

Lineer akış hızı ile hacimsel akış hızı arasındaki bağıntı;

$$\dot{V} = a \cdot u \quad (2.31)$$

şeklindedir. Bunun için (2.30) bağıntısı

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\eta}{K \cdot a} \cdot \dot{V} \quad (2.32)$$

şeklini alır. Lineer akış hızı x 'in bir fonksiyonu olduğundan Boyle kanununun yardımıyla $\dot{V}(x)$, $P(x)$ ile değiştirilebilir.

$$P_0 \cdot \dot{V}_0 = P \cdot \dot{V} \quad (2.33)$$

P_0 ve $\dot{V}_0$ kolonun çıkış yerinin basınç ve lineer akış hızı değerleridir. Dolayısıyla (3.32) bağıntısı;

$$\frac{dP}{dx} = -\left[\frac{\eta \cdot P_0 \cdot \dot{V}_0}{K \cdot a} \right] \cdot \frac{1}{P} \quad (2.34)$$

şeklini alır. Gazın viskozitesi basınçtan bağımsız olduğu için köşeli parantez içindeki değerlerini $-K'$ sabiti ile gösterebiliriz. Buradan (2.34) bağıntısı;

$$\frac{dP}{dx} = K' \cdot \frac{1}{P} \quad (2.35)$$

şeklini alır. Bu denklemin çözümü

$$x = \frac{P^2}{2 \cdot K'} + K'' \quad (2.36)$$

şeklindedir. K'' ikinci bir sabittir.

K' ve K'' sabitlerinin değerleri ilk ve son hallerden bulunabilir. Kolonun giriş basıncı P_i ve çıkış basıncı P_0 ile gösterilirse;

$$x=0 \text{ iken } P = P_i$$

$$x=1 \text{ iken } P = P_0$$

olur.

Bu değerlerin (2.36) bağıntısında yerleştirilmesiyle;

$K' = \frac{P_0^2 - P_i^2}{2 \cdot 1}$ ve $K'' = -\frac{P_i^2}{2 \cdot K'}$ sonuçları elde edilir. Bu sonuçların (2.36) bağıntısına yerleştirilmesi kolonun tüm noktalan için basınç denklemini verir;

$$\frac{x}{1} = \frac{P_i^2 - P^2}{P_i^2 - P_0^2} \quad (2.37)$$

(2.33) ve (2.37) bağıntılarından da kolonun bütün noktaları için hız gradyeni elde edilir.

$$\frac{x}{1} = \frac{(P_i / P_0)^2 - (\dot{V}_0 / \dot{V})^2}{(P_i / P_0)^2 - 1} \quad (2.38)$$

2.9.4.5.5 Düzeltilmiş, Ayarlanmış, Net ve Spesifik Alıkonma Hacimlerinin Hesaplanması

Akış hızı kolon uzunluğunun bir fonksiyonudur. Bundan dolayı alıkonma zamanı ile alıkonma hacmi arasındaki bağıntı $V_R^0 = \dot{V} \cdot t_R$ bağıntısından daha genel bir ifade ile tanıtılmalıdır. Bu bağıntı;

$$t_R = \int_0^{\dot{V}_R} \frac{dV}{\dot{V}} \quad (2.39)$$

bağıntısıdır. Bu bağıntıda kolonun uzunluğu boyunca akış hızında meydana gelen sonsuz küçüklükteki değişimler, alıkonma hacmi ile bağlantılı olarak alıkonma zamanının bulunmasından düşünülmüştür. (2.33) bağıntısının kullanılmasıyla (2.39) bağıntısı;

$$t_R = \int_0^{\dot{V}_R} \frac{P \cdot dV}{\dot{V}_0 \cdot P_0} \quad (2.40)$$

şeklini alır. $V = x(a + m \cdot K)$ denkleminin yardımıyla integralin değişkeni değiştirilirse (2.40) bağıntısı;

$$t_R = (a + m \cdot K) \cdot \int_0^1 \frac{P \cdot dx}{\dot{V}_0 \cdot P_0} \quad (2.41)$$

şeklini alır. (2.34) bağıntısının çözümünden (2.41) bağıntısı;

$$t_R = (a + m \cdot K) \cdot \int_{P_i}^{P_0} \frac{P^2 \cdot dP}{K \cdot \dot{V}_0 \cdot P_0} \quad (2.42)$$

şeklini alır. Bu integralin çözümü ve K değerinin yerleştirilmesiyle;

$$t_R \cdot \dot{V}_0 = 1 \cdot (a + m \cdot K) \cdot \left[\frac{2}{3} \cdot \frac{(P_i / P_0)^3 - 1}{(P_i / P_0)^2 - 1} \right] \quad (2.43)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntının birinci terimi gerçek alıkonma hacmidir ve köşeli parantez içindeki terim basıncın düşmesi yüzünden eklenmesi gereken düzeltme faktörüdür ve j ile gösterilir. O halde (2.43) bağıntısı;

$$V_R^0 = V_R \cdot j = V_R \cdot \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i / P_0)^2 - 1}{(P_i / P_0)^3 - 1} \right] \quad (2.44)$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer basınç oranı yani (P_i / P_0) 1,5'den daha düşük ise j;

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{P_i}{P_0} \quad (2.45)$$

ve eğer bu oran (P_i / P_0) 1 ile karşılaştırılmayacak kadar büyük ise düzeltme faktörü j;

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{P_0}{P_i} \quad (2.46)$$

bağıntılarından hesaplanır.

V_R 'ye sadece "alikonma hacmi" denir. Eğer V_R 'nin değerinden gaz gecikme hacmi çıkarılırsa $(V_R - V_A)$ 'in değeri V'_R ile gösterilir ve "ayarlanmış alikonma hacmi" olarak bilinir. Yani;

$$V'_R = (V_R - V_A) \quad (2.47)$$

j , düzeltme faktörü, ayarlanmış alikonma hacmine etki ettirilirse

$$V_N = j \cdot V'_R = (V_R - V_A) \cdot j \quad (2.48)$$

elde edilen sonuç "net alikonma hacmi", V_N olarak bilinir. Ayrıca (2.27) ve (2.43) bağıntılarından;

$$t_R = \frac{1}{j \cdot \dot{V}_0} (V_A^0 + w \cdot K) \quad (2.49)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı alikonma zamanının bulunmasında büyük bir kolaylık sağlar. Kullanılan bir başka nicelikte "spesifik alikonma hacmi" dir. Spesifik alikonma hacmi ile bölünme katsayısı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$V_g = \frac{273.16}{T} \cdot K \quad (2.50)$$

Spesifik alikonma hacmi için ayrıca aşağıdaki bağıntı çıkarılmıştır.

$$(t_R - t_A) = \frac{w}{j \cdot \dot{V}_0 \cdot 273.16} \cdot V_g \quad (2.51)$$

ve buradan

$$V_g^0 = \dot{V} \cdot (t_R - t_A) \cdot \frac{273.16 \cdot j}{T \cdot w} \quad (2.52)$$

bağıntısı elde edilir. Burada T oda sıcaklığıdır.

**POLİMER ÇÖZELTİLERİNİN ve POLİMER-POLİMER KARIŞIMLARININ
TERMODİNAMİĞİ****3.1 Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği****3.1.1 χ 'ın Tanımı**

Bir çözücü (bileşen 1), bir polimerle (bileşen 2) sabit sıcaklık ve basınçta bir çözelti oluşturduğunda karışmaya ait Gibbs serbest enerjisinde, ΔG_M kadar bir değişim meydana gelir (Orwol [39]).

$$\Delta G_M = G_\phi - G_1^0 - G_2^0 \quad (3.1)$$

Burada, G_ϕ , çözeltinin serbest enerjisi, G_1^0 , G_2^0 , bileşen 1 ve bileşen 2'nin saf haldeki serbest enerjisidir. Çözücü mol sayısına (n_1) göre alınan türev, çözeltideki çözücünün ve saf çözücünün kimyasal potansiyeli arasındaki farkı verir.

$$(\partial \Delta G_M / \partial n_1)_{n_2, T, P} = \mu_1 - \mu_1^0 = (\partial G_\phi / \partial n_1)_{n_2, T, P} - (\partial G_1^0 / \partial n_1)_{n_2, T, P} \quad (3.2)$$

Bileşen 1'in kimyasal potansiyeli (μ_1), sabit basınç ve sabit sıcaklıkta çözeltinin sonsuz miktarına, çözücünün 1 molünün ilavesindeki serbest enerji değişimidir. Daha fazla çözücünün ilavesi ile daha kararlı hale getirilen bir sistem için μ_1 'in negatif değeri elde edilir.

İki kimyasal potansiyel arasındaki farklılık ($\mu_1 - \mu_1^0$), çözeltinin gözlenebilir özelliklerinin herhangi birinden tayin edilebilir. Örnek olarak çözeltinin osmotik basıncı (Π) ve çözelti üzerindeki çözücünün buhar basıncı (P_1) verilebilir.

$$\Pi = -(\mu_1 - \mu_1^0) / \bar{V}_1 \quad (3.3)$$

$$P_1 = P_1^0 \exp[(\mu_1 - \mu_1^0) / RT] \quad (3.4)$$

Bu eşitliklerde, $\bar{V}_1 = (\partial V_\varphi / \partial n_1)_{n_2, T, P}$, çözeltideki çözücünün kısmi molar hacmi ve P_1^0 , saf çözücünün buhar basıncıdır. Eşitlik 3.4 ideal gaz davranışı gösteren bir sistem için geçerlidir. Daha genel bir eşitlikte P_1 ve P_1^0 , karşılık gelen fûgasite değerleri ile yer değiştirir.

Düşük molekül ağırlıklı bileşenlerden oluşan bir çözeltide, gerçek çözeltinin termodinamik özelliklerinin mukayese edilebilmesi için, bir referans sistem olarak ideal çözelti düşünülebilir. İdeal çözelti Raoult kanununa tamamen uyar. O zaman iki sıvıdan oluşan ideal bir çözeltide karışımın entropi değişimi fizikokimyasal olarak aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\Delta S_M^{(ideal)} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte x_1 , x_2 , çözeltideki iki bileşenin mol fraksiyonları; n_1 , n_2 , mol sayıları ve R , ideal gaz sabitidir.

Gerçek bir çözeltinin entropi değişimi, genellikle, çözeltinin ΔS_M büyüklüğü ile aynı konsantrasyondaki bir ideal çözeltinin $\Delta S_M^{(ideal)}$ 'inden farkı olarak rapor edilir. Bu fark, aşırı (excess) entropi (S^E) olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde açıklanır.

$$S^E = \Delta S_M - \Delta S_M^{(ideal)} = \Delta S_M + R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.6)$$

Çözeltideki bileşenlerden biri yüksek molekül ağırlıklı polimer olduğu zaman farklı bir hal mevcuttur. Böyle çözeltiler ideallikten öyle büyük bir sapma gösterirler ki, ideal çözelti yararlı bir referans olarak kullanılamaz. Bir polimerik bileşenli çözelti için ideal çözeltilerden daha uygun olan bir referans hal, karışma entropisindeki değişiklik Flory-Huggins Lattice Modelle verilmiş ve karışma ısısı sıfır olan bir çözeltidir. Bu referans sistem için entropi değişimi karışimsal (combinatorial) entropi ($\Delta S_M^{(comb)}$) olarak isimlendirilir. Karışimsal analizin sonucu aşağıda verilmiştir.

$$\Delta S_M^{(comb)} = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (3.7)$$

$$v_2 = 1 - v_1 = n_2 V_2^0 / (n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0) \quad (3.8)$$

Bu eşitliklerde v_1 , v_2 , iki bileşenin hacim fraksiyonları; V_1^0 , V_2^0 , iki bileşenin molar hacimleridir. (Flory, daha sonraki teorisinde $\Delta S_M^{(comb)}$ 'i v_1 ve v_2 hacim fraksiyonlarının yerine segment fraksiyonunu kullanarak farklı bir şekilde tanımlamıştır.)

Gerçek bir çözeltinin karışma entropisi ile $\Delta S_M^{(ideal)}$ arasındaki fark "aşırı entropi", (S^E) olarak bilinirken, gerçek bir polimer çözeltisinin karışma entropisi ile $\Delta S_M^{(comb)}$ arasındaki fark "artık (residual) entropi", (S^R), olarak tanımlanmaktadır.

$$S^R = \Delta S_M - \Delta S_M^{(comb)} = \Delta S_M + R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (3.9)$$

Benzer şekilde karışımın etkin serbest enerjisi ile referans çözeltiliye karşılık olan karışma serbest enerjisi arasındaki fark artık serbest enerji (G^R) olarak tanımlanır. Referans çözeltinin karışma ısısı "sıfır" olarak alınır.

$$G^R = \Delta G_M - (-T\Delta S_M^{(comb)}) = \Delta G_M - RT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (3.10)$$

G^R 'nin n_1 'e göre kısmi türevi çözücünün "artık (residual) kimyasal potansiyeli" olarak düşünülebilir.

$$(\mu_1 - \mu_1^0)^R = (\partial G^R / \partial n_1)_{n_2, T, P} = (\mu_1 - \mu_1^0) - RT[\ln(1 - v_2) + v_2(1 - V_1^0 / V_2^0)] \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.11 yeniden şu şekilde yazılabilir.

$$(\mu_1 - \mu_1^0)^R / RTv_2^2 = (\mu_1 - \mu_1^0) / RTv_2^2 - [\ln(1 - v_2) + v_2(1 - 1/x)] / v_2^2 \quad (3.12)$$

Burada molar hacimlerin oranı yerine $1/x$ kullanılmaktadır ki; bu da

$$x = V_2^0 / V_1^0 = M_2 / \rho_2^0 \bar{V}_1^0 = (M_2 / M_1)(\rho_1^0 / \rho_2^0) \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, ρ_1^0 , ρ_2^0 bileşenlerin saf haldeki yoğunlukları, M_1 , M_2 ise molekül ağırlığı sayı ortalamalarıdır. Bu haliyle polimer-çözücü etkileşim parametresi χ , Eşitlik 3-12'nin sağ tarafındaki değerler ile tanımlanır.

$$\chi = (\mu_1 - \mu_1^0) / RTv_2^2 - [\ln(1 - v_2) + v_2(1 - 1/x)] / v_2^2 \quad (3.14)$$

Bu tanımlamaya göre χ bir gerçek çözeltideki çözücünün kimyasal potansiyelindeki değişimin R , T , v_2^2 ile indirgenmiş hali eksi referans çözeltideki çözücünün buna karşılık gelen miktarıdır. Eichinger ve Flory Hal Denklemleri Teorisinde bu tanımlamayı hacim fraksiyonu yerine segment fraksiyonu olarak kullanmışlardır. Eşitlik 3.14'deki χ 'ın ampirik tanımlanması genel bir tanımlamadır ve herhangi özel bir model ile sınırlı değildir. Eşitlik 3.14'de görüldüğü gibi χ 'ın birimi yoktur. Genel olarak χ sıcaklığa ve sistemin bileşimine bağlıdır. Ancak χ 'ın bu parametrelere fonksiyonel bağlılığı tanımda belli değildir. $(\mu_1 - \mu_1^0)$ kimyasal potansiyeli yardımıyla χ , polimer çözeltilerinin önemli termodinamik özellikleri ile ilişkilendirilebilir ve yararlı bağıntılar türetilir.

χ Etkileşim parametresi, verilen bir polimer-çözücü sistemi için çözücü iyiliğinin bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. $\chi < 0,5$ ise iyi, $\chi > 0,5$ ise zayıf, $\chi = 0,5$ ise teta çözücü denir. Eşitlik 3.14'e göre sabit T ve v_2 'de $(\mu_1 - \mu_1^0)$ arttıkça χ da artar. Bunun anlamı belli bir T ve v_2 'de sistemin χ değeri büyüdükçe çözeltiye sonsuz küçük miktarda çözücü ilavesiyle serbest enerjide meydana gelen azalmanın küçülmesidir. Eşitlik 3.14'deki $(\mu_1 - \mu_1^0)$ 'ın artık v_2 'nin artışıyla düzgün bir şekilde azalmadığı durumlarda χ , yeterince büyür ve çözelti iki sıvı faza ayrılır. Çözücü ve polidispers polimerden oluşan bir sistemde, iki sıvı faz arasındaki dengeye ait bulutlanma noktası eğrilerinde χ büyük rol oynamaktadır.

3.1.2 χ 'ın Deneysel Tayin Yöntemleri

3.1.2.1 Osmotik Basınç

Osmotik basınç (Π), polimerik bileşeni seyreltik halde bulunan çözeltilerde χ 'ın elde edilmesi için yaygın şekilde kullanılan bir yöntemdir. Eşitlik 3.3'deki $(\mu_1 - \mu_1^0)$ değerinin Eşitlik 3.14'de yerine yazılması, Π ve χ arasında bir ilişki kurulmasına imkan sağlar.

$$\chi = -[\Pi \bar{V}_1 / RT + \ln(1 - v_2) + v_2(1 - 1/x)] / v_2^2 \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.15'in Π için çözülmesi ve logaritmik terimin seriye açılmasıyla yaklaşım şu hale gelir.

$$\Pi = (RT/\bar{V}_1)[(1/x)v_2 + (1/2 - \chi)v_2^2 + (1/3)v_2^3 + \dots] \quad (3.16)$$

Eğer karışmadaki hacim değişikliği ihmal edilirse, karışımdaki çözücünün kısmi molar hacmi, $\bar{V}_1$, saf haldeki molar hacmine eşit alınabilir.

$$\bar{V}_1 = V_1^0 \quad (3.17)$$

Çözeltinin birim hacmindeki polimer kütlesi olarak yazılan c_2 konsantrasyonu da aşağıdaki gibi v_2 ile bağlantılıdır.

$$v_2 = c_2(V_2^0/M_2) = c_2/\rho_2^0 \quad (3.18)$$

χ 'ın konsantrasyona oldukça bağımlı olduğu bazı sistemler için χ 'ın v_2 ile ilişkili olarak ifade edildiği ampirik bir bağıntı tercih edilmektedir.

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2 + \chi_3 v_2^2 + \dots \quad (3.19)$$

χ 'ın konsantrasyona bağımlılığını ortadan kaldırmak için, χ ;

$\chi = (\chi)_{v_2=0}$, $\chi_2 = (\partial\chi/\partial v_2)_{v_2=0}$ gibi konsantrasyondan bağımsız katsayılar halinde Eşitlik 3.19'da verilen şekilde seri olarak yeniden yazılabilir. Serilerin açılımlarının eklenmesi ve Eşitlik 3.13, 3.17 ve 3.18 'in Eşitlik 3.16'ya katılması ile aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Pi/RTc_2 = 1/M_2 + [(\rho_2^0)^2 V_1^0]^{-1}(1/2 - \chi_1)c_2 + [(\rho_2^0)^3 V_1^0]^{-1}(1/3 - \chi_2)c_2^2 + \dots \quad (3.20)$$

c_2 'nin katsayısı $[(\rho_2^0)^2 V_1^0]^{-1}(1/2 - \chi_1)$ ikinci virial katsayıdır. Bu sayı c_2 'ye karşı Π/RTc_2 grafiğinin başlangıç eğimi olarak elde edilebilir. İkinci virial katsayısının ihmal edildiği şartlarda ($v_2 = 0$ 'da) $\chi_1 = 1/2$ dir. Bu şartlardaki sıcaklık (teta) sıcaklığı olarak adlandırılır ve polimer-çözücü sisteminde polimer-polimer ve polimer-çözücü etkileşimlerinin dengede olduğu özel bir sıcaklıktır.

Böylece χ etkileşim parametresi, $v_2 = 0$ 'da ikinci virial katsayıdan χ_1 olarak ya da v_2 'nin sıfır olmayan bir değerinde Eşitlik 3.15'den elde edilebilir.

3.1.2.2 Buhar Sorpsiyonu

Çözeltideki çözücü ile denge halindeki çözücü buharının basıncı p_1 , bu çözeltinin χ değeriyle ilişkilidir. Eşitlik 3.4 ve 3.14'den yararlanarak χ ,

$$\chi = \{ \ln[p_1 / (1 - v_2)p_1^0] - v_2(1 - 1/x) \} / v_2^2 \quad (3.21)$$

yazılabilir. Buna göre, v_2 'nin bir fonksiyonu olarak p_1 ölçümleri, geniş bir konsantrasyon aralığında χ değerini elde etmek için kullanılabilir.

3.1.2.3 Viskozite

Bir polimer molekülünün çözeltideki yumağının boyutları ile intrinsik viskozitesi, $[\eta]$ arasında aşağıdaki bağıntılar kurulmuştur (Stockmayer ve Fixman [40]).

$$[\eta] = [\eta]_0 \alpha_\eta^3 \quad (3.22)$$

$$[\eta]_0 = K_0 M_2^{1/2} \quad (3.23)$$

$$K_0 = \Phi_0 (< r^2 >_0 / M_2)^{3/2} \quad (3.24)$$

Bu eşitliklerde $[\eta]_0$, teta sıcaklığındaki intrinsik viskozite; α_η^3 , kübik genleşme faktörü; $< r^2 >_0$, boyutları değişmemiş polimer yumağının uç-son uzaklığının karelerinin ortalaması; K_0 , bozulmamış zincir boyutu; M_2 , polimerin molekül ağırlığı; Φ_0 , doğrusal polimerler için evrensel viskozite sabitidir ve intrinsik viskozitenin birimi dL g^{-1} ise değeri $2,5 \cdot 10^{21}$ dir.

α_η^3 , teta'nın dışındaki şartlarda, dışlanmış hacim parametresi, z 'in bir fonksiyonudur.

$$\alpha_\eta^3 = 1 + 1,05 z \quad (3.25)$$

Bu deneysel bağıntı, deneysel verilerin $0 < \alpha_\eta^3 < 1,6$ olduğu durumlarda en uygundur. Dışlanmış hacim parametresi, etkileşim yoğunluğu (B) ve polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ_1), arasında aşağıdaki bağıntılar geçerlidir.

$$z = (3/2 \Pi)^{3/2} (B \Phi_0 / K_0) M^{1/2} \quad (3.26)$$

$$B = v_2^2(1 - 2\chi_1) / V_1^0 N_A \quad (3.27)$$

Burada v_2 , polimerin spesifik hacmini gösterir (Hal Denklemi Teorisine göre hacimler yerine karşılık gelen sert çekirdek hacimleri yazılabilir).

Hal Denklemi Teorisinde, χ 'ın ϕ_2 'nin sıfıra gittiği limit değeri olan χ_1^* , aşağıdaki şekilde verilir.

$$\lim_{\phi_2 \rightarrow 0} \chi = \chi_1^* = (p_1^* V_1^* / \tilde{v}_1 RT) [(A^2 \alpha_1 T / 2) + Y_{12}] - V_1^* Q_{12} (s_2 / s_1)^2 / R \quad (3.28)$$

$$A = (1 - T_1^* / T_2^*) (p_2^* / p_1^*) - (s_2 / s_1) X_{12} / p_1^* \quad (3.29)$$

$$Y_{12} = X_{12} (s_2 / s_1)^2 / p_1^* \quad (3.30)$$

Eşitlik 3.28 yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir (Yılmaz ve Baysal [41]).

$$\chi_1^* = p_1^* V_1^* A^2 \alpha_1 / 2 \tilde{v}_1 R - V_1^* Q_{12} (s_2 / s_1)^2 / R + V_1^* X_{12} (s_2 / s_1)^2 / \tilde{v}_1 RT \quad (3.31)$$

Eğer bütün hal denklemi parametreleri dar bir sıcaklık bölgesinde sıcaklıktan bağımsız kabul edilirse Eşitlik 3.31'e göre χ_1^* ve $1/T$ grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $V_1^* X_{12} (s_2 / s_1)^2 / \tilde{v}_1 R$ ifadesine, kesim noktası ise $p_1^* V_1^* A^2 \alpha_1 / 2 \tilde{v}_1 R - V_1^* Q_{12} (s_2 / s_1)^2 / R$ ifadesine eşittir.

3.1.2.4 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

Normal gaz kromatografi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografi ile analiz edilemezler. TGK'sinde ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır [42], [43]. Normal gaz ve ters gaz kromatografisi arasında teknik açıdan bir fark yoktur. TGK deneyinde polimer durgun faz olarak kromatografik kolona doldurulur. Düşük molekül ağırlıklı çözücü, kolon boyunca akan He gibi bir taşıyıcı gaz içine enjekte edilir. Çözücü, polimer tarafından absorblanma eğilimindedir ve polimere olan ilgilerine göre kolonu farklı zamanlarda terkederler. Çözücülerin kolonda alıkonma

zamanlarından, 0 °C'ye düzeltilmiş alıkonma hacmi (spesifik alıkonma hacmi), V_g^0 hesaplanabilir (Bolvari vd. [44]).

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J 273.2/(Tw) \quad (3.32)$$

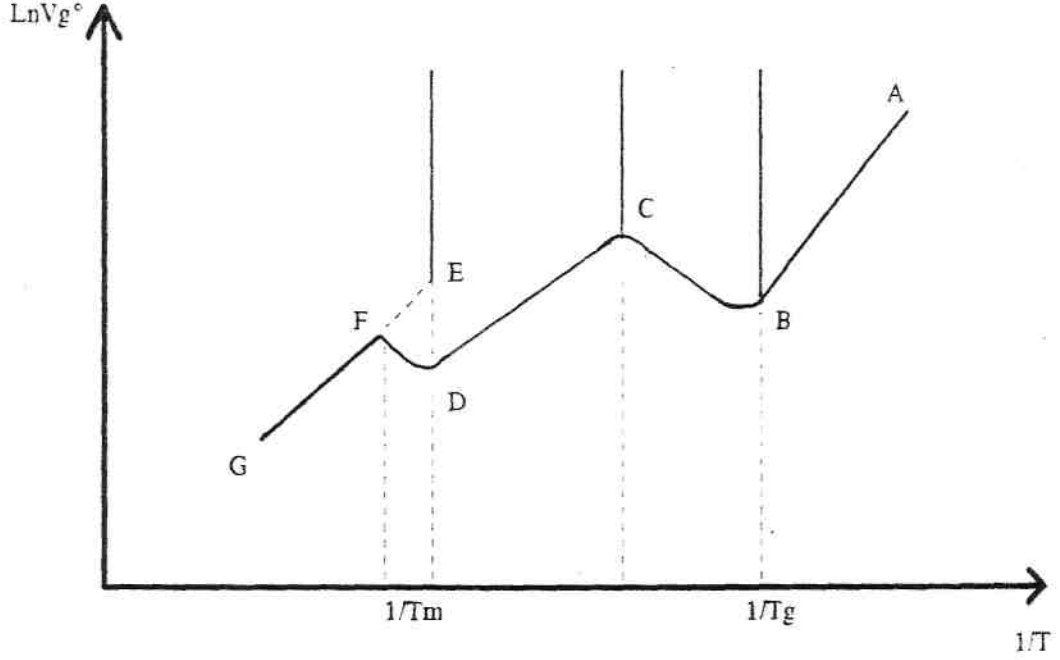
Bu eşitlikte, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; J , basınç düzeltme faktörü; w , kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi ve T , oda sıcaklığıdır.

Daha önce de belirttiğimiz gibi TKG yönteminde yüksek molekül ağırlıklı bileşikler durucu faz olarak kullanılır ve özellikleri bilinen ve standart bileşik olarak adlandırılan maddeler buhar haline geçirilerek taşıyıcı gaz yardımıyla kolonun içine sevk edilir. TKG yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin (V_g^0) logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) arasında grafik çizilirse elde edilen grafik alıkonma diagramı olarak bilinir. Polimerin, bu sıcaklık aralığında, bir faz değişimi söz konusu değilse alıkonma diagramı düz bir çizgi şeklindedir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde $\ln V_g^0$ ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki grafik Z şeklindedir. (ABCD bölgesi); polimer kristalin bir yapıya sahip ise ayrıca kristallerin erime bölgesiyle karşılaşılır (DFG bölgesi). AB bölgesinde alıkonma yüzey adsorpsiyonu ile gerçekleşir. Çözücü moleküllerinin polimer fazın içine nüfuz etmesi önlenir. Bu sıcaklık bölgesinden elde edilen bilgilerle polimerin yüzey özellikleri hakkında karar verilir. B'nin apsisi, polimerin camsı geçiş sıcaklığının tersini verir.

BC bölgesinde, çözücü moleküllerinin polimer ile dengede olmayan bir adsorpsiyonu söz konusudur. C, dengenin ulaşıldığı noktadır. CD bölgesinde, denge sağlanmıştır. Çözücü polimerin yüzeyinde adsorplanırken bir kısımda polimer içinde çözünür. FG, tamamen amorf hale gelmiş polimerin kütle sorpsiyonu olan bölgedir. FE, polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir.

TKG metoduyla çözücü-polimer etkileşimini incelemek için gaz-sıvı veya gaz-katı kromatografisi yöntemleri kullanılır. Birinci yöntemde polimer uygun bir sıcaklıkta kolonda sıvı hale getirilir ve üzerinden çözücü buharı geçirilir. Gaz-sıvı kromatografisiyle elde edilen sonsuz seyreltiklikteki aktivite katsayısı, (Ω_1^∞) ve Flory-Huggins etkileşim

parametresi (χ_{12}^∞) bile çözücü-polimer etkileşimlerini açıklamaya yeterlidir. İkinci yöntemde polimerin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.



Şekil 3. 1 Kristalin polimerlerin alıkonma diagramı

Gaz-sıvı kromatografisinde, enjekte edilen mikromoleküler maddeler polimerik sabit faz içinde sonsuz seyreltiklikte çözünürler. Bu yüzden polimer hacim fraksiyonu (v_2) 1'e yaklaşır ve bu konsantrasyonda, çözünmeye ait termodinamik özelliklerin eldesi mümkündür. Böylece karışmadan hem önceki hem de sonraki çözücü-çözücü etkileşiminin etkisi ortadan kalkmıştır.

Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, (Ω_1^∞) ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik vardır.

$$\text{Ln}\Omega_1^\infty = \text{Ln}\left(273.2R/V_g^0 P_1^0 M_1\right) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3.33)$$

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

Spesifik alıkonma hacmin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistem dengeye ulaşmış

düşünülebilir. Bu yüzden bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları hesaplanabilir.

$$\Delta \bar{H}_s = -R \frac{\partial (\ln V_g^0)}{\partial (1/T)} \quad (3.34)$$

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

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial (\ln \Omega_1^\infty)}{\partial (1/T)} \quad (3.35)$$

bağıntısıyla bulunabilir.

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları $(\Delta \bar{H}_v)$ bu sıcaklık aralığında

$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_1^\infty - \Delta \bar{H}_s \quad (3.36)$$

bağıntısı bulunabilir.

3.1.3 Flory Huggins Teorisi

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

$v_2 \rightarrow 1$ limit durumunda Flory-Huggins teorisine göre Flory-Huggins etkileşim parametresi χ ve V_g^0 arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde formüle edilebilir.

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^\infty = \ln(273.2 R v_2 / V_g^0 P_1^0 V_1^0) - 1 - P_1^0 (B_{11} - V_1^0) / RT \quad (3.37)$$

Burada v_2 polimerin spesifik hacmidir.

χ 'ın konsantrasyona oldukça bağımlı olduğu bazı sistemler için χ 'ın gerçek tanımı terk edilmekte ve χ 'ın v_2 ile ilişkisi olan yeni bağıntılar türetilmektedir. Flory-Huggins teorisi polimer çözeltilerinin birçok özelliğini belirlenmesi için anlaşılabilir ve açık bir

model olma özelliğini hala korumaktadır. Son zamanlarda önerilen ve kantitatif açıdan daha başarılı olan teoriler bu model kadar basit değildirler.

3.1.4 Hal Denklemleri Teorisi

Basit Flory-Huggins teorisi zincir moleküllerinin karışmasına bağlı olarak χ 'ın konsantrasyon bağımlılığını, karışımdaki negatif hacim değişikliklerini, düşük kritik çözünme sıcaklıklarının oluşumunu açıklayamaz (Gray [42]).

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

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} ; \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*} ; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (3.38)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial V}{V} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (3.39)$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (3.40)$$

Bu indirgenmiş parametreler ile α arasında şu bağıntılar verilmektedir;

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1) = (\alpha T/3)/(1 + \alpha T) \quad (3.41)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = (\tilde{V}^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{4/3}) \quad (3.42)$$

$v_2 \rightarrow 1$ limit durumunda serbest hacim teorisine göre etkileşim parametresi χ ve V_g^0 arasındaki ilişki ise (3.43) eşitliği ile verilir.

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^* = \ln \left(\frac{273.2 R V_2^*}{V_g^0 V_1^* P_1^0} \right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3.43)$$

Burada, V_1^* çözücünün karakteristik hacmi, V_2^* ise polimerin karakteristik hacmidir. Eğer (3.37) ve (3.43) eşitliklerindeki gerekli ihmalleri yapılırsa χ_{12}^* ile χ_{12}^∞ arasında

$$\chi_{12}^* - \chi_{12}^\infty \cong \ln(\tilde{V}_1 / \tilde{V}_2) \quad (3.44)$$

kadar bir fark vardır. Etkin değişim enerji parametresi $\bar{X}_{12}$ ile χ_{12}^* arasında ise aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$RT \chi_{12}^* = P_1^* V_1^* \left[\left(3 \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_2^{1/3} - 1} + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}_2^{-1} \right) + \tilde{V}_2^{-1} (\bar{X}_{12} / P_1^*) \right] \quad (3.45)$$

P_1^* , sıfır basınçtaki limit değerinde şu eşitlikle tanımlanır;

$$P_1^* = (\partial P_1 / \partial T)_V T \tilde{V}_1^2 \quad (3.46)$$

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta} ; \quad \gamma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_V \quad (3.47)$$

ise (3.46) eşitliği

$$P_1^* = \gamma T \tilde{V}_1^2 \quad (3.48)$$

şeklini alır.

3.1.5 Çözünürlük Parametreleri

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.49)$$

eşitliğiyle verilir. Burada

ΔH : Entalpi değişimi,

ΔS : Entropi değişimi,

T : Deney sıcaklığı (K) dır.

Sıvı halde, küçük molekül ağırlıklı birçok organik madde çiftleri oda sıcaklığında her oranda birbirleri ile karışabilir. Polar olmayan sıvıların çözünürlükleri, bileşenlerin, kohezif enerji yoğunluklarının (K.E.Y) karşılaştırılması ile incelenebilir (Baysal [29]). K.E.Y değeri, bir birim hacimdeki sıvının buharlaşma enerjisi olarak tanımlanır.

$$\delta^2 = \text{K.E.Y} = \frac{\Delta E_{\text{buh}}}{V_1} = \frac{\Delta \bar{H}_v - RT}{V_1} \quad (3.50)$$

ΔE_{buh} : Molar buharlaşma enerjisi,

$\Delta \bar{H}_v$: Molar buharlaşma entalpisi,

V_1 : Sıvının molar hacmidir.

K.E.Y sıvı moleküllerini birbirinden ayırmak için aşılmaması gereken moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür.

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

Polar sıvıların çözünürlük davranışlarını sadece K.E.Y kavramı ile açıklama olanağı yoktur. Polar sıvı çiftlerinin karışması genellikle ekzotermik bir olay olup, Raoult kanunundan negatif bir sapma söz konusudur.

3.2 Polimer-Polimer Karışımları

3.2.1 Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi

Kuru polimer-polimer karışımlarında direkt ölçümlerle χ_{23} 'ün belirlenmesi her zaman mümkün değildir ve χ_{23} genellikle polimer(2)+polimer(3)+çözücü(1) üçlü karışımlarındaki çözücü aktivitesi ölçümlerinden elde edilir. Karışımın bileşenlerini

oluşturan polimerlerin her biri ile hazırlanmış kolonlarla yapılan TGK ölçümleri sonucunda, Eşitlik (3.32) ve (3.37) kullanılarak, TGK yöntemiyle χ_{12}^{∞} ve χ_{13}^{∞} etkileşim parametreleri elde edilir. Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^{\infty}$, polimer-polimer karışımları ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak aşağıdaki eşitlikten bulunur.

$$\chi_{1(23)}^{\infty} = \text{Ln}\left(273.2R(w_2 v_2 + w_3 v_3)/V_g^0 P_1^0 V_1^0\right) - \left(1 - V_1^0/V_2^0\right)\phi_2 - \left(1 - V_1^0/V_3^0\right)\phi_3 - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3.51)$$

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

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

$$\chi_{1(23)}^{\infty} = \phi_2 \chi_{12}^{\infty} + \phi_3 \chi_{13}^{\infty} - \phi_2 \phi_3 \chi_{23}' \quad (3.52)$$

Burada $\chi_{23}' = \chi_{23} \left(\frac{V_1^0}{V_2^0} \right)$ olup, V_1^0 çözücünün, V_2^0 ise polimerin molar hacmidir.

TGK ölçümlerinden elde edilen verilerle hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametresinin çözücüye bağıllığını gidermek için çeşitli teoriler ortaya atılmıştır.

Deshpande ve arkadaşları, Su ve Patterson'nun ters gaz kromatografisi eşitliğinin, Eşitlik (3.52), yeniden düzenlenmesiyle elde edilen bir başka basitleştirilmiş yöntem önerdiler (Farooque ve Deshpande [45]). Çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, χ_{23}^D aşağıdaki eşitliğe göre çalışılan çözücülerle her bir sıcaklıkta, çözücülere ait $(\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0$ ile $(\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından bulunabilir:

$$(\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0 = (\phi_2 (\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0) - \frac{\chi_{23}^D}{V_2^0} \phi_2 \phi_3 \quad (3.53)$$

Al-Saigh ve Munk (Al-Saigh ve Munk [46]), eğer TKG ölçümleri aynı akış hızı, sıcaklık ve giriş-çıkış basıncı gibi deneysel şartlarda yapılırsa, χ_{23} 'ün belirlenmesinin oldukça basitleşeceğini ileri sürmüşlerdir. Böylece, χ_{23} , yalnızca karışımı oluşturan polimerlerin spesifik alıkonma hacimlerine ve spesifik hacimlerine ve bağlı olacaktır. Al-Saigh ve Munk, bu deney şartlarını uygulayarak, Eşitlik (3.53)'i yeniden düzenleyerek aşağıdaki eşitliği önerdiler.

$$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,b}^0}{v_b V_{g,3}^0} \right) \right] = \varphi_2 \left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^0}{v_3 V_{g,3}^0} \right) \right] + \frac{\chi_{23}^M}{V_2^0} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.54)$$

Bu eşitlikte her bir sıcaklıkta, sisteme ait $\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,b}^0}{v_b V_{g,3}^0} \right) \right]$ ile

$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^0}{v_3 V_{g,3}^0} \right) \right]$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından (χ_{23}^M)

etkileşim parametresi bulunabilir.

Son yıllarda, Huang (Huang [47]) Eşitlik (3.52)'e bir alternatif düzenleme getirerek aşağıdaki ifadeyi türetmiştir.

$$(\chi_{1(23)}^\infty) / V_1^0 = \left[\frac{\varphi_2 \chi_{12}^\infty + \varphi_3 \chi_{13}^\infty}{V_1^0} \right] - \frac{\chi_{23}^H}{V_2^0} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.55)$$

Ettxeberria ve grubu (Benabdelghani vd. [48]), yalnızca spesifik hacim ve spesifik alıkonma hacimleri gibi ölçülmüş deneysel veriler kullanılarak, Eşitlik (3.54), (3.56)'e dönüştürülerek yeni bir eşitlik türettiler.

$$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^0}{v_b} \right) \right] = \left(\frac{1}{V_1^0} \right) \left[\varphi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^0}{v_2} \right) + \varphi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^0}{v_3} \right) \right] + \frac{\chi_{23}^E}{V_2^0} \varphi_2 \varphi_3 \quad (3.56)$$

Bu eşitliğe göre, üçlü sisteme ait $\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^0}{v_b} \right) \right]$ ile $\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \left[\varphi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^0}{v_2} \right) + \varphi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^0}{v_3} \right) \right]$

değerleri arasında çizilen grafiğin kesim noktasından (χ_{23}^E) etkileşim parametresi

bulunabilir. Bu eşitlikte yapılan düzenleme ile V_1^0 , P_1^0 ve B_{11} değerlerden gelebilecek hata payı elimine edilmiştir.

3.2.2 Polimer-Polimer Karışımlarının Viskozitesi

Polimer-polimer karışımlarının termodinamiğinin belirlenmesi için viskozite basit, çabuk ve ucuz bir yöntemdir. Bu yöntemle polimer-polimer karışımlarının uyumluluğuna ait ilk çalışmalar Krigbaum ve Wall tarafından 1950'li yıllarda başlamıştır (Krigbaum ve Wall [49]). Viskozite tekniği polimer-polimer karışabilirliğini belirlemek için giderek daha fazla kullanılmaktadır [50], [51], [52].

Viskozimetrik yöntemde, polimer-polimer-çözücü üçlü sisteminde iki polimerin uyumluluğuna, hesaplanan ideal etkileşim parametreleri ile deneysel olarak bulunanların karşılaştırılması ile karar verilir. A ve B polimerlerini ve bunların ortak çözücüsünü içeren üçlü sistemlerin, karışımdaki polimerlerin sabit ağırlık oranındaki karışımın Huggins eşitliği aşağıdaki şekilde yazılır [53]:

$$(\eta_{sp})_m / c_m = [\eta]_m + b_m c_m \quad (3.57)$$

burada c , konsantrasyon; $(\eta_{sp})/c$, indirgenmiş viskozite; $[\eta]$, intrinsik viskozite ve b , ise polimer segmentleri arasındaki ilişkiyi yansıtan Huggins katsayısı, k ile ilişkili olup $b = k[\eta]^2$ ve " m " alt indisi ise karışımı ifade eder.

Krigbaum ve Wall [49] etkileşim parametresinin ideal değerini şöyle tanımladılar; b_m^{id}

$$b_m^{id} = b_A w_A^2 + b_B w_B^2 + 2b_{AB} w_A w_B \quad (3.58)$$

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

$$b_{AB}^{id} = b_A^{1/2} b_B^{1/2} \quad (3.59)$$

olarak tanımlandı.

A ve B polimerlerinin karışabilirliği ideal ve deneysel b_m ve $[\eta]_m$ değerlerinin karşılaştırılmasıyla tahmin edilir. Bir polimer-çözücü ikili veya polimer-polimer-çözücü üçlü sistemi için b_m^{den} (3.57)'ün eğiminden ve $[\eta]_m^{den}$ kesim noktasından belirlenir. Eğer $\Delta b_m = b_m^{den} - b_m^{id} > 0$ ise karışımdaki polimerler karışabilir ve polimerler arasında çekici moleküler etkileşimler etkilidir, eğer $\Delta b_m = b_m^{den} - b_m^{id} < 0$ ise karışımdaki polimerler

karışamaz ve itici moleküler etkileşimler etkilidir, $\Delta b_m = 0$ ise, polimerler arasında ne çekici ne de itici moleküler etkileşimler mevcuttur.

Catsiff ve Hewett [54], etkileşim parametresi b_{AB}^{id} 'yi aritmetik ortalama olarak tanımladılar: $b_{AB}^{id'}$

$$b_{AB}^{id'} = (b_A + b_B) / 2 \quad (3.60)$$

Catsiff ve Hewett Eşitlik 3.58'de geometrik ortalama yerine aritmetik ortalama değerlerini kullanarak $b_m^{id'}$ 'yi tanımladılar. Burada; viskozimetrik etkileşim parametresi $\Delta b_m' = b_m^{den'} - b_m^{id'} > 0$ ise karışımdaki polimerler karışabilir, $\Delta b_m' = b_m^{den'} - b_m^{id'} < 0$ ise karışamaz.

Diğer yandan, Garcia ve arkadaşları [55] Krigbaum and Wall tarafından matematik olarak türetilen Eşitlik 3.58'e alternatif olarak ideal etkileşim parametresini $b_m^{id''}$ şöyle tanımladılar:

$$b_m^{id''} = b_A w_A^2 + b_B w_B^2 \quad (3.61)$$

burada $b_m^{id''}$ değeri $\Delta b_m'' = b_m^{den} - b_m^{id''}$ eşitliğinde yerine konularak karışımın viskozimetrik etkileşim parametresi, $\Delta b_m''$ tanımlanır. Burada; viskozimetrik etkileşim parametresi $\Delta b_m'' = b_m^{den} - b_m^{id''} > 0$ ise karışımdaki polimerler karışabilir, $\Delta b_m'' = b_m^{den} - b_m^{id''} < 0$ ise karışamaz.

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

$$[\eta]_m^{id} = [\eta]_A w_A + [\eta]_B w_B \quad (3.62)$$

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

Sun ve arkadaşları [56], polimer-polimer karışımları için bir başka viskozimetrik etkileşim parametresi, α^{sun} önerdiler:

$$\alpha^{sun} = K_m - \frac{k_A w_A^2 [\eta]_A^2 + 2(k_A k_B)^{1/2} w_A w_B [\eta]_A [\eta]_B + k_B w_B^2 [\eta]_B^2}{(w_A [\eta]_A + w_B [\eta]_B)^2} \quad (3.63)$$

Bu eşitlikte

$$K_m = \frac{k_A w_A^2 [\eta]_A^2 + 2k_{AB} w_A w_B [\eta]_A [\eta]_B + k_B w_B^2 [\eta]_B^2}{(w_A [\eta]_A + w_B [\eta]_B)^2} \quad (3.64)$$

ve Huggins sabitleri;

$$k_A = b_A / [\eta]_A^2; \quad k_B = b_B / [\eta]_B^2; \quad k_{AB} = b_m / [\eta]_m^2 \quad (3.65)$$

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

Jiang ve Han [57], α^{sun} parametresini düzenleyerek β^{HJ} parametresini önerdiler:

$$\beta^{HJ} = \frac{2\Delta k w_A w_B [\eta]_A [\eta]_B}{(w_A [\eta]_A + w_B [\eta]_B)^2} \quad (3.66)$$

burada

$$\Delta k = k_{AB} - \sqrt{k_A k_B} \quad (3.67)$$

$\beta^{HJ} > 0$ (ya da $\Delta k > 0$) polimerler karışabilir, $\beta^{HJ} < 0$ (ya da $\Delta k < 0$) ise polimerler karışamazlar.

POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ

4.1 Giriş

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller ise; elektriksel iletkenlikleri yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak, metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillenemezler. Korozyon, metaller için önemli bir başka sorundur.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi, polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Her iki yöntemde de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bir bağlayıcı faz olarak işlev yapar ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Sözü edilen yöntemlerle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir.

Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

Poliasetilen, uzun yıllardır iletken olmadığı bilinen ve normalde siyah toz halinde bir polimerdir. H. Shirakawa, 1974 te, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen (PA) filmler hazırlamıştır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer, yalıtkan karakterli Teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerinin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır [27].

Diğer önemli bir keşifte 1979 yılında olmuştur. Bu keşif poli(p-fenilen) (PF)'in de katkılamayla yüksek iletkenliğe sahip olabilmesiydi. Bu da gösterdi ki poliasetilen tek değildi ve bu poli(p-fenilen sülfid) (PFS), polipirol içeren poliaromatik temelli yeni iletken sistemlere götürdü. Şekil 4.1'de poliasetilen, PF ve PFS ile diğer materyallerin iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Katkılanmış PF ve katkılanmış poliasetilenin deneysel davranışı arasındaki benzerlik katkılama ve transport teorilerinin genelleştirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Daha sonra ise iletken polimer çözeltileri keşfedildi. İlk sistem AsF_5 (kuvvetli bir oksitleyici) ile katkılanmış ve AsF_3 çözeltisinde çözünmüş PFS idi. Gelecekteki ürünler için iletken polimerlerin üretilmesi ve şekillendirilmesi gerektiğinden kompozit ve blendler de araştırılmaya başlandı.

İletken polimerler, günümüzde polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. Bu nedenle, iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama veya dop etme (doping), dopant, andoplama veya andop etme (undoping), hoping (hopping) gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır.

İletken polimerlerin kullanılabilecekleri alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve

paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar.

4.2 Direnç ve İletkenlik

Elektriksel dayanımı etkileyen faktörlere direnç ölçümleri ile karar verilir. Ayrıca direnç ölçümleri, polimer malzemelerinin temel karakteristiklerinin araştırılmasında yararlıdır.

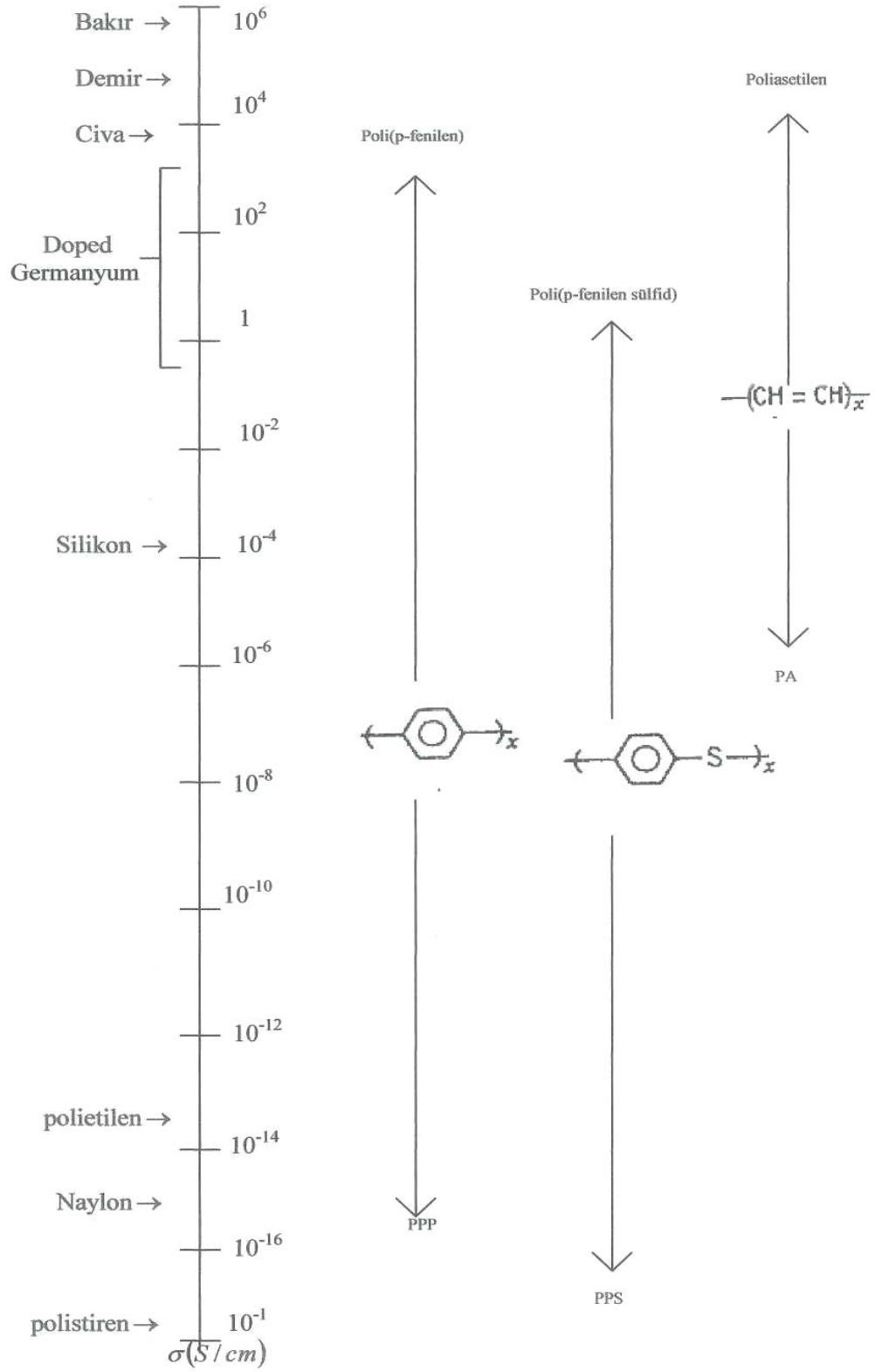
Yalıtkanlık direnci; iletkenlerin geometrisi dikkate alınmaksızın veya elektrotlar arasında, malzemenin ölçülen d-c direnci olarak tanımlanır. Yalıtkanlık direnci, yüzey ve hacim direncinin birleşimidir.

