

131263

**ÇOK BİLEŞENLİ POLİMERLERİN NÖTRON
VE X-IŞINLARI SAÇILMA DENEYLERİYLE
İRDELENMESİ**

Oğuz ERTUĞRUL
Doktora Tezi

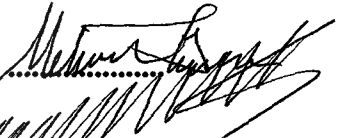
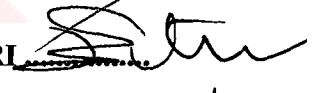
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
2003

131263

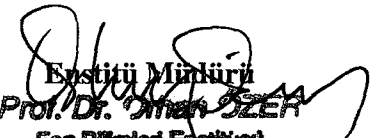
Y.B. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOĞUMANTASYON MERKEZİ

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Oğuz ERTUĞRUL'un Çok Bileşenli Polimerlerin Nötron ve X-İşınları Saçılma Deneyleriyle İrdelenmesi başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 28/02/2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez danışmanı) : Doç. Dr. Mehmet TOMBAKOĞLU	
Üye (İkinci Danışman): Prof. Dr. Kudret ÖZDAŞ	
Üye : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI	
Üye : Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat TANIŞLI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
08.03.2003..tarikh ve ...8/1.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Mehmet ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ÇOK BİLEŞENLİ POLİMERLERİN NÖTRON VE X-IŞINLARI SAÇILMA DENEYLERİYLE İRDELENMESİ

OĞUZ ERTUĞRUL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Mehmet TOMBAKOĞLU
II. Danışman: Prof. Dr. Kudret ÖZDAŞ
2003, 77 sayfa

Bu tezde çok bileşenli polimerler ve polimer karışımları incelenmiştir. Polimerlerin yapısını ve bazı dinamik özelliklerini tayin eden istatistiksel parametreler irdelenmiştir. Yapı faktörünün içinde bulunan bu parametreler Gauss ve RPA tabanlı bir model ile saptanmıştır. Polimerlerden yapılan nötron ve X-ışınları saçılma deneyleriyle modelin tutarlılığı saptanmıştır. Özellikle ikili-blok kopolimer ve ikili homopolimer karışımları için öngörülen sonuçların deneysel verilerle tam bir uyum içinde oldukları görülmüştür. İkili-blok kopolimerler için mikro faz geçişi ve bu geçişte sıcaklık ve polidispersitenin rolü gösterilmiştir. Benzerince ikili homopolimer karışımları içinde makro faz geçişi, jirasyon yarıçapları ve bunlar üzerindeki sıcaklığın etkisi saptanmıştır. İstatistiksel parametrelerin, hem polimerin topolojisine hemde bulundukları ortamın özelliklerine olan bağımlılığı gösterilmiştir. Böylece farklı denge durumlarını tek bir model ile betimleyebilme olanağı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer, Nötron Saçılma, Faz Geçişleri, Yapı Faktörü, RPA

ABSTRACT**Ph.D. Thesis****INVESTIGATION OF MULTI-COMPONENT POLYMERS AND ITS
MELTS BY USING NEUTRON AND X-RAY SCATTERING****OĞUZ ERTUĞRUL****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program****Supervisor: Assoc. Prof. Mehmet TOMBAKOĞLU
Second Supervisor: Prof. Kudret ÖZDAŞ
2003, 77 pages**

In this thesis, multi-component polymers and its melts are considered. Statistical properties and parameters that determine the configuration of polymers and their dynamical properties are investigated. These parameters are developed on the basis of Gaussian distribution and RPA. The consistency of the model was then determined by comparing its predictions with the experimental results. It is shown that the predictions and the ability of the model for di-block copolymers and binary mixture of two different homopolymers are in perfect harmony with the experimental data. Micro phase transition for the di-block copolymers and the effect of both temperature and polydispersity on this phenomena were demonstrated. Additionally, macro phase transition and radii of gyration of each components for the binary mixture of two different homopolymers were determined and the effect of temperature on these was shown. The dependence of the statistical parameters on the configuration of polymers and the external parameters was also demonstrated. Therefore, we are able to describe the system of being different equilibrium states with one single model.

Keywords: Polymer, Neutron Scattering, Phase Transition, Form Factor, RPA

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, bilimsel katkılarından, deneyimlerinden yararlandığım ve teşviklerini gördüğüm saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Kudret ÖZDAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bilimsel rehberlik, yardım ve desteğini esirgemeyen Hacettepe Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mehmet Tombakoğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bu günlere gelmemi sağlayan sevgili ve değerli aileme şükranlarımı sunarım. Çalışmam süresince gösterdiği sabır ve yardımlarından dolayı nişanlım Zeynep KEDİK'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
 1. GİRİŞ VE AMAÇ	 1
1.1. Giriş	1
1.2. Küçük Açılı Saçılma Deneyleri	5
1.3. Küçük Açılı Saçılma Deneylerinden Elde Edilenler	8
1.3.1 Statik saçılma deneyleri	8
1.3.2 Dinamik saçılma deneyleri	11
1.4. Amaç	12
 2. POLİMER ZİNCİRLERİ İÇİN İSTATİSTİKSEL MODELLER	 14
2.1. Giriş	14
2.2. Sabit Uzunluklu Zincir Modeli	14
2.3. Serbest Dönebilen Zincir Modeli	15
2.4. Gauss Zincir Modeli	16
2.5. Gauss Yapı Faktörü Modeli	18
2.6. Çubuk Modeli	19
2.7. Solucan Modeli	20
2.8. Küre Modeli	21
2.9. Polidispersite Etkisi	21
2.10. Flory Etkileşim Parametresi	23
2.11. RPA Modeli	25

3. TEORİ ve DENEYSEL SONUÇLAR	28
3.1. Giriş	28
3.2. Teori	28
3.2.1. Homopolimer karışımı	28
3.2.2. A-B ikili blok kopolimeri	31
3.2.3. Yıldız polimerlerin statîği	33
3.2.4. Yıldız polimer-homopolimer karışımının statîği	36
3.2.5. Teorik analiz	41
3.2.6. Yıldız polimerlerin dinamiği	47
3.3. Nümerik Yöntemler	55
3.4. Denel Verilerin İrdelenmesi	56
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
KAYNAKLAR	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Polietilen polimeri ve koyu baskı olarak gösterilen monomeri	2
1.2. Polimer yapılarının şematik gösterimi	4
1.3. Saçılma deney düzeneğinin şematik gösterimi	5
2.1. Sabit uzunluklu zincir	15
2.2. Serbest dönebilen zincir	16
2.3. Gauss zinciri	17
2.4. Zincirin alt birimlere bölünmesi	18
3.1. Monodispers A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4,8,12,20$ $\chi=0$ $\epsilon=0$)	41
3.2. Polidispers A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4,8,12,20$ $\chi=0$ $\epsilon=0,03$)	42
3.3. Monodispers A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$; 0,005; 0,01; 0,015 $\epsilon=0$)	43
3.4. Polidispers A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$; 0,005; 0,01; 0,015 $\epsilon=0,03$)	43
3.5. Polidisperse A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\epsilon=0$; 0,03; 0,05; 0,1, $\chi=0$)	44
3.6. Monodispers C homopolimer matrisi içindeki A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$, $\epsilon=0$, $\phi_s=0,8$; 0,9; 0,95; 1,0)	45
3.7. Monodispers C homopolimer matrisi içindeki A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$; 0,003; 0,005; 0,01 $\epsilon=0$, $\phi_s=0,95$)	46
3.8. Polidispers C homopolimer matrisi içindeki A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$, 0,003, $\epsilon=0$; 0,03; 0,05, $\phi_s=0,95$)	46
3.9. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$; 0,01; 0,019, $\epsilon=0$, $\phi_s=0,95$)	53
3.10. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$, $\epsilon=0$, $\phi_s=1,0$; 0,90; 0,95)	53
3.11. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$; 0,01; 0,019, $\epsilon=0,03$, $\phi_s=0,95$)	54
3.12. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$, $\epsilon=0,03$, $\phi_s=1,0$; 0,90; 0,95)	54
3.13. İkili-blok kopolimer-Bates fitleri	57
3.14. İkili-blok kopolimer, T=266 Polidispers	59
3.15. İkili-blok kopolimer, T=266 Mono	60
3.16. İkili-blok kopolimer, T=303 Mono	61

3.17. İkili-blok kopolimer, T=303 Polidispers	62
3.18. İkili-blok kopolimer, T=363 Mono	63
3.19. İkili-blok kopolimer, T=303 Polidispers	64
3.20. İkili karışım T=248	65
3.21. İkili karışım T=274	66
3.22. İkili karışım T=361	67
3.23. İkili karışım farklı sıcaklıklarda	68



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı elementler için nötron saçılma uzunlukları (b) ve tesir kesitleri	7



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	: İstatistiksel birim uzunluk
c	: Işık hızı
D	: Difüzyon sabiti
E	: Enerji
eV	: Elektron volt
h	: Planck sabiti
I	: Işınım şiddeti
k	: Dalga vektörü
K	: Kontrast faktörü
k_B	: Boltzmann sabiti
l	: Bağ uzunluğu
L	: Kontur uzunluğu
m	: Mobilite matrisi
M	: Molekül kütlesi
N	: Polimerizasyon derecesi
PI	: Polidispersite katsayısı
q	: Saçılma vektörü
R_g	: Jirasyon yarıçapı
S	: Yapı faktörü
T	: Sıcaklık
v	: Monomer hacmi
Z	: Atom numarası
Z	: Tepki fonksiyonu
ε	: Polidispersite kesri
β	: Isıl enerji
θ	: Saçılma açısı
ϕ	: Hacim Kesri
Φ	: Bellek matrisi
Ω	: Relaksasyon frekansı
Γ	: Sönüm katsayısı
χ	: Flory etkileşim parametresi

- λ : Dalga boyu
 ν : Dışarlanmış hacim
 μ : Mobilite
 ω : Frekans
 ξ : Korelasyon uzunluğu
 η : Viskosite
 σ : Tesir kesiti
 ζ : Sürtünme katsayısı



1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

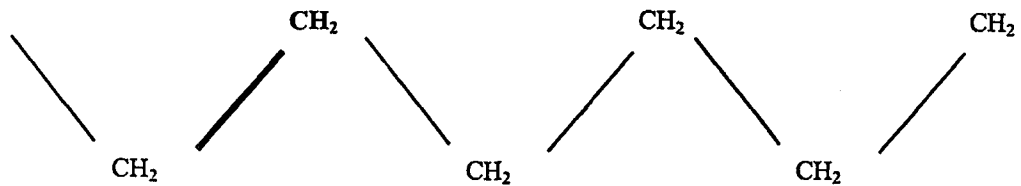
Polimerler, çok sayıda yinelenen atom gruplarının birleşmesiyle oluşan uzun zincir moleküllerdir. Bu nedenle polimerler, makromoleküller (büyük moleküller) olarak da adlandırılırlar. Bir polimer molekülünde yinelenen gruplara ise monomer adı verilir. Monomerler yapısı ve bileşimi aynı olan birimlerdir. Monomerler birbirleriyle kimyasal genellikle de kovalent bağlarla birleşirler. Bir polimer molekülündeki monomer sayısı milyon mertebesinde olabilir, örneğin bir polietilen molekülü 10^6 monomere sahiptir ve uzatıldığında toplam uzunluğu 0,2 mm'ye varır. Polimerler, bir ya da daha fazla tip yinelenen gruplardan (monomer) oluşabilir. Tek bir cins monomerden oluşan polimere homopolimer, daha fazla tip monomerden oluşan polimere ise kopolimer adı verilir.

Polimer kelimesinin ilk ortaya atılışı 1833 yılında Berzelius tarafından yapılmış ve eski yunanca da çok-çoklu anlamına gelen 'polus-poly' ve parça anlamına gelen 'meros' kelimelerinden türetilmiştir [1]. Polimer biliminin tarihinin başlangıcı ise August von Kekule'nin 1877'de selülozun uzun, zincirimsi moleküllerden oluşabileceği fikrini ortaya attığı tarihe dayandırılır [2]. Polimerler özellikle de selüloz, doğal kauçuk gibi doğal polimerler çok eski zamanlardan beri kullanılmalarına karşın, bunların çok uzun ve büyük zincirli moleküller olduğu olgusunun benimsenmesi pek kolay olmamıştır [3]. Çünkü klasik fizik ve kimya belli bir saf madde için belirli bir erime, kristalleşme v.b gibi temel belirleyici sıcaklıklar ön görür oysa polimerler için tek bir erime ya da kristalleşme sıcaklığı (çok büyük kütleleri nedeniyle) pek gözlenemez. Bu tür belirleyici olgular için daha ziyade bir sıcaklık aralığı söz konusudur. Ayrıca kristallerdeki birim hücreden daha büyük moleküllerin olabileceği kabul görmüyordu. Makromolekül (uzun zincirli moleküller) kavramının benimsenmesi ise 1920-1930'larda oluşmaya başladı.

Hermann Staudinger 1920 yılında yayınladığı bir makalede, polimer moleküllerinin çok büyük uzun zincirler gibi düşünülebileceği hipotezini ilk kez ileri sürer ve çok küçük ölçekte de olsa 20 kadar monomeri ardarda ekleyerek bir polimeri ilk kez sentezlemeyi başarır. Bu hipotezi ona çok sonraları (1953) Nobel

kimya ödülünü kazandı. Ancak kendisi ürettiği bu makromoleküllerin (polimerlerin) uzatılmış sert çubuk yapısında olduğunu sanıyordu [4]. 1930'larda hem kuantum mekaniğinin öncülerinden hem de ünlü bir atom fizikçisi olan W. Kuhn, polimerlerin esnek yapıda olduğunu yani monomerlerin birbirlerine kovalent bağla bağlı ve böylelikle de dönebilen esnek yapıda (esnek uzun zincir) olabileceği fikrini ortaya atarak polimer fiziğinin gelişmesine çok büyük bir katkıda bulundu. W. Kuhn, polimerleri irdelemek için istatistiksel yöntemleri ilk kez uygulamıştır [4]. Bundan sonra polimerlerin kendilerine has bir çok özelliği daha iyi anlaşılmağa başlandı. Söz gelimi, 1849'larda Charles Goodyear'ın kauçuk ağacının lateksini kükürtle kaynatarak elde etmiş olduğu doğal kauçuk'un yapısı anlam kazandı.

Polimerler, Polietilen ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-.....}$) gibi çok basit bir yapıda olabileceği gibi DNA molekülü gibi karmaşık bir yapıda sergileyebilirler. Şekil 1.1'de polietilen polimeri ve monomeri (koyu baskı) şematik olarak gösterilmiştir. Günlük yaşantımızda önemli bir yer tutan polimerlerden bazıları şunlardır: kauçuk, ipek, pamuk, selüloz, lastik, kil, plastik, naylon, boya ve DNA. Başlıca kullanım alanları ise; fiber, lastik, yapıştırıcılar, plastik, yüzey kaplama ve koruyuculardır. Bunlar otomobillerden uçaklara, bina tesisat borularından, ısı ve elektriksel yalıtıma, ambalaj sanayine kadar bir çok alanda önemli bir yer kaplarlar. Bir otomobil yaklaşık 150 kg polimerik madde içerir ve bu rakama tekerler, boya ve döşemesindeki polimerler dahil değildir. Polimerlerin üretim ve tüketim miktarıda oldukça fazladır. Daha 1979'larda ABD'de yıllık plastik üretimi 19 milyon tona ulaşmış ve bu tarih plastik çağıının başlangıcı olarak kabul edilir [3].



Şekil 1.1. Polietilen polimeri ve koyu baskı olarak gösterilen monomeri

Polimerleri ilginç kılan ve de üzerlerinde çok yoğun bilimsel ve teknik araştırmalar yapılmasına neden olan kendilerine has bazı özellikleri vardır. Silly putty'de denilen bir silikon polimeri top haline getirilip yere bırakıldığında lastik gibi geri sıçrar, öte yandan bu top kendi haline bırakıldığında yavaş yavaş yayılmaya başlar. Yani bu madde hem katı gibi elastik hemde sıvı gibi viskos özellikleri bünyesinde taşır. Lastik ise yanmayacak kadar ısıtıldığında beklendiği gibi genleşmez tersine kısalır, büzülür. Polimerler hariç tüm maddeler ısıtıldığında (faz dönüşümü sıcaklığını geçmemek kaydıyla) genleşme yapar. Çok az miktarda polimer bir sıvıya katıldığında, sıvının fiziksel özelliklerinde kökten ve çarpıcı değişikliklere yol açarlar. Örneğin; az miktarda polyoks (polioksietilen) polimeri 1/10000 oranı kadar suya karıştırıldığında suyun akışkanlığını büyük oranda artırır. Eğer bu su karışımı itfaiye hortumunda kullanılırsa hortumdan püskürtülen sıvı karışımı %30 oranında artar, yani sıvı daha yükseğe çıkar. Burada polimer sıvının akış sürtünmesini azaltır. Polimerler su ve ham petrol arıtımında da kullanılabilir. Ham petrole karıştırılan polimer, ham petroldeki ağır parçacıklara yapışarak bunları birbirine ekler ve dibe çökmelerini sağlar. Böylelikle ham petrolden asfalt gibi ağır elementleri ayırt edebiliriz. Elektronikte ve özellikle de yarı iletkenlerde az miktar polimer ilavesi ile bunların iletkenliklerinde büyük değişim sağlanabilir [5].

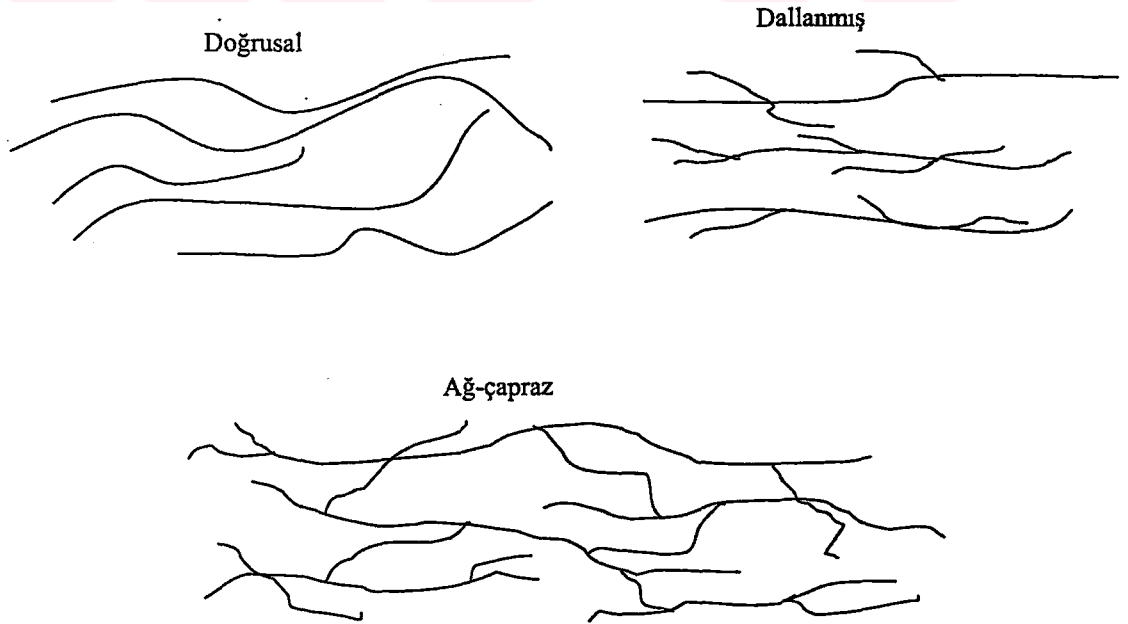
Kısaca söylemek gerekirse polimerler ilginç ve birbirine tezat özelliklere aynı anda sahip olabilen maddelerdir. Sözelimi, termoplastik elastomerler hem yüksek sıcaklık dayanıklılığına hemde aynı zamanda düşük sıcaklık elastikiyetine sahiptirler ve foam köpük çay-kahve bardakları olarak kullanılırlar. Benzerince basınca duyarlı yapışkanlar koli bantları olarak ambalaj sanayinde oldukça yaygındırlar [6].

Polimerler özellikle de polimer karışımları yoluyla istenilen mekanik, optik, elektriksel, iyonik ve diğer fiziksel özelliklerde maddeler elde edebilme olanağı vardır ve bu polimer bilimini; fizik, kimya, elektronik, biyoloji, nanoteknoloji ve malzeme gibi bilim ve teknolojileri içeren disiplinler arası bir bilim dalı yapar.

Polimerler çok çeşitli kategorilere göre sınıflandırılabilirler: oluşumuna göre (doğal, sentetik, yarı sentetik gibi), kaynağına göre (organik, inorganik), ısı davranışlarına göre (termoplastik, termoset), fiziksel durumlarına göre (amorf,

kristal, yarı kristal), teknolojik özelliklerine göre, kimyasal yapılarına göre, sentezleme tekniklerine göre v.b. gibi farklı sınıflandırmalar olabilir. Ancak bizim açımızdan önemli olan yapılarına göre sınıflandırmadır. Çünkü yukarıda bir kısmından kısaca bahsettiğimiz polimerlerin değişik özellikleri onların ancak moleküler yapısına bakılmasıyla anlaşılabilir.

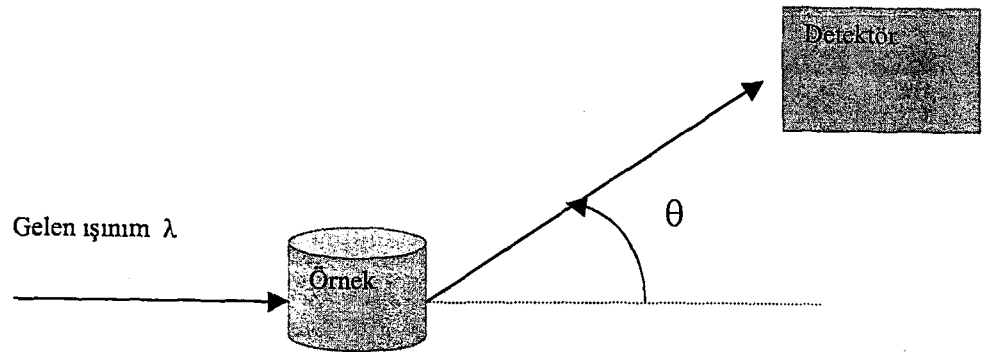
Polimerler yapısal olarak üç ana sınıfa ayrılabilir [7]. Bunları i) Doğrusal, ii) Dallanmış ve iii) Çapraz bağlı (Ağ) olarak ele alabiliriz. Bir ya da daha fazla tip monomer ardı ardına eklenerek tek boyutlu zincir gibi bir yapı oluşturmuş ise buna doğrusal yapı denir. Burada çeşitli tipteki monomerler (şematik olarak büyük harflerle gösterilmişlerdir) birbirlerine rastgele (AABAAABBABAAB) geliş güzel eklenebileceği gibi bloklar (kümeler) halinde de (AAAAAAAABBBBBBBB) bir araya gelebilirler ki bunlara blok kopolimerler adı verilir. Bu doğrusal polimer zincirine bir ya da bir kaç noktadan rastgele olarak yan dallar halinde aynı ya da farklı türde monomerler yapışmış ise buna da dallanmış polimer denir. Bu yan dalların sayısı çok olupta birbirleriyle ve diğer polimer zincirlerine bağlanmışlarsa ağ (çapraz) denilen yapıyı meydana getirirler. Bu üç tip ana yapı Şekil 1.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Polimer Yapılarının Şematik Gösterimi [7]

1.2. Küçük Açılı Saçılma Deneyleri

Küçük açılı saçılma deneyleri, polimerlerin yapısının ve bazı özelliklerinin anlaşılabilmesinde çok önemli bir araçlardır. Küçük açılı saçılma (SAS- Small Angle Scattering); küçük açılı ışık (SALS, Small Angle Light Scattering), küçük açılı X-ışınları (SAXS, Small Angle X-ray Scattering) ve küçük açılı nötron (SANS, Small Angle Neutron Scattering) saçılmalarına verilen genel bir addır. Bu üç tekniğin hepsinde temel ilke dalga boyu bilinen ışının, incelenecek örnek üzerine gönderilmesi ve örnekten saçılan ışının analiz edilmesidir (Şekil 1.3). Elde edilen saçılma deseninin analizi bize örneğimizin biçimi, büyüklüğü ve bileşenlerinin yönelimi gibi iç yapısı, karakteristik moleküler hareket mekanizmaları ve faz durumu ile ilgili bilgiler sağlar. Bu üç tekniğin birbirlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları vardır ve birbirlerini tamamlayıcı olarak kullanılabilirler. Sözelimi Saito ve ark. [8] spektrum aralığını genişletmek amacıyla hem SALS hemde SANS tekniklerini birlikte kullanmışlardır. Genelde, incelenecek örneğin türü, bulunduğu ortam, elde edilmek istenen bilgi ve araştırılmak istenen bölgenin büyüklüğü, istenilen çözünürlük gibi faktörler kullanılacak yöntem veya yöntemleri belirleyici unsurlardır.



Şekil 1.3. Saçılma deney düzeneğinin şematik gösterimi: λ gelen ışının dalga boyu ve θ saçılma açısıdır [10]

Büyük dalga boyları ($\lambda \approx 400-700 \text{ nm}$) nedeniyle, görünür ışık saçılma deneylerinde polimerin molekül kütlesi M ve jirasyon yarıçapı R_g (Radius of Gyration, kabaca polimerin büyüklüğünü veren bir parametredir) gibi genel

bilgiler edinebiliriz. Ayrıca optik olarak saydam cisimlerin irdelenmesinde, ışık doğal olarak kullanılamaz. Polimer molekülünün iç yapısını görebilmek için ise çok daha küçük dalga boylarına gereksinim vardır. X-ışınları, dalga boylarının daha küçük (Örneğin Cu-K_α çizgisi için $\lambda \approx 0,15$ nm'dir) olmasına rağmen taşıdıkları yüksek enerjileri nedeniyle az tercih edilirler. Bu bakımdan en ideali nötronlardır. 0,01–0,3 nm dalga boyuna sahip nötronlar elde edilebilirler. Bu bölge ise polimerleri ayrıntılı bir biçimde irdelleyebilmek için uygundur. Çünkü tipik bir polimerde bağ uzunluğu (polimer molekülünde komşu monomerler arasındaki uzaklık) yaklaşık olarak 0,1 nm ve R_g ise 1-10 nm'dir.

Öte yandan taşıdıkları enerjilere bakacak olursak; elektromanyetik ışıının için enerji

$$E=hc/\lambda \quad (1.1)$$

ile ve nötron için ise de Broglie dalga boyunu kullanarak

$$E=h^2/2m\lambda^2 = mv^2/2 \quad (1.2)$$

bağıntıları ile verilir. Burada;

h, Plank sabitini,

c, ışık hızını,

λ , dalga boyunu,

m, nötronun kütesini göstermektedir.

De Broglie dalga boyu $\lambda = 0,15$ nm olan bir nötronun enerjisini yaklaşık $E=5,8 \cdot 10^{-21}$ J =36,4 meV oysa aynı dalga boyuna sahip bir X-ışını fotonunun enerjisini ise $E \sim 8,2$ KeV olarak buluruz. Görüldüğü gibi X-ışınları, nötronlardan yaklaşık 200000 kat daha fazla enerjiye sahiptirler. Bu kadar yüksek enerji, irdelenecek olan örnekte önemli moleküler hasara ve radyasyon ısınmasına yol açar. Tipik bir C-C molekül bağ enerjisinin yaklaşık 4 eV olduğunu göz önüne alırsak, nötronların hassas örneklerin özellikle de biyolojik örneklerin irdelenmesinde X-ışınlarına göre çok daha uygun bir araç olduğu ortaya çıkar.

Nötron ve elektromanyetik ışıma arasındaki en temel fark bunların madde ile etkileşim mekanizmasından ortaya çıkar. Işık ve X-ışınları, çekirdeği çevreleyen elektronlarca saçılırlar. Oysa nötronlar bizzat çekirdekten saçılmaya

uğrar. Bu nedenle de elektromanyetik ışıma için atomun saçılma tesir kesiti elektron sayısı, yani Z atom numarası ile orantılıdır ve atom numarası arttıkça artar. Öte yandan nötronlar için durum oldukça farklıdır. Nötron-çekirdek etkileşmesi Z atom numarası ile orantılı değildir [9]. Hatta aynı elementin farklı izotopları için bile nötron saçılma tesir kesitleri farklıdır. Çizelge 1.1’de polimerik maddelerde sıklıkla bulunan bazı elementlerin nötron saçılma uzunlukları (b) ile esnek (kohorent-elastik) ve esnek olmayan (kohorent olamayan) saçılma tesir kesitleri verilmiştir. Örneğin, Hidrojen ($^1\text{H}^1$) için nötron esnek saçılma tesir kesiti $\sigma_H \approx 1,76$ barn’dır (ki bu da yaklaşık olarak Magnezyumkine eşittir yani $\sigma_H \approx \sigma_{\text{magnezyum}}$). Oysa Döteryum için esnek saçılma tesir kesiti $\sigma_D \approx 5,6$ barn (bu değerde yaklaşık olarak Karbon’unki ile aynıdır yani $\sigma_D \approx \sigma_{\text{C-12}}$) dir. Bu yüzden nötronlar Hidrojen izotoplarını ayırt edebilirler. İşte bu özellik, nötronların çok önemli ve çok yaygın olarak saçılma deneylerinde kullanılmalarını sağlar. İncelencek örneklerde Hidrojen yerine onun izotopu olan Döteryumun kullanılması örneğin kimyasında hiç bir değişikliğe yol açmaz. Nötronlar ise bunu ‘görürler’. Bu tekniğe ‘işaretleme’ (Deuterium labelling) adı verilir. Bu yöntemde yapılan işaretleme yoluyla polimer moleküllerinin kendi içinde yapay olarak konsantrasyon farkı yaratılarak polimerin iç yapısı ‘görülür’ yani iç yapısını ortaya koyan saçılma deseni elde edilir [10]. Bu işaretleme tekniğini elektromanyetik ışınım ve X-ışınlarında kullanmak çok zordur çünkü bu ışınımalar çekirdeği çevreleyen elektronlarla etkileşirler. Nötronların diğer bir avantajı da, maddeyle etkileşmesi dolayısıyla absorblanması zayıf olduğu için incelencek maddenin içlerine rahatlıkla nüfuz edebilmeleri ve bizim daha kalın maddeleri (örnekleri) inceleyebilmemize olanak sağlamalarıdır.

Çizelge 1.1. Bazı elementler için nötron saçılma uzunlukları (b) ve tesir kesitleri [11]

	$b \times 10^{-12} (\text{cm})$	$\sigma_{\text{esn}} \times 10^{-24} (\text{cm}^2)$	$\sigma_{\text{esnolm}} \times 10^{-24} (\text{cm}^2)$
H^1	-0,374	1,76	80,26
D^2	0,667	5,59	2
C^{12}	0,665	5,55	0
N^{14}	0,94	11,01	0,5
O^{16}	0,58	4,23	0
F^{19}	0,57	4,02	0

Nötronlar temel olarak iki yolla üretilirler. İlki ve en bilinen yolu doğal olarak nükleer reaktörlerdir. Uranyum'un (U^{239}) fisyonundan elde edilen 2-3 adet nötrondan biri reaktör çevriminde harcanırken diğerleri ise nötron kaynağı olarak kullanılır. Diğer yol ise nötron koparma (chipping-away) yöntemidir. Burada parçacık hızlandırıcıları ve sinklotronlar (syrchrotron) kullanılarak protonlar veya elektronlar yeterince hızlandırılıp ağır çekirdekler üzerine gönderilerek çekirdeğin parçalanması sağlanır ve bu yolla nötronlar elde edilir [11].

Öte yandan nötron saçılma tekniklerinin de bir takım dezavantajları vardır. İlki, nötron kaynaklarının çok büyük ve pahalı oluşlarıdır (1995 yılında tüm dünyada bulunan nötron kaynaklarının sayısı 21 ülkede 37 tanedir). Ayrıca, nötron kaynaklarının şiddeti (kaynak akısı) oldukça düşüktür ve nötronları odaklamak diğer ışınlara göre daha zordur.

1.3. Küçük Açılı Saçılma Deneylerinden Elde Edilenler

Şekil 1.3'te görüldüğü gibi belirli bir dalga boyu λ ile örnek üzerine gönderilen ışıının örnekten saçılmaya uğrar ve örnek ile ilgili bilgiler, q saçılma vektöründe (gerçekte vektörün büyüklüğüdür ancak literatüre bu ad ile geçmiştir ve biz de aynı geleneğe uyacağız) ve ışıının enerjisinde değişikliklere dönüşür [11]. Saçılma vektörü aslında momentum transferidir ve

$$q = |\vec{k}_i - \vec{k}_f| \quad (1.3)$$

ile verilir. Burada;

$\vec{k}_i$, gelen ışıının dalga vektörünü,

$\vec{k}_f$, saçılan ışıının dalga vektörünü gösterir.

Dalga vektörü ile momentum arasındaki $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ bağıntısı anımsandığında q 'nın momentum transferi olduğu açıkça görülür.

1.3.1. Statik saçılma deneyleri

Bu duruma esnek saçılma da diyebiliriz. Saçılma sonrasında gelen ışıının enerjisinde bir değişiklik söz konusu değildir ve sadece ışıının yönü değişir. Söz

gelimi nötron saçılma deneylerinde kullanılan nötronların dalga boyları genellikle $\lambda \sim 10^{-10}$ m ve dolayısıyla da enerjileri $E \sim 0,025$ eV $\sim 10^{-21}$ joule civarındadır. Bu enerjileriyle nötronların bir enerji transferi yapma olasılıkları oldukça düşük bir orandır [11]. Gelen ışınımın sadece momentumu ve sonuçta da saçılma vektörü q değişir. Enerji değişimi olmayacağından dalga boyu λ sabit kalır ve

$$k_i = k_f = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.4)$$

kullanılarak saçılma vektörü;

$$q = |\vec{k}_i - \vec{k}_f| = \sqrt{\vec{k}_i^2 + \vec{k}_f^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f} \quad (1.5)$$

sadeleştirilerek,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (1.6)$$

olarak elde edilir. Burada;

θ , saçılma açısını gösterir.

Deneylerde gönderilen ışınımın dalga boyu sabit tutulur. Görüldüğü gibi saçılma vektörü q ölçülen saçılma açısı θ ile orantılıdır. Saçılma açısı (daha doğrusu dedektörün açısı) değiştirilerek q taranır [11]. Büyük ölçekli yapılar küçük q ve küçük yapılarda büyük q değerleri ile incelenir. Saçılma vektörünü değiştirerek dedektörümüzün çözünürlüğünü, büyütme gücünü de değiştirebiliriz. Bu sayede deney düzeneğimiz büyütme gücü değiştirilebilen optik mercek gibi davranır. Dedektörce ölçülen saçılan ışınım şiddeti

$$I(q) = K C(q) S(q) \quad (1.7)$$

ile verilir. Burada;

$C(q)$, dedektör terimini,

K , kontrast (fark) faktörünü,

$S(q)$ ise yapı faktörünü gösterir.

Dedektör terimi $C(q)$; dedektör verimi, ortamdaki ve istenmeyen diğer ışınlamaları (söz gelimi esnek olmayan saçılmalara ait) ve normalizasyon sabiti gibi faktörlerin tümünü içinde barındırır. Kontrast faktörü K ise ışınlam ile örnek madde arasındaki etkileşme kuvvetini yani şiddetini ifade eder. Nötronlar için kontrast faktörü K , monomerlerin nötron saçılma uzunlukları (b) farklarının karesine eşittir. Nötron saçılma uzunluğu ise uzunluk boyutunda olmasına karşın nötronlar ile söz konusu çekirdek arasındaki etkileşme kuvvetini-şiddetini karakterize eden bir parametredir. Bu parametre pozitif ya da negatif olabilir. Örneğin, Hidrojen için nötron saçılma uzunluğu $b_h = -3,74 \text{ fm} = -0,374 \times 10^{-12} \text{ cm}$ oysa hidrojenin bir izotopu olan Döteryum için $b_d = 0,66 \times 10^{-12} \text{ cm}$ 'dir (Bkz. Çizelge 1.1). X-ışınları için kontrast faktörü K , elektron yoğunlukları farklarının karesiyle verilir. X-ışınları atomu çevreleyen elektronlar ile etkileştiği için örnek maddenin atom numarası ile orantılıdır. Işık için ise kontrast faktörü K kırılma indisleri farklarının karesine eşittir [9,12].

Eşitlik (1.7)'de görüldüğü gibi saçılan ışınlam şiddeti $I(q)$, yapı faktörü $S(q)$ ile orantılıdır. Diğer iki terim $C(q)$ ve K , yukarıda açıklandığı gibi örnek maddeye, bulunan ortama ve dedektöre ilişkin sabitlerdir. Tüm deneylerin amacı ilgili örnekten saçılmayı ölçmek ve yorumlayabilmektir. İlke olarak saçılma vektörü q 'nın tüm değerleri için yapı faktörü $S(q)$ 'nin ölçülmesi irdelenen maddenin yapısı ile ilgili gerekli tüm bilgileri içerir. Ancak pratikte tüm q değerleri için $S(q)$ 'nin denel olarak elde edilmesi zordur.

Statik küçük açılı saçılma deneylerinden, polimerlerin özelliklerini birinci dereceden karakterize eden parametreler elde edilir. Bunlar: polimerin molekül kütlesi (M), jirasyon yarıçapı (R_g) ve farklı monomerler (birimler) arasındaki karşılıklı etkileşim parametresidir (Flory etkileşim parametresi χ). Küçük q değerleri ($qR_g < 1$) için denel olarak bulunan $S(q)$ ölçümleri kullanılarak Guinier grafiği ($\log I(q) - q^2$ grafiği) elde edilir [13,9]. Bu grafikte en küçük kareler yöntemi (least square fit) ile elde edilen lineer doğrunun $\log I$ eksenini kesim noktasından molekül kütlesi M ve doğrunun eğiminden de jirasyon yarıçapı R_g elde edilir. Ara bölge q değerleri için çizilen $I(q)$ - q grafiği ya da daha iyisi Porod grafiğinde ($I(q)q^4 - q$ grafiği) görülebilecek bir pik (maksimum) ise polimerde faz ayrışımı olduğunu işaret eder. Bu ise farklı monomerler arasındaki kritik

etkileşmenin (χ_c) bir ifadesidir. Böylece polimerlerin faz durumu hakkında bilgi sahibi oluruz. Homopolimer karışımları (örneğin, A + B homopolimerlerinden oluşan) için χ_c , makro faz ayrışımını yani A homopolimerleri ve B homopolimerlerinin birbirinden ayrık olduğu, karışmadığı durumu gösterir. A-B ikili-blok polimer karışımında ise, χ_c mikro faz ayrışımını yani bazı bölgelerin A'ca zengin bazı bölgelerinde B'ce zengin olduğunun işaretidir. Denel verilerin ileride açıklayacağımız istatistiksel modellere göre yapılacak uyarlamasından (fitting) Flory etkileşim parametresi χ elde edilir.

1.3.2. Dinamik saçılma deneyleri

Polimerlerin karakteristik moleküler hareketleri ve buna bağlı dinamik özellikleri dinamik saçılma yöntemleri ile irdelenebilir. Polimer molekülleri mikroskopik ölçekte bakıldığında ısı (Brown) hareketleri (titreşim, ötelenme ve dönme özellikle yan dallara ait gibi) nedeniyle sürekli olarak şeklini ve konumu rastgele olarak değiştirir. Bu ise polimerlerin difüzyon (D), mobilite (μ), viskoelastiklik gibi dinamik özelliklerini belirler [14]. Bu tür ısı hareketleri (Brown) ancak Nötron Spin Eko (NSE-Neutron Spin Echo) ve Dinamik Işık Saçılması (DLS-Dynamic Light Scattering) gibi denel teknikler ile irdelenebilir. Dinamik Işık Saçılması (DLS) tekniği ilke olarak basittir [15]. Burada belirli tek bir dalga boyunda (λ) ve frekansında ω_0 laser ışığı örnek üzerine gönderilir. Örnekteki iç hareketlilik nedeniyle saçılan ışın tüm frekansları içerir. Saçılan $\omega_0 + \omega$ frekanslarındaki ışınım şiddeti ölçülür ve bu değer yukarıda değindiğimiz gibi dinamik yapı faktörü $S(q, \omega)$ ile orandır. DLS tekniğinde frekans kayması ω , 1 ila 10^6 Hertz arasında değişir ve bu tür genel hareketleri incelemek için oldukça elverişlidir. $qR_g \ll 1$ bölgesinde polimer molekülünün genel ötelenme hareketi gözlenebilir. Bu durumda (bölgede) zincir moleküller nokta saçılma merkezleri gibi davranır ve difüzyon sabiti ile betimlenen genel brown hareketi gözlenir. Dolayısıyla da genel difüzyon sabiti D (molekülün kütle merkezine ait) elde edilebilir. Dinamik yapı faktörünün sönüm sabiti Γ (literatürde sönüm-bozunum frekansı olarak da adlandırılabilir) önerilen modele bağlı olarak D ile orantılıdır (Sözgelimi, Gausyen zincir varsayımı ve büyük t zamanları için sönüm sabiti $\Gamma =$

Dq^2 ile verilir [14]). Öte yandan $qR_g \gg 1$ bölgesinde ise bu kez tek bir molekülün iç hareketini (molekül içi hareketler) gözlemleyebiliriz. Yine model bağımlı olarak sönüm sabiti Γ ve iç difüzyon sabiti D elde edilir (Sözelimi, Rouse modeline göre sönüm sabiti $\Gamma = Dq^4 R_g^2$ ile oysa bir başka model olan Zimm ise sönüm sabitini $\Gamma = Dq^3 R_g$ olarak öngörür [14]). Bu bölge ise ancak Nötron Spin Eko (NSE) tekniği ile irdelenebilir. NSE tekniğinin bir diğer avantajı da kuvvetli nötron-çekirdek spin etkileşimleri sayesinde genelde oldukça zayıf olan saçılan ışınım şiddetinin artmasıdır. Bu bölgeden elde edilen saçılma şiddeti (yani dinamik yapı faktörü) ise sürtünme katsayısını (ζ) ve mobilite (μ) katsayısını yine model bağımlı olarak bize verir [14]. Kısaca dinamik saçılma yöntemleri ile genel olarak difüzyon sabiti, sürtünme katsayısı, mobilitenin yanı sıra dinamik jirasyon yarıçapı (R_{gH}) ve korelasyon uzunluğu (ξ uzun erimli etkileşimler için perdelenme mesafesi) ile viskozitesi η (çözelti için) gibi polimerlerin temel dinamik özellikleri elde edilir [12].

Yukarıda kısaca bahsettiğimiz polimerlerin tüm statik ve dinamik özellikleri sıcaklık, basınç gibi dış etmenlere, konsantrasyona ve ileride ayrıntılı olarak ele alacağımız polidispersite katsayısına bağlıdır. Bu parametrelerin etkileri yapılan deneylerle gözlenip irdelenebilir.

1.4. Amaç

Polimerler, monomerlerden oluşan makro-moleküllerdir. Polimerlerin istatistiksel özelliklerini kendi yapısal özellikleri ile bulundukları ortamın özellikleri belirlemektedir. Çeşitli deneysel yöntemler kullanılarak polimerlerin yapısal özelliklerini tayin eden parametrelerin hesaplanması mümkün olmaktadır. Fakat polimerlerin istatistiksel özelliklerini yansıtan modeller kullanılarak yapılan çalışmalarda, örneğin Gaussian Zinciri yaklaşımı kullanıldığında, elde edilen parametreler model bağımlı olmaktadır. Bu nedenle değişik modeller üzerinde çalışmalar yaparak ve RPA (Random Phase Approximation) kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar genelde bize doğru sonuç vermekle beraber dinamik analizini mümkün kılmamaktadır. Bunun temel nedeni ise modellemede kullanılan ideal zincir tanımını betimleyen istatistiksel parametrelerin sistem

özelliklerine bağımlılığından kaynaklanmaktadır. Çok bileşenli bir sistemi oluşturan polimerlerin topolojik özellikleri de istatistiksel model tanımlayan parametreleri değiştirebilmektedir.

Bu çalışmanın öncelikli amacı çok bileşenli sistemlerde kullanılan istatistiksel modellerin karşılaştırılarak farklı denge durumlarında modeller arasında sürekli bir geçiş imkanı verecek modelin geliştirilerek RPA yardımı ile deneysel sonuçların yeniden irdelenmesi olacaktır.

Bir diğer amaç ise polimerin istatistiksel modellemesinde kullanılabilecek bir modelleme ile zamana bağlı istatistiksel değişimlerin incelenmesi olacaktır. Bu geçişlerde sıcaklığın polimerler arası etkileşim parametreleri üzerindeki etkisinin incelenmesinin yanı sıra bu değişime polimerin yapısal özelliklerinin etkisi de incelenecektir.



2. POLİMER ZİNCİRLERİ İÇİN İSTATİSTİKSEL MODELLER

2.1. Giriş

Bir polimer zinciri N tane monomerin kimyasal olarak birleşmesiyle oluşur. Burada polimeri oluşturan monomer sayısına (N) polimerizasyon derecesi adı verilir. Polimerlerde, polimerizasyon derecesi N çok büyüktür. Ayrıca her bir monomer bir diğeri ile herhangi bir yönde, herhangi bir açıyla bağlanabilir. Bu nedenle polimerin oluşturabileceği şekil sayısı yani entropisi oldukça büyüktür. Polimerlerin konfigürasyonu (oluşturabileceği şekil) ancak istatistiksel yöntemlerle betimlenebilir. Denge durumunda tek bir polimer molekülünün istatistiksel özelliklerini tanımlayabilmek için çeşitli istatistiksel modeller önerilmiştir [14,11]. Bunlardan bazılarını kısaca inceleyelim.

2.2. Sabit Uzunluklu Zincir Modeli (Freely Jointed)

Bu en basit modele göre zincirimizde komşu monomerler birbirlerine eşit b_0 uzaklıktadırlar ancak monomerler birbirinden bağımsız olarak herhangi bir yönelimde (doğrultuda) olabilirler. Şekil 2.1’de görülen zincirin şeklini betimleyebilmek için aşağıda verilen (N+1) tane konum vektörünü

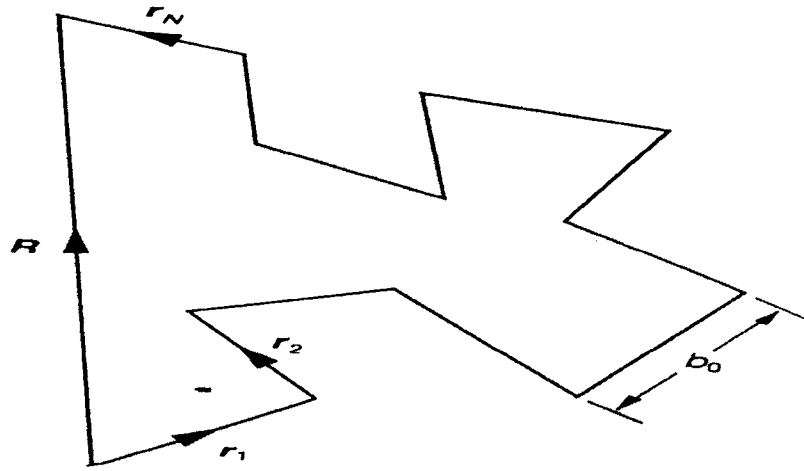
$$\vec{R}_n = \vec{R}_0, \dots, \vec{R}_N \quad n = 0, 1, \dots, N \quad (2.1)$$

veya N adet bağ vektörünü

$$\vec{r}_n = \vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (2.2)$$

kullanabiliriz.

Polimerlerin büyüklüğünü karakterize edebilmek için, polimerin bir ucundan diğeri ucuna olan uzaklığını ele alabiliriz. Zincirin uçtan-uca vektörü



Şekil 2.1. Sabit uzunluklu zincir [14]

$$\vec{R} = \vec{R}_N - \vec{R}_0 = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \quad (2.3)$$

ile verilir. Bağ vektörleri birbirlerinden bağımsız oldukları için bu vektörün ortalama değeri sıfırdır. Bu nedenle zincirin karakteristik uzunluğu

$$\bar{R} = \langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2} = \langle (\vec{R}_N - \vec{R}_0)^2 \rangle^{1/2} \quad (2.4)$$

olarak tanımlanır. Eşitlik (2.3) kullanılarak

$$\bar{R} = \sqrt{N} b_0 \quad (2.5)$$

elde edilir.

2.3. Serbest Dönebilen Zincir Modeli (Freely Rotating Chain)

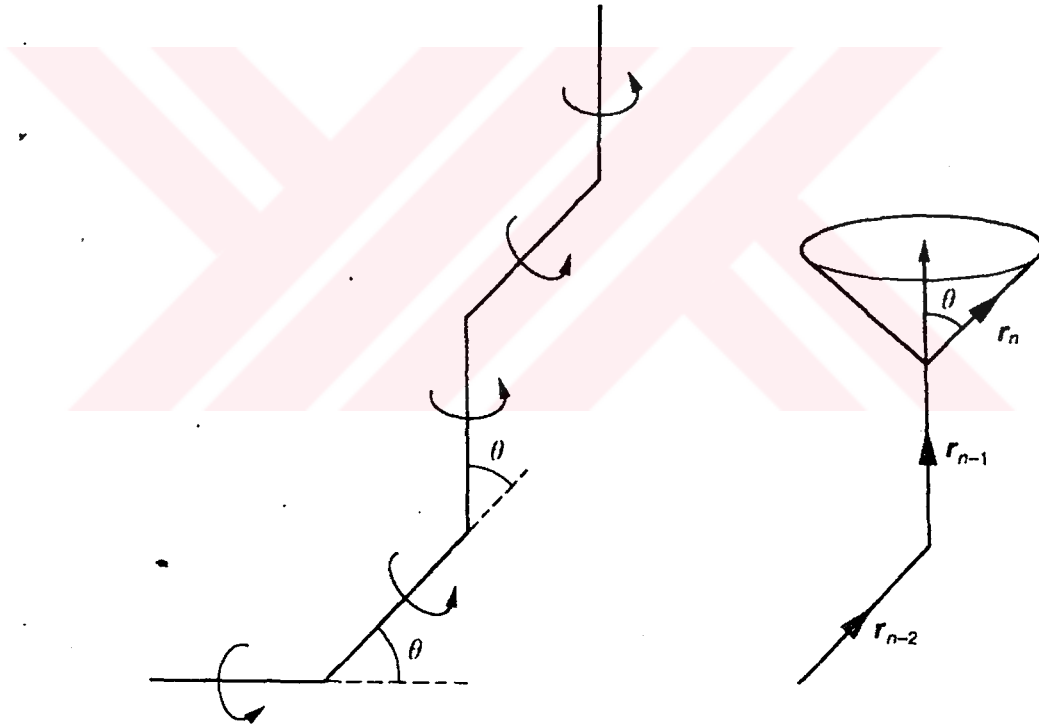
Bu kez modelde kısıtlama biraz daha azaltılır. Monomerler sabit bir θ açısı etrafında Şekil 2.2’de görüldüğü gibi dönebilirler. Bu durum için zincirimizin karakteristik uzunluğu

$$\bar{R} = \sqrt{Nb_0^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}} \quad (2.6)$$

olarak elde edilir. Görüldüğü gibi bu durumda da karakteristik uzunluk $\sqrt{N}$ ile oranlıdır. Çok büyük N değerleri için bu ifade[14]

$$\bar{R} = \sqrt{Nb^2} \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada b etkin bağ uzunluğu olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Serbest dönebilen zincir [14]

2.4. Gauss Zincir Modeli (Gaussian Chain)

Bu kez monomerler bilyalar ile karakterize edilirler ve monomerlerin (bilyaların) en yakın komşularıyla harmonik bir potansiyel ile etkileştiği kabul edilir. Monomerler ideal yay gibi harmonik olarak salınırlar. Bu varsayım

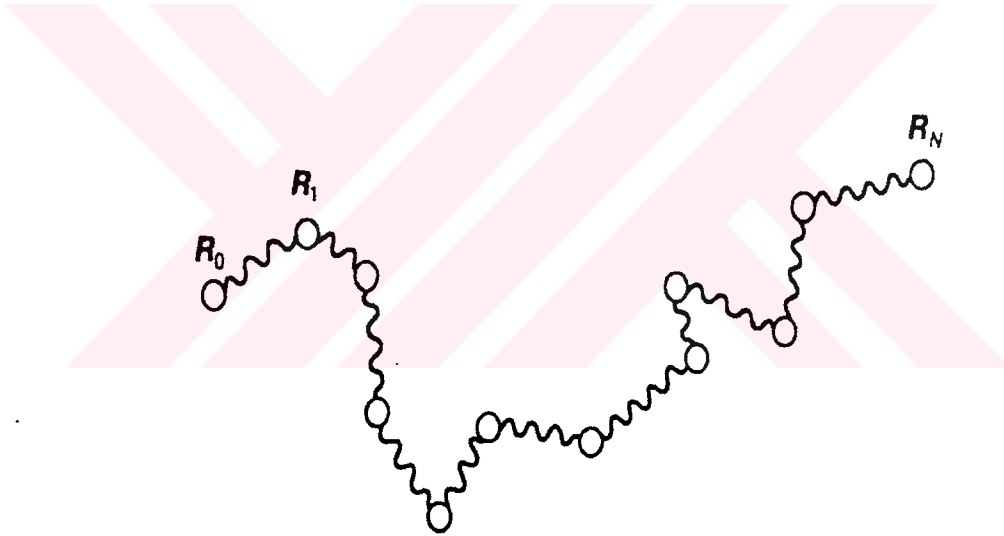
nedeniyle bağ uzunlukları artık sabit olmaz ve Gauss dağılımı gösterir. Yani, iki monomer arası uzaklık Gauss dağılım fonksiyonu ile verilir. Böylece zincirimizi Gauss zincir modeli ile betimleyebiliriz (Şekil 2.3). Zincirimizde bağ uzunlukları

$$\psi(\vec{r}) = \left[\frac{3}{2\pi b^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{r}^2}{2b^2}\right) \quad (2.8)$$

Gauss dağılımı ile verilir. Doğal olarak dağılımın özelliği nedeniyle de

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = b^2 \quad (2.9)$$

eşitliği sağlanır.



Şekil 2.3. Gauss zinciri [14]

Harmonik potansiyel Gauss zincir modelini öngörür (tersi de doğrudur). Aslında polimerler sabit ya da yaklaşık sabit bağ uzunluklarına sahiptirler. Bu nedenle bu model az sayıda bağ için doğru sonuç vermez. Ancak çok sayıda monomerimiz olduğu için, Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bunlardan alt gruplar (birimler) oluşturabiliriz ve böylece bunlar arasındaki etkileşim (dolayısıyla da uzaklık) Gauss dağılımına uyar [14].

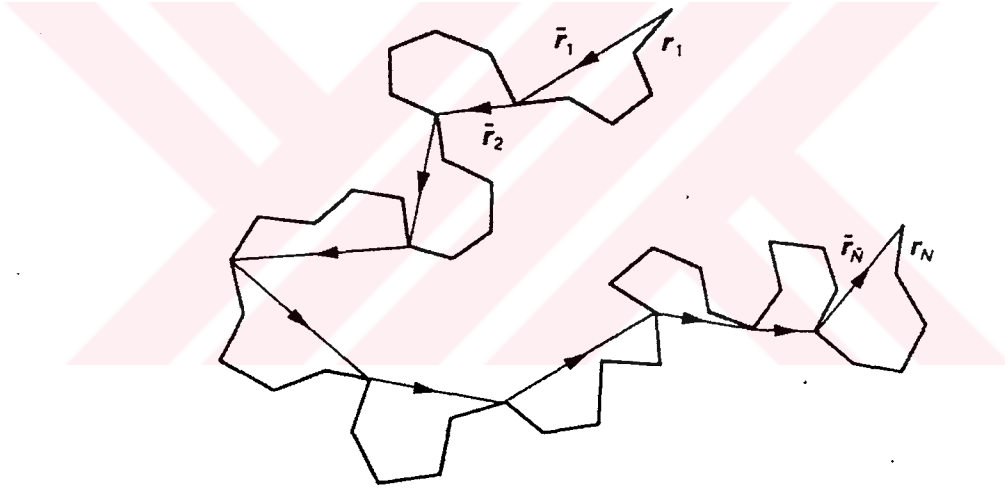
Bu durumda m ve n gibi iki birim arasındaki uzaklık

$$\phi(\bar{R}_n - \bar{R}_m, n - m) = \left[\frac{3}{2\pi b^2 |n - m|} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{3(\bar{R}_n - \bar{R}_m)^2}{2|n - m| b^2} \right] \quad (2.10)$$

ile verilir. Yine Gauss dağılımının özelliği gereği herhangi bir n ve m için

$$\langle (\bar{R}_n - \bar{R}_m)^2 \rangle = |n - m| b^2 \quad (2.11)$$

eşitliği geçerlidir.



Şekil 2.4. Zincirin alt birimlere bölünmesi. Burada, $\tilde{r}$: yeni bağ vektörleridir [14]

Zincirin oluşturabileceği şekil, denel olarak ölçülebilen yapı faktörünü verdiği için yapı faktörü için yaygın olarak kullanılan modellerden bazıları aşağıda kısaca verilmiştir [10].

2.5. Gauss Yapı Faktörü Modeli

Gauss zincir modelini dayanak alır. Adım uzunluğu b olan N adet rastgele adımdan oluşan hareketin oluşturacağı şekli verir. Burada adım uzunluğu bağ

uzunluğuna ve N adımda monomerlere (alt birimlere) karşı gelir. Yapı faktörü ise (N^2b sabit kalmak koşulu ile N'nin sonsuza ve b'nin de sıfıra gittiği limit durumunda) Debye fonksiyonu,

$$S(q) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) \quad (2.12)$$

ile verilir. Burada;

$$x = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{Nb^2}{6} \quad (2.13)$$

olup

q, saılma vektörünü,
 R_g , jirasyon yarıçapını,
 N, adım (monomer) sayısını,
 b ise adım (bağ) uzunluğunu gösterir.

Saılma vektörü q'nün aradeğerleri ($(4R_g)^{-1} < q < b^{-1}$) için yapı faktörü S(q)'nün q^2 ile orantılı olması Gauss polimerlerinin karakteristik bir özelliğidir.

2.6. Çubuk Modeli

Bu model polimerleri, sabit L uzunluklu ve kalınlığı sıfır olan çubuklar gibi ele alır. Yapı faktörü,

$$S(q) = \frac{1}{x} \int_0^{x/2} \frac{\sin u}{u} du - \frac{\sin^2 x}{x^2} \quad (2.14)$$

ile verilir. Burada,

$$x = \frac{qL}{2} \quad \text{ve} \quad R_g^2 = \frac{L^2}{12} \quad (2.15)$$

dir.

Saçılma vektörü q 'nın aradeğerleri ($4qL > 1$) için yapı faktörü $S(q)$ 'nın π/qL ile değişmesi çubuk modelinin bir göstergesidir.

2.7. Solucan Modeli (Worm-Like)

Daha gerçekçi ancak oldukça karmaşık bir modellemedir. Gauss zincirinin belli bir eşik (direnç-persistence) uzunluğu l_p değerinin altında sürekli ve düzgün olarak küçülen sert çubuğa dönüştüğünü kabul eder. Zincirimizi iki parametre ile tanımlayabiliriz. Bunlar zincirin kontur (contour) uzunluğu L ve eşik uzunluk l_p 'dir. Yapı faktörü basit değildir. En basit ifade aşağıda verilen 3 fonksiyondur. Bu fonksiyonlar da ancak $L \geq 10 l_p$ koşulunda geçerlidir :

$$S_1(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2 l_p L}; \quad ql_p \geq 4 \quad (2.16a)$$

$$q^2 l_p L S_2(q) = 6 + 0,5470(q l_p)^2 - 0,01569(q l_p)^3 - 0,002816(q l_p)^4; 2 < q l_p < 4 \quad (2.16b)$$

$$S_3(q) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) + \frac{2}{15u} \left[4 + \frac{7}{x} - \left(11 + \frac{7}{x} \right) e^{-x} \right]; \quad ql_p \leq 2 \quad (2.16c)$$

Burada;

$$x = q^2 l_p L / 3 \text{ ve}$$

$$u = L / l_p$$

L , zincir kontur uzunluğunu,

l_p , eşik uzunluğunu,

q , saçılma vektörünü göstermektedir.

Bu zincirin jirasyon yarıçapının karesi

$$R_g^2 = b^2 \left[\frac{u}{3} - 1 + \frac{2}{u} - \frac{2}{u^2} (1 - e^{-u}) \right] \quad (2.17)$$

ile verilir. Burada;

$$u = L / l_p,$$

b , istatistiksel birim uzunluğu göstermektedir.

$L/l_p = u$ değeri sonsuza giderken, jirasyon yarıçapının (R_g) karesi $Ll_p/3$ değerine yaklaşır. Böylece solucan zincirler için istatistiksel birim uzunluğu $b=2l_p$ olarak bulunur.

2.8. Küre Modeli

Polimerlerin R yarıçaplı kürelerden oluştuğu varsayılır. Çökelmiş ya da topaklanmış polimerlerin yapı faktörünün analizinde oldukça faydalı bir modeldir. Yapı faktörü,

$$S(q) = \frac{9}{x^6} (\sin x - x \cos x)^2 \quad (2.18)$$

ile verilir. Burada;

$x=q R$,

q , saçılma vektörünü,

R , küre yarıçapını göstermektedir.

Jirasyon yarıçapının (R_g) karesi $3R^2/5$ olarak verilir. Orta bölge q değerleri için yapı faktörü $S(q)$ 'nin, q^{-4} ile oranlı olması bu modelin karakteristik bir özelliğidir. İki ortam arasındaki keskin belirli arayüzeylerin birim hacim başına düşen alanın bulunmasını sağlar.

Diğer modeller ve bunlara ilişkin yapı faktörleri ayrıntılı olarak Pedersen'in [16] bir çalışmasında bulunabilir.

2.9. Polidispersite Etkisi

Şimdiye kadar polimerlerin birbirine özdeş zincirlerden oluştuğunu kabul etmiştik. Her bir polimer molekül zincirinin polimerizasyon derecesinin aynı olduğunu yani her bir zincirin N adet monomerden oluştuğunu varsaymıştık. Ancak pratikte sentetik olarak elde edilen polimerlerin hemen hepsi polidisperse'dir. Yani aynı polimer örneğinde bulunan moleküllerin büyüklükleri dolayısıyla da zincir uzunlukları farklıdır, polimerizasyon dereceleri birbirlerinin

aynı değildir. Bu nedenle polidispersite'nin yapı faktörüne olan etkisi göz önüne alınmalıdır. Bu konuya ilk dikkati çekenlerden biri de Benoit'tir [17].

Polimerlerin hem çok büyük kütleli moleküllerden oluşması hem de bu moleküllerin büyüklüklerinin birbirlerinden farklı olması nedenleriyle polimerler için mol kütlesi kavramı ve tanımı diğer maddelere göre farklıdır. Tek bir mol kütlesi değerinden ziyade bir ortalama değer ve dağılım söz konusudur. Ayrıca farklı tanımlamalar kullanılır. Söz gelimi sayıca ortalama mol kütlesi, kütlece ortalama mol kütlesi, viskosite ortalama mol kütlesi gibi değişik kavramlar kullanılır [18].

Sayıca ortalama mol kütlesi, bir polimer örneği içinde bulunan molekül kütlelerinin basit matematiksel ortalamasıdır. Yani, polimer örneğinin toplam kütlelerinin toplam mol sayısına oranıdır [7]. Örnekte mol kütlesi M_i olan i tane tekrarlanan birim (monomer) içeren molekülden N_i tane zincir varsa, bu polimerin sayıca ortalama mol kütlesi

$$\bar{M}_n = \frac{\text{Toplam kütle}}{\text{Toplam mol sayı}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} \quad (2.19)$$

ile verilir. Burada;

M_i , i -tane monomere sahip molekülün mol kütlesini,

N_i , i -tane monomere sahip moleküllerin mol sayısını,

W_i , i -tane monomere sahip moleküllerin kütlelerini göstermektedir.

Kütlece ortalama mol kütlesi ise bir polimer örneğinde bulunan M_i kütleli moleküllerin kütlelerinin örneğin toplam kütlelerine oranıdır ve

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (2.20)$$

ile verilir. Burada;

M_i , i -tane monomere sahip molekülün mol kütlesini,

W_i , i -tane monomere sahip moleküllerin kütlelerini göstermektedir.

Buna göre polidispersite indisi (PI),

$$PI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.21)$$

eşitliği ile verilir. Polidispersite indisi (heterojenlik indisi olarak da bilinir) polimerleri sentezleme yöntemine bağlı olarak genellikle 1'den biraz büyüktür. Bir Gauss zinciri için polidispersitenin etkisi göz önüne alındığında Eşitlik (2.12) ile verilen yapı faktörü,

$$S(q) = \frac{2}{x^2} (x - 1 + (1 + \varepsilon x)^{-1/\varepsilon}) \quad (2.22)$$

eşitliğine dönüşür [19,11]. Burada;

$$x = q^2 R_g^2,$$

q, saçılma vektörünü,

R_g , jirasyon yarıçapını,

$\varepsilon = PI - 1$ ile verilen polidispersite kesrini göstermektedir.

Polidispersite etkisi özellikle düşük q değerleri bölgesinde önem kazanır [11].

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DEKÜMANTASYON MERKEZİ

2.10. Flory Etkileşim Parametresi

Flory etkileşim parametresi (χ) bir polimerdeki farklı birimler arasındaki karşılıklı etkileşmeyi karakterize eder. Ayrıca A ve B gibi iki farklı polimer karışımının ya da bir polimer çözeltisinin faz durumu hakkında bilgi verir. Bunların ayrık (mikro ya da makro ölçeğe) ya da birleşik (karışmış) halde olup olmadıkları hakkında bilgi verir. Polimerik madde içinde iki farklı birim için Flory etkileşim parametresi,

$$\chi_{ij} = \frac{1}{k_B T \bar{V}} \left[w_{ij} - \frac{1}{2} (w_{ii} + w_{jj}) \right] \quad (2.23)$$

ile verilir [4,11]. Burada;

k_B , Boltzmann sabitini,

T, mutlak sıcaklığı,

$\bar{V}$, birimlerin (monomerlerin) ortalama hacmini,

w_{ij} , i ve j birimleri arasındaki birim hacim başına etkileşim enerjisini göstermektedir.

Flory etkileşme parametresi tanımı gereği boyutsuzdur ve sıcaklık, basınç gibi parametrelere bağlıdır. χ 'nin pozitif olması, birimler arasında net bir itici kuvvet olduğunu gösterir. Bu durumda bunlar birbirlerinden ayrılmaya çalışacaklardır. Böylece ikili-blok kopolimeri için mikro faz ayrışımı, ikili karışım için ise makro faz ayrışımı gözlenir. χ 'nin negatif değeri ise bunların birleşik bir karışım durumunda bulunacağına işaret eder. Bu parametre gözlenen olguları oldukça iyi açıklamaktadır. Ancak denel veriler kuantitatif olarak analiz edildiğinde zayıf yönleri ortaya çıkar [11]. Farklı birimler arasındaki karşılıklı etkileşim enerjisi tam olarak formüle edilememiştir. Bu enerjiler sabit varsayıldığında $\chi \sim 1/T$ çıkar. Ayrıca konsantrasyonun, etkileşme parametresine etkisi formülde ortaya çıkmamaktadır. Son zamanlarda denel olarak gözlenen ve bazı polimer karışımlarının hem alt kritik çözelti sıcaklığına (AKÇS- LCST: Lower Critical Solution Temperature) hemde üst kritik çözelti sıcaklığına (ÜKÇS- UCST: Upper Critical Solution Temperature) sahip olması yine bu kuramın ve diğer klasik teorilerin açıklayamadığı olgulardandır. Denel veriler genel bir ifadeyi,

$$\chi = \chi_h/T - \chi_e \quad (2.24)$$

olarak öngörmektedir. Burada;

χ_h , entalpik katkıyı,

χ_e , entropik katkıyı gösteren sabitlerdir.

Schwahn ve Willner [20] en son çalışmalarında bir adım daha atarak etkileşme parametresini molar hacim V 'ye bağlı olarak,

$$\chi = (\chi_h + C_h/V)/T - (\chi_e + C_e/V) \quad (2.25)$$

şeklinde önermişlerdir. Burada;

C_h , entalpik katsayıyı,

C_e , entropik katsayıyı,

V ise molar hacimi göstermektedir.

Aslında yapılanlar, bilinmeyen tüm parametreleri Flory etkileşim parametresinin içine koymak ve bunu artık denel bir parametre olarak ele almaktır. Böylece Flory etkileşim parametresi, karışımı betimleyen ancak diğer termodinamik değişkenlere olan bağımlılığı bilinmeyen deneysel bir parametre olur. Denel verilerin model bağımlı olarak analizinden elde edilebilir.

2.11. RPA (Random Phase Approximation) Modeli

Bu modelin temelini oluşturan ilk çalışmalar [15] Kuhn, Hermans, Flory gibi bilim adamları tarafından yapılmış ve daha sonra bu fikirler Edwards tarafından formulüze edilmiştir. RPA ismi ise ilk kez Bohm, Pines ve Nozieres tarafından metallerdeki elektronlarla ilgili çalışmalarda ortaya atılmıştır [15]. RPA modelinin polimerlere ilk kez uygulayan ise Edwards olmuştur. RPA modeli metallerdeki hemen hemen serbest elektronlar için oldukça iyi sonuçlar verir. Benzerince polimer eriyiklerinde ‘ideal zincirler’ içinde iyi işler. 1970’lerde başlayan polimerlerden nötron saçılma deneylerinin ve özellikle de döteryum işaretleme tekniklerinin kullanılmasıyla bir çok deneysel ve kuramsal araştırmacı bu modelden yararlanmıştır.

RPA (Random Phase Approximation) modeli tüm zincirlerin özdeş, esnek ve N tane monomere sahip olduğunu kabul eder. Böylece her bir zincir (kesim 2.4.’de belirtildiği gibi) Gauss dağılımı ile betimlenebilir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak monomer sayısal yoğunluğunun sabit olması da modelimizin diğer bir koşuludur. Ancak burada sabit kalması istenen ortalama yoğunluktur ve bu yoğunlukta yerel dalgalanmalar her zaman olasıdır. Gerçekte de bu dalgalanmalar (yoğunluk farklılıkları) saçılma deneylerinde saptanan niceliklerdir [21].

Model temel olarak, monomerler (ya da alt birimler) arasındaki etkileşmelerin yoğunlukta yerel değişmeye yol açacağını dolayısıyla da etkileşmeleri tepki fonksiyonlarıyla betimleyebileceğimizi öngörür. Ancak etkileşmelerin yerel (local) oldukları yani uzun-erimli olmadıkları ve çok şiddetli, kuvvetli olmadıkları varsayılır [15]. Herhangi bir dış etki (potansiyel) ya da monomerler arası bir etkileşme varsa bu durumda tepki fonksiyonumuz (gerçekte bir matristir) yalın sistem matrisi ve dışarılanmış hacim (excluded volume) matrisinden oluşur. Yalın sistem matrisi zincirimizin dış etkilerden uzak olduğu

ve bu zinciri oluşturan monomerleri (alt birimleri) bir arada tutan sistemi betimler. Dışlanmış hacim matrisi ise diğer etkileşimleri içerir ve doğal olarak Flory etkileşim parametresini de içinde bulundurur.

Böylece statik tepki fonksiyonu Z

$$Z^{-1}(q) = Z^{0-1}(q) + k_B T \bar{v} v(q) \quad (2.26)$$

ile verilir [22]. Burada;

Z , Etkileşimli sistem için statik tepki fonksiyonunu,

Z^0 , Yalın sistem yani etkileşmesiz sistemin statik tepki fonksiyonunu,

k_B , Boltzmann sabitini,

T , mutlak sıcaklığı,

$\bar{v}$, birimlerin (monomerlerin) ortalama hacmini,

$v(q)$ ise dışlanmış hacim matrisini gösterir.

Dışlanmış hacim matrisinin elemanları ise

$$v_{ii}(q) = \frac{\beta}{\bar{v} \chi_{00}^0(q)} - 2 \chi_{i0}^0(q) \quad (2.27)$$

$$v_{ij}(q) = \frac{\beta}{\bar{v} \chi_{00}^0(q)} + \chi_{ij}(q) - \chi_{i0}(q) - \chi_{j0}(q) \quad (2.28)$$

ile verilir. Burada;

$\beta = k_B T$ ısı enerjisi,

$\bar{v}$, birimlerin (monomerlerin) ortalama hacmini ve

χ ise eşitlik (2.23) ile verilen Flory etkileşim parametresini gösterir.

Statik tepki fonksiyonu Z ile statik yapı faktörü (matrisi) S arasında

$$Z(q) = \frac{\beta}{\bar{v}} S(q) \quad (2.29)$$

bağıntısı bulunur. Burada;

$\beta = k_B T$ ısı enerjisi,

$\bar{v}$, birimlerin (monomerlerin) ortalama hacmini gösterir.

Statik yapı faktörü ise monomer sayısal yoğunluğuna (Fourier uzayında) bağlı olarak

$$S(q) = \frac{1}{N_T} \langle \rho(q) \rho^T(q) \rangle \quad (2.30)$$

şeklinde verilir. Burada;

N_T , sistemdeki toplam birim (monomer) sayısını,

$\rho(q)$, Fourier uzayında monomer sayı yoğunluğunu,

$\rho^T(q)$, monomer sayı yoğunluğunun tranposesini,

$\langle \rangle$ ise sistem denge durumunda iken sistemi betimleyen dağılım fonksiyonuna göre alınacak ortalamayı gösterir.

Eşitlikler (2.26-2.30), RPA modelinin temel denklemlerini içerirler. Görüldüğü gibi etkileşen sistemin tepki fonksiyonunu, yalın sistem tepki matrisi ve dışarılanmış hacim cinsinden elde edilebilmesini sağlarlar.

3. TEORİ VE DENEYSEL SONUÇLAR

3.1. Giriş

Çok bileşenli polimerleri ve polimer karışımlarını irdellemek için temelde RPA modelinden yararlanacağız. Bu modelin öngörülleri ışığında yapı faktörleri çeşitli durumlar için elde edilebilir. Elde edilen bu sonuçlar ve deneysel verilerin analizi sonucunda yeni model geliştirme ve denel verileri açıklayabilmek mümkün olabilecektir.

3.2. Teori

Bunun için üç farklı durum ele alınacaktır. A ve B ile göstereceğimiz iki farklı homopolimerin karışımı, bu iki polimerin ikili blok halindeki eriyiği (A-B ikili-blok kopolimeri) ve yıldız polimerleri için teorik sonuçlar aşağıda elde edilmiştir.

3.2.1. Homopolimer karışımı

A ve B gibi iki farklı homopolimer karışımından oluşan sistemden esnek saçınımına uğrayan ışınım şiddeti Eşitlik 1.7'de görüldüğü gibi sistemin yapı faktörü ile oranlıdır. Sistemin yapı faktörü ise RPA modeli kullanılarak [15,22],

$$S^{-1}(q) = S^{0-1}(q) + v(q) \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada;

$S^{0-1}(q)$, Yalın sistem yapı faktörünün tersini (Fourier uzayında),

$v(q)$ ise Eşitlik 2.27-2.28 ile tanımlanan dışarlanmış hacmi göstermektedir.

Bu ifade ise sistemi oluşturan bileşenler cinsinden,

$$\frac{1}{S^0} = \frac{1}{S_A^0} + \frac{1}{S_B^0} - 2\chi_{AB} \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. Burada;

S_A^0 , A homopolimerinin yalın halindeki yapı faktörünü,

S_B^0 , B homopolimerinin yalın halindeki yapı faktörünü,

χ_{AB} ise bunlar arasındaki etkileşim parametresini göstermektedir.

Bileşenlerin yalın hal yapı faktörleri ise

$$S_i^0(q) = N_i \phi_i P_i(q) \quad i = A, B \quad (3.3)$$

olarak yazılabilir. Burada;

N , polimerizasyon derecesi (monomer sayısını),

ϕ , hacim kesrini,

P ise kısmi yapı faktörünü (yani tek bir zincir molekülünün) göstermektedir.

Kısmi yapı faktörü P ise (örneğin A homopolimeri için)

$$P_A = \frac{1}{N_A^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle_{\Psi(\vec{r}_{ij})} \quad (3.4)$$

olarak tanımlanır. Burada;

N_A , A-homopolimerinin polimerizasyon derecesini,

$\vec{r}_i$, i-monomerinin konum vektörünü,

$\langle \dots \rangle_{\Psi}$ ise ortalamanın Ψ dağılım fonksiyonu cinsinden alınacağını gösterir.

Bu ortalamayı alabilmek için bir model seçmek gerekmektedir. Bu modelin sistemi denge durumunda iken betimleyebilecek nitelikte olması gerekir. Kesim 2.4'de açıklanan Gauss dağılımı kabul edilir ve buradaki Eşitlikler (2.10) ve (2.11) kullanılarak dağılım fonksiyonu ve monomerler arası uzaklıklar tanımlandığında kısmi yapı faktörü P_A ,

$$P_A = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} e^{-\frac{q^2 a^2 |i-j|}{6}} \quad (3.5)$$

olarak daha yalın ve bilinen formuna indirgenir. Burada;

N_A , A-homopolimerinin polimerizasyon derecesini,

a , monomerler arasındaki birim (kuhn istatistiksel) uzunluğu göstermektedir.

Bu ifadeyi aşağıda verildiği gibi biraz daha sadeleştirmek mümkündür [22]:

$$P_A = \frac{1}{N_A} \left\{ 1 + \frac{2x_A}{1-x_A} \left[1 - \frac{1}{N_A} \frac{(1-x_A^{N_A})}{1-x_A} \right] \right\} \quad (3.6)$$

Burada x_A ,

$$x_A = e^{-\frac{q^2 a^2}{6}} \quad (3.7)$$

ile verilir. Eşitlik (3.6), Kesim 2.4'de belirtilen limit durumunda Eşitlik 2.12 ile verilen ünlü Debye formuna indirgenir.

Böylece, (3.1-3.7) eşitlikleri kullanılarak ve sıkıştırılamazlık (incompressibility) koşulu

$$\phi_A + \phi_B = 1 \quad (3.8)$$

ve dolayısıyla

$$S_A = -S_B = S \quad (3.9)$$

eşitliğinde görüldüğü gibi tek bir bağımsız yapı faktörümüz olduğu da göz önüne alındığında, A ve B homopolimerlerinden oluşan sistem için yapı faktörü,

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{N_A \phi_A g_{D,A}} + \frac{1}{N_B \phi_B g_{D,B}} - 2\chi_{AB} \quad (3.10)$$

olarak elde edilir. Burada;

N , polimerizasyon derecesini,

χ_{AB} , A ve B arasındaki Flory etkileşim parametresini,

g_D ise Gauss zincirini betimleyen Debye fonksiyonunu göstermektedir.

Eşitlik (3.10)' da görülen A ve B homopolimerleri için Debye fonksiyonları ise eşitlik (2.12) ile verilmiştir.

3.2.2. A-B ikili-blok kopolimeri

Bu kez A ve B gibi iki ayrı tip zincir polimer yerine tek bir tip zincir polimer molekülü vardır. Ancak bu zincirin bir kısmı A tipi monomerlerden geri kalan kısmı ise B-tipi monomerlerden oluşur. Bu duruma ikili-blok kopolimeri adı verilir. Böylece problem farklı bir boyut kazanır. Çünkü A ve B zincirleri birbirlerine bağlanmışlardır. Yalın sistem yapı faktöründe (matrisinde) zincir içi (intra) etkileşimleri ifade eden S_{AB}^0 terimi bu kez sıfır değildir, çünkü iki ayrı tip monomeri bir arada tutacak terimdir.

Önceki kesimde anlatılan ilkeler ışığında yapı faktörümüz,

$$S(q) = \frac{S_A^0 S_B^0 - (S_{AB}^0)^2}{S_A^0 + S_B^0 + 2S_{AB}^0 - 2\chi_{AB}(S_A^0 S_B^0 - (S_{AB}^0)^2)} \quad (3.11)$$

olarak elde edilir. Burada ikili-blok zincir içi etkileşmeyi gösteren terim S_{AB}^0

$$S_{AB}^0 = \sqrt{\phi_A N_A \phi_B N_B} P_{AB} \quad (3.12)$$

bağıntısıyla verilir. Burada;

N_A , Zincirdeki A-tipi monomer (birim) sayısını,

N_B , Zincirdeki B-tipi monomer (birim) sayısını,

ϕ , hacim kesrini,

P_{AB} ise kısmi yapı faktörünü (tek bileşik A-B zincir molekülünün) göstermektedir.

Burada hacim kesri (oranı),

$$\phi_A = \frac{N_A N_A}{N_T} \quad (3.13)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

N_A , Zincirdeki A-tipi monomer (birim) sayısını,

N_A , A-tipi monomerli zincir molekül sayısını,

N_T , Örnekteki toplam monomer sayısını gösterir.

Eşitlik (3.12)'de bulunan kısmi yapı faktörü P_{AB} ise

$$P_{AB} = \frac{1}{N_A N_B} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} e^{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_{Ai} - \vec{r}_{Bj})} \right\rangle_{\Psi(\vec{r}_{ij})} \quad (3.14)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

N_A , Zincirdeki A-tipi monomer (birim) sayısı,

N_B , Zincirdeki B-tipi monomer (birim) sayısı,

$\vec{r}_i$, i-monomerinin konum vektörünü,

$\langle \dots \rangle_{\Psi}$ ise ortalamanın Ψ dağılım fonksiyonu cinsinden alınacağını gösterir.

Zincirimiz, Gauss zinciri olarak kabul edilirse

$$P_{AB} = \frac{\sqrt{x_A x_B}}{N_A N_B} \frac{[1 - (x_A)^{N_A}][1 - (x_B)^{N_B}]}{(1 - x_A)(1 - x_B)} \quad (3.15)$$

olarak elde edilir [22]. Burada x_A ve x_B için aşağıdaki bağıntılar kullanılır.

$$x_A = e^{-\frac{q^2 a^2}{6}} \quad (3.16)$$

ve

$$x_B = e^{-\frac{q^2 b^2}{6}} \quad (3.17)$$

Burada;

a, A-tipi monomerler için kuhn istatistiksel uzunluğunu,

b, B-tipi monomerler için kuhn istatistiksel uzunluğunu göstermektedir.

Eşitlik (3.15)'nin özel hali ($N_A a^2$ çarpımı sabit kalması koşulu ile a'nın sıfıra giderken N_A 'nın sonsuza gitmesi ve $N_B b^2$ çarpımı sabit kalması koşulu ile b'nin sıfıra giderken N_B 'nin sonsuza gitmesi durumunda)

$$P_{AB} = \frac{(1 - e^{-q^2 R_{gA}^2})(1 - e^{-q^2 R_{gB}^2})}{q^4 R_{gA}^2 R_{gB}^2} \quad (3.18)$$

ile verilir. Burada jirasyon yarıçapları için

$$R_{gA}^2 = \frac{a^2 N_A}{6} \quad (3.19)$$

ve

$$R_{gB}^2 = \frac{b^2 N_B}{6} \quad (3.20)$$

eşitlikleri kullanılır.

Böylece eşitlik (3.11) ile verilen ikili-blok kopolimer eriyiği sistemi için yapı faktöründe tanımlanmayan parametre kalmaz. Burada bulunan S_A^0 ve S_B^0 değerleri için eşitlik (3.3-3.7) kullanılır.

3.2.3. Yıldız polimerlerin statığı

Yıldız polimerler, bir çekirdek moleküle bağlı ikiden fazla koldan oluşan makromoleküllerdir. Toplam kol sayısı bu polimerlerde ikiden başlayıp yüzlerce kadar çıkabilmektedir. Bu çalışmada, kollar kopolimer olduğu zaman yıldız polimerlerin bir çözelti ya da homopolimer matris içindeki davranışını irdelemek için, yıldız polimeri oluşturan bileşenlerin yapı faktörlerini tanımlıyacağız.

Yıldız polimerlerde kollar A-B tipi kopolimerlerden oluşuyor ise A tipi monomerlerden oluşan polimer için yapı faktörleri aşağıda verilmiştir:

$$S_{AA}^0(q) = \phi_A f N_A P_{AA}(q, a, N_A) \quad (3.21)$$

Burada;

f , yıldız polimerin kol sayısını gösterir.

Bu ifade de P_{AA} ise,

$$P_{AA}(q) = \frac{1}{f} (P_{a_1 a_1} + (f-1)P_{a_1 a_2}) \quad (3.22)$$

ile verilir. Burada ise

$$P_{a_1a_1} = \frac{1}{N_A} \left(1 + \frac{2x_A}{1-x_A} \left(1 - \frac{1}{N_A} \frac{(1-x_A^{N_A})}{1-x_A} \right) \right) \quad (3.23)$$

ve

$$P_{a_1a_2} = \frac{x_A}{N_A^2} \frac{(1-x_A^{N_A})^2}{(1-x_A)^2} \quad (3.24)$$

olarak tanımlanırlar. Burada,

$$\bar{x}_A = e^{-\frac{q^2 a^2}{6}} \quad (3.25)$$

ile verilir. Burada;

a , istatistiksel birim uzunluğunu

N_A ise bir koldaki A tipi istatistiksel birim sayısını göstermektedir.

Limit durumunda ($a \rightarrow \infty$, $N_A \rightarrow 0$, $a^2 N_A$ 'yı sabit tuttuğumuzda) yapı faktörü olarak Benoit'in [19] elde ettiği sonuca ulaşılmaktadır.

B tipi monomerlerden oluşan polimerlerin yapı faktörleri ise aşağıdaki gibidir:

$$S_{BB}^0(q) = \phi_B f N_B P_{BB}(q, b, N_B) \quad (3.26)$$

Bu ifade de bulunan P_{BB} ise,

$$P_{BB}(q) = \frac{1}{f} (P_{b_1b_1} + (f-1)x_A^{2N_A} P_{b_1b_2}) \quad (3.27)$$

ile verilir. Bu denklemdaki $P_{b_1b_1}$ ve $P_{b_1b_2}$ yukarıda verilen $P_{a_1a_1}$ ve $P_{a_1a_2}$ denklemlerindeki istatistiksel uzunluk ile istatistiksel birim sayısı değiştirilerek elde edilirler. A-B kollarını oluşturan polimerler için yapı faktörü aşağıda verilmiştir:

$$S_{AB}^0(q) = \sqrt{\phi_A \phi_B N_A f N_B f} P_{AB} \quad (3.28)$$

Yine burada,

$$P_{AB}(q) = \frac{1}{f} (1 + (f-1) x_A^{N_A}) P_{a_1 b_1} \quad (3.29)$$

ve

$$P_{a_1 b_1} = \frac{\sqrt{x_A x_B}}{\sqrt{N_A N_B}} \frac{[1 - (x_A)^{N_A}][1 - (x_B)^{N_B}]}{(1 - x_A)(1 - x_B)} \quad (3.30)$$

olarak tanımlanırlar. Burada x_A , x_B , N_A ve N_B yukarıda önceden tanımlandıkları gibidirler. Bu denklemde $P_{a_1 b_1}$, A ve B tipi monomerlerden oluşan kollardan birinin normalize edilmiş yapı faktörüdür. Bu denklemler kullanılarak, etkileşen sistemdeki yapı faktörleri yıldız polimer eriyiği için RPA kullanılarak aşağıdaki gibi yazılır:

$$S_{AA}(q) = \frac{S_{AA}^0(q) S_{AB}^0(q) - S_{AB}^0(q) S_{BA}^0(q)}{S_{AA}^0(q) + S_{BB}^0(q) + 2S_{AB}^0(q) - 2\chi(S_{AA}^0(q) S_{AB}^0(q) - S_{AB}^0(q) S_{BA}^0(q))} \quad (3.31)$$

Statik saçılma deneylerinde sıkıştırılamayan iki bileşenli sistemler için ölçülen $I(q)$, doğrudan $S_{AA}(q)$ ile oranlı olup bize Flory etkileşme parametresini ve yapı faktörlerinde kullanılan istatistiksel parametreleri vermektedir. Eğer limit durumunda ($a \rightarrow \infty$, $N_A \rightarrow 0$, $a^2 N_A$ 'yı ve $b \rightarrow \infty$, $N_B \rightarrow 0$, $b^2 N_B$ 'yi sabit tutarak) form faktörlerini hesaplarsak, istatistiksel parametre olarak $a^2 N_A$ 'yı ve $b^2 N_B$ 'yi bulmak mümkün olmaktadır.

Bu limit durumunda eşitlikler (3.23), (3.24) ve (3.30) aşağıdaki gibi verilirler:

$$P_{a_1a_1} = \frac{2}{x_A^2} (x_A - 1 + e^{-x_A}), \quad (3.32)$$

$$P_{a_1a_2} = \frac{(1 - e^{-x_A})(1 - e^{-x_A})}{x_A^2}, \quad (3.33)$$

$$P_{a_1b_1} = \frac{(1 - e^{-x_A})(1 - e^{-x_B})}{x_A x_B}. \quad (3.34)$$

Bu eşitlikler ise polidisperse bir sistem için aşağıdaki gibi verilmektedir:

$$P_{a_1a_1} = \frac{2}{x_A^2} (x_A - 1 + (1 + \epsilon x_A)^{-1/\epsilon}), \quad (3.35)$$

$$P_{a_1a_2} = \frac{(1 - (1 + \epsilon x_A)^{-1/\epsilon})^2}{x_A^2}, \quad (3.36)$$

$$P_{a_1b_1} = \frac{(1 - (1 + \epsilon x_A)^{-1/\epsilon})(1 - (1 + \epsilon x_B)^{-1/\epsilon})}{x_A x_B}. \quad (3.37)$$

3.2.4. Yıldız polimer-homopolimer karışımının statîği

İrdelemek istediğimiz yıldız polimerlerin farklı bir homopolimer içinde bulunduğu yıldız-homopolimer karışımı halidir. Yıldız polimerimizin her bir kolu A-B ikili-blok kopolimerlerden oluşmuştur ve bu yıldız polimerin, C tipi farklı bir homopolimer ile oluşturduğu karışıma bakıyoruz.

Bu karışımından elde edilen saçılma deneyi sonuçlarının irdelenebilmesi için ilk olarak yukarıda bahsettiğimiz RPA kullanılarak gerekli denklemler elde edilecektir. Burada A, B ve C olarak üç farklı bileşenimiz (component) vardır. Ancak sıkıştırılamazlık (incompressibility) koşulundan üç bileşenli sistemimizi iki bileşenli olarak ele alabiliriz. Yok (elimine) edilen bileşen olarak genellikle

çözelti alınır. Böylece tüm matrislerimiz (2 x 2) boyutunda olurlar. RPA modelimize göre statik yapı faktörü (matrisi) S aşağıda verilmiştir:

$$S(q) = \begin{bmatrix} S_{AA}(q) & S_{AB}(q) \\ S_{BA}(q) & S_{BB}(q) \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

Bu ise daha öncede bahsettiğimiz gibi iki bileşenden (yalın sistem + etkileşme matrislerinden) oluşur :

$$S^{-1} = (S^0)^{-1} + v \quad (3.39)$$

Burada;

S^0 etkileşmesiz ortam için statik yapı faktörünü,
v ise dışlanmış hacim matrisini göstermektedir.

Yalın sistem matrisimizin elemanları,

$$S^0 = \begin{bmatrix} S_{AA}^0 & S_{AB}^0 \\ S_{BA}^0 & S_{BB}^0 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

ile verilir. Dışlanmış hacim matrisinin bileşenleri de açık olarak aşağıda verilmiştir:

$$v = \frac{1}{S_{CC}^0} I I^T + \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

Burada;

I , tüm elemanları bir olan sütun matrisini (vektörü),
 I^T ise bu matrisin transpozunu gösterir.

Diğer matris içindeki m elemanları ise,

$$m_{ij} = \chi_{ij} - \chi_{ic} - \chi_{jc} \quad (3.42)$$

ile verilir. Burada;

χ_{ij} , i ve j bileşenleri arasındaki Flory etkileşme parametresidir.

Flory etkileşme parametresi açık olarak,

$$\chi_{ij} = w_{ij} - (w_{ii} + w_{jj})/2 \quad (3.43)$$

şeklinde yazılır. Burada;

w_{ij} etkileşme potansiyelini (i ve j bileşenleri arasında) göstermektedir.

İki bileşenimizin i =A ve j =B olduğunu akılda tutarak m matrisinin elemanlarını daha açık olarak yazalım:

$$m_{AA} = \chi_{AA} - \chi_{AC} - \chi_{AC} = -2 \chi_{AC}$$

$$m_{BB} = \chi_{BB} - \chi_{BC} - \chi_{BC} = -2 \chi_{BC}$$

$$m_{AB} = \chi_{AB} - \chi_{AC} - \chi_{BC} = m_{BA} \text{ (Simetriden dolayı)} \quad (3.44)$$

i) Eğer yıldız ikili-blok kopolimerimizi içine koyduğumuz karışımımızdaki homopolimerin cinsi A ise (yani C= A, kolun iç kısmı ile aynı tipte demektir) bu durumda dışarılanmış hacim matrisi,

$$v = \frac{1}{S_{CC}^0} I I^T + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -2\chi_{BA} \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

olarak elde edilir. Dolayısıyla da yapı faktörü,

$$S^{-1} = (S^0)^{-1} + \begin{bmatrix} \frac{1}{S_{CC}^0} & \frac{1}{S_{CC}^0} \\ \frac{1}{S_{CC}^0} & \frac{1}{S_{CC}^0} - 2\chi_{BA} \end{bmatrix} \quad (3.46)$$

olarak yazılabilir.

ii) Eğer yıldız ikili-blok kopolimerimizi içine koyduğumuz karışımımızdaki homopolimerin cinsi B ise (yani C= B, kolun dış kısmı ile aynı tipte demektir) bu kez dışarılanmış hacim matrisimiz,

$$v = \frac{1}{S_{CC}^0} I I^T + \begin{bmatrix} -2\chi_{AB} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.47)$$

olur ve yapı faktörü de,

$$S^{-1} = (S^0)^{-1} + \begin{bmatrix} \frac{1}{S_{CC}^0} - 2\chi_{AB} & \frac{1}{S_{CC}^0} \\ \frac{1}{S_{CC}^0} & \frac{1}{S_{CC}^0} \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

olarak elde edilir. Saçılma deneylerinde ölçülen ışınım şiddeti ise,

$$I(q) = z^T S z \quad (3.49)$$

ile verilir. Burada z sütun matrisi olup, her bir bileşenin çözeltiye (yani elimine ettiğimiz bileşene) göre saçılma genlikleri farkını içerir. Açık olarak yazarsak :

$$I(q) = \begin{bmatrix} (a-c) \\ (b-c) \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} S_{AA} & S_{BA} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (a-c) \\ (b-c) \end{bmatrix}, \quad (3.50)$$

$$I(q) = (a-c)^2 S_{AA} + 2(a-c)(b-c) S_{BA} + (b-c)^2 S_{BB}. \quad (3.51)$$

Burada;

a,b, ve c saçılma genlikleridir.

Buna göre,

i) eğer C= A (kolun iç kısmı ile çözelti homopolimeri aynı tipte) ise,

$$I(q) = (b-a)^2 S_{BB} \quad (3.52)$$

ii) eğer $C=B$ (kolun dış kısmı ile çözelti homopolimeri aynı tipte) ise,

$$I(q) = (a-b)^2 S_{AA} \quad (3.53)$$

denklemlerini elde ederiz.

Sonuç olarak bir nötron saçılma deneyinde eğer yıldız polimerin kolunun iç kısmı ile çözelti homopolimeri aynı tipte ise biz deneysel olarak $(b-a)^2 S_{BB}$ elde ederiz. Sadece dış bölgedeki B tipi polimerin etkileşen sistemdeki statik yapı faktörü (S_{BB}) cinsinden çözümü elde ederiz. Eğer ikinci (ii) duruma bakacak olursak bu kez de denel olarak $(a-b)^2 S_{AA}$ elde ederiz. Sadece iç bölgedeki A tipi polimerin etkileşen sistemdeki statik yapı faktörü (S_{AA}) cinsinden çözümü elde ederiz.

Yukarıdaki eşitlik (3.52)'de bulunan yapı faktörü ise,

$$S_{BB} = \frac{S_{BB}^0 S_{CC}^0 + \Delta^0}{S_{CC}^0 + S_{AA}^0 + S_{BB}^0 + 2S_{AB}^0 - 2\chi[S_{BB}^0 S_{CC}^0 + \Delta^0]} \quad (3.54)$$

olarak elde edilir. Burada;

S^0 lar ilgili polimerlerin etkileşmesiz statik yapı faktörüdür.

Bu denklemde,

$$\Delta^0 = S_{BB}^0 S_{AA}^0 - (S_{AB}^0)^2 \quad (3.55)$$

ile verilir.

Bu formülü özel bir durum için inceleyelim. Eğer çözelti homopolimerimiz yoksa yani N_C ya da ϕ_C sıfır ise bu durumda,

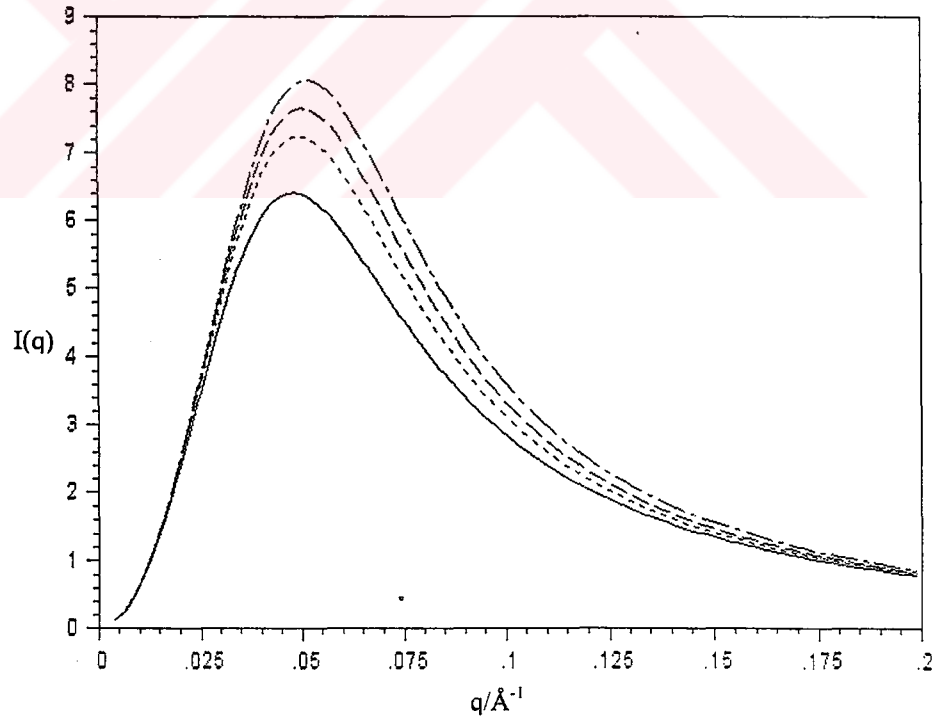
$$S_{BB} = \frac{\Delta^0}{S_{AA}^0 + S_{BB}^0 + 2S_{AB}^0 - 2\chi[\Delta^0]} \quad (3.56)$$

elde edilir. Bu ise daha önceden sadece yıldız polimer için elde edilen yapı faktörü olan eşitlik (3.31)'nin aynısıdır (doğal olarak).

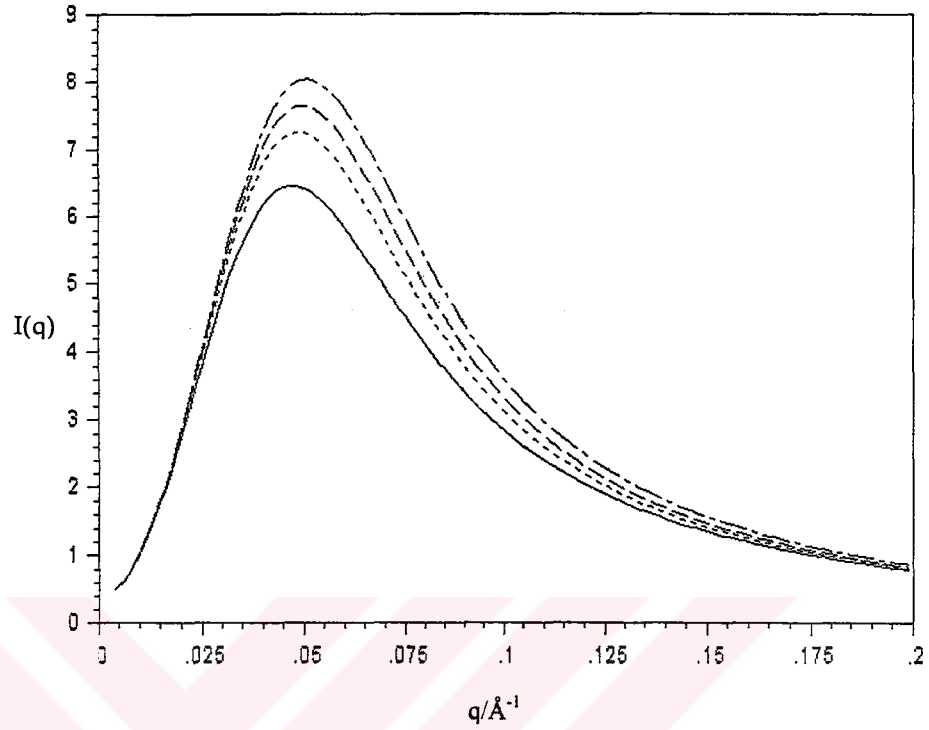
3.2.5. Teorik analiz

Eşitlik (3.31) ve (3.54) kullanılarak A-B tipi kopolimerlerden oluşan yıldız polimer eriyiği ile C tipi homopolimer matris içindeki A-B tipi yıldız polimer eriyiği için yapılan saçılma deneyleri irdelenebilir.

Bu tez çalışmasının en önemli katkılarından biri, polidispersitenin yukarıda belirtilen çok bileşenli sistemlerden yapılan küçük açılı nötron saçılma deneylerindeki analizlere olan etkisinin irdelenmesi olacaktır. Bu amaçla Brunacci ve arkadaşlarının [23] deneysel çalışmaları irdelenmiştir. İlk olarak A-B kopolimer kolları olan yıldız eriyiği için saçılma şiddeti, kol sayısı artırılarak monodispers ve polidispers bir sistem için analiz edilmiştir.

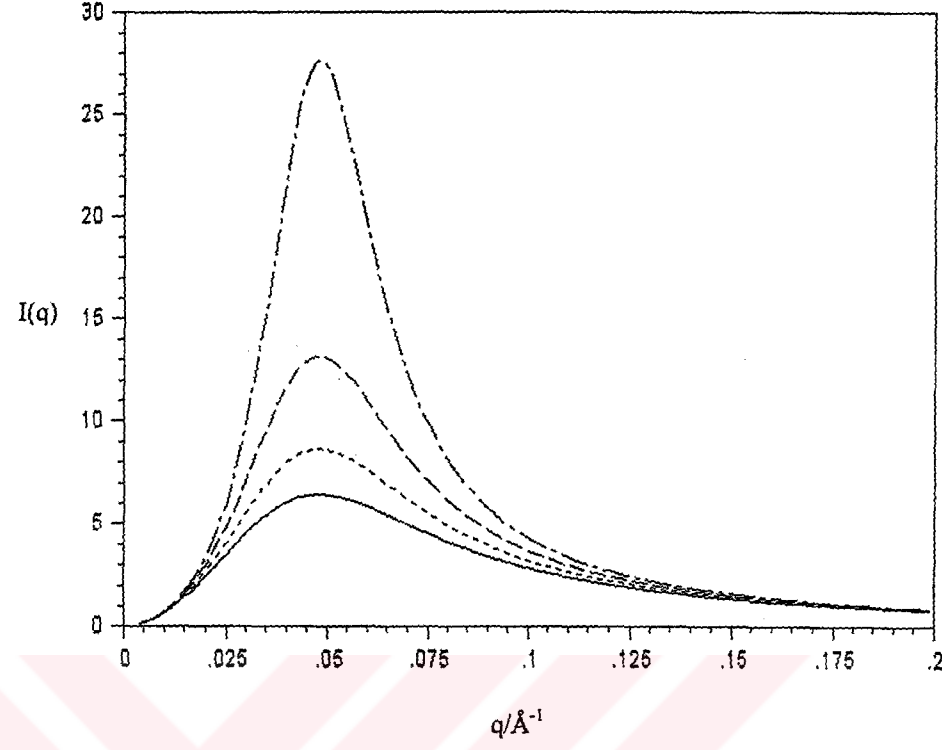


Şekil 3.1 Monodisperse A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4,8,12,20$ $\chi=0$, $\varepsilon=0$)

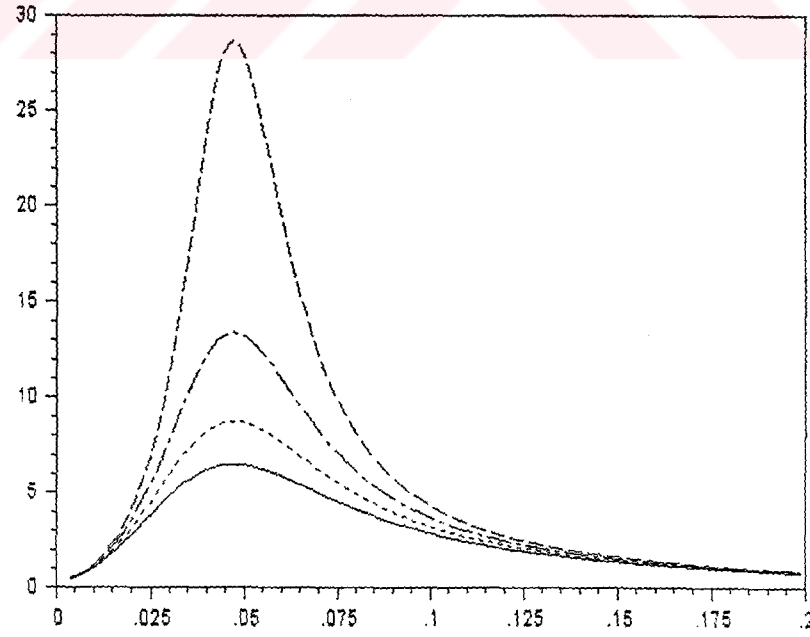


Şekil 3.2. Polidisperse A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4,8,12,20$ $\chi=0$, $\epsilon=0,03$)

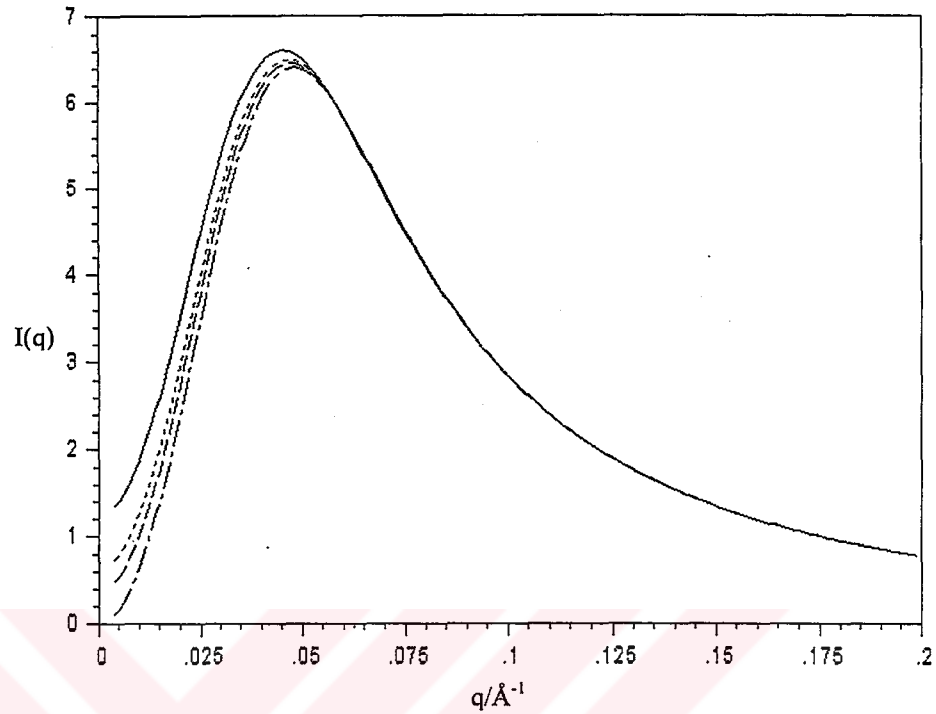
Şekil 3.1 ve 3.2'den elde edilen sonuçlara göre kol sayısının artması halinde sonlu bir $q=q^*$ değerinde görülen maksimum artmakta fakat q^* değeri değişmemektedir. Bu sonuç bize q^* değerinin A-B kopolimerin istatistiksel özelliklerinin bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Şekil 3.3. ve 3.4'de ise Flory etkileşim parametresi artırıldığında sonlu q^* değerinde görülen maksimumun, χ artıkça artacağını ve sonlu bir χ_c değerinde mikro faz geçişi olacağını göstermektedir. Monodisperse sistemlerde de aynı geçişin söz konusu olduğu gözlenmekle beraber polidispersite etkisi saçılma şiddetinin q bağımlılığını etkilemektedir. Şekil 3.5'de bu etki ϵ artırılarak gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu tür sistemlerin analizinde[23] polidispersite istatistiksel olarak bulunan parametreleri etkilemektedir ve veri analizinde polidispersite etkisi yapı faktörlerinin hesaplanmasında kullanılmalıdır.



Şekil 3.3. Monodisperse A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$ $\chi=0; 0,005; 0,01; 0,015$ $\varepsilon=0$)



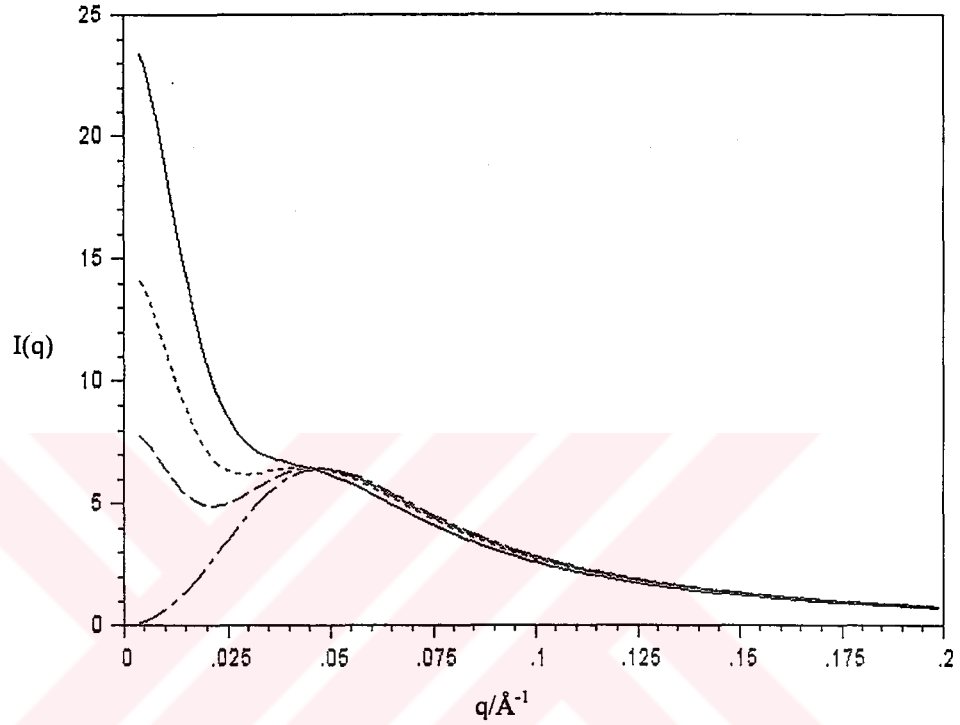
Şekil 3.4. Polidisperse A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi. ($f=4$ $\chi=0; 0,005; 0,01; 0,015$ $\varepsilon=0,03$)



Şekil 3.5. Polidisperse A-B kopolymer kollarından oluşan yıldız polimerden saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$ $\epsilon=0; 0,03; 0,05; 0,1$, $\chi=0$)

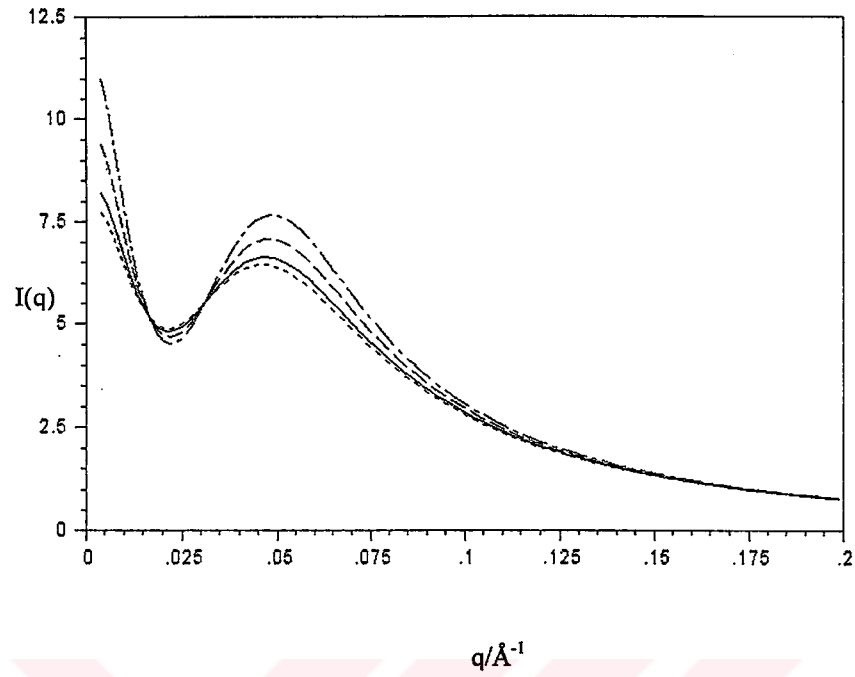
Monodisperse C homopolimer matrisi içindeki A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, saçılma şiddetinin q 'ya göre değişiminin analizi homopolimer ve yıldız polimeri oluşturan monomerlerin özelliklerine ve istatistiksel parametrelere bağlıdır. Bu çalışmada, homopolimeri oluşturan C tipindeki monomerlerle A' lar aynı olduğundan, B ile A ve C bileşenleri arasındaki Flory etkileşim parametresi aynı alınmıştır. Bu tür bir sistemde A ile B'nin etkileşimi sonucu aralarındaki bağdan dolayı mikro faz geçişi olabilir. Aynı şekilde B ile C arasındaki etkileşimden dolayı da makro faz geçişi beklenmektedir. Bu faz geçişleri Flory etkileşme parametresi ile yıldız polimerin ve homopolimerin karışımındaki oranlarına bağlıdır. Değişik parametrelerin bu faz geçişlerine ve saçılma şiddetine etkisi de incelenmiştir. Şekil 3.6'da yıldız polimerin eriyikteki oransal değişimine göre, saçılma şiddetinin q bağımlılığı verilmiştir. q değeri sıfıra giderken hacimsel oran 1 ise saçılma şiddeti de sıfıra gitmektedir. Bunun temel nedeni ise tamamen yıldız polimerlerden oluşan

sistemde iki bölgeli makro sistemin oluşamamasındandır. Belli bir $q=q_c$ değerinde saçılma şiddeti maksimum olmaktadır.

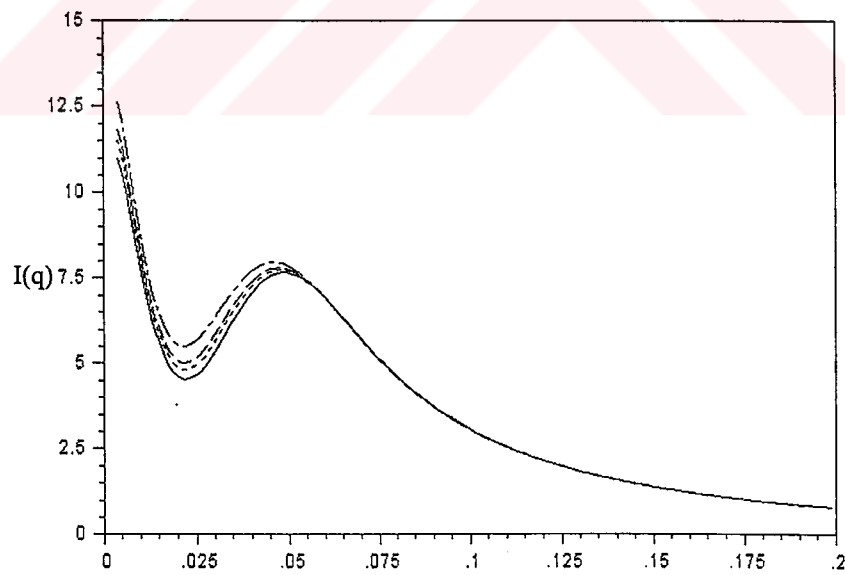


Şekil 3.6. Monodisperse C homopolimer matrisi içindeki A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$, $\chi=0$, $\varepsilon=0$, $\phi_s=0.80; 0.90; 0.95; 1.0$)

Bu sistemde; homopolimer matrisinin oranı artırılarak ϕ_s değeri azaltıldığında ise, hem makro faz geçişi hem de mikro faz geçişi görülebilmektedir. Flory etkileşim parametresinin değişimine bağlı olarak, saçılma şiddetinin q bağımlılığı Şekil 3.7'de görülmektedir. Saçılma şiddeti q değeri sıfıra ve sonlu bir q_c değerine giderken maksimum değerini almaktadır. Şekil 3.8'de ise polidispersitenin saçılma şiddetinin q bağımlılığına olan etkisi irdelenmiştir. Bu sonuçlar, deneysel verilerin [23] analizinde polidispersite etkisinin katılmasının önemini göstermektedir.



Şekil 3.7. Monodisperse C homopolimer matrisi içindeki A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$ $\chi=0; 0,003; 0,005; 0,01$, $\varepsilon=0$, $\phi_s=0,95$)



Şekil 3.8. Polidisperse C homopolimer -(A-B) kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, saçılma şiddetinin q 'ya göre değişimi ($f=4$ $\chi=0,003$ $\varepsilon=0; 0,03; 0,05; 0,1$ $\phi_s=0,95$)

3.2.6. Yıldız polimerlerin dinamiği

Yıldız polimer karışımının, kor (iç) bölgesi ve kabuk bölgesini oluşturan polimerlerin saçılma genliklerinde farklılıklar oluşturarak durağan ve zamana bağlı saçılma deneyleri ile, kor (iç) ve kabuk bölümlerinin dinamik ve durağan davranışlarını incelemek mümkün olmaktadır. Bu amaca yönelik olarak statik ve dinamik deneyler yapılmaktadır

Bu bölümde, dinamik RPA (DRPA) kullanılarak dinamik saçılma fonksiyonu ve zamana bağlı saçılma fonksiyonunun başlangıç eğimi çok bileşenli yıldız polimerler için yazılarak, sonuçlar farklı topolojik yapılarıdaki yıldız polimerler için irdelenecektir.

Zamana bağlı dinamik RPA yaklaşımı, iki bileşenli polimerler için etkileşimli sistemin dinamik tepki fonksiyonu matrisi ile etkileşmesiz sistemin dinamik tepki fonksiyonu matrisi arasındaki ilişkiyi,

$$Z^{-1}(q, s) = Z^{o^{-1}}(q, s) + k_B T \bar{v} v(q, s) \quad (3.57)$$

bağıntısı verir. Burada;

Z , Etkileşimli sistem için dinamik tepki fonksiyonunu,

Z^0 , Yalın sistem yani etkileşmesiz sistemin dinamik tepki fonksiyonunu,

k_B , Boltzmann sabitini,

T , mutlak sıcaklığı,

$\bar{v}$, birimlerin (monomerlerin) ortalama hacmini,

$v(q, s)$ ise zamana bağlı dışarılanmış hacim matrisini (Laplace ortamında) gösterir.

Eşitlik (3.57) dinamik RPA yaklaşımının (DRPA) en önemli sonuçlarından biridir.

Öte yandan Laplace ortamında dinamik tepki matrisi ve dinamik saçılma matrisi arasındaki ilişki ise,

$$Z(q, s) = \frac{\beta}{\bar{v}} (sS(q, s) - S(q)) \quad (3.58)$$

olarak verilir. Burada;

β , $k_B T$ 'ya eşittir.

Genelleştirilmiş Langevin denklemi sayesinde [22], etkileşen sistemin dinamik ve statik saçılma matrisleri arasındaki ilişki ise,

$$Z(q, s) = \frac{\beta}{V} (I s + q^2 D(q, s))^{-1} S(q) \quad (3.59)$$

olarak verilir. Burada;

$D(q, s)$, genelleştirilmiş diffüzyon katsayı matrisidir.

$D(q, s)$ ise,

$$D(q, s) = \frac{1}{q^2} (\Omega(q) - \Phi(q, s)) \quad (3.60)$$

ifadesi ile verilir. Burada;

$\Omega(q)$, relaksasyon (gevşeme) frekans matrisini,

$\Phi(q, s)$ ise bellek matrisini gösterir.

Dinamik saçılma deneylerinde genellikle $\Omega(q)$ irdelenmekte olup, deneysel olarak etkileşimli sistemin dinamik saçılma matrisinden elde edilmektedir. Relaksasyon frekans matrisi ise,

$$\Omega(q) = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial S(q, t)}{\partial t} S^{-1}(q) \quad (3.61)$$

olarak tanımlanır. Laplace ortamında yukarıdaki ifade,

$$\Omega(q) = -\lim_{s \rightarrow \infty} (s S(q, s) - S(q)) S^{-1}(q) \quad (3.62)$$

eşitliğine dönüşür. $S(q, s)$ 'in tanımı kullanılarak,

$$\Omega(q) = q^2 k_B T \mu(q, s \rightarrow \infty) S^{-1}(q) \quad (3.63)$$

olarak elde edilir. Bu denklemde $\mu(q,s \rightarrow \infty)$, etkileşen sistemin kısa zaman hareketlilik matrisi olarak tanımlanmış olup, bundan sonra $m(q)$ olarak kullanılacaktır. Etkileşen sistemin kısa zaman hareketlilik(mobilite) matrisi $m(q)$, etkileşmesiz sistemin hareketlilik matrisi ile ilintili olup $m^0(q)$,

$$m(q) = m^0(q) - \frac{m^0(q)EE^T m^0(q)}{m_{\infty}^0 + E^T m^0(q)E} \quad (3.64)$$

ifadesi ile verilir. Burada;

E , tüm elemanları 1 olan sütun matrisini göstermektedir.

Dinamik saçılma deneylerinde, $m(q)$ ve $S(q)$ kullanılarak, kısa zaman (küçük t) dinamik saçılma etkileşimleri analiz edilebilir. Kısa zamanlarda $S(q,t)$, $m(q)$ ve $S(q)$ arasında,

$$S(q,t) = e^{(-q^2 k_B T m(q) S^{-1}(q))t} S(q) \quad (3.65)$$

bağıntısı mevcuttur. Deneysel olarak ölçülen zamana ve dalga numarasına (vektörüne) bağlı fonksiyon olan saçılma genliği $I(q,t)$ ise $S(q,t)$ ile ilişkili olup,

$$I(q,t) = N_T \bar{a}^{-T} S(q,t) \bar{a} \quad (3.66)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

N_T , toplam saçılma merkezi sayısını,

a ise saçılma genlikleri arasındaki farkı gösterir.

$I(q,t)$ 'nin zamana bağlı başlangıç eğimi ise,

$$\Gamma(q) = -\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial I(q,t)}{\partial t} \Gamma^{-1}(q) \quad (3.67)$$

bağıntısı ile elde edilir. Bu ifade aşağıdaki formda da yazılabilir:

$$\Gamma(q) = q^2 k_B T \frac{\bar{a}^T m(q) \bar{a}}{\bar{a}^T S(q) \bar{a}} \quad (3.68)$$

Bu ifade iki bileşenli sistemler için yazılabilir. İki bileşenli sistemlerde; dinamik saçılma deneylerinde elde edilen zamana bağlı saçılma şiddeti $I(q,t)$, $S_{AA}(q,t)$ 'nin fonksiyonu olup, başlangıç eğimi olan eşitlik (3.68) aşağıdaki basit forma indirgenir [12]:

$$\Gamma_{AA}(q) = q^2 k_B T \frac{m_{AA}(q)}{S_{AA}(q)} \quad (3.69)$$

Burada;

k_B , Boltzmann sabitini,

T ise sıcaklığı gösterir.

Bu denklemde kullanılan $m_{AA}(q)$ değerini bulabilmek için bir model seçmek gerekmektedir. Hareketlilik (mobilité) matrisi, Rouse dinamiği kullanıldığı takdirde etkileşmesiz sistemin özellikleri cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$m_{AA}(q) = \frac{m_{AA}^0 m_{BB}^0}{m_{AA}^0 + m_{BB}^0} \quad (3.70)$$

Buradaki m_{AA}^0 ve m_{BB}^0 değerleri ise,

$$m_{AA}^0(q) = \frac{\phi_A}{\xi_A} \quad (3.71)$$

ve

$$m_{BB}^0(q) = \frac{\phi_B}{\xi_B} \quad (3.72)$$

olarak tanımlanırlar. Burada;

ϕ_A , A tipi monomerlerin hacimsel oranını (kesrini),

ξ_A , A tipi monomerlerin sürtünme katsayısını,

ϕ_B , B tipi monomerlerin hacimsel oranını (kesrini),

ξ_B , B tipi monomerlerin sürtünme katsayısını göstermektedir.

Sonuç olarak $m_{AA}(q)$, bu sistem için aşağıdaki gibi elde edilir:

$$m_{AA}(q) = \frac{\phi_A \phi_B \xi_A \xi_B}{\phi_A \xi_A + \phi_B \xi_B} \quad (3.73)$$

Yukarıdaki denklemlerin sonucunda

$$\Gamma_{AA}(q) = q^2 k_B T \frac{\phi_A \phi_B \xi_A \xi_B}{\phi_A \xi_A + \phi_B \xi_B} \frac{1}{S_{AA}} \quad (3.74)$$

elde edilir. Burada S_{AA} ise eşitlik (3.31) ile verilir.

Yıldız polimerlerin dinamiği bu denklem kullanılarak, dalga numarasının ve Flory etkileşme parametrelerinin fonksiyonuna bağımlı olarak analiz edilebilir. Böylelikle kor bölgesinin ve kabuk bölgesinin yapı faktörleri ve özellikleri dinamik saçılma deneyleri ile yukarıda verilen denklemlerle analiz etmek mümkün olacaktır.

Monodisperse C homopolimer matrisi içindeki A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, zamana bağlı saçılma şiddetinin q 'ya göre değişiminin analizi homopolimer ve yıldız polimeri oluşturan monomerlerin özelliklerine ve istatistiksel parametrelere bağımlıdır. Homopolimeri oluşturan C tipindeki monomerlerle A'lar aynı olduğundan, B ile A ve C bileşenleri arasındaki Flory etkileşim parametresi aynı alınmıştır. Bu tür bir sistemde A ile B'nin etkileşimi sonucu aralarındaki bağdan dolayı sonlu bir q^* değerinde mikro faz geçişi olabileceğinden etkileşme parametrelerine bağlı olarak kritik yavaşlama görülebilir. Aynı şekilde B ile C arasındaki etkileşimden dolayı da makro faz geçişi beklenmektedir ve q değeri sıfıra giderken kritik yavaşlama görülür. Başlangıç eğimindeki değişim Flory etkileşme parametresi ile yıldız polimerin ve homopolimerin karışımındaki oranlarına bağlıdır ve başlangıç eğimi B tipi polimerlerin etkileşen sistemdeki mobilitesi ile yapı faktörü cinsinden verilir:

$$\Gamma_{BB}(q) = q^2 k_B T \frac{m_{BB}(q)}{S_{BB}(q)} . \quad (3.75)$$

Burada,

$$m_{BB}(q) = \frac{m_{BB}^0 (m_{AA}^0 + m_{CC}^0)}{m_{AA}^0 + m_{BB}^0 + m_{CC}^0} \quad (3.76)$$

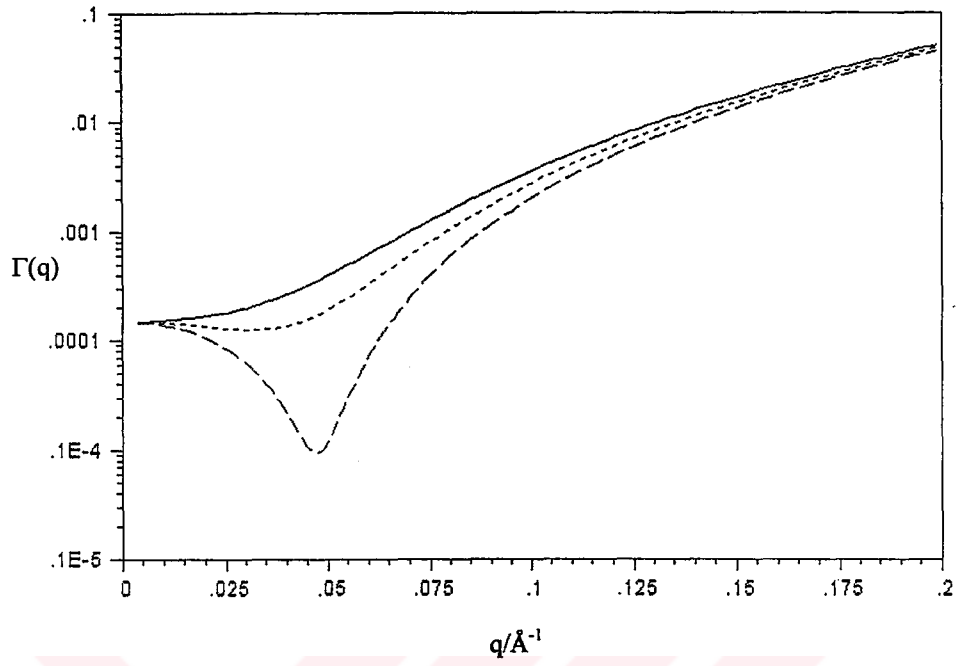
ve buradaki m_{AA}^0 , m_{BB}^0 ve m_{CC}^0 değerleri ise,

$$m_{AA}^0(q) = \frac{\phi_A}{\xi_A} \quad (3.77)$$

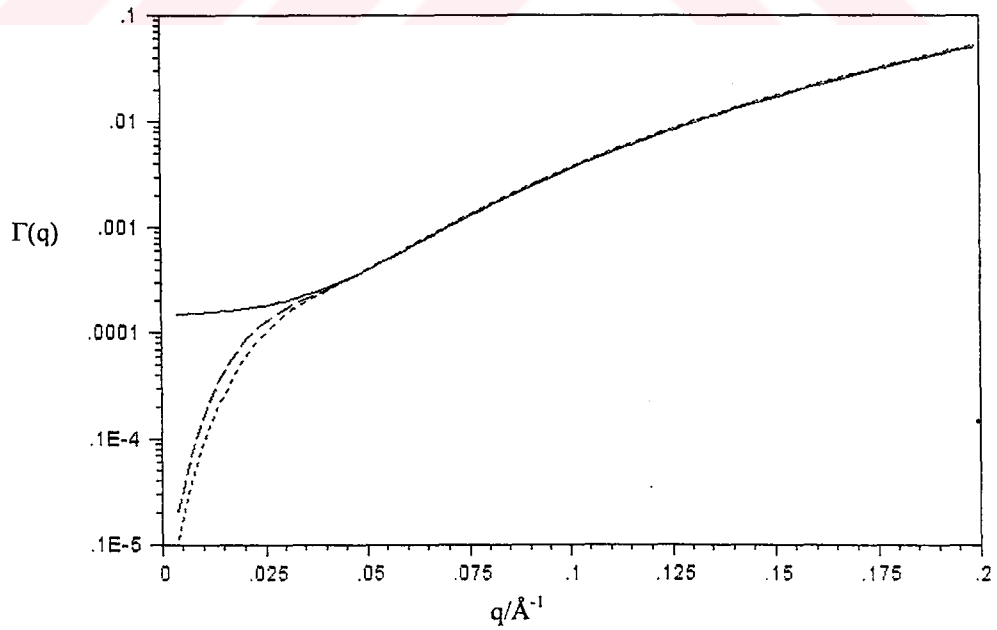
$$m_{BB}^0(q) = \frac{\phi_B}{\xi_B} \quad (3.78)$$

$$m_{CC}^0(q) = \frac{\phi_C}{\xi_C} \quad (3.79)$$

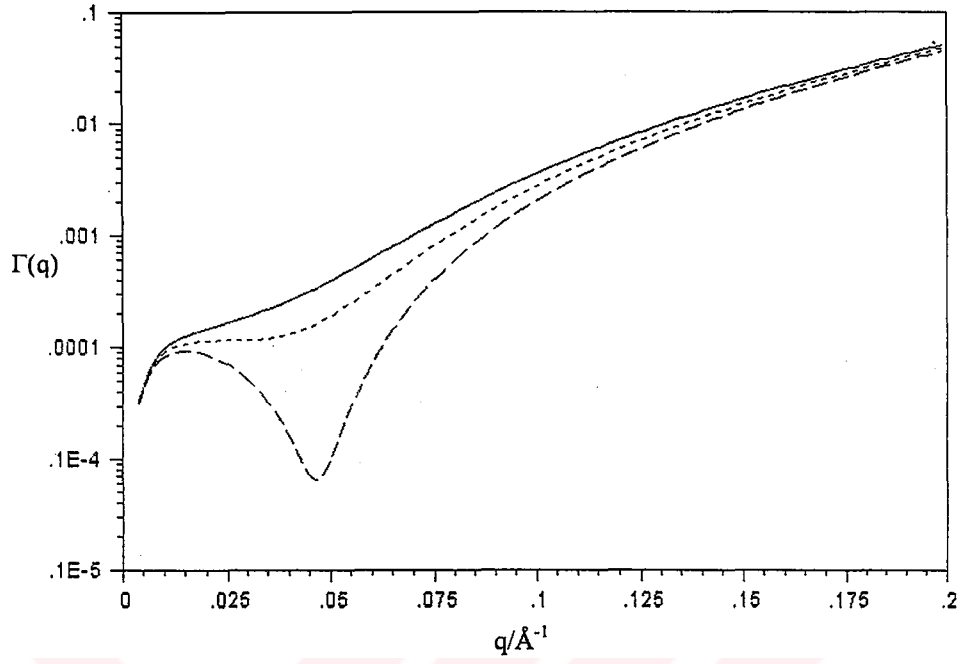
şeklinde verilmektedir. ϕ ve ξ değerleri daha önce tanımlandığı gibidir. $S_{BB}(q)$ ise eşitlik (3.31) ile aynıdır. Şekil 3.9'da, A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi, Flory etkileşim parametresini değişken alarak çizilmiştir. Bu sistemde kritik yavaşlamanın etkisinden dolayı sonlu bir $q=q^*$ değerinde başlangıç eğimi minimum değerini almaktadır. Şekil 3.10'da ise yıldız polimerin hacimsel oranı değiştirilerek, başlangıç eğimi q 'ya bağlı olarak analiz edilmiştir. Homopolimer matris ilave edildiğinde makro faz geçişi de gözlemlenebilmektedir. Bu nedenle q değeri sıfıra giderken de kritik yavaşlama gözlenmektedir. Bu tür sistemlerde polidispersite etkisi ise Şekil 3.9 ve 3.10'daki sistemler için başlangıç eğimi polidispersite kesri $\varepsilon=0,03$ alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.11 ve 3.12'de verilmiştir. Sistemin polidisperse oluşu, küçük q değerlerindeki başlangıç eğimini azaltmaktadır. Aynı azalma kritik yavaşlama bölgesinde de gözlenmektedir.



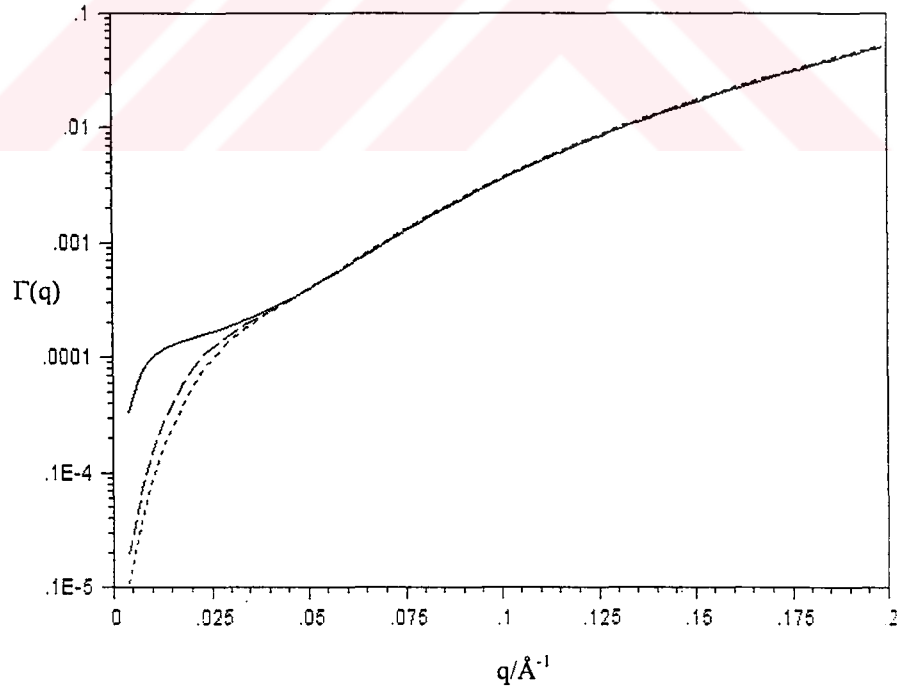
Şekil 3.9. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi ($f=4$ $\chi=0,0; 0,01; 0,019$ $\varepsilon=0$, $\phi_s=0,95$)



Şekil 3.10. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi. ($f=4$ $\chi=0,0$, $\varepsilon=0$, $\phi_s=1,0; 0,95; 0,90$)



Şekil 3.11. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi. ($f=4$ $\chi=0,0; 0,01; 0,019$ $\varepsilon=0,03$, $\phi_s=0,95$)



Şekil 3.12. A-B kopolimer kollarından oluşan yıldız polimer eriyiğinde, başlangıç eğiminin q 'ya göre değişimi. ($f=4$ $\chi=0,0$, $\varepsilon=0,03$; $\phi_s=1,0; 0,95; 0,90$)

3.3. Nümerik Yöntemler

Bir diğer amacımız da, deneysel verileri nümerik olarak işleyebilmek, yorumlayabilmek ve kuramımızı sınavabilmektir. Bu amaçla deneysel verileri en iyi betimleyen lineer olmayan eğriyi (fonksiyonu) bulmamız gerekmektedir.

Bu amaç için LS (Least-Squares- En Küçük Kareler) yöntemini temel alan iki ana yöntem kullanılır. Bunlar: i) Gauss-Newton ve ii) Levenberg-Marquardt yöntemleridir.

LS (Least-Squares) yönteminin[24,25] amacı, deneysel (gözlenen) verilere uymasını öngördüğümüz fonksiyondaki parametreleri (üzerinde değişiklik yapabildiğimiz sabitler) araştırarak fonksiyonumuzun öngördüğü değerler ile gözlenenler arasındaki farkların karelerinin toplamını minimum yapmaktır. Kısacası, gözlenen verileri en iyi temsil edebilecek tahmini fonksiyonumuzun sabitlerini bulabilmektir. Örneğin $f(x, \alpha)$, α parametresine (gerçekte tüm parametrelerden oluşan bir vektör olarak ele alınır) bağlı verilmiş bir fonksiyon olsun. Bu fonksiyonun N adet aşağıdaki gözlemleri (y_k) verilmiş olsun:

$$y_k \quad k=1,2,3,\dots,N. \quad (3.80)$$

En küçük kareler yöntemine göre aşağıda verilen amaç fonksiyonu oluşturulur,

$$J(\alpha) = \sum_{k=1}^N |y_k - f(x_k, \alpha)|^2 \quad (3.81)$$

ve bu fonksiyonu minimum yapan α parametresi $J(\alpha)$ 'nın α 'ya göre türevini alıp sıfıra eşitlemek suretiyle hesaplanır. Yani,

$$\frac{\partial J(\alpha)}{\partial \alpha} = 0 \quad (3.82)$$

ifadesini sağlayan α bulunur.

Genel olarak $J(\alpha)$ fonksiyonu, karmaşık ve lineer olmayan fonksiyon olduğu için yukarıdaki denklem tam olarak bulunamaz. Bu yüzden ekstremum değerleri Least-Squares (en küçük kareler) yönteminde olduğu gibi nümerik yöntemler ile bulunur. Bütün nümerik yöntemlerde α parametresi döngü ile aşağıdaki formül vasıtasıyla hesaplanır:

$$\alpha_{j+1} = \alpha_j + \mu \frac{\partial J(\alpha)}{\partial \alpha} \quad (3.83)$$

Burada μ döngüde adım büyüklüğünü belirleyen bir katsayıdır. Nümerik yöntemler μ 'nın seçilmesine bağlı olarak farklılıklar gösterirler. En çok kullanılan nümerik yöntemler ise Gauss-Newton yöntemi ve Levenberg-Marquardt yöntemleridir.

- i) Gauss-Newton yöntemi: Bu yöntem, her bir temel iterasyonda (döngüde) iterasyon yönünü Linear-Least Squares (Doğrusal En Küçük Kareler) problemini çözmek suretiyle elde eder. Böylece bir sonraki adımda (iterasyonda) fark (amaç) fonksiyonunun (gözlenenler ile öngörülenler arasındaki farkların kareleri toplamı) azalmasını temin eder.
- ii) Levenberg-Marquardt yöntemi : Bu yöntemde ise hem iterasyon yönü hem de büyüklüğü bir parametre ile kontrol edilir.

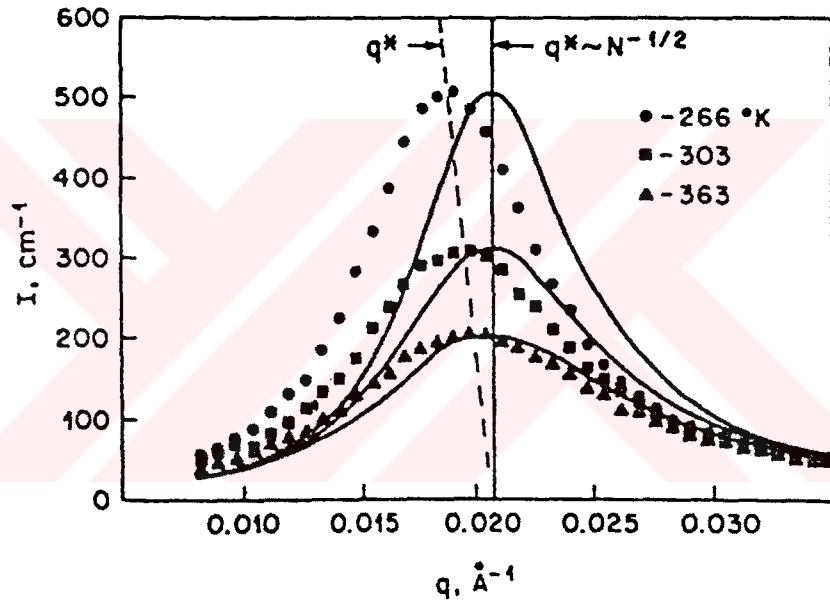
3.4. Denel Verilerin İrdelenmesi

Kuramımızı denel verilerle sınavabilmek için Bates ve ark. [26] tarafından incelenen ikili homopolimer karışımını ve ikili-blok kopolimer eriyiklerini ele alacağız.

Burada; ikili-blok kopolimerler için Bates ve ark. tarafından elde edilen fitlerin ancak şeklen denel verilere uyum sağladığı görülür (Şekil 3.13). Şekil 3.13'te katı çizgiler Bates ve ark.'larının teorik sonuçlarını, noktalar ise deneysel verileri göstermektedir. Burada özellikle pik yerleri ($q=q^*$) hiç tutmamaktadır. Moleküler seviyede farklı moleküller arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan bir mikro faz ayrışımına işaret eden bu q^* değerleri şekilde görüldüğü gibi ve Bates

ve ark. öngördüğü gibi $\sqrt{N}$ ile oranlı değildirler. Bir sapma söz konusudur. Bu nedenle mikro faz geçişini (düzensizden düzensizliğe) belirleyen kritik Flory etkileşim parametresi χ_c saptanamamıştır.

Kesim 3.2.2'de kuramını verdiğimiz ikili-blok eriyiği için makaledeki denel verileri ve kesim 3.3'de bahsettiğimiz Levenberg-Marquardt nümerik yöntemini kullanarak bizde fitler elde ettik. İlk önce monodisperse eriyiği ve $T=266$ K sıcaklığı için Şekil 3.15 elde edildi ve polidispersite etkili ($\epsilon=0,05$) durum için de Şekil 3.14 elde edildi.

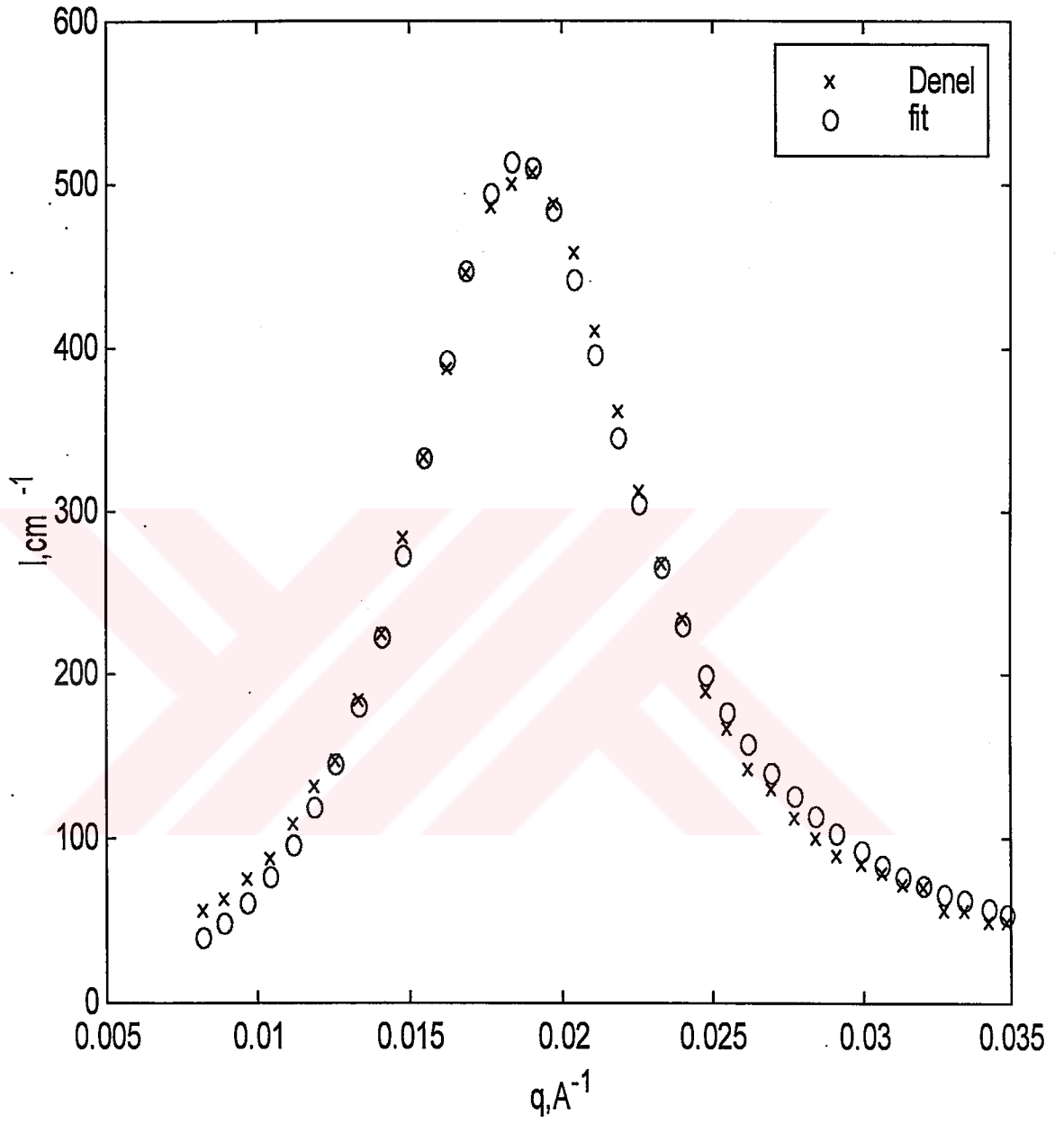


Şekil 3.13 İkili-Blok Kopolimer- Bates fittleri [26]

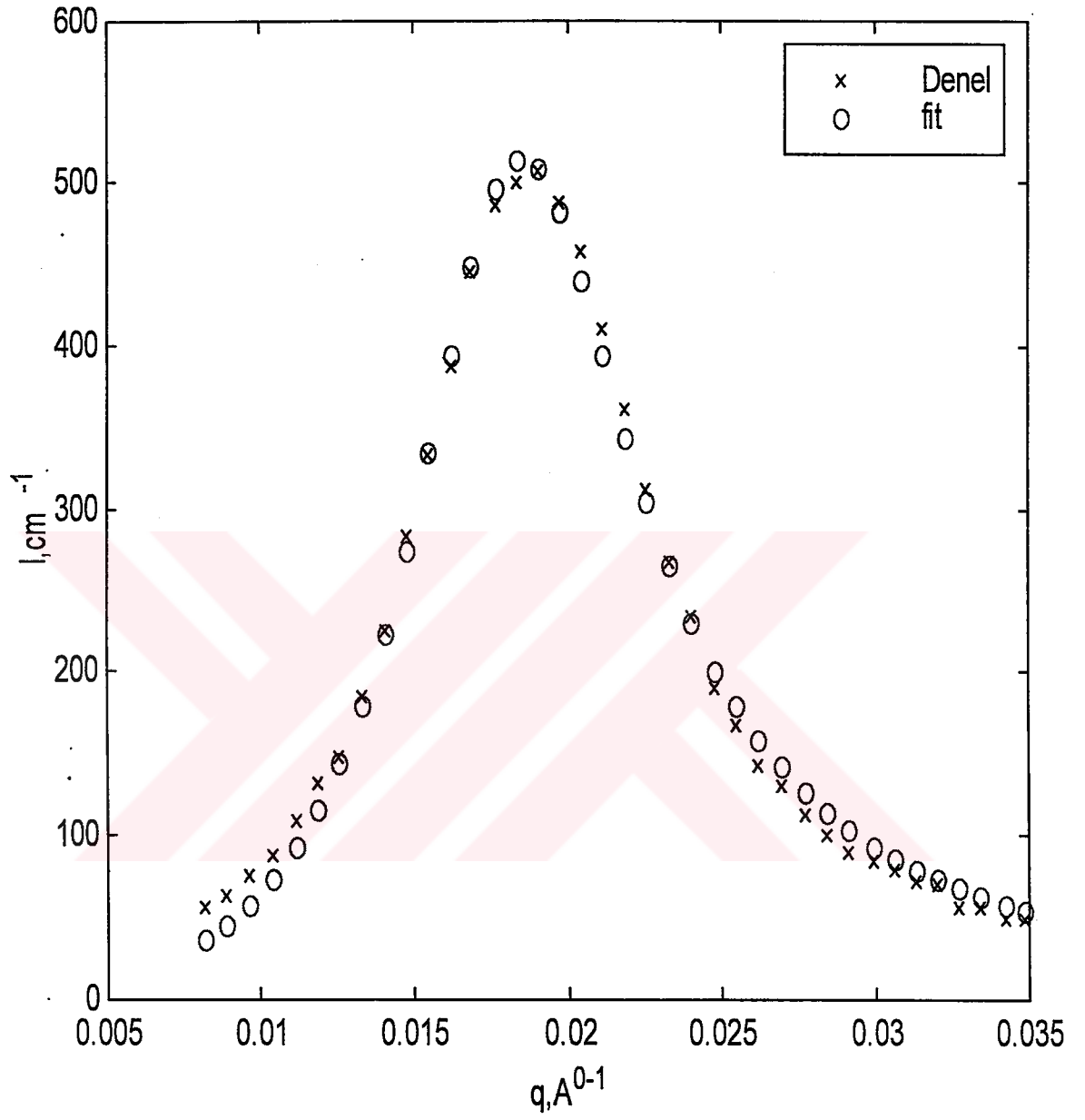
Şekil 3.14 ve 3.15'te görüldüğü gibi yapılan fitler deneysel verilerle güzel bir uyum halindedir. Özellikle de polidispersitenin ilgili makalede verildiği gibi 0,05 alınması durumunda tam bir uyum söz konusudur. Bates'in kendisi daha sonra bir diğer çalışmasında [27] polidispersite etkisini gözönüne almıştır ancak bu da yeterince bir uyum elde etmelerini sağlamamıştır. Sıcaklık etkisi de diğer grafiklerimizde görüldüğü gibi tutturulabilmiştir. Sıcaklık $T=303$ Kelvin için monodisperse ve polidisperse durumlarda Şekil 3.16 ve 3.17 elde edilmiştir. Görüldüğü gibi denel veriler tam olarak kuramsal öngörülerle bulunabilmiştir ve

bu farklı sıcaklık içinde korelasyon deliği (correlation hole) dolayısıyla da mikro faz geçişini işaret eden q^* değeri elde edilebilmiştir. İrdelenen diğer bir sıcaklık olan $T=363$ Kelvin içinde Şekil 3.18 ve 3.19'da görüldüğü gibi yine oldukça başarılı durum söz konusudur. Hem korelasyon deliğinin yeri (q^*) hem diğer q değerleri için saçılma genlik değerleri elde edilebilmiştir. Sıcaklığın Flory etkileşim parametresine olan etkisi de (q^* değiştiğinden χ_c kritik Flory etkileşim parametreside değişir) açıkça ortaya çıkmaktadır. Bir diğer önemli etmen olan polidispersitenin de etkisi (özellikle etkileşim parametresi üzerine olan) yine açıkça görülmektedir. Polidispersitenin değişmesi (eklenmesi) ile Flory etkileşim parametresinin de değiştiği görülür.

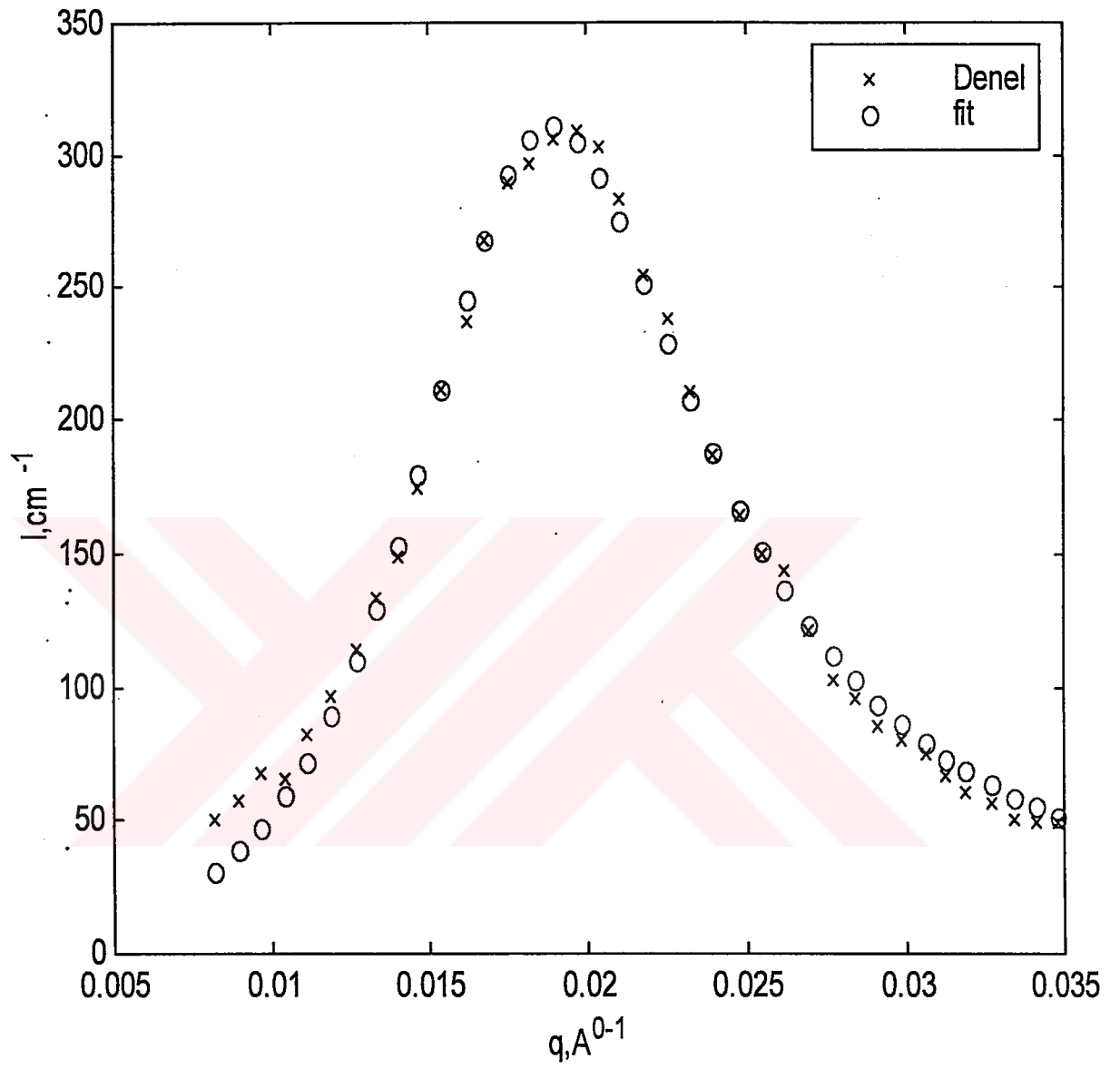
Bates ve ark.'de [26] irdelen diğer bir durum ise iki farklı homopolimerin karışımıdır. Burada ise $q=0$ için (özellikle de yüksek sıcaklıkta $T=361$ Kelvin) bir makro faz ayrışımı (sıvı-sıvı ayrışımı) görülmektedir. Bu durum için homopolimerlerin jirasyon yarıçapları elde edilememiştir, çünkü sabit olarak varsaymışlardır. Bizim kullandığımız model ile R_g 'ler (jirasyon yarıçapı) elde edilebilmiştir. $T=248$ Kelvin sıcaklığında bulunan karışım için elde edilen fit sonuçları Şekil 3.20'de görüldüğü gibi denel verilerle uyum içindedir. Şekil 3.21'de 274 K ve Şekil 3.22'de ise 361 K sıcaklığı için elde edilen fitler de başarı ile sonuçlanmışlardır. Ayrıca fit sonuçlarından jirasyon yarıçapları da elde edilmiştir. 274 K sıcaklığında A-tipi monomerler için $R_{gA} = 252 \text{ Å}^0$ ve B-tipi monomerler için ise $R_{gB} = 37 \text{ Å}^0$ olarak elde edilmiştir. 274 K sıcaklığında ise $R_{gA} = 272 \text{ Å}^0$ ve $R_{gB} = 93 \text{ Å}^0$ bulunmuştur. 361 K için ise $R_{gA} = 193 \text{ Å}^0$ ve $R_{gB} = 85 \text{ Å}^0$ değerleri elde edilmiştir. Görüldüğü gibi sıcaklık, jirasyon yarıçapları üzerinde etkilidir. Şekil 3.23'te ise sıcaklığın genel olarak saçınım şiddetine olan etkisi görülmektedir.



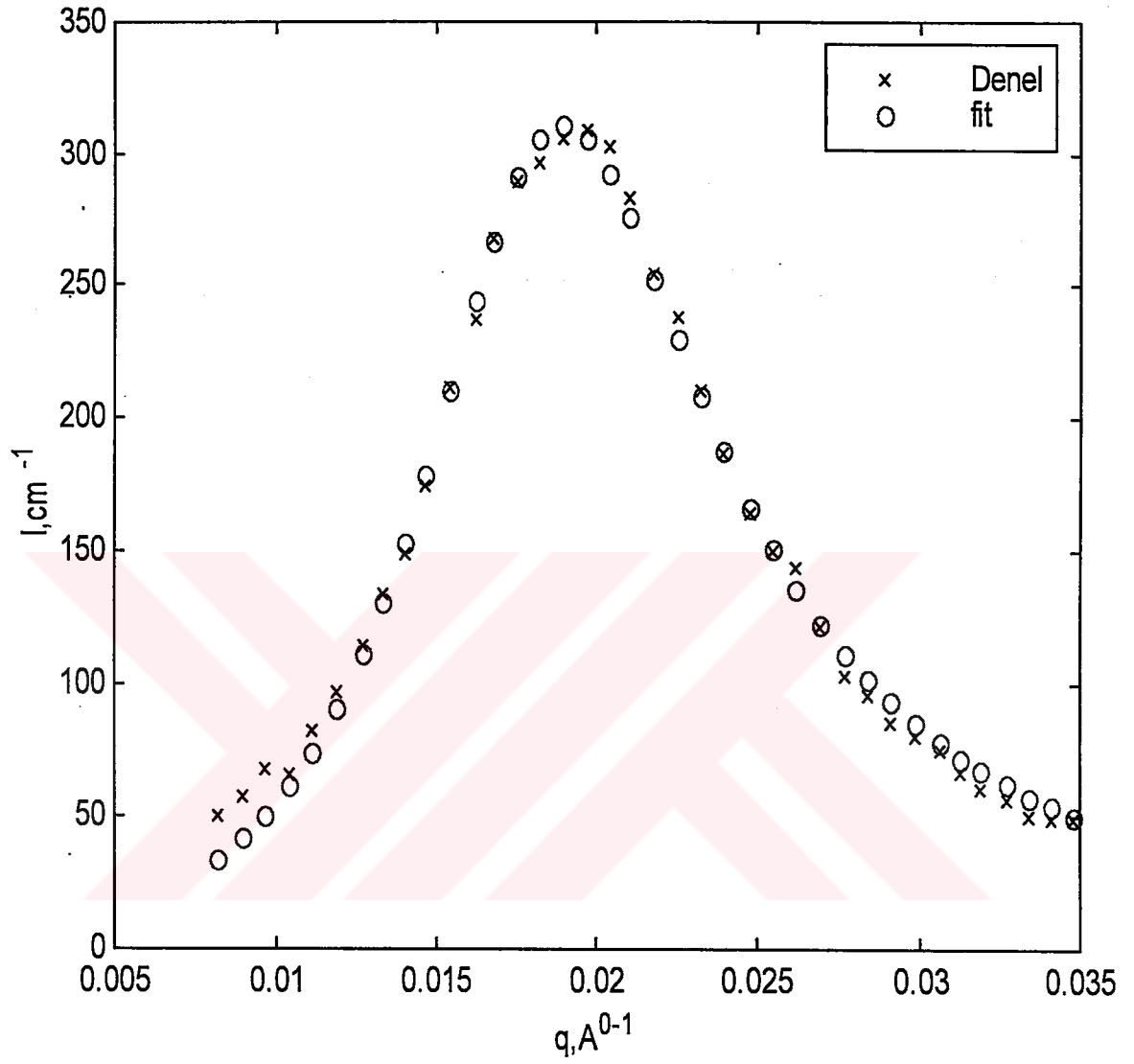
Şekil 3.14. İkili-Blok Kopolimer T=266 Polidispers



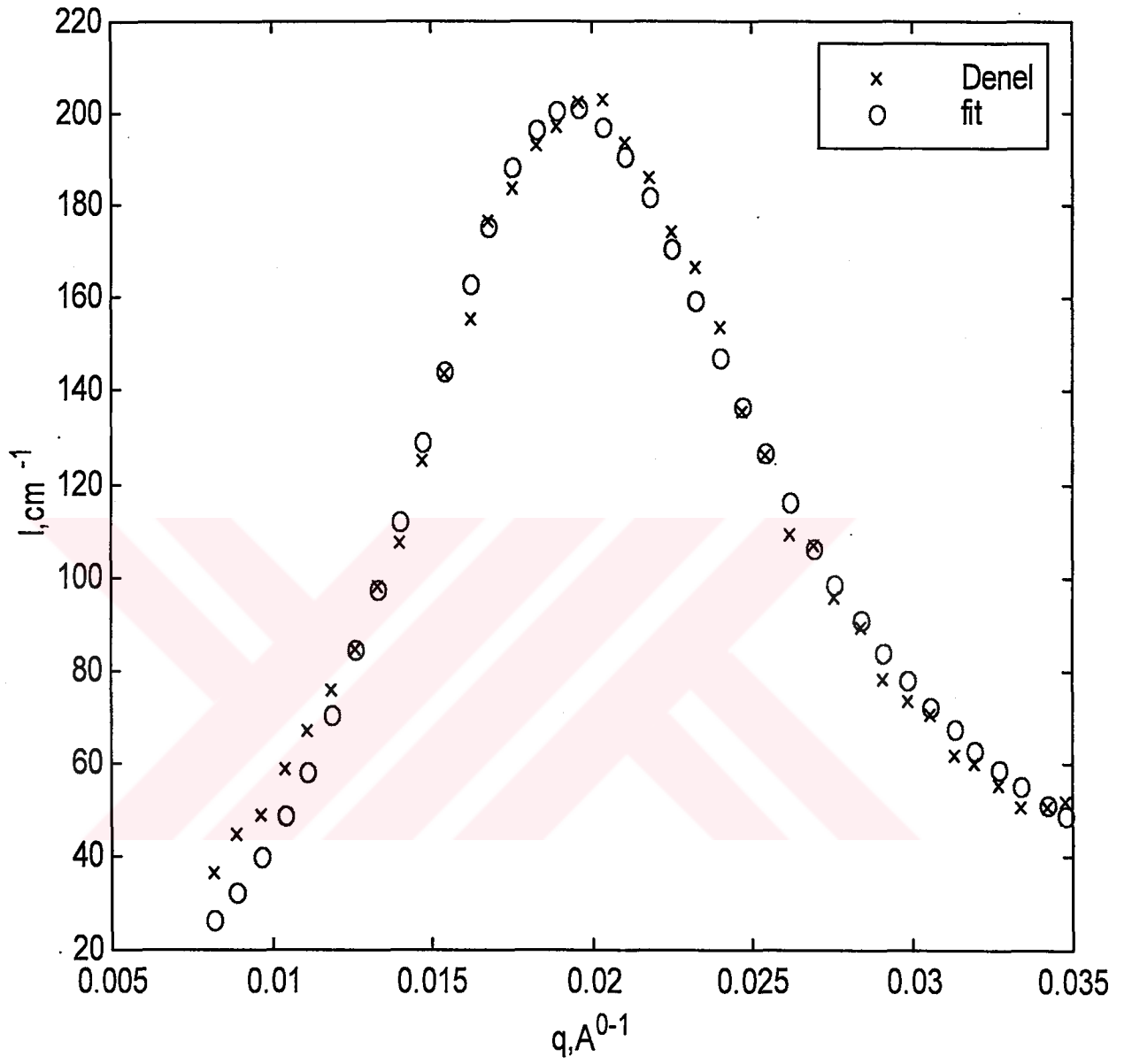
Şekil 3.15. İkili-Blok Kopolimer T=266 Mono



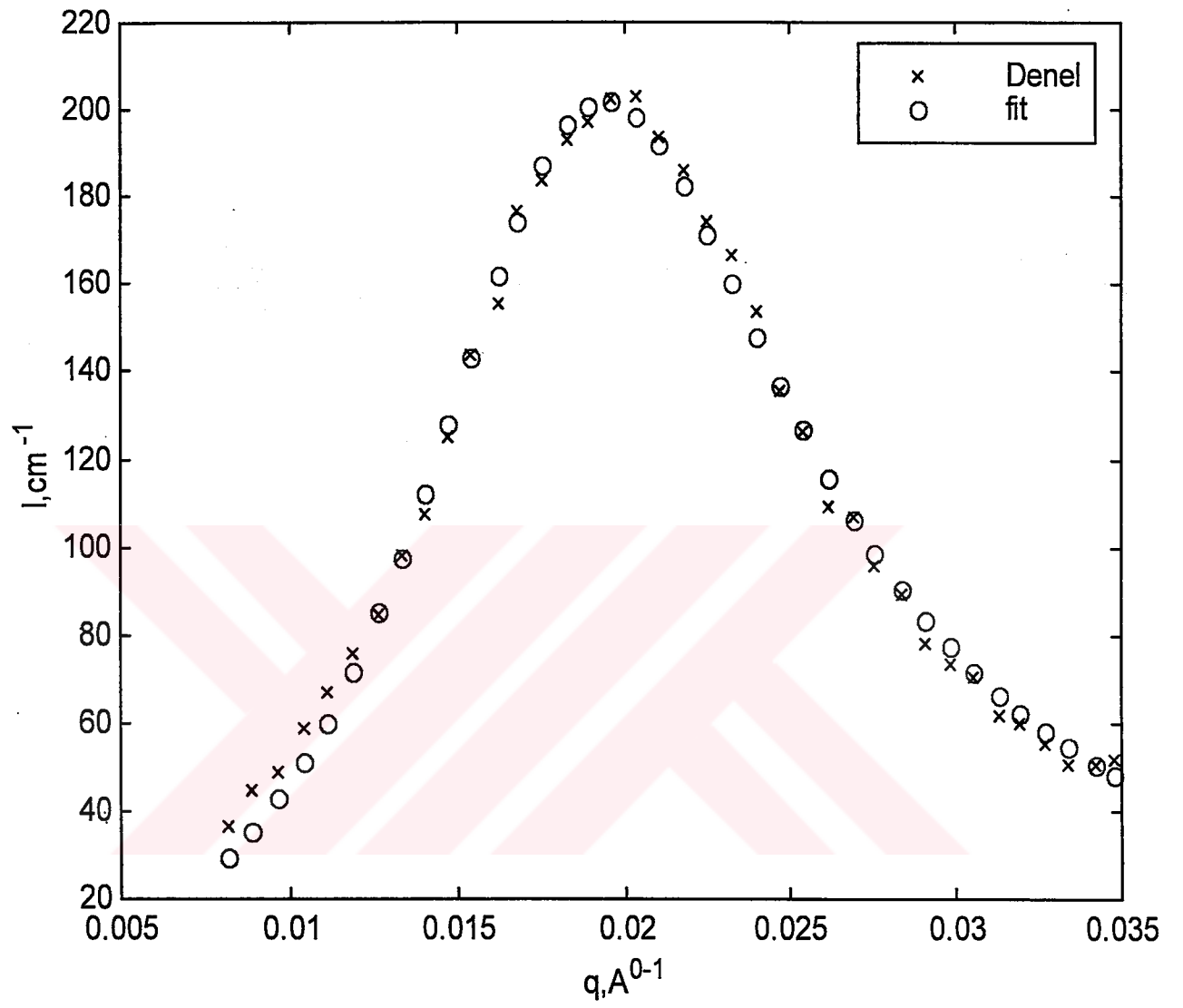
Şekil 3.16. İkili-Blok Kopolimer $T=303$ mono



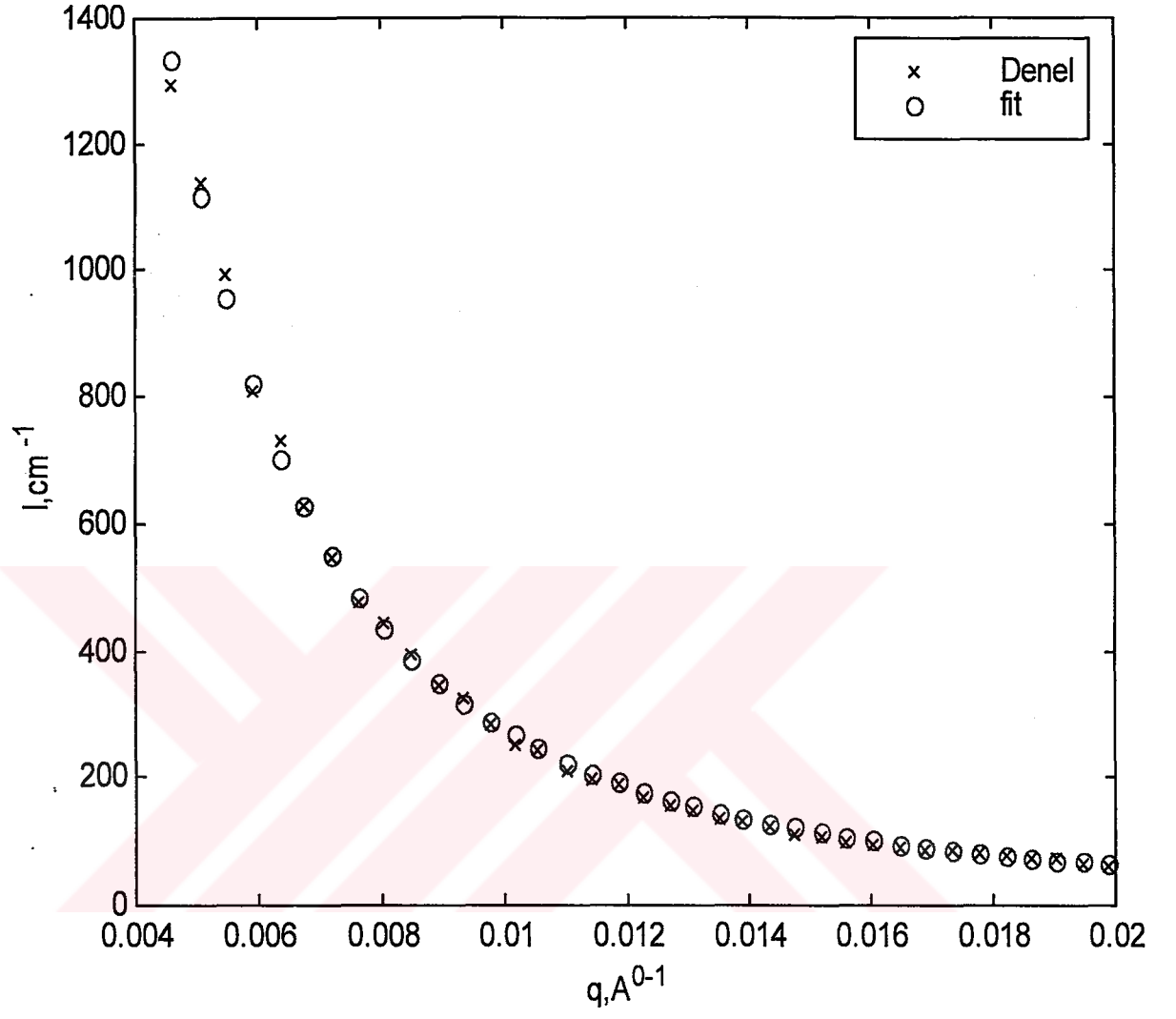
Şekil 3.17. İkili-Blok Kopolimer $T=303$ polidispers



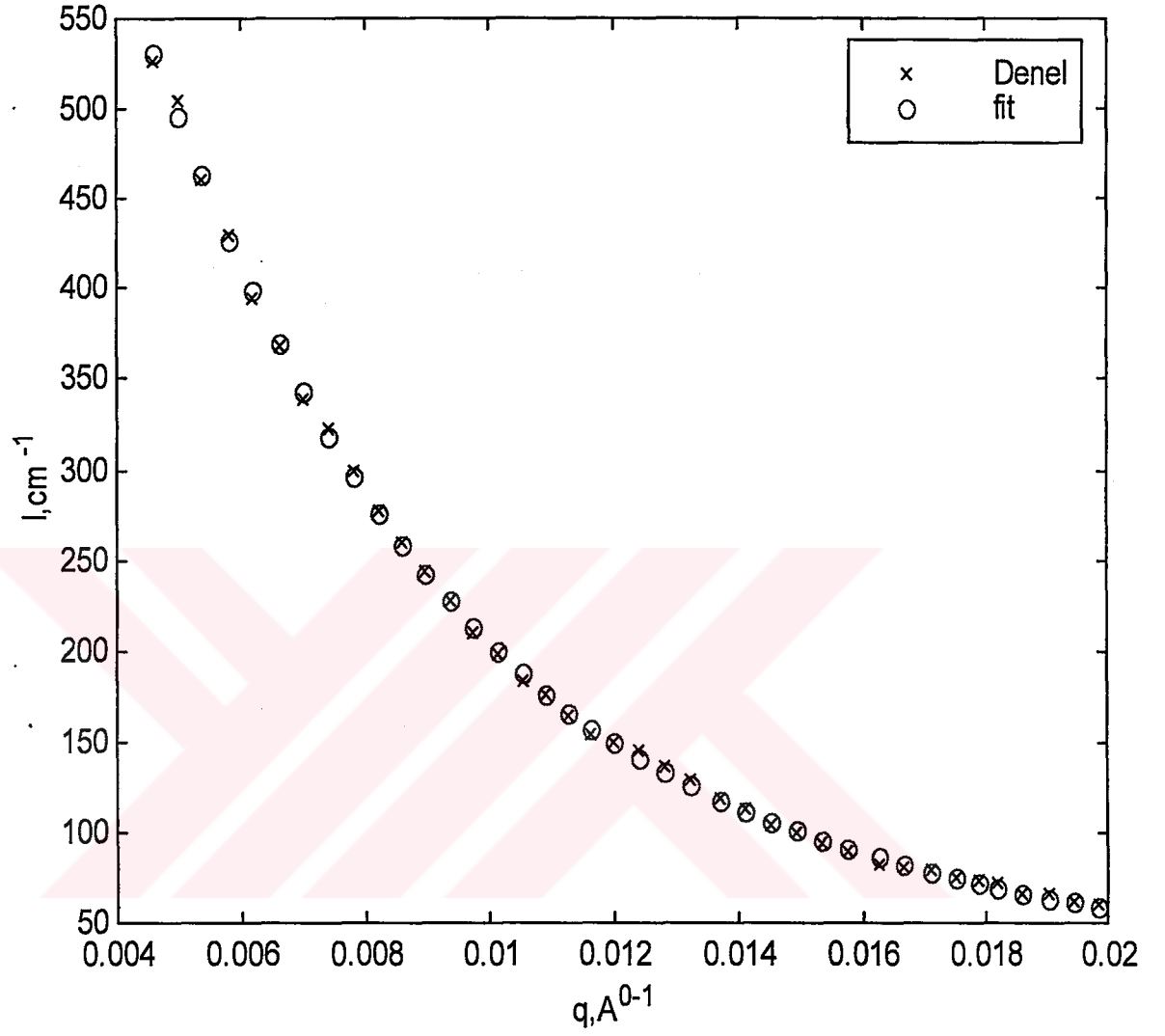
Şekil 3.18. İkili-Blok Kopolimer T=363 mono



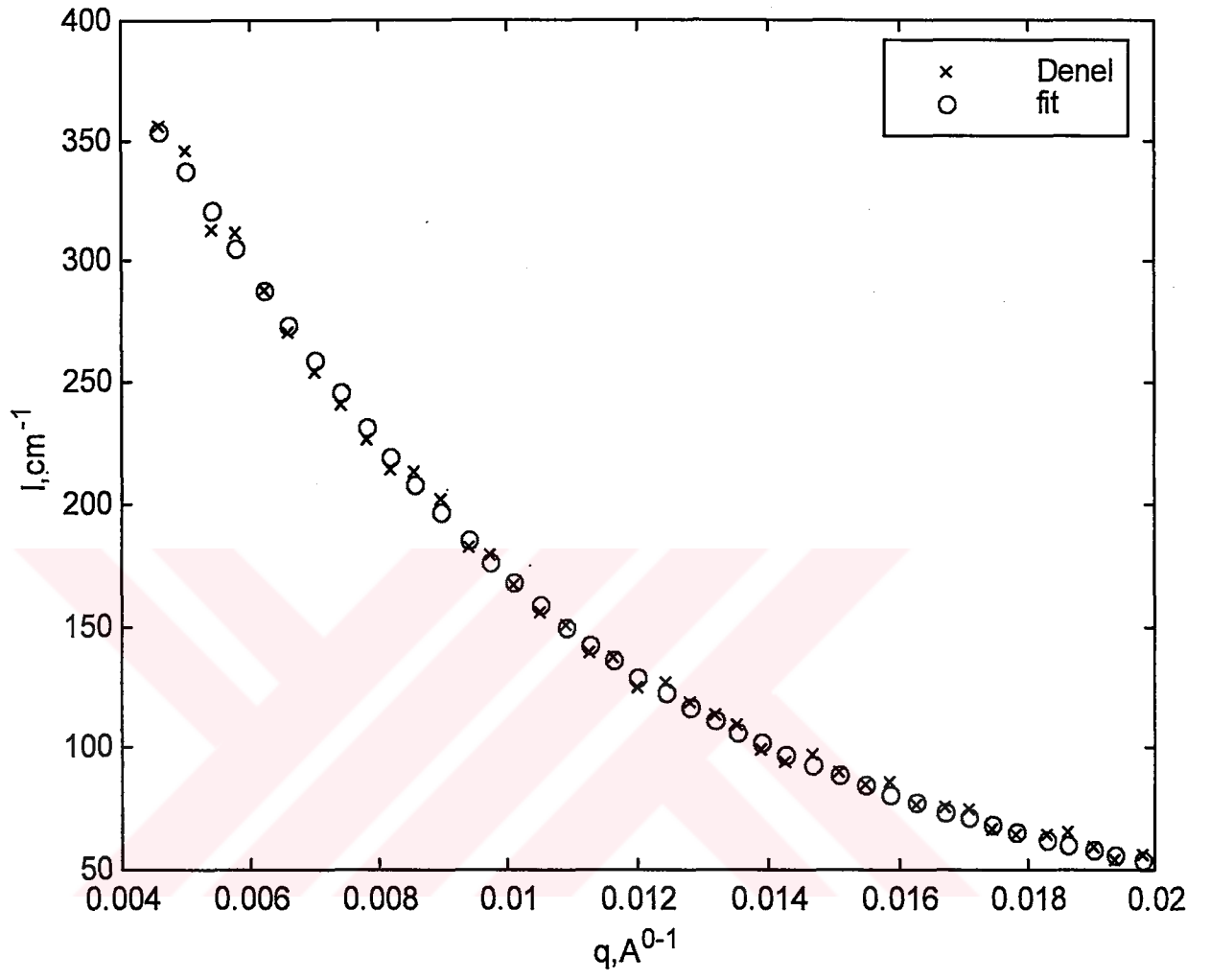
Şekil. 3.19. İkili-Blok Kopolimer T=363 polidispers



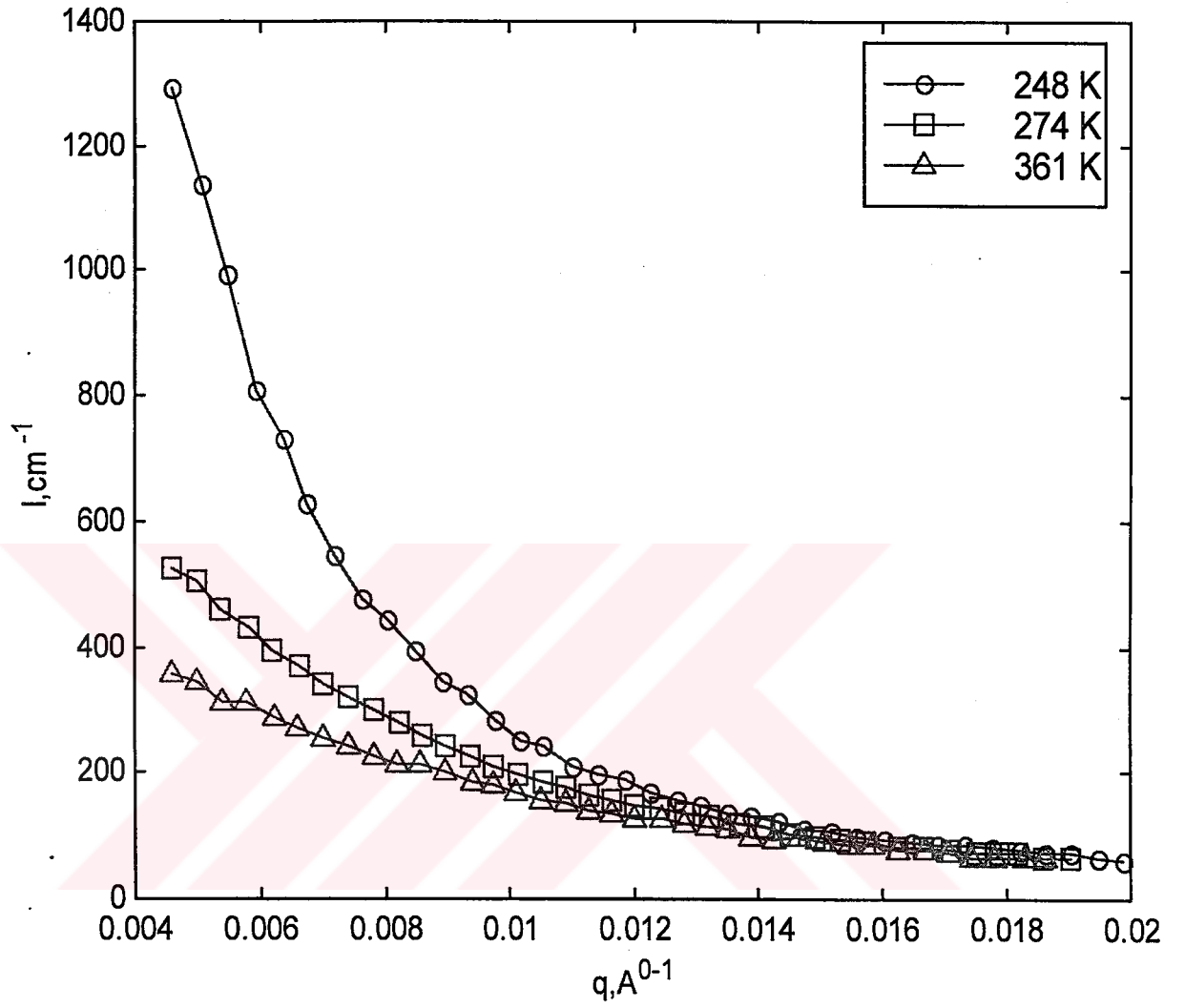
Şekil 3.20. İkili Karışım T=248



Şeki 3.21. İkili Karışım $T=274$



Şekil 3.22. İkili Karışım $T=361$



Şekil 3.23. İkili Karışım Farklı Sıcaklıklarda

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada RPA modeli temel alınarak çok bileşenli polimerler ve polimer karışımları irdelenmiştir. Polimerlerin kendi yapısal özelliklerine ek olarak bulundukları ortamın özellikleri de, polimerleri betimleyen istatistiksel parametrelerin tanımlanmasında rol oynarlar. Değişik deneysel yöntemler, özellikle de küçük açılı nötron saçılma deneyleri kullanılarak polimerlerin yapısını ve bazı dinamik özelliklerini betimleyebilen istatistiksel parametreler önerilen model sayesinde bulunabilir.

İlk olarak Bates ve ark [26] tarafından ele alınan ikili-blok kopolimeri incelenmiştir. Burada denel verilerde polimerin düzenli halinden düzensiz (rastgele) haline geçişini gösteren bir mikro faz geçişi görülmektedir. Bu faz geçişine işaret eden pik yeri (q^*) başarıyla bulunabilmektedir. Sıcaklığın ve polidispersitenin bu faz geçişine (q^* pik yerlerine) olan etkisi de saptanmıştır. Moleküler etkileşimleri betimleyen Flory etkileşim parametresinin, sıcaklık ve polidispersite ile olan değişimi gösterilebilmiştir.

İki farklı homopolimerin karışımına bakıldığında ise bir makro faz geçişi görülmektedir. Burada iki homopolimerin birbirlerini iterek farklı bölgelerde yığılacaklarına işaret eden sıvı-sıvı makro faz ayrışımı ($q=0$ değeri için) vardır. Sıcaklığın artmasının bu ayrışımı kolaylaştırdığı görülür. Yani sıcaklık ile kritik Flory etkileşim parametresi değişir. Ayrıca her bir homopolimer için jirasyon yarıçapları bulunmuştur ve sıcaklık ile bunların da değiştikleri gösterilmiştir. Sıcaklığın jirasyon yarıçapını değiştirmesi öngörülerimizi desteklemektedir.

Bates ve arkadaşlarının [26] yayınladıkları makalede bu polimer karışımları için sadece nötron saçılma deneysel verileri bulunmaktadır. X-ışınları verileri yoktur. Bu nedenle X-ışınları için bir analiz yapamadık. Ancak bu durum analizde ve sonuçta bir farklılık yaratmaz. Çünkü kesim 1.3.1'de açıkladığımız gibi hem X-ışınları için ve hem de nötronlar için yapı faktörleri aynıdır. Sadece bir sabit olan kontrast faktörleri farklıdır. Sonuçta saçılan ışınım desenleri aynı fakat genlikleri farklı olur. Zaten tüm deneysel veriler her zaman normalize edilerek ya da keyfi birimlerde saçılma genliklerini verir. Polimerin yapısını betimleyen yapı faktörüdür ve bu faktör ise doğal olarak deneyde kullanılan ışınım türünden bağımsızdır.

İkili-blok kopolimer kollardan oluşan yıldız polimer eriyiğini teorik olarak incelediğimizde, yıldızın kol sayısının (f) artmasının q^* pik yeri değerini değiştirmedeği görülmektedir. Buradan q^* değerinin A-B ikili-blok kopolimerin istatistiksel özelliklerinin bir fonksiyonu olduğunu anlaşılmaktadır.

Flory etkileşim parametresini artırdığımızda ise sonlu bir q^* değerinde görülen maksimum artar ve sonlu bir χ_c değerinde mikro faz geçişi olacağı ortaya çıkar. Monodisperse sistemlerde de aynı geçişin söz konusu olduğu gözlenmekle beraber polidispersite etkisi saçılma şiddetinin q bağımlılığını etkilemektedir. Bu etki ε artırılarak gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu tür sistemlerin analizinde [23] polidispersite istatistiksel olarak bulunan parametreleri etkilemektedir ve veri analizinde polidispersite etkisi yapı faktörlerinin hesaplanmasında kullanılmalