

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PVC/PMMA BLENDELERİNİN KARIŞABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Elif ATABEK

Enstitü Ana Bilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Vahdettin SEVİNÇ

HAZİRAN 2004

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

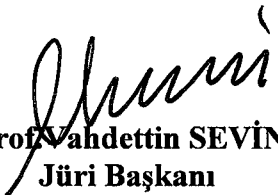
PVC/PMMA BLENDLERİNİN KARIŞABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ

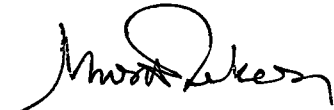
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Kimya Müh. Elif ATABEK

Enstitü Ana Bilim Dalı : Kimya

Bu tez ~~14/06/2004~~ 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.


Prof. Vahdettin SEVİNÇ
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Murat TEKER
Jüri Üyesi


Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ÜNAL
Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince bana bilgi ve tecrũbeleriyle yardımcı olan, çalıőmamı yĩnlemdiren, desteğini ve katkısını esirgemeyen hocam sayın Prof. Vahdettin SEVİNÇ'e (SAũ), desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme, deneysel çalıőmalarım için bana yardımcı olan sayın Arő.Gĩr.Uğursoy OLGUN'a (SAũ), sayın Prof.Dr. Őmit TUNCA'ya (İTũ), sayın Arő.Gĩr. Hũmeyra MERT'e (İTũ), sayın Arő.Gĩr. Tuba ERDOğAN'a (İTũ) teőekkũr ederim.



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerlerin ve Polimer Blendlerinin Tarihsel Gelişimi.....	3
1.2. Polimer Blendlerinin Önemi ve Blend Hazırlama Sebepleri.....	9
1.3. Polimer Blendi Hazırlama Teknikleri.....	12

BÖLÜM 2.

POLİMERLERİN KARIŞABİLİRLİĞİ UYUMLULUĞU VE

ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ.....	14
2.1. Karışabilen ve Karışmayan Blendler.....	18
2.1.1. Karışmayan blendler.....	18
2.1.2. Karışabilen blendler.....	20
2.2. Polimer Blendlerinin Uyumluluğu.....	20
2.3. Polimerlerin Çözünürlüğü.....	22
2.3.1. Çözünürlük parametresi.....	23

BÖLÜM 3.	
POLİMER BLENDELERİNİN KARIŞABİLİRLİĞİNİN	
İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	30
3.1. Viskozimetrik Yöntem	31
3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	34
3.3. İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	37
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	38
4.1. Kimyasallar Cihazlar ve Deneysel Teknik	38
4.2. Viskozimetrik Çalışmalar	39
4.3. Termal Çalışmalar	51
4.4. Spektroskopik Çalışmalar	56
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	60
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$(\alpha_1 / \omega_1)^\infty$	Kütle Kesri Aktivite Katsayısı
η_b	Bağıl viskozite
η_0	Çözücünün akma süresi
ϕ	Hacim kesri
η_{sp} / C	İndirgenmiş Viskozite
χ_{crit}	Kritik Polimer-Polimer Etkileşme Terimi
$[\eta]$	Limit Viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
ΔE_v	Molar Buharlaşma Enerjisi
b	Etkileşme Terimi
C	Derişim
G	Gibbs Serbest Enerjisi
H	Entalpi
δ	Hildebrand Çözünürlük Parametresi
K	Huggins Sabiti
k	Moleküller Arası Etkileşim Parametresi
Δb	Karışabilirlik Ölçütü
N	Polimerizasyon Derecesi
α	Polimer Etkileşme Parametresi
η	Viskozite katsayısı
χ	Polimer-polimer etkileşme parametresi
R	Gaz Sabiti
S	Entropi
T	Sıcaklık
T_c	Kristallenme Sıcaklığı

T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
V	Sıvının Molar Hacmi
W	Kütle kesri
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren Terpolimer
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
CED	Koheziv Enerji Yoğunluğu
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EPDM	Etilen propilen dien monomeri
EPR	Etilen propilen kauçuğu
ESCA	Kimyasal Analiz için Elektron Mikroskopi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HIPS	Yüksek Dayanımlı Polistiren
LCST	Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı
NBR	Doğal kauçuk
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PC	Polikarbonat
PET	Poli(etilen teraftalat)
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PPO	Poli(fenil oksit)
PS	Polistiren
PVA	Poli(vinil alkol)
PVC	Poli(vinil klorür)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
SMA	Stiren Maleik Anhidrit
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskopi
THF	Tetrahidrofur
UCST	Üst Kritik Çözünme Sıcaklığı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. LCST ve UCST.....	16
Şekil 2.2. Polistiren ve polibütadien karışımı	19
Şekil 2.3. Poli(etilentereftalat) ve poli(vinilalkol) karışımı	19
Şekil 2.4. (a) Çözücü eklenmesinden hemen sonra polimer moleküllerinin durumu	22
(b) Çözücü moleküllerinin polimer örgüsüne girerek jel oluşturması	22
(c) Polimer çözeltisi.....	22
Şekil 3.1. DSC cihazı.....	35
Şekil 3.2. Bir DSC cihazı ile tespit edilebilecek termal geçişler	36
Şekil 4.1. PVC için 25 °C’de n_{sp}/C nin C ‘ye karşı grafiği.....	43
Şekil 4.2. PVC için 30 °C’de n_{sp}/C nin C ‘ye karşı grafiği.....	43
Şekil 4.3. PVC için 35 °C’de n_{sp}/C nin C ‘ye karşı grafiği.....	43
Şekil 4.4. PMMA için 25 °C’de n_{sp}/C nin C ‘ye karşı grafiği	44
Şekil 4.5. PMMA için 30 °C’de n_{sp}/C nin C ‘ye karşı grafiği	44
Şekil 4.6. PMMA için 35 °C’de n_{sp}/C nin C ‘ye karşı grafiği	44
Şekil 4.7. 0.4 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri	48
Şekil 4.8. 0.6 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri	48
Şekil 4.9. 0.8 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri	49
Şekil 4.10. 1 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri.....	49

Şekil 4.11. 25 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri.....	50
Şekil 4.12. 30 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri.....	50
Şekil 4.13. 35 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri.....	51
Şekil 4.14. PVC’nin DSC termogramı	52
Şekil 4.15. %20 PMMA içeren blendin DSC termogramı	52
Şekil 4.16. %40 PMMA içeren blendin DSC termogramı	53
Şekil 4.17. %60 PMMA içeren blendin DSC termogramı	53
Şekil 4.18. %80 PMMA içeren blendin DSC termogramı	54
Şekil 4.19. PMMA’nın DSC termogramı	54
Şekil 4.20. PVC’nin FT-IR spektrumu	56
Şekil 4.21. PMMA’nın FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.22. Farklı oranlarda PMMA içeren blendlerin 500-900 cm^{-1} için FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 4.23. Farklı oranlarda PMMA içeren blendlerin 1400-1900 cm^{-1} için FT-IR spektrumu	58

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Uyumlu/Karışabilir Polimer Blendleri.....	21
Tablo 2.2. Bazı uyumsuz polimer blendleri için uyumlulaştırıcılar.....	21
Tablo 2.3. Bazı sıvıların ve polimerlerin çözünürlük parametreleri	25
Tablo 4.1. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 25 °C'deki akma süreleri (sn).....	39
Tablo 4.2. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 30°C'deki akma süreleri (sn).....	39
Tablo 4.3. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 35 °C'deki akma süreleri (sn).....	39
Tablo 4.4. THF'in çalışma sıcaklıklarındaki akma süreleri (sn).....	40
Tablo 4.5. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 25 °C'deki bağıl viskozite değerleri	40
Tablo 4.6. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 30 °C'deki bağıl viskozite değerleri	40
Tablo 4.7. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 35 °C'deki bağıl viskozite değerleri	41
Tablo 4.8. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 25 °C'deki spesifik viskozite değerleri	41
Tablo 4.9. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 30 °C'deki spesifik viskozite değerleri	41
Tablo 4.10. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 35 °C'deki spesifik viskozite değerleri	42
Tablo 4.11. Saf polimerler için n_{sp}/C değerleri	42
Tablo 4.12. PVC ve PMMA için değişik sıcaklıklarda limit viskozite değerleri	45
Tablo 4.13. 25 °C'de PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri.....	45
Tablo 4.14. 30 °C'de PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri.....	45

Tablo 4.15. 35 °C’de PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri.....	45
Tablo 4.16. 25 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}	46
Tablo 4.17. 30 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}	46
Tablo 4.18. 35 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}	46
Tablo 4.19. 25 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri.....	47
Tablo 4.20. 30 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri.....	47
Tablo 4.21. 35 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri.....	47
Tablo 4.22. Değişik içeriklerdeki k parametreleri.....	55

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Polimer Blendleri, Karışabilirlik, PVC, PMMA

Bu çalışmada, poli(vinil klorür) ve poli(metil metakrilat) blendlerinin karışabilirliği, viskozimetrik, termal (DSC) ve spektroskopik (FT-IR) yöntemlerle incelenmiştir. Bu amaçla, blendler ortak çözücü yardımıyla blend hazırlama yöntemiyle hazırlanmış, ortak çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Değişik derişim (0.4 g/dL, 0.6 g/dL, 0.8 g/dL ve 1 g/dL), ve değişik oranlarda (%20, %40, %60 ve %80) PMMA içeren polimer blendleri ve polimerler çözeltilerinin ve çözücünün değişik sıcaklıklarda (25°C, 30°C ve 35°C) akma süreleri Ostwald viskozimetresiyle ölçülmüş ve sonuçlar karışabilirlik ölçütü olarak adlandırılan Δb değerinin hesaplanmasıyla anlandırılmıştır. Pozitif Δb değerleri polimer blendlerinin karışabilirliğini ifade ederken, negatif değerler karışmamayı göstermektedir. Bu durumda; 25 °C'de, 0,4 g/dl derişimde %60 PMMA içeren blend, 0,6 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend, 0,8 g/dl derişimde %20, %40 ve %80 PMMA içeren blendler ve 1 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend için, 30 °C'de, 0,4 g/dl derişimde %40, %60 ve %80 PMMA içeren blendler, 0,6 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend, 0,8 g/dl derişimde %80 PMMA içeren blend ve 1 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend için, 35 °C'de ise, 0,4 g/dl derişimde %40 PMMA içeren blend, 0,6 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend, 0,8 g/dl derişimde %40 ve %80 PMMA içeren blendler ve 1 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blendler için karışabilirlik gözlenmiştir.

Termal çalışmalarla karışabilirliğin incelenmesi için, 0.8 g/dL derişimde ve değişik oranlarda (%20, %40, %60 ve %80) PMMA içeren polimer blendleri ve polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir. Tüm termogramlarda, tek bir camsı geçiş sıcaklığı tespit edilmiş ve 0.8 g/dL derişimde hazırlanan tüm blendlerin karışabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca karışabilirlik derecesiyle ilgili olarak Gordon Taylor tarafından geliştirilen denklemle k parametresi hesaplanmış ve en iyi karışabilirliğin %40 PMMA içeren blendde gözlendiği sonucuna varılmıştır.

Spektroskopik çalışmalarda ise, polimerlerin ve polimer blendlerinin bir FT-IR cihazıyla spektrumları alınmıştır. Spektrumlardan, PVC'nin C-Cl gerilmesinde ve PMMA'nın C=O gerilmesinde kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu kaymalar PVC'deki klor ile PMMA'nın karbonil grubundaki oksijen arasında var olan etkileşimleri, dolayısıyla karışabilirliği ifade etmektedir.

DETERMINATION OF MISCIBILITY OF PVC/PMMA BLENDS

SUMMARY

Keywords: Polymer Blends, Miscibility, PVC, PMMA

In this study, miscibility of poly(vinyl chloride) and poly(methyl metacrylate) blends was studied by viscosimetric, thermal (DSC) and spectroscopic (FT-IR) techniques. For this purpose, blends were prepared by the method of using common solvent, and tetrahydrofuran (THF) was used as solvent. Flow times of blend solutions prepared in different concentrations (0.4 g/dL, 0.6 g/dL, 0.8 g/dL and 1 g/dL) and different PMMA ratios (%20, %40, %60 and %80) and polymer solutions and solvent were determined by Ostwald type viscosimeter at different temperatures (25°C, 30°C ve 35°C). The results were evaluated by Δb parameter which is called miscibility parameter. Positive values show miscibility of blends while negative ones show immiscibility. Therefore; at 25 °C, at a concentration of 0,4 g/dl, blend containing 60% PMMA, at a concentration of 0,6 g/dl blend containing 20% PMMA, at a concentration of 0,8 g/dl blends containing 20%, 40% and 80% PMMA and at a concentration of 1 g/dl blend containing 20% PMMA, at 30 °C, at a concentration of 0,4 g/dl blends containing 40%, 60% and 80% PMMA, at a concentration of 0,6 g/dl blend containing 20% PMMA, at a concentration of 0,8 g/dl blend containing 80% PMMA and at a concentration of 1 g/dl blend containing 20% PMMA, at 35 °C, at a concentration of 0,4 g/dl blend containing 40% PMMA, at a concentration of 0,6 g/dl blend containing 20% PMMA, at a concentration of 0,8 g/dl blends containing 40% and 80% PMMA and at a concentration of 1 g/dl blend containing 20% PMMA show miscibility.

For the miscibility studies by thermal techniques, blends of 0.8 g/dL concentration and different PMMA contents (%20, %40, %60 ve %80) were examined. A unique glass transition temperature were determined for all compositions and it has been concluded that blends with different PMMA contents show miscibility. Besides, according to Gordon Taylor equation the k parameter which shows the degree of miscibility were calculated and the best miscible blend was found as the blend containing 40% PMMA.

For spectroscopic studies, blends were examined by a FT-IR. From results, a shift in C-Cl stretching region of PVC and a shift in C=O stretching region of PMMA. These shifts show the interaction between Cl atoms of PVC with oxygen atoms of PMMA, therefore miscibility of PVC/PMMA blends.

BÖLÜM 1.

GİRİŞ

Günümüz teknolojisinin asıl hedeflerinden biri istenilen özelliklere sahip ve ucuz malzeme üretmektir. Polimerik maddelerden üretilen malzemeler pek çok üstün özellikleriyle dikkat çekmektedir. İşlenebilirliklerinin kolay oluşu, kimyasallara karşı yüksek dayanımları, mekanik özelliklerindeki üstünlükler ve maliyetlerinin düşük oluşu bu üstün özelliklerden birkaçı olarak sayılabilir. Polimerlerin metallerin mekanik özelliklerine yakın hatta üstün özellikleri yanında daha düşük yoğunluğa sahip olmaları sebebiyle daha hafif oluşları, polimerlerin giderek metallerin yerine kullanılmalarının en önemli nedenlerinden biridir. Polimerleri işlemek için daha az enerji sarfiyatı gerektiği için, polimerik malzemeler maliyet açısından da ön plandadır.

Amaca uygun özelliklere sahip polimerik malzemeler üretmenin iki yolu vardır. Bunlardan birincisi, istenilen özelliklere sahip olması beklenen yeni polimerler sentezlemektir. Bu yöntemle üretilen polimerlerin istenilen özelliklerden farklı özelliklere sahip olması ve piyasada umulan yeri bulamaması ihtimali bu yöntemin dezavantajları olarak sayılabilir.

İkinci yöntem, istenilen özelliklere sahip polimerleri karıştırarak polimer blendleri oluşturmaktır. Bu yöntem birinci yöntemle göre daha avantajlıdır çünkü yeni polimerler sentezlemek zor ve daha maliyetlidir.

İstenilen farklı özelliklere sahip farklı polimerlerin karıştırılmasıyla elde edilen polimer blendlerinin özellikleri bileşenlerin birbiriyle karışabilir olmasıyla ilintilidir. Eğer blendi oluşturan polimerler birbirleriyle karışabilir durumda ise blendin

özellikleri bileşenlerin özelliklerinin arasında yer alır ve bileşenlerin kompozisyonunun değiştirilmesiyle kolayca değiştirilebilir.

Polimer blendi oluşturulmaya çalışıldığında işlem çoğu zaman karışmayan blend elde edilmesiyle sonuçlanır. Termodinamik olarak blendin karışabilir olması için, sistemin Gibbs serbest enerjisinin negaif olması gerekir ki bu genellikle harici bir durumdur.

Birbiriyle karışmayan durumdaki polimerlerin karışabilir olması için uyumlulaştırıcı kullanılır. Uyumlulaştırıcılar çoğunlukla blendi oluşturulması istenen polimerlerin kopolimerleridir.

Polimer blendlerini karışabilir veya karışmayan olarak nitelendirebilmek için pek çok yöntem mevcuttur. Karışabilen blendlerin tek bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olmaları gerçeğinden yola çıkarak blendin camsı geçiş sıcaklığı termal yöntemlerle (DSC, DTA) belirlenebilir ve blendin karışabilirliği hakkında yorum yapılabilir. Blendin morfolojisi incelenerek de karışabilirlik hakkında fikir sahibi olunabilir. Karışabilir blendler homojen bir yapı gösterirler. Spektroskopik teknikler de karışabilirlik çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Blendlerin karışabilir olmalarında rol oynayan moleküller arası etkileşimlerin (hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri vb.) varlığı bu yöntemle tespit edilerek blendin karışabilirliği hakkında bilgi edinilebilir. Bunların dışında pek çok yöntemle de karışabilirlik çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmaların yapılabilmesi için yeni yöntemler önerilmeye devam edilmektedir.

Bir blendin karışabilirliği hakkında bilgi verebilmek için çalışmanın hangi yöntemle ve hangi çalışma şartlarında gerçekleştirildiğinin belirtilmesi gereklidir.

Bu çalışma ile, poli(vinil klorür) ve poli(metil metakrilat) blendlerinin karışabilirlikleri, viskozimetrik, termal (DSC) ve spektroskopik (FT-IR) yöntemlerle incelenmiştir. Bu amaçla, ilk bölümde polimerlerin ve polimer blendlerinin tarihsel gelişimi, polimer blendlerinin önemi ve blend hazırlama sebepleri ve tekniklerinden bahsedilirken, ikinci bölümde polimerlerin uyumluluğu, karışabilirliği ve çözünürlüğü ele alınmıştır. Üçüncü bölümde karışabilirlik

çalışmalarında kullanılan yöntemlere değinilmiş ve son bölümde deneysel çalışmalar ve sonuçlarıyla ilgili bilgi verilmiştir.

1.1. Polimerlerin ve Polimer Blendlerinin Tarihsel Gelişimi

İnsan hayatıyla iç içe bulunan polimerlerin tarihi de insanoğlunun tarihi kadar eskidir. İlk kez Kolombiya'da yaşayan Amerikalılar tarafından bazı ağaçların kabuklarından elde edilen lateksler kullanılmıştır. Bu lateksi pıhtılaştırarak elde edilen kauçuk topu, Hindu'ların geleneksel spor oyunlarında kullanılmıştır [1].

1839 Yılında İngiltere'de Macintosh ve Hancock, A.B.D'de Goodyear doğal kauçuğun kükürtle karıştırılmasıyla (vulkanizasyon) ısıtılabilir ve yararlı, toksik olmayan, kararlı yapıda bir materyal elde edilebileceğini keşfettiler. Kauçuğun otomobil lastiği olarak kullanılmasında ise John Dunlop öncülük yaptı (1888) [1].

J.Mercer 1844'te pamuğu (selüloz) bazla etkileştirerek (mercerizasyon) endüstriyel kullanıma uygun, kristalitesi yüksek ve iyi boyanabilen "mercerize pamuğu" geliştirdi. Schönbein 1947'de pamuğu nitrik asitle etkileştirerek yüksek oranda nitrolanmış selülozu elde etti (nitroselüloz veya selüloz nitrat). Selüloz nitrat uzun yıllar patlayıcı olarak kullanıldı, ayrıca sinema filmleri, bilardo topu, golf topu, otomobil emniyet camları gibi ürünler yapıldı. Aynı yıllarda Menard selüloz nitratı eşit miktarda etanol-etil eter karışımında çözerek "collodion"u elde etti. Collodion sıvı haliyle o dönemde yer kaplamalarında kullanıldı [2].

Baeyer, Michael ve Kleeberg 19. yy başlarında fenol ile formaldehitin kondensasyonunu araştırarak çapraz bağlı bazı fenolik ürünler elde ettiler. Ancak, o yıllarda fonksiyonel grup kavramı bilinmediği için tepkimeler kontrollü bir şekilde yürütülemedi ve yararsız görülen bu ürünler üzerindeki çalışmalar sürdürülmedi [2].

Parkes ve Hyatt 1860'da selülozu daha düşük oranda nitrolayarak "celluloid"i sentezledi. Celluloid'den sıcaklık ve basınç altında şekillendirerek fotoğraf filmi,

tarak, tuvalet malzemeleri gibi değişik eşyalar yapıldı. Celluloid'in işlenmesinde Parkes kastor yağını, Hyatt ise kamforu plastikleştirici olarak kullandı. Bu keşif aynı zamanda plastik endüstrisinin başlangıcı sayılır. Bazı kaynaklar ise plastik endüstrisinin başlangıcının Baekeland'ın 1907 yılında bulduğu fenolün formaldehit reaksiyonu sonucu oluşan materyalle başladığını söylerler. Baekeland, fonksiyonel grup sayısının önemini anlayarak uygun miktarlarda fenol ve formaldehit kullanıp kontrollü bir şekilde fenolik termoplastik reğine sentezlemeyi başardı. Bazik koşullarda fenol ve aşırı formaldehitten "bakalit"i, asidik ortamda az miktarda formaldehitte fenolü tepkimeye sokarak "novalak" adındaki termoplastik reğineleri sentezledi. Bakalit ilk sentetik plastik olarak kabul edilmektedir [2].

Sentetik polimerlerin gelişiminde ambargoların ve savaşların büyük etkisi olmuştur.

G.Williams yine 1860'lı yıllarda doğal kauçuğu destilledi ve destilasyon ürününün (izopren) 8 hidrojen ve 5 karbondan oluştuğunu öne sürdü. Çok sonraları C. Harries (1904) tarafından izoprenden kauçuğa geçişe yönelik ilk çalışmalar yayınlandı [2].

Harries, kauçuğun yapısında çift bağlar olduğunu öne sürdü ve kauçuğun halkalı yapıdaki bileşiklerin bileşiminden oluştuğunu önerdi [2].

İngiliz kimyacı Thomas Graham 1861'de selüloz ve nişasta üzerine yaptığı araştırmalarda, bu maddelerin çözeltilerinin ince gözenekli süzgeç kağıdından geçmediğini ve kristallenmediklerini gözledi. Gözlemlerine dayanarak selüloz ve nişasta gibi maddelerin, molekül içindeki atomları bir arada tutan kuvvetlerden (birincil kuvvetler) daha zayıf etkileşimlerle bir arada duran moleküller topluluğu olduğunu öne sürdü. Bu tür maddeler için yapışkan anlamına gelen "kolloit" tanımını kullandı [2].

Schtuzenberg 1870'de pamuğu sıcak asetik anhidritte 180°C dolayında etkileştirerek selüloz asetatı sentezledi. 1879'da ise Franchimont bu tepkimeyi sülfürik asit ve çinko klorürle katalizleyerek selüloz asetat endüstrisinin gelişmesine önderlik etti [2].

Chardonnet 1870'de selüloz nitrati küçük deliklerden (düze) basınç altında geçirerek lif haline getirmeyi başardı. "Chardonnet ipeği" olarak bilinen bu ürün ilk yarı-sentetik lif oldu ve 1890'da ticari üretimi yapılarak kullanıma sunuldu [2].

1917'de maddelerin kristal yapısının analizi için x-ışını kristalografisi icat edildi. Bundan 8 yıl sonra M.Polonyi, bu metodu kullanarak selülozun kimyasal yapısını ortaya çıkardı ve polimerlerin aslında küçük moleküller değil, bu moleküllerin zincir şeklinde dizilmesiyle oluşmuş büyük moleküller olduğunu ortaya koydu [4].

Modern polimer kimyasının gelişmesinde önderlik yapan ve 1953'de Nobel ödülü alan Hermann Staudinger, doğal ve sentetik polimerlerin o zamana kadar kabul edilen kolloidal yada halkalı yapıda moleküller olmadığını, zincire benzer uzun moleküllerden oluştuğunu ilk kez 1920'de öne sürdü. Bu öneriyi "Über Polymerization" isimli makalesinde dile getirdi. Staudinger, polistiren ve poli(metilenoksit) için zincir yapıları önerdi. Ayrıca mol kütlesi ve viskozite arasındaki ilişkiyi de ayrıntılı olarak araştırdı. Staudinger'in bu çok önemli buluşu kendi çalışma arkadaşları da dahil çoğu bilim adamı tarafından destek görmedi ve dev moleküllerin varolabileceği fikri o yıllarda fazlaca ciddiye alınmadı [2].

Sponsler ve Dore 1926'da selüloza yönelik yaptıkları x-ışınları çalışmalarına dayanarak selüloz moleküllerinin küçük birimlerden oluşan bir zincire benzediğini ileri sürdüler. 1928'de Meyer ve Mark, selüloz ve doğal kauçuğun kristalin bölgelerinin boyutunu x-ışınlarıyla incelediler. Ayrıca osmotik basınç yöntemiyle doğal kauçuğun mol kütlesinin 400000 gibi yüksek bir değerde olduğunu buldular. Bir sonraki yıl Carothers, doğrusal alifatik poliesterleri sentezledi. Carothers'in amacı sentetik lif üretimine uygun bir polimer hazırlamaktı. Bu nedenle alifatik poliesterlerin lif üretimine uygun olmadığını gözlemledi ve araştırmalarını poliamitlere kaydırarak "nylon" genel adıyla bilinen polimerleri aynı yıllarda sentezlemeyi başardı [2].

1927'de büyük ölçekte vinil klorür polimerlerin üretimi başladı. Bu polimerik ürün günümüzde boru ve şişe yapımında sıkça kullanılmaktadır [3].

Staudinger'in 1920'lerde ortaya koyduğu görüşleri on yıl gecikmeyle ancak 1930'larda destek görmeye başladı. Polimerlerin zincire benzer makromoleküller olduğu, büyük mol kütlesine sahip olabilecekleri ve polimer çözeltilerinin viskozitelerinin polimer moleküllerinin şekil ve büyüklüğüne bağlı olduğu bu yıllarda kabul edildi [2].

1920'de Staudinger'in makromolekül hipotezinden sonra sentetik polimerler üzerindeki çalışmalar hızla gelişmiştir. 1924'de selüloz asetat elyaf (suni ipek), 1927'de selüloz asetat ve PVC üretimi gerçekleştirilmiştir. 1931'de PMMA, 1936'da poli(vinil asetat) ve 1937'de Amerika'da polistiren, üretimine başlanmıştır [36].

1930 yılında polistiren keşfedildi. Bu polimerik malzeme video kasetlerde ve paketlemede kullanılır [3].

1938 yılında Dupont şirketi çalışanlarından Wallace Carothers naylonu üretti. Naylon bugün paketleme başta olmak üzere pek çok alanda sıkça kullanılan bir polimerdir [3].

Kauçuksal elastikliğin polimer konformasyonu ile ilişkisi Kuhn, Guth ve Mark tarafından 1930-1934 döneminde araştırıldı. Kuhn, ayrıca bu dönemde istatistiksel yöntemleri makromoleküller üzerine uygulamaya yönelik çalışmalar yaptı. II.Dünya savaşı sırasında Debye, ışık saçılma yöntemini makromoleküler sistemlere uyguladı. Yine aynı dönemde Nobel ödülü sahibi Flory istatistiksel yaklaşımları konformasyonel analiz tekniklerini ve diğer çoğu fizikokimyasal yöntemi sistematik olarak ve başarılı bir şekilde polimerlere uyguladı [2].

1940'larda Almanya'da bütadienden sodyum metaliyle başlatılan polimerizasyonla kauçuk benzeri ilk polimer sentezlendi (Bu-na kauçuğu). Bütadien-stiren (Buna-S-kauçuğu) ve bütadien-akrilonitril (Buna-N-kauçuğu) kauçuklarının da aynı yıllarda ticari üretimine başlandı [2].

1941’de polietilen geliştirildi. Bu polimer günümüzde çocuk oyuncaklarının yapımından kaplama malzemelerine kadar her yerde kullanılmakta ve yıllık üretimi milyarlarca ton olarak bilinmektedir [3].

1950’lerin başında Watson, Crick, Wilkins, Franklin, Kendrew ve Hodgkin x-ışınları analiz yöntemini DNA, hemoglobin ve insülin gibi biyokimyasal polimerlerin yapılarını aydınlatmada kullandılar. Polietilenin tek kristali Keller ve Till tarafından 1957’de çok seyreltik çözeltilerden yapılan kristallendirmeye elde edildi [2].

1954’de Phillips Petroleum and Standard Oil şirketi etilenin metal oksit katalizörleri (CrO_3 ve MoO_3 gibi) desteğiyle daha az dallanmış polimerlere dönüşebileceğini bildirdi. Aynı yıl Karl Ziegler, oda sıcaklığında ve yavaşça yükseltilebilir basınçta alüminyum alkileri veya titanyum tetraklorür katalizörlüğünde yüksek yoğunluklu polietilen üreterek patentini almış ve 1963 yılında Nobel ödülü kazanmıştır. Aynı katalizörler Giulio Natta tarafından propilenden düz zincirli polipropilen üretiminde kullanılmış ve Natta da 1963 yılında Nobel ödülünü almaya hak kazanmıştır [4].

1970’de James Economy, en önemli yüksek sıcaklık polimerlerinden “ekonol”ü geliştirdi. Bu polimer, sıvı kristal polimerlerin gelişmesinde yol açıcı olmuştur. Ekonolün en önemli kullanım alanlarının başında elektronik araç-gereçler ve uçaklar gelmektedir.

1960’lardan sonra NMR’ın, 1980’de katı hal NMR’ının ve FTIR’ın daha sonraları Raman spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin polimer araştırmalarında kullanılması önemli basamaklardır [2].

Polimerlerin elektronik yolla elektriği iletebileceğine yönelik ilk araştırmalar ise Shrakawa, MacDiarmid ve Heeger tarafından 1977’de yayınlandı ve sözü edilen araştırmacılar 2000 yılı Nobel ödülünü aldılar [2].

1971’de S.Kwolek “kevlar”ı geliştirmiştir. S.Kwolek polimer biliminde 37’den fazla patent sahibidir. Kevlar 300°C ’nin üstündeki sıcaklıklarda dahi yüksek dayanımlı polimerik bir malzemedir [4].

1976'da polimer/plastik endüstrisi en çok kullanılan materyal olan çeliği geride bıraktı. Bugün; çelik, alüminyum ve bakır toplamından daha çok plastik kullanılmaktadır [4].

Polimerlerin performanslarının artırılması için polimerlerden karışım hazırlama fikri Thomas Hancock'a aittir. Thomas Hancock izomer olan doğal kauçuk ile gutta perçayı karıştırarak su geçirmez giysilerde kullanılabilen bir polimer karışımı elde etmiştir [5].

PVC-NBR karışımı modern anlamda dünyadaki ilk ticari termoplastik karışımdır. 1942 yılındaki bu gelişmeyi 1946 yılında doğal kauçuk ile stiren-co-akrilonitrilin mekanik karışımı takip etmiştir. 1947 yılında, aralarında nirtoselüloz/poli(vinilasetal), nitroselüloz/poli(metilmetakrilat) ve benzilselüloz/polistirenin bulunduğu 35 polimer çiftinin karışabildiği anlaşılmıştır.

1960 yılı polimer karışımları için önemli bir yıl olmuştur. En çok tüketilen dört polimerden ikisi olan polistiren ve polietilen karışımı bu yıl hazırlanmıştır. 1962 yılında EPR ve EPDM'nin polimer karışımlarının mukavemetini artırdığı bulunmuştur [6].

1984 yılında ABS/PA karışımı otomobil ön panelinde kullanılmak üzere Borg-Warner tarafından geliştirilmiştir [6].

Günümüzde ise polimer blendleri hem akademik hem de endüstriyel açıdan çok büyük öneme sahiptir. Yeni karışabilen polimer blendlerinin varlığı ve karışamayan polimer blendlerinin karışabilir hale getirilmesi çalışmaları hızla devam etmektedir.

1.2. Polimer Blendlerinin Önemi ve Blend Hazırlama Sebepleri

Polimer blendleri polimer dünyasına yeni polimer ve kopolimer üretme zorunluluklarından ciddi anlamda bir kazanç sağlayarak yeni bir boyut

kazandırmıştır. Hem akademik hem de endüstriyel açıdan önemli olan polimer blendleri pek çok özelliği geliştirmenin yanı sıra maliyeti de düşürürler.

Yeni homopolimerlerin geliştirilmesi pahalı ve riskli bir prosestir. Elde edilen ürünün istenilen özelliklere sahip olmama ve piyasada umulan yeri bulamaması ihtimali ise prosesin riskli yönleridir.

Polimer blendleri genellikle, yüksek darbe dayanımı sağlamak, uygulama alanlarını artırmak, işlenebilirliği geliştirmek ve ekonomik anlamda kazanç sağlamak için hazırlanırlar. Metallerin darbe dayanımlarının oldukça iyi olmasına karşın, ağırlıklarının fazla oluşu aynı yada yakın darbe dayanımına sahip ve daha hafif polimerler ve polimer blendlerinin giderek metallerin yerine kullanımının artmasına sebep olmaktadır. Farklı uygulama alanlarına sahip polimerlerden hazırlanan blendlerin her iki polimerin de uygulama alanında kullanılabilme olasılığı vardır. İşlenebilirlik konusuna enerji sarfiyatı açısından bakıldığında da polimer blendleri öne çıkmaktadır.

Sertliğin, kimyasal direncin, ısıl ve boyutsal kararlılığın, uzama ve parlaklığın artırılmak istenmesi de polimer blendi hazırlamanın sebepleri olarak sayılabilir. Hepsinden önemlisi, istenilen özelliklere sahip ve maliyeti düşük ürün elde etme fikri polimer blendi hazırlamanın önemini açıklamaktadır.

Polimer blendi hazırlamanın bir diğer önemli avantajı ise blendin özelliklerinin bileşenlerin oranlarının değiştirilmesiyle kolayca kontrol edilebilmesidir. Böylece yalnızca bileşenlerin oranlarını değiştirerek istenilen özelliklere sahip blendler oluşturulabilir.

Aynı zamanda endüstriyel ve/veya şehirsal plastik atıkları da blend oluşturularak geri kazanılabilir [7].

Polimer blendleri genellikle, blendi oluşturan polimerlerden daha iyi özelliklere sahiptir. Ancak bu özellikler blendi oluşturan polimerlerin karışabilirliği ile doğrudan ilintilidir [8].

Polimer blendleri daha çok mühendislik polimerleri kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu anlamda ilk ve en önemli blend poli(fenil oksit) PPO ve stirenden oluşan blenddir ve “Noryl” ticari ismiyle bilinir. Bu blendde stiren işlenebilirliği ve ekonomiyi yönetir. Noryl bileşenlerinden daha iyi tokluk değerine sahiptir ve ısıya dayanıklılık sağlar [9].

Polikarbonat ve akrilonitril bütadien stiren terpolimer (PC/ABS) den oluşan blend “Cycloloy” veya “Bayblend” ticari ismiyle bilinir. Düşük sıcaklıklarda çarpma dayanımında iyileşme gösterir, daha kolay işlenebilir ve ekonomik açıdan tercih edilir [10].

Polikarbonatın, poli(etilentereftalat) ve poli(bütadientereftalat) ile oluşturduğu blendler yüksek çarpma mukavemeti ve kimyasallara karşı yüksek direnç özelliklerini birleştirir [10].

Polikarbonatın stiren maleik anhidrit kopolimeriyle oluşturduğu blend (PC/SMA) yüksek sıcaklıklarda dayanımı artırır ve tokluğu geliştirir [10].

Düşük yoğunluk polietileni ile polipropilenden oluşan blend düşük sıcaklıklarda kırılma dayanımının üstesinden gelebilmek için oluşturulmuştur [10].

Stiren maleik anhidrit SMA ve akrilonitril bütadien stiren terpolimer ABS, pek çok ticari polimerin işlenmesinin kolaylaştırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi için polimerlere katılır [11].

Amerika’da 1987 yılında polimer blendi kullanımı 250 000 tona ulaşmıştır. Bu rakam tüm mühendislik polimerlerinin üçte birini ifade etmektedir ve artış normal polimerlerin iki ila üç katı hızında devam etmektedir [10].

Polimer blendlerinin en büyük kullanım alanını %50-60’lık payla ulaşım sektörü oluşturmaktadır. Bunu ofis kullanımları ve elektronik sektörü takip eder [10].

1.3. Polimer Blendi Hazırlama Teknikleri

Polimer blendleri genellikle iki yolla hazırlanırlar. Birinci yol, daha çok laboratuvar çalışmalarına uygun olan ortak çözücüde çözerek çözücüü uçurmaktır. Çözücülerin maliyeti genellikle yüksek olduğundan endüstriyel boyutta uygulanması zor olan bu yöntem aynı zamanda çözücünün çevreye zararları nedeniyle de uygun değildir. Bu yöneme göre, blend hazırlamakta kullanılacak polimerlerin her ikisinin de çözünebildiği bir çözücü seçildikten sonra, polimerler bu çözücüde çözülür ve daha sonra çözücü uçurulur. Film halinde elde edilen blend dondurulabilir veya sprey kurutma yapılabilir [12].

İkinci yöntem, tüm bileşenleri camsı geçiş sıcaklıklarının üstüne ısıtarak karıştırmaktır. Genellikle bu karıştırma işlemi ekstruderlerde yapılır. Karıştırma eriyik halde gerçekleştirildikten sonra soğuduğunda blend elde edilmiş olur [12].

Ortak çözücü yardımıyla blend hazırlama mekanik karıştırma ile blend hazırlama yöntemine göre daha ekonomiktir. Fakat, karışımın son özelliklerinin de önemli olduğu hesaba katılırsa, ekonomiden başka faktörlerin de dikkate alınması gereği ortaya çıkar [7].

Ayrıca,

- Lateks halde karıştırma
- İnce toz halinde karıştırma
- Karışımındaki diğer bileşenin çözücüsü olarak monomer kullanma ve polimerleştirme
- IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı polimer) teknolojisi

ile de polimer blendleri oluşturulabilir [7].

Oluşan blendin homojenliği, blendi hazırlamada kullanılan yöntemle doğrudan ilişkilidir. Çözeltiden blend hazırlama metodunun iki dezavantajı vardır. İlk olarak, blendin karışabilirliği yalnızca bileşenlerin termodinamik olarak uyumlu olmalarına

değil, çözücünün uçurulmasına, sprey kurutma yapılıp yapılmamasına ve çözücünün cinsine de bağlıdır. İkinci olarak, blendin yüksek viskozitesi dolayısıyla zincirlerin difüzyonunun engellendiği sıcaklıkta varolabilecek alt kritik çözünme sıcaklığının (LCST) yorumlanmasının zor oluşudur. Bu iki dezavantajla eriyik halde mekanik karıştırma ile blend hazırlanırken karşılaşılır. Ancak bu yöntemde daha büyük miktarlarda polimer kullanımını gerektirir. Bu yüzden laboratuvar çalışmalarında genellikle tercih edilmez [13].



BÖLÜM 2.

POLİMERLERİN KARIŞABİLİRLİĞİ UYUMLULUĞU VE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Polimer blendlerin geliştirilmesinde bileşenlerin karışabilirliği önemli rol oynamaktadır. Karışabilir blendlerde, polimer segmentleri yada grupları arasında Gibbs karışma enerjisinin azalmasına sebep olan spesifik etkileşimler vardır. Karışabilir blendlerde sadece bir faz bulunurken, karışmayan blendler ayrı fazlar halindedir. Polimer blendlerinin özellikleri, blendi oluşturan polimerlerin karışma derecesine bağlıdır. Polimer blendlerinin çoğu karışmayan durumdadır. Ancak son çalışmalar ile bulunan karışabilir blendlerin sayısı artmaktadır [14].

Polimerlerin karışabilirliği hakkındaki ilk sistematik tanımlamayı P.J. Flory "Principles of Polymer Chemistry" adlı kitabında şu şekilde yapmıştır: "İki polimer birbirleriyle ancak ve ancak etkileşimlerinin serbest karışma enerjisi negatif olmak koşuluyla uyumlu olabilir." Genellikle polimerlerin karıştırılması endotermik bir olaydır, dolayısıyla uyumluluk harici bir durumdur [35].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

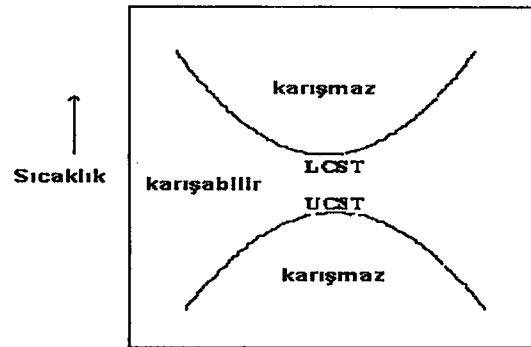
ΔG , Gibbs serbest enerjisi olarak adlandırılır. Karışabilmenin olması için $\Delta G < 0$ olmalıdır.

Denklem (2.1)'e göre karışma prosesleri şu şekilde gerçekleşir. Eğer $T\Delta S > \Delta H$ ise, serbest enerji negatif olacaktır. Bu durumda karışımdaki farklı tipteki moleküller birbirlerini çekerler. Bir başka deyişle, eğer proses esnasında absorplanan enerji ($T\Delta S$), entalpi değişimi (ΔH)nden büyükse karışımın Gibbs serbest enerjisi negatif olacak ve iki tür karışacaktır.

Bir sistemin entropisi sistemin düzensizliğinin bir ölçütüdür ve moleküllerin serbestlik derecesi arttıkça düzenlilik azalır ve ΔS pozitif olur. İki çeşit molekül karıştığında, serbestlik derecesinin azaldığı kabul edilir çünkü her çeşit için kendi alanında toplanma zorlaşmış olacaktır. Dolayısıyla serbestlik derecesi artar ve entropide bir artış olur. Yani karıştırma esnasında ΔS pozitiftir. Eğer karışım enerjisi (entalpi) $\Delta H=0$ veya $\Delta H < T\Delta S$ ise karışma gerçekleşir. Bunun sonucu olarak;

1. Karışma sıcaklık artışından olumlu etkilenir.
2. Entropideki artış ne kadar büyük olursa çeşitlerin karışma olasılığı o kadar büyük olur.

Düşük sıcaklıklarda iki ayrı faz olan polimer-çözücü sisteminin sıcaklık artışıyla tek bir faz halini aldığı görülür. Sıcaklık artışıyla tek fazın görüldüğü ilk sıcaklık Üst Kritik Çözünme Sıcaklığı (UCST) olarak adlandırılır. Aynı şekilde yüksek sıcaklıklarda da iki faz görülür. Sıcaklığın düşüşüyle tek fazın görüldüğü ilk sıcaklık Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı (LCST) olarak bilinir. Polimer-çözücü sistemleri bu iki sıcaklık arasında tek bir homojen fazdır. Faz sınırlarının yeri polimerin molekül kütlesine ve polimer ve çözücü arasındaki etkileşime bağlı olarak değişir. Bir polimerin bir çözücüde çözünebilir olması, sistemin LCST ve UCST arasında yer alması, yani homojen olması demektir [19].



Şekil 2.1. LCST ve UCST

Artan sıcaklıkla faz ayrımının gözlenmesi termodinamik olarak polimer karışabilirliğine sebep olan spesifik etkileşmelerin artan sıcaklıkla disasosiyasyonu ile açıklanabilir ve polimer karışabilirliğini anlamakta kullanılan etkileşme parametresinin, χ , LCST'nin üstündeki sıcaklıklarda pozitif değerler almasıyla anlaşılabilir [13].

Entalpinin küçük olması karışmayı olumlu yönde etkiler.

Polimerlerin karışabilirliği, blendin hazırlanma yöntemine ve molekül kütlesine bağlı olduğu kadar, polimerin taktisitesine de bağlıdır [15].

Termodinamikte karışabilirlik moleküler seviyede tek faz içinde bir arada bulunmak anlamında kullanılır. Pratikte ise karışabilirlik kullanılan test tiplerinde sistemin homojen olarak görünmesi anlamına gelir, yani dağılım derecesiyle ilgili bir tanımdır [7].

Blendi oluşturan bileşenlerin kimyasal grupları arasındaki spesifik etkileşmeler polimer karışımlarında önemli rol oynarlar. Spesifik çekim etkileşmeleri ekzotermik karışmaya dolayısıyla karışabilirliğe neden olmaktadır ve bu etkileşimler çok zayıftan çok güçlüye kadar çeşitli kuvvetlerde olabilir [16].

Polimer blendlerindeki moleküller arası etkileşim çeşitleri şu şekildedir:

- Van der Waals kuvvetleri
 - Zayıf ve güçlü dipol etkileşimleri
 - İndüksiyon kuvvetleri
 - Dispersiyon kuvvetleri
- Hidrojen bağları
- Yük transfer kompleksleri
- İyonomerlerdeki iyonik etkileşimler

Hidrojen bağları, moleküller arası etkin kuvvetlerin en önemlisidir. Hidrojen bağı aynı yada farklı polimer molekülünde bulunan iki farklı fonksiyonel grup arasında

oluşur. Hidrojen bağının oluşmasında rol oynayan hidrojen atomu genellikle hidroksil, karboksil, amin ve amid gibi proton verici bir asidik gruba bağlanır. Hidrojen bağı yapacak olan hidrojen atomunun kendisi de genellikle karbonil, eter veya hidroksillerdeki oksijen gibi veya amid ve aminlerdeki azot gibi bazen de halojen gibi bazik gruplarda bulunur [17].

Hidrojen bağından sonra polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ikincil kuvvetler Van der Waals kuvvetleri de denilen dipol kuvvetleri, indüksiyon kuvvetleri ve dispersiyon kuvvetleridir. Dipol kuvvetleri, sürekli dipol momente sahip polar gruplar arasında dipol-dipol etkileşmelerine neden olur. Sıcaklığa çok bağlıdır. İndüksiyon kuvvetleri, polar bir grubun etkisi ile sürekli dipol momentine sahip olmayan apolar gruplarda meydana gelen geçici dipoller arasındaki küçük ve sıcaklığa bağlı olmayan kuvvetlerdir. Dispersiyon kuvvetleri de, polar olmayan moleküllerde elektron ve çekirdeklerin kısa süreli farklı konumlarda bulunmalarından kaynaklanan dalgalanmalar nedeniyle komşu atomların elektron bulutlarındaki bozulmaların neden olduğu kuvvetlerdir. Apolar moleküllerde sadece dispersiyon kuvvetleri bulunur. Bu kuvvetlerde indüksiyon kuvvetleri gibi sıcaklığa bağlı değildir [17].

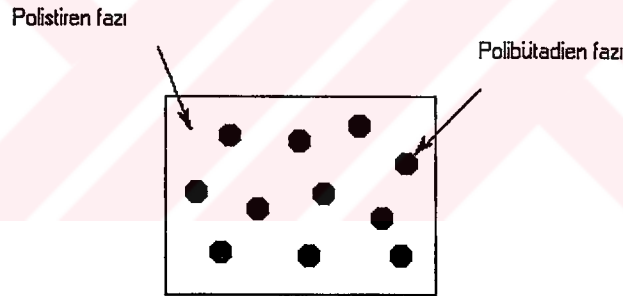
Polimer moleküllerinde bulunan kovalent bağlar, iyonik bağlar gibi asıl bağlar, polimerlerin kimyasal etkiler, ısı, yüksek enerjili ışınlar gibi kimyasal bozunmalara karşı kararlı davranmasından sorumludur. Hidrojen bağları ve moleküller arası kuvvetler gibi ikincil bağlar ise daha çok polimerlerin fiziksel özelliklerini belirler. Bunlar daha çok moleküllerin birbirine yakın bulunduğu sıvı ve katı fazlarda molekülleri çekerek birbirlerine daha da yaklaştırmaya yada iterek birbirlerinden uzaklaştırmaya çalışırlar. Bunun sonucu olarak, uçuculuk, viskozite, yüzey gerilimi ve sürtünme özellikleri, karışabilirlik ve çözünürlük gibi maddenin birçok özellikleri moleküller arası kuvvetler tarafından belirlenir [17].

2.1. Karışabilen ve Karışmayan Blendler

2.1.1. Karışmayan blendler

Çoğu zaman iki polimerin birbiriyle karıştırılıp blend elde edilmeye çalışılması işlemi iki fazlı bir materyalin ortaya çıkmasıyla sonuçlanır. Böyle bir durumda iki polimerin birbiriyle karışmayan blend oluşturdukları söylenir.

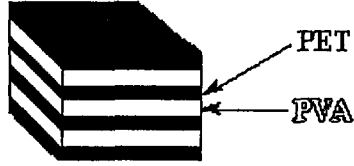
Örneğin, polistiren ve polibütadien karışmayan blendler kavramına girmektedir. Polibütadien ve polistiren karıştırılmaya çalışıldığında, polibütadienin küçük baloncuklar oluşturduğu gözlenir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Polistiren ve polibütadien karışımı

Bu küçük baloncuklar materyalin özelliklerinde değişmelere neden olur. Polistiren kırılmalı bir materyaldir. Serttir ancak kolayca kırılabilir. Fakat polibütadien daha kauçuksudur ve basınç altında enerji absorplayabilir. Bu polistirenin kırılmasını önler. Bu şekilde materyal daha dayanıklı ve kolay genişleyebilir özellik kazanmış olur. Polistiren ve polibütadienin bu blendleri yüksek dayanımlı polistiren olarak bilinir (HIPS).

Karışmayan blendlere diğer bir örnek poli(etilentereftalat) ve poli(vinilalkol)den oluşan blenddir. Bu karışmayan blend elektron mikroskobunda şu şekilde gözükür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Poli(etilentereftalat) ve poli(vinilalkol) karışımı

Bu materyalde PVA ve PET birbirlerinden tabakalar şeklinde ayrıdır. Sonuçta çıkan bu morfoloji “lamellar morfolojisi” olarak adlandırılır.

Karışmayan polimer blendlerinin iki tane camsı geçiş sıcaklığı, T_g , olur. Çoğu zaman bu özellikten faydalanılarak polimer blendlerinin karışıp karışmadığı tespit edilir.

2.1.2. Karışabilen blendler

Birbiri içerisinde karışabilen blendler homojen tek fazdan oluşurlar. Bu durumdaki blendlerin mekanik özellikleri blendi oluşturan bileşenlerin mekanik özelliklerinin arasındadır. Karışabilen blendlerin tek bir camsı geçiş sıcaklığı, T_g , vardır.

Polimer blendlerinin karışıp karışmaması bileşenlerin kompozisyonuna ve sıcaklığa da bağlıdır. Bu da karışabilir blendlerin sınırlı aralıkta elde edilebileceği anlamına gelmektedir.

Karışabilir blendlerde, Gibbs karışma enerjisinin azalmasına sebep olan, gruplar arası ve polimer segmentleri arası spesifik etkileşmeler vardır [18].

2.2. Polimer Blendlerinin Uyumluluğu

Uyumlu polimer blendleri normalde homojen görünen ve karışımı oluşturan polimerlerin birbirlerinin fiziksel özelliklerini geliştirdiği, ticari açıdan cazip olan polimer blendleridir. Bir polimer blendi eğer uyumlu ise, blendi oluşturan polimer çifti hem çözelti halinde karıştırıldıktan sonra hem de çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra katı halde elde edilen karışım genellikle istenilen özelliklere sahip bir polimer gibi davranır. Bu tip polimer blendlerinde çoğunlukla farklı kimyasal bileşimlerde pek çok amorf faz vardır. Böyle polimerler birbirleri ile karışmaz fakat, fazlar arasında iyi bir yapışma olan blendler literatüre göre uyumlu olarak nitelendirilebilir. Birbirleri ile karışabilen polimer blendleri serbest karışma enerjisi negatif olan moleküler seviyede homojen polimer blendleridir. Birbirleriyle karışmayan polimer blendlerinin serbest karışma enerjisi pozitifdir [7].

Aşağıdaki tabloda uyumlu/karışabilir polimer blendlerine örnekler verilmiştir [12].

Tablo 2.1. Uyumlu/Karışabilir Polimer Blendleri

Polimer A	Polimer B	Etkileşim Çeşidi	Uyumluluk
PMMA	PVC	Dipol-dipol	Karışabilir
PAA	PVA	Hidrojen bağı	Uyumlu
PC	poliester	Dipol-dipol	Uyumlu

Uyumsuz iki polimer ara yüzey enerjilerini minimize eden üçüncü bir polimerin varlığıyla uyumlulaştırılabilir. Uyumlulaştırıcı ajan olarak adlandırılan bu bileşen iki faz arasındaki ara yüzeyin kararlılığını sağlar.

Uyumlulaştırıcı kullanmak karışmayan polimer blendlerinin özelliklerini geliştirmekte kullanılan bir tekniktir. Uyumlulaştırıcı genellikle blendi oluşturan monomerlerin blok kopolimeridir. Aşı kopolimerler de uyumlulaştırıcı olarak kullanılabilir. Örneğin, HIPS, polibütadien ana zincirine polistirenin aşılınmasıyla elde edilen aşı kopolimeri ile uyumlulaştırılır.

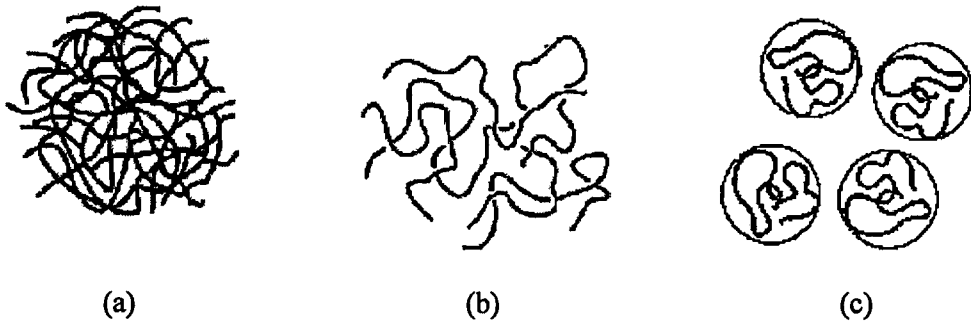
Aşağıdaki tabloda bazı blendler için uyumlulaştırıcılar verilmiştir [12].

Tablo 2.2. Bazı uyumsuz polimer blendleri için uyumlulaştırıcılar

Polimerler	Uyumlulaştırıcı
Polikarbonat-naylon	SMA
Polikarbonat-SMA	Fenoksi
Polikarbonat-ABS	
Polipropilen-naylon	MA modifiye TP elastomeri
Polistiren-polietilen	PS aşı kopolimeri
Polistiren-naylon	

2.3. Polimerlerin Çözünürlüğü

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşir. Önce, çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenererek onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır. Çözeltide bulunan polimer zincirleri çözücü molekülleriyle çevrilmiş haldedir ve bu haliyle polimer moleküllerinin çözelti içerisinde kapladıkları hacim hidrodinamik hacim olarak tanımlanır [2].



Şekil 2.4. (a) Çözücü eklenmesinden hemen sonra polimer moleküllerinin durumu (b) Çözücü moleküllerinin polimer örgüsüne girerek jel oluşturması (c) Polimer çözeltisi

Polimerlerin şişme ve çözünme yeteneği polimer ve çözücünün kimyasal yapısına, polimerin mol kütesine, polimer zincirinin esnekliğine, makromoleküllerin istiflenme yoğunluğuna, faz haline, zincirin kimyasal yapısındaki heterojenliklere, ağ yapısının varlığına ve yoğunluğuna ve ortamın sıcaklığına bağlıdır [17].

Guillet herhangi bir polimer için çözücünün iyi bir çözücü olup olmadığı hakkında kütle kesri aktiflik katsayısı, $(\alpha_1 / \omega_1)^\infty$, değerlerine göre aşağıdaki bağıntıları türetmiştir.

$(\alpha_1 / \omega_1)^\infty < 5$ iyi çözücü

$5 < (\alpha_1 / \omega_1)^\infty < 10$ orta derecede çözücü

$(\alpha_1 / \omega_1)^\infty > 10$ kötü çözücü

PMMA için THF $((\alpha_1 / \omega_1)^\infty = 4.40, 443 \text{ K'de})$ yüksek sıcaklıkta iyi çözücüdür [20].

İyi çözücülerde hazırlanan polimer çözeltilerindeki zincirler, daha çok uzamış halde bulunurlar. Böyle bir çözeltinin viskozitesi, büzülmüş veya rastgele bükülmüş zincirlerin bulunduğu çözeltinin viskozitesinden daha yüksektir [2].

Polimer blendlerinin birbiriyle karışabilir veya karışmayan olmalarında belirleyici parametre çözünürlük kavramıdır. Karışabilir polimerlerde, polimer molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çekim, polimer moleküllerinin kendi aralarındaki çekimden daha kuvvetli olur ve sonuç olarak homojen bir karışım oluşur. Karışmayan blendlerde ise her polimer kendi çeşidi tarafından daha kuvvetli çekileceği için, iki fazlı bir blend oluşur. İki fazlı materyallerde bir faz diğeri içinde dağılır. Bu materyaller mekanik özellikleri bakımından zayıftırlar [9].

Polimerlerin çözünürlüğünü; zincir dallanmaları, zincirler arası çapraz bağlar, kristallik ve kristalliğin derecesi, ana zincir veya yan grupların polarlığı, mol kütesi gibi faktörler etkiler [2].

2.3.1. Çözünürlük Parametresi

Çözünürlük çalışmalarında en çok kullanılan terim Hildebrand çözünürlük parametresidir.

$$\delta = \sqrt{CED} \quad (2.2)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad (2.3)$$

Bu denklemlerde CED koheziv enerji yoğunluğunu, ΔE_v molar buharlaşma enerjisini, V sıvının molar hacmini ifade etmektedir. Hildebrand çözünürlük parametresinin (δ) birimi Hildebrand olarak verilir (1 Hildebrand = $0.4889 \text{ (MPa)}^{1/2} = 1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} = 2.046 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) [2].

Moleküller arası çekme kuvvetlerinin sonucu olan koheziv enerjisi bir sıvı veya katı içindeki bir molekülü komşusundan uzaklaştırmak için gerekli toplam enerjidir. Termodinamik verilerden hesaplanabilen bu enerji, yaklaşık olarak sabit hacimdeki maddenin buharlaşma veya süblimleşme enerjisine eşittir. Birim hacim başına düşen koheziv enerjiye spesifik koheziv enerji veya koheziv enerji yoğunluğu denir. Koheziv enerjinin moleküler yapı ile değişmesi moleküller arası kuvvetlerin, maddenin fiziksel özelliklerine etkisinin en iyi kanıtıdır. Bu kanıt polimerlerin uçuculuğu ile mol kütleleri arasındaki ilişki göz önüne alınca daha iyi anlaşılır [17].

Pek çok polimer, çözücü ve plastikleştirici için δ değerleri literatürde yer almaktadır. Bazı sıvıların ve polimerlerin çözünürlük parametreleri tablo 2.3'de verilmiştir [17].

Tablo 2.3. Bazı sıvıların ve polimerlerin çözünürlük parametreleri

Sıvılar	δ (cal/cm ³) ^{0.5}	Polimerler	δ (cal/cm ³) ^{0.5}
n-Hekzan	7.30	Silikon kauçuğu	7.30
Dietil eter	7.40	Poliizobütilen	7.90
n-Oktan	7.55	Polietilen	7.94
Karbon tetraklorür	8.60	Polipropilen	8.10
n-Propil benzen	8.65	Poli(n-bütil metakrilat)	8.80
Etil asetat	9.10	Polistiren	9.10
Benzen	9.15	Poli(metil metakrilat)	9.30
Kloroform	9.30	Poli(vinil klorür)	9.55
Metil etil keton	9.30	Poli(etilen tereftalat)	10.10
1,2-Dikloreten	9.80	Fenol ftalein ve tereftalik asitin poliarilatı	10.70
Tetrahidrofuran	9.90	Anilin ve promellitik asitin poliimidi	11.70
Aseton	10.00		
n-Hekzanol	10.00		
Tetrakloreten	10.40		
Dimetil asetamid	11.10		
Dimetil formamid	12.10		
Etanol	12.70		
Metanol	14.50		
Su	23.20		

Bir polimerin çözünürlük parametresini elde etmenin basit bir yolu, polimeri pek çok değişik çözünürlük parametresine sahip apolar çözücü içerisinde çözmeye çalışmak ve hangisinde en iyi çözüldüğünü gözlemlemektir. Polimerin çözünürlük parametresi, içerisinde en iyi çözüldüğü çözücünün çözünürlük parametresi olacaktır.

Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın oluşu, blendi oluşturan bileşenler arasında oluşabilecek potansiyel moleküller arası etkileşimlerin gücünü artırır ve karışabilirlik ihtimali yükselir [22].

Moleküller arası kuvvetleri zayıf olan polimer moleküllerinin koheziv enerjileri de küçük olur. Birde bunların molekülleri nispeten esnek zincirlere sahipse o zaman bu tür polimerler dıştan uygulanan basınca karşı koyamazlar ve elastomer özellikleri gösterirler. Tipik polimer özellikleri molekül zincirine sertlik veren yan gruplar ile birlikte biraz yüksek koheziv enerjidir. Eğer plastik malzemenin koheziv enerjisi yüksekse, dıştan uygulanan basınca ve kuvvete karşı yüksek bir direnç gösterir. Bu tür polimerlerde moleküler simetride kristallenmeye uygun ise bu tür polimerlerden iyi mekanik özelliklere sahip lifler elde edilir [17].

Moleküller arası güçlü etkileşimler (hidrojen bağı gibi) içeren polimerlerin karıştırılması esnasında, serbest karışma enerjisi şöyle tanımlanır [22]:

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi + \frac{\Delta G^H}{RT} \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'de Φ_A ve Φ_B polimerlerin hacim kesirlerini, N_A ve N_B polimerizasyon derecelerini, χ ise polimer-polimer etkileşme parametresini göstermektedir. Bu denklem çok bilinen Flory-Huggins denkleminin $\frac{\Delta G^H}{RT}$ terimi eklenmiş halidir. Bu son terim, varolabilecek moleküller arası etkileşimleri (genellikle hidrojen bağları) dikkate almak için eklenmiştir. Bu terim hidrojen bağlarının oluşumunun hidrojen atomlarının polimer zincirine kovalent bağlarla bağlanmasından etkilenmediği varsayılarak eklenmiştir [22].

Denklem (2.4)'ün sağ tarafındaki ilk üç terim, moleküller arası etkileşimin olmadığı iki polimerin karıştırılması sırasındaki serbest enerji değişimini ifade eder. Denkleme yüksek molekül kütleli polimerler açısından bakıldığında, logaritmalı iki ifade sonucu çok az değiştirecektir [22].

Polimer-polimer etkileşme parametresi χ , pozitif bir değeri ifade eder. Dolayısıyla, yalnızca fiziksel kuvvetleri ifade eden $\Phi_A \Phi_B \chi$ terimi karışmayı engelleyici gözükmemektedir. Diğer taraftan $\frac{\Delta G^H}{RT}$ terimi, hidrojen bağı gibi spesifik moleküller arası etkileşimleri ifade eder ve negatif değerlere sahiptir. Bu durumda, en sade haliyle serbest karışma enerjisi denklemi $\Phi_A \Phi_B \chi$ ve c terimleri arasındaki dengeye göre şekillenir. Denklem (2.4)'e göre, moleküller arası etkileşimlerin olmadığı durumda ($\frac{\Delta G^H}{RT} = 0$), iki yüksek molekül kütleli polimer ancak χ değeri sıfıra çok yakın olduğunda karışabilir. Örneğin, Trask ve Roland (Trask, 1989) tarafından bulunan cis-1,4-poliizoprenin ataktik poli(vinil etilen) ile oluşturduğu blend için χ değeri 1.7×10^{-4} den küçük bir değerdir.

Karışabilirliğin üst sınırını belirleyen, kritik polimer-polimer etkileşme terimi, χ_{crit} , için şöyle bir denklem yazılabilir:

$$\frac{\delta^2 [\Delta G^M / RT]}{\delta \Phi_A^2} = \frac{\delta^3 [\Delta G^M / RT]}{\delta \Phi_A^3} = 0 \quad (2.5)$$

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_A^{0.5}} + \frac{1}{N_B^{0.5}} \right]^2 \quad (2.6)$$

Yalnızca Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerin göz önünde bulundurulduğu bu durumda, χ Hildebrand çözünürlük parametresiyle şu şekilde ilişkilendirilebilir [23]:

$$\chi = \frac{V_r}{RT} [\delta_A - \delta_B]^2 \quad (2.7)$$

Bu denklemdeki V_r , referans hacmi ifade etmektedir.

Polimer-polimer karışabilirliği, moleküller arası etkileşimlerin olduğu durumda daha da önem kazanmaktadır. Bu etkileşimler çok zayıftan (dipol-dipol etkileşimleri gibi), güçlüye (hidrojen bağları) sınıflandırılabilir [22].

χ değerinin ve moleküller arası etkileşimlerin varlığının belirlenebilmesi polimer karışabilirliğini anlayabilmenin kilit noktasıdır.

Hildebrand ve Scott (Hildebrand, 1949, The Solubility of non-electrolytes) tarafından geliştirilen çözünürlük parametresinin orijinal hali yalnızca doğal olarak dağılan, karışma ısısının pozitif olduğu durumlar için geçerlidir. En önemlileri Burrell ve Hansen tarafından yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar polimerlerin düşük molekül kütleli çözücülerde çözünürlüğünün incelenmesinde iyi sonuçlar verirken, polimer-polimer karışabilirliğinin incelenmesinde yetersiz kalmıştır [24].

Çözünürlük parametresinin, molar buharlaşma enerjisi ölçümlerinden hesaplandığı düşük molekül kütleli bileşiklerin tersi şeklinde, polimerlerin çözünürlük parametreleri ya deney yaparak (polimeri çözünürlük parametreleri bilinen çözücüler içinde çözmeyi deneyerek) veya molar çekim sabitlerinden hesaplama yoluyla dolaylı olarak belirlenir. Deneysel yolla elde edilen çözünürlük parametreleri hassasiyeti çok fazla olmadığı için molar çekim sabitlerinden hesaplama yöntemi öne çıkmaktadır [24].

BÖLÜM 3.

POLİMER BLENDLERİNİN KARIŞABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Polimer blendlerinin karışabilirliği çalışmaları için kullanılan pek çok yöntem vardır. Bunlardan, termal analiz (Diferansiyel Termal Analiz-DTA, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri-DSC, Dinamik Mekanik Analiz-DMA) ve termomekanik analiz (p-V-T) ile blendin camsı geçiş sıcaklığı ölçümü yapılır. Tek bir camsı geçiş sıcaklığı karışabilirliğin göstergesidir. Taramalı Elektron Mikroskopu-SEM, Transmisyon Elektron Mikroskopu-TEM, Atomik Kuvvet Mikroskopu-AFM ve Kimyasal Analiz için Elektron Mikroskopu-ESCA ile yapılan çalışmalarda blend morfolojisi ve faz yapısı değerlendirilir. Homojen bir yapı blendin karışabilir olduğunu belirtir. Bulutlanma noktası ölçümü yoluyla (Türbidimetrik metot) da blendin karışabilirliği incelenebilir. Blendlerde görülen bulutlanma faz ayrımını işaret edeceği için, bulutlanmanın görülmediği blendlerin karışabilir olduğu anlaşılır. Viskozimetrik yöntemle polimer-polimer karışabilirlik ölçüttü değerleri belirlenir. Pozitif değerler karışabilirliği ifade eder.

Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR), polimer blendlerinin karışabilirliği ve moleküller arası ilişkiler hakkında kimyasal kayma, çizgi kayması ve gevşeme parametreleri yönünden detaylı bilgi verir [25].

İki katının yada iki sıvının ara yüzeyindeki gerilim, karışabilirlikleriyle ilgilidir. Karışabilir blendlerde, iki faz moleküler seviyede iyi dağıldığından, yüzey gerilimi düşüktür ancak karışamayan blendlerde fazlar birbirleriyle temas yüzeyini azaltmaya meyillendirler ve yüzey gerilimi artar. Yüzey serbest enerjilerini hesaplamak için temas açısı ölçümleri kullanılabilir. Böylece karışabilir polimer blendleri tespit

edilebilir. Bu hızlı ve ekonomik bir yöntemdir [26].

Polimer blendlerinin karışabilirliğinin incelenmesinde kullanılan yöntemlerin çoğu çok maliyetlidir. Bununla birlikte daha düşük maliyetli yöntemlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [14].

Bu çalışmada, PVC/PMMA blendlerinin karışabilirliği viskozimetrik, spektroskopik ve termal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bu yüzden sadece bu yöntemler ile ilgili detaylı bilgi verilmiştir.

3.1.Viskozimetrik Yöntem

Seyreltik çözelti viskozimetresi, polimer A-çözücü-polimer B sistemindeki etkileşimin varlığını araştırmak için kullanılır. Sun tarafından geliştirilen α parametresiyle bu etkileşimlerin varlığı hakkında bilgi sahibi olunabilir.

$$\alpha = K_{blend} - K_1 \quad (3.1)$$

$\alpha \geq 0$ olduğunda polimerler arasında etkileşim olduğunun göstergesidir ve karışabilirliği ifade eder. $\alpha < 0$ olduğunda itici kuvvetler baskındır ve karışabilirlik beklenmez. K_{blend} , blendin Huggins sabitidir ve K_1 viskozimetrik parametrelerle hesaplanır [27].

Viskozimetrik yöntem polimer-polimer karışabilirliğinin incelenmesinde kullanılan düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntemle aynı zamanda polimerlerin molekül ağırlıkları ve dağılımları ile dallanma derecesi de tespit edilebilir. Lizymol ve Thomas, polimer blendlerinin çözelti halinde karışabilirliği ile döküm yoluyla elde edilen filmlerin uyumluluğu arasında bir bağıntı geliştirmişlerdir. Böylece, blendlerin karışabilirliği çözelti halinde tespit edildikten sonra, döküm yoluyla elde edilebilecek

filmlerin uyumluluğu hakkında fikir sahibi olunabilir. Viskozimetri, blendlerin morfolojik durumundan ve kristalliğinden etkilenmediği için avantajlı bir yöntemdir [14].

Viskozimetrik yöntemle polimer blendlerinin karışabilirliğinin incelenmesi için öncelikle saf polimerlerin, blendlerin ve çözücünün akma süreleri belirlenir. Polimerlerin ve polimer blendlerinin akma sürelerinin (t) çözücünün akma süresine (t_0) bölünmesiyle bağıl viskozite (η_b) değerleri elde edilir.

$$\eta_b = \frac{t}{t_0} \quad (3.2)$$

Polimer çözeltilsinin viskozimetredeki akış süresi, aynı hacimdeki çözücünün akış süresinden her zaman daha büyüktür. Bu nedenle η_b 'nin sayısal değer de her zaman 1'den büyük olacaktır. Bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi vurgulayan ve bağıl viskoziteden 1 sayısı çıkarılarak elde edilen spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha uygundur [2].

$$\eta_{sp} = \eta_b - 1 \quad (3.3)$$

Spesifik viskozitenin polimer çözeltilsinin derişimine bağlılığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (3.4)$$

$K[\eta]^2$ etkileşme terimi (b) olarak bilinir. Dolayısıyla,

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + bC \quad (3.5)$$

Denklem (3.5)'deki $[\eta]$ intrinsik viskozite veya limit viskozite sayısı olarak bilinir. C polimer çözeltisinin derişimini, K Huggins sabitini gösterir. η_{sp} / C ise indirgenmiş spesifik viskozite veya indirgenmiş viskozite olarak adlandırılır.

η_{sp} / C değerinin C 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle, grafiğin ordinatı kesim noktasından limit viskozite, $[\eta]$, değerleri elde edilir. Daha sonra farklı derişimlerdeki polimer çözeltileri için etkileşme terimi (b_{11} ve b_{22}) denklem (3.5) kullanılarak hesaplanabilir.

Polimer blendlerinin spesifik viskozitesi için Krigbaum ve Wall tarafından verilen eşitlik (denklem 3.6) kullanılarak, blendi oluşturan polimerler için etkileşme terimi, b_{12} , hesaplanır.

$$\eta_{sp,m} = [\eta]_1 C_1 + [\eta]_2 C_2 + b_{11} C_1^2 + b_{22} C_2^2 + 2b_{12} C_1 C_2 \quad (3.6)$$

Denklem (3.6) de $[\eta]_1$ yalnız 1. polimerin olduğu çözeltinin limit viskozite sayısını, $[\eta]_2$ yalnız 2. polimerin olduğu çözeltinin limit viskozite sayısını, C_1 ve C_2 hazırlanan blendlerdeki 1 ve 2. polimerin derişimini göstermektedir.

Krigbaum ve Wall, kuramsal etkileşme parametresini, b_{12}^* , şu şekilde ifade etmişlerdir.

$$b_{12}^* = \sqrt{b_{11} b_{22}} \quad (3.7)$$

b_{11} veya b_{22} negatif değer aldığı anda ise Williamson ve Wright tarafından verilen denklem (3.8) kullanılır [28].

$$b_{12}^* = \frac{[b_{11} + b_{22}]}{2} \quad (3.8)$$

Polimer blendlerinin karışabilirliği, karışabilirlik ölçütü olarak adlandırılan Δb 'nin belirlenmesiyle yorumlanabilir [29].

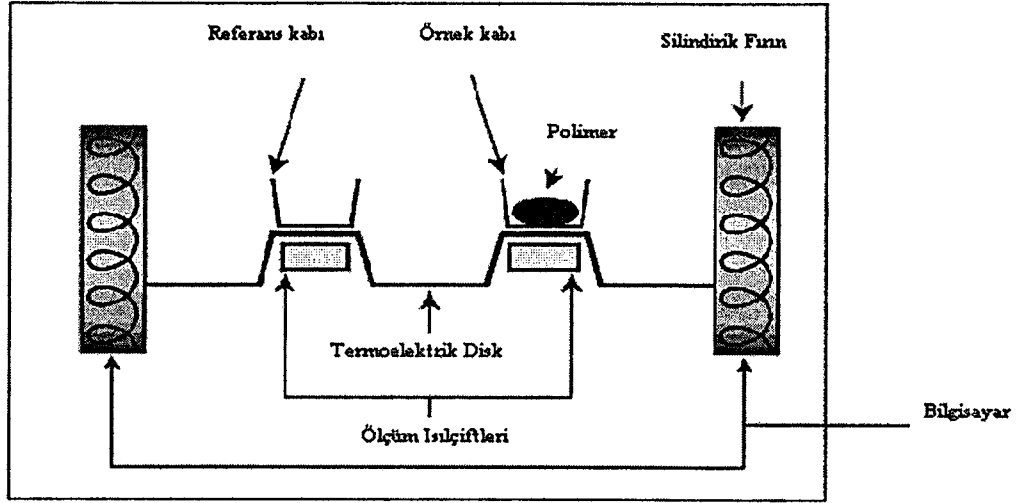
$$\Delta b = b_{12} - b_{12}^* \quad (3.9)$$

$\Delta b > 0$ olduğu zaman polimer blendini oluşturan polimerler birbirleri ile karışabilir. $\Delta b = 0$ olduğu zaman karışabilirlik sınır değerine ulaşmış demektir. $\Delta b < 0$ olduğunda polimer blendinin karışmadığı anlaşılır [29].

3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, polimerlerin ısı etkisiyle gösterdikleri değişimleri ifade eden termal geçişlerinin incelenmesinde kullanılan bir tekniktir. Kristal bir polimerin erimesi termal geçişe örnek olarak verilebilir. Camsı geçiş de bir termal geçiştir.

Bir DSC cihazı aşağıdaki gibi basitçe şematize edilebilir.

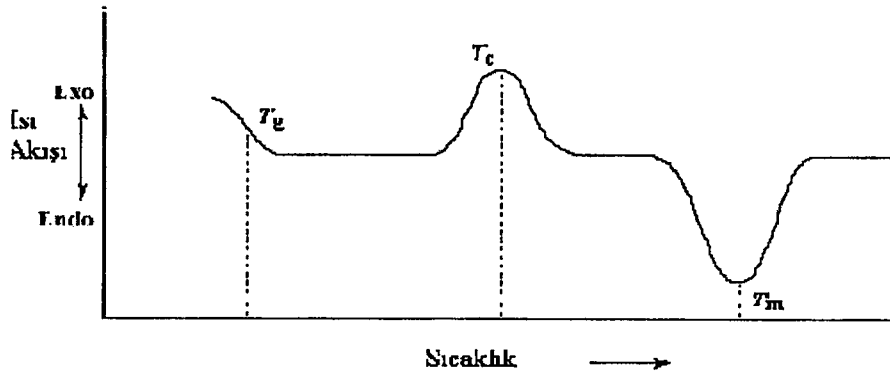


Şekil 3.1. DSC cihazı

Diferansiyel taramalı kalorimetri yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır. Erime gibi bir ısıl geçiş noktasına geldiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar. Tüm örnek eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek polimer ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Yöntemde, incelikle ölçülebilecek bir nicelik olan elektrik akımı izlendiğinden güvenilir camsı geçiş sıcaklıkları elde edilir [2].

Polimerlerin ısı kapasiteleri, camsı geçiş sıcaklıklarının üstünde daha yüksektir. Isı kapasitesindeki bu değişim izlenerek DSC camsı geçiş sıcaklıklarının tespitinde kullanılabilir. Bu değişim aniden değil, belli bir sıcaklık aralığı boyunca gerçekleşir. Grafikte oluşan eğrinin orta noktası T_g olarak kabul edilir.

Kristallenme ve erime noktaları da DSC ile tespit edilebilir. Kristalleme noktasında büyük bir pik, erime noktasında ise büyük bir dip görülür. Bir DSC cihazı ile tespit edilebilecek termal geçişler şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Bir DSC cihazı ile tespit edilebilecek termal geçişler

Polimer blendinin karışabilirliğinin incelenmesinde sıkça kullanılan bu yöntemle blendin camısı geçiş sıcaklığı, T_g , tespit edilir. Tek bir camısı geçiş sıcaklığı blendin karışabilirliğini ifade eder. Birden fazla camısı geçiş sıcaklığının gözlenmesi blendi oluşturan her bir polimerin birbirinden bağımsız hareket ettiğini dolayısıyla karışmamayı gösterir.

İki bileşenli sistemler, iki fazdan oluşan iki camısı geçiş sıcaklığına sahip (blok kopolimerler veya uyumsuz polimer blendleri) ve tek fazdan oluşan, tek camısı geçiş sıcaklığına sahip (rastgele kopolimerler ve karışabilir polimer blendleri) olabilirler. İki fazlı sistemlerin morfolojisi kompozisyona bağlıdır. Literatürde polimerlerin camısı geçiş sıcaklığını açıklayan iki yaklaşım mevcuttur. “Serbest hacim” modeli, camısı geçiş sıcaklığının kinetik kontrolünü varsayar, camısı geçiş sıcaklığı serbest hacimin düşük sıcaklıkla karakterize edilen bir hali olarak düşünülür. “Konformasyonel entropi” modeli ise esnek bağlardaki konformasyonel değişmelerin etkisini göz önünde bulundurur ve camı maddenin konformasyonel entropi için ikinci derece faz değişimiyle karakterize eden dördüncü hali olarak düşünülür. Her iki modelde ilk önce rastgele kopolimerlerin camısı geçiş sıcaklığının kompozisyona bağlılığını açıklamak için kullanılmıştır. Daha sonra ise uyumlu polimer blendlerine uyarlanmıştır. Her iki modelde “Gordon-Taylor” tipi bir açıklamaya yönlendirir [30].

Gordon-Taylor denkleminin şu şekilde verilir.

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + kW_2 T_{g2}}{W_1 + kW_2} \quad (3.10)$$

Denklem (3.10)'daki k, moleküller arası etkileşimlerin kuvvetini tanımlamaktadır. k'nın değeri 1'e yaklaştıkça blendi oluşturan polimerlerin iyi karışabildiği söylenebilir [25].

3.3. Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Kırmızı ötesi ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8-500 μm (dalga sayısı 12500-20 cm^{-1}) olan ışımadır. Kırmızı ötesi spektrumlar iki tür bilgi verir: (1) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. Bilinmeyen maddenin infrared spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir. (2) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin infrared spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir [31].

Infrared spektroskopisi polimer blendlerinin karışabilirliğinin incelenmesinde de sıkça kullanılmaktadır. Bu amaçla saf polimerlerin ve blendlerin spektrumları alındıktan sonra polimerlerin fonksiyonlu gruplarının piklerindeki değişiklik değerlendirilir.

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR

4.1. Malzeme ve Metotlar

Bu çalışmada kullanılan poli(vinilklorür), İnteras Kimya A.Ş. tarafından temin edilen, 0.57 g/cm^3 yoğunluklu bir süspansiyon polimeridir. Poli(metilmetakrilat), Enplast A.Ş.'den alınan, 1.18 g/cm^3 yoğunluklu bir polimerdir. Blendlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofur (THF), Kimeks A.Ş.' aracılığıyla Merck Chemicals'dan alınmış olup, yoğunluğu 0.89 g/cm^3 , molekül kütlesi 72.11 g/mol , ve su içeriği $< \%0.1$ dir.

Polimer blendleri ortak çözücü yardımıyla blend hazırlama tekniğine göre hazırlanmıştır. Blendlerin karışabilirliği viskozimetrik, spektroskopik ve termal yöntemler ile incelenmiştir. Blendlerin karışabilirliğinin viskozimetrik yöntemle incelenebilmesi için Ostwald viskozimetresi kullanılmıştır.

Spektroskopik yöntemle blendlerin karışabilirliğinin incelenmesi için Mattson marka bir FT-IR cihazı kullanılmıştır.

Blendlerin karışabilirliğinin termal yöntemle incelenmesi için ise Perkin-Elmer 6.0 bir DSC cihazı kullanılmıştır.

4.2. Viskozimetrik Çalışmalar

Blendlerin karışabilirliğinin viskozimetrik yöntemle incelenebilmesi için 0.4 g/dL, 0.6 g/dL, 0.8 g/dL ve 1 g/dL derişiminde ve %20, %40, %60 ve %80 oranında PMMA içeren blendlerin ve saf polimerler ile saf çözücünün 25°C, 30°C ve 35°C'deki akma süreleri Ostwald viskozimetresiyle ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 25 °C'deki akma süreleri (sn)

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	23.96	26.64	31.59	36.86
20	22.68	26.38	29.38	34.64
40	21.97	24.03	27.17	30
60	21.12	22.37	24.87	27.07
80	20.07	21.53	23.41	25.16
100 (PMMA)	19.39	20.64	21.41	22.95

Tablo 4.2. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 30°C'deki akma süreleri (sn)

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl,	1 g/dl
0 (PVC)	23.24	25.92	30.01	34.87
20	21.75	25.12	28	32.76
40	21.55	23.10	26	28.42
60	20.50	21.47	23.81	25.98
80	19.53	20.64	22.80	24.16
100 (PMMA)	18.63	19.95	20.66	22.13

Tablo 4.3. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 35 °C'deki akma süreleri (sn)

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	22.66	25.01	28.52	32.80
20	21.73	24.17	26.8	31.27
40	20.91	22.31	25.21	27.33
60	19.86	20.85	23.12	24.90
80	18.78	20.18	21.79	23.34
100 (PMMA)	18.23	19.32	20.12	21.42

Saf çözücü THF'in çalışma sıcaklıklarındaki akma süreleri ise Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. THF'in çalışma sıcaklıklarındaki akma süreleri (sn)

T (°C)	t ₀ (sn)
25 °C	17.43
30 °C	17.19
35 °C	16.7

Her bir polimerin akma süresinin saf çözücünün akma süresine bölünmesiyle (Denklem 3.2) saf polimerlerin ve blendlerin bağıl viskozite değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 25 °C'deki bağıl viskozite değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	1.37	1.52	1.81	2.11
20	1.30	1.51	1.68	1.98
40	1.26	1.37	1.55	1.72
60	1.21	1.28	1.42	1.55
80	1.15	1.23	1.34	1.44
100 (PMMA)	1.11	1.18	1.22	1.31

Tablo 4.6. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 30 °C'deki bağıl viskozite değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	1.35	1.50	1.74	2.02
20	1.26	1.46	1.62	1.90
40	1.25	1.34	1.51	1.65
60	1.19	1.24	1.38	1.51
80	1.13	1.20	1.32	1.40
100 (PMMA)	1.08	1.16	1.20	1.28

Tablo 4.7. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 35 °C'deki bağıl viskozite değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	1.35	1.49	1.70	1.96
20	1.30	1.44	1.60	1.87
40	1.25	1.33	1.50	1.63
60	1.18	1.24	1.38	1.49
80	1.12	1.20	1.30	1.39
100 (PMMA)	1.09	1.15	1.20	1.28

(Denklem 3.3) ile hesaplanan spesifik viskozite değerleri ise Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.8. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 25 °C'deki spesifik viskozite değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	0.37	0.52	0.81	1.11
20	0.30	0.51	0.68	0.98
40	0.26	0.37	0.55	0.72
60	0.21	0.28	0.42	0.55
80	0.15	0.23	0.34	0.44
100 (PMMA)	0.11	0.18	0.22	0.31

Tablo 4.9. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 30 °C'deki spesifik viskozite değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	0.35	0.50	0.74	1.02
20	0.26	0.46	0.62	0.90
40	0.25	0.34	0.51	0.65
60	0.19	0.24	0.38	0.51
80	0.13	0.20	0.32	0.40
100 (PMMA)	0.08	0.16	0.20	0.28

Tablo 4.10. Değişik derişim ve içeriklerdeki blendlerin 35 °C'deki spesifik viskozite değerleri

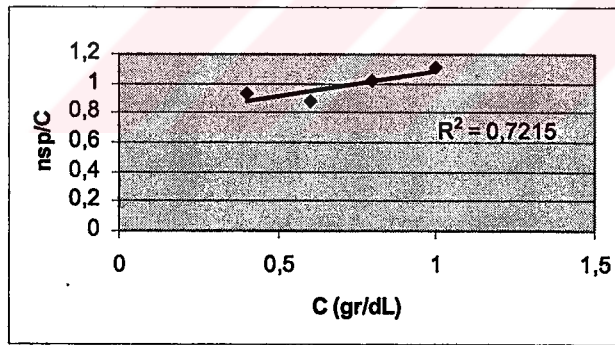
%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
0 (PVC)	0.35	0.49	0.70	0.96
20	0.30	0.44	0.60	0.87
40	0.25	0.33	0.50	0.63
60	0.18	0.24	0.38	0.49
80	0.12	0.20	0.30	0.39
100 (PMMA)	0.09	0.15	0.20	0.28

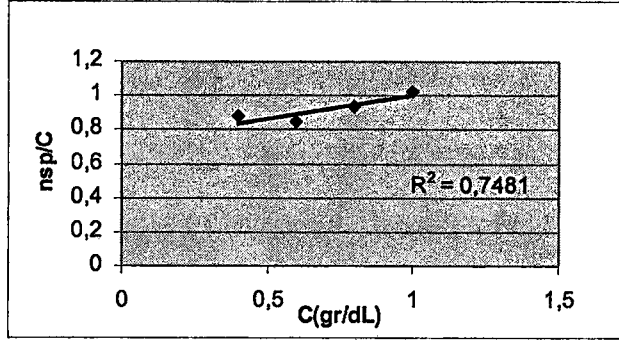
Saf polimerler için hesaplanan n_{sp}/C değerleri ise Tablo 4.11'de görülebılır.

Tablo 4.11. Saf polimerler için n_{sp}/C değerleri

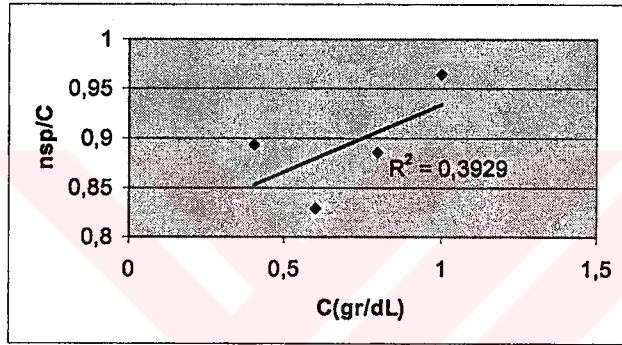
Sıcaklık (°C)	Derişim (g/dl)	PVC	PMMA
25	0.4	0.937	0.282
	0.6	0.880	0.307
	0.8	1.015	0.285
	1	1.114	0.317
30	0.4	0.879	0.208
	0.6	0.846	0.267
	0.8	0.931	0.252
	1	1.027	0.287
35	0.4	0.893	0.229
	0.6	0.829	0.261
	0.8	0.884	0.255
	1	0.964	0.283

Her bir polimerin limit viskozite değerinin bulunabilmesi için n_{sp}/C değerleri derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve eğrilerin y-eksenini kesim noktası belirlenmiştir. PVC için n_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği değişik sıcaklıklar için Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te; PMMA için ise Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da görülebilir.

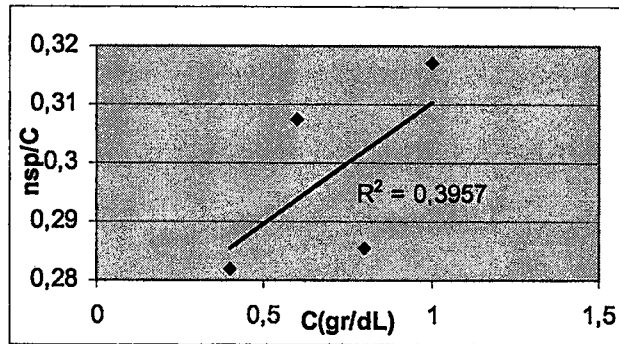
Şekil 4.1. PVC için 25 °C'de n_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği



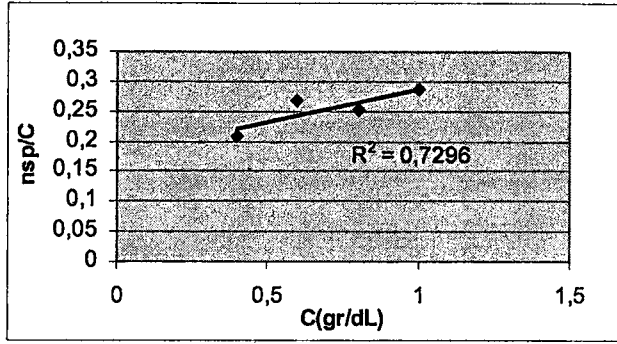
Şekil 4.2. PVC için 30 °C'de n_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği



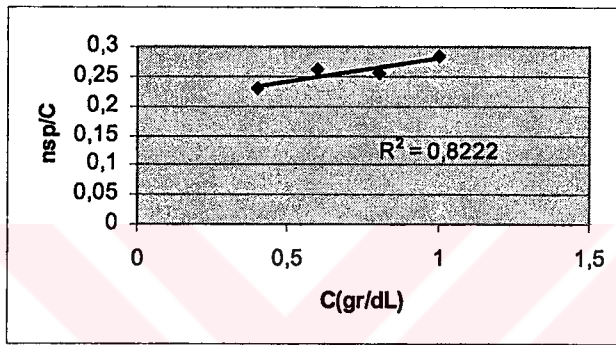
Şekil 4.3. PVC için 35 °C'de n_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği



Şekil 4.4. PMMA için 25 °C'de n_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği



Şekil 4.5. PMMA için 30 °C'de n_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği



Şekil 4.6. PMMA için 35 °C'de n_{sp}/C nin C 'ye karşı grafiği

Her bir polimer için belirlenen limit viskozite değeri Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12. PVC ve PMMA için değişik sıcaklıklarda limit viskozite değerleri

Polimer	25 °C	30 °C	35 C
PVC	0.7531	0.7349	0.7989
PMMA	0.269	0.1769	0.2035

PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri b_{11} ve b_{22} her bir derişim için denklem (6.5) yardımıyla hesaplanmıştır. Daha sonra b_{12}^* değeri de denklem (3.7) den hesaplanmış ve b_{11} , b_{22} ve b_{12}^* değerleri Tablo 4.13, 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.13. 25 °C'de PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri

Polimer	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
b_{11} (PVC)	0.459	0.212	0.328	0.361
b_{22} (PMMA)	0.032	0.064	0.020	0.048
b_{12}^*	0.122	0.116	0.082	0.131

Tablo 4.14. 30 °C'de PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri

Polimer	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
b_{11} (PVC)	0.360	0.185	0.245	0.293
b_{22} (PMMA)	0.079	0.150	0.094	0.110
b_{12}^*	0.169	0.166	0.152	0.179

Tablo 4.15. 35 °C'de PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri

Polimer	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
b_{11} (PVC)	0.235	0.050	0.107	0.165
b_{22} (PMMA)	0.065	0.097	0.065	0.079
b_{12}^*	0.123	0.070	0.084	0.114

Polimer blendlerinin kuramsal etkileşme parametresi b_{12} ise denklem (3.6) yardımıyla hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.16, 4.17 ve 4.18'de gösterilmiştir.

Tablo 4.16. 25 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}

% PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
20	-0.164	0.607	0.125	0.305
40	0.121	0.070	0.108	0.049
60	0.171	-0.084	0.060	0.032
80	-0.015	-0.016	0.165	0.102

Tablo 4.17. 30 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}

% PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
20	-0.421	0.367	0.129	0.281
40	0.336	0.021	0.119	0.037
60	0.239	-0.123	0.058	0.050
80	0.198	-0.086	0.245	0.107

Tablo 4.18. 35 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}

% PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
20	0.099	0.228	0.074	0.261
40	0.168	-0.071	0.095	0.008
60	0.041	-0.185	0.016	-0.011
80	-0.247	-0.071	0.084	0.055

Polimer blendlerinin karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri ise denklem (3.9) ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.19, 4.20 ve 4.21'de verilmiştir.

Tablo 4.19. 25 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
20	-0.287	0.490	0.043	0.173
40	-0.0008	-0.046	0.026	-0.082
60	0.048	-0.201	-0.021	-0.099
80	-0.137	-0.133	0.082	-0.029

Tablo 4.20. 30 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
20	-0.590	0.200	-0.022	0.102
40	0.167	-0.145	-0.032	-0.142
60	0.070	-0.290	-0.094	-0.129
80	0.029	-0.253	0.093	-0.072

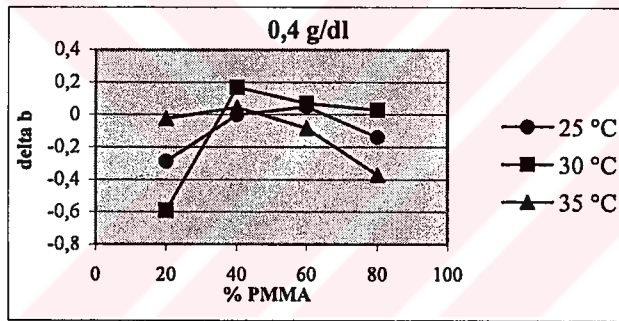
Tablo 4.21. 35 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

%PMMA	0.4 g/dl	0.6 g/dl	0.8 g/dl	1 g/dl
20	-0.024	0.158	-0.009	0.147
40	0.044	-0.141	0.011	-0.106
60	-0.082	-0.255	-0.067	-0.125
80	-0.371	-0.142	0.0004	-0.058

Pozitif Δb değerleri polimer blendlerinin karışabilirliğini ifade ederken, negatif değerler karışmamayı göstermektedir. Bu durumda; 25 °C'de, 0.4 g/dl derişimde

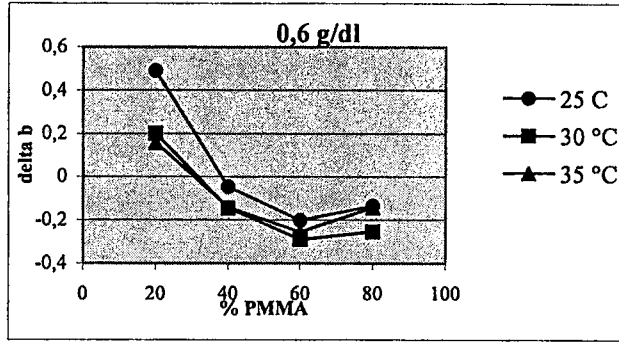
%60 PMMA içeren blend, 0.6 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend, 0.8 g/dl derişimde %20, %40 ve %80 PMMA içeren blendler ve 1 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend için, 30 °C'de, 0.4 g/dl derişimde %40, %60 ve %80 PMMA içeren blendler, 0.6 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend, 0.8 g/dl derişimde %80 PMMA içeren blend ve 1 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend için, 35 °C'de ise, 0.4 g/dl derişimde %40 PMMA içeren blend, 0.6 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blend, 0.8 g/dl derişimde %40 ve %80 PMMA içeren blendler ve 1 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blendler için karışabilirlik gözlenmiştir.

0.4 g/dl derişimde %60 PMMA içeren blendler 25 °C ve 30 °C'de, %40 PMMA içeren blendler ise 30°C ve 35°C'de karışabilir bulunmuştur. 0.4 g/dl derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



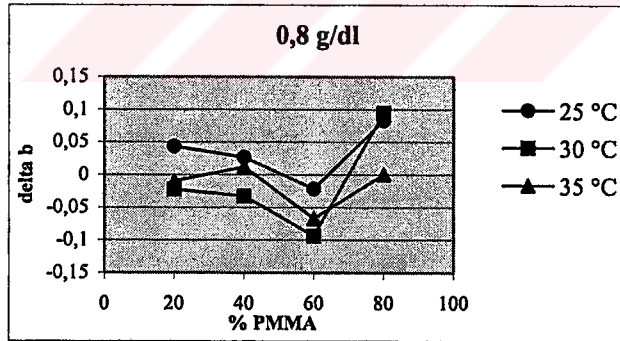
Şekil 4.7. 0.4 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

0.6 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blendler tüm çalışma sıcaklıklarında karışabilir bulunmuştur. 0.6 g/dl derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. 0.6 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

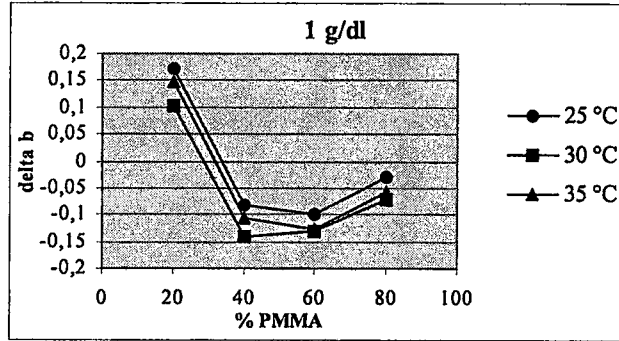
0.8 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blendler 25 °C’de, %40 PMMA içeren blendler 25 °C ve 35 °C’de, %80 PMMA içeren blendler ise tüm çalışma sıcaklıklarında karışabilir bulunmuştur. 0.8 g/dl derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. 0.8 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

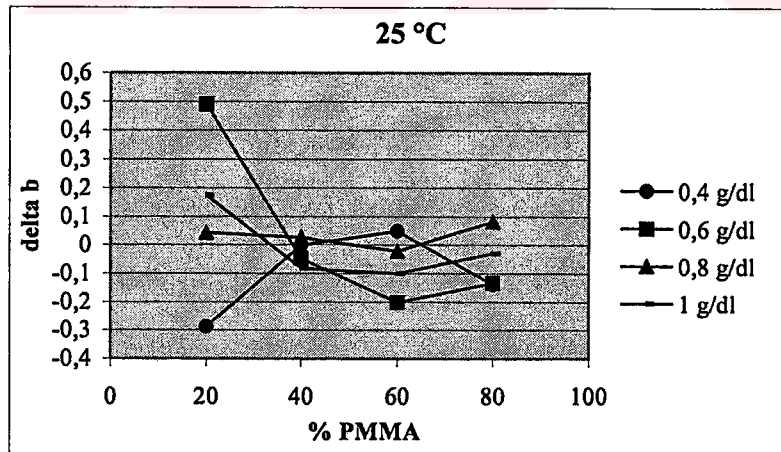
1 g/dl derişimde %20 PMMA içeren blendler tüm çalışma sıcaklıklarında karışabilir bulunmuştur. 1 g/dl derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen

PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



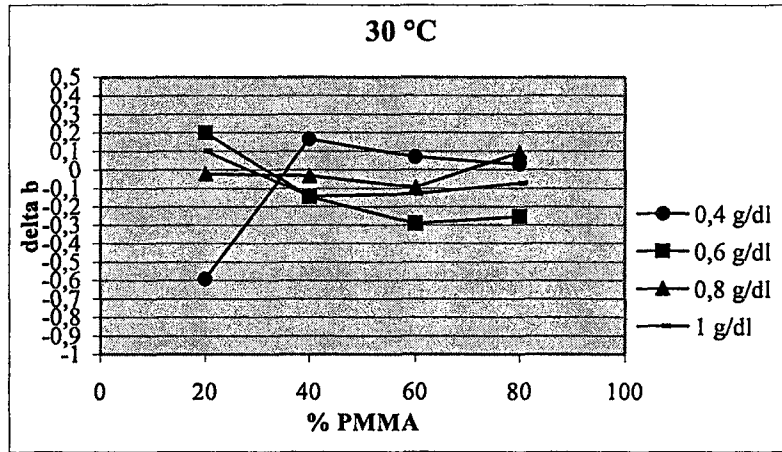
Şekil 4.10. 1 g/dl için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

25 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



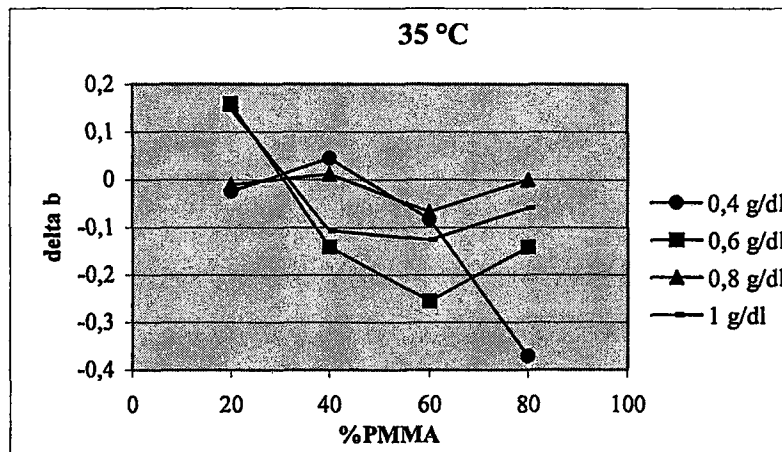
Şekil 4.11. 25 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri

30 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. 30 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri

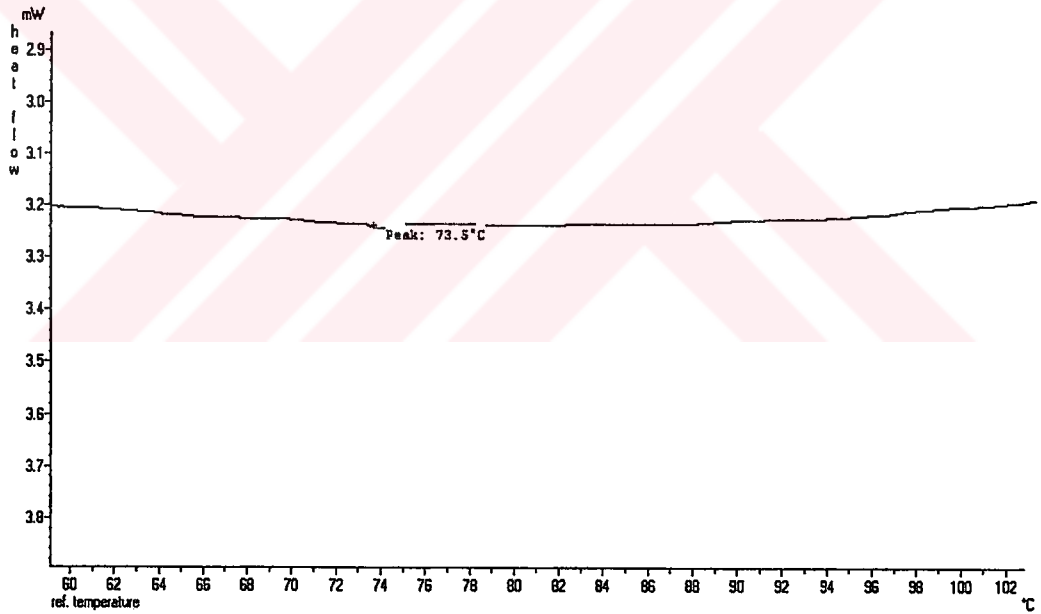
35 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



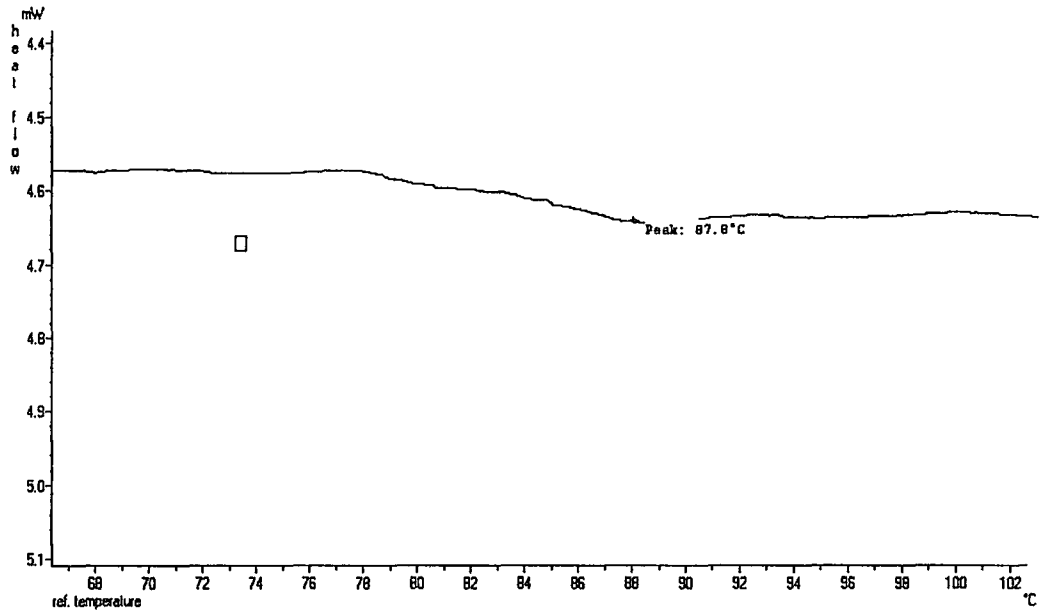
Şekil 4.13. 35 °C’de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için PMMA oranına karşılık Δb değerleri

4.3. Termal Çalışmalar

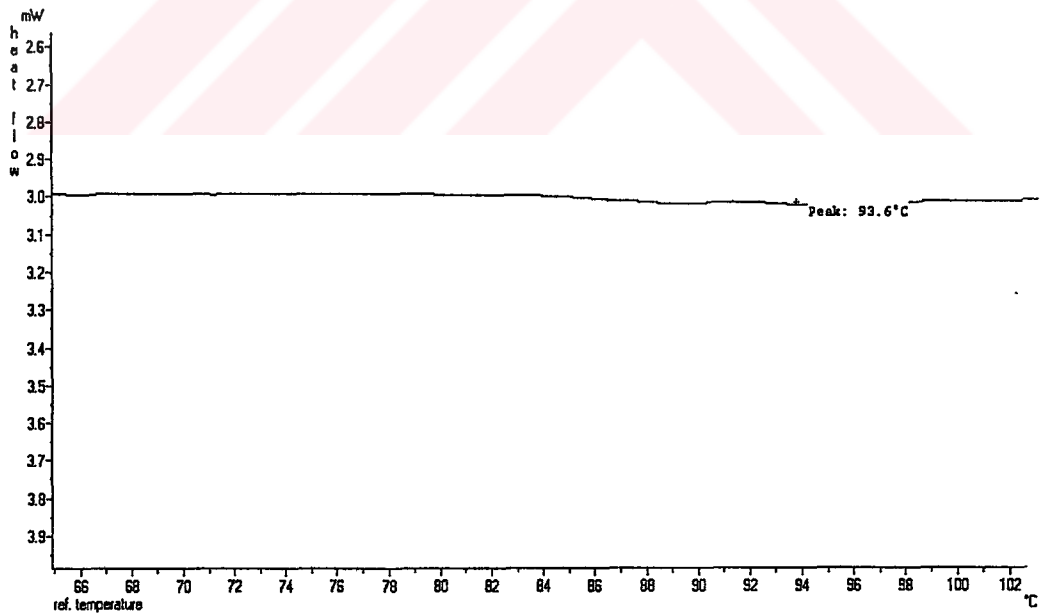
Blendlerin karışabilirliğinin termal yöntemler ile incelenmesi için 0.8 g/dL derişiminde ve %20, %40, %60 ve %80 oranında PMMA içeren blend örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir. Bu amaçla Perkin-Elmer 6 marka bir DSC cihazı kullanılmıştır. Blend örnekleri oda sıcaklığından 200 °C'ye kadar 10 °C/dak hızda ısıtılmış ve DSC termogramları elde edilmiştir. Her bir polimer ve blendler için DSC termogramları Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da görülebilir. Tek bir camsı geçiş sıcaklığı karışabilirliğin bir ölçütü olarak kabul edilir. Termogramlardan da görülebileceği gibi tüm blendler tek bir camsı geçiş sıcaklığı göstererek karışabilir bulunmuşlardır.



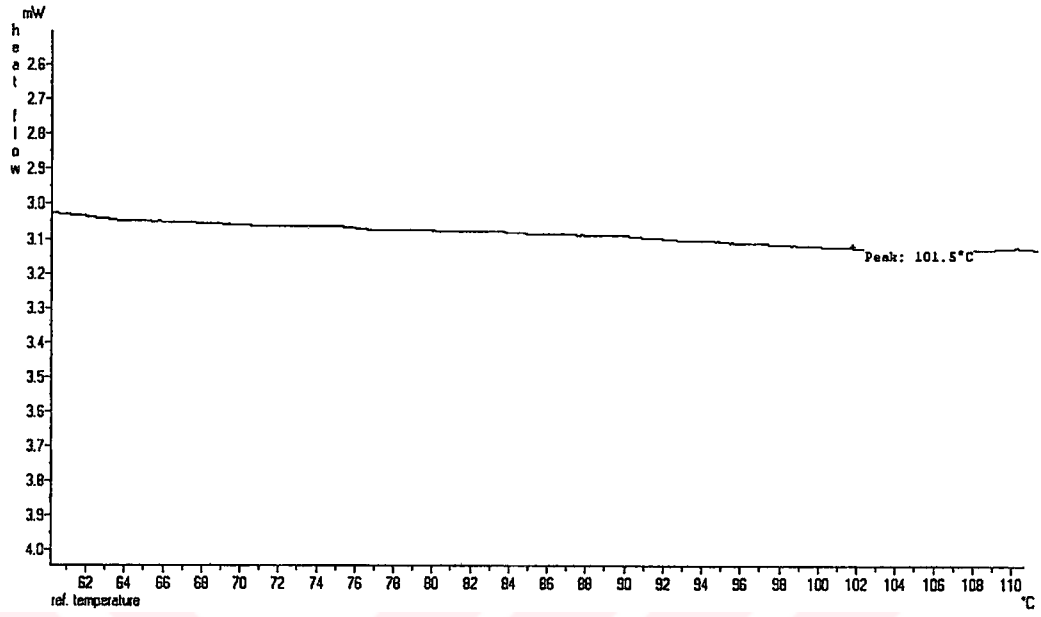
Şekil 4.14. PVC'nin DSC termogramı



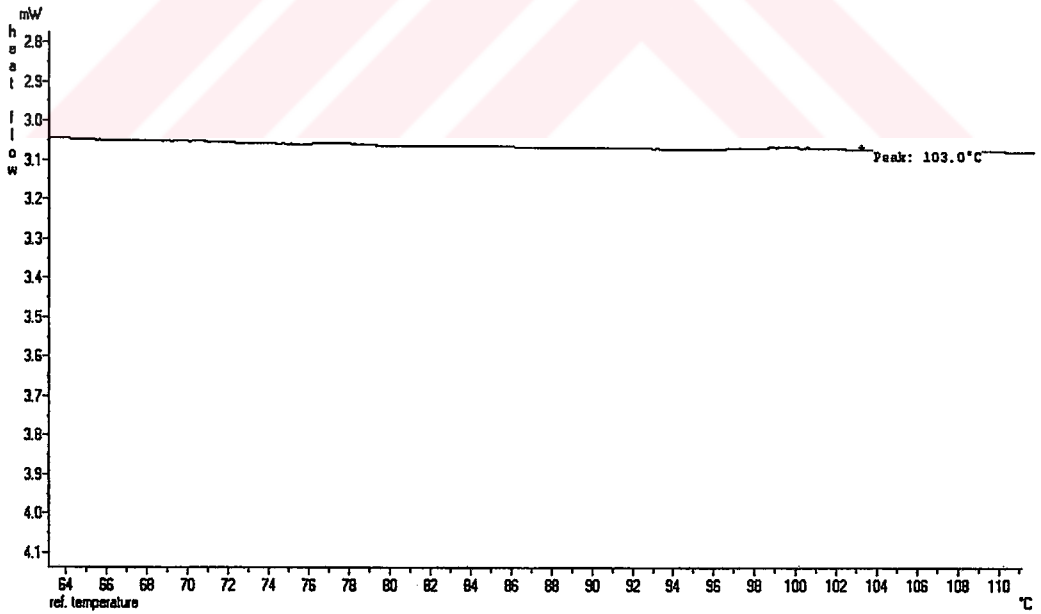
Şekil 4.15. %20 PMMA içeren blendin DSC termogramı



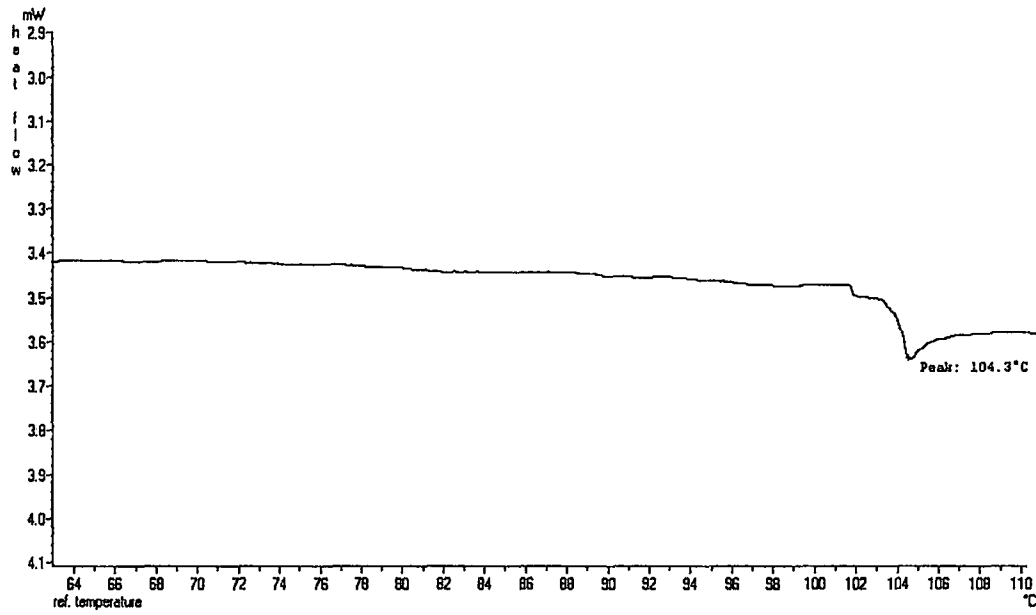
Şekil 4.16. %40 PMMA içeren blendin DSC termogramı



Şekil 4.17. %60 PMMA içeren blendin DSC termogramı



Şekil 4.18. %80 PMMA içeren blendin DSC termogramı



Şekil 4.19. PMMA'nın DSC termogramı

Elde edilen T_g değerleri Gordon-Taylor denklemindeki (denklem 3.10) k parametresinin hesaplanmasında kullanılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

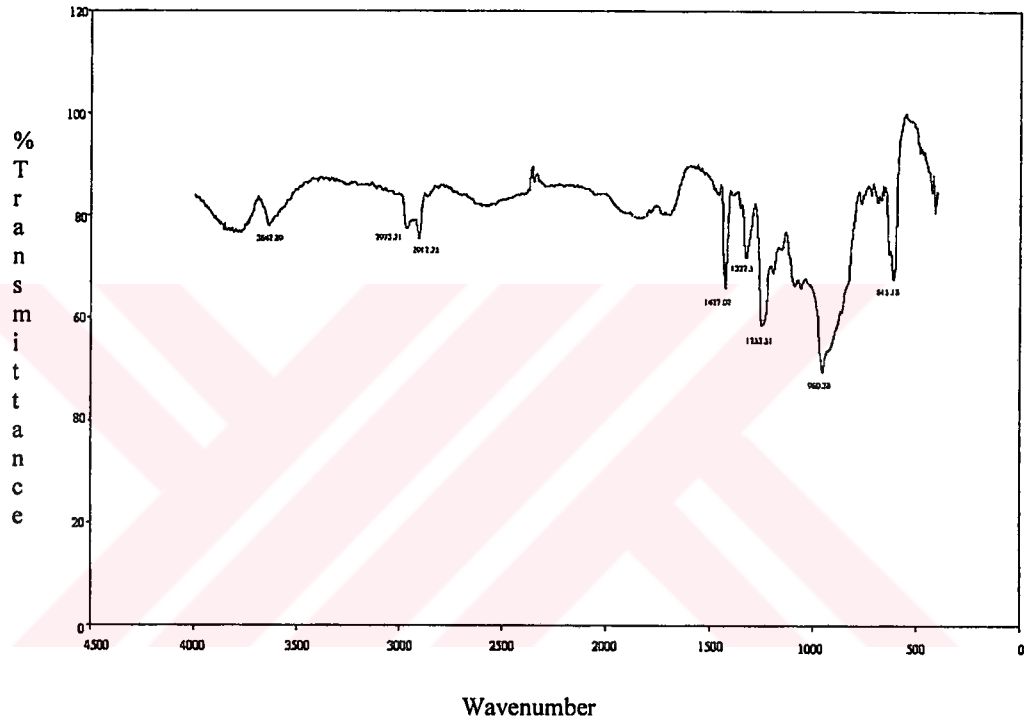
Tablo 4.22. Değişik içeriklerdeki k parametreleri

Karışım Oranı	k
%20 PMMA + % 80 PVC	0.2885
%40 PMMA + %60 PVC	0.3549
%60 PMMA + %40 PVC	0.15
%80 PMMA + %20 PVC	0.1762

Tablo 4.22'deki değerlerden de anlaşılacağı üzere en iyi karışabilirlik %20 PMMA içeren blend için bulunmuştur. Bu sonuçlar viskozimetrik hesaplamaların sonuçlarını destekler niteliktedir.

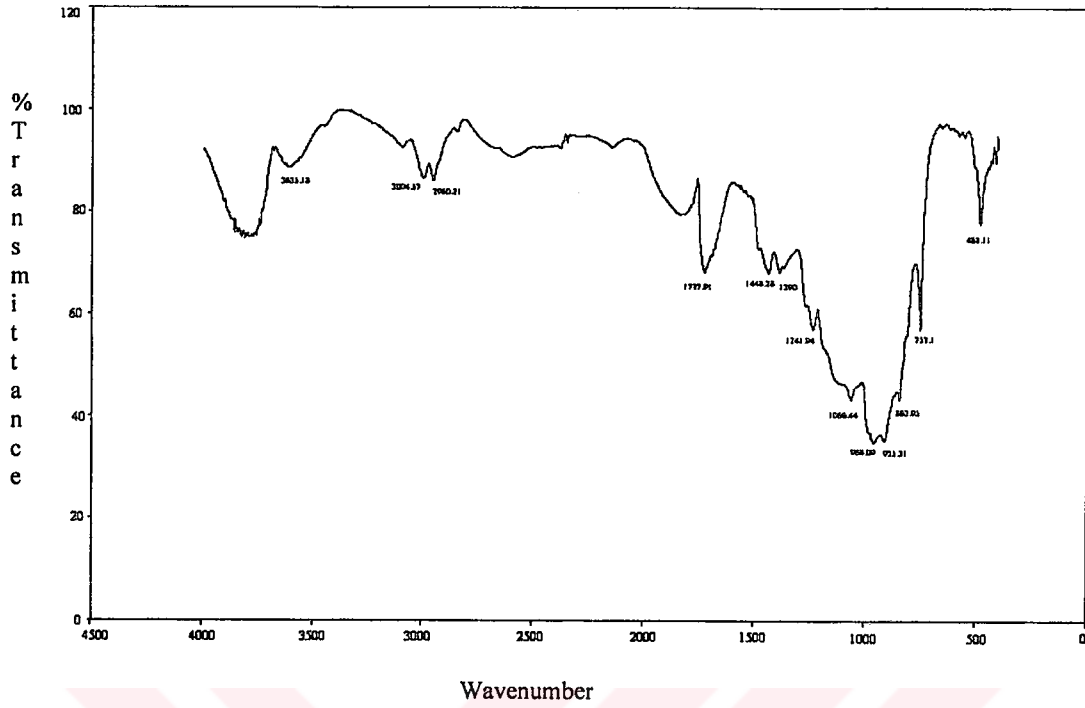
4.4. Spektroskopik Çalışmalar

Blend örneklerinin karışabilirliğinin spektroskopik yöntemle incelenmesi amacıyla, blendlerin ve saf polimer örneklerini Mattson Marka bir FT-IR cihazı ile spektrumları alınmıştır.



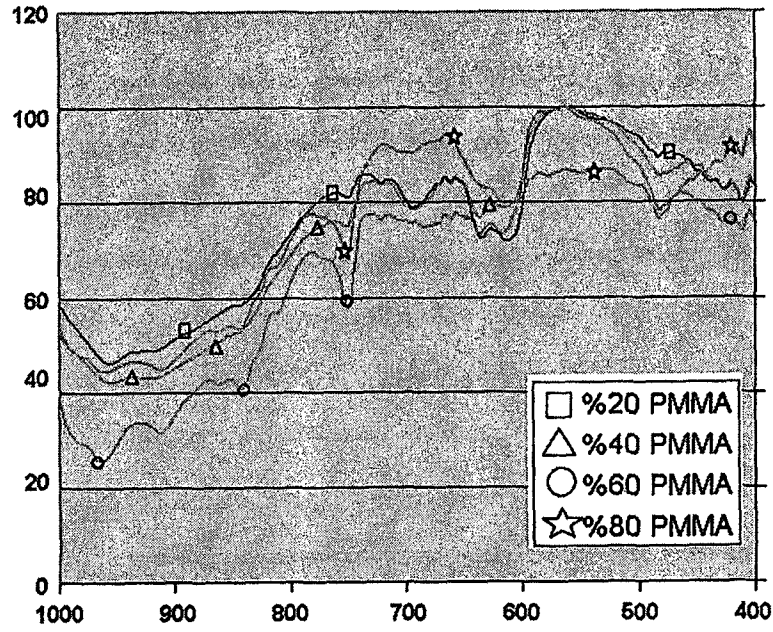
Şekil 4.20. PVC'nin FT-IR spektrumu

ν (cm ⁻¹)	Titreşim türü
2923.21	Alifatik C-H düzlem içi gerilmesi
2912.25	Alifatik C-H düzlem içi gerilmesi
1422.02	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
1332.5	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
960.38	Vinil grubu
615.18	C-Cl gerilmesi



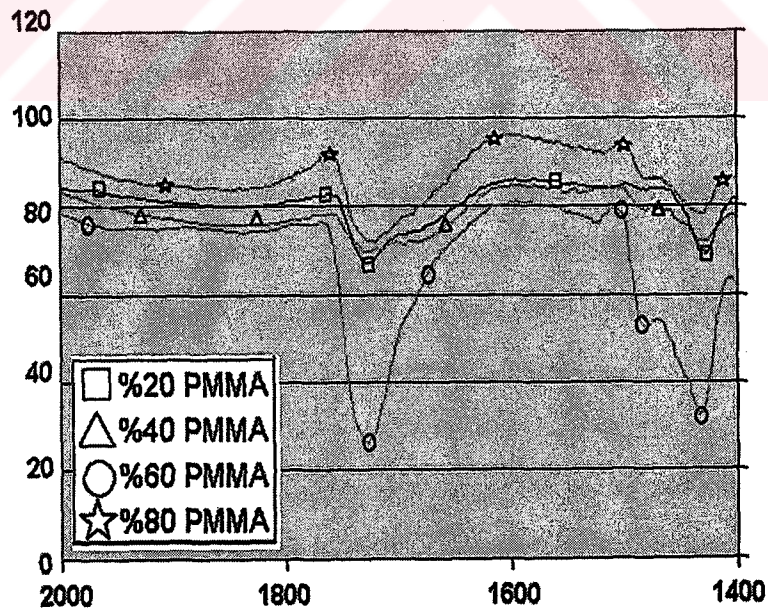
Şekil 4.21. PMMA'nın FT-IR spektrumu

ν (cm ⁻¹)	Titreşim türü
1722.91	C=O gerilmesi
1448.28	Alifatik C-H düzlem içi gerilmesi
1390	Alifatik C-H düzlem içi gerilmesi
1241.94	Ester C-O gerilmesi
1066.44	Ester C-O gerilmesi



Şekil 4.22. Farklı oranlarda PMMA içeren blendlerin 500-900 cm^{-1} için FT-IR spektrumu

Şekil 4.22'den de görülebileceği gibi farklı oranlarda PMMA içeren blendlerde C-Cl gerilmesinde bir kayma oluşmuştur.



Şekil 4.23. Farklı oranlarda PMMA içeren blendlerin 1400-2000 cm^{-1} için FT-IR spektrumu

Şekil 4.23'den de görülebileceği üzere PMMA'nın karbonil pikinde bir kayma oluşmuştur.

Blendi oluşturan PVC'deki Cl atomları ile PMMA'daki O atomları arasındaki etkileşim blendin karışabilir olmasını sağlamaktadır. Bu etkileşimin varlığı PVC'nin C-Cl gerilmesindeki ve PMMA'nın karbonil pikindeki kayma ile görülebilir.



BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapısal olarak bir vinil polimeri olan poli(vinilklorür), oda sıcaklığında kırılğan, ısıya karşı duyarlı ve işlenmesi zor olsa da, plastikleştirici ve stabilizör ilavesiyle elastomerik bir plastik haline dönüşebilir. PVC, vinil klorürün serbest radikal polimerizasyonuyla elde edilir.

PVC, boru, pencere profili, yer karosu, içme suyu şişesi, şeffaf gıda ambalaj filmi, mutfak eşyaları, oyuncak, ayakkabı tabanı, suni deri, sıvı yağ şişesi (zeytin yağı hariç), yapımında kullanılır.

PVC'nin hem ateşe hem de suya dayanıklı oluşu kullanım alanını genişletir. Suya dayanıklılığı sebebiyle yağmurluklarda, duş perdelerinde ve su borularında kullanılır. Klorür içermesi dolayısıyla ateşe dayanıklıdır. PVC yakılmaya çalışıldığında klorür atomları serbest kalır ve yanmayı engeller.

PVC'nin kimyasallara ve dış hava koşullarına yüksek dayanımı, yüksek elektriksel özellikleri ve düşük maliyeti avantajları arasında sayılabilecekken; ısıya karşı hassasiyeti, klorlu hidrokarbonlara ve ketonlara karşı düşük dayanımı ve işlemede karşılaşılan problemler dezavantajlar olarak sayılabilir [32].

Poli(metilmetakrilat) metilakrilatın serbest radikal vinil polimerizasyonuyla elde edilen akrilik bir vinil polimeridir.

PMMA çoğu zaman yüksek geçirgenlik özelliği sebebiyle camın yerine kullanılır. 33 cm kalınlığında dahi yüksek geçirgenlik sağladığı için pencerelerde kullanılabilir. Bu özelliği dolayısıyla özellikle büyük akvaryum benzeri yerlerde kullanılır. Saydam levha, çubuk ve boru yapımında kullanılan PMMA aynı zamanda boya üretiminde de kullanılır. Akrilik lateks boyalar genellikle PMMA'nın sudaki suspansiyonlarını içerir. PMMA suda çözünmez. Su ve PMMA'yı çözünür yapabilmek için başka polimerler kullanılır.

PMMA aynı zamanda hidrolik yağların soğuk havada artan viskozitelerini düşürmek için kullanılır. Birkaç damla PMMA, hidrolik yağların -100°C altında dahi akışkan olmasını sağlayabilir [33].

PMMA'nın yüksek berraklığı, saydamlığı, sağlamlığı, sertliği ve tokluğu avantajları arasında sayılabilecekken, düşük aşınma direnci (camla karşılaştırıldığında), çatlaklara karşı sınırlı dayanımı, tutuşabilirliği ve kimyasallara karşı düşük direnci dezavantajları olarak belirtilebilir [32].

PVC/PMMA blendlerinin karışabilirliğiyle ilgili literatürde pek çok bilgi mevcuttur. Schurer ve arkadaşları PVC/PMMA blendlerinin yalnızca %60'dan fazla PVC içeriğine sahip olduğu durumlarda karışabilir olduğunu öne sürerken, Razinska ve arkadaşları bu blend sistemini karışamaz olarak nitelemişlerdir. Bununla birlikte, Parmer ve arkadaşları bu blend sisteminin tüm kompozisyonlarda tek bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olması dolayısıyla karışabilir olduğunu öne sürmüşlerdir. Ayrıca Albert ve arkadaşları da bu blend sistemini NMR tekniğiyle incelemişlerdir [15].

Daha önce pek çok kez incelenmiş olan bu blend sisteminin karışabilirliği iki polimerin molekül ağırlıklarına ve PMMA'nın taktisitesine bağlıdır [13].

Polimer-tuz kompleksleri; viskoelastisite, esneklik, elektrokimyasal stabilite ve iletkenlik gibi sebeplerle enerji araştırmacılarının dikkatini çekmektedir. Polimer elektrolitlerinin boyutsal kararlılığını, dolayısıyla mekanik ve elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için, polimer filmini relatif olarak daha akışkan bir polimerle

karıştırarak iyonik hareketlilik sağlanır. PMMA lityum elektrolit arayüzeyindeki kararlılığı arttırıcı etkisi sebebiyle bu uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır [34].

PVC/PMMA blend elektrolitleri hakkındaki ilk çalışmalar Rhoo ve arkadaşları ile Stephen ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Ancak bu çalışmalar yalnızca karakterizasyonla sınırlı kalmıştır. Neuro ve arkadaşları ise bu polimer blendlerinin karışabilirliğini nitel olarak incelemişlerdir [18].

Karışabilirlikleri viskozimetrik, termal ve spektroskopik yöntemlerle incelenen ve her bir yöntem için olumlu sonuçlar elde edilerek karışabilir olarak nitelendirilen bu blend sisteminin mekanik özelliklerinin incelenmesiyle, elde edilen karışabilir blendin önemi daha iyi anlaşılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] RODRIGUEZ, F.,: "Principles of Polymer Systems", Taylor and Francis, Philadelphia, 1996.
- [2] SAÇAK, M.,: "Polimer Kimyası", Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [3] <http://matse1.mse.uiuc.edu/polymers/time.html>
- [4] ELIAS, H. G.,: "An Introduction to Polymer Science", VCH Publishers Inc., New York, 1997.
- [5] UTRACKI, L. A.,: "Polymer Alloys and Blends", Hanser Gardner Publications, USA, 1990.
- [6] TAŞDEMİR, M., "Düşük Yoğunluklu Polietilen ve Poliamid-6 ve Polistiren ile Yüksek Yoğunluklu Polietilen Polimer Alaşımlarının Mekanik, Fiziksel ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2000.
- [7] İMREN, D., "Poli(vinilklorür)'ün Diğer Bazı Vinil Polimer ve Kopolimerlerle Karışabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 1998.
- [8] RAJULU, A.V., REDDY, R.L., RAGHAVENDRA, S.M., AHMED, S.A., "Miscibility of PVC/PMMA Blend by the Ultrasonic and Refractive Index Method", European Polymer Journal, sayı 35, sayfa 1183-1186, 1999.
- [9] CLEGG, D.W.,: "The Structure and Properties of Polymeric Materials", The Bourne Press, Great Britain, 1993.
- [10] RAM, A.,: "Fundamentals of Polymer Engineering", Plenum Press, New York, 1997.
- [11] SEYMOUR, R.,: "Polymers for Engineering Applications", Carnes Publication Services Inc., USA, 1987.
- [12] <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>
- [13] DOMPAS, D., GROENINCKX, G., "Miscibility Behaviour of Blends of Poly(vinyl chloride) with Poly(methyl methacrylate-co-styren) Copolymers", Polymer, cilt 38, sayı 2, sayfa 421-429, 1997.

- [14] NEIRO, S.M.S., DRAGUNSKI, D.C., RUBIRA, A.F., MUNIZ, E.C., "Miscibility of PVC/PEO Blends by Viscosimetric, Microscopic and Thermal Analyses", *European Polymer Journal*, sayı 36, sayfa 583-589, 2000.
- [15] KARLOU, K., SCHNEIDER, H.A., "DSC and p-V-T Study of PVC/PMMA Blends", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, sayı 59, sayfa 59-69, 2000.
- [16] BHUTTO, A.A., VESELY, D., GABRYS, B.J., "Miscibility and Interactions in Polystyrene and Sodium Sulfonated Polystyrene with Poly(vinyl methyl ether) PVME Blends Part II. FTIR", *Polymer*, sayı 44, sayfa 6627-6631, 2003.
- [17] BASAN, S.,: "Polimer Kimyası", Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 2001.
- [18] RAMESH, S., YAHAYA, A.H., AROF, A.K., "Miscibility Studies of PVC Blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) Based Polymer Electrolytes", *Solid State Ionics*, sayı 148, sayfa 483-486, 2002.
- [19] ROSEN, S.,: "Fundamental Principles of Polymeric Materials", Wiley, New York, 1993.
- [20] KAYA, İ., ÖZDEMİR, E., COŞKUN, M., "İnvers Gaz Kromatografisiyle Alkil Metakrilat Polimerlerinin Etkileşim ve Çözünürlük Parametrelerinin İncelenmesi", *Türk Kimya Dergisi*, sayı 20, sayfa 11-19, 1996.
- [21] COLEMAN, M., SERMAN, C.J., BHAGWAGAR, D.E., PAINTER, P.C., "A Practical Guide to Polymer Miscibility", *Polymer*, cilt 31, sayfa 1187-1203, 1990.
- [22] KRAUSE, S., "Polymer-Polymer Miscibility", *Pure&Appl. Chem.*, cilt 58, sayı 12, sayfa 1553-1560, 1986.
- [23] KREVELEN, D.W.V.,: "Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure", Elsevier Pub. Co., 1972.
- [24] WANG, J., CHEUNG, M.K., MI, Y., "Miscibility and Morphology in Crystalline/ Amorphous Blends of Poly(caprolactone)/Poly(4-vinylphenol) as Studied by DSC, FTIR and ¹³C Solid State NMR", *Polymer*, sayı 43, sayfa 1357-1364, 2002.
- [25] ECHEVARRIA, G.G., EGUIAZABAL, J.I., NAZABAL, J., "Interfacial Tension as a Parameter to Characterize the Miscibility Level of Polymer Blends", *Polymer Testing*, sayı 19, sayfa 849-854, 2000.
- [26] CRISPM, E.G., RUBIRA, A.F., MUNIZ, E.C., "Solvent Effects on the Miscibility of Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinyl acetate) Blends I: Using Differential Scanning Calorimetry and Viscometry Techniques", *Polymer*, sayı 40, sayfa 5129-5135, 1999.

- [27] ROSTAMI, S., WALSH, D.J., "Miscibility of Ethylene-vinyl acetate Copolymers with Chlorinated Polyethylenes 3. Simulation of the Spinoidal Using the Equation of State Theory", *Macromolecules*, cilt 17, sayı 3, sayfa 315-320, 1984.
- [28] WALSH, D.J., HIGGINS, J.S., ZHIKUAN, C., "The Compatibility of Poly(methyl methacrylate) and Chlorinated Polyethylene", *Polymer*, sayı 23, sayfa 336-339, 1982.
- [29] SCHNEIDER, H.A., "The Meaning of the Glass Temperature of Random Copolymers and Miscible Polymer Blends", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, sayı 56, sayfa 983-989, 1999.
- [30] ERDİK, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Kitabevi, Ankara, 1998.
- [31] RUBIN, I.I., "Handbook of Plastic Materials and Technology", Wiley-Interscience Publication, Canada, 1990.
- [32] BAYSAL, B., "Polimer Kimyası Cilt I: Polimerizasyon Reaksiyonları", ODTÜ Fen Edb.Fak.Yay., Ankara, 1981.
- [33] STEPHAN, A.M., KUMAR, T.P., RENGANATHAN, N.G., PITCHUMANI, S., THIRUNAKARAN, R., MUNIYANDI, N., "Ionic Conductivity and FT-IR Studies on Plasticized PVC/PMMA Blend Polymer Electrolytes", *Journal of Power Sources*, sayı 89, sayfa 80-87, 2000.
- [34] FLORY, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornel Univ. Pr., 1953.
- [35] HAZER, B., "Polimer Teknolojisi", KTÜ Basımevi, Trabzon, 1993.

ÖZGEÇMİŞ

04.09.1979 tarihinde Kocaeli’nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sakarya’nın Hendek ilçesinde tamamladıktan sonra, 1996 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2001 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine ve Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen görevine devam etmektedir.