Bir yalıtkan gerilim uygulandığında, akım akışı üç şekilde meydana gelebilir.

- a) Küçük numunelerde birkaç saniye devam eden kapasitans yükleme akımı,
- b) Uzun sürede yavaşça yok olan fakat birkaç saat için pratikte önemli olan soğurma akımı,
- c) Teoride önemli olan, pratikte ise az önemli olan elektron akımı veya zamanla düzenli olarak sabit olan iyon akımı.

Gerilimin etkisi ortadan kaldırılırsa, kapasitans yükleme akımı düşer buna karşın soğurma akımı uzun süre etkin kalabilir. Elektriksel olarak zayıf veya nemli plastiklerde, düzenli, büyük ve sabit iyonik akım akışı görülür fakat düzenli küçük soğurma akımı görülmeyecek kadar ufak bir değerdedir.

Direnç ölçümlerinde, diğer önemli faktörler gerilim, sıcaklık, ısısal yaşlanma ve nemdir.



Şekil 4. 1 AsF_5 ile iletkenliği artırılmış poliasetilen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile bilinen materyallerin iletkenliklerinin karşılaştırılması [59]

4.3 İletkenlikle İlgili Ön Bilgi

4.3.1 İletkenler

Metallerde sisteme enerji verilirse (diyelim ki ısı şeklinde), elektronlar dolu durumlarından çok sayıdaki boş durumlardan birine hareket edebilirler. Metallerdeki elektronların bu geçişleri iki şekilde incelenebilir.

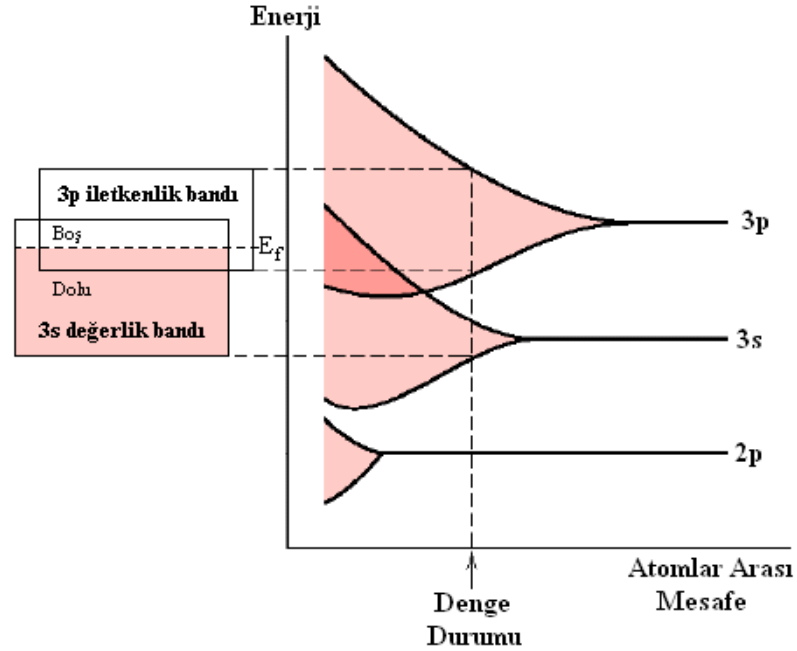
a) Değerlik bandı kısmen elektronlarla doludur: Bu türlü değerlik bandı alkali metallerde (Li, Na, K, Rb, Cs) ve maden metallerde (Cu, Ag, Au) bulunur. Örnek olarak, Sodyum atomunun 11 elektronu, atom kabuklarında $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ şeklinde dağılmaktadır. Kristal oluştuğu zaman, atom düzeyleri bantlara ayrılır ve 1s, 2s, 2p bantları elektronlarla dolmuş haldedir. Atomların 3s düzeylerinden oluşmuş sodyum değerlik bandı N tane elektronla kısmen (yarısı) işgal olmuş ve 3s bandının üst düzeyleri boştur. Elektronlar Fermi-Dirac istatistiğine uyduğundan bu iki bant Fermi enerjisi (E_f) ile birbirinden ayrılırlar. E_f enerjisinin altındaki bütün seviyeler dolu, üstündeki bütün seviyeler boştur. Sodyumda $T=0$ K'de Fermi enerjisi 3s bandının tam ortasındadır (Şekil 4.2). 0 K'den daha büyük sıcaklıklarda, çok az sayıda elektron E_f 'nin üzerindeki seviyelere ısısal olarak uyarılır, fakat tümüyle 0 K durumundan çok küçük bir değişiklik olur. Bununla beraber metale elektrik alan uygulandığında, Fermi enerjisi civarında enerjiye sahip elektronlar, yakın boş enerji durumlarına ulaşabilmek için elektrik alandan sadece çok az bir ek enerji alma gereği duyarlar. Böylece elektronlar, uygulanan sadece küçük bir alan yardımıyla metal içinde serbestçe hareket edebilirler ve kristalden elektrik akımı geçer.



Şekil 4. 2 Sodyumda Fermi enerji seviyesi ($T = 0$ K)

b) Elektronlarla tam dolmuş değerlik bant, serbest bantla kısmen üst üste gelir: Bu tür malzemelerde elektronlar değerlik bandından, serbest bandın (iletkenlik bandı) boş düzeylerine geçebilir ve böylece elektrik akımı oluşturabilir. Örnek olarak, periyodik cetvelin 2.grup elementleri (Mg, Be, Ca, Sr, Ba) gösterilebilir. Mg'nin kabuklarında 12

elektronun dağılımı şu şekildedir: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Magnezyumun 3s (elektronlarla dolmuş) değerlik bandı ve üst 3p (boş) iletim bandı üst üste gelirler. Bu nedenle, 3s bandındaki elektronlar kolayca 3p bandının boş düzeylerine geçebilir ve bu bantlarda elektronlar yük taşıyıcıları rolü oynarlar (Şekil 4.3) [60].

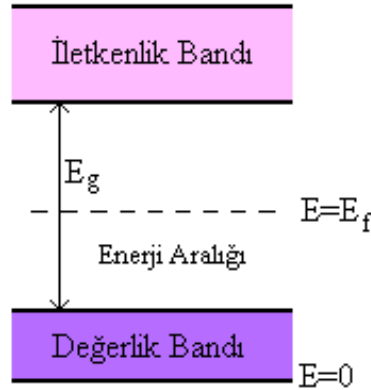


Şekil 4. 3 Enerji bantlarının çakışması [60]

4.3.2 Yalıtkanlar

Eğer, 0 K derecede alt bandı elektronlarla tam dolu üst bandı tamamen boş olan bir maddenin iki en yüksek bandını ele alırsak, yalıtkanlarda, dolu olan en dış bantla boş bantlar arasındaki aralık, maddenin enerji aralığı, E_g , olarak gösterilir. Yalıtkanların enerji aralığı büyüktür ($E_g > 4$ eV) ve hatta 10 eV mertebesinde. Elektronlarla dolu olan alt banda değerlik bandı, boş olan üst banda da iletkenlik bandı denir. Fermi enerjisi enerji aralığının herhangi bir yerinde bulunur (Şekil 4.4). Bir yalıtkanın enerji aralığı, oda sıcaklığındaki kT değeri (300 K'de $kT = 0,025$ eV) ile karşılaştırıldığında büyük olduğundan, Fermi-Dirac dağılımı oda sıcaklığında (normal sıcaklıkta), üst banda ısısal olarak ancak çok az elektronun uyarılabileceğini söyler. Böylece, yalıtkanların iletim bandında elektron alabilecek çok sayıda boş durum olmasına rağmen, gerçekte çok az sayıda elektron, iletkenlik bandı seviyelerini işgal eder ve elektriksel iletkenliğe çok küçük katkıda bulunurlar. Yalıtkanlarda enerji aralığının bu denli büyük olması dış elektrik alanının da elektrik akımı oluşturamamasına sebep olur.

Elmas (C), oksitler (Al_2O_3 , MgO, CoO, SiO_2) yalıtkanlar grubuna girerler. Elmasın enerji aralığı $E_g=5,2$ eV, Al_2O_3 'ün $E_g=7$ eV, BN'nin $E_g=4,6$ eV'dir [60].



Şekil 4. 4 İletkenlik Bant Yapısı [60]

4.3.3 Yarıiletkenler

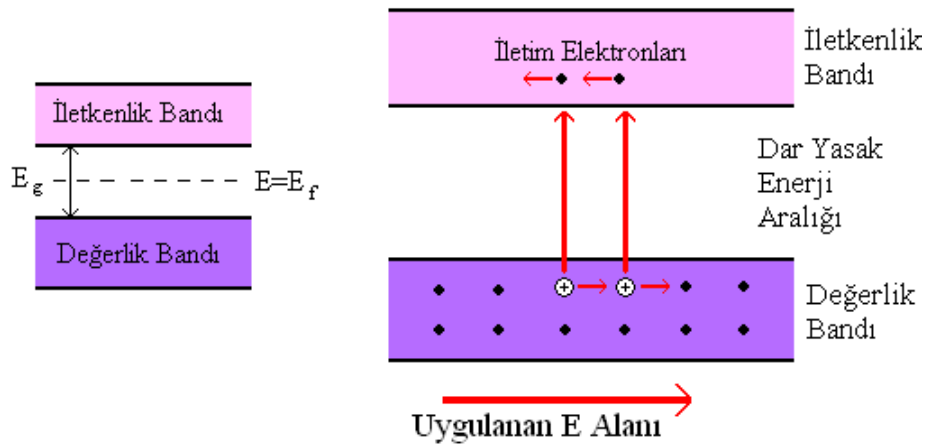
Enerji aralığı 1 eV mertebesinde olan maddelere yarıiletkenler denir. Yarıiletkenlerin bant diyagramı $T=0$ K'de, yalıtkanların bant diyagramına benzer. Aralarındaki fark, sadece onların enerji aralıklarıdır. $T=0$ K de bütün elektronlar değerlik bandındadır ve iletkenlik bandında hiçbir elektron yoktur. Bunun için yarıiletkenler, düşük sıcaklıklarda zayıf iletkenlerdir. Bununla beraber, normal sıcaklıklarda durum tamamen farklıdır. Yarıiletkenlerde, E_f Fermi enerjisinin enerji aralığının hemen hemen ortasında bulunması ve E_g 'nin küçük olması nedeniyle önemli sayıda elektron ısısal olarak değerlik bandından iletim bandına uyarılır. İletim bandında birbirine yakın çok sayıda boş seviye olduğundan uygulanan küçük bir potansiyel, elektronların enerjilerini kolayca iletim bandına çıkarabilir ve orta büyüklükte bir akım meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda, dar aralıktan ısısal uyarımlar daha yüksek olasılıklı olduğundan, yarıiletkenlerin iletkenliği, sıcaklığa sıkıca bağlıdır ve sıcaklıkla hızlı bir şekilde artar. Bu durum, metalin iletkenliği ile keskin bir zıtlık gösterir. Çünkü metallerin iletkenliği, sıcaklıkla yavaş bir şekilde azalır.

Şimdi, yarıiletkenlerde dış elektrik alanın etkisiyle elektrik akımının oluşma mekanizmasını göz önüne alalım. Dış elektrik alan etkisiyle kristalde elektron hızlarının dağılımındaki simetri bozulmaktadır: elektriksel kuvvete ($F=-eE$) karşı hareket eden elektronların hızları küçülür ve elektriksel kuvvet yönünde hareket eden elektronlar hızlanırlar. Elektronun ivmesi ve frenlenmesi, elektronun bir enerji durumundan

diğerine geçmesine bağlıdır. Bu oluşum bantta komşu üst düzeylerde boş durumların olması durumunda meydana gelir. Dış elektrik alan elektronlara ilave momentum verebilir ve bu nedenle de elektron boş üst düzeye geçebilir. Böylece, elektronlar büyük ölçüde elektrik alanın karşı yönünde hareketlenirler, dolayısıyla kristalde elektriksel akım oluşur.

Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği yalıtkanlara göre daha küçüktür ($E_g=0,1-3$ eV) ve ısısal enerjileri nedeniyle, elektronlar değerlik bandından boş iletkenlik bandına geçebilirler ve böylece elektrik akımı oluşturabilirler. Bundan başka, yarıiletkenlerde katkılarla ve dış etkilerle (sıcaklık, ışık, basınç ve elemanter parçacıklarla bombardıman vb.) iletkenlik bandında yük taşıyıcılarının yaratılması mümkündür.

Yarıiletkenlerde negatif ve pozitif yük taşıyıcıların her ikisinin de varlığını belirtmek önemlidir. Bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçtiğinde, arkasında kristal boşluğu veya delik olarak adlandırılan dolmamış değerlik bandı bırakır. Bu delik (elektronu eksik olan yer) pozitif bir yük (+e) olarak görülür. Bir değerlik elektronu, arkasında elektron boşluğu (delik) bırakarak, yakınındaki boşluğu doldurmak üzere hareket etmesi halinde, delik bir yük taşıyıcı gibi davranır. Böylece delik madde içinde hareket eder. Yalnız bir element ya da bileşik içeren saf bir kristalde eşit sayıda iletim elektronu ve delik vardır. Yüklerin bu tür birleşimlerine elektron-delik çiftleri denir. Bu tür elektron-delik çiftleri bulunduran yarıiletkenlere, saf (özden, katkısız) yarıiletkenler denir. Elektrik alan uygulandığında delikler alan yönünde, iletim elektronları alana zıt yönde hareket ederler (Şekil 4.5) [60].



Şekil 4. 5 Elektron iletim mekanizması [60]

Basit olarak elektriği ileten maddelere iletken denir. Statik dengede olan bir iletken içinde elektrik alan yoktur. Yükler iletkenin yüzeyinde bulunur. Fakat iletken içinde akım üretildiğinde yükler iletken içindeki elektrik alanın etkisiyle hareket ederler, bu durumda iletken içinde elektrik alan mevcuttur. A kesit alanlı I akım taşıyan bir iletken içerisindeki akım yoğunluğu J' ise,

$$J' = \frac{I}{A} \quad (4.1)$$

olur.

Bir iletkenin uçları arasına bir potansiyel fark uygulanırsa, bir elektrik alan, E oluşur.

$$J' = \sigma E \quad (4.2)$$

Burada σ katsayısına iletkenlik katsayısı denir ve bu denkleme uyan maddelerin Ohm kanununa uydukları söylenir.

İletkenlik, iletken maddenin elektriğe gösterdiği direnç ile ters orantılıdır. İletkenlik birimi de birim yüzeye etki eden dirençle ters orantılı olup Ω^{-1}/m veya Siemens/m olarak birimlendirilir [60].

4.4 Polimerlerde Elektriksel İletkenlik

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjüge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Buda çoğu kez yüksek düzeyde iletkenlik değerleri için yeterli değildir. Bu yüzden daha öncede bahsedildiği gibi polimer malzemeye doplama işlemi yapılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yenilenerek elektrik iletilir.

4.4.1 Yalıtkan Materyal Olarak Polimerler

Doymuş polimerlerde elektronlar atomlar arasındaki σ -bağında sıkıca bağlıdır. Bütün elektronlar sıkıca bağlı olduğundan, serbest halde elektriği iletecek elektron yoktur. Bu

yüzden katı, doymuş polimerler karakteristik olarak elektrikçe yalıtandırılar. Bu nedenle elde ettikleri elektrostatik yükü uzun süre üzerlerinde tutarlar, iletmezler.

4.4.2 İletken Materyal Olarak Polimerler

Poliasetilen gibi zincirde konjuge π -bağı içeren polimerde her bir karbon atomunun p_z orbitallerinin örtüşmesiyle oluşan eşit uzunluklu bağlar mevcuttur. Elektronlar polimer ana iskeleti boyunca delokalize olurlar ve serbest hareket ederler. Böyle polimerler yarı dolu iletken bir bant ile metalik iletken gibi davranabilirler.

4.4.3 Polimerlerde Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Elektriksel iletkenlik ölçümleri; basit ölçümler olan akımın zamana, sıcaklığa, basınca ve gerilime bağlı ölçümlerini içermektedir. Elektriksel iletkenlik, fiziksel olarak polimerlerde de gerçekleşebilmektedir. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla eksponensiyel olarak değişmektedir. Elektriksel iletkenlik, zamanın ve elektriksel alanın fonksiyonudur [61].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = f(\text{zaman}, \text{elektrik alan}) \quad (4.3)$$

Burada; σ_0 , iletkenlikteki ilk durum; E_a , aktivasyon enerjisi; k , Boltzman sabiti ve T , sıcaklıktır. Aktivasyon enerjisindeki değişikliğe camsı geçiş sıcaklığı ile karar verilebilir. Bu durumda, katkı maddesi olmadan oluşan yük taşıyıcılarının meydana gelmesini göstermek için katı hal fiziğinde tanımlanan klasik yarı iletkenlikler teorisinden yararlanılabilir.

Ayrıntılı pek çok çalışma, bu açıklamanın çok detaylı soruları için yol gösterici olmuştur. Bu çalışmalar sonunda doğrusal olmayan akım-gerilim karakteristikleri gözlenmiştir, elektrotların etkileri ve bazen de zamanla tersinir olmayan değişkenlikler görülmüştür (Seanor [62]).

Kristalin polimerlerde önemli düzen vardır ve bant teorisi düzenli maddelerde geçerli olduğu için kristalin polimerlerde de uygulanabilir. Fakat, deneyler sonucunda amorf polimerlerde bant teorisinin geçerli olmadığı görülmüştür. Klasik bant teorisinde geçerli olan iletkenliğin hoplama (sıçrayış) mekanizması amorf polimerlerde

gözlemlenememiştir. Bundan dolayı, bu tür polimerlerde, hem örgü bozukluklarının hem de katkıların yasak bant içerisinde safsızlık seviyeleri oluşturduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, amorf polimerlerde safsızlık seviyeleri birleşik daha dar bir bant oluşturabilir ve geçişler bu seviyelerden olabilir (Mamedov [63]).

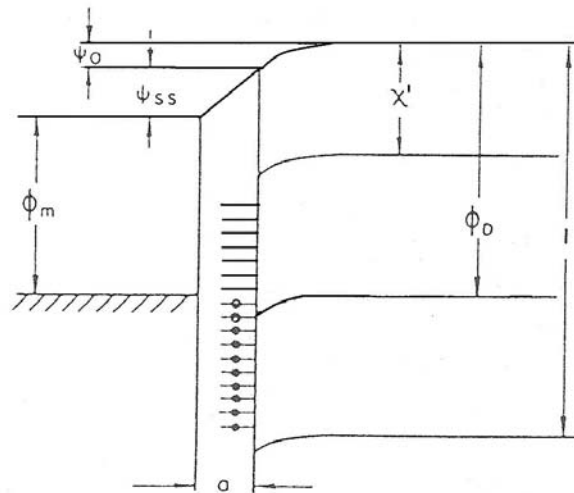
4.4.4 Yük İletim Mekanizmaları

Elektronların; metalin Fermi seviyesinden yalıtıkandaki iletkenlik bandına termoiyonik olarak 1 eV'luk potansiyel engelini geçmeleri oldukça yavaş bir olaydır. Richardson'ın akım denklemi, Eşitlik 4.4 de ki gibidir.

$$J' = AT^2 \exp\left[-\frac{(\Phi - K)}{kT}\right] \quad (4.4)$$

Burada; A , Richardson sabiti; T , sıcaklık; Φ , metalin iş fonksiyonu; K , yalıtkanın iş fonksiyonu ve k , Boltzman sabitidir. Bu denklem $\Phi - K = 1 \text{ eV}$ değeri için, yaklaşık $10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ değerinde bir akım yoğunluğu ve böylelikle 10^{-3} A akım için 10^4 s gerekli olacaktır. Bu süre, düşük engel yüksekliği için bir problem oluşturmaz.

Yalıtkanların bant aralığında uygun enerji seviyeleri için doğrudan geçişler meydana gelmelidir. Alan etkili yarıiletken cihazların gelişimi nedeniyle, metal-yalıtkan yapılarının elektriksel durumları önem kazanmıştır (Şekil 4.6) [61].

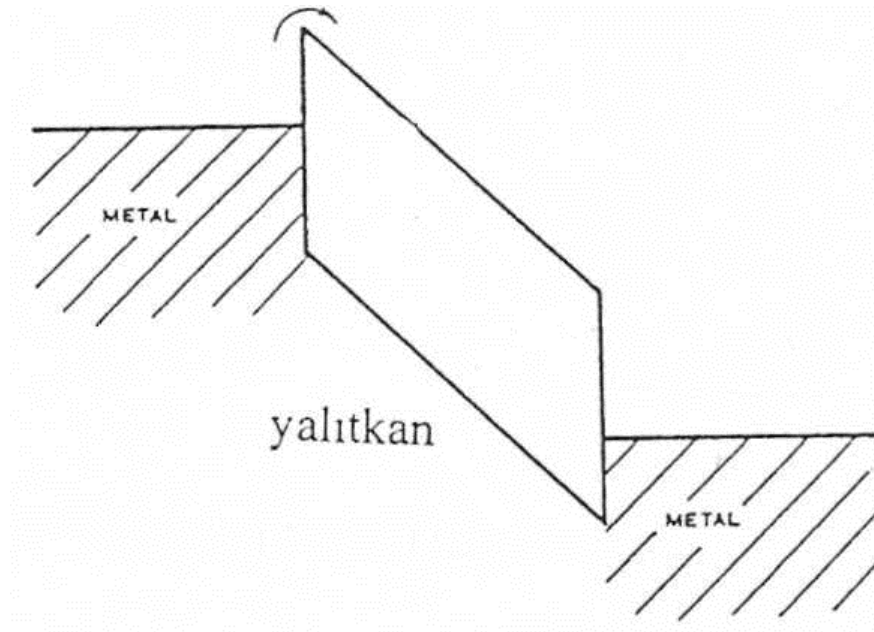


Şekil 4. 6 Metal-yalıtkan bağlantısında yüzey durumlarını gösteren enerji şekli. Burada Φ_m , metalin iş fonksiyonu, Φ_0 , χ' ve l yalıtkanın iş fonksiyonu, elektron çekme ve iyonizasyon enerjisidir. İçi dolu daireler, dolu yüzey durumlarını; içi boş daireler, kalınlık a' 'yı geçerek yüzeyde Ψ_0 , potansiyel farkına sebep olan enerji seviyelerini göstermektedir (Seanor [62])

Metal-yalıtkan-metal sandviç yapısına; gerilim uygulandığında geçen akımın davranışı hem kural dışı polarizasyon etkisiyle veya enjeksiyon akımı akışı ile açıklanabilir (Wintle [64]). Fakat, [65], [66], [67]'deki açıklamalara göre organik olmayan dielektriklerde yüklerin taşınımı için temel iletkenlik mekanizmaları olan Schottky ve Pool-Frenkel tanımlanmıştır. Schottky mekanizmasında, yalıtkanda bulunan tuzaklanmış elektronların, uygulanan elektrik ve termik enerji vasıtasıyla iletkenlik bandına uyarılması mümkündür (Ghafor [68]). Poole-Frenkel yaklaşımında ise, uygun olan enerji seviyeleri arasında doğrudan geçişler ile iletkenlik gerçekleşmektedir [62], [69].

4.4.4.1 Schottky mekanizması

Bu tip mekanizmada, negatif potansiyelde metalden elektron emisyonu, termoiyonik emisyon ile benzerdir. Fakat, termoiyonik emisyonda, uygulanan alan nedeniyle engel yüksekliği düşmemektedir.



Şekil 4. 7 Metalin negatif potansiyelinden yalıtkanın iletkenlik bandına Schottky geçiş olasılığı (Lamb [70])

Schottky emisyonunun temel özellikleri hesaplanabilir. Schottky katsayısı,

$$\beta_{sch} = \frac{e}{kT} \left[\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; e , elektronun yükü; ε' ve ε , malzemenin ve boşluğun dielektrik sabitleridir. Sonuç olarak akım yoğunluğu Eşitlik (4.6)'da ki denklemde olduğu gibi yazabiliriz (Efimenko vd. [71]).

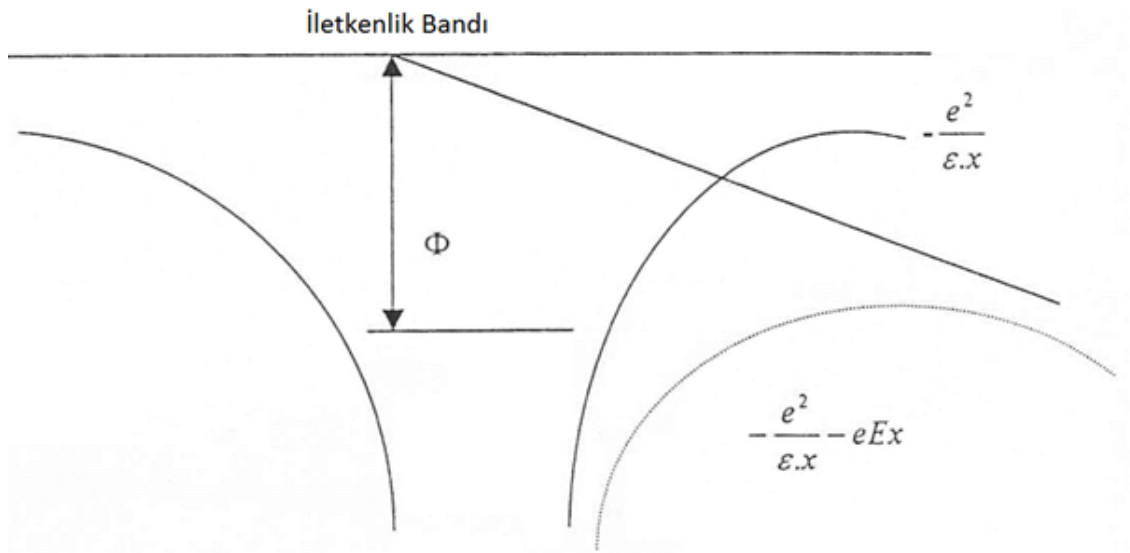
$$J' = J'_0 \exp[\beta_{sch} E^{1/2}] \quad (4.6)$$

Burada; J' , akım yoğunluğu; E , elektrik alandır.

4.4.4.2 Poole-Frenkel mekanizması

Poole-Frenkel mekanizması, uygun olan enerji seviyeleri arasındaki doğrudan geçişler olarak tanımlanır.

Tuzak merkezinde bir elektron düşünelim. Böyle bir merkezdeki, elektronun potansiyeli genellikle Coulomb yaklaşımı olan $-e/\varepsilon R'$ ile belirtilir. Burada R' , merkezden uzaklık ve ε dielektrik sabitidir. Numuneye elektrik alan uygulanırsa, alan yönündeki Coulomb potansiyeli $-eEx$ terimi ile düşer. Burada x , alan yönünde merkezden uzaklıktır. İletkenlik bandı içindeki tuzaklanmış elektronun ısı etkisiyle sonuçlanan potansiyel engeli Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 8 Dış kuvvetin etkisiyle iletkenlik bandına ısı ile uyarılmış olan tuzaklanmış elektronlar için potansiyel engelinin alçalması (Lamb [70])

İlk pertürbe olmamış Coulomb potansiyeli koyu çizgi ile gösterilmiştir. Potansiyeldeki düşüşün nedeni, yalıtkandaki iletkenlik bandı içinde tuzaklanmanın dışında ısıdan

etkilenen elektronların olma olasılığının artmasıdır. Sonuç olarak Poole-Frenkel mekanizması Eşitlik 4.7 biçiminde tanımlanır;

$$\beta_{PF} = 2\beta_{sch} = \frac{e}{kT} \left[\frac{e}{\pi\epsilon\epsilon'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Burada β_{PF} , Poole-Frenkel katsayısıdır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Polimerler

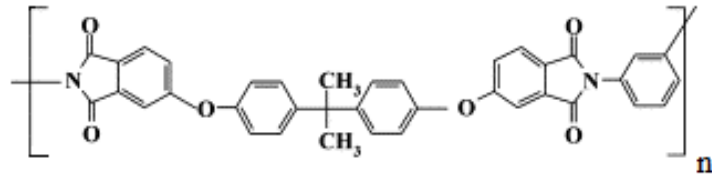
Bu çalışmada poli(eter imid) (ticari adı Ultem), bisfenol A'nın tereftalik ve izoftalik asit kopoliesteri (ticari adı Ardel), poli(2,6-di metil-1,4-fenilen oksit) (PPO) ve poli(izo bütilen) (PIB) maddeleri kullanılmıştır.

5.1.1 Poli(eter imid) (Ultem)

1982 yılında, General Electric Co.'nin Pittsfield, Mass. Laboratuvarlarında Ultem (Şekil 5.1) adı verilen poli(eter imid) ler üretildi. Bu polimer bisfenol-A ile 4-nitroftalimid ve m-fenilendiamin'den hazırlanır. Bu polimer molekülünde yinelenen aromatik imid birimleri, aromatik eter birimleri ile bağlanmıştır. Elde edilen polimerin oynak bağları nedeni ile ısı akışkanlığı karakteristikleri uygun olduğu gibi, mühendislik plastiklerinin özelliklerini gösterecek sertlikte bir materyal sağladığı söylenebilir. Ana zincirdeki aromatik yapı eter ve imid grupları ile bağlanmıştır. Bu nedenle, ısı ve alevlenmeye karşı dayanıklıdır. Son derece kuvvetli olan polimerin çekme kuvveti 15000 psi, bükülme (flexural) kuvveti ise 21000 psi'dir. Bükülme modülü 480000 psi olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, dolgusuz amorf bir termoplastik reçine için olağanüstü özellikleri belirtir.

Termal kararlılığı çok yüksek olan poli(eter imid) ler 170 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda sürekli olarak kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda üstün elektriksel özelliklerini de korurlar.

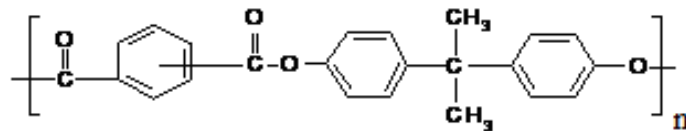
Poli(eter imid) erimiş halde kolayca işlenebildiği gibi enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyon işlemlerine de yatkındır [29].



Şekil 5. 1 Ultem'in kimyasal yapısı

5.1.2 Bisfenol A'nın Tereftalik ve İzofthalik Asit Kopoliesteri (Ardel)

Poliarilatlar aromatik diolleri ve aromatik di karboksilli asitleri içeren aromatik poliesterlerdir. Bazı poliarilatların yüksek performanslı mühendislik polimerleri ticari olarak alınabilmektedir. Günümüzde ticari olarak elde edilen ilk poliarilat bisfenol-A'nın tereftalik asit ve isoftalik asitin 50/50 karışımı (Şekil 5.2) ile oluşturduğu amorf aromatik kopoliesterdir [Ticari adı Ardel, Amoco Performance Product (Alpharetta, USA)]. Yüksek T_g 'e (190°C) sahip olan bu polimer organik çözücülere dayanıklılık göstermesinin yanında bazı organik çözücülerde de iyi çözünürlük göstermektedir. Ardel'de bulunan bisfenol-A gibi difenoller polimerin mekanik özellikleri ve sertliğini arttırmaktadır. Ardel'in darbe dayanımı, orta darbe dayanımlı akrilonitril-butadien-stiren (ABS) kopolimerine yakındır, ışık geçirgenliği ve ısıya dayanımı mükemmeldir. Hızlandırılmış yaşlandırma testlerinde polikarbonattan daha iyi parlaklık tutma, düşük islenme ve ışık geçirgenliği göstermiştir. Cam yüzeylerin sırlanması (glazing), elektrik bağlantı aksamaları ve kaplama malzemesi olarak uygulama alanları bulunmaktadır (Sheu [72]).

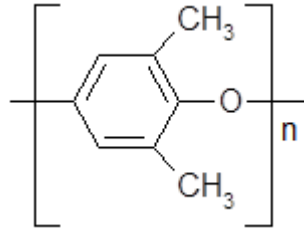


Şekil 5. 2 Ardel'in kimyasal yapısı

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

PPO yüksek T_g ve kimyasal direncine sahip olduğundan diğer polimerlerle karışım hazırlamak için oldukça uygun bir polimerdir (Şekil 5.3). Isısal kararlılığı oldukça ilginçtir. Bozunma mekanizması, test ortamının bir fonksiyonu olup termal bozunma sıcaklığı ve

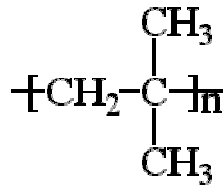
kinetik parametreleri hava ortamında, azottakinden daha yüksektir. PPO, ısısal ve optikal özelliklerinden dolayı amorf mühendislik termoplastığı olarak kullanılmaktadır. Poli stiren (PS) ve türevleri ile birlikte çeşitli oranlarda uyumlu karışımlar oluşturmaktadır (Baranyi vd. [73]).



Şekil 5. 3 PPO'nun kimyasal yapısı

5.1.4 Poli(izo butilen) (PIB)

PIB (Şekil 5.4) tamamıyla doymuş bir hidrokarbon elastomerdır. Kimyasal olarak dayanıklıdır. Mükemmel bir bio uyumluluğa sahiptir ve iyi bir seçici gaz bariyeri olarak kullanılır. Amorf elastomerler için yüksek (20 °C'de 0,917g/cm³) bir yoğunluğa sahiptir (Erman ve Mark [74]).



Şekil 5. 4 PIB'in kimyasal yapısı

5.2 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

5.2.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada çözücü olarak analitik saflıkta Merck malı n-butil asetat (nBA), izo-amil asetat (IAA), nonan (N), dekan (D), undekan (UD), dodekan (DD), tri dekan (TD), etil benzen (EB), n-propil benzen (nPB), izo-propil benzen (IPB) ve klor benzen (KB), kullanıldı. Ayrıca saflaştırma ve karışım hazırlama işlemleri için Merck malı kloroform kullanıldı. Kolon destek katısı olarak ise Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Kolon uçlarını

kapatmak için Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı. Viskozite deneylerinde çözücü olarak Merck malı kloroform kullanıldı.

5.2.2 Kullanılan Cihazlar ve Yapılan Testler

5.2.2.1 Fourier Transform Infrared-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi

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

5.2.2.2 Kurutma Dolabı

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

5.2.2.3 Gaz Kromatografisi

Bu çalışmada Hewlett-Packard 5890 Model, Seri II gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak beş kısımdan oluşur (Şekil 5.5 Kullanılan gaz kromatografisi cihazının fotoğrafı).

- Taşıyıcı gaz
- Örnek giriş (injeksiyon) kısmı
- Kolon
- Dedektör
- Kaydedici



Şekil 5. 5 Gaz kromatografi cihazı

5.2.2.3.1 Taşıyıcı Gaz

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

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

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

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

5.2.2.3.2 Örnek Girişi

Örneğin sisteme verilme yöntemi, örneğin gaz, sıvı veya katı oluşuna göre farklılık gösterir. Gaz örneklerinin verilmesinde özel vana sistemleri veya özel şırıngalar

kullanılır. Sıvı örnekler genelde enjektörle verilir. 0,1 μL kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktaları düşükse ısıtılmış bir enjektörle veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra enjekte edilirler. Katı madde çözünüyorsa temel olarak bozundurulup bozunma ürünlerine bakılır.

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

Bu çalışmada çözücüler kolona 0,01 μL duyarlılığı, 1 μL 'lik Hamilton şırıngaları ile sisteme verildi.

5.2.2.3.3 Kolon

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

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

5.2.2.3.3.1 Kolon İçini Hazırlama

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

Bu çalışmada durucu faz olarak Ultem/Ardel, oranca %25, %50 ve %75 olacak şekilde hazırlanan karışımları kullanıldı. İncelenecek polimerin kloroformdaki çözeltisine destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W-AW/DMCS ilave edildi. Su banyosu içinde çözücüsü uçana kadar karıştırıldı ve yüksek vakum etüvünde 105 °C'de iki gece kurutuldu. Hazırlanan bu kolon dolgusu, kolona elle vibrasyon verilerek dolduruldu. Kolon gaz kromatografi cihazına yerleştirildi ve He gazı geçirilerek şartlandırıldı. Destek katısı üzerine ~%10 oranında polimer kaplanarak hazırlanan kolon dolgusundaki gerçek polimer yüzdesini bulmak için 800 °C'e ısıtılmış fırında ~0,2 g kolon dolgusu yakılarak, ulaşılan ağırlık kaybından Ultem/Ardel: 25/75; 50/50; 75/25 karışımlarının ağırlıkları yakma işlemleri sonucu sırasıyla, $w = 0,1362$ g; $w = 0,1259$ g ve $w = 0,1400$ g olarak bulundu.

5.2.2.3.4 Dedektör

Bu çalışmada termal iletkenlik dedektörü (TCD) kullanıldı.

5.2.2.3.5 Kaydedici

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

5.2.2.4 Viskozite Ölçümleri

Ultem, Ardel, PPO ve PIB ağırlıkça çeşitli oranlarda karışımları hazırlandı ve 30 °C'deki sabit sıcaklık banyosunda viskoziteleri ölçüldü. Ultem/Ardel ölçümleri için 5 mL saf çözücünden viskozimetreye konarak üzerine stok çözeltisinden 2 mL eklenerek toplam 5 konsantrasyonda viskozite ölçümleri 4 er kez okuma yapılarak alındı. Diğer çözelti ölçümleri ise stok çözeltiden 5 mL çözelti viskozimetreye konuldu ve sırasıyla 2 şer mL kloroform ilave edilerek toplam 5 konsantrasyonda viskozite ölçümleri 4 er kez okuma yapılarak alındı (Şekil 5.6 Deneylerde kullanılan viskozite sisteminin fotoğrafı).



Şekil 5. 6 Viskozite sistemi

5.2.2.4.1 Viskozimetre

Ubbelohde tipi el yapımı, kalibre edilmiş pyreks viskozimetre kullanıldı. Viskozimetre 30 °C’de kloroformu yaklaşık 70 sn’de akıtmaktadır.

5.2.2.4.2 Sabit Sıcaklık Banyosu ve Termostat

Sıcaklık ayarını $\pm 0,02$ °C olacak şekilde kontrol altında tutan, Huber marka elektronik kontrollü termostat içeren sabit sıcaklık banyosu kullanıldı (Şekil 5.6).

5.2.2.5 Polimer-Polimer Karışımlarının Hazırlanması ve Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Polimer örneklerinin hazırlanması Bölüm 5.2.2.5.1’de ve elektrik iletkenlik ölçümleri Bölüm 5.2.2.5.2’de ayrıntılarıyla açıklandı.

5.2.2.5.1 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örneklerin Hazırlanması

5.2.2.5.1.1 Rezistanslı Isıtma ile Buharlaştırma ile Elektrot Hazırlama

Termal buharlaştırma yönteminde, buharlaştırılacak malzeme özel buharlaştırıcılarda ısıtılarak ve buharlaştırılarak altlığın yüzeyine kaplanmaktadır. Buharlaştırılacak malzemeyi, erime sıcaklığına kadar bir kaptan ısıtmak için iki yöntem kullanılmaktadır;

rezistanslı ısıtma ve elektron bombardımanlı ısıtma.

Yüksek dirence sahip iletken malzemelerin, akım ile ısınması rezistanslı ısıtma olarak tanımlanır. Isıtıcı malzemeler aşağıdaki şartları sağlamalıdır;

- Yüksek sıcaklıklarda çok düşük oranda buharlaşma.
- Isıtılan malzeme ile kimyasal reaksiyona girmeme.

Tungsten (W, erime sıcaklığı 3382 °C), tantal (Ta, 2996 °C), molybden (Mo, 2622 °C) gibi yüksek erime sıcaklığına sahip olan elementler, mikroelektronik teknolojisinde ısıtıcı olarak kullanılır. Entegre devrelerin hazırlanmasında çoğunlukla alüminyum filmler kullanılır. Buharlaştırma sürecinde alüminyumun yüksek derecede kimyasal aktifliği ve tüm ısıtıcı malzemeler ile etkileşmesi nedeniyle kullanılan ısıtıcı bir buharlaştırma işleminden sonra değiştirilir (Şekil 5.10 Örneklerin kaplanmasında kullanılan sistemin fotoğrafı).

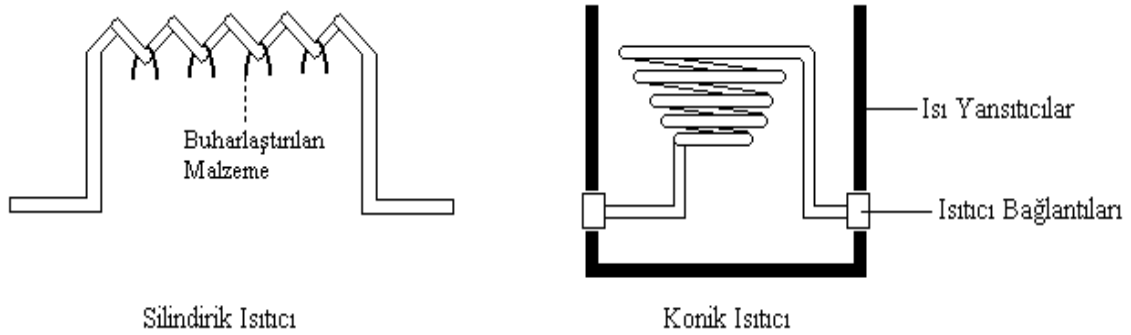
Bazı iletken malzemelerin buharlaştırılması için ısıtıcı gerekmez. Bu tür malzemelerin erime sıcaklığı buharlaşma sıcaklığından daha yüksektir ve doğrudan doğruya akım geçirerek buharlaştırılır.

Malzemelerin çoğunluğu dolaylı ısıtılarak buharlaştırılır. Bu tür buharlaştırma ısıtıcı üzerine yerleştirilen buharlaştırılacak malzemeye ısı transferi ile gerçekleştirilmektedir. Her buharlaştırma sürecinden önce bu tür rezistanslı buharlaştırıcıların yüzeyi kimyasal çözeltiler kullanılarak temizlenir.

Dolaylı ısıtan buharlaştırıcılar tel, şerit ve pota şeklinde olabilir. Tel şeklinde buharlaştırıcılar telle kimyasal etkileşen malzemelerin buharlaştırılmasında kullanılmaktadır. Buharlaşma sürecinde buharlaştırılan malzeme, tel buharlaştırıcının üzerinde sıvı halde ve damla şeklinde yüzey gerilim kuvvetlerinin etkisiyle tutunmaktadır. Tel buharlaştırıcıları V ve W şeklinde ya da sarmal şekilde olmaktadır.

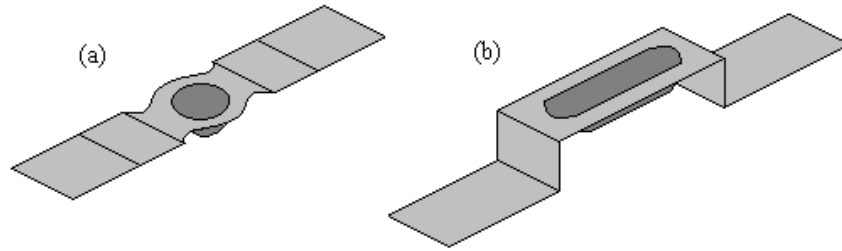
Basit tel buharlaştırıcının gösterimi Şekil 5.7'de verilmiştir. Sıvı alüminyumun, tel şeklindeki tungsteni iyi ıslatması nedeniyle, bu tür buharlaştırıcı, alüminyum filmlerin hazırlanmasında kullanılır. U şeklindeki alüminyum tel parçaları, silindirik şeklindeki sarmal ısıtıcının üzerine yerleştirilir. Isıtıcıdan akım geçerken, Al parçaları eriyerek, damla şekline dönüşür ve sonra buharlaşır. Tel buharlaştırıcının altına ısı ekranı yerleştirilir. Bu tip buharlaştırıcı, ısıtıcıyı ıslatan malzemelerin buharlaştırılmasında

kullanılır. Isıtıcıyı ıslatmayan ya da tel şeklinde olmayan malzemeler için, konik biçimde sarmal ısıtıcılar kullanılır. Sarmal ısıtıcının etrafına silindirik şekilde ısı ekranı yerleştirilir.



Şekil 5. 7 Basit tel buharlaştırıcı [60]

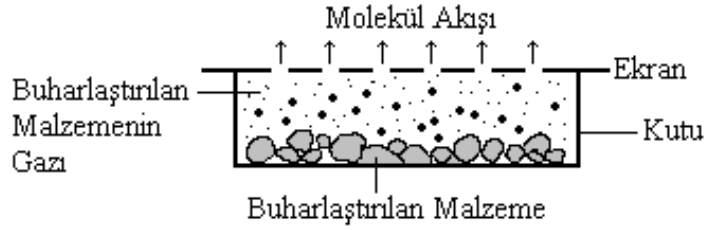
Şerit şeklinde buharlaştırıcılar, tel buharlaştırıcılarda iyi tutulamayan malzemelerin buharlaştırılmasında kullanılır. Bu tür buharlaştırıcılar 0,1-0,3 mm'lik yaprak şeklinde W, Mo veya Ta'dan hazırlanır. Buharlaştırıcının orta bölümünde malzemenin yerleştirilmesi için yarıküresel ya da sandal şeklinde çukur oluşturulur [60].



Şekil 5. 8 Şerit Buharlaştırıcı

Şekil 5.8.a'da yarıküresel çukurlu şerit buharlaştırıcı gösterilmiştir. Isıtılan çukur bölgeden dışarıya doğru ısı akışını azaltmak için, çukurun etrafındaki bölgeler dar olmalıdır. Bu tür ısıtıcılar az miktardaki malzemelerin buharlaştırılması için kullanılır. Sandal şeklindeki buharlaştırıcılar daha büyük malzemelerin buharlaştırılmasına imkan vermektedir (Şekil 5.8.b).

Yukarıda bahsedilen tel ve şerit şeklindeki buharlaştırıcılar, yüksek ısı iletkenliğine sahip olan metallerin ve yarıiletkenlerin buharlaştırılmasında kullanılabilir. Düşük ısı iletkenliği olan malzemelerin örneğin yalıtkanlar (SiO_2), yüksek dirençli yarıiletkenler (As_2S_3 , As_2Se_3) buharlaştırma sürecinde büyük parçacıklar şeklinde yüzeyden kopmaları nedeniyle başka tip buharlaştırıcılar kullanılır.



Şekil 5. 9 Delikli Şerit Buharlaştırıcı [60]

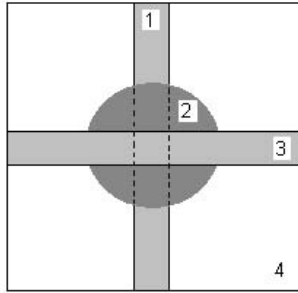
Şekil 5.9'da 0,1 mm'lik şeritten hazırlanmış delikli kutu şeklinde yapılmış buharlaştırıcı gösterilmiştir. Kutunun içine buharlaştırılacak malzeme yerleştirilir ve sonra kutu delikli ekranla kapatılır. Buharlaştırma süresince buharlaştırılan malzemenin buharı veya molekülleri deliklerden geçerek altlığa doğru harekete geçerler. Buharlaştırma sürecinde büyük parçacıkların altlığın yüzeyine kaplanmalarını daha etkin şekilde engellemek için labirent şeklinde buharlaştırıcı kutular kullanılmaktadır.

Altlıkların kaplanması tek elementli malzemelerin dışında alaşımların da buharlaştırılması gerekir. İnce film teknolojisinde alaşımların buharlaştırılmasında çok önemli bir problem ortaya çıkar; alaşım bileşenlerinin gaz basınçlarının farklı olması nedeniyle buharlaştırma ile elde edilen filmin birleşimi buharlaştırılan alaşımın birleşiminden farklıdır. Örneğin, %80 Ni ve %20 Cr elementlerinden oluşan Ni-Cr alaşımının 1400 °C'de buharlaştırılması sonucunda altlığın yüzeyinde %60 Ni, %40 Cr birleşimli bir alaşım meydana gelir. Buharlaştırılan alaşımda eşit birleşimli ince film alaşımını elde etmek için mikroelektronik teknolojisinde patlayıcı ya da yüksek hızlı buharlaştırma şeklinde isimlendirilen yöntem kullanılır [60].

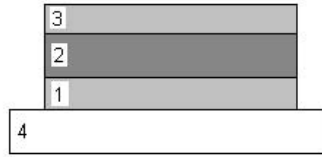


Şekil 5. 10 Deneyler için hazırlanan örnekleri kaplama sistemi

Örnekler hazırlanırken ilk önce yüksek sıcaklığa dayanıklı Corning-7059 cam önce 2,5 cm x 2,5 cm boyutlarında kesilir. Daha sonra, Şekil 5.11’de görülen yapıda örnek hazırlamak üzere, cam üzerine ortasından geçecek şekilde 3 mm genişliğinde bir Ag (veya Al) elektrot bant, 10^{-5} Torr vakumda kaplanır. Bandın ortasına ölçüm yapılacak polimer damlatılır. En üste, alt Ag elektrota çapraz şekilde ikinci bir Ag bant kaplanır ve böylece örnek ölçüme hazırlanmış olur.



(a)



(b)

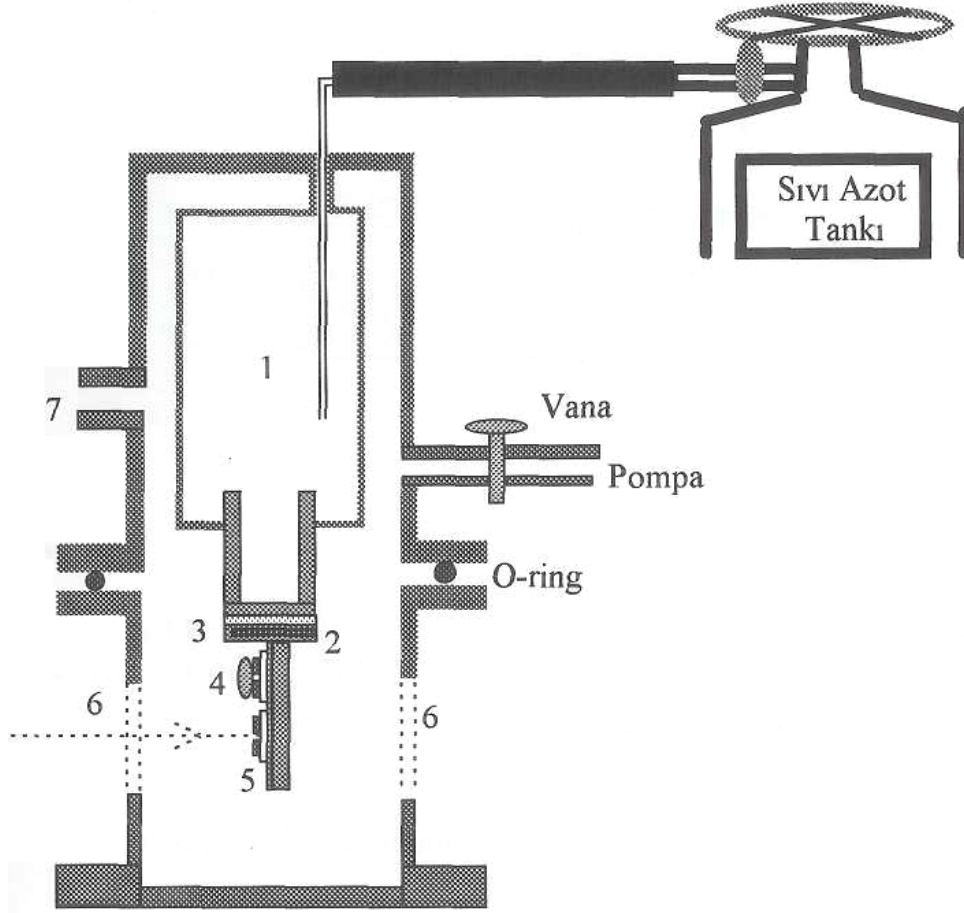


(c)

Şekil 5. 11 Gümüş/ polimer/ gümüş sandviç modeli örneğinin (a) üstten, (b) yandan ve (c) 3 boyutlu görüntüsü (1. Gümüş alt elektrot, 2. Örnek, 3. Gümüş üst elektrot ve 4.Cam altlık)

5.2.2.5.1.2 Ultem/Ardel: 60/40 ve 40/60 Karışımının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri için Örnek Hazırlama

Ultem/Ardel: 60/40 ve 40/60 oranlarındaki hazırlanan karışımları elektrotların üzerine kalınlığı $6 \mu m$ olacak şekilde damlatıldı. Çözücüsü uçurularak hazırlanan Ag/polimer/Ag sandviç modelindeki (Şekil 5.11) örneklerin elektrik iletkenlik ölçümleri, karanlıkta, 10^{-5} Torr (Şekil 5.13 Kullanılan vakum sistemi) vakumda ve 60-245 $^{\circ}C$ aralığında yapıldı.



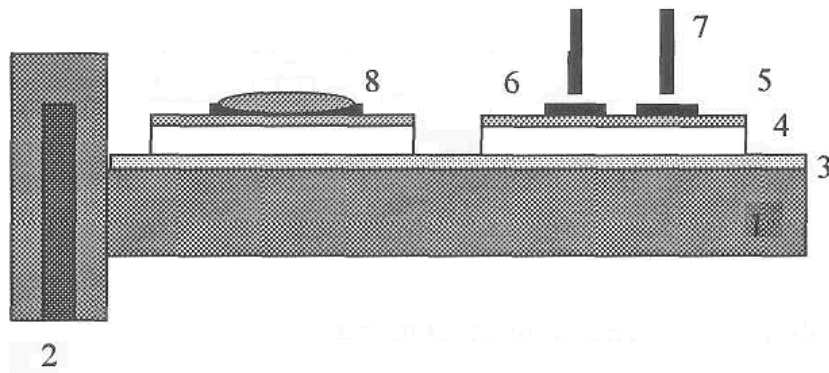
Şekil 5. 12 Karanlık iletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi (1.Sıvı azot bölmesi, 2.Kalem ısıtıcı, 3.İsı iletim sıvısı (Ga-In), 4.İsıl çift, 5.Polimer örneği, 6.Ön ve arka pencereler, 7.Elektriksel bağlantılar)

Örnek kriyostat (Şekil 5.12 ve Şekil 5.13) içerisindeki bakır bloğun üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 5.14). Bakır blok 100 Watt gücünde, 220 V'luk bir kalem ısıtıcıyla, maksimum 100 V gerilim uygulayarak, ısıtılmaktadır. Örnek ile bakır blok arasına ısı transferini en iyi şekilde sağlayabilmek amacıyla iyi bir ısıl iletim maddesi olan Ga-In alaşımı [58] sürülmüştür.



Şekil 5. 13 Kriyostat ve pompa sistemi

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



Şekil 5. 14 Kriyostatın vakum bölgesinde örnek ve ısı çiftin bakır blok üzerindeki yerleşimi (1. Bakır blok, 2. Isıtıcı, 3. Isıl iletim maddesi (Ga-In), 4. Cam taşıyıcı, 5. Polimer örneği, 6. Gümüş kontaklar, 7. Pogo kontaklar, 8. Isıl çift)

Örnekten geçen akım Keithley 6517A model dijital elektrometre (Şekil 5.15), ısı çift (thermocouple)'in sıcaklığa bağlı değişen değerleri ise Lake Shore Model 331 Temperature Controller (Şekil 5.15) kullanılarak ölçülmüştür. Elektrometre ve temperature controller bir bilgisayara bağlanarak, örneğin elektriksel iletkenliğinin ($G = I/V$, conductance) sıcaklığa bağlı olarak değişimi deney süresince ekranda gözlenmiştir. Akım, pogo kontaklar arasına 100 V gerilim uygulanarak okunmuştur.



Şekil 5. 15 Deneylerde kullanılan Keithley 6517A model dijital elektrometre ve Lake Shore Model 331 Temperature Controller

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Ultem/Ardel Karışımlarının Karışabilirliklerinin ve İkinci Dereceden Geçişlerinin TGK ile İncelenmesi

Bölüm (5.2.2.4.3.1)'de anlatıldığı şekilde, Ultem/Ardel karışımları Ultem oranı ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75 olacak şekilde kolonlar hazırlandı ve TGK deneyleriyle incelendi. Öncelikle ikinci dereceden geçişlerin belirlenmesi için hazırlanan kolonlardan 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda 5 derece aralıkla nBA, IAA, N ve D geçirilerek alıkonma zamanları belirlendi. Alıkonma zamanlarından yararlanarak Eşitlik 3.32'ye göre spesifik alıkonma hacimleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.1-4'de verildi. $V_{g,b}^0$ 'ın doğal logaritmasının mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi Şekil 6.1-3'de verildi.

Çizelge 6. 1 Ultem/Ardel karışımlarında nBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri

Çözücü (nBA)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
60	84,792	73,769	34,601
65	58,358	85,809	22,772
70	32,453	59,677	18,376
75	40,826	61,011	17,594
80	37,725	59,101	18,717
85	30,062	60,624	20,810
90	20,450	58,321	17,175

Çözücü (nBA)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
95	21,381	33,690	14,677
100	25,033	36,533	10,319
105	18,819	30,290	10,588
110	16,564	24,617	11,220
115	14,240	16,273	8,758
120	12,531	13,377	7,652
125	15,435	22,811	6,886
130	10,426	18,275	5,552
135	8,004	13,736	5,536
140	7,414	10,976	5,246
145	6,981	9,629	4,288
150	6,552	10,779	3,309
155	5,467	9,676	3,532
160	5,880	8,475	3,722
165	5,305	6,208	3,394
170	4,747	6,098	2,839
175	4,481	5,072	2,574
180	4,497	4,605	3,296
185	4,471	3,928	2,827
190	3,688	3,665	2,578
195	3,433	3,136	2,391
200	3,163	2,737	2,231
205	3,007	2,585	2,387
210	3,494	2,565	2,597
215	3,660	2,387	2,529
220	3,293	2,267	2,396
225	3,004	2,180	2,215
230	2,696	2,014	2,137
235	2,460	1,836	2,022
240	2,782	1,662	1,878

Çözücü (nBA)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
245	2,983	1,604	2,093
250	2,976	1,634	2,228
255	2,980	1,680	2,396
260	2,738	1,561	2,584
265	2,627	1,475	2,360
270	2,464	1,462	2,167
275	2,359	1,453	2,053
280	2,225	1,442	1,928
285	2,145	1,342	1,785

Çizelge 6. 2 Ultem/Ardel karışımlarında IAA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri

Çözücü (IAA)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
60	27,147	53,260	23,908
65	23,513	82,009	18,837
70	17,260	40,093	16,650
75	17,010	49,288	14,994
80	13,668	48,960	17,930
85	11,346	34,003	14,110
90	10,291	37,876	11,996
95	9,584	29,873	11,335
100	9,899	25,728	9,962
105	8,485	22,094	10,948
110	7,668	18,928	9,225
115	7,333	17,075	7,295
120	6,929	11,150	6,613

Çözücü (IAA)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
125	7,242	12,564	5,109
130	6,810	9,154	4,921
135	6,281	7,874	4,994
140	5,487	7,750	4,618
145	4,878	7,605	4,009
150	4,573	7,192	2,982
155	4,128	7,054	2,795
160	4,244	6,496	2,833
165	3,723	5,295	3,201
170	3,151	4,477	2,563
175	3,692	3,833	1,941
180	4,233	3,786	1,997
185	3,734	3,836	1,999
190	3,510	3,643	1,886
195	3,156	3,221	1,786
200	2,803	2,928	1,648
205	2,417	2,712	1,452
210	2,519	2,436	1,569
215	2,715	2,288	1,664
220	3,067	2,357	1,688
225	3,811	2,337	1,789
230	3,643	2,111	1,804
235	3,476	2,023	1,951
240	3,231	1,889	2,082
245	3,167	1,686	2,048
250	3,158	1,682	2,053
255	2,970	1,786	1,949
260	2,822	1,851	2,453
265	2,369	1,711	2,342
270	2,069	1,655	2,254

Çözücü (IAA)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
275	1,830	1,558	2,123
280	1,551	1,415	2,023
285	1,369	1,340	1,910

Çizelge 6. 3 Ultem/Ardel karışımlarında N'in spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri

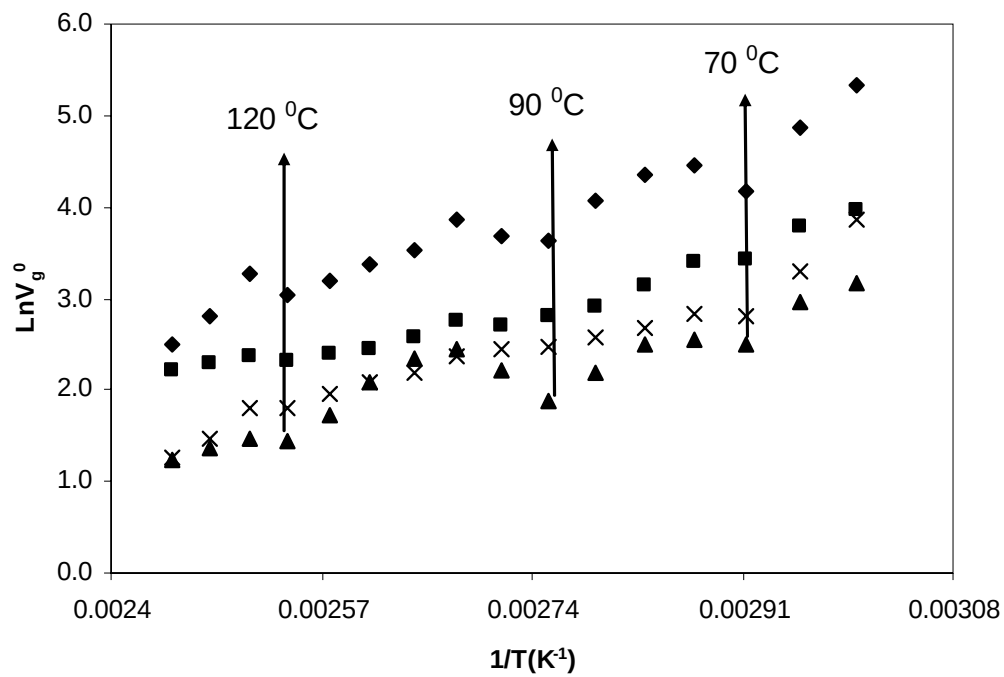
Çözücü (N)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
60	13,989	32,443	14,654
65	11,886	38,285	13,027
70	8,045	31,795	10,848
75	8,397	21,750	11,309
80	8,049	18,610	12,043
85	6,246	25,508	12,279
90	4,836	19,719	11,970
95	6,280	14,016	10,084
100	7,772	10,862	8,855
105	7,101	12,384	6,848
110	5,746	14,227	5,216
115	4,208	9,832	6,173
120	3,296	6,272	7,053
125	3,390	6,241	5,884
130	3,126	6,397	4,605
135	2,823	5,247	3,998
140	2,661	4,476	3,610
145	2,482	3,928	3,293
150	2,336	3,142	2,520
155	2,303	3,339	2,231

Çözücü (N)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
160	2,517	3,431	2,442
165	2,353	3,053	2,264
170	2,140	2,873	2,165
175	1,890	2,458	1,761
180	2,025	2,168	1,225
185	2,136	2,149	1,274
190	2,253	2,109	1,403
195	2,340	2,077	1,574
200	1,997	2,052	1,261
205	1,823	1,883	1,068
210	1,929	1,667	1,134
215	2,030	1,726	1,203
220	2,159	1,746	1,259
225	2,340	1,763	1,333
230	2,586	1,678	1,413
235	2,763	1,563	1,356
240	2,379	1,411	1,502
245	2,859	1,272	1,638
250	2,617	1,280	1,725
255	2,487	1,332	1,881
260	2,486	1,437	2,068
265	2,361	1,360	2,018
270	2,227	1,256	1,949
275	2,076	1,184	1,890
280	1,935	1,138	1,844
285	1,824	1,089	1,786

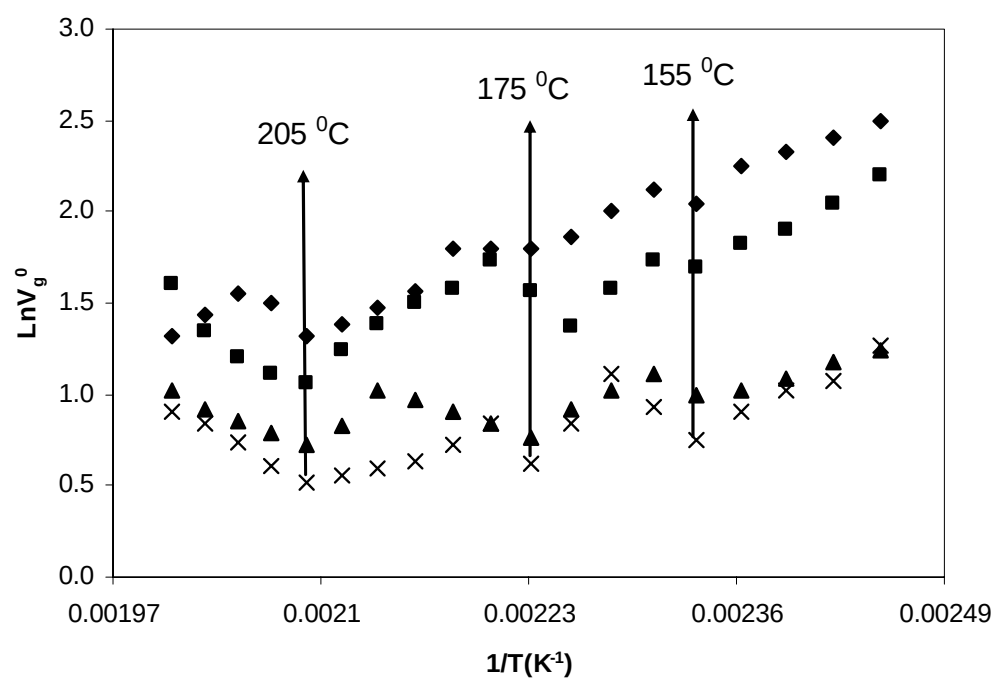
Çizelge 6. 4 Ultem/Ardel karışımlarında N'in spesifik alıkonma hacimlerinin Eşitlik (3.32)'ye göre 60-285 °C arasındaki sıcaklıklarda hesaplanmış $V_{g,b}^0$ değerleri

Çözücü (D)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
60	24,850	47,985	23,609
65	15,679	54,507	21,618
70	10,332	35,086	16,010
75	10,728	34,029	18,306
80	9,238	31,688	15,964
85	8,639	30,827	13,303
90	7,912	25,743	11,108
95	7,757	27,184	9,852
100	7,197	19,399	10,433
105	6,271	16,785	11,141
110	5,709	12,180	8,591
115	5,077	9,676	7,593
120	4,490	11,748	6,222
125	4,504	9,744	5,117
130	3,379	7,612	5,264
135	2,876	6,711	5,503
140	2,452	5,769	4,013
145	2,348	5,246	2,903
150	2,131	4,616	2,420
155	1,875	4,419	2,151
160	2,178	4,175	2,144
165	2,534	3,615	2,021
170	2,021	3,362	1,756
175	1,686	2,830	1,758
180	2,009	2,626	1,594
185	1,830	2,595	1,416
190	1,693	2,366	1,279
195	1,648	2,347	1,214
200	1,597	2,217	1,122

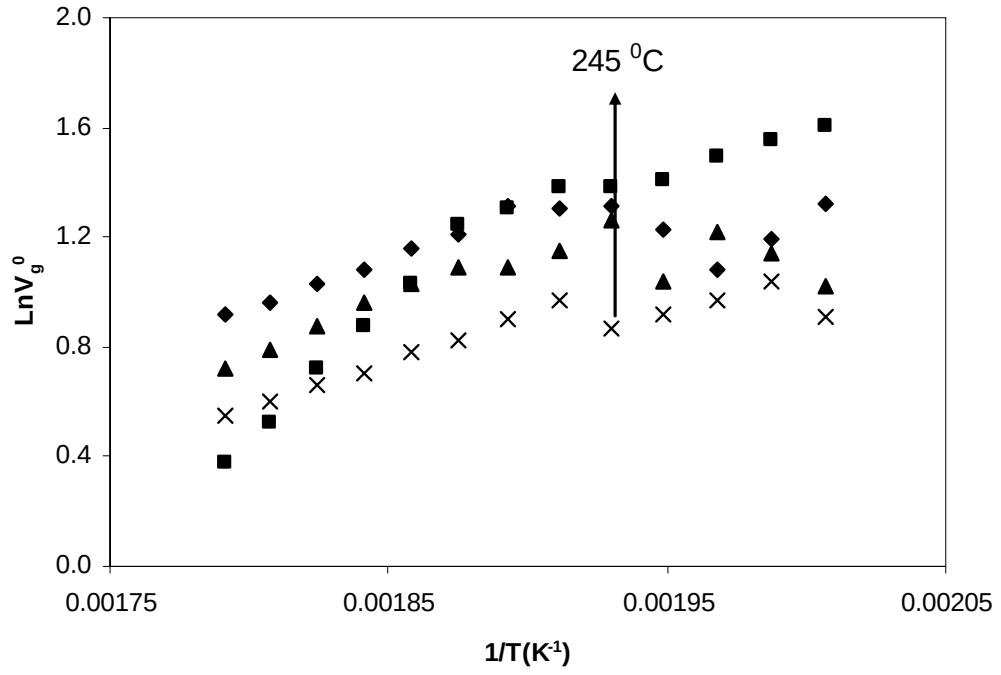
Çözücü (D)	Ultem/Ardel		
	$V_{g,b}^0$		
Sıcaklık t (°C)	25/75	50/50	75/25
205	1,543	1,964	1,231
210	1,655	2,027	1,319
215	1,853	2,008	1,402
220	2,009	1,936	1,438
225	2,137	1,921	1,347
230	2,383	1,911	1,234
235	2,239	1,651	1,148
240	2,148	1,567	1,085
245	2,062	1,414	1,006
250	2,242	1,395	1,155
255	2,119	1,431	1,277
260	1,989	1,498	1,410
265	1,917	1,423	1,360
270	1,802	1,351	1,295
275	1,741	1,279	1,261
280	1,646	1,203	1,210
285	1,586	1,142	1,179



(a)

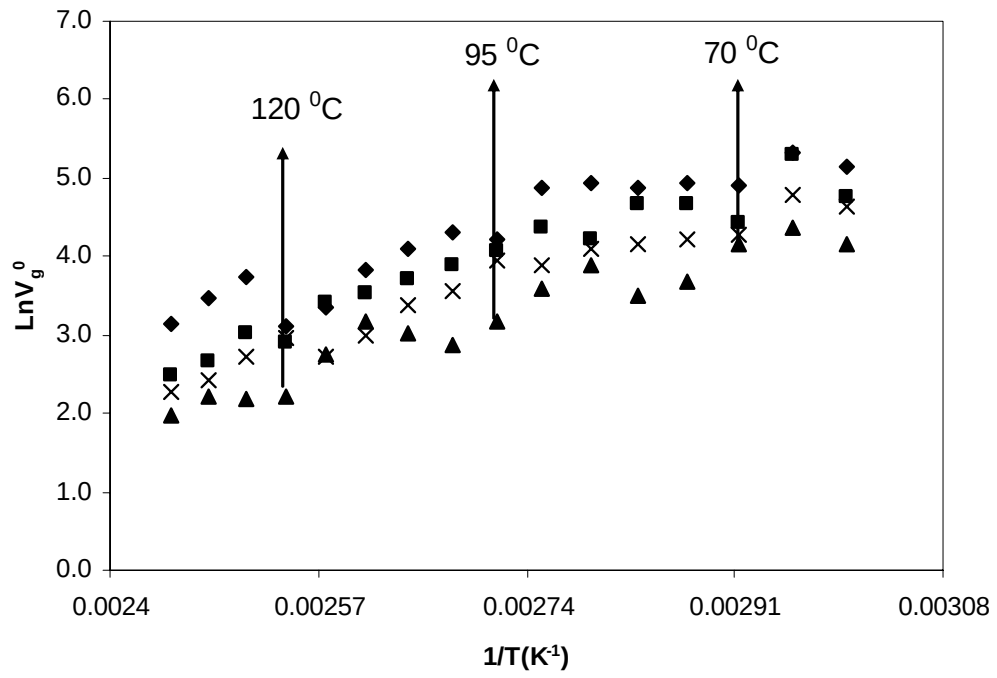


(b)

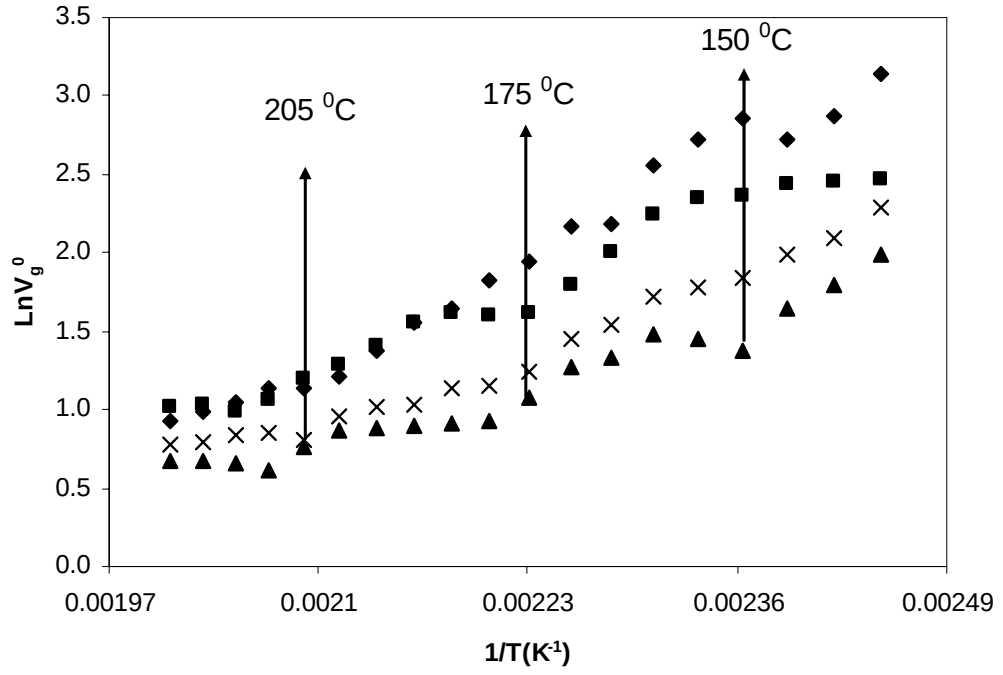


(c)

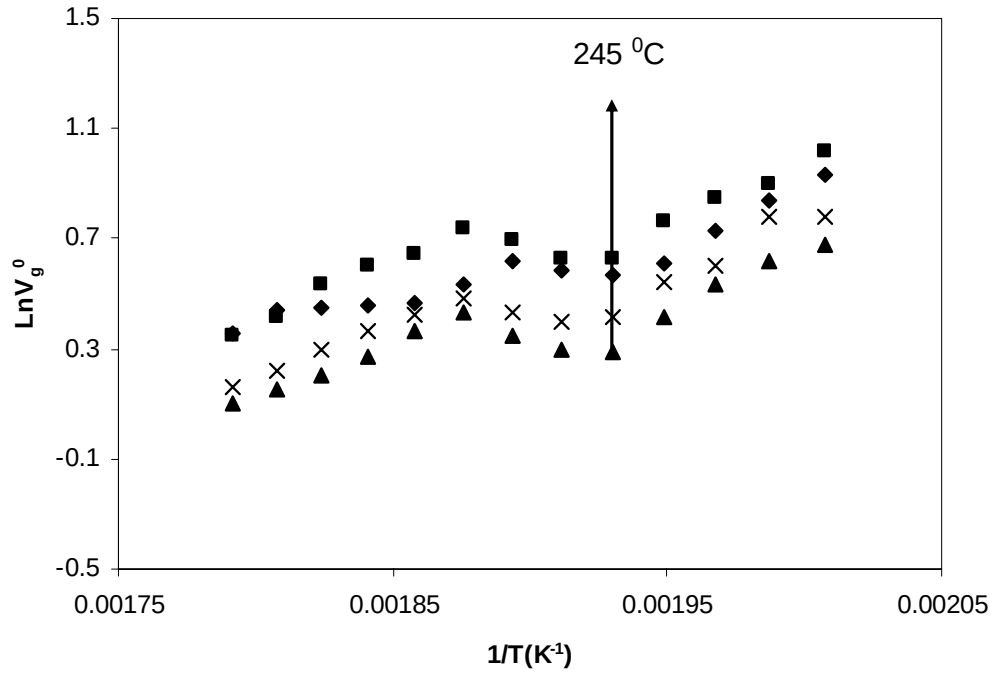
Şekil 6. 1 Ultem/Ardel:25/75 üzerinde nBA (♦), IAA (■), N (▲) ve D (x)'nin, (a) 60-135 $^\circ\text{C}$, (b) 135-225 $^\circ\text{C}$ ve (c) 225-285 $^\circ\text{C}$ aralığında alıkonma diyagramları



(a)

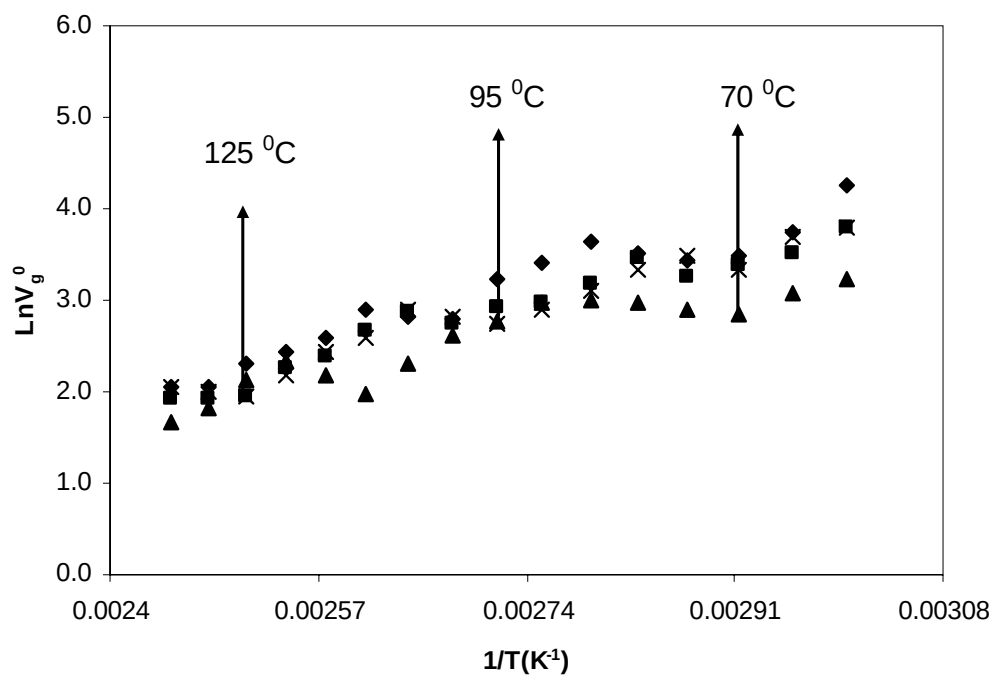


(b)

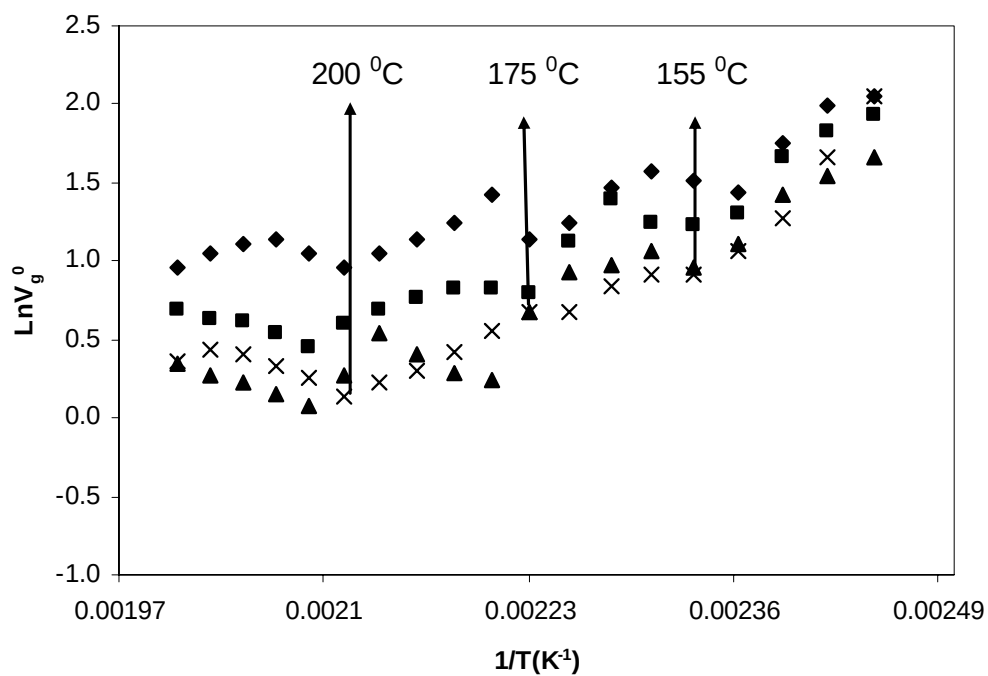


(c)

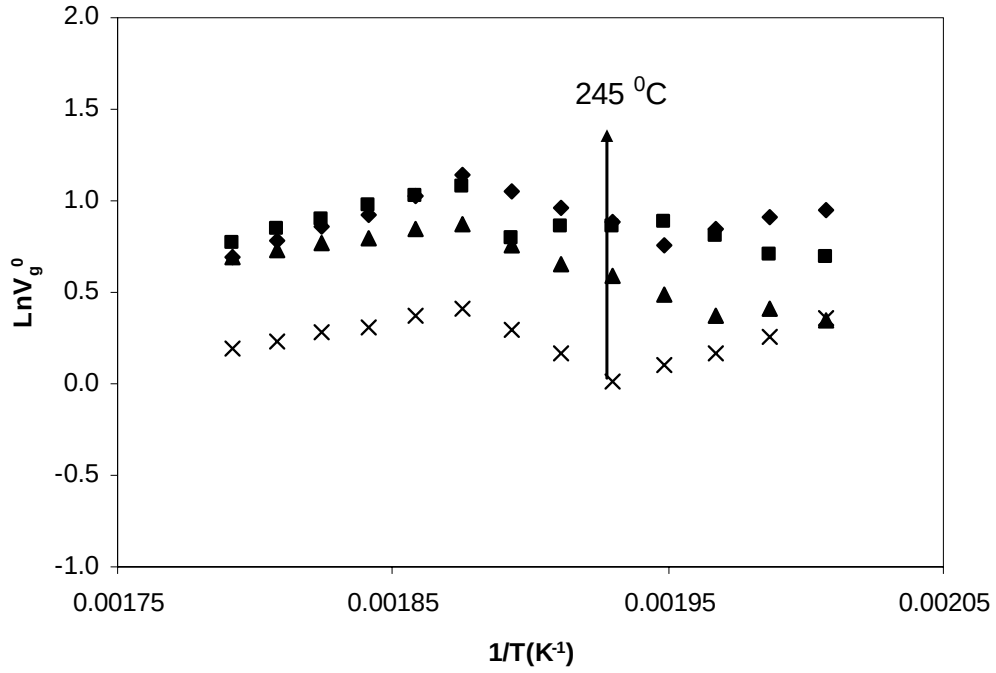
Şekil 6. 2 Ultem/Ardel:50/50 üzerinde nBA (♦), IAA (■), N (▲) ve D (x)'nin, (a) 60-135 °C, (b) 135-225 °C ve (c) 225-285 °C aralığında alıkonma diyagramları



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 3 Ultem/Ardel: 75/25 üzerinde nBA (♦), IAA (■), N (▲) ve D (x)'nin, (a) 60-135 °C, (b) 135-225 °C ve (c) 225-285 °C aralığında alıkonma diyagramları

Bölüm 2.5.3'de anlatıldığı şekilde bir polimerin sıcaklığı azaltılırsa, polimer birkaç tane ikinci dereceden geçiş gösterebilir. Genel olarak T_g , α geçişi olup, birbirini izleyen daha düşük sıcaklıklardaki geçişler ise $\beta, \gamma, \delta, \dots$ geçişleri olarak adlandırılır. J. Belena ve grubu [21] saf Ultem'in ikinci dereceden geçişler gösterdiğini belirledi. J. Belena ve grubunun dinamik mekanik spektroskopisi ve dielektrik relaksasyon spektroskopisi ile yapmış olduğu ölçümlerde, dielektrik kaybı ve sıcaklık arasında çizilen grafikte $(-150) - (-50) ^\circ\text{C}$ aralığında, $(-50) - (170) ^\circ\text{C}$ aralığında ve $(170) - (240) ^\circ\text{C}$ aralığında maksimum vermek üzere toplam üç pik görülmektedir. J. Belena ve grubu bu geçişleri sırasıyla γ, β, α geçişleri olarak belirledi ve β bölgesi aralığında kalan birden fazla geçişi $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ olarak isimlendirdi. Termal olarak uyarılmış depolarizasyon akımı (TSCD) tekniği kullanarak $-123 ^\circ\text{C}$ 'da 1γ , $70 ^\circ\text{C}$, $90 ^\circ\text{C}$ ve $152 ^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında 3β , $225 ^\circ\text{C}$ 'de $\alpha (T_g)$ ve α 'nın üzerinde $244 ^\circ\text{C}$ 'de ρ olarak isimlendirdiği geçişleri tespit etti. Daha sonra saf Ultem'in ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları TGK metodu kullanılarak $\ln V_g^0 - 1/T$ grafiğinde doğrusallıktan sapan ilk noktalar ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları kabul

edilerek β geçişleri için 60 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C ve 170 °C, α geçişi için 220 °C ve α 'nın üzerinde ρ geçişi için 245 °C olarak belirledi [25]. Saf Ardel için ise daha önce yapılan çalışmalarda yalnızca 190 °C α geçişi gözlemlendi [77].

Bu çalışmada ilk olarak Ultem/Ardel karışımlarının ikinci dereceden geçişleri belirlendi. Bu geçişler Ultem oranı ağırlıkça % 25 olan Ultem/Ardel karışımı için 70 °C, 90 °C, 120 °C, 155 °C ve 175 °C sıcaklıklarında 5β , 205 °C'de α ve α 'nın üzerinde 245 °C sıcaklığında ρ olarak, Ultem oranı ağırlıkça % 50 olan Ultem/Ardel karışımı için 70 °C, 95 °C, 120 °C, 150 °C ve 175 °C sıcaklıklarında 5β , 205 °C'de α ve α 'nın üzerinde 245 °C sıcaklığında ρ olarak ve Ultem oranı ağırlıkça % 75 olan Ultem/Ardel karışımı için 70 °C, 95 °C, 125 °C, 155 °C ve 175 °C sıcaklıklarında 5β , 200 °C'de α ve α 'nın üzerinde 245 °C sıcaklığında ρ olarak belirledi ve sonuçlar daha önce yayınlanan Saf Ultem'in sonuçları ile karşılaştırılarak Çizelge 6.5'de verildi.

Çizelge 6. 5 Ultem/Ardel: 75/25, 50/50 ve 25/75 ikinci derece geçişleri ve saf Ultem'in literatür değerleriyle karşılaştırılması

İkinci Dereceden Geçişler	%25 Ultem t (°C)	%50 Ultem t (°C)	%75 Ultem t (°C)	Ultem [25] t (°C)	Ultem [21] t (°C)
γ	-	-	-	-	-123
β_5	70	70	70	60	70
β_4	90	95	95	90	90
β_3	120	120	125	120	-
β_2	155	150	155	150	152
β_1	175	175	175	170	-
α	205	205	200	220	225
ρ	245	245	245	245	244

Çizelge 6.5'de görüldüğü gibi Ultem/Ardel karışımlarının ikinci dereceden geçiş sıcaklıklarının saf Ultem'e göre fazla değişiklik göstermediği gözlemlendi. Karışılabilirliğin tayin edilmesinde bir parametre olarak kabul edilen T_g 'nın ise karışımda saf Ultem ve

Ardel'in T_g değerlerinin ortasında yer aldığı görülmektedir. Bu da Ultem ve Ardel'in hazırlanan bileşimlerde karışabildiğini göstermektedir.

Şekil 6.1-3'den denge sorpsiyon bölgesinin 260 °C'da başladığı görüldü. Bu karışımların karışabilirliği 260-285 °C aralığında çeşitli grupların önerdiği çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi yardımıyla belirlendi. Bu amaçla 260-285 °C sıcaklık aralığında N, D, UD, DD, TD, nBA, IAA, EB, nPB, IPB ve KB çözücüleri hazırlanan kolonlardan geçirildi ve spesifik alıkonma hacimleri hesaplandı. Saf Ultem ve Ardel için polimer-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} ve χ_{13}^{∞} Eşitlik (3.32) ve (3.37) kullanılarak bulundu. Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^{\infty}$ Eşitlik (3.51)'e göre hesaplandı ve sonuçlar $V_{g,b}^0$, χ_{12}^{∞} ve χ_{13}^{∞} değerleri ile Çizelge 6.6'da verildi.

Çizelge 6. 6 Ultem/Ardel:100/0, 75/25, 50/50, 25/75 ve 0/100 karışımları üzerinde N, D, UD, DD, TD, nBA, IAA, EB, nPB, IPB ve KB'in 260-285 °C aralığında spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0(\text{cm}^3/\text{g})$ ve Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri, $\chi_{1(23)}^{\infty}$

Çözücü		Ultem/Ardel									
		Ultem		Ardel		75/25		50/50		25/75	
		$V_{g,2}^0$	χ_{13}^∞	$V_{g,3}^0$	χ_{12}^∞	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$
N	260	2,60	0,50	1,68	0,86	2,39	1,22	1,54	1,72	2,98	1,13
	265	2,52	0,46	1,54	0,87	2,32	1,18	1,44	1,72	2,80	1,13
	270	2,50	0,39	1,45	0,85	2,23	1,16	1,31	1,76	2,61	1,14
	275	2,34	0,38	1,36	0,85	2,15	1,13	1,22	1,77	2,40	1,17
	280	2,22	0,36	1,26	0,85	2,08	1,10	1,17	1,76	2,21	1,20
	285	2,12	0,33	1,18	0,84	2,00	1,08	1,11	1,75	2,06	1,21
D	260	3,14	0,62	1.77	1.14	1,51	2,04	1,62	2,04	2,28	1,77
	265	2,96	0,60	1.69	1.10	1,45	2,01	1,53	2,03	2,18	1,74
	270	2,82	0,56	1.60	1.08	1,36	1,99	1,44	2,02	2,03	1,75

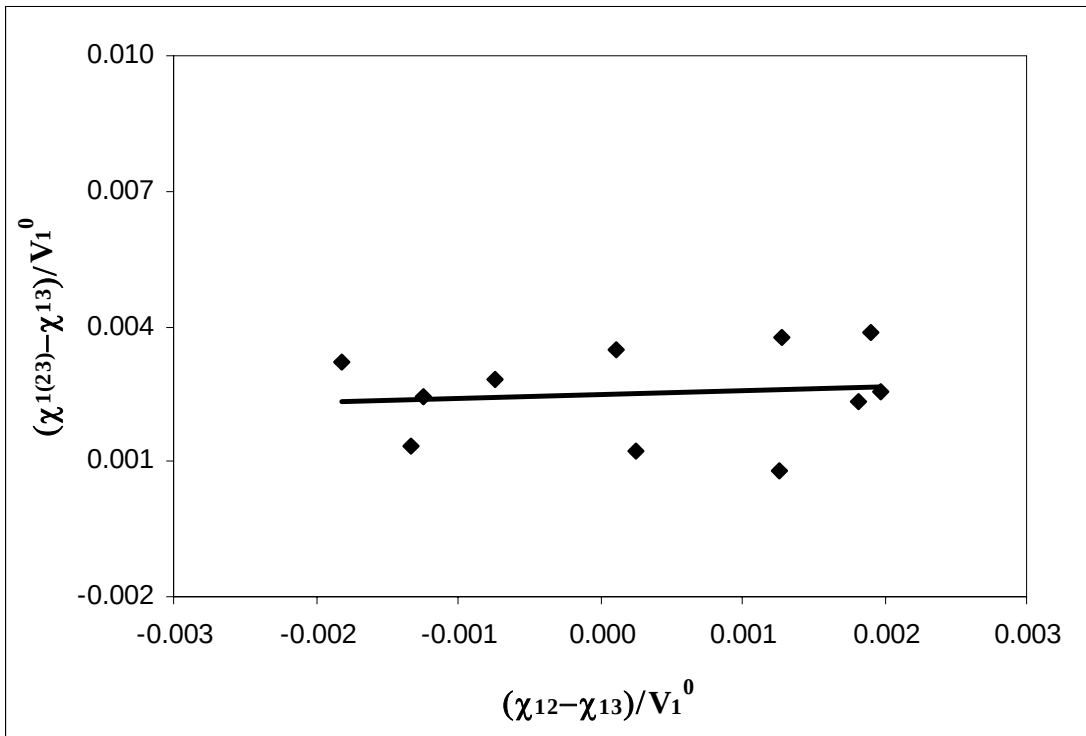
Çözücü	t(°C)	Ultem/Ardel									
		Ultem		Ardel		75/25		50/50		25/75	
		$V_{g,2}^0$	χ_{13}^∞	$V_{g,3}^0$	χ_{12}^∞	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$
D	275	2,73	0,51	1,52	1,05	1,32	1,95	1,34	2,02	1,94	1,72
	280	2,70	0,44	1,44	1,02	1,26	1,94	1,25	2,03	1,82	1,73
	285	2,66	0,38	1,34	1,02	1,22	1,90	1,17	2,02	1,74	1,71
UD	260	2,87	1,04	1,87	1,41	1,98	2,13	2,05	2,17	4,48	1,47
	265	2,67	1,02	1,84	1,34	1,85	2,12	1,95	2,14	4,41	1,41
	270	2,52	0,99	1,78	1,29	1,74	2,10	1,84	2,12	4,37	1,34
	275	2,39	0,96	1,74	1,23	1,66	2,07	1,74	2,11	4,32	1,28
	280	2,24	0,94	1,73	1,15	1,52	2,08	1,66	2,08	4,27	1,22
	285	2,15	0,90	1,68	1,10	1,36	2,12	1,56	2,07	4,21	1,17
DD	260	3,02	1,31	2,26	1,54	2,10	2,43	2,41	2,38	4,67	1,80
	265	2,81	1,29	2,23	1,48	2,02	2,39	2,30	2,34	4,59	1,73
	270	2,76	1,21	2,21	1,38	1,95	2,33	2,15	2,32	4,53	1,66
	275	2,69	1,15	2,20	1,30	1,90	2,28	2,02	2,30	4,47	1,60
	280	2,48	1,14	2,19	1,21	1,82	2,24	1,93	2,27	4,40	1,53
	285	2,33	1,11	2,17	1,13	1,73	2,21	1,81	2,26	4,34	1,47
TD	260	3,37	1,53	3,29	1,50	2,49	2,63	3,01	2,53	4,86	2,13
	265	3,24	1,47	3,22	1,42	2,33	2,60	2,81	2,50	4,84	2,04
	270	3,10	1,41	3,16	1,34	2,24	2,55	2,72	2,44	4,82	1,96
	275	3,02	1,34	3,10	1,26	2,13	2,51	2,60	2,40	4,79	1,88
	280	2,86	1,30	3,04	1,19	2,05	2,46	2,46	2,37	4,77	1,80
	285	2,64	1,28	3,96	1,12	1,97	2,41	2,32	2,34	4,75	1,72
nBA	260	1,71	0,66	2,10	0,40	3,12	0,56	1,71	1,21	3,34	0,59

		Ultem/Ardel									
		Ultem		Ardel		75/25		50/50		25/75	
Çözücü	t(°C)	$V_{g,2}^0$	χ_{13}^∞	$V_{g,3}^0$	χ_{12}^∞	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$
nBA	265	1,71	0,58	1,98	0,38	2,80	0,60	1,59	1,21	3,18	0,57
	270	1,58	0,58	1,89	0,35	2,53	0,64	1,58	1,16	2,95	0,59
	275	1,52	0,54	1,72	0,37	2,37	0,64	1,56	1,11	2,80	0,58
	280	1,34	0,59	1,60	0,36	2,20	0,65	1,55	1,06	2,61	0,60
	285	1,18	0,64	1,52	0,34	2,00	0,68	1,42	1,09	2,50	0,59
IAA	260	2,16	0,53	2,28	0,48	2,93	0,74	2,09	1,13	3,47	0,67
	265	1,98	0,54	2,05	0,50	2,78	0,72	1,90	1,15	2,81	0,82
	270	1,88	0,51	1,87	0,52	2,65	0,70	1,83	1,13	2,39	0,91
	275	1,75	0,51	1,79	0,49	2,47	0,71	1,70	1,14	2,06	1,00
	280	1,55	0,55	1,70	0,46	2,33	0,70	1,52	1,19	1,69	1,14
	285	1,50	0,51	1,50	0,51	2,17	0,71	1,42	1,19	1,46	1,23
EB	260	2,56	0,66	3,40	0,31	3,50	0,76	4,69	0,50	4,68	0,54
	265	2,39	0,65	3,10	0,33	3,37	0,73	4,29	0,53	4,51	0,52
	270	2,18	0,67	2,96	0,31	3,24	0,70	3,99	0,53	4,36	0,49
	275	1,99	0,69	2,80	0,30	3,12	0,68	3,76	0,53	4,24	0,45
	280	1,89	0,67	2,55	0,32	2,91	0,68	3,50	0,54	4,05	0,44
	285	1,74	0,68	2,40	0,32	2,81	0,65	3,31	0,54	3,94	0,41
nPB	260	2,99	0,79	4,06	0,42	3,25	1,16	3,72	1,07	5,66	0,70
	265	2,85	0,76	3,77	0,42	3,15	1,12	3,43	1,08	5,37	0,68
	270	2,65	0,75	3,60	0,40	3,08	1,07	3,08	1,12	5,18	0,65
	275	2,54	0,72	3,38	0,38	2,99	1,04	2,82	1,14	4,98	0,62
	280	2,40	0,70	3,15	0,38	2,93	0,99	2,54	1,18	4,82	0,59

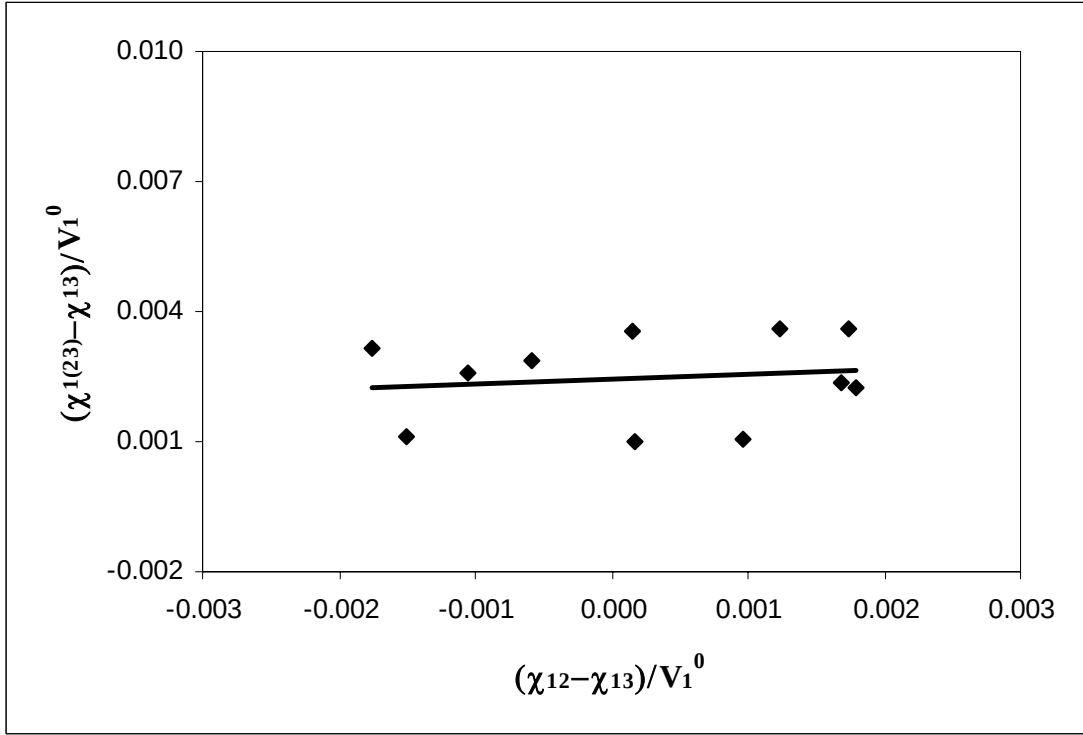
Çözücü	t(°C)	Ultem/Ardel									
		Ultem		Ardel		75/25		50/50		25/75	
		$V_{g,2}^0$	χ_{13}^∞	$V_{g,3}^0$	χ_{12}^∞	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$	$V_{g,23}^0$	$\chi_{1(23)}^\infty$
nPB	285	2,28	0,68	3,00	0,36	2,87	0,94	2,26	1,23	4,62	0,57
IPB	260	2,92	0,67	3,53	0,42	2,88	1,15	4,22	0,81	4,86	0,72
	265	2,73	0,66	3,29	0,42	2,76	1,12	3,81	0,85	4,78	0,66
	270	2,52	0,67	3,15	0,39	2,53	1,14	3,55	0,85	4,62	0,63
	275	2,34	0,67	2,98	0,37	2,36	1,14	3,34	0,84	4,54	0,59
	280	2,15	0,68	2,80	0,37	2,23	1,14	3,29	0,80	4,46	0,54
	285	1,98	0,69	2,66	0,35	2,04	1,16	3,01	0,82	4,35	0,51
KB	260	3,33	0,50	4,06	0,24	4,34	0,57	5,25	0,41	5,50	0,39
	265	3,15	0,48	3,79	0,24	4,00	0,58	5,04	0,38	5,32	0,36
	270	2,95	0,48	3,64	0,21	3,77	0,57	4,88	0,35	5,13	0,33
	275	2,78	0,46	3,38	0,22	3,50	0,58	4,81	0,30	4,88	0,32
	280	2,60	0,46	3,25	0,19	3,31	0,58	4,60	0,28	4,72	0,29
	285	2,50	0,44	3,06	0,19	3,08	0,58	4,51	0,24	4,55	0,26

TGK ölçümlerinden elde edilen verilerle hesaplanan polimer-polimer etkileşim parametresinin çözücüye bağıllığını gidermek için çeşitli teoriler ortaya atılmıştır.

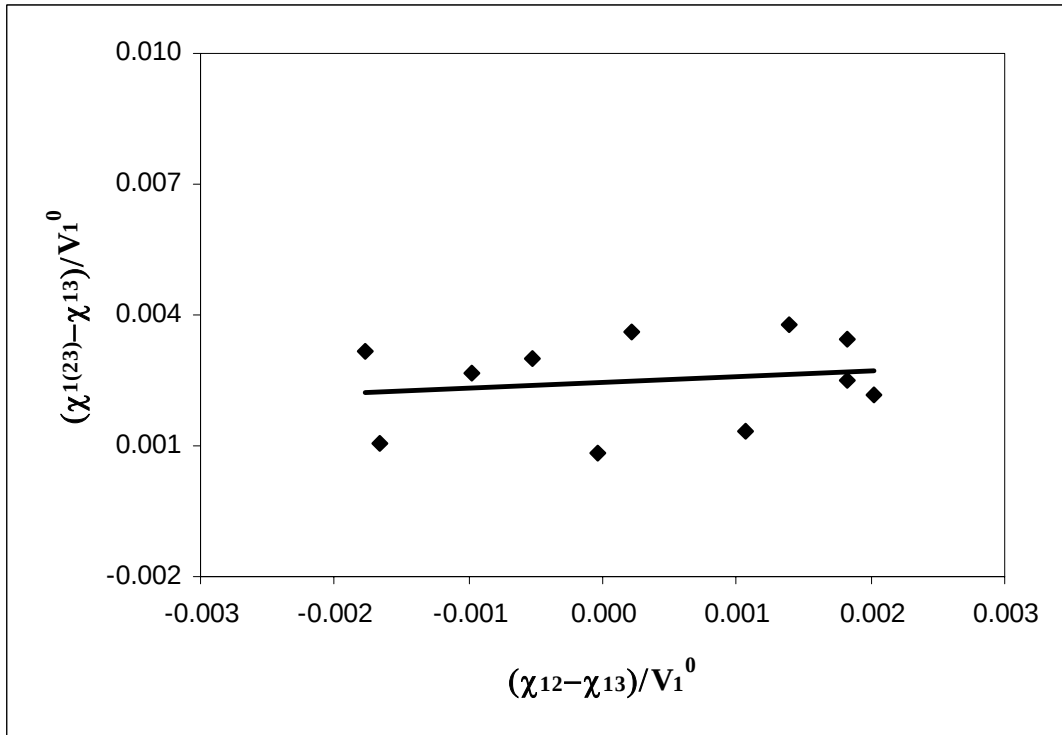
Deshpande ve arkadaşları [16], Eşitlik (3.53) kullanarak çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, (χ_{23}^D) 'yi bulmuşlardır. (χ_{23}^D) parametresi Ultem oranı ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75 karışımların her bir sıcaklıkta tüm çözücüler için $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ ile $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ değerleri arasında çizilen doğrunun kesim noktasından bulunabilir. İlgili grafikler Şekil 6.4-21'de verilmiştir.



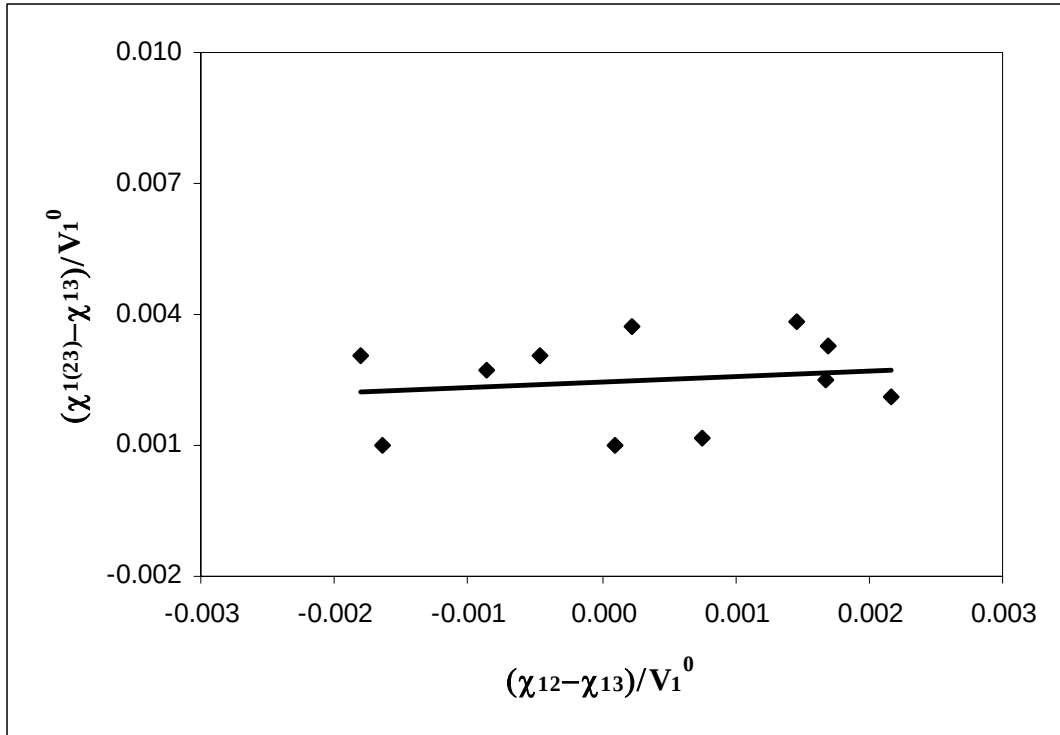
Şekil 6. 4 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



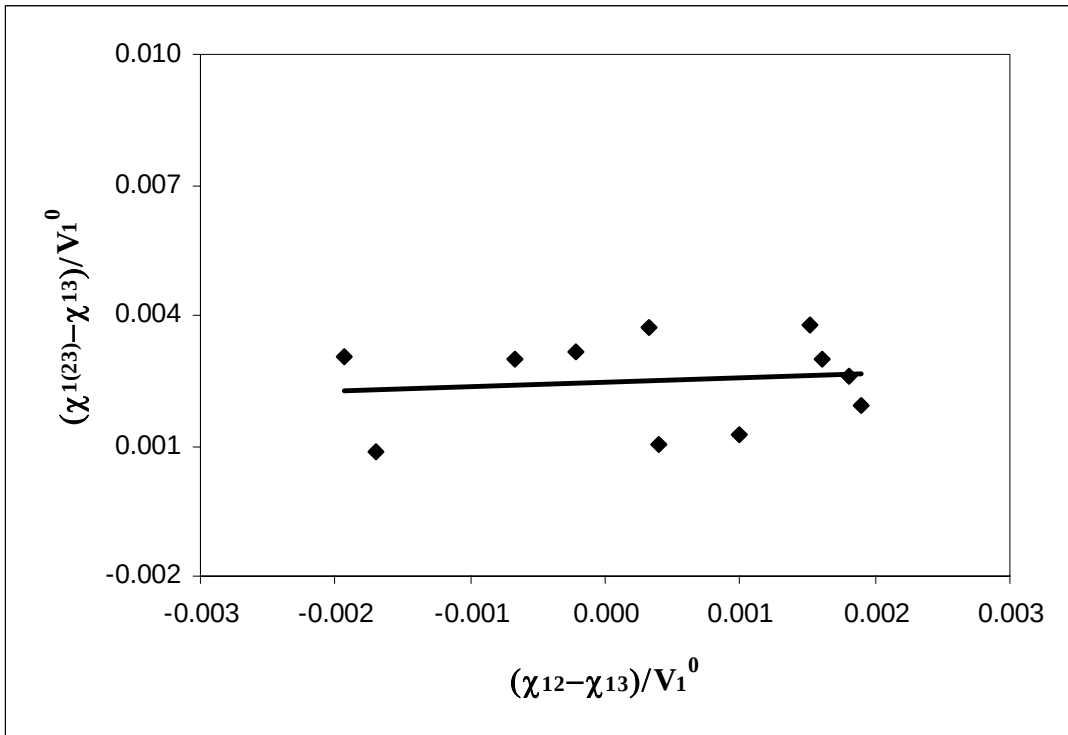
Şekil 6. 5 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



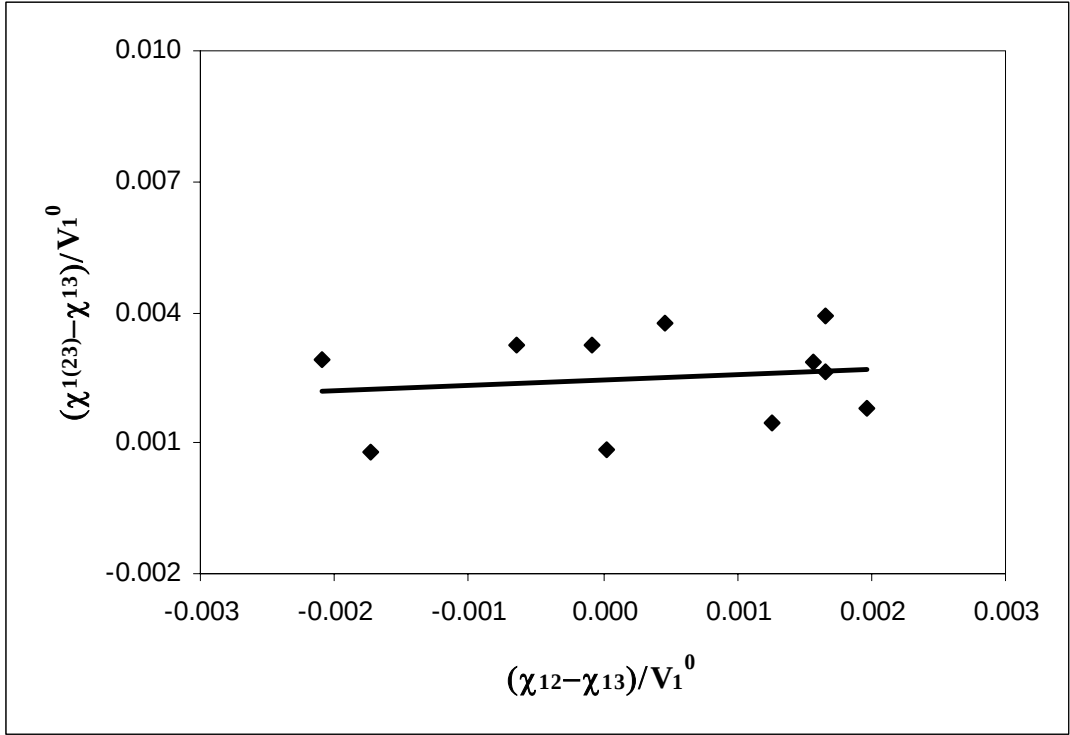
Şekil 6. 6 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



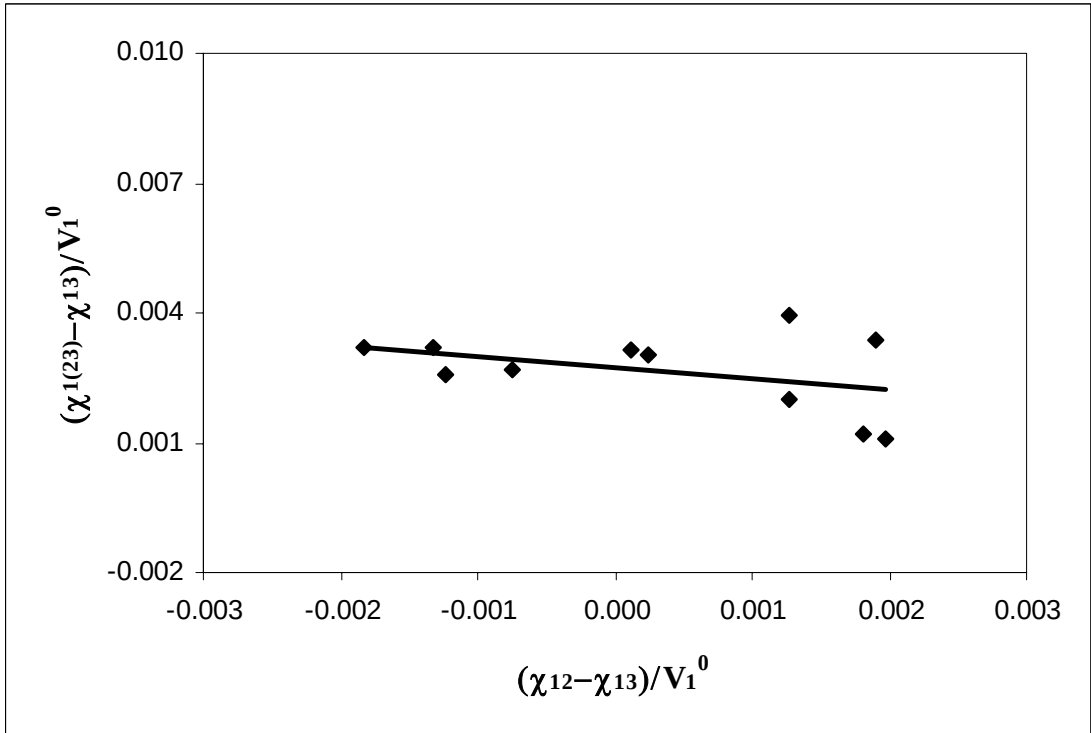
Şekil 6. 7 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



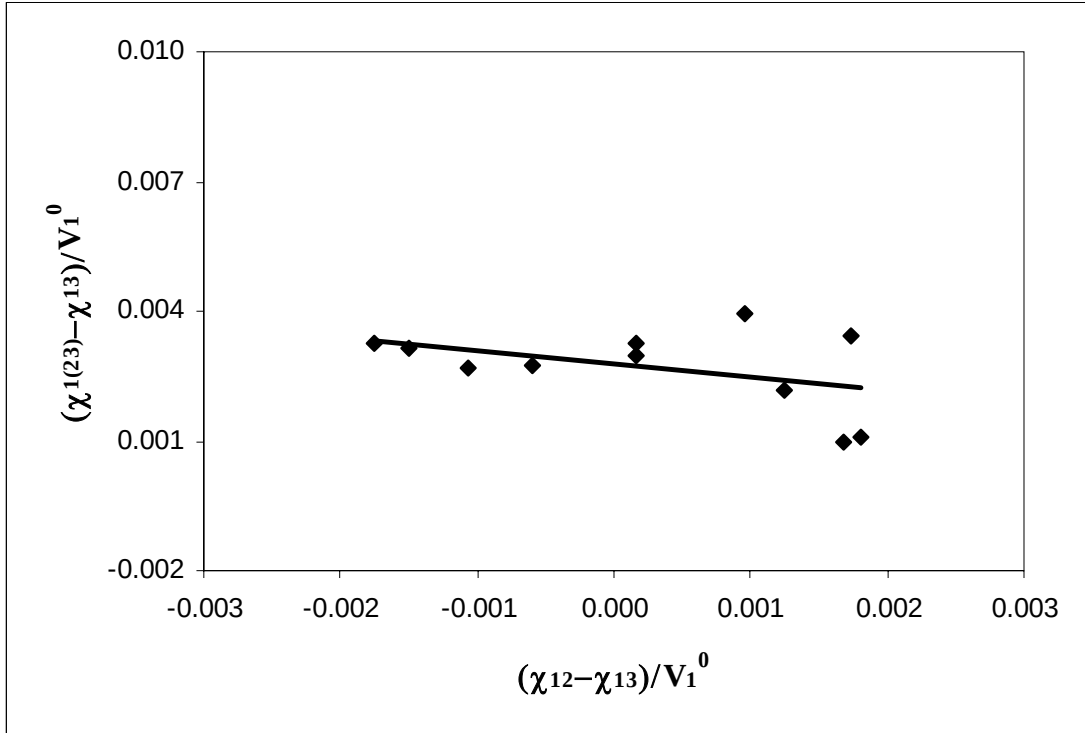
Şekil 6. 8 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



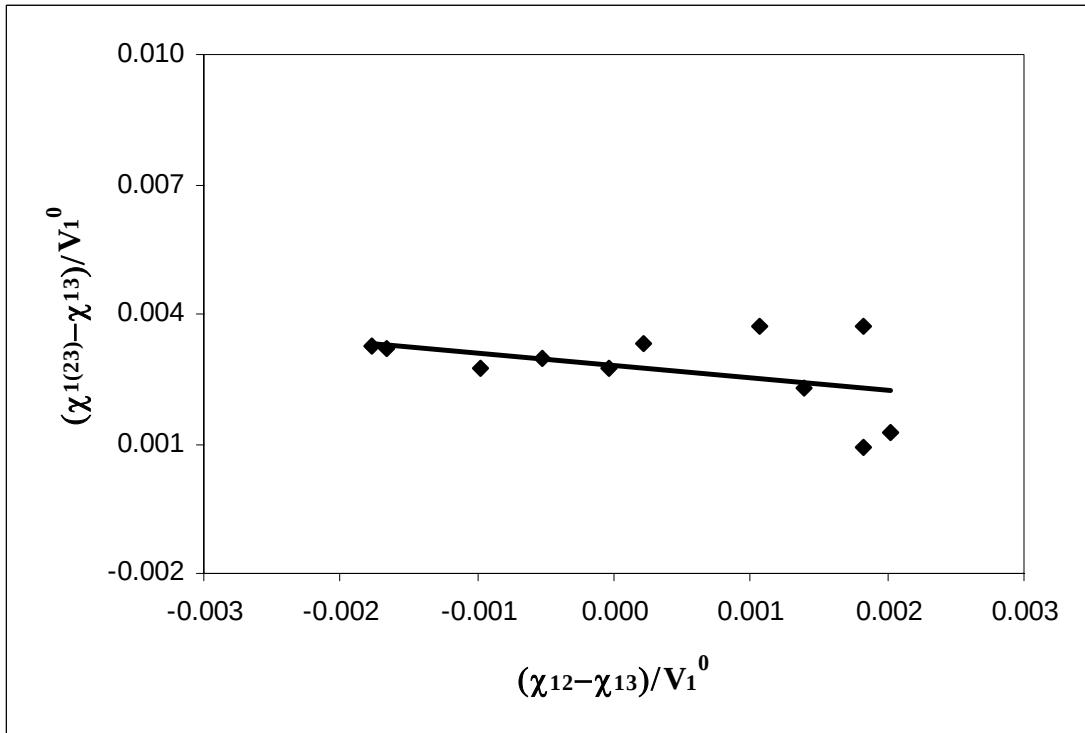
Şekil 6. 9 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



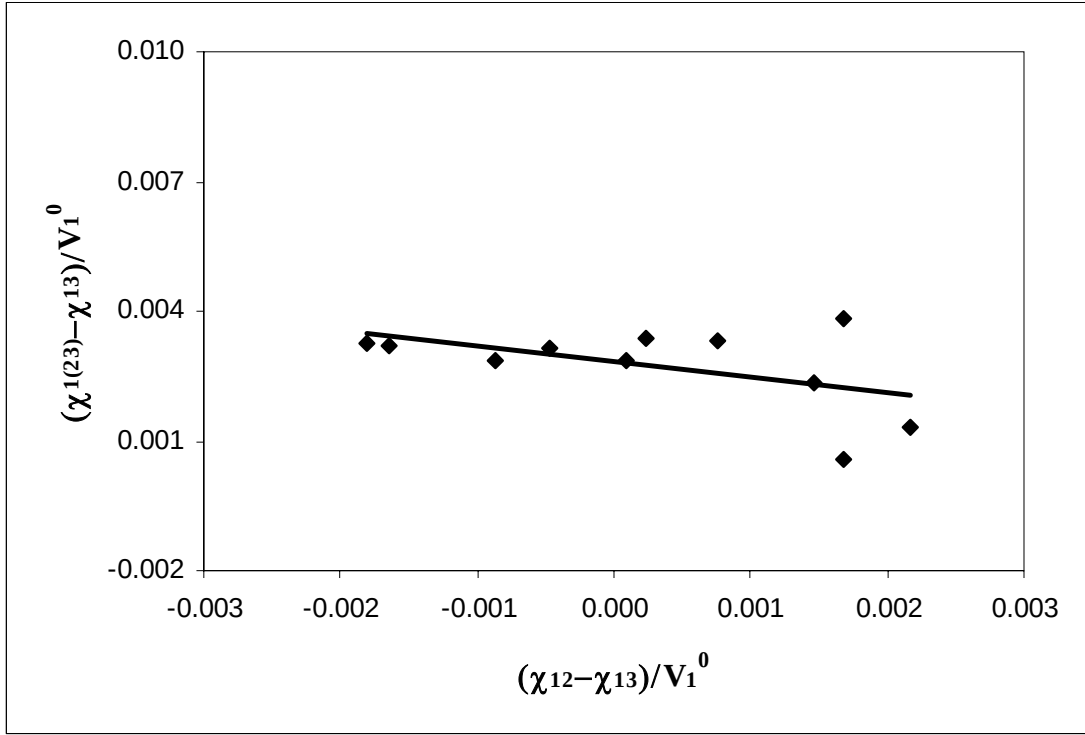
Şekil 6. 10 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



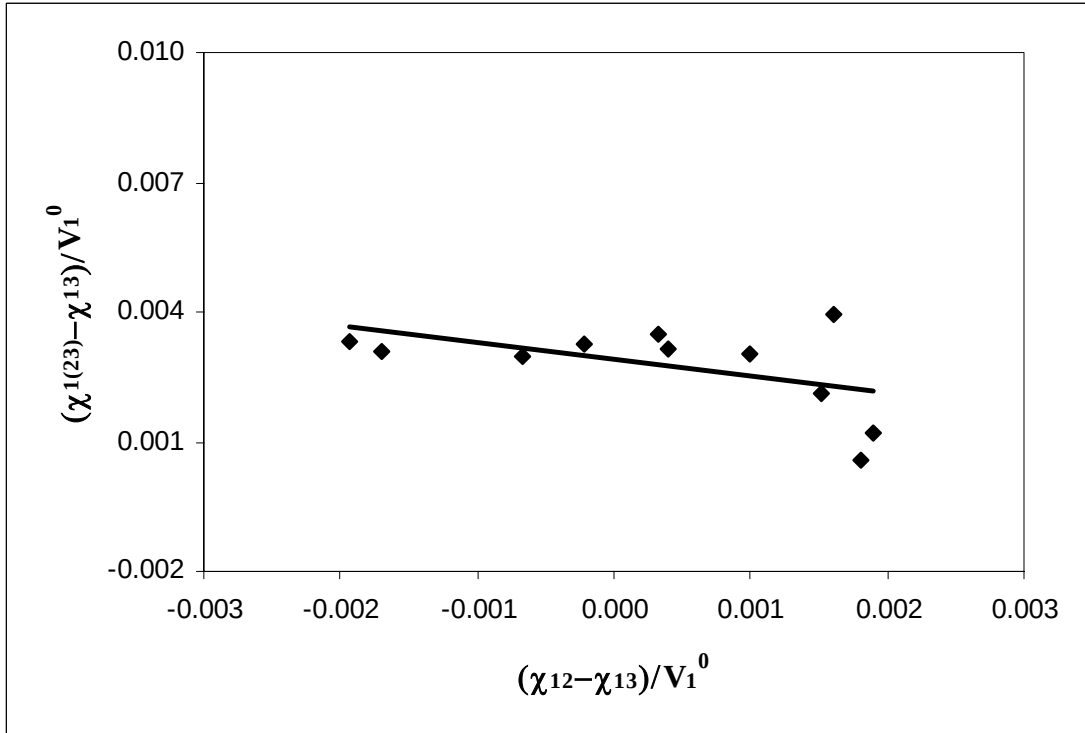
Şekil 6. 11 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



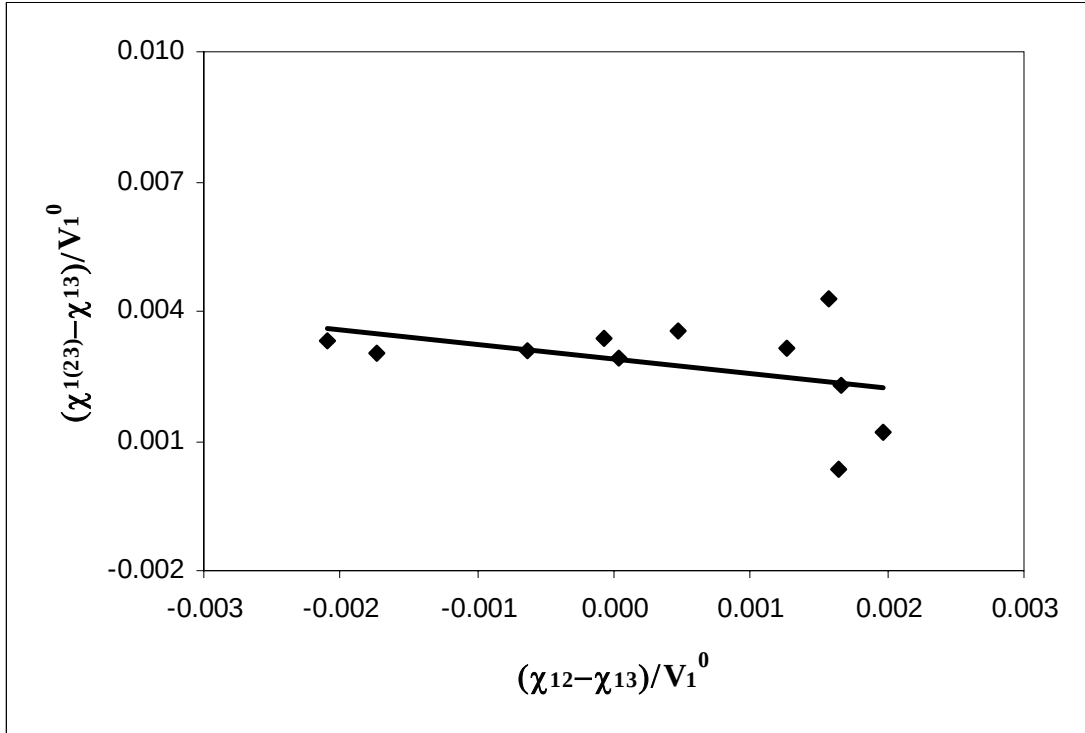
Şekil 6. 12 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



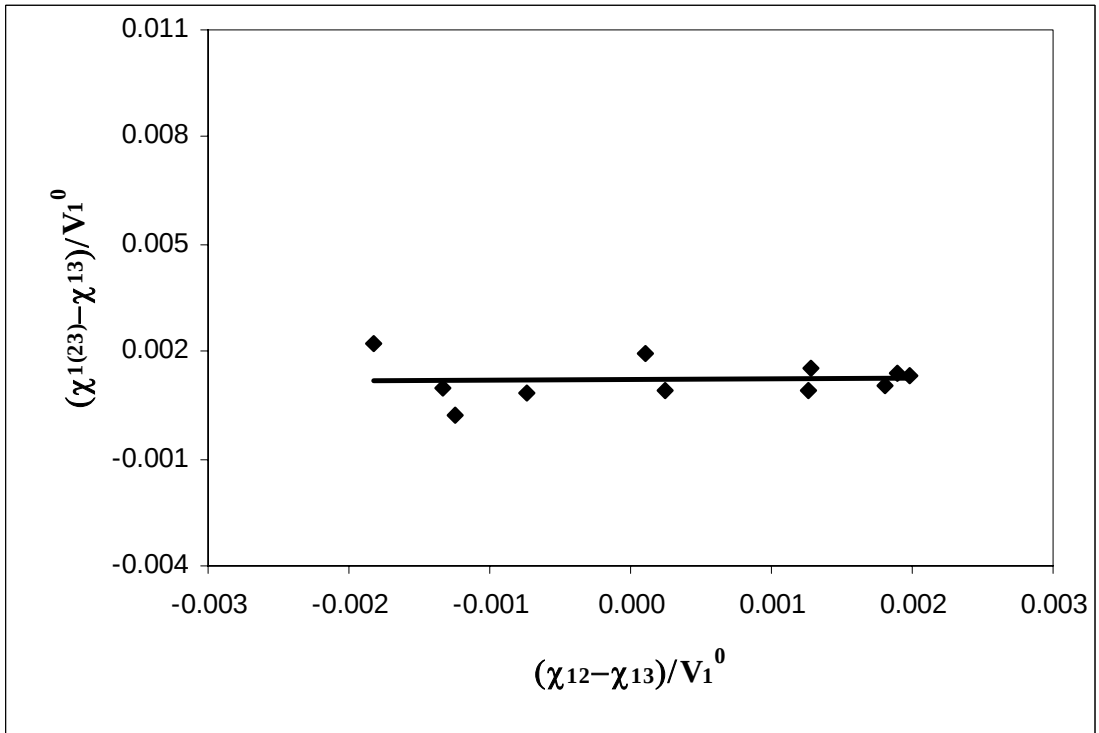
Şekil 6. 13 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



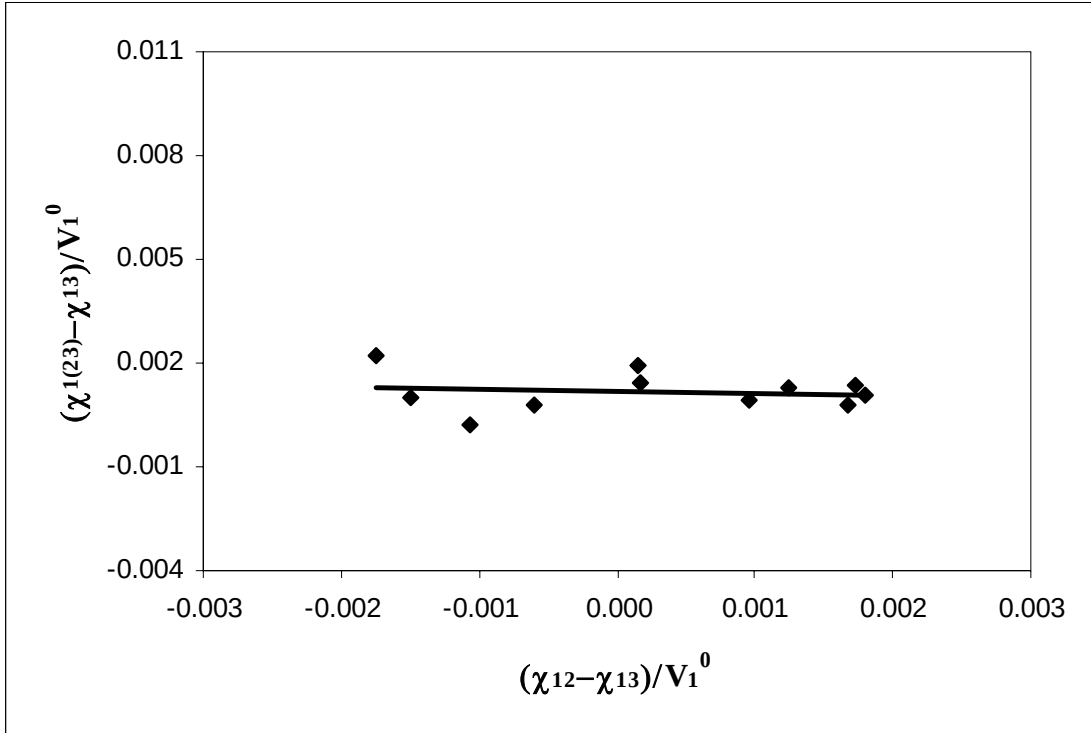
Şekil 6. 14 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



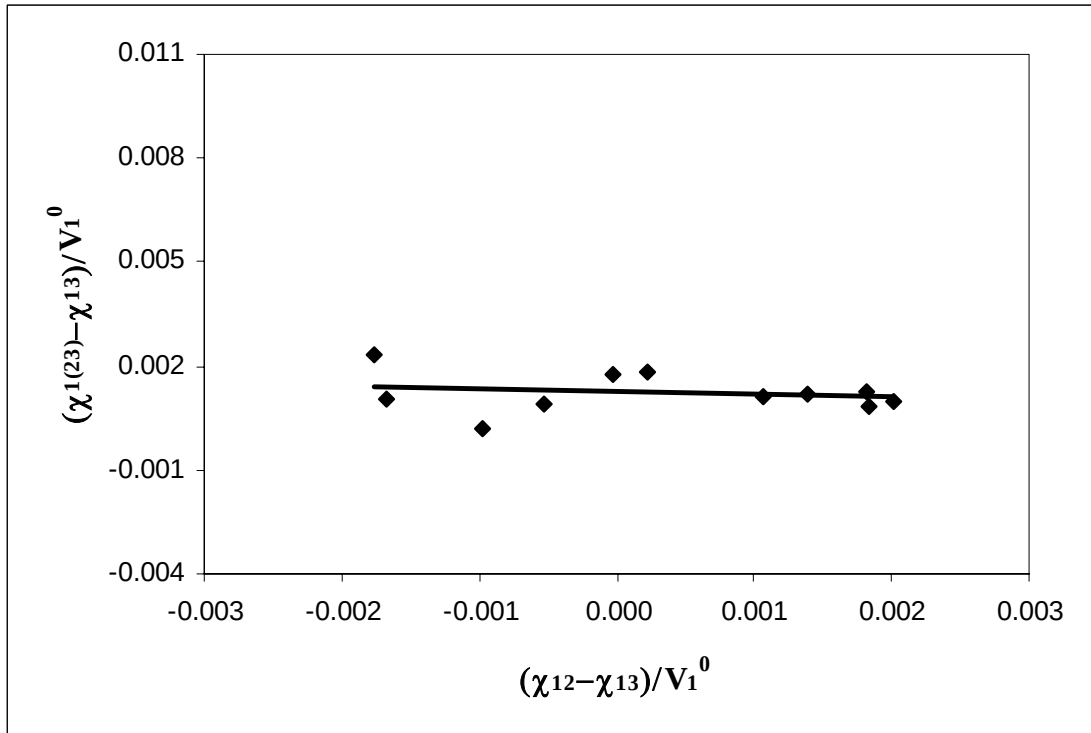
Şekil 6. 15 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



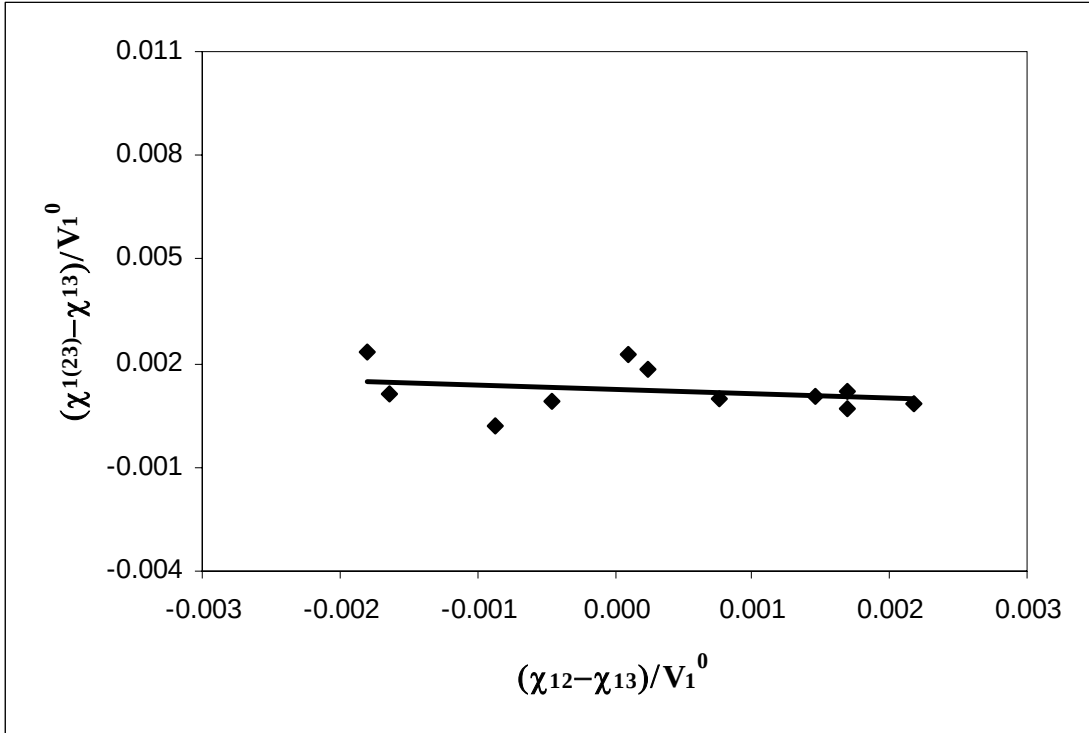
Şekil 6. 16 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



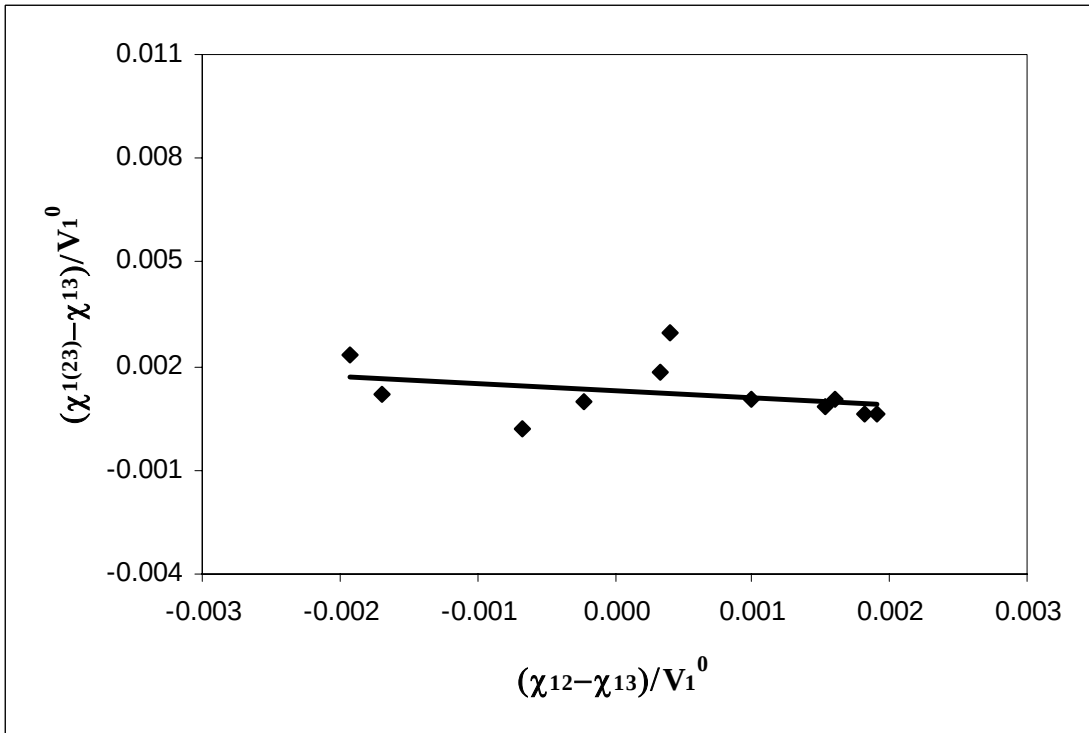
Şekil 6. 17 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



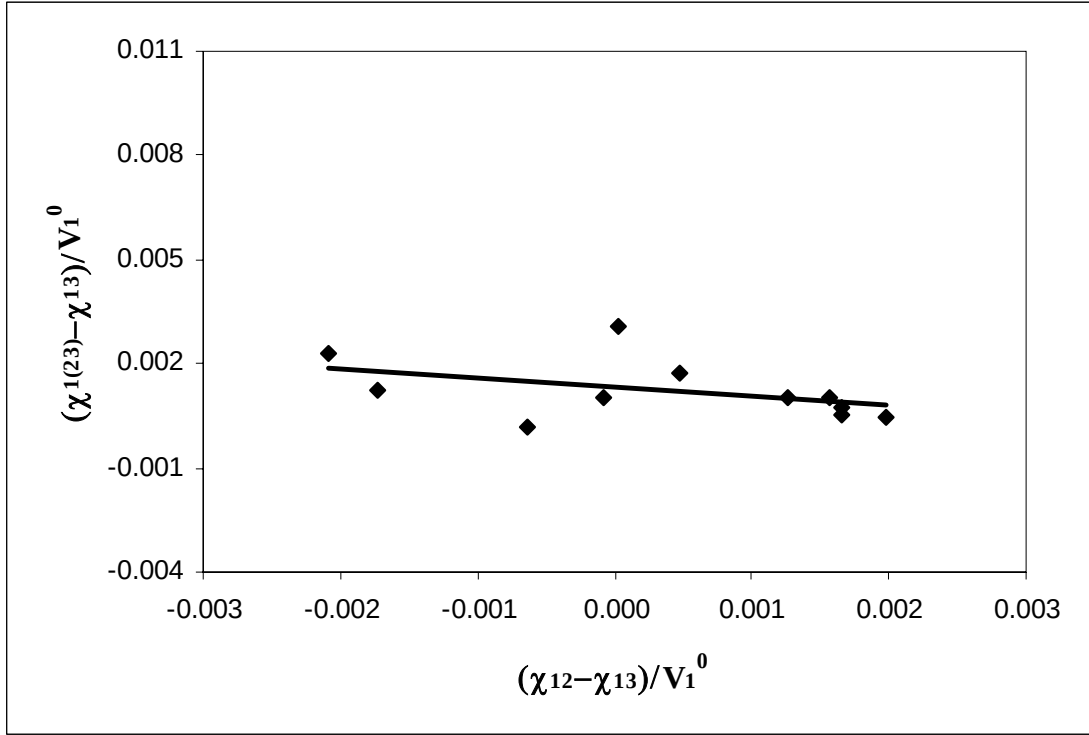
Şekil 6. 18 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



Şekil 6. 19 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



Şekil 6. 20 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)

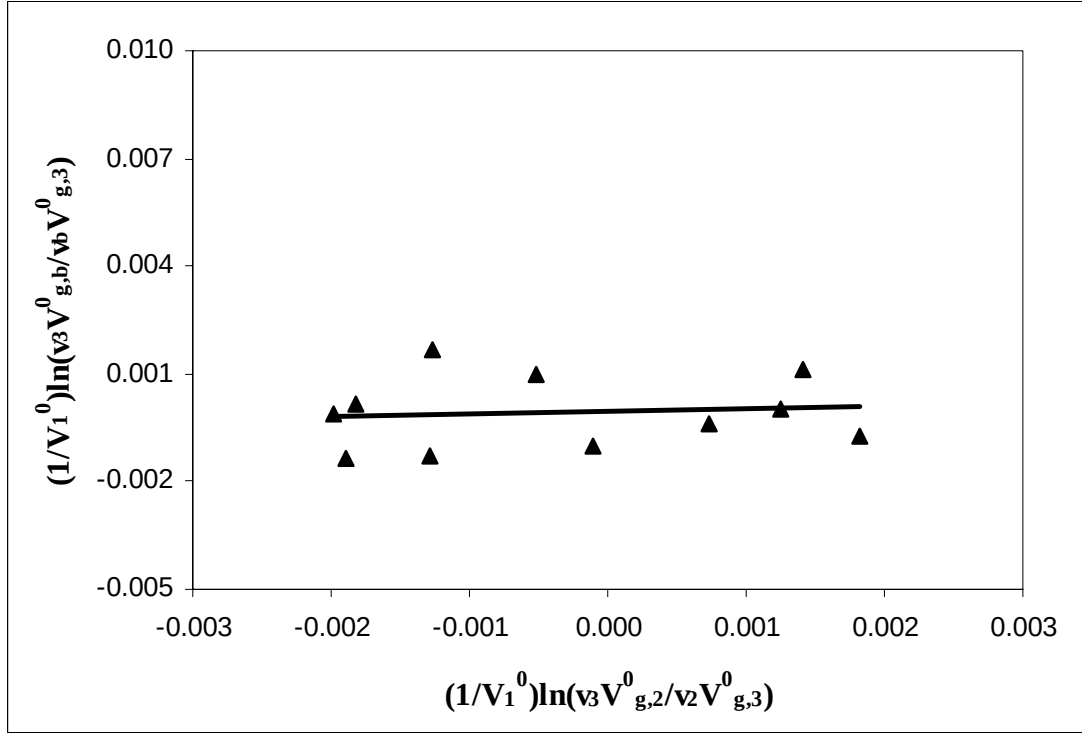


Şekil 6. 21 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.53)'den χ_{23}^D değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)

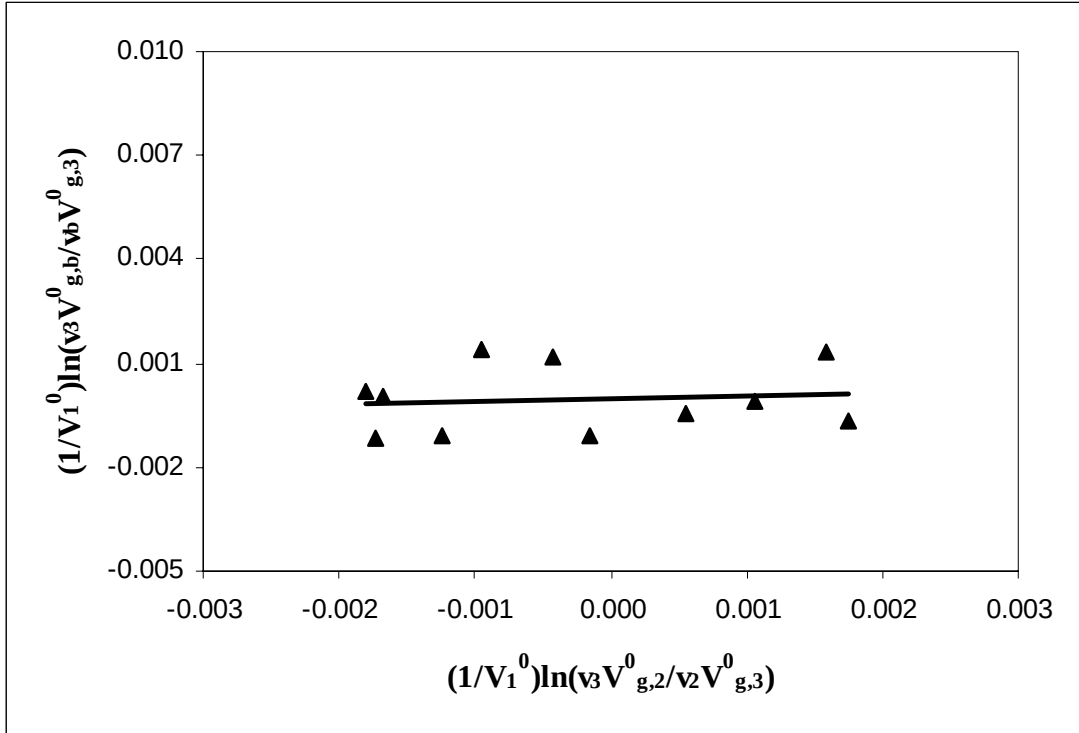
Al-Saigh ve Munk [14], Eşitlik (3.54) kullanarak çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, (χ_{23}^M) 'yi bulmuşlardır. Bunun için Eşitlik (3.54)'deki sisteme ait

$$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,b}^0}{v_b V_{g,3}^0} \right) \right] \text{ ile } \left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{v_3 V_{g,2}^0}{v_3 V_{g,3}^0} \right) \right] \text{ değerleri arasında her bir sıcaklıkta}$$

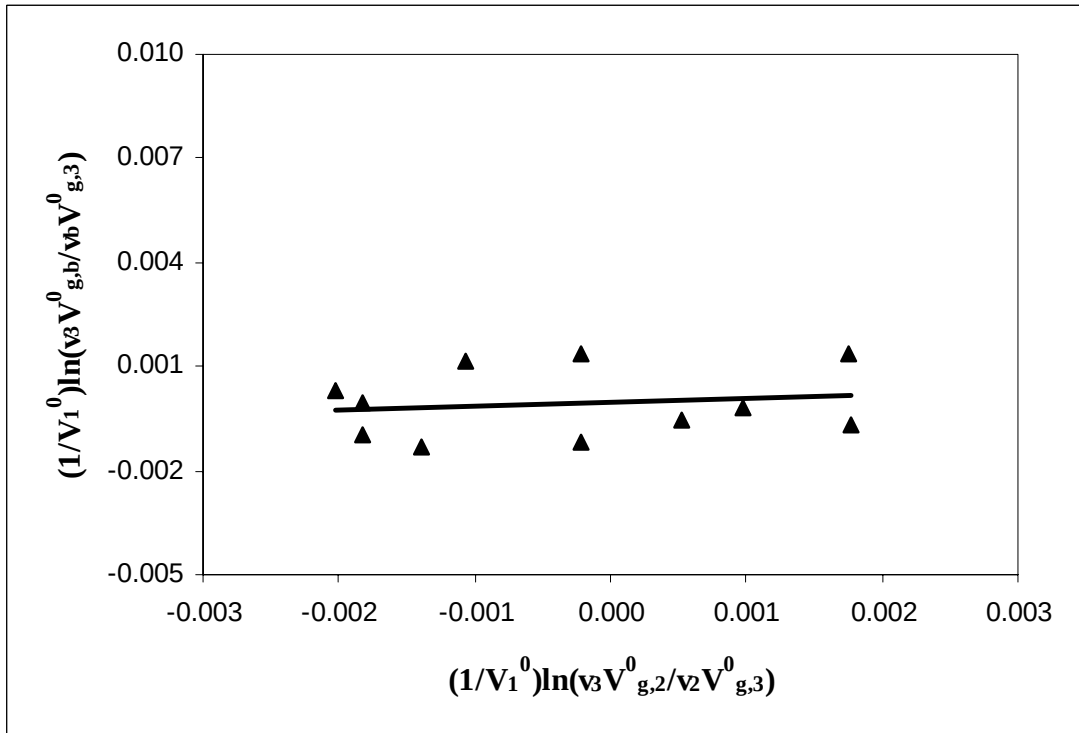
çalışılan çözücülerle, çizilen doğrunun kesim noktasından bulunabilir. İlgili grafikler Şekil 6.22-39'da verilmiştir.



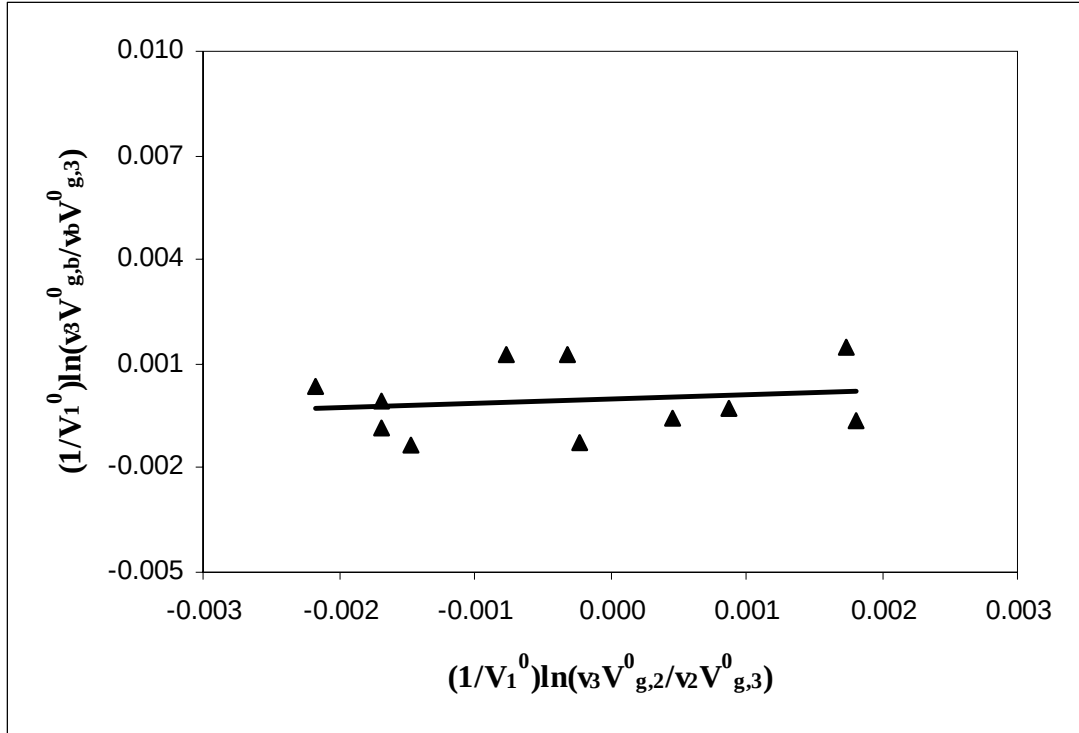
Şekil 6. 22 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



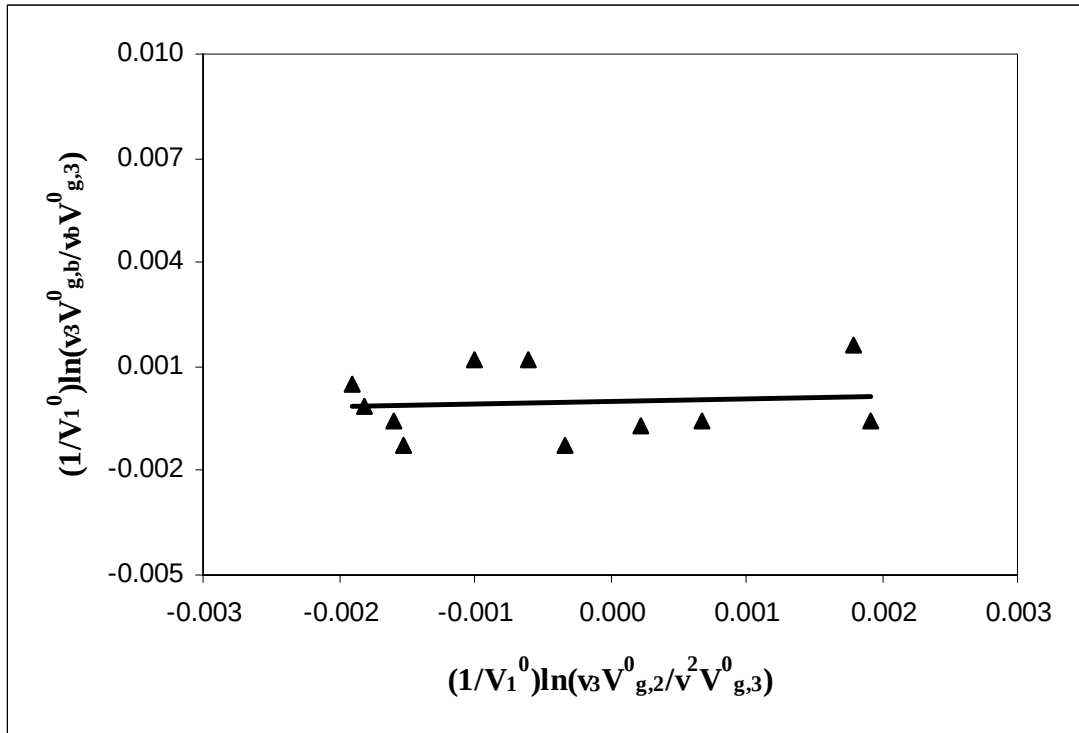
Şekil 6. 23 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



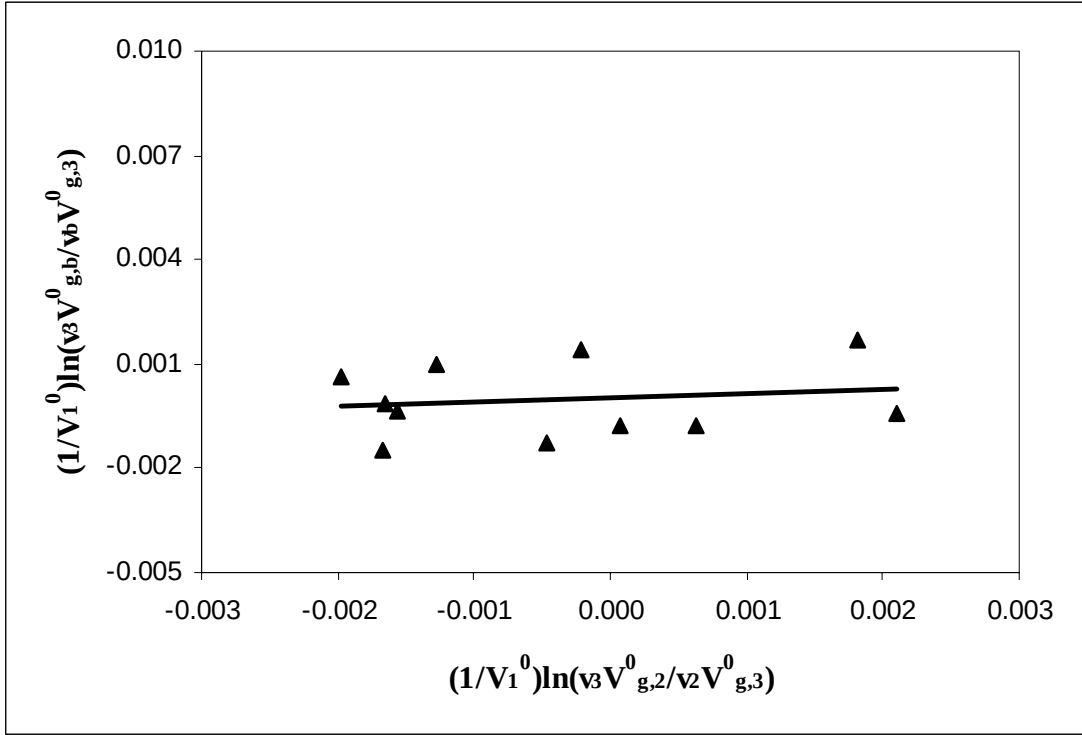
Şekil 6. 24 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



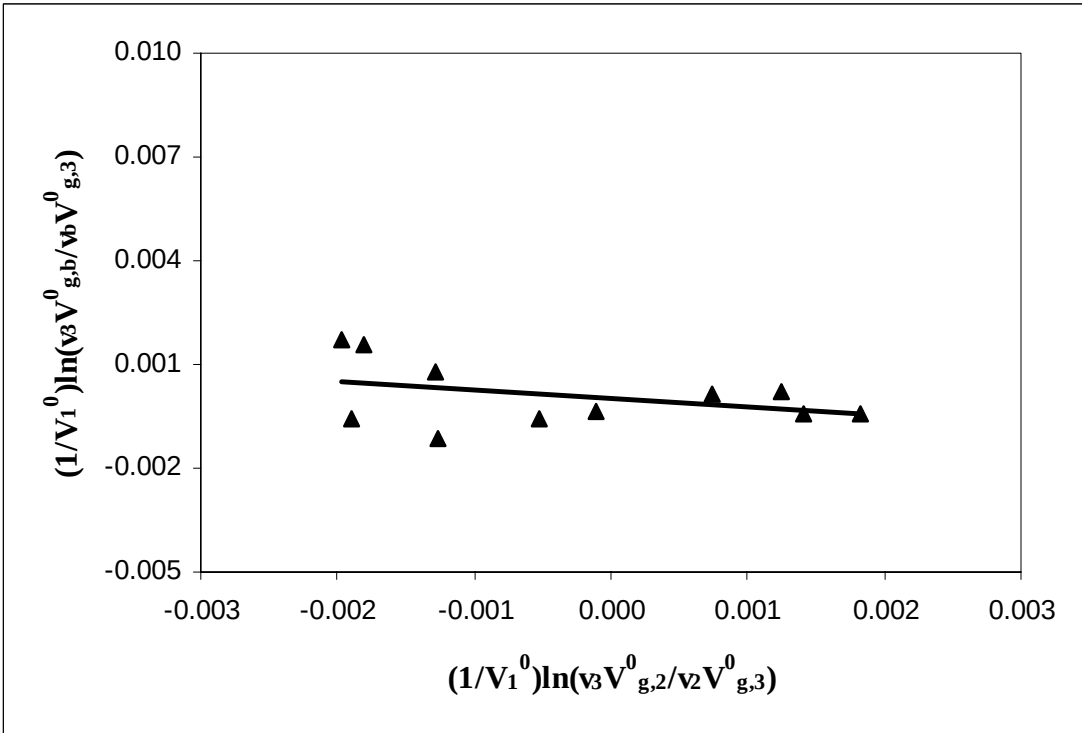
Şekil 6. 25 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



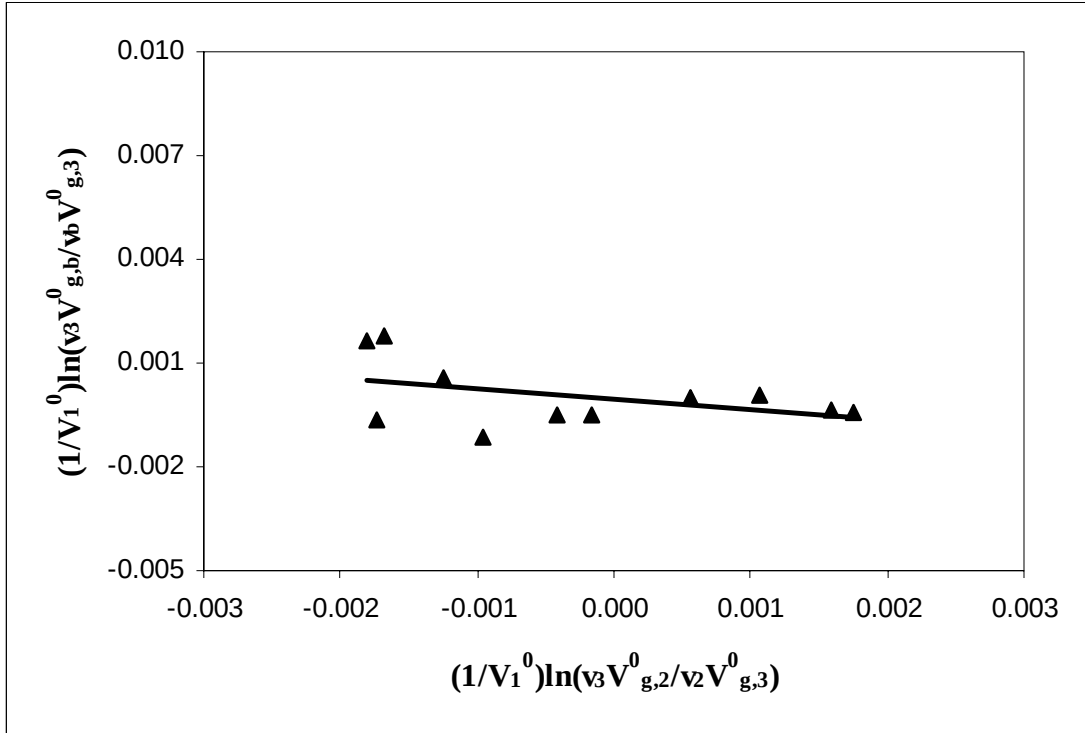
Şekil 6. 26 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



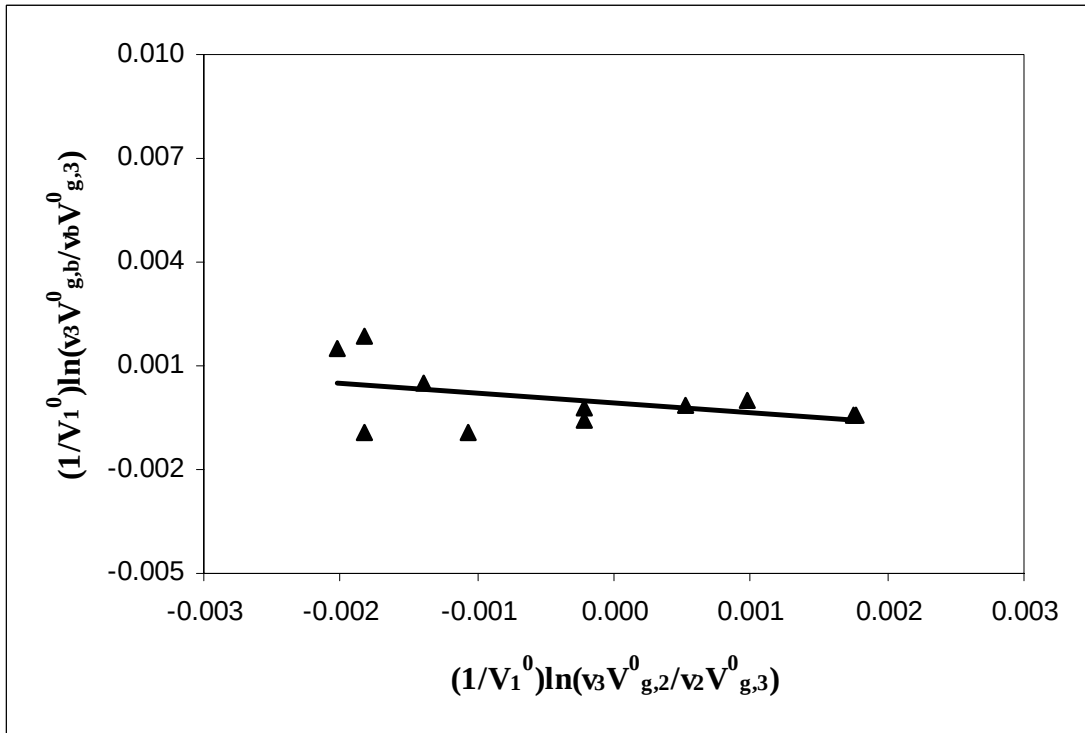
Şekil 6. 27 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



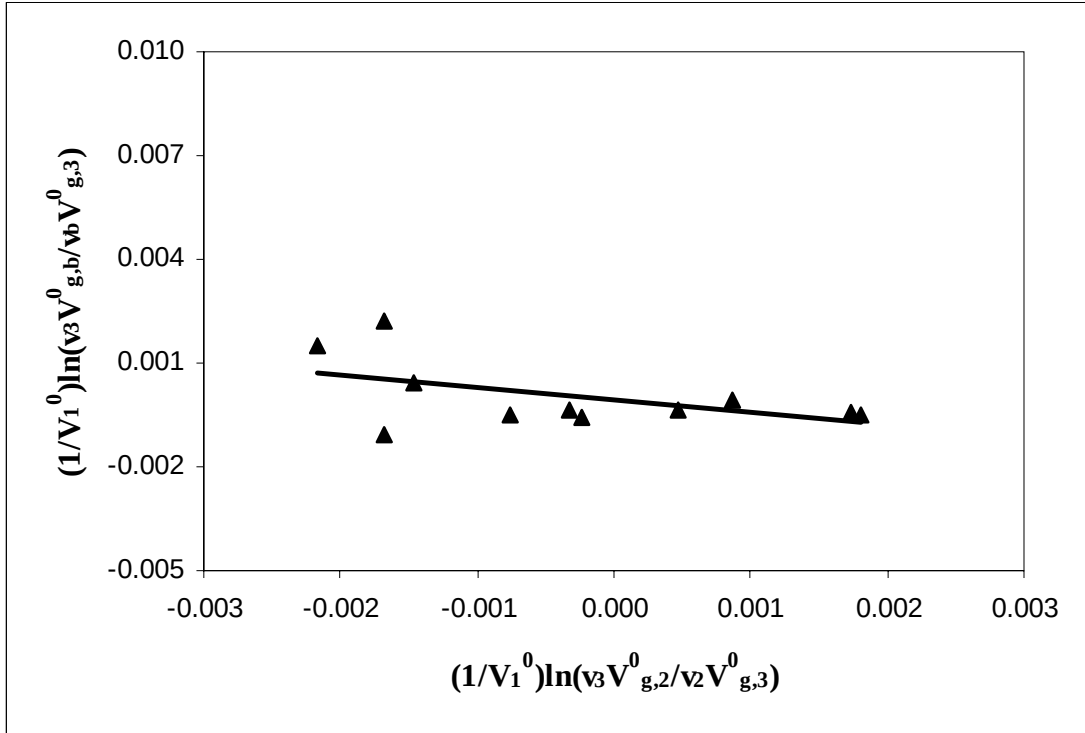
Şekil 6. 28 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



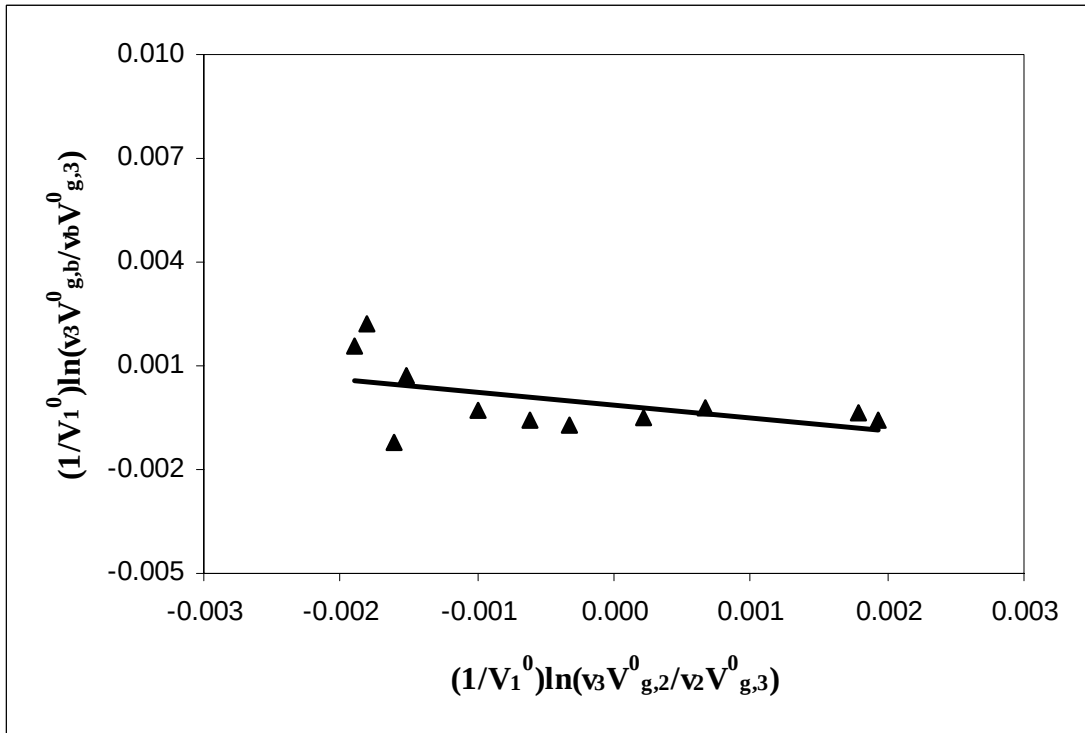
Şekil 6. 29 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



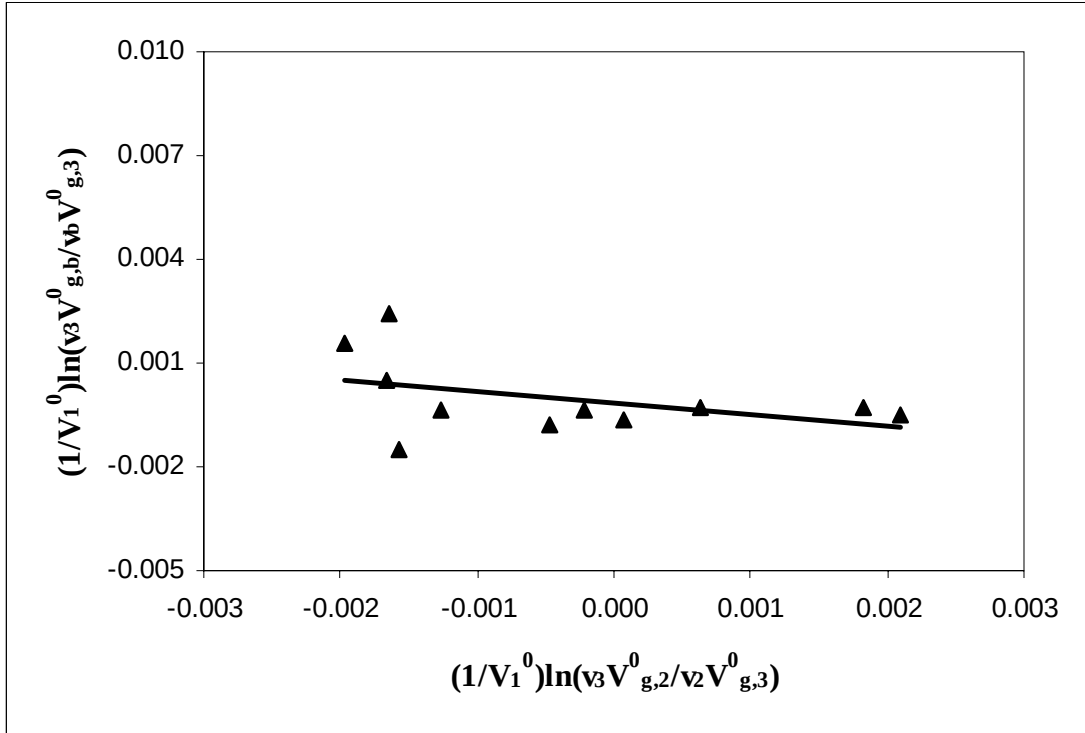
Şekil 6. 30 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



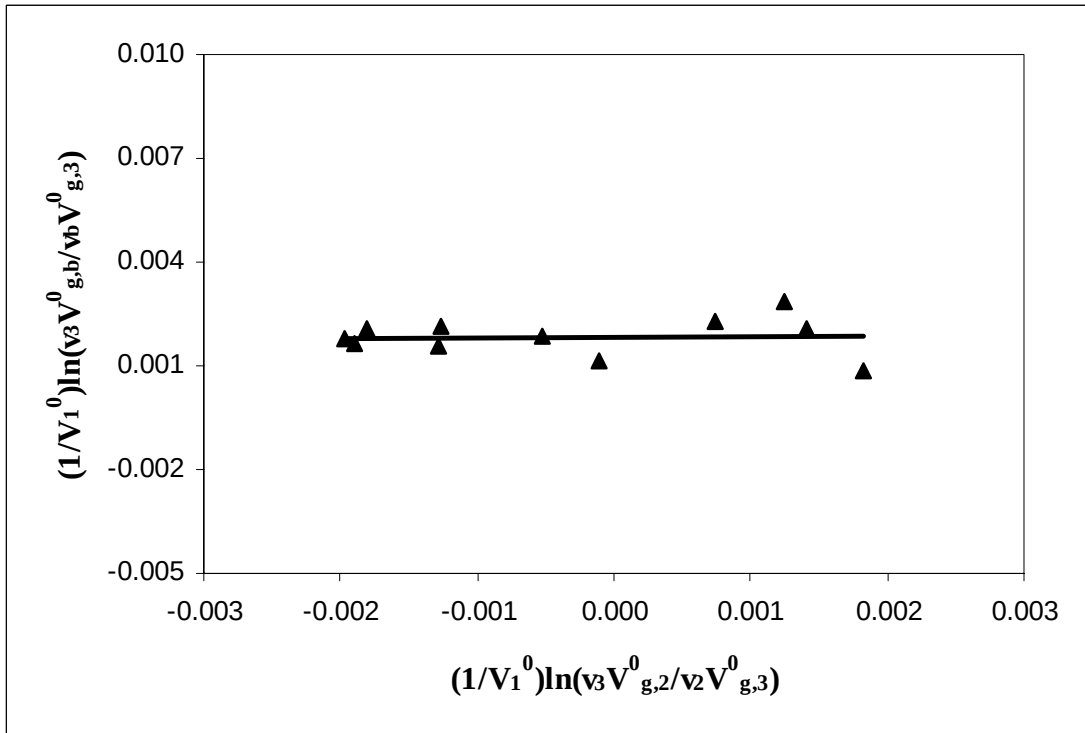
Şekil 6. 31 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



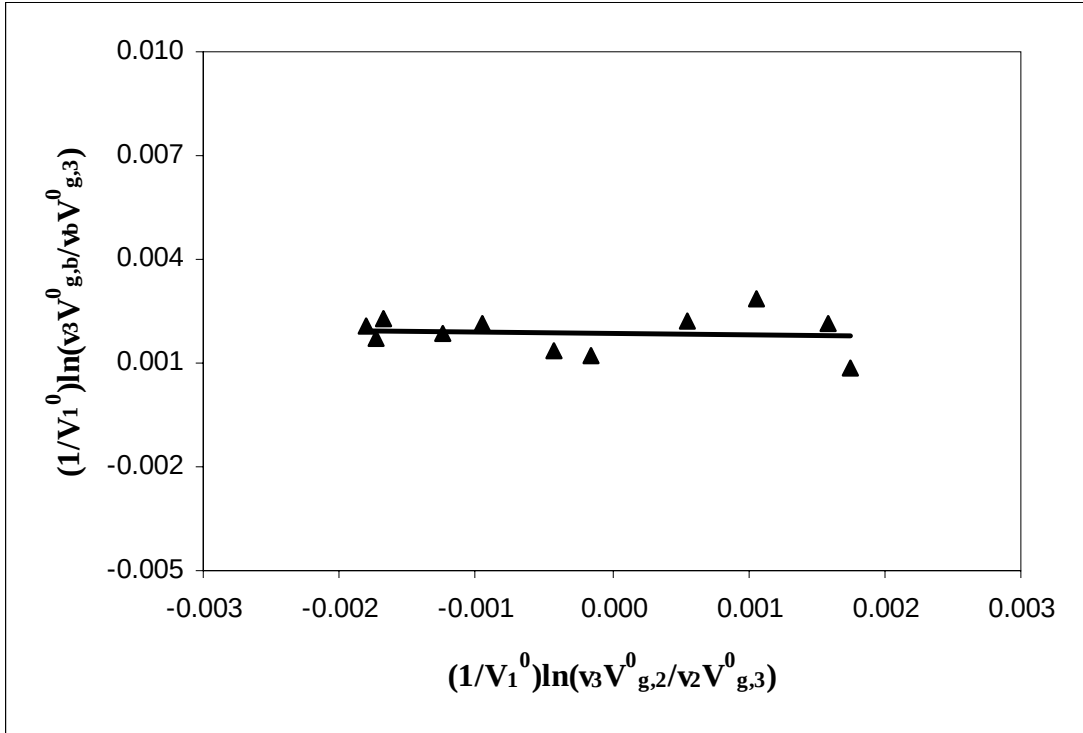
Şekil 6. 32 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



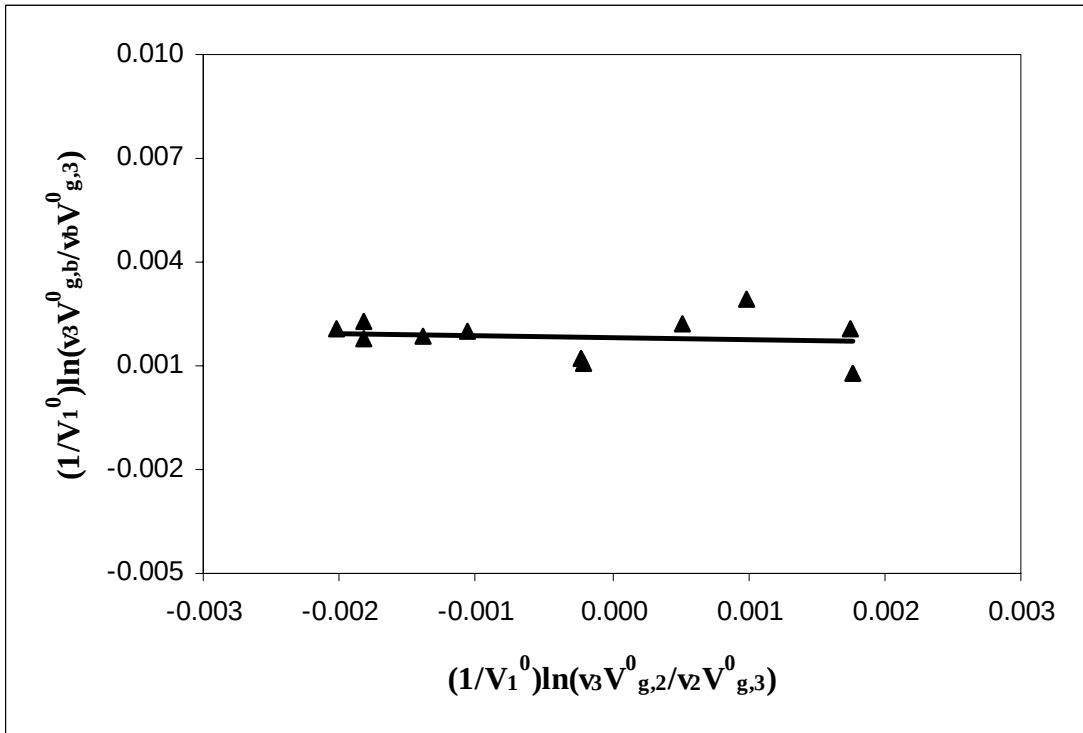
Şekil 6. 33 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



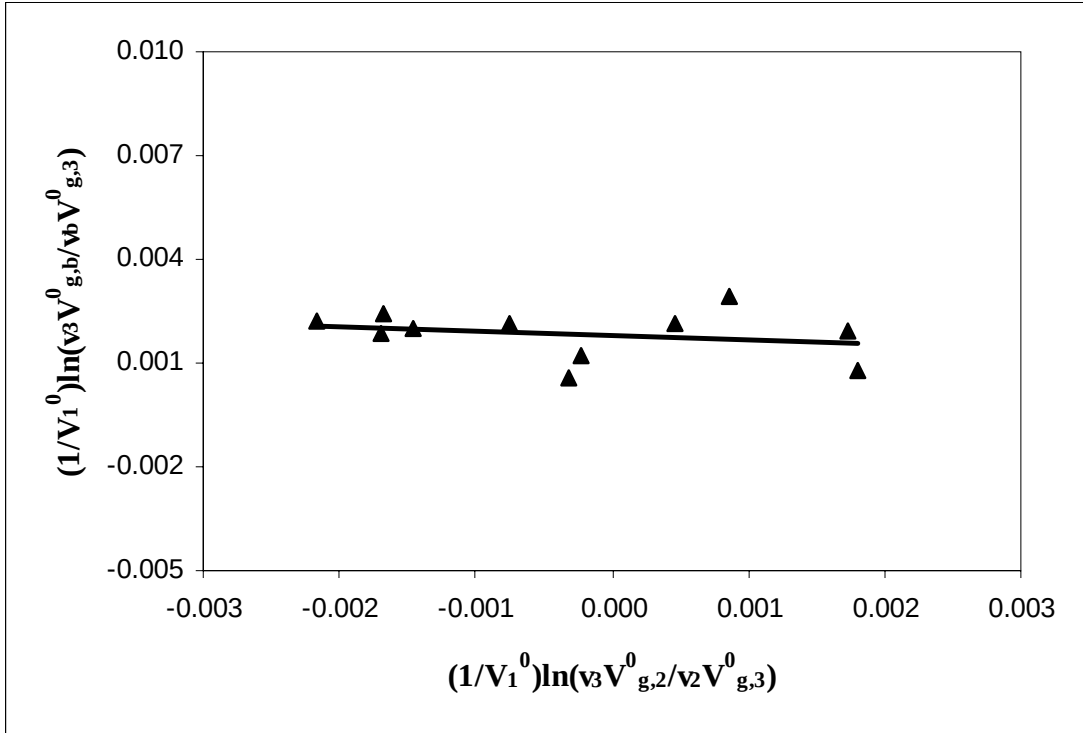
Şekil 6. 34 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



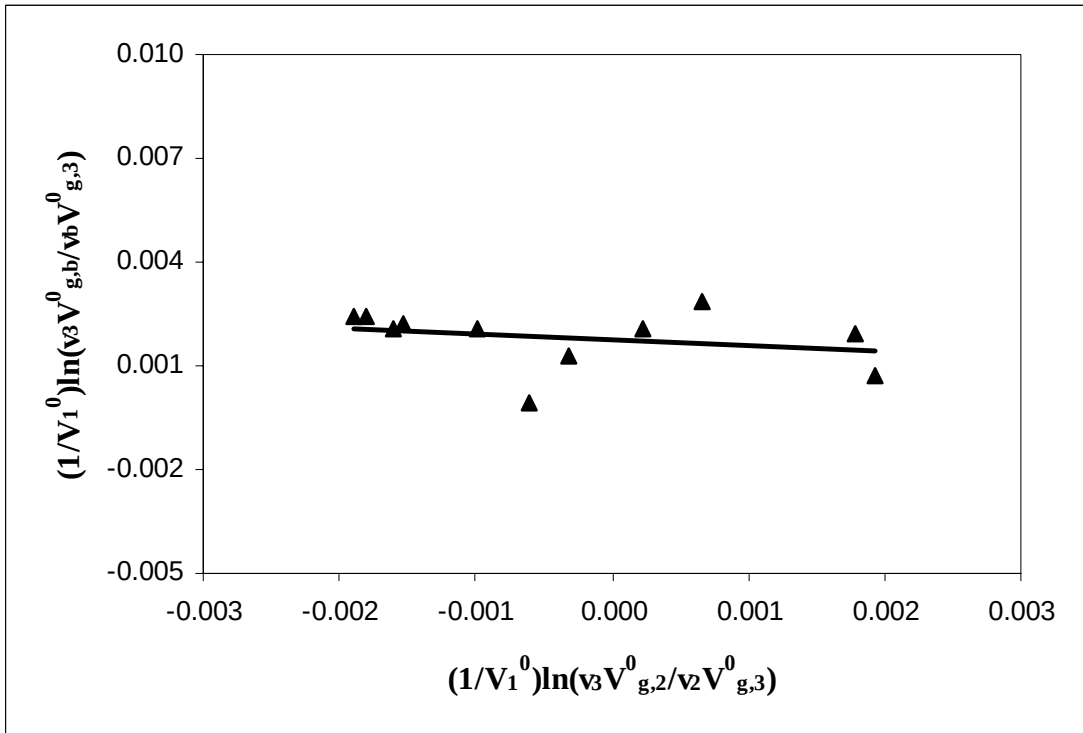
Şekil 6. 35 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



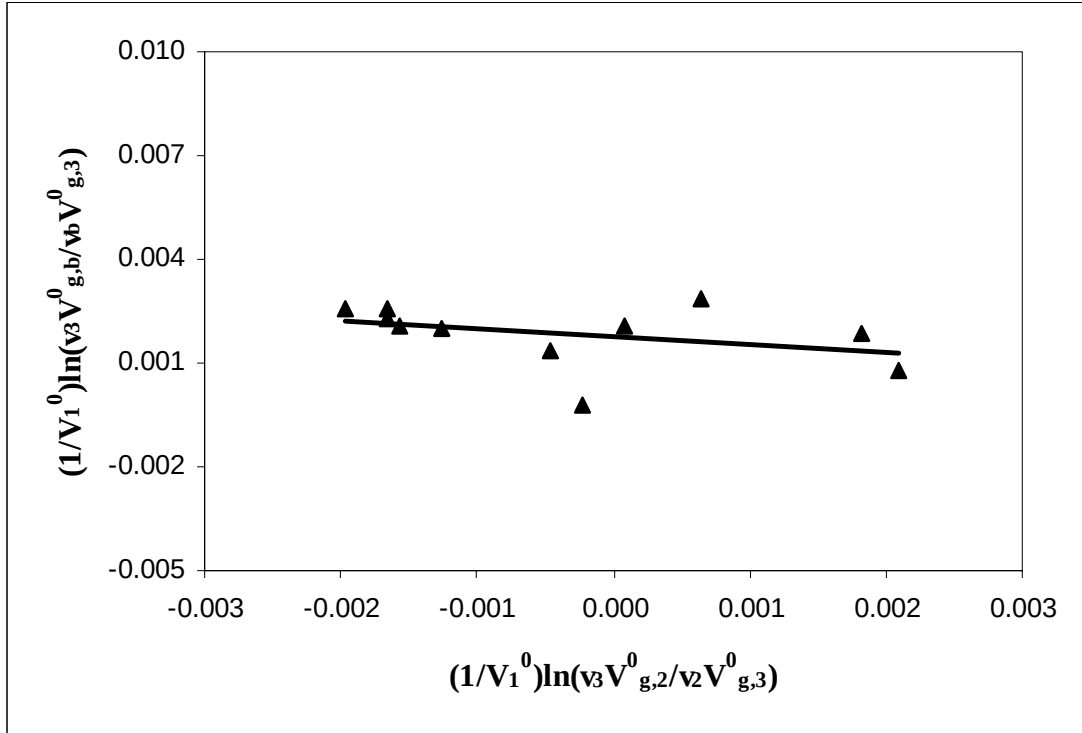
Şekil 6. 36 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



Şekil 6. 37 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)

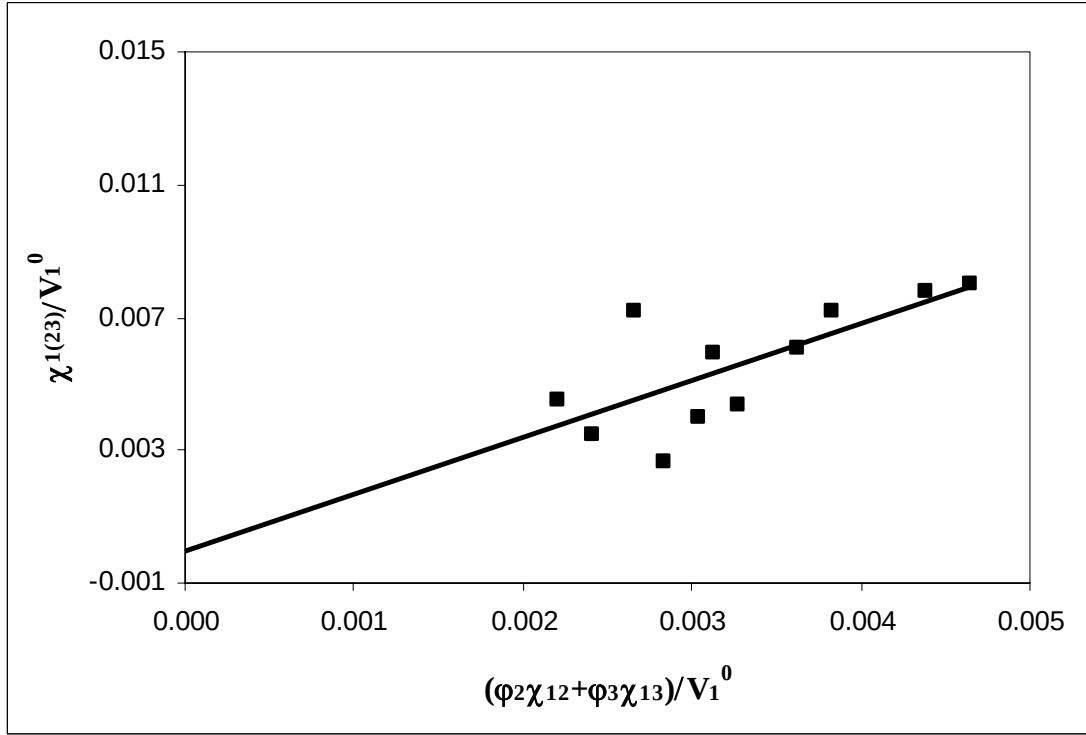


Şekil 6. 38 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)

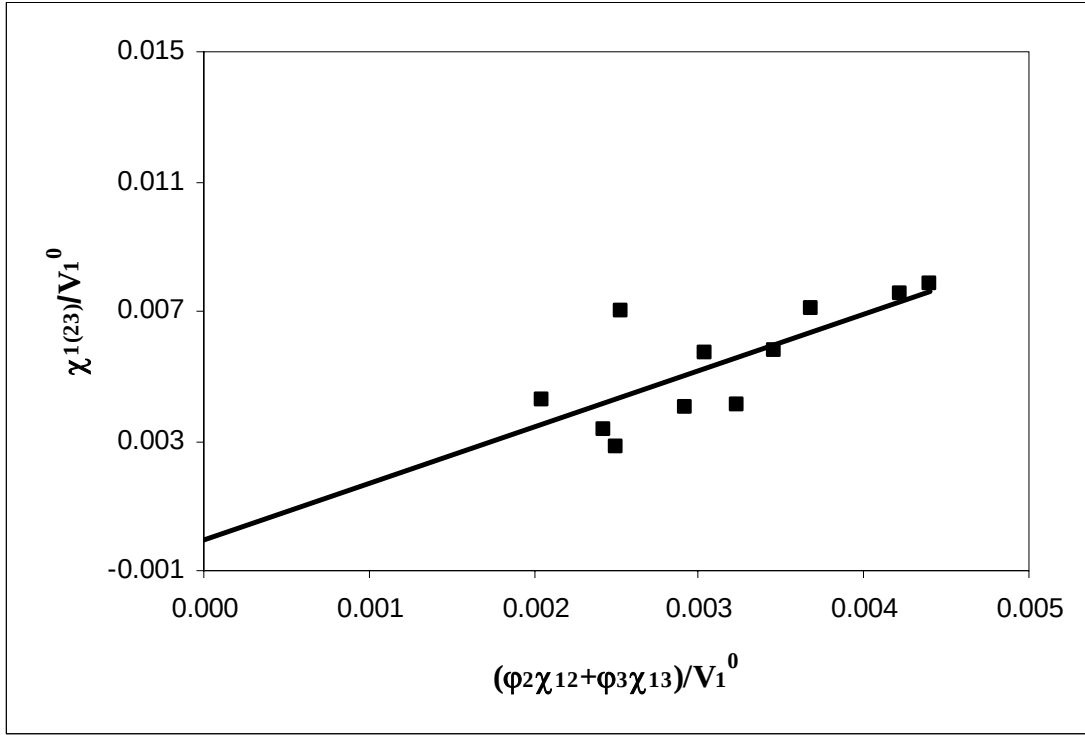


Şekil 6. 39 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.54)'den χ_{23}^M değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)

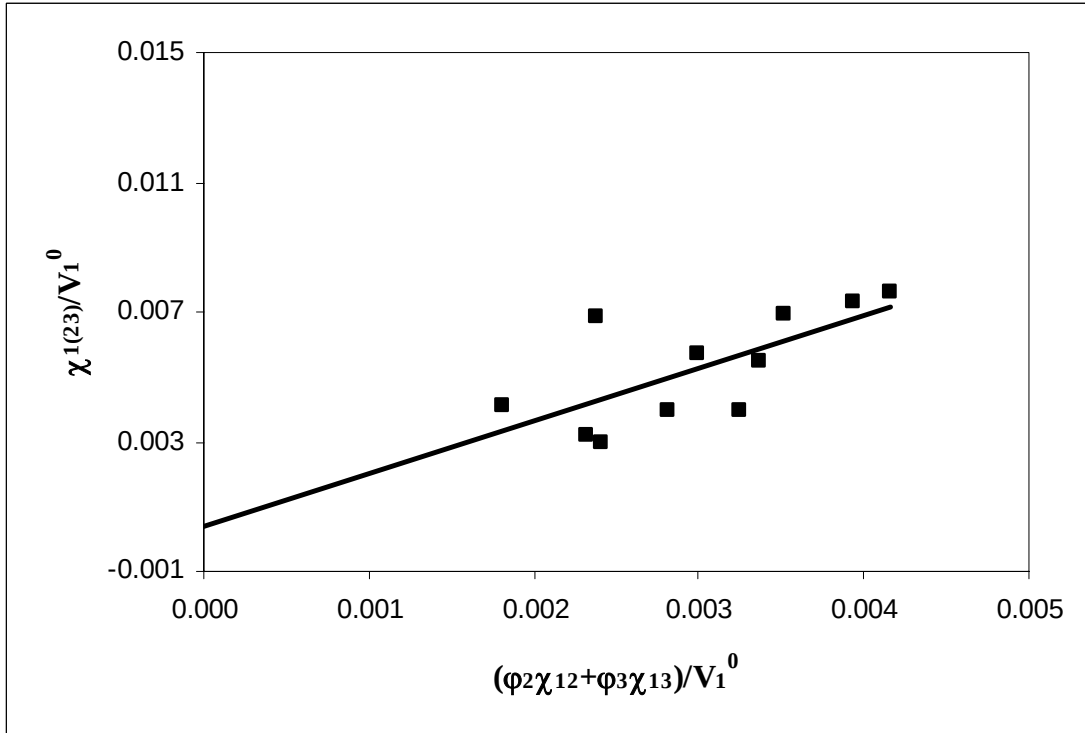
Huang [17] Eşitlik (3.55) kullanarak çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, (χ_{23}^H) 'yi bulmuşlardır. Bunun için Eşitlik (3.55)'deki sisteme ait $(\chi_{1(23)}^\infty)/V_1^0$ ile $\left[\frac{\phi_2 \chi_{12}^\infty + \phi_3 \chi_{13}^\infty}{V_1^0} \right]$ değerleri arasında her bir sıcaklıkta çalışılan çözücülerle, çizilen doğrunun kesim noktasından bulunabilir. İlgili grafikler Şekil 6.40-57'de verilmiştir.



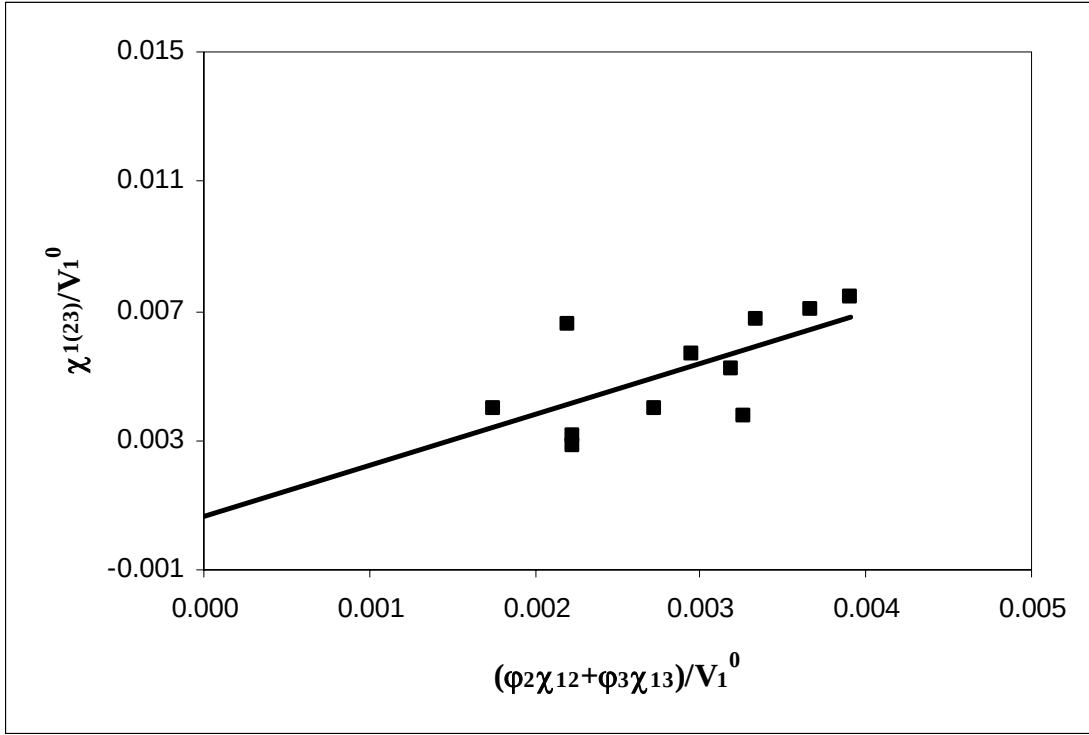
Şekil 6. 40 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



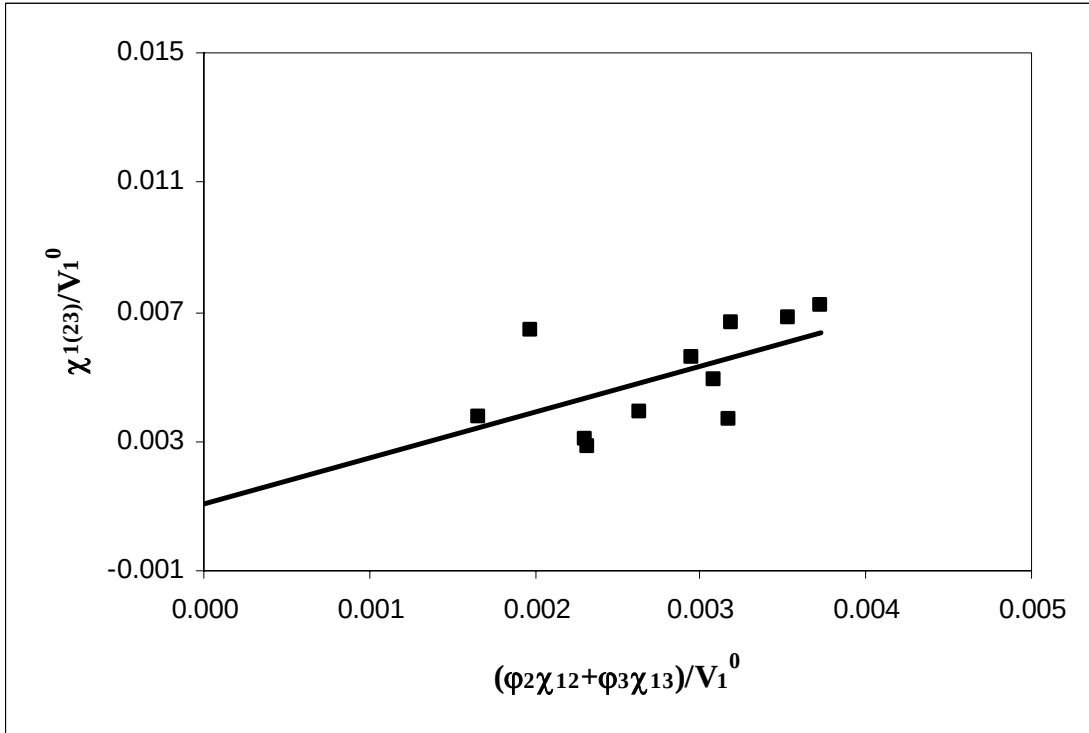
Şekil 6. 41 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



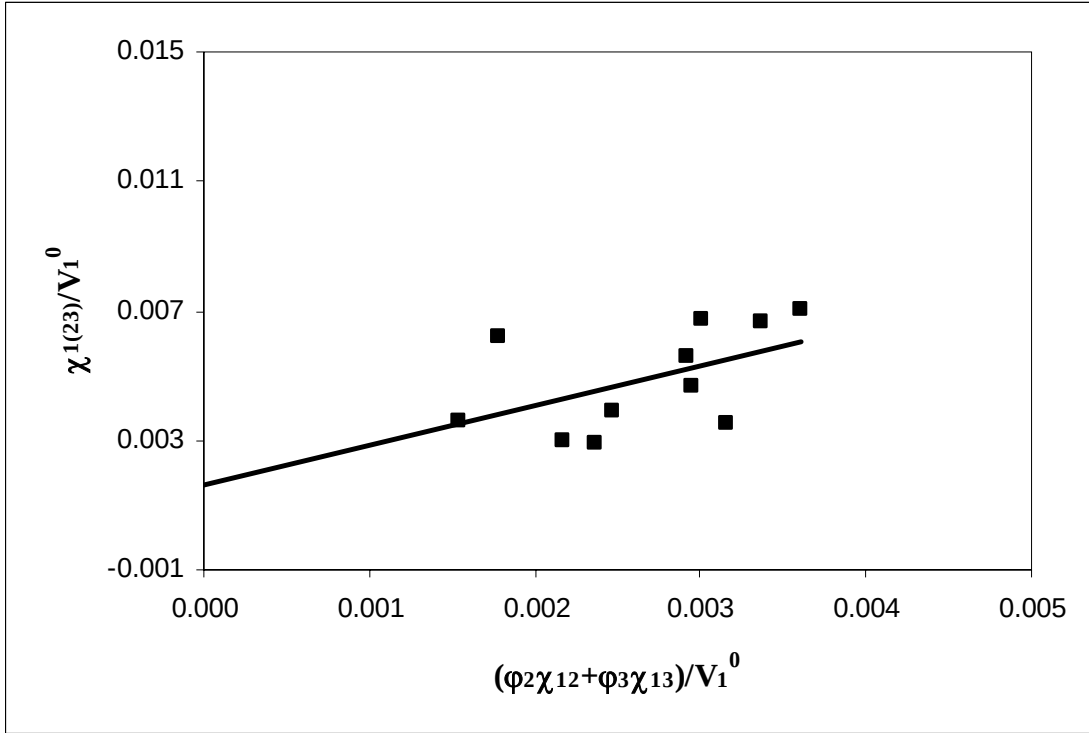
Şekil 6. 42 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



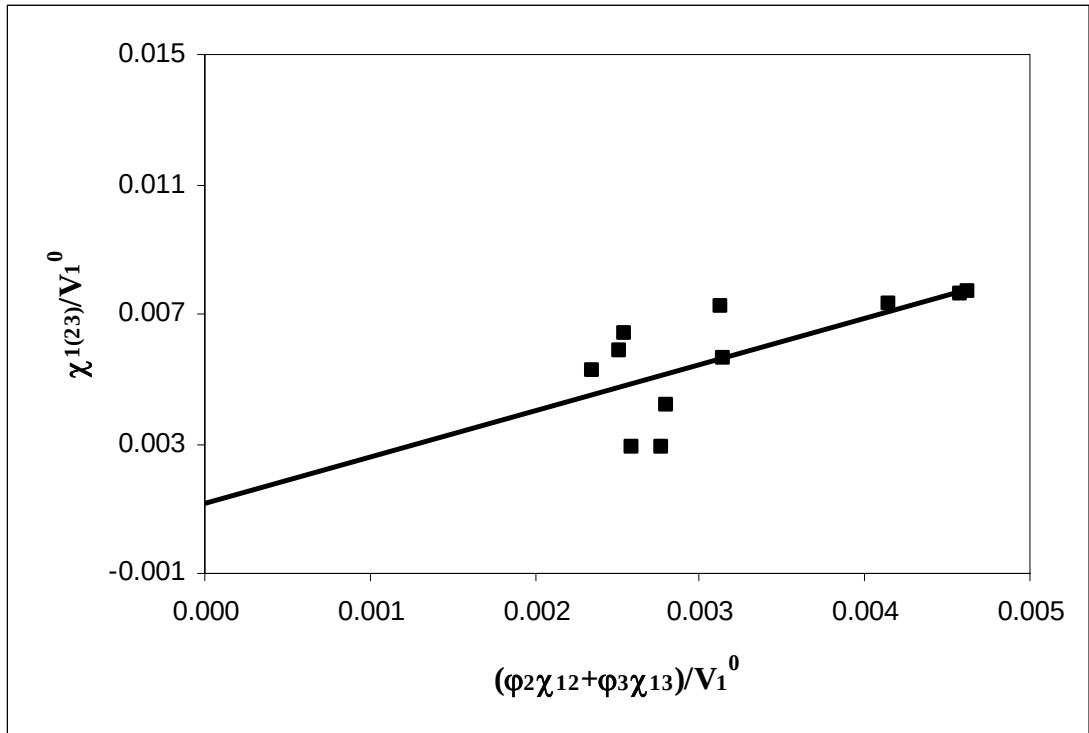
Şekil 6. 43 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



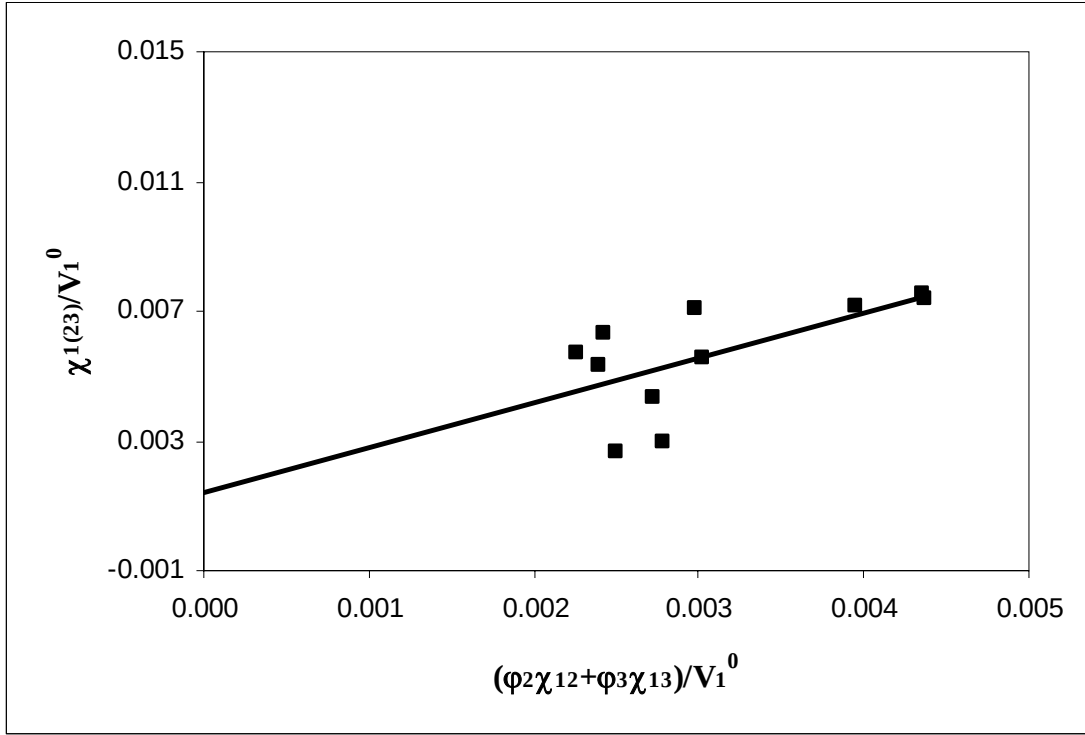
Şekil 6. 44 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



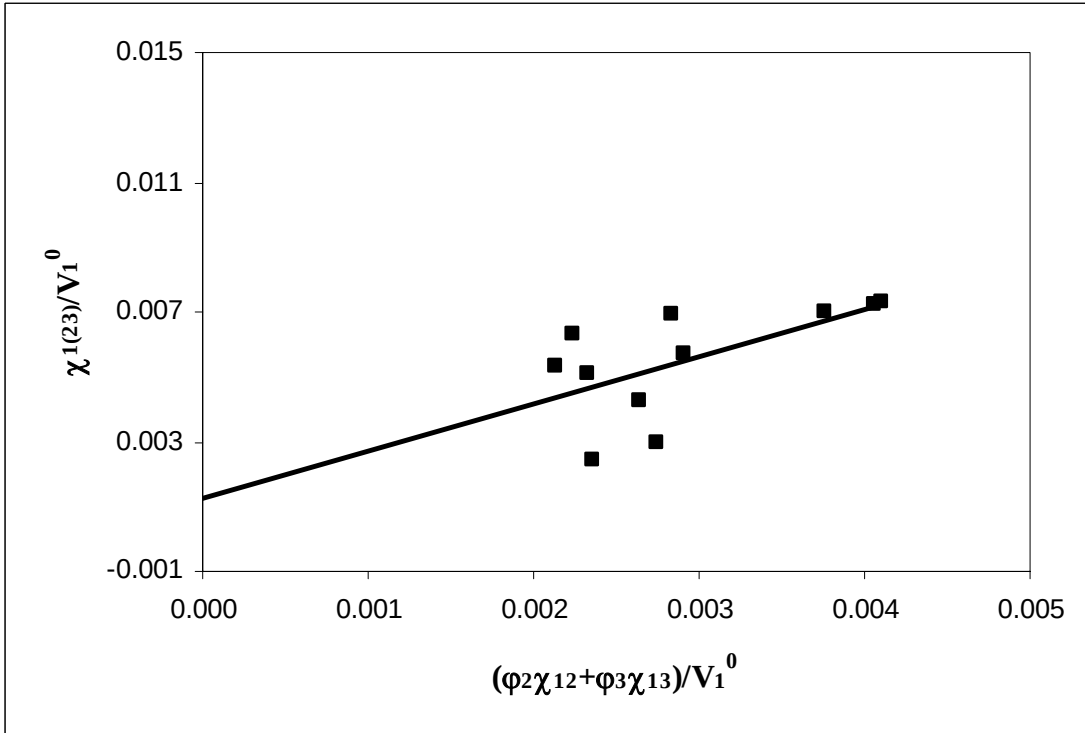
Şekil 6. 45 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



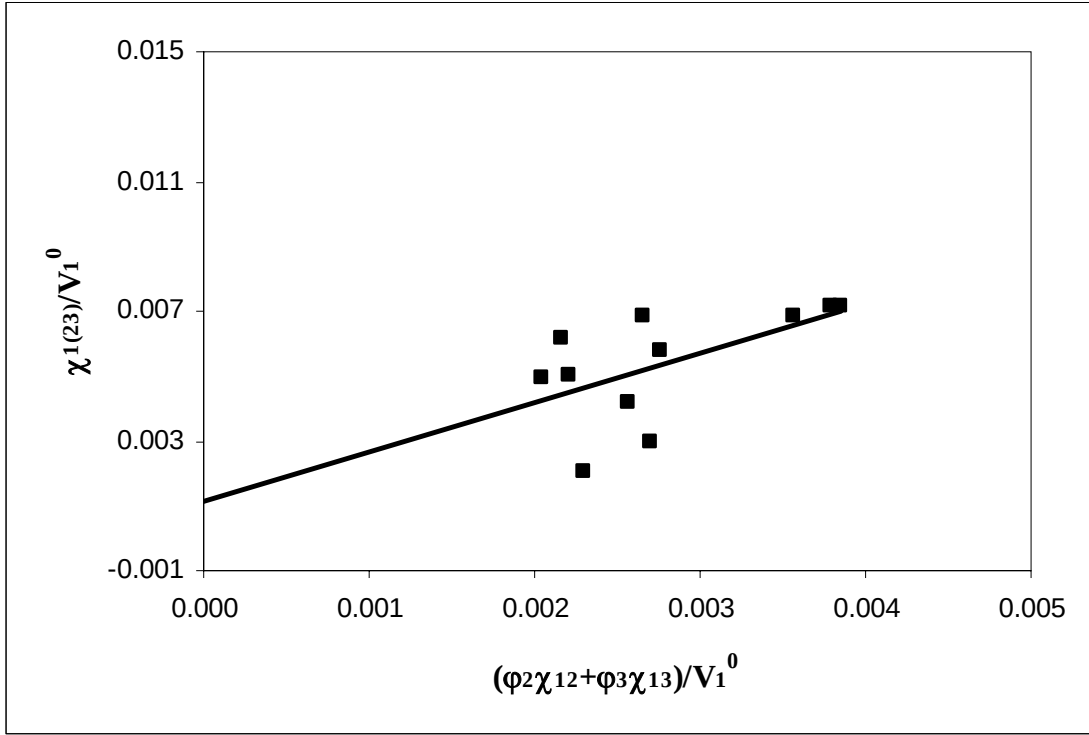
Şekil 6. 46 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



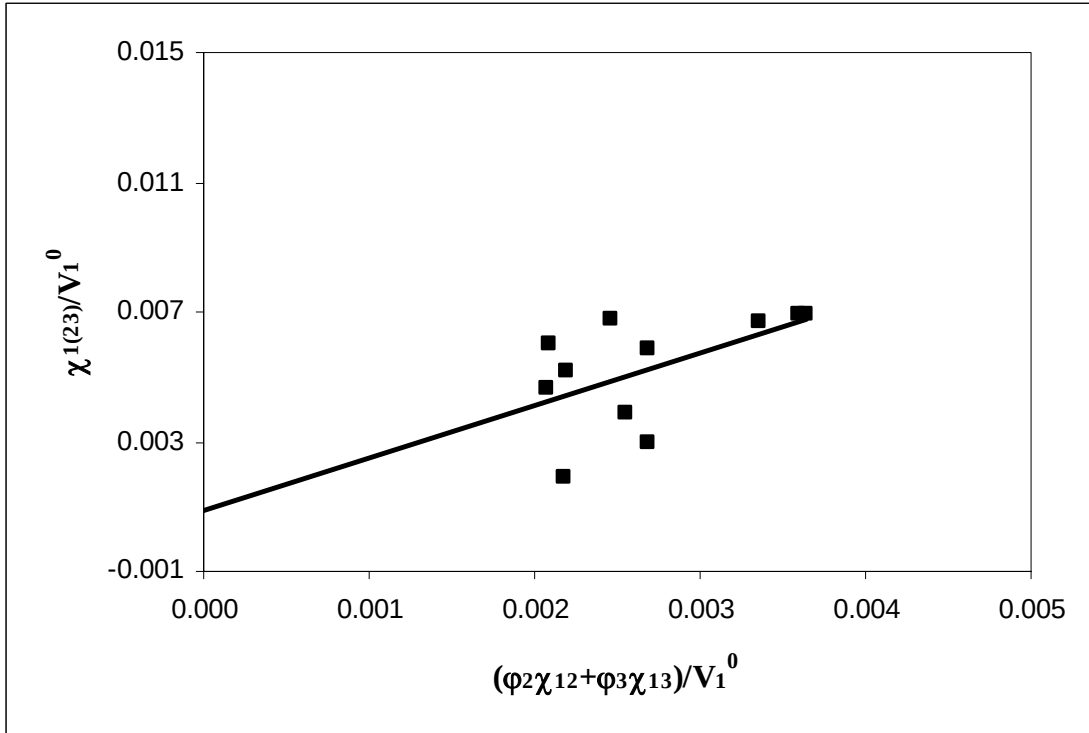
Şekil 6. 47 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



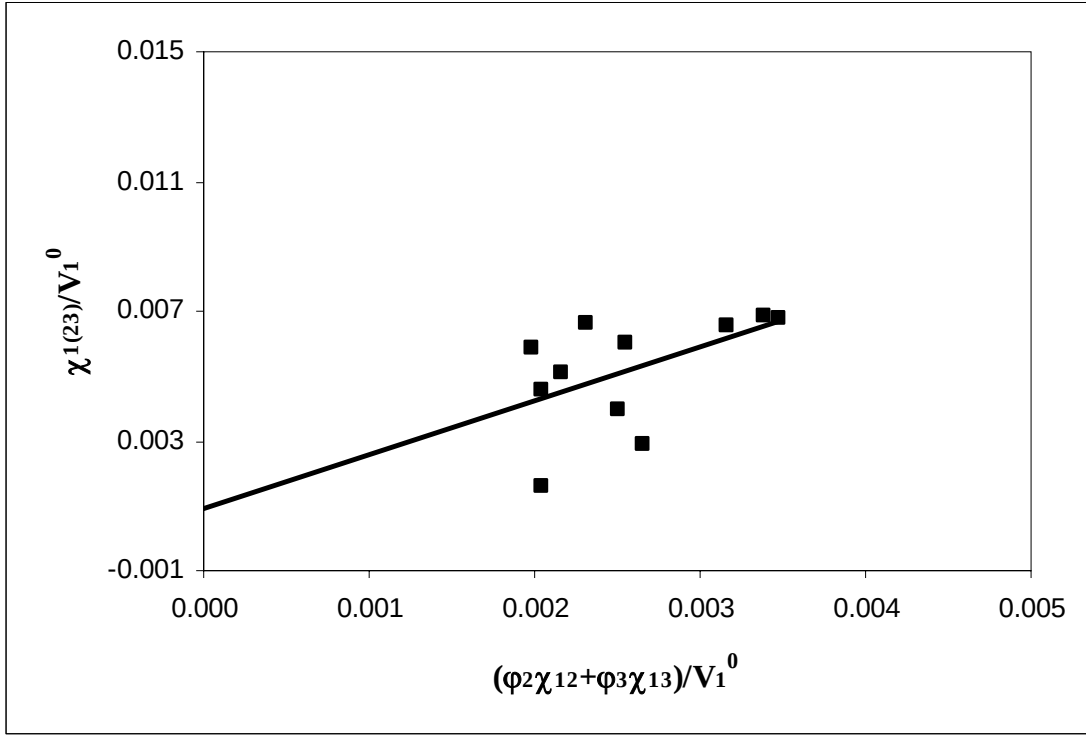
Şekil 6. 48 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



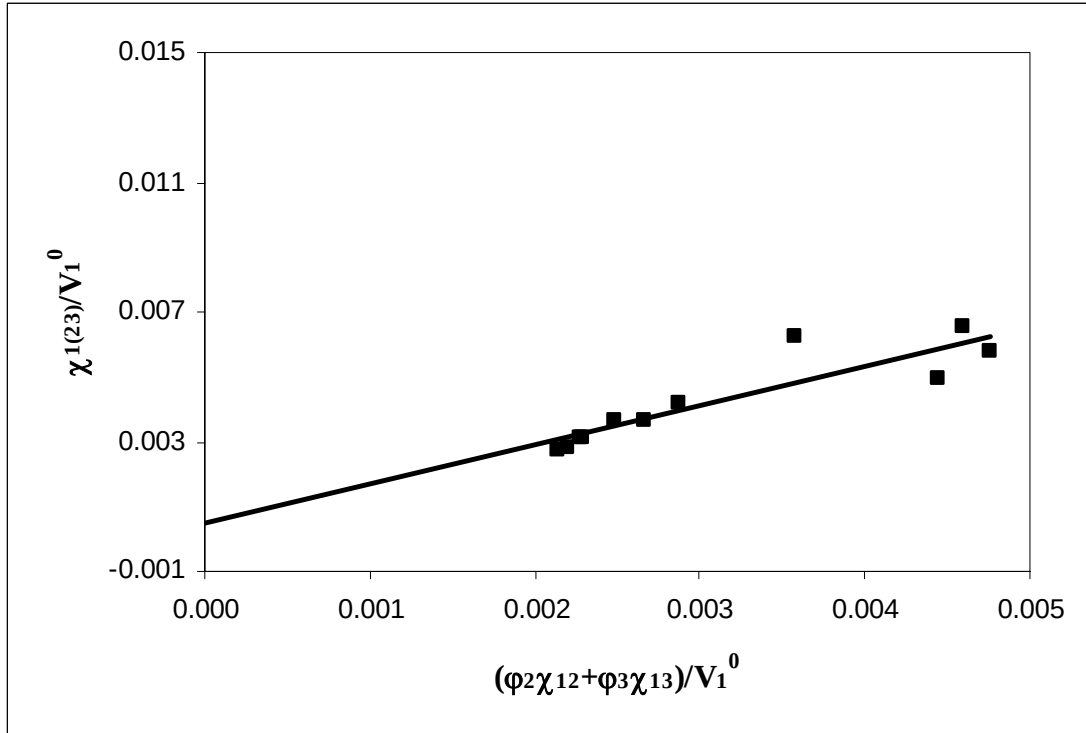
Şekil 6. 49 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



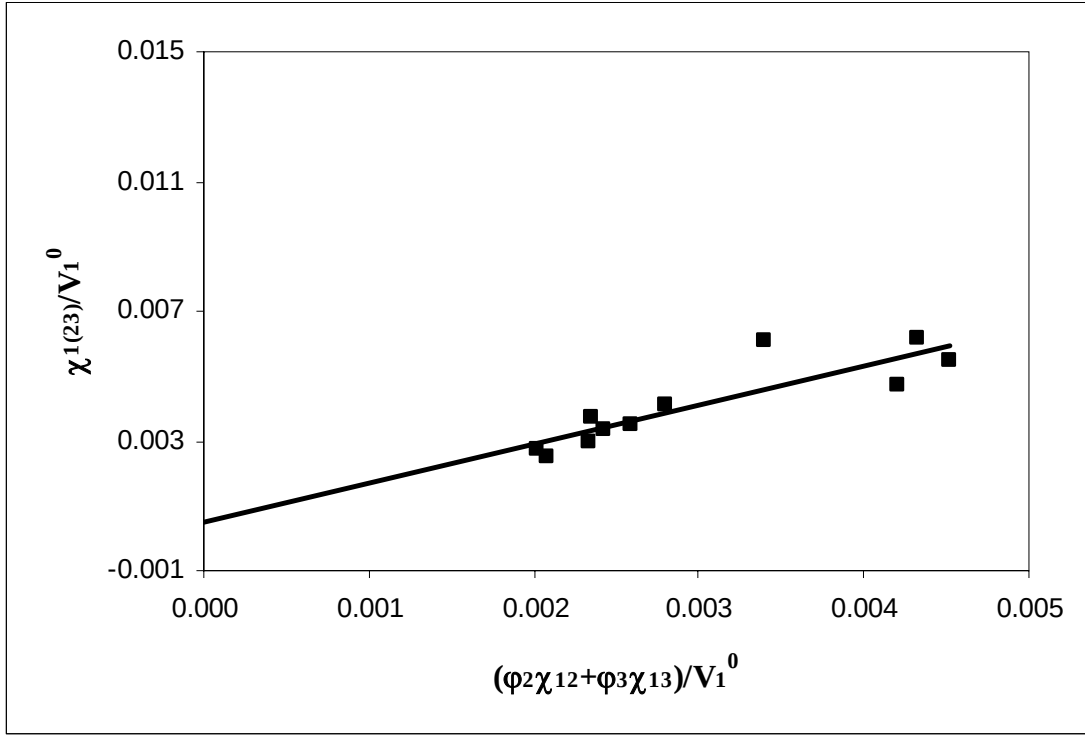
Şekil 6. 50 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



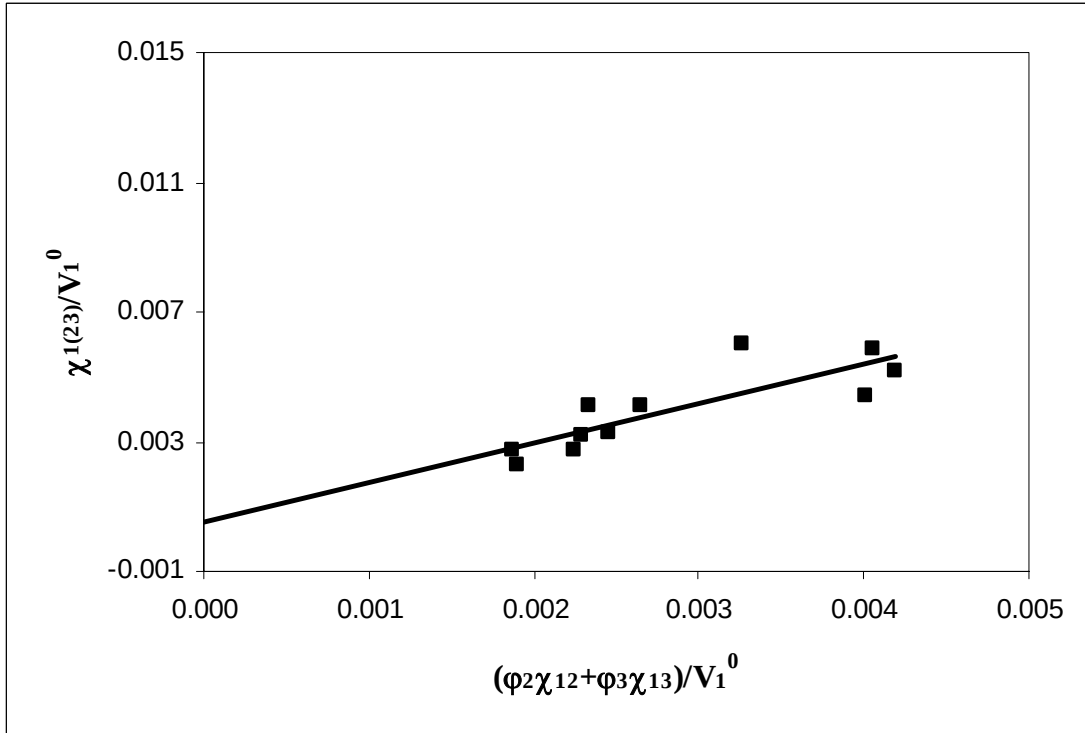
Şekil 6. 51 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



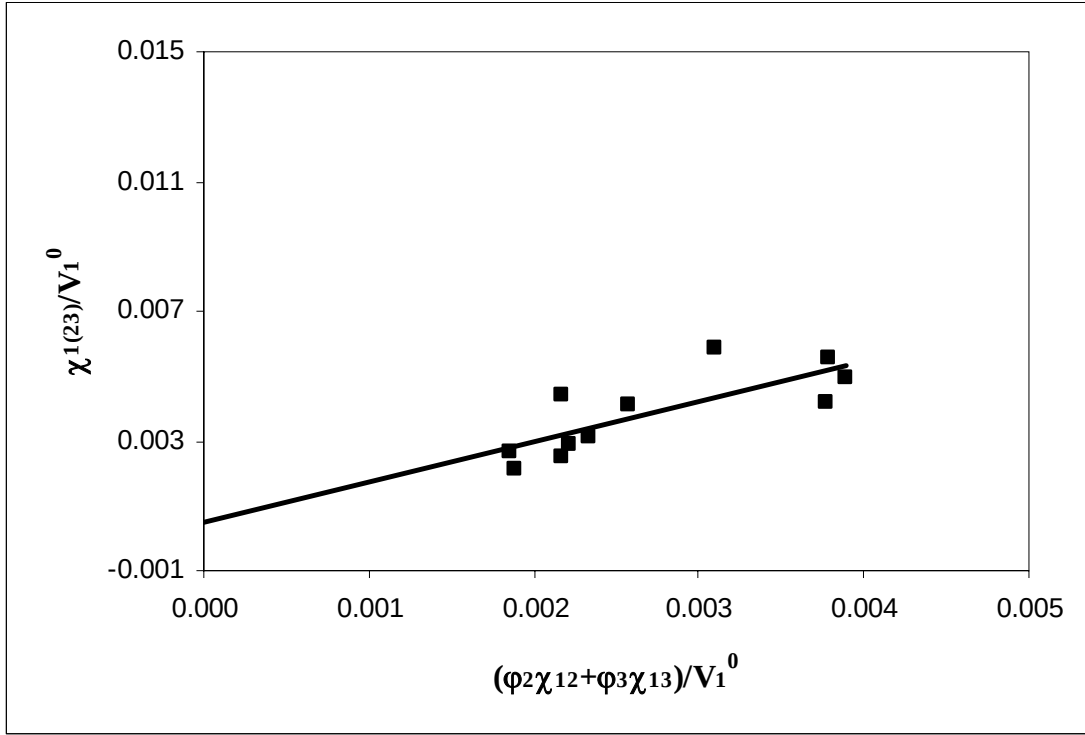
Şekil 6. 52 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



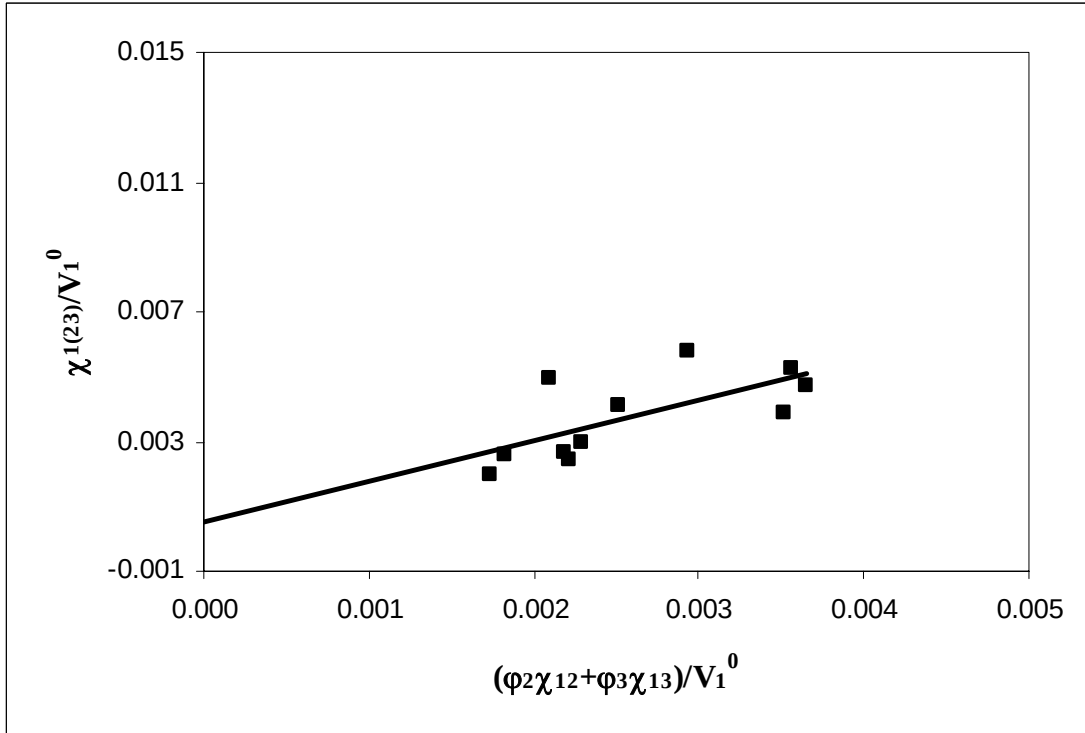
Şekil 6. 53 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



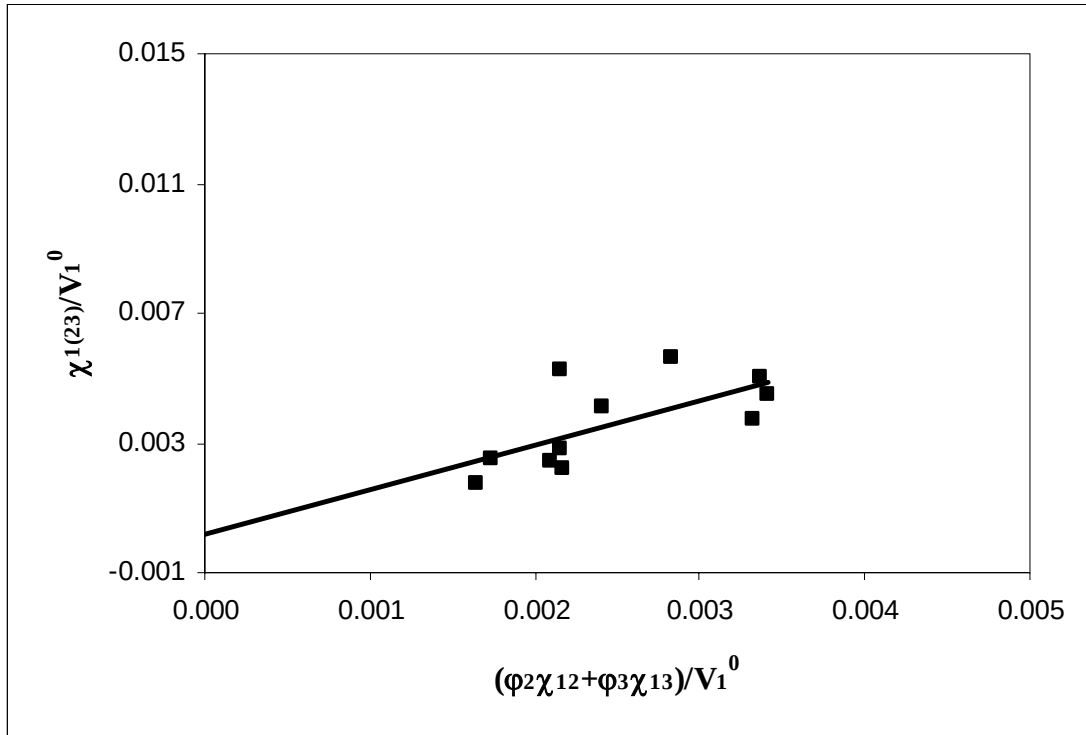
Şekil 6. 54 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



Şekil 6. 55 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



Şekil 6. 56 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)

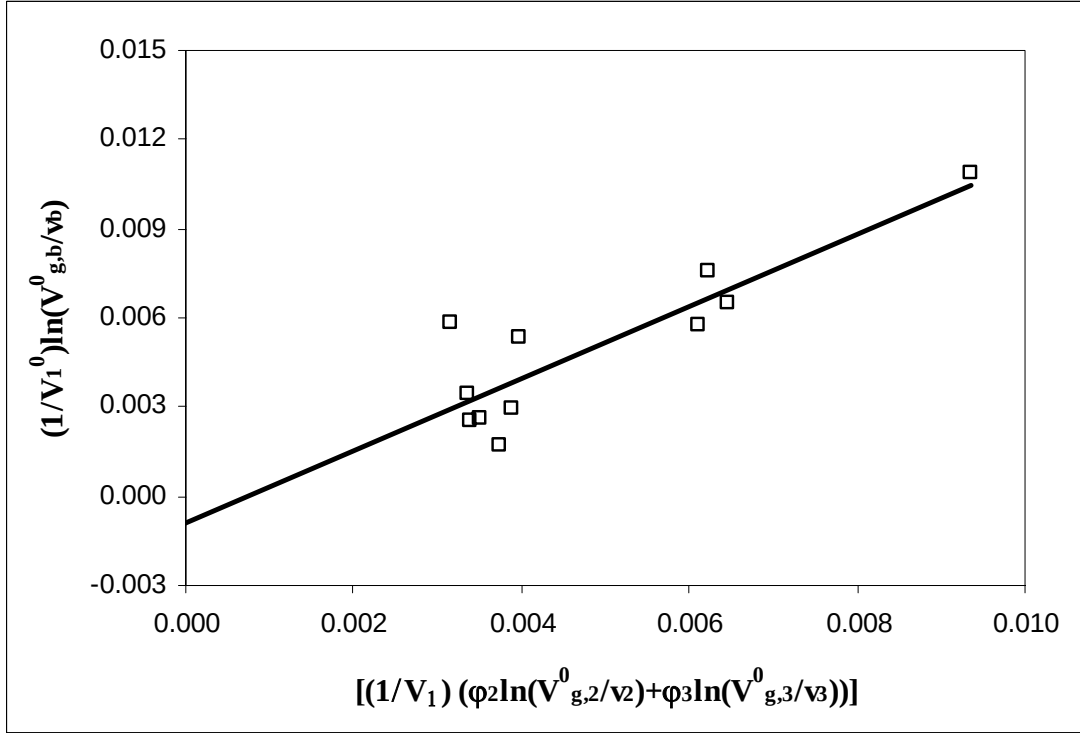


Şekil 6. 57 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.55)'den χ_{23}^H değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)

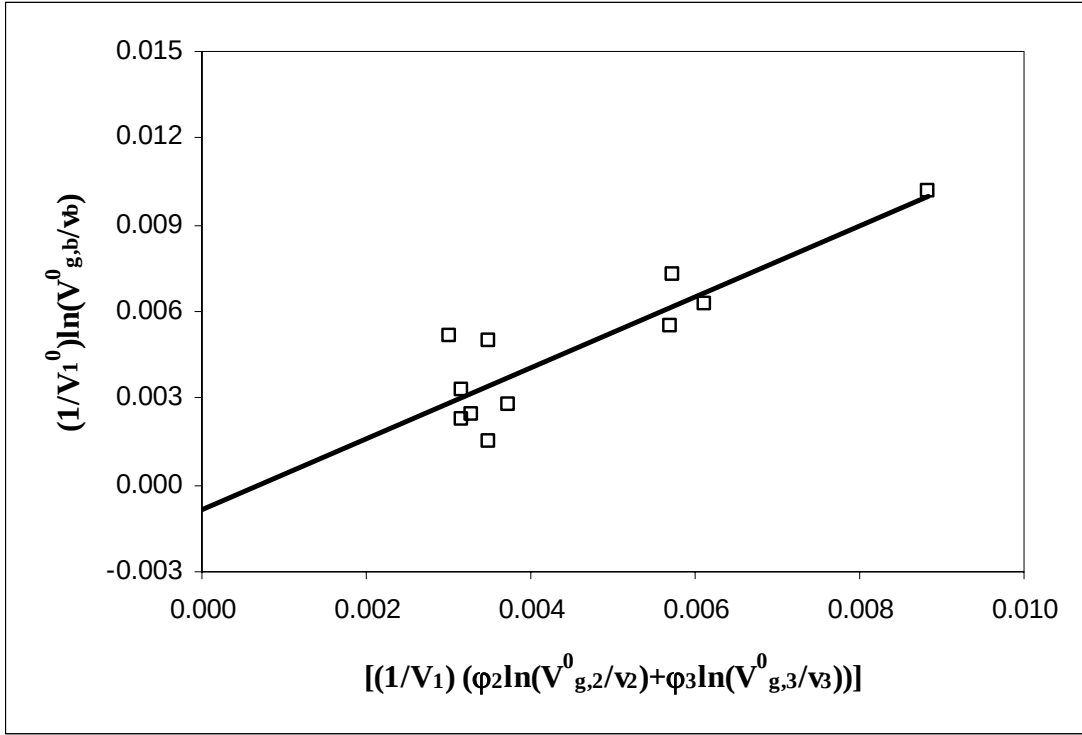
Ettxeberria ve grubu [18] Eşitlik (3.56) kullanarak çözücünden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametresi, (χ_{23}^E) 'yi bulmuşlardır. Bunun için Eşitlik (3.56)'deki sisteme ait

$$\left[\left(\frac{1}{V_1^0} \right) \ln \left(\frac{V_{g,b}^0}{v_b} \right) \right] \text{ ile } \left(\frac{1}{V_1^0} \right) \left[\varphi_2 \ln \left(\frac{V_{g,2}^0}{v_2} \right) + \varphi_3 \ln \left(\frac{V_{g,3}^0}{v_3} \right) \right] \text{ değerleri arasında her bir}$$

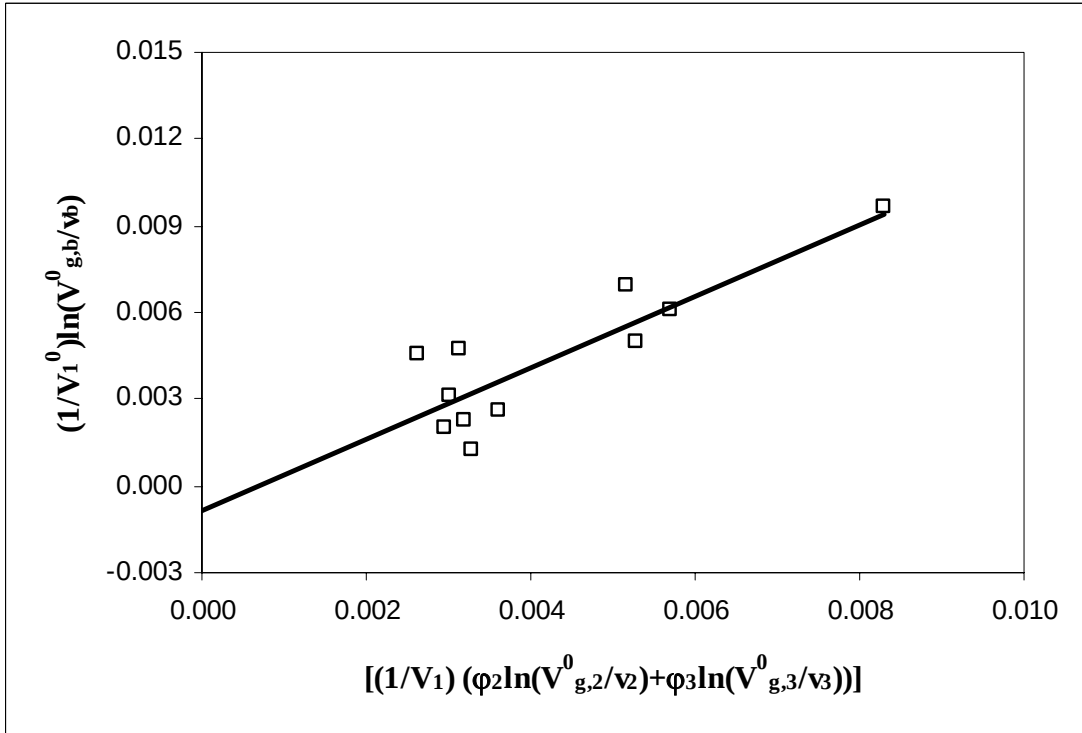
sıcaklıkta çalışılan çözücülerle, çizilen doğrunun kesim noktasından bulunabilir. İlgili grafikler Şekil 6.58-75'de verilmiştir.



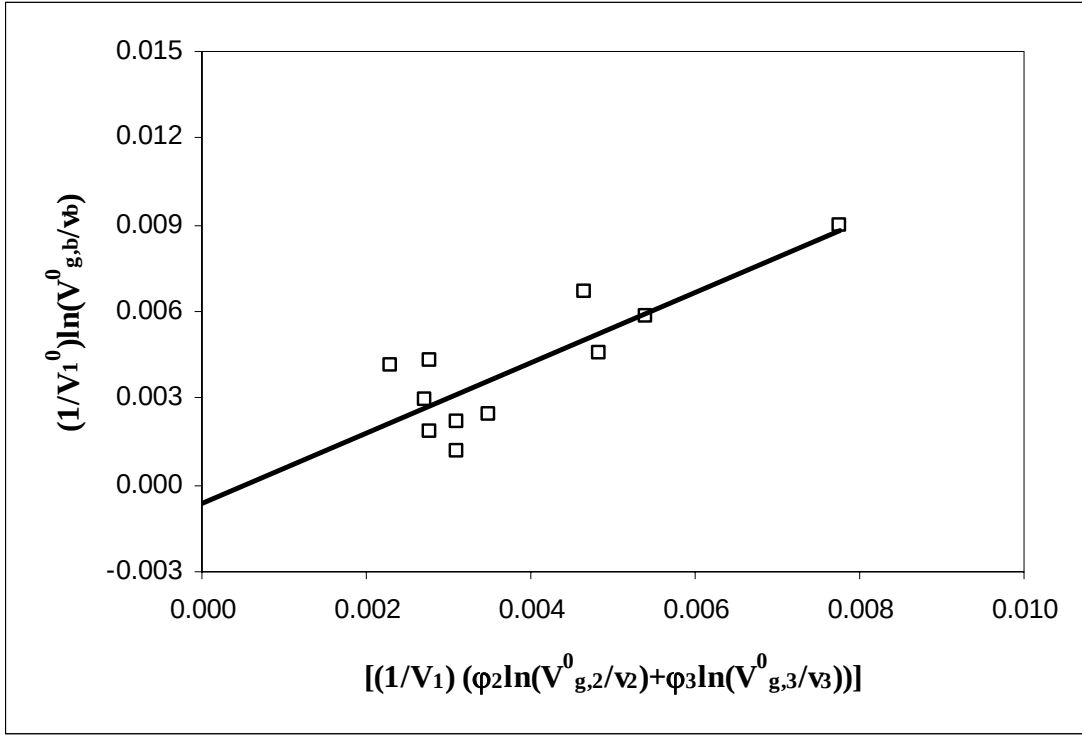
Şekil 6. 58 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



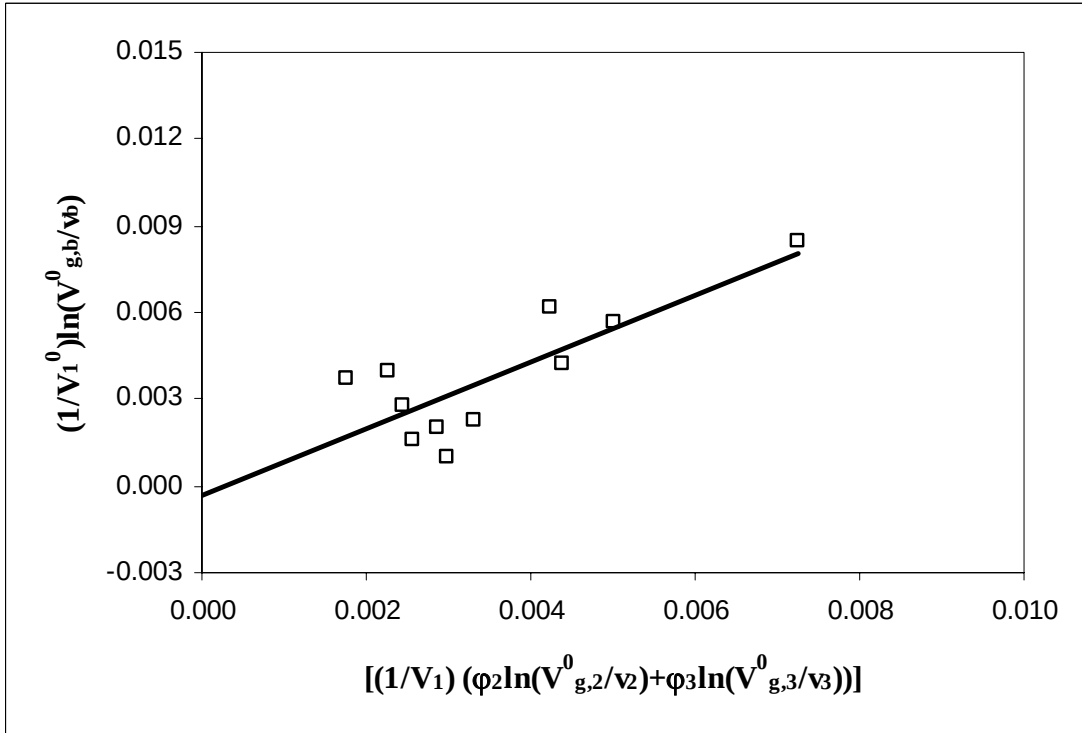
Şekil 6. 59 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



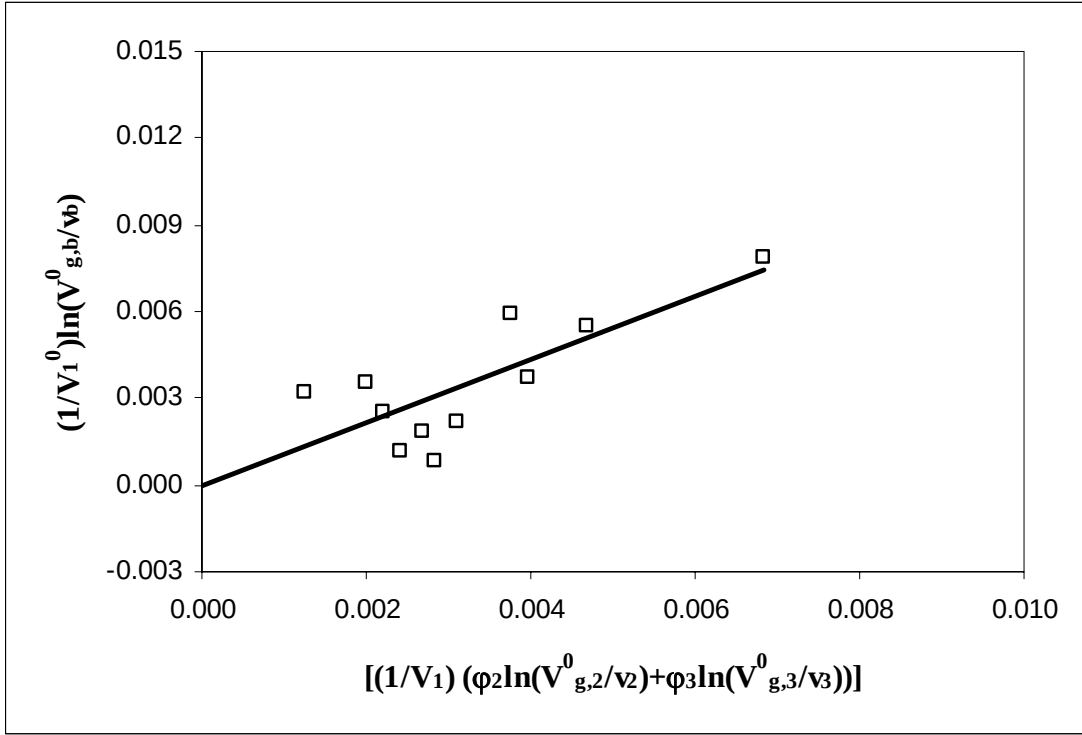
Şekil 6. 60 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



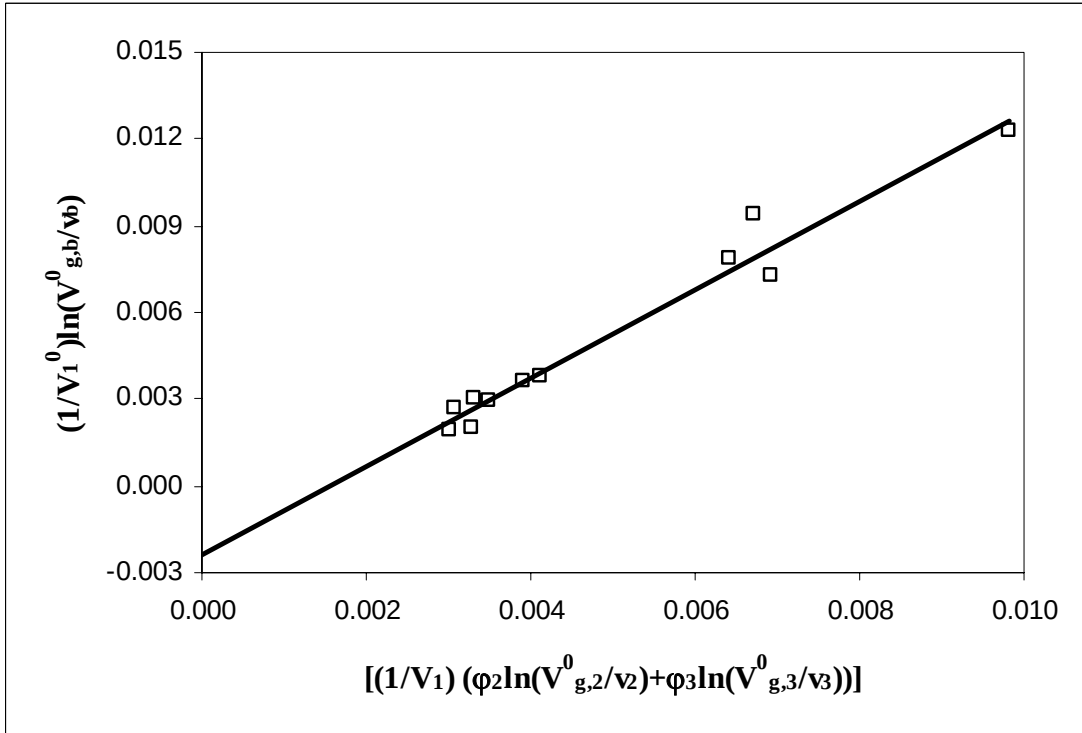
Şekil 6. 61 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



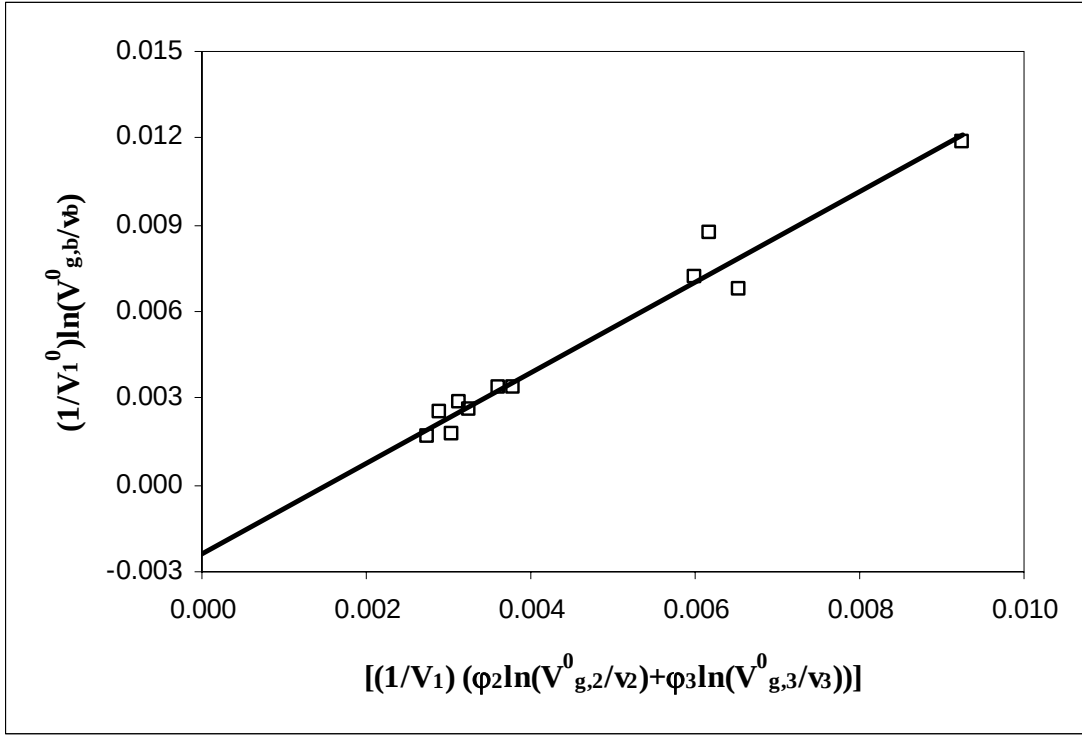
Şekil 6. 62 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



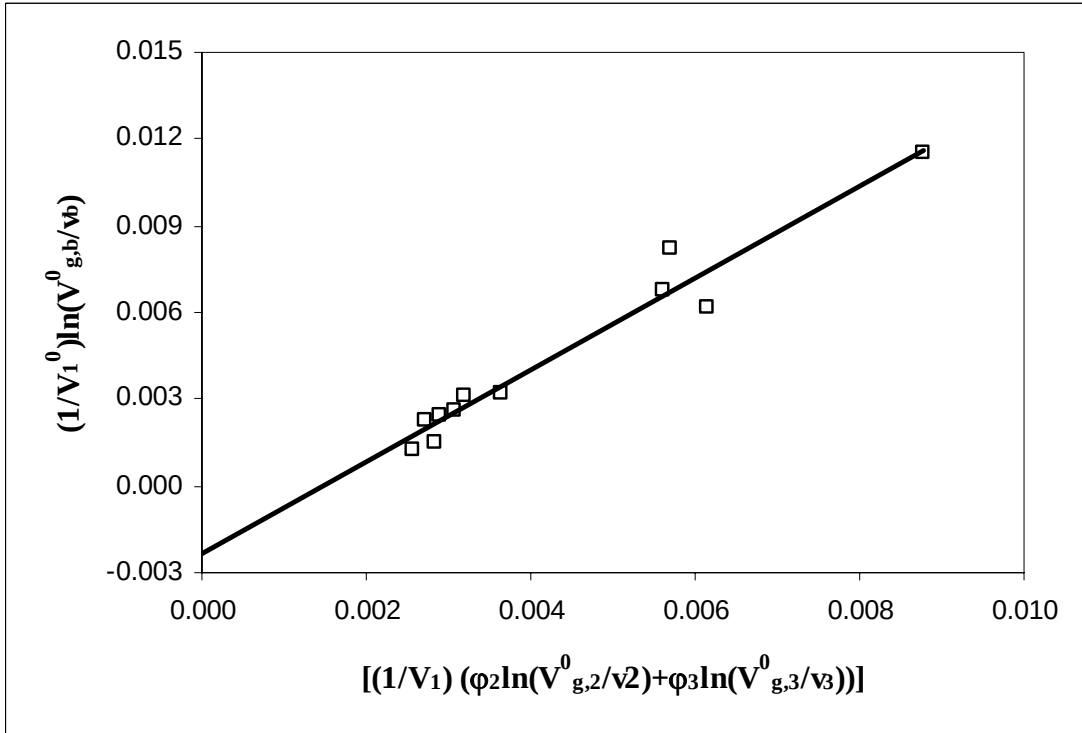
Şekil 6. 63 Ultem/Ardel:75/25 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



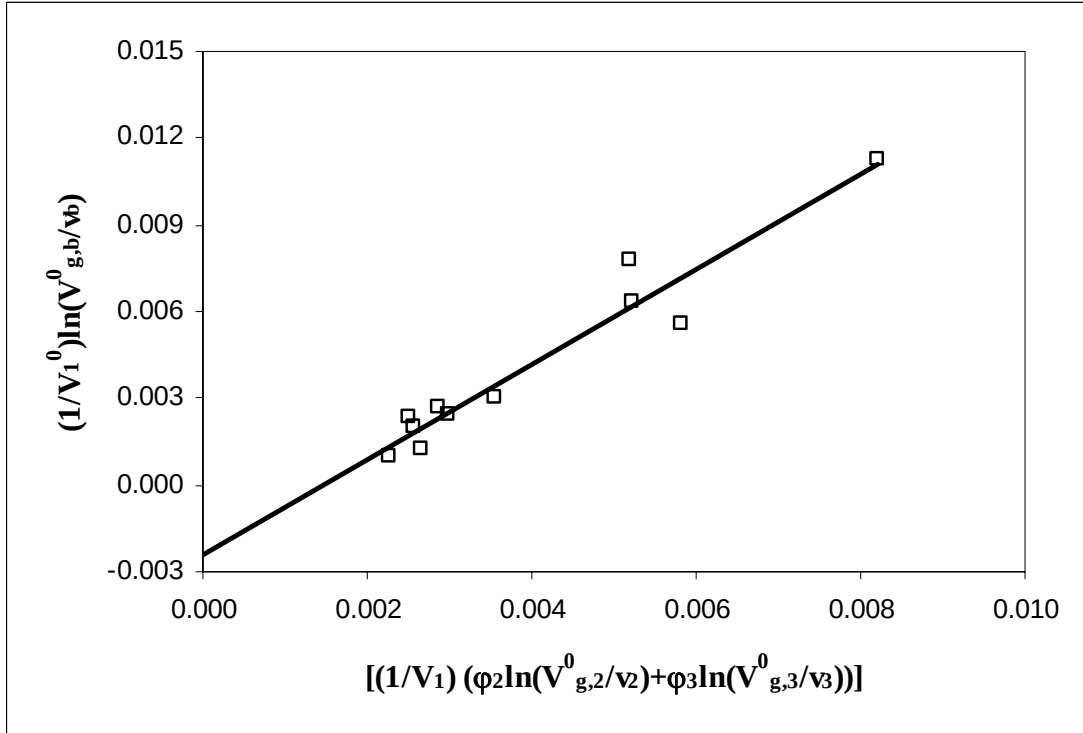
Şekil 6. 64 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



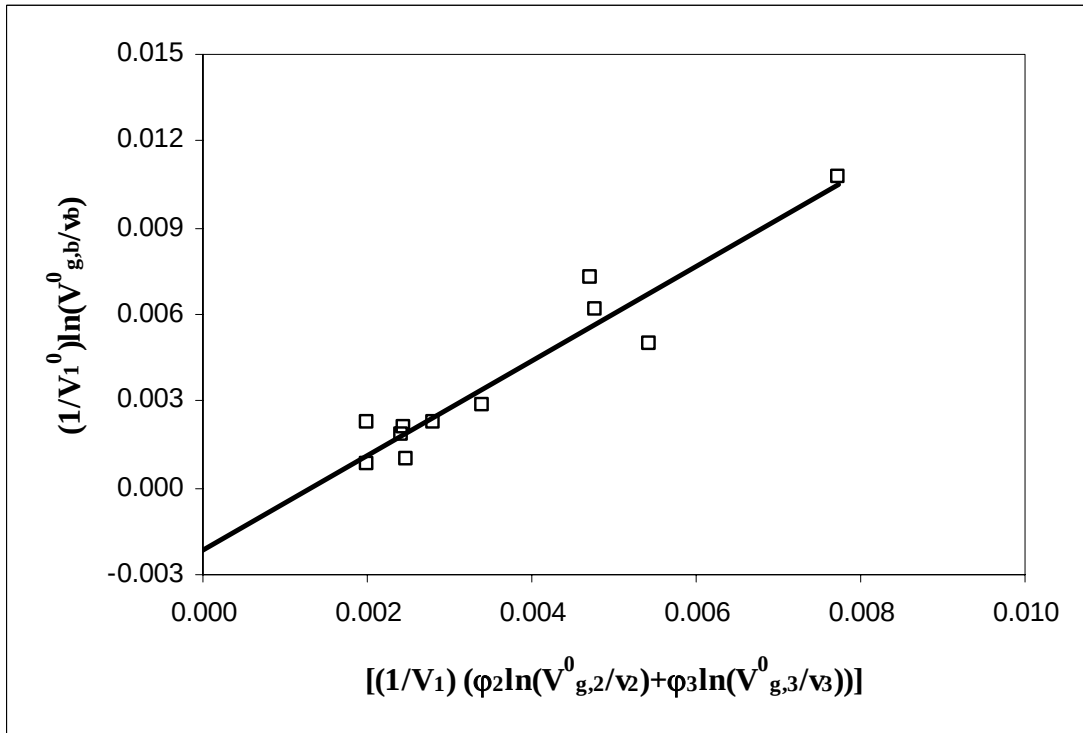
Şekil 6. 65 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



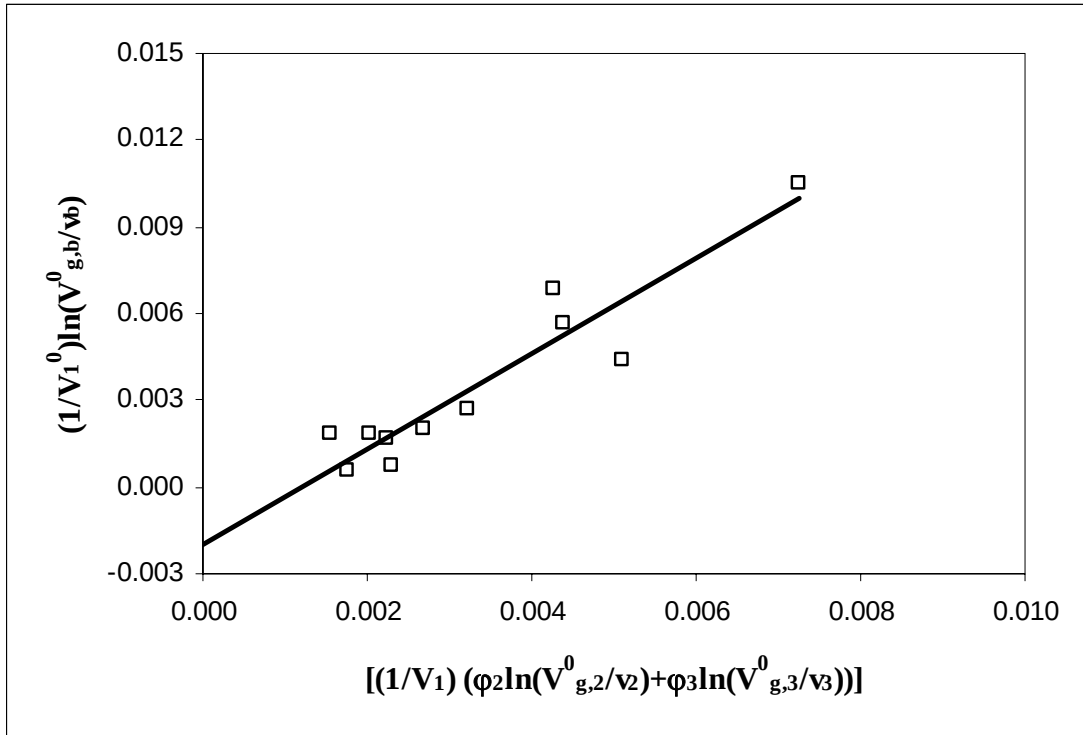
Şekil 6. 66 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



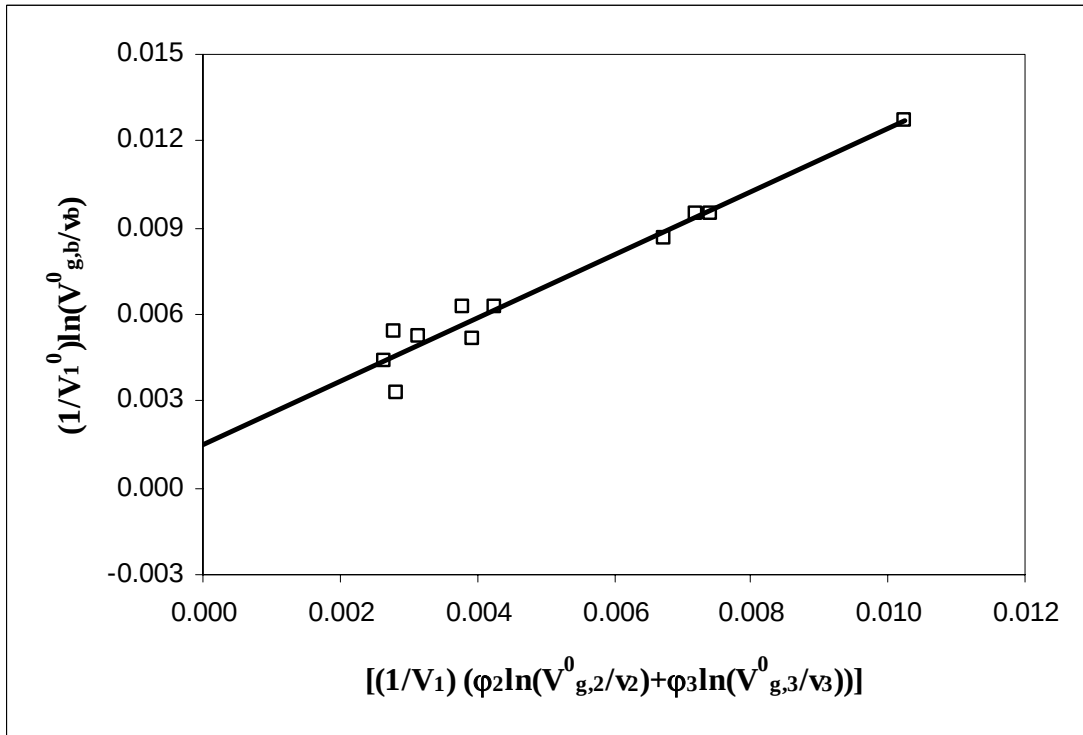
Şekil 6. 67 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



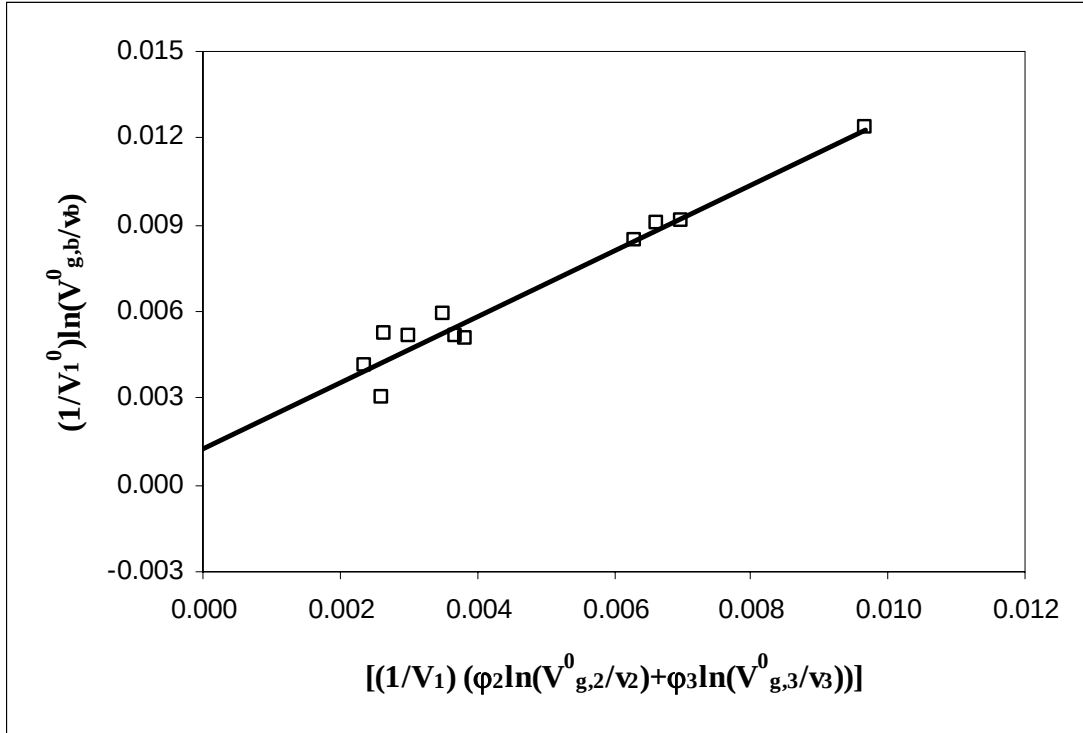
Şekil 6. 68 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



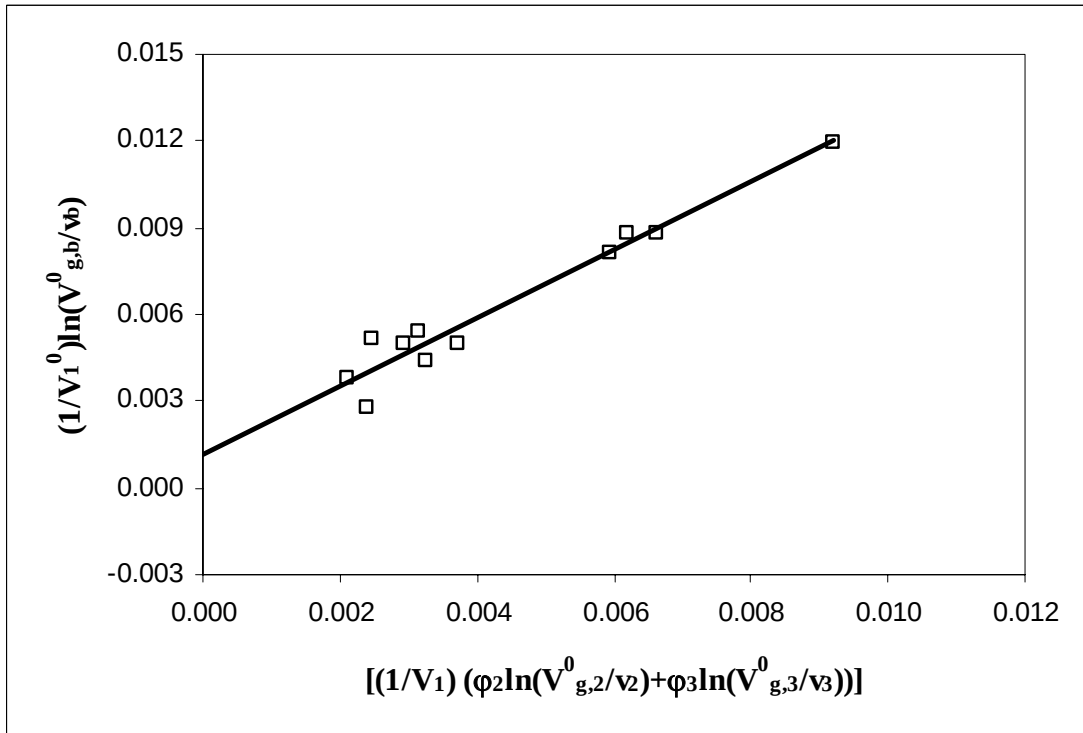
Şekil 6. 69 Ultem/Ardel:50/50 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)



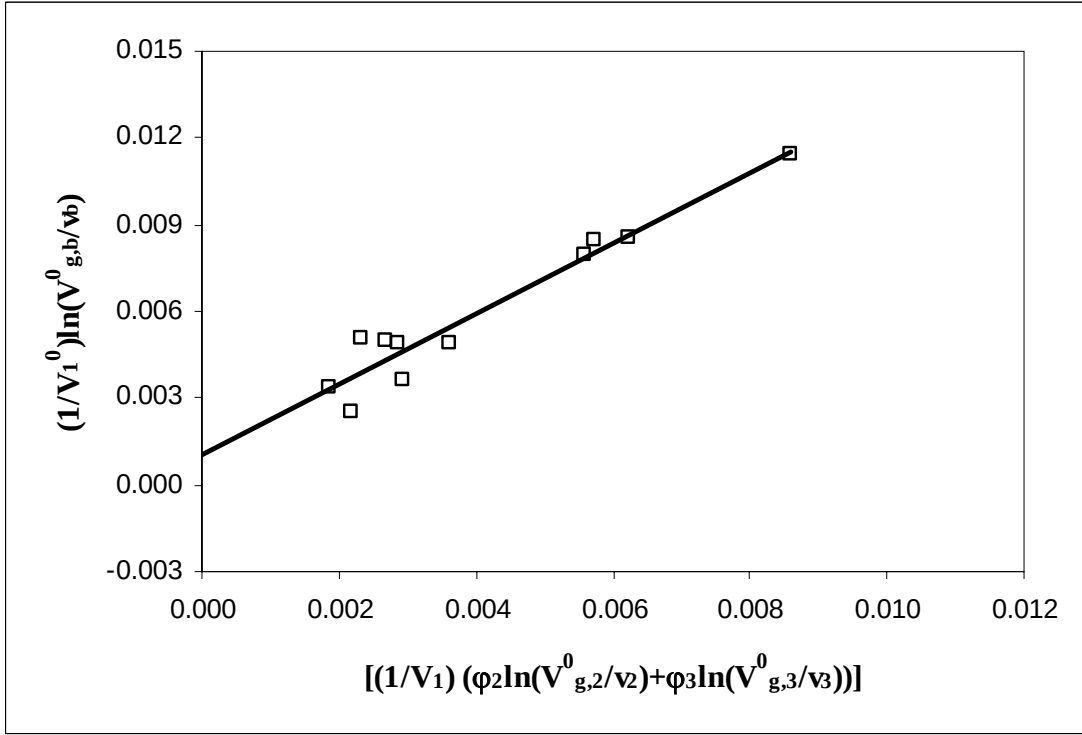
Şekil 6. 70 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (260 °C)



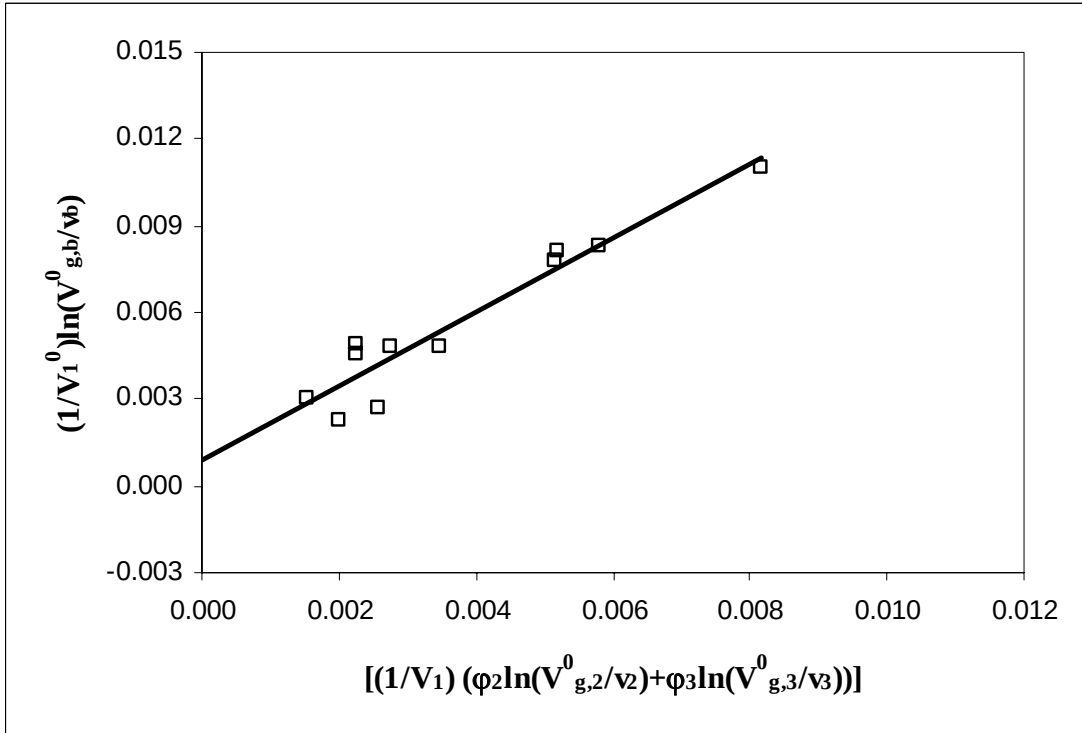
Şekil 6. 71 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (265 °C)



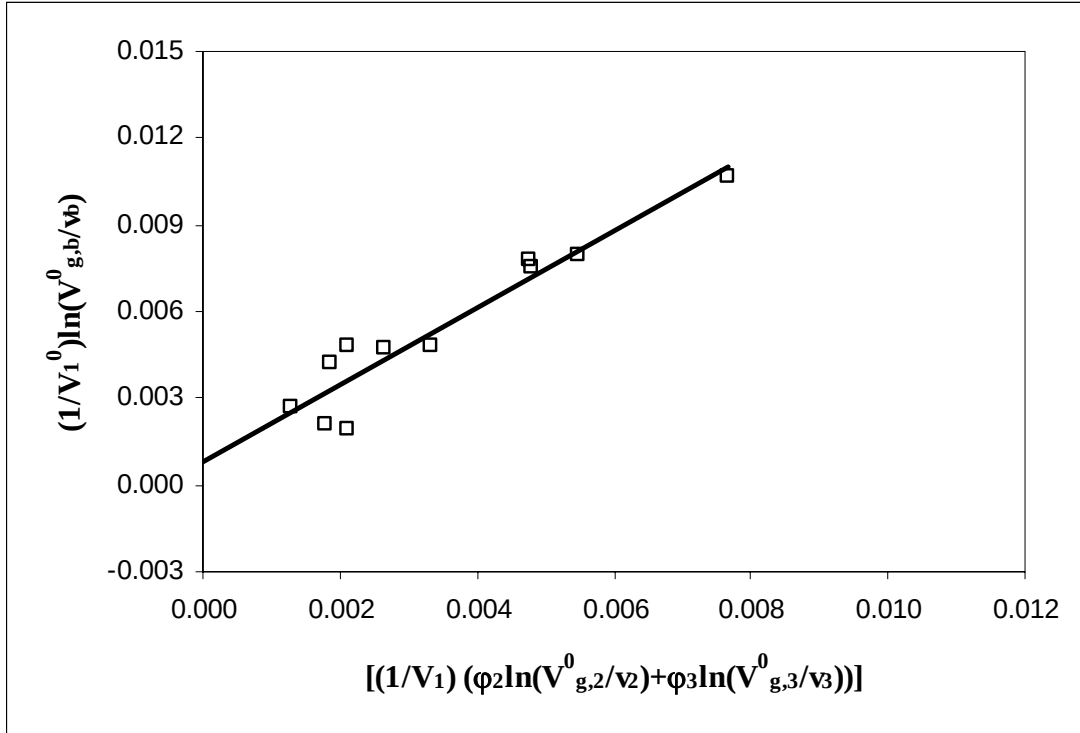
Şekil 6. 72 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (270 °C)



Şekil 6. 73 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (275 °C)



Şekil 6. 74 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (280 °C)



Şekil 6. 75 Ultem/Ardel:25/75 karışımının (3.56)'den χ_{23}^E değerlerinin bulunmasında kullanılan grafik (285 °C)

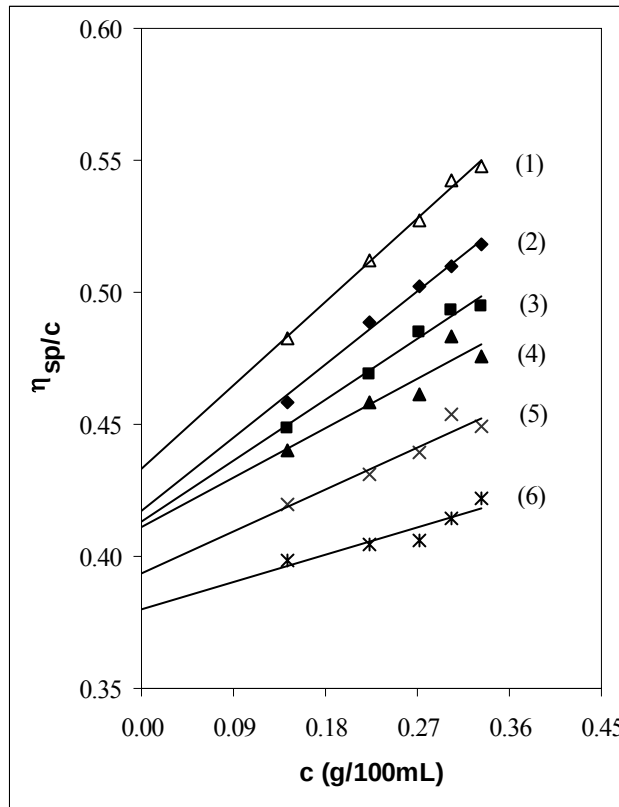
Çizelge 6. 7 Ultem/Ardel: 75/25, 50/50, 25/75 karışımları üzerinde N, D, UD, DD, TD, nBA, IAA, EB, nPB, IPB ve KB'in 260-285 °C aralığında polimer-polimer karışabilirlik χ_{23}^D , χ_{23}^M , χ_{23}^H ve χ_{23}^E parametreleri

χ_{23} / V_2^0	Ultem/Ardel	260 °C	265 °C	270 °C	275 °C	280 °C	285 °C
χ_{23}^D / V_2^0	75/25	-0,014	-0,013	-0,014	-0,013	-0,013	-0,013
	50/50	-0,012	-0,012	-0,012	-0,012	-0,012	-0,012
	25/75	-0,007	-0,007	-0,007	-0,007	-0,008	-0,008
χ_{23}^M / V_2^0	75/25	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	50/50	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	25/75	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
χ_{23}^H / V_2^0	75/25	0,000	0,000	-0,002	-0,004	-0,006	-0,009
	50/50	-0,005	-0,006	-0,005	-0,005	-0,004	-0,004
	25/75	-0,003	-0,003	-0,003	-0,003	-0,003	-0,001
χ_{23}^E / V_2^0	75/25	-0,003	-0,003	-0,002	-0,002	-0,001	0,000
	50/50	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002
	25/75	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

TGK ölçümlerinden elde edilen verilerle çeşitli yöntemler kullanılarak hesaplanan çözücünden bağımsız χ_{23} değerleri Çizelge 6.7’de gösterilmiştir. $\chi_{23} \leq 0$ olması durumunda iki polimer için karışabilir denmektedir. Sonuçlara bakıldığında sonuçların sıfırdan küçük ya da sıfıra eşit çıkması Ultem in Ardel ile 260-285 °C aralığında karışabilir olduğunu göstermektedir.

6.2 Ultem/Ardel Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ve FTIR ile İncelenmesi

Polimerlerin viskozite ölçümleri Bölüm 5.2.2.4 anlatıldığı şekilde 30 °C’de kloroformda yapıldı. Ultem, Ardel ve Ultem/Ardel: 80/20, 60/40, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroform çözücüsü içinde 30 °C’de yapılan viskozite ölçümlerine ait veriler Şekil 6.76 ve Çizelge 6.8’de verildi.



Şekil 6. 76 Ultem/Ardel karışımlarının kloroformda 30 °C’de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, (Ultem/Ardel): 100/0 (1), 80/20 (2), 60/40 (3), 40/60 (4), 20/60 (5) ve 0/100 (6)

Çizelge 6. 8 Ultem/Ardel: 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 ve 0/100 karışımlarının kloroformda 30 °C’de deneysel viskozite değerleri

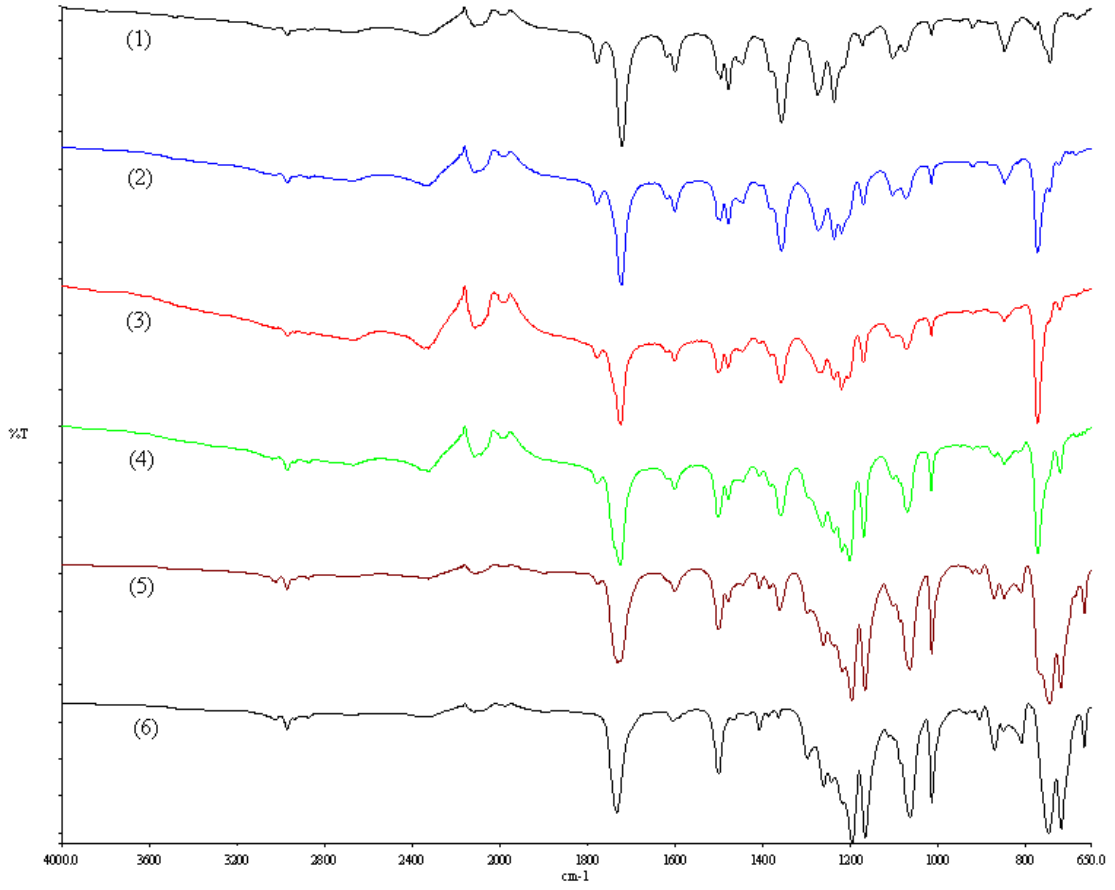
Ultem/Ardel 30 °C’de kloroform içinde	b^{den} (cm ⁶ /g ²)	$[\eta]^{den}$ (cm ³ /g)	k_H	r^2
100/0	0,3512	0,4328	1,872	0,9944
80/20	0,3079	0,4169	1,771	0,9998
60/40	0,2564	0,4128	1,501	0,9866
40/60	0,2080	0,4107	1,231	0,8733
20/80	0,1764	0,3935	1,134	0,9214
0/100	0,1148	0,3798	0,796	0,8628

Hazırlanan karışımların 30 °C’deki viskozite verilerinden çeşitli grupların önerdiği yaklaşımlara göre hesaplanmış polimer-polimer karışımlarının viskozimetrik etkileşim kriterleri Çizelge 6.9 verildi.

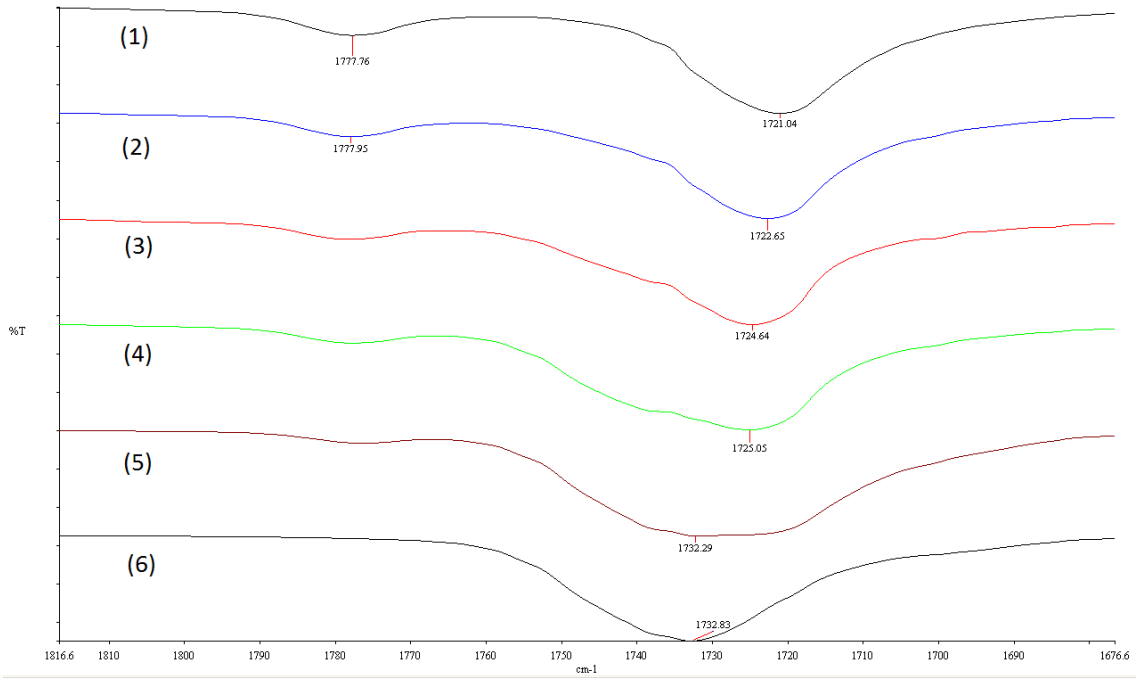
Çizelge 6. 9 Ultem/ Ardel:80/20, 60/40, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroformda 30 °C’deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb_m), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'_m$), Garcia vd. ($\Delta b''_m$ ve $\Delta[\eta]_m$) ve Sun vd. (α^{sun})

Ultem/Ardel 30 °C’de kloroform içinde	Δb_m (cm ⁶ /g ²)	$\Delta b'_m$ (cm ⁶ /g ²)	$\Delta b''_m$ (cm ⁶ /g ²)	$\Delta[\eta]_m$ (cm ³ /g)	α^{sun}
80/20	0,014	0,004	0,078	-0,005	0,162
60/40	0,015	0,000	0,112	0,001	0,132
40/60	0,014	-0,014	0,110	0,010	0,006
20/80	0,025	0,014	0,089	0,003	-0,028

Polimer-polimer karışımlarına ait Δb_m , $\Delta b'_m$, $\Delta b''_m$ ve α^{sun} değerlerinin pozitif, $\Delta[\eta]_m$ değerlerinin negatif olması bu karışımların 30 °C’de karışabilir oldukları göstermektedir. Çizelge 6.9 karşılaştırıldığında Δb_m , $\Delta b'_m$, $\Delta b''_m$, α^{sun} yöntemlerinin birbiriyle uyduğu ve polimerlerin 30 °C’de karışabilir olduğunu göstermektedir. Diğer yandan $\Delta[\eta]_m$ sonuçlarının öbür yöntemlerle uyuşmadığı bunun sonucunda da bu yöntemin viskozite ölçümlerinde bu iki polimer için kullanılamaz olduğu sonucuna ulaşıldı [25].



Şekil 6. 77 Ultem/Ardel karışımlarının (Ultem/Ardel): 100/0 (1), 80/20 (2), 60/40 (3), 40/60 (4), 20/60 (5) ve 0/100 (6) FTIR-ATR spektrumları



Şekil 6. 78 Ultem/Ardel karışımlarının $1675-1815\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında ki (Ultem/Ardel): 100/0 (1), 80/20 (2), 60/40 (3), 40/60 (4), 20/60 (5) ve 0/100 (6) FTIR-ATR spektrumları

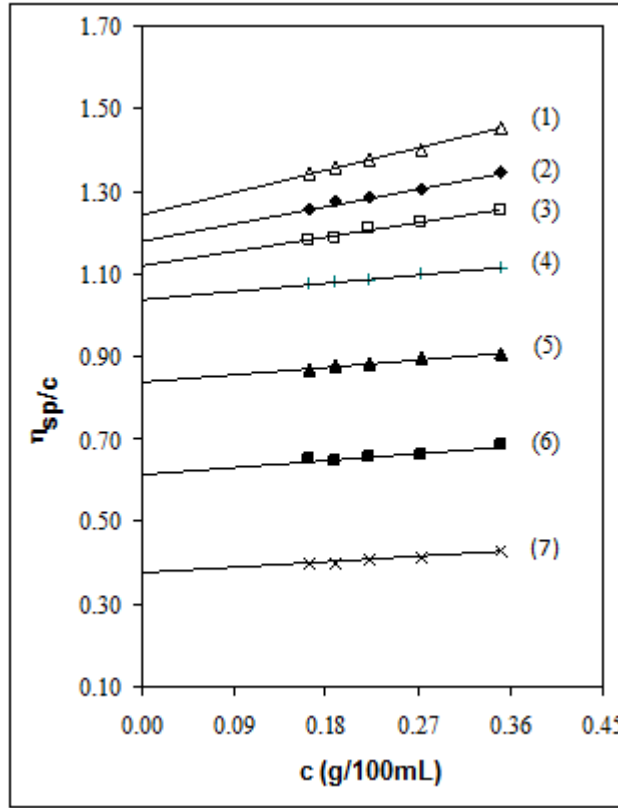
Çeşitli oranlarda hazırlanan Ultem/Ardel polimer çözeltileri arasında bir etkileşim olup olmadığını araştırmak için Bölüm 5.2.2.1’de anlatıldığı şekilde FTIR-ATR spektrumları alındı ve Şekil 6.77 ve Şekil 6.78’de verildi. Ultem’in yapısında bulunan imid karbonili 1690-1780 cm^{-1} dalga sayıları arasında iki bant şeklinde (biri küçük diğeri büyük) simetrik ve asimetrik gerilim piki vermektedir (Erdik [75]). Saf Ultem de bu iki pik 1721,04 cm^{-1} ve 1777,76 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenmiştir. Çözeltilerin Ardel miktarı arttıkça gözlemlenen simetrik pikin (küçük ve yüksek dalga sayısında ki pik) şiddeti azalmış ve saf Ardel de tamamen yok olmuştur. Diğer yandan gözlemlenen büyük pikin asimetrik karbonil piki olduğu ve Ardel miktarıyla düzenli bir kayma gösterdiği belirlenmiştir. (Ultem/Ardel): 100/0 (1721,04 cm^{-1}), 80/20 (1722,65 cm^{-1}), 60/40 (1724,64 cm^{-1}), 40/60 (1725,05 cm^{-1}), 20/60 (1732,29 cm^{-1}) ve 0/100 (1732,83 cm^{-1}). Bu kayma gösteren pik Ultem ve Ardel arasında spesifik bir etkileşim olduğunu gösterir.

6.3 PIB/Ultem Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ve FTIR ile İncelenmesi

Polimerlerin viskozite ölçümleri Bölüm 5.2.2.4 anlatıldığı şekilde 30 $^{\circ}\text{C}$ ’de kloroformda yapıldı. PIB, Ultem ve PIB/Ultem: 80/20, 70/30, 60/40, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroform çözücüsü içinde 30 $^{\circ}\text{C}$ ’de yapılan viskozite ölçümlerine ait veriler Çizelge 6.10’da ve Şekil 6.79’de verildi (Cakar ve Cankurtaran [76]).

Çizelge 6. 10 PIB/Ultem: 100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 40/60, 20/80 ve 0/100 karışımlarının kloroformda 30 $^{\circ}\text{C}$ ’de deneysel viskozite değerleri

PIB/Ultem 30 $^{\circ}\text{C}$ ’de kloroform içinde	b^{den} (cm^6/g^2)	$[\eta]^{den}$ (cm^3/g)	r^2
100/0	0,6025	1,2408	0,9973
80/20	0,4662	1,1814	0,9855
70/30	0,3869	1,1204	0,9782
60/40	0,2219	1,0384	0,9847
40/60	0,1981	0,8395	0,9199
20/80	0,1882	0,6131	0,9038
0/100	0,1483	0,3753	0,9669



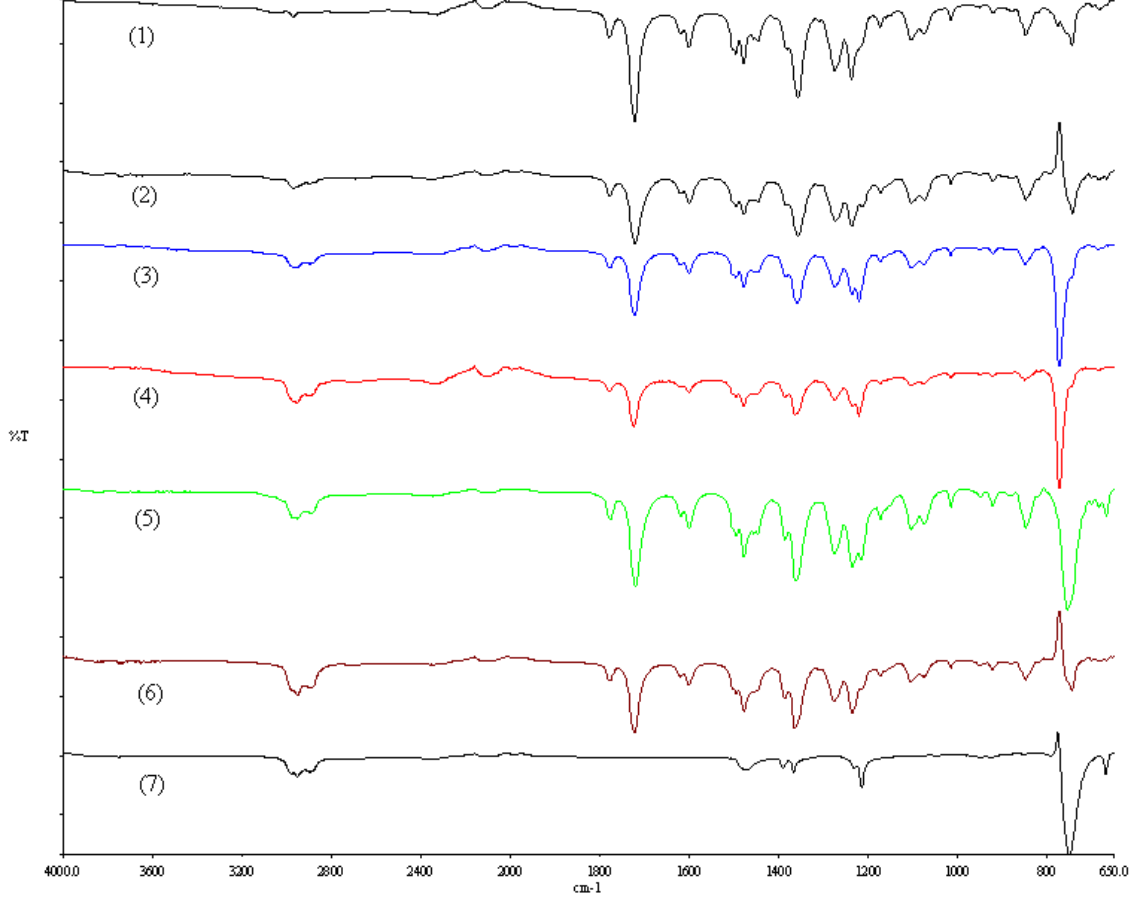
Şekil 6. 79 PIB/Ultem karışımlarının kloroformda 30 °C’de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PIB/Ultem: 100/0(1), 80/20(2), 70/30(3), 60/40(4), 40/60(5), 20/80(6) ve 0/100(7)

Hazırlanan karışımların 30 °C’deki viskozite verilerinden çeşitli grupların önerdiği yaklaşımlara göre hesaplanmış polimer-polimer karışımlarının viskozimetrik etkileşim kriterleri Çizelge 6.11’de verildi.

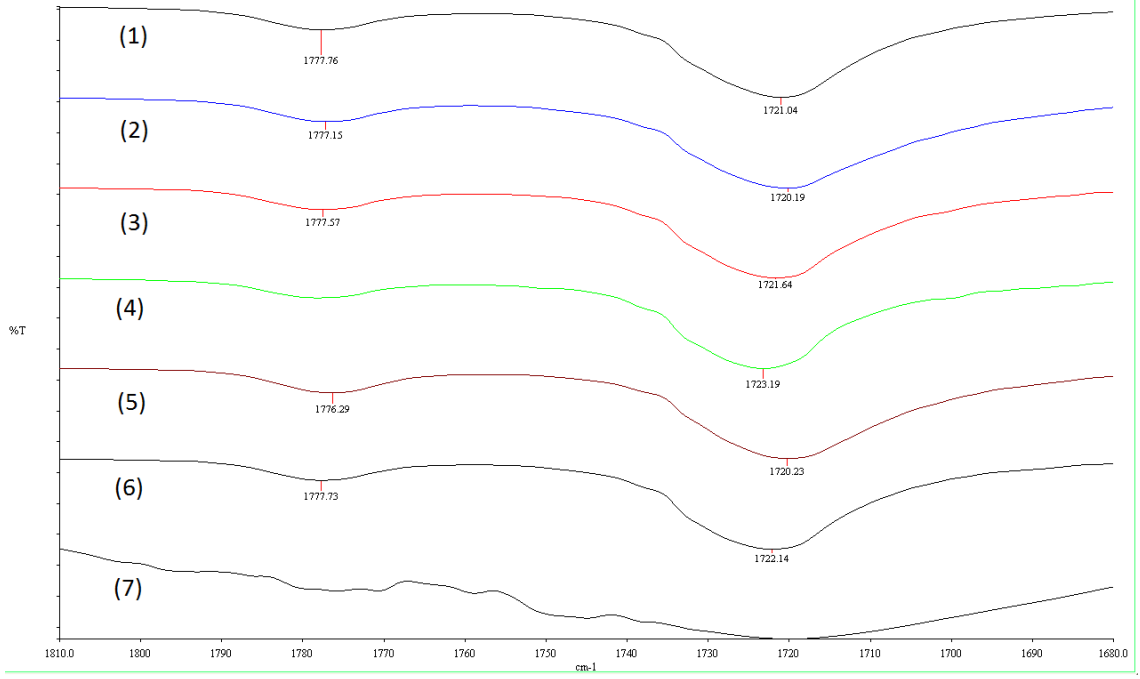
Çizelge 6. 11 PIB/Ultem:80/20, 70/30, 60/40, 40/60 ve 20/80 karışımlarının kloroformda 30 °C’deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall(Δb_m), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'_m$), Garcia vd. $\Delta[\eta]_m$, Sun vd. (α^{sun}) ve Jiang vd. (β^{HJ})

PIB/Ultem 30 °C’de kloroform içinde	$-\Delta b_m$ (cm^6/g^2)	$-\Delta b'_m$ (cm^6/g^2)	$\Delta[\eta]_m$ (cm^3/g)	$-\alpha^{sun}$	$-\beta^{HJ}$
80/20	0,021	0,046	0,114	0,163	0,040
70/30	0,047	0,079	0,139	0,148	0,068
60/40	0,162	0,199	0,144	0,218	0,122
40/60	0,095	0,132	0,118	0,101	0,155
20/80	0,026	0,051	0,065	-0,128	0,070

Çizelge 6.11 karşılaştırıldığında, polimer-polimer karışımlarına ait Δb_m , $\Delta b'_m$, α^{sun} ve β^{HJ} değerlerinin negatif, $\Delta[\eta]_m$ değerlerinin pozitif olması bu karışımların 30 °C'de karışamaz oldukları göstermektedir.



Şekil 6. 80 PIB/Ultem karışımlarının (PIB/Ultem): 100/0 (7), 80/20 (6), 70/30 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 20/80 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları



Şekil 6. 81 PIB/Utem karışımlarının $1680-1810\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında ki (PIB/Utem): 100/0 (7), 80/20 (6), 70/30 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 20/80 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları

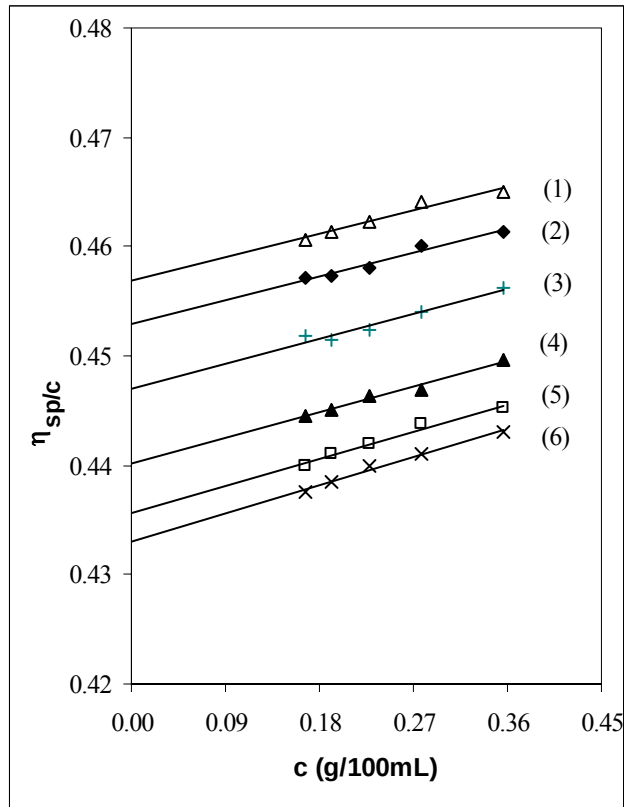
Çeşitli oranlarda hazırlanan PIB/Utem polimer çözeltileri arasında bir etkileşim olup olmadığını araştırmak için Bölüm 5.2.2.1’de anlatıldığı şekilde FTIR-ATR spektrumları alındı ve Şekil 6.80 ve Şekil 6.81’de gösterildi. Saf Utem de imid karbonilinin asimetrik ve simetrik gerilmesi $1721,04\text{ cm}^{-1}$ ve $1777,76\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlemlenmiştir. Saf PIB ise kimyasal yapısında karbonil grubu olmadığı için bu dalga sayısında her hangi bir pike sahip değildir. Çeşitli oranlarda ki karışımlarda bu pikin dalga sayısının düzensiz olduğu ve hemen hemen değişmediği görülmüştür. (PIB/Utem): 100/0 (-), 80/20 ($1722,14\text{ cm}^{-1}$), 70/30 ($1720,23\text{ cm}^{-1}$), 60/40 ($1723,19\text{ cm}^{-1}$), 40/60 ($1721,64\text{ cm}^{-1}$), 20/80 ($1720,19\text{ cm}^{-1}$) ve 0/100 ($1721,04\text{ cm}^{-1}$). Bu durum PIB ve Utem arasında spesifik bir etkileşim olmadığını göstermektedir.

6.4 PPO/Utem Karışımlarının Karışabilirliklerinin Viskozite Yöntemi ve FTIR ile İncelenmesi

Polimerlerin viskozite ölçümleri Bölüm 5.2.2.4 anlatıldığı şekilde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de kloroformda yapıldı. PPO, Utem ve PPO/Utem: 80/20, 60/40, 40/60 ve 10/90 karışımlarının kloroform çözücüsü içinde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de yapılan viskozite ölçümlerine ait veriler Çizelge 6.12’de ve Şekil 6.80’de verildi.

Çizelge 6. 12 PPO/Ultem: 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 10/90 ve 0/100 karışımlarının kloroformda 30 °C’de deneysel viskozite değerleri

PPO/Ultem 30 °C’de kloroform içinde	b^{den} (cm ⁶ /g ²)	$[\eta]^{den}$ (cm ³ /g)	k_H	r^2
100/0	0,0238	0,4569	0,1140	0,9537
80/20	0,0241	0,4529	0,1175	0,9721
60/40	0,0254	0,4470	0,1271	0,9641
40/60	0,0260	0,4402	0,1342	0,9749
10/90	0,0275	0,4357	0,1449	0,9773
0/100	0,0286	0,4330	0,1525	0,9843

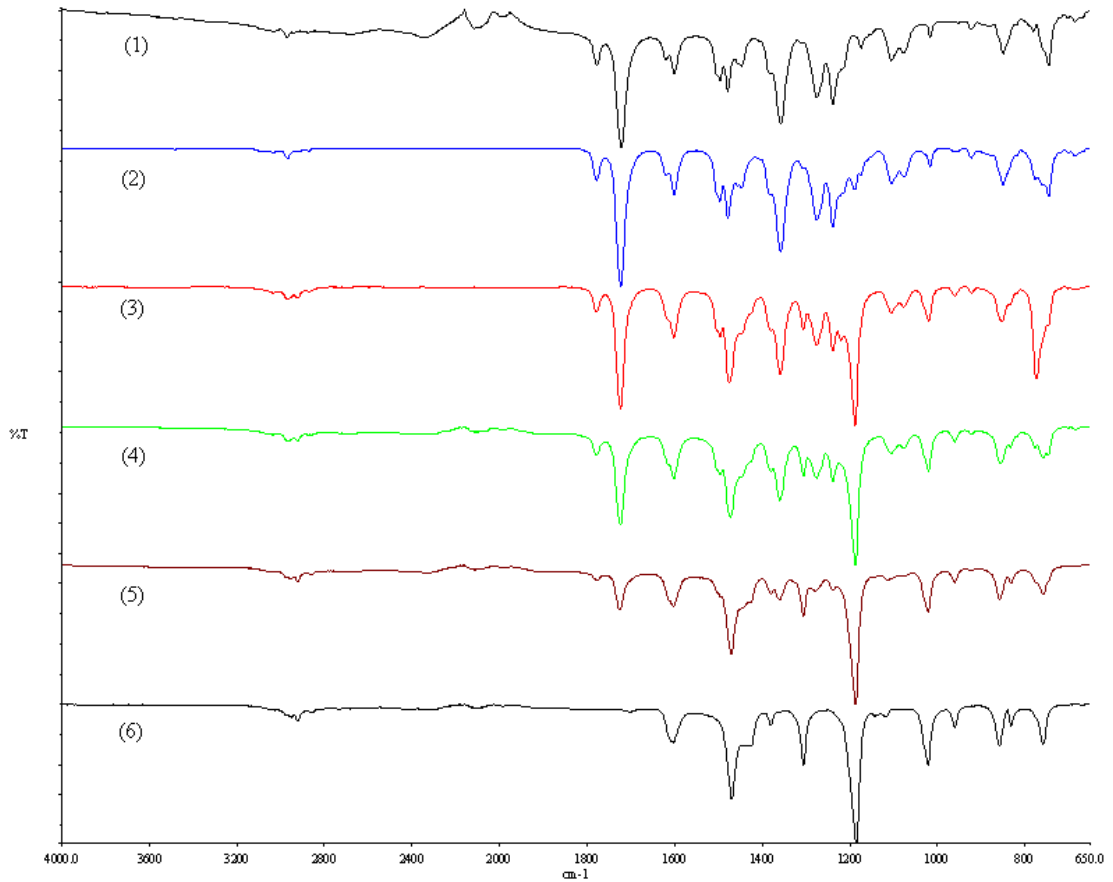


Şekil 6. 82 PPO/Ultem karışımlarının kloroformda 30 °C’de indirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyon ile değişimi, PPO/Ultem: 100/0(1), 80/20(2), 60/40(3), 40/60(4), 10/90(5) ve 0/100(6)

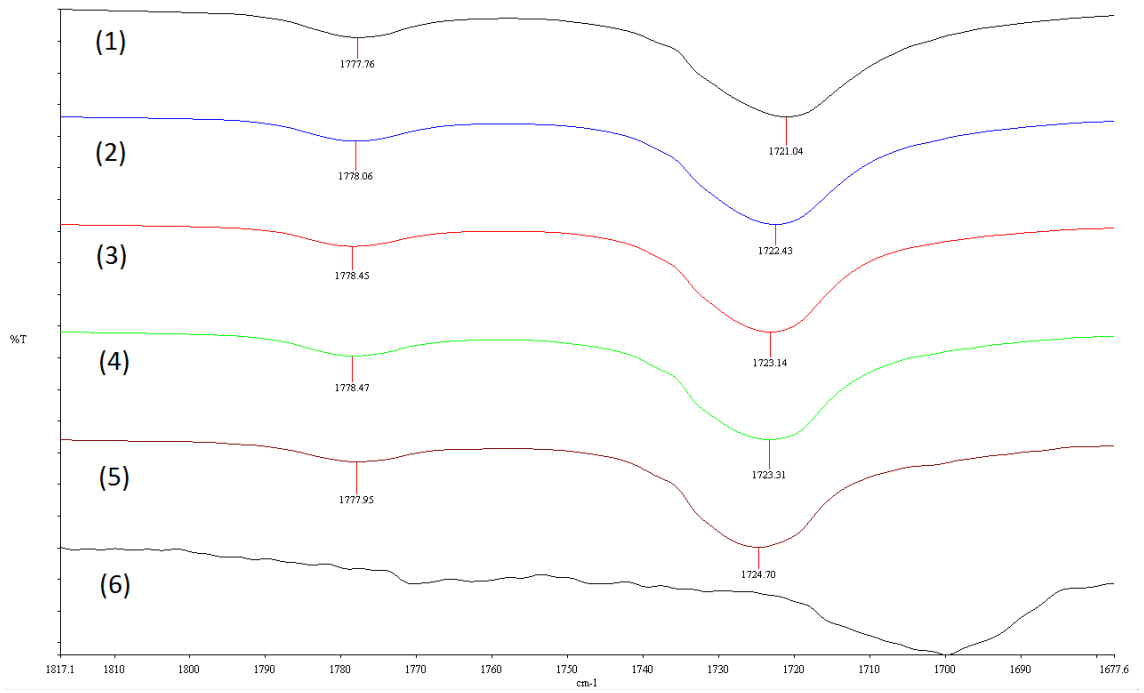
Çizelge 6. 13 PPO/Ultem:80/20, 60/40, 40/60 ve 10/90 karışımlarının kloroformda 30 °C'deki viskozite değerlerinden bulunan karışabilirlik kriterleri, Krigbaum ve Wall (Δb_m), Catsiff ve Hewett ($\Delta b'_m$), Garcia vd. ($\Delta[\eta]_m$) ve Jiang vd. (β^{HJ})

PPO/Ultem 30 °C'de kloroform içinde	$-\Delta b_m$ (cm ⁶ /g ²)	$-\Delta b'_m$ (cm ⁶ /g ²)	$\Delta[\eta]_m$ (cm ³ /g)	β^{HJ}
80/20	0,001	0,001	0,001	-0,004
60/40	0,000	0,000	0,000	-0,005
40/60	0,001	0,001	-0,002	0,002
10/90	0,001	0,001	0,000	0,001

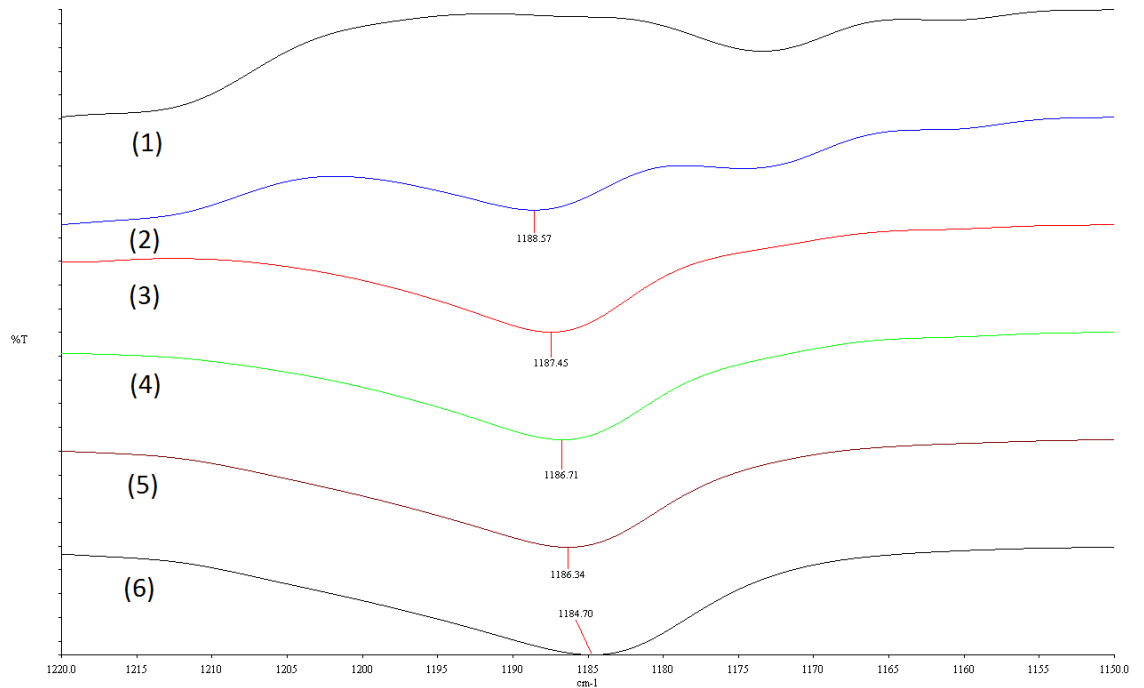
Çizelge 6.13 karşılaştırıldığında, polimer-polimer karışımlarına ait Δb_m , $\Delta b'_m$ ve β^{HJ} değerlerinin negatif, $\Delta[\eta]_m$ değerlerinin pozitif olması bu karışımların 30 °C'de karışamaz oldukları göstermektedir. Ancak değerlerin sıfıra çok yakın ya da sıfıra eşit çıktığı karışımlar vardır. Bu sonuç bize polimerler arasında kısmen karışabilen bölgeler olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. 83 PPO/Ultem karışımlarının (PPO/Ultem): 100/0 (6), 80/20 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 10/90 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları



(a)



(b)

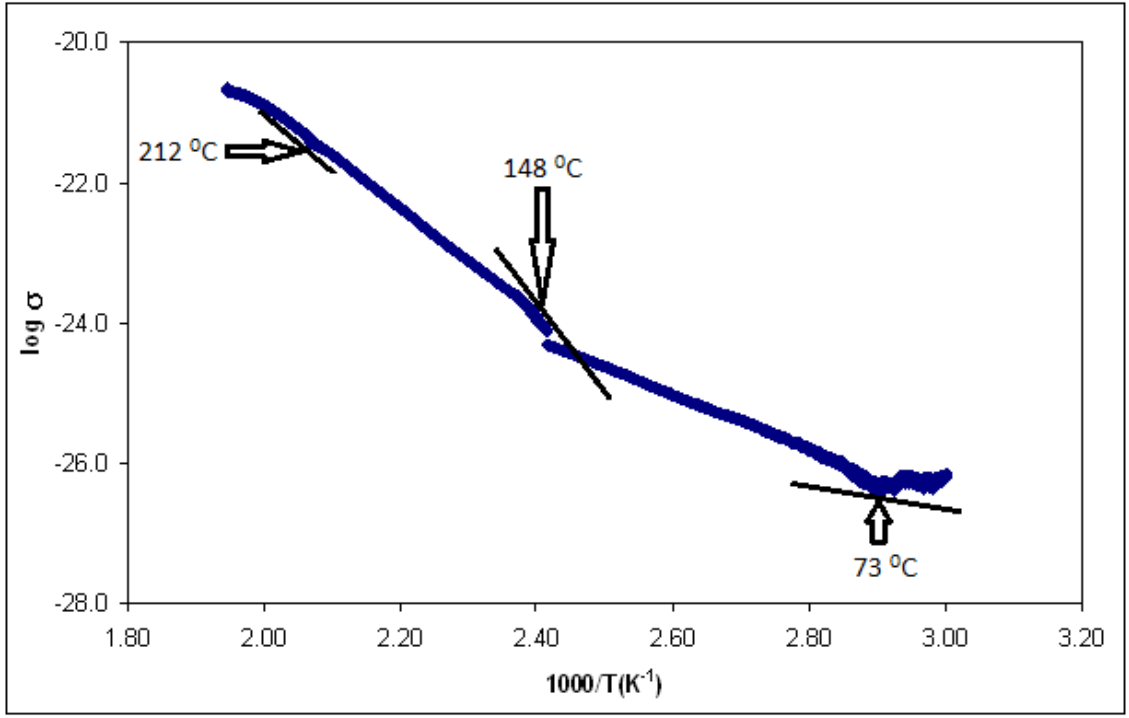
Şekil 6. 84 PPO/Ultem karışımlarının (a) $1680-1815\text{ cm}^{-1}$ ve (b) $1150-1220\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında ki (PPO/Ultem): 100/0 (6), 80/20 (5), 60/40 (4), 40/60 (3), 10/90 (2) ve 0/100 (1) FTIR-ATR spektrumları

Çeşitli oranlarda hazırlanan PPO/Ultem polimer çözeltileri arasında bir etkileşim olup olmadığını araştırmak için Bölüm 5.2.2.1’de anlatıldığı şekilde FTIR-ATR spektrumları alındı ve Şekil 6.83 ve Şekil 6.84’de verildi. Saf Ultem de imid karbonilinin asimetrik ve

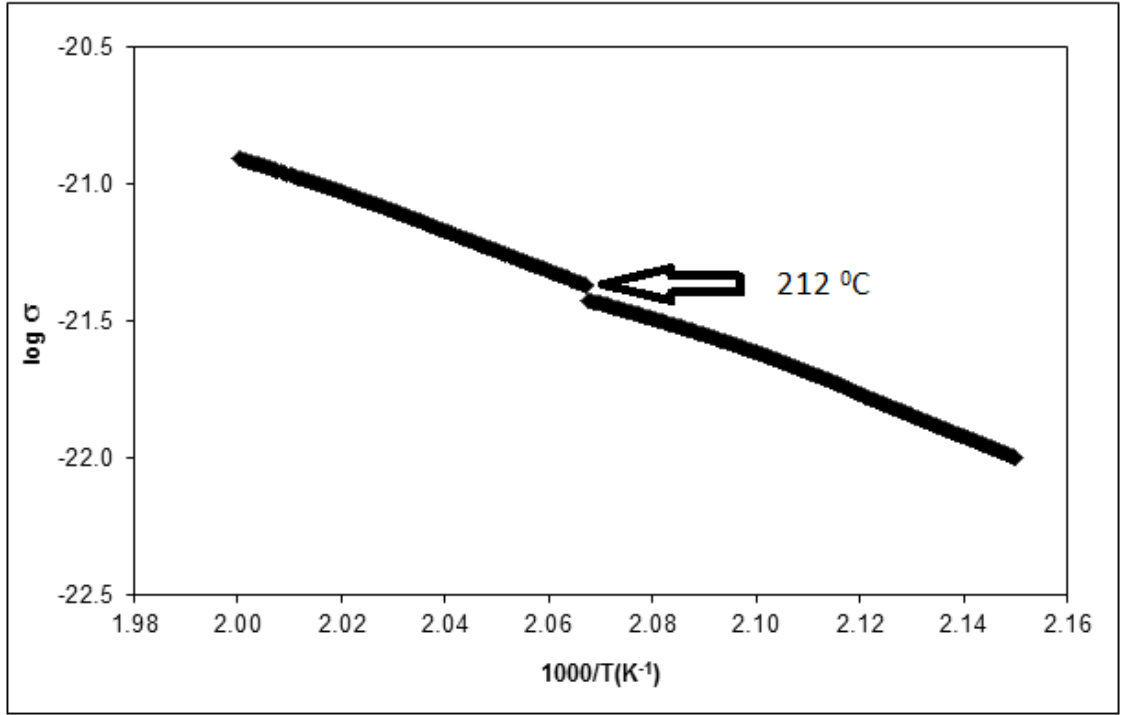
simetrik gerilmesi $1721,04 \text{ cm}^{-1}$ ve $1777,76 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlemlenmiştir. Saf PPO ise kimyasal yapısında karbonil grubu olmadığı için bu dalga sayısında herhangi bir pike sahip değildir (Şekil 6.84-a). Çeşitli oranlarda ki karışımlarda bu piken dalga sayısında düzenli bir kayma gözlemlenmiştir. (PPO/Ultem): 100/0 (-), 80/20 ($1724,70 \text{ cm}^{-1}$), 60/40 ($1723,31 \text{ cm}^{-1}$), 40/60 ($1723,14 \text{ cm}^{-1}$), 10/90 ($1722,43 \text{ cm}^{-1}$) ve 0/100 ($1721,04 \text{ cm}^{-1}$). Diğer yandan literatürde asimetrik C-O-C gerilmesi 1180 cm^{-1} dalga sayısı civarında görüldüğü rapor edilmiştir [75]. Bu grupta PPO’da vardır ve bu pik $1184,70 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlemlenmiştir (Şekil 6.84-b). Ultem’in yapısında bu grup yoktur ve 1180 cm^{-1} civarında hiçbir pik gözlemlenememiştir. Ayrıca karışımlarda bu piken hem dalga sayısında hemde şiddetinde düzenli bir değişim belirlenmiştir. (PPO/Ultem): 100/0 ($1184,70 \text{ cm}^{-1}$), 80/20 ($1186,34 \text{ cm}^{-1}$), 60/40 ($1186,71 \text{ cm}^{-1}$), 40/60 ($1187,45 \text{ cm}^{-1}$), 10/90 ($1188,57 \text{ cm}^{-1}$) ve 0/100 (-). Kayma aralıklarının çok küçük olması çok az PPO ve Ultem arasında spesifik bir etkileşim olduğunu göstermektedir.

6.5 Ultem/Ardel Karışımlarının Karışabilirliklerinin ve İkinci Dereceden Geçişlerinin İletkenlik Metoduyla İncelenmesi

Ultem, Ardel ve Ultem/Ardel (60/40 ve 40/60) karışımlarının Bölüm 5.2.2.5.1.2’de anlatıldığı şartlarda hazırlanan filmlerinin iletkenlik-sıcaklık ölçümleri, $60-245 ^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 2 K/dak arttırılarak yapıldı. Şekil 6.85-6.88 Ultem, Ardel ve Ultem/Ardel (60/40 ve 40/60) karışımları için $\log \sigma$ ’nin sıcaklığa bağıllığını göstermektedir.

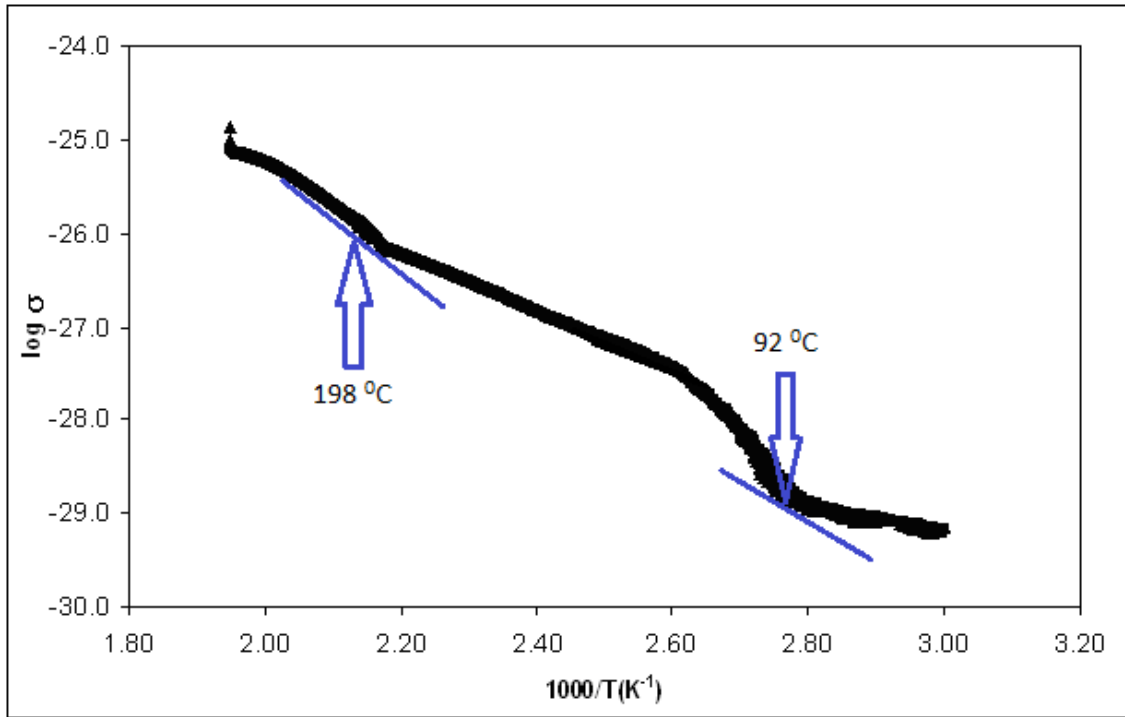


(a)

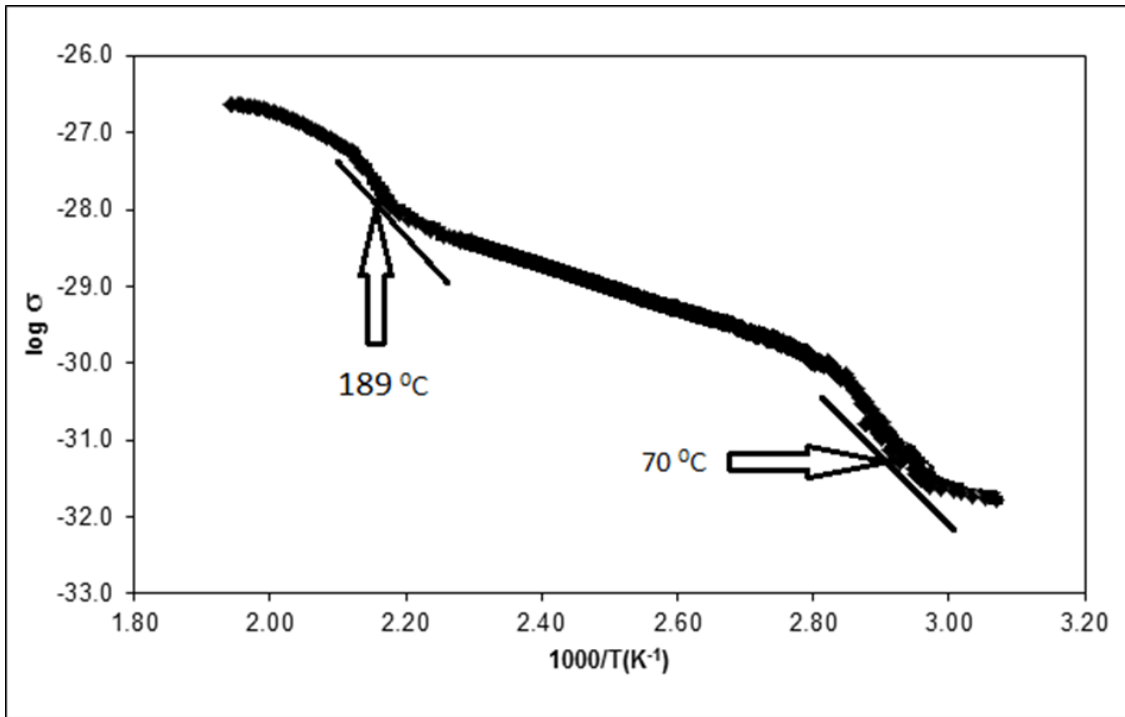


(b)

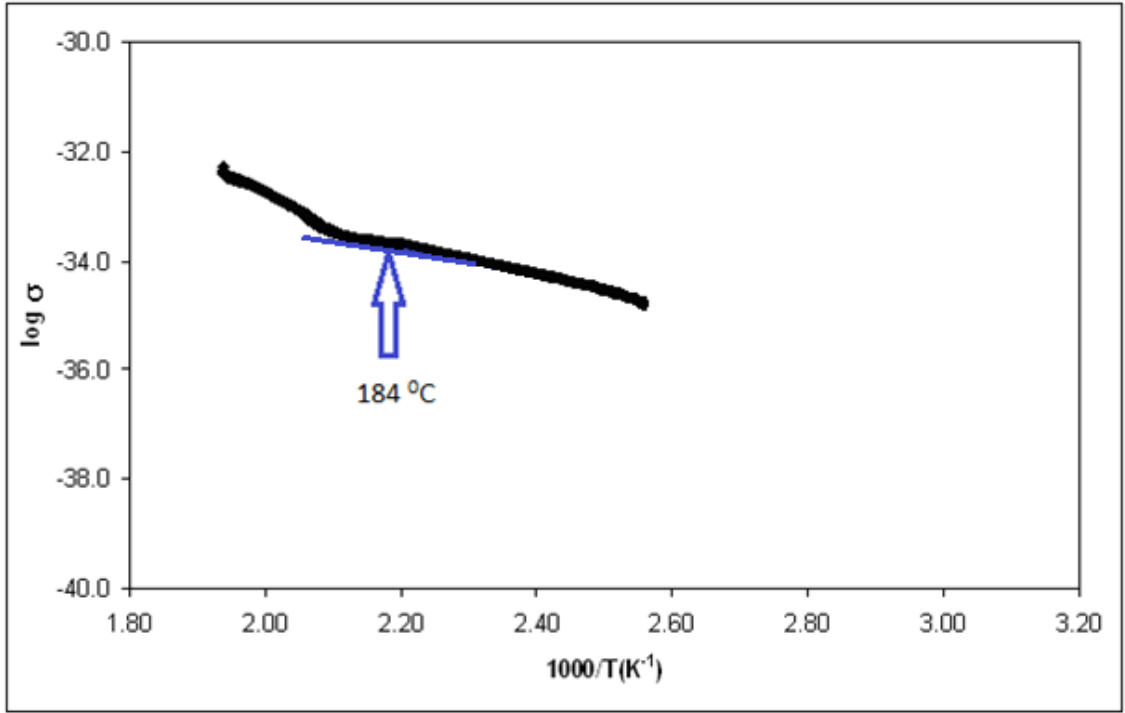
Şekil 6. 85 Ultem'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen (a) 60-245 °C ve (b) 192-226 °C sıcaklık aralığında $\log \sigma - 1/T$ grafiği



Şekil 6. 86 Ultem/Ardel(60/40)'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiği



Şekil 6. 87 Ultem/Ardel(40/60)'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiği



Şekil 6. 88 Ardel'in Eşitlik 4.3'e göre çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiği

Yapılan iletkenlik-sıcaklık ölçümleri verileriyle Eşitlik 4.3'e göre $\log \sigma - 1/T$ grafikleri çizildi. Literatürde [78], [79] çizilen $\log \sigma - 1/T$ grafiklerinde eğim değişikliklerinin ikinci derece geçişlere karşılık geldiğini gösteren çalışmalar mevcuttur. Çalışmanın bu kısmında eğim değişiklikleri belirlenerek Ultem, Ardel ve Ultem/Ardel (60/40 ve 40/60) karışımlarının ikinci derece geçişleri ve karışımlarda bu geçişlerin nasıl değiştiği belirlenmeye çalışılmıştır. Ultem için bulunan geçişler(Şekil 6.85) 212°C (T_g), 148°C ve 73°C 'dedir. Ardel için bulunan geçiş (Şekil 6.86) ise 184°C (T_g)'dir. Ultem/Ardel(60/40) için ise (Şekil 6.87) 198°C ve 92°C olarak bulunmuştur. Son olarak Ultem/Ardel(40/60) karışımında ise (Şekil 6.88) 189°C ve 70°C olarak bulunmuştur. Sonuç olarak saf Ultem ve Ardel'in T_g değerleri arasında karışımlarda yeni bir T_g oluşmuştur. Bu sonuç bize Ultem ve Ardel'in karışabilir olduğunu göstermektedir.

6.6 Genel Değerlendirme ve Öneriler

Bu çalışmada Ultemin çeşitli polimerlerle (Ardel, PPO ve PIB) karışabilirlikleri çeşitli yöntemler kullanılarak araştırıldı. Ayrıca Ultem/Ardel karışımlarındaki ikinci derece

geçişlerinin nasıl değiştiği TGK yöntemi kullanılarak belirlendi. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Ultem/Ardel karışımlarının (25/75, 50/50 ve 75/25 oranındaki) çeşitli çözücülerle etkileşim parametreleri TGK ile tayin edildi.
2. TGK tekniği ile 260 °C-285 °C aralığında elde edilen çeşitli grupların önerdiği yöntemler kullanılarak bulunan çözücülerden bağımsız χ_{23} parametrelerinin negatif çıkması, Ultem ile Ardel'in bu sıcaklık aralığında karışabilir olduğunu göstermektedir.
3. Karışımlarının TGK verilerinden hazırlanan alıkonma diyagramlarından ikinci dereceden geçiş sıcaklıkları belirlendi. Daha önceki çalışmalarda Ultem'in T_g 'si= 220 °C [25], Ardel'in T_g 'si =190 °C [77] ve Ultem'in diğer ikinci derece geçiş sıcaklıkları -123 °C, 60 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C, 170 °C ve 245 °C olarak belirlenmiştir ([21], [25]). Karışımlarda ki ölçülen T_g değerleri Ultem/Ardel; 25/75 (205 °C), 50/50 (200 °C) ve 75/25 (200 °C)'dir. Bu Ultem ve Ardel'in T_g değerlerinin karışımların T_g değerlerinin arasında kalması Ultem ve Ardel'in karışabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca karışımlarda T_g dışında başka ikinci dereceden geçişlerde belirlendi. Bunlar Ultem/Ardel; 25/75 (70 °C, 90 °C, 120 °C, 155 °C, 175 °C ve 245 °C), 50/50 (70 °C, 95 °C, 120 °C, 150 °C, 175 °C ve 245 °C) ve 75/25 (70 °C, 95 °C, 125 °C, 155 °C, 175 °C ve 245 °C)'dir. Karışımların çok sayıda ikinci dereceden geçiş göstermesi, mekanik darbe ve ses gibi enerjileri kolayca absorblayabileceğini göstermektedir.
4. Viskozite yöntemi kullanılarak Ultem'in Ardel, PPO ve PIB ile karışabilirlikleri incelendi. Ultem'in 30 °C'de Ardel ile her oranda karıştığı, PPO ile kısmen karışabilir olduğu ve PIB ile ise her oranda karışamaz olduğu sonuçları bulundu.
5. Ultem'in Ardel, PPO ve PIB ile çeşitli oranlarda hazırlanmış karışımların FTIR-ATR spektrumları alındı. Bu spektrumlar Ultem ile Ardel ve PPO arasında spesifik etkileşimin var olduğunu PIB ile ise arasında spesifik bir etkileşimin olmadığı şeklinde yorumlandı.

6. Ultem, Ardel ve Ultem/Ardel (60/40 ve 40/60) karışımlarının yüksek vakum altında ki elektrik iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri incelendi. Bulunan sonuçlar bize bu iki polimerin karışabilir olduğunu gösterdi.

KAYNAKLAR

- [1] Jeong, H.K., Rooney, M., David, D.J., MacKnight, W.J., Karasz, F.E. ve Kajiyama, T., (2000). "Miscibility of Polyvinyl Butyral/Nylon-6 Blends", *Polymer*, 41: 6003–6013.
- [2] Ulracki, L.A., (2003). *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [3] Olabisi, O., Robeson, L.M. ve Shaw, M.T., (1979). *Polymer-polymer Miscibility*, Academic Pres, New York.
- [4] Kumaraswamy, G.N., Ranganathaiah, C., Urs, M.V. ve Ravikumar, H.B., (2006). "Miscibility and Phase Separation in SAN/PMMA Blends Investigated by Positron Lifetime Measurements", *European Polymer Journal*, 42: 2655-2666.
- [5] Huang, H.M. ve Yang, S.J., (2005). "Studying the Miscibility and Thermal Behavior of Polybenzoxazine/Poly(epsilon-caprolactone) Blends Using DSC, DMA, and Solid State C-13 NMR Spectroscopy", *Polymer*, 46: 8068-8078.
- [6] Adoor, S.G., Manjeshwar, L.S., Rao, K.S.V.K., Naidu, B.V.K. ve Aminabhavi, T.M., (2006). "Solution and Solid-State Blend Compatibility of Poly(vinyl alcohol) and Poly(methyl methacrylate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 2415-2421.
- [7] Burghate, D.K., Bodade, A., Joshi, Laxmi, Akhare, V.P., Deshmukh, P.T., Deshmukh, M.S. ve Shilaskar, S.N., (2009). "Study of Optical Band Gap in-PVC-PMMA Polymer Blends", *Journal Of Polymer Materials*, 26: 59-66.
- [8] AlSaigh, Z.Y., (1997). "The Characterization of Polymer Blends by Inverse Gas Chromatography", *Trends in Polymer Science*, 5: 97-102.
- [9] Bolvari A.E., Ward T.C., Koning, P.A. ve Sheehy D.P., (1989). "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography", *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials*, ACS Symposium Series, 2, 12-19.
- [10] Guillet J.E., (1973). "Study of Polymer Structures and Introductions by Inverse Gas Chromatography", *Polymer Science*, 5: 1-60.
- [11] Kaya, İ. ve Mart, H., (1999). "Determination of Thermodynamic Properties of Poly(4-tert-butylstyrene) by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Polymer Engineering*, 19: 197-208.

- [12] Gray, D.G., (1977). "Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions", *Progress in Polymer Science*, 5: 1-60.
- [13] Mandal, B.M., Bhattacharya, C. ve Bhattacharya, S.N., (1989). "Thermodynamic Characterization of Binary Polymer Blends by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 26: 175-212.
- [14] Al-Saigh, Z.Y. ve Munk, P., (1984). "Study of Polymer-Polymer Interaction Coefficients in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography", *Macromolecules*, 17: 803-809.
- [15] Prolongo, M.G., Masegosa, R.M. ve Horta, A., (1989). "Polymer-Polymer Interaction Parameter in the Presence of a Solvent", *Macromolecules*, 22: 4346-4351.
- [16] Farooque, A.M. ve Deshpande, D.D., (1992). "Studies of Polystyrene Polybutadiene Blend System by Inverse Gas Chromatography", *Polymer*, 33: 5005-5018.
- [17] Huang, J.C., (2003). "Determination of Polymer-Polymer Interaction Parameters Using Inverse Gas Chromatography", *Journal of Applied Polymer Science*, 90: 671-680.
- [18] Benabdelghani, Z., Etcheberria, A., Djadoun, S., Iruin, J.J. ve Uriarte, C., (2006). "The Phase Behaviour of Poly(styrene-co-methacrylic acid)/Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1127: 237-245.
- [19] Garcia, R., Melad, O., Gomez, C.M., Figueruelo, J.E. ve Campos, A., (1999). "Viscometric Study on the Compatibility of Polymer-polymer Mixtures in Solution", *European Polymer Journal*, 35: 47-55.
- [20] Aroguz, A.Z. ve Baysal, B.M., (2006). "Miscibility Studies on Blends of Poly(phenylene oxide)/Brominated polystyrene by Viscometry", *European Polymer Journal*, 42: 311-315.
- [21] Belana, J., Canadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Diaz, R., Friederichs, S., Jaimes, C. ve Sanchis, M.J., (1998). "Physical Ageing Studies in Polyetherimide ULTEM 1000", *Polymer international*, 46: 29-32.
- [22] Menczel, J.D., Jaffe, M., Saw, C.K. ve Bruno, T.P., (1996). "Thermal Analysis of Poly(2-methylpentamethylene terephthalamide)", *Journal of Thermal Analysis*, 46: 753-771.
- [23] Hilker, B., Fields, K.B., Stern, A., Space, B., Zhang, X.P. ve Harmon, J.P., (2010). "Dielectric Analysis of Poly(methyl methacrylate) Zinc(II) Mono-pinacolborane Diphenylporphyrin Composites", *Polymer*, 51: 4790-4805.
- [24] Saiter, J.M., Dargent, E., Kattan, M., Cabot, C. ve Grenet, J., (2003). "Fragility Index of Drawn or Annealed Poly(ethylene terephthalate) Films Studied by Thermally Stimulated Depolarisation Currents", *Polymer*, 44: 3995-4001.

- [25] Cakar, F. ve Cankurtaran, O., (2005). "Determination of Secondary Transitions and Thermodynamic Interaction Parameters of Poly (ether imide) by Inverse Gas Chromatography", Polymer Bulletin, 55: 95-104.
- [26] Sakar, D., Erdogan, T., Cankurtaran, O., Hizal, G., Karaman, F. ve Tunca, U., (2006). "Physicochemical Characterization of Poly(tert-butyl acrylate-b-methyl methacrylate) Prepared with Atom Transfer Radical Polymerization by Inverse Gas Chromatography", Polymer, 47: 132-139.
- [27] Saak, M., (2004). Polimer Kimyası, 2. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [28] Pişkin, E., (1987). Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, Ankara.
- [29] Baysal, B., (1994). Polimer Kimyası, ODTÜ Basın İşliği, Ankara.
- [30] Krevelen, D.W.V., (1997). Properties of Polymers, Elsevier Science B., Amsterdam.
- [31] Beşergil, B., (2003). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [32] Sperling, L.H., (1986). Introduction to Physical Polymer Science, John and Sons, New York.
- [33] Sheu, C.C, Ed., (1994). Handbook of Synthetic Resins and Plastics, Industry Publisher, Beijing.
- [34] Walsh, D.J. ve Rostami, S., (1985). "The Miscibility of High Polymers: The Role of Specific Interactions", Advances in Polymer Science, 70: 119-169.
- [35] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998). Principles of Instrumental Analysis, 5th ed., Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [36] Fresh, G., (1979). Chromatography Methods, Mc Graw-Hill, New York.
- [37] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998). Enstrümantal Analiz, Çeviri editörleri Kılıç, E., Köseoğlu, E. ve Yılmaz, H., Bilim Kitap Kırtasiye Ltd. şti., Ankara
- [38] Littlewood, A.B., (1970). Gas Chromatography, Academic Pres, Mc Graw-Hill, New York.
- [39] Orwold, J., (1981). Polymer-solvent Interaction, Rubber Chemistry and Technology, New York.
- [40] Stockmayer, W.H. ve Fixman, M., (1963). "On the Estimation of Unperturbed Dimensions from Intrinsic Viscosities", Journal of Polymer Science, Part C, 1: 137-141.
- [41] Yılmaz, F. ve Baysal, B., (1993). "Estimation of the Equation of State Exchange Energy and Entropy Parameters of a Polymer-Solvent Pair by Intrinsic Viscosity Measurements", Polymer International, 31: 107-111.
- [42] Gray, D.G., (1977). "Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions", In : Jenkins, A.D., (Ed), Progress in Polymer Science, Rergamon Press.

- [43] Guillet, J.E., (1973). "In New Developments in Gas Chromatography", In : Purnel, J.H., (Ed), Progress in Gas Chromatography, Wiley-Interscience, New York.
- [44] Bolvari, A. E., Ward, T.C., Koning, P.A. ve Sheehy, D.P., (1989), "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography", In : Llod, D.R., Ward, T.C., Schreiber, H.P. ve Pizana, C.C., (Ed), Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials, ACS Symposium Series, Chapter 2.
- [45] Farooque, A.M. ve Deshpande, D.D., (1992). "Studies of Polystyrene Polybutadiene Blend System by Inverse Gas Chromatography", Polymer, 33 (23): 5005-5018.
- [46] Al-Saigh, Z.Y. ve Munk, P., (1984). "Study of Polymer-Polymer Interaction Coefficients in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography", Macromolecules, 17: 803-809.
- [47] Huang, J.C., (2003). "Analysis of the Thermodynamic Compatibility of Poly(vinyl Chloride) and Nitrile Rubbers from Inverse Gas Chromatography", Journal of Applied Polymer Science, 89: 1242-1249.
- [48] Benabdelghani, Z., Etxeberria A., Djadoun, S., Iruin, J.J. ve Uriarte, C., (2006). "The Phase Behaviour of Poly (styrene-co-methacrylic acid)/Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by Inverse Gas Chromatography", Journal of Chromatography A, 1127: 237-245.
- [49] Krigbaum, W.R. ve Wall, F.T., (1950). "Viscosities of Binary Polymeric Mixtures", Journal of Polymer Science, 5: 505-514
- [50] Wanchoo, R.K. ve Sharma, P.K., (2003). "Viscometric Study on the Compatibility of Some Water Soluble-polymer-polymer Mixtures", European Polymer Journal, 39: 1481-1490.
- [51] Lewandowska, K., (2005). "The Miscibility of Poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinylpyrrolidone) Blends Investigated in Dilute Solutions and Solids", European Polymer Journal, 41: 55-64.
- [52] Aroğuz, A.Z. ve Kismir, Y., (2007). "Viscometric Study on the Miscibility of Polystyrene/brominated polystyrene Blends", European Polymer Journal, 43: 410-415.
- [53] Huggins, M.L. (1942). "The Viscosity of Dilute Solutions of Long Chain Molecules IV. Dependence on Concentration", Journal of American Chemical Society, 64: 2716-2718.
- [54] Catsiff, R.H.E. ve Hewett, W.A., (1962). "The Interaction of Two Dissimilar Polymers in Solution", Journal of Applied Polymer Science, 6: 30-32.
- [55] Garcia, R., Melad, O., Gomez, C.M., Figueruelo, J.E. ve Compos, A., (1999). "Viscometric Study on the Compatibility of Polymer-polymer Mixtures in solution", European Polymer Journal, 35: 47-55.

- [56] Sun, Z.H., Wang, W. ve Feng, Z.L., (1992). "A New Viscometric Criterion for Polymer-polymer Interaction", *European Polymer Journal*, 28: 1259-1261.
- [57] Jiang, W.H. ve Han, S.J., (1998). "An Improved Criterion of Polymer-polymer Miscibility Determined by Viscometry", *European Polymer Journal*, 34: 1579-1584.
- [58] Massalski, C.A., (1990). "Localized State Distribution in Amorphous-Silicon-Based Alloys Using the Field Effect Technique", *Solar Cells*, 2: 277-288.
- [59] Kroschwitz, J.I., (1988). *Electrical and Electronic Properties of Polymers: A State of the Art Compendium*, John Wiley and Sons Publication, New York.
- [60] YTÜ, (2010). BAPK tarafından desteklenen 27-01-01-01 Numaralı Projenin Kapatma Raporu.
- [61] Gülşen, A., (2002). *Polistirenin Elektriksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [62] Seanor, A.D., (1982). *Electrical Properties of Polymers*, Academic Pres, New York.
- [63] Mamedov, Ş., (2001). *Polimer Fiziği I Ders Notları*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [64] Wintle, H.J., (1975). "Transient Charging Currents in Insulators", *Solid State Electron*, 18: 1039-1042.
- [65] Sze, S.M., (1981). *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York.
- [66] Schottky, W., (1938). "Halbleitertheorie der Sperrschicht", *Naturwissenschaften*, 26: 843-843.
- [67] Frenkel, J., (1938). "One Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-conductors", *Journal of Physics Review*, 54: 647-648.
- [68] Ghafor, A.W.A.S., (2000). "Schottky Effect Mechanism in PPDS Films", *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 38: 2507-2514.
- [69] Campos, M., Cavalcante, E.M. ve Kalinowski, J., (1996). "Poole-Frenkel Effect in Amorphous PPS", *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 34: 623-629.
- [70] Lamb, D.R., (1967). *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen and Co. Ltd., London.
- [71] Efimenko, K., Rybka, V., Svarcik, V. Ve Hnatowicz, V., (1999). "Mechanism of conductivity in metal-polymer-metal structures", *Journal of Applied Physics A*, 68: 479-482.
- [72] Sheu, C.C., Ed., (1994). *Handbook of Synthetic Resins and Plastics*, pp.322-325, Chemical, Industry Publisher, Beijing.
- [73] Baranyi, G.D., Richer, J. ve Prest W.M., (1985). "Thermodynamic Miscibility of Polystyrene-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Blends", *Canadian Journal of Chemistry*, 63: 223-227.

- [74] Erman, B. ve Mark, J.E., (1997). In Structures and Properties of Rubber like Networks, Oxford University Press, New York.
- [75] Erdik, E., (1993). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, Ankara.
- [76] Cakar, F. ve Cankurtaran, O., (2009). "Studies on the Miscibility of Poly(isobutylene) with Poly(ether imide) Blends in Dilute Solutions", Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 3: 1110-1113.
- [77] Sakar, D., Cankurtaran, O. ve Karaman, F., (2005). "Interactions of a Copolyester of Bisphenol-A with Terephthalic Acid and Isophthalic Acid with Some Solvents", Journal of Applied Polymer Science, 98: 2365–2368.
- [78] Serin, M., Sakar, D., Cankurtaran, O. ve Karaman, F., (2006). "Doping Type Effect on Electrical Conductivity of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and Electrical Properties of Doped and Undoped Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Ardel (R) D-100 Films", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8: 1308-1311.
- [79] Serin, M., Cakar, F. ve Cankurtaran, O., (2005). "A Study of The Electrical Properties and Secondary Transitions of Poly (Ether Imide)", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7: 1517 – 1522.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatih ÇAKAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 07.08.1980 İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ffatihcc@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lisans	Kimya	Uludağ Üniversitesi	2002
Lise	Fen Bilimleri	Mecidiyeköy Lisesi	1997

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006 -Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Cakar, F., Sakar D., Cankurtaran, O. ve Karaman F., (2007). "The Evaluation of Miscibility of Blends of Poly(Ether Imide) (Ultem®1000) and A Copolyester of Bisphenol-A with Terephthalic and Isophthalic Acid (Ardel®D-100) by Viscosimetry", European Polymer Journal, 43: 507-513.
2. Cakar, F. ve Cankurtaran, O., (2009). "Studies on the Miscibility of Poly(isobutylene) with Poly(ether imide) Blends in Dilute Solutions", Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 3: 1110-1113.

Bildiri

1. Çakar F., Şakar D., Cankurtaran Ö. and Karaman F., "A Study on The Miscibility of Poly (Ether Imide)- A Copolyester of Bisphenol-A with Terephthalic Acid and Isophthalic Acid Blends by Viscometry", Chemical Physics VII, İstanbul, Türkiye, P-18, 62 (2006).
2. Çakar F., Cankurtaran Ö., Karaman F. "Determination Of Secondary Transitions Of Blends Of Ultem/Ardel D-100 By Gas Chromatography", International Conference on Chemistry, Kahire, Mısır, 15, (2008).
3. Çakar F., Cankurtaran Ö., Karaman F., "Use Of Inverse Gas Chromatography To Determine Of Miscibility Of A Mixture Of Poly (Ether Imide) And A Copolyester Of Bisphenol A-With Terephthalic Acid And Isophthalic Acid", 8. Kimyasal Fizik Kongresi, İTÜ, İstanbul, Türkiye, P23, (2008).
4. Çakar F., Cankurtaran Ö., Karaman F., "The Evaluation Of Miscibility Of Poly (Ether Imide)- Polyisobutylene Blends By Viscometry" , 8. Kimyasal Fizik Kongresi, İTÜ, İstanbul, Türkiye, P24, (2008).
5. Çakar F., Cankurtaran Ö., The Evaluation of Miscibility of Poly (Ether Imide)- Poly(2,6-Dimethyl-1,4 Phenylene Oxide) Blends by Viscometry, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates 5-8

July 2010, Strasbourg, France

6. Çakar F., Cankurtaran Ö., Secondary Transitions and Miscibility of Poly (Ether Imide) and A Copolyester of Bisphenol-A Blends in Dilute Solution, 8th International IUPAC Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates 5-8 Strasbourg, France, (2010).
7. Çakar F., Cankurtaran Ö., Karaman F. “Ultem™/Ardel™ Karışımının Termal Geçiş Sıcaklıklarının Ters Gaz Kromatografi Metoduyla Belirlenmesi” 23.Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, PP-106(2009)

Proje

1. Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografi, Vizkozite ve İletkenlik Metodlarıyla Karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje Elemanı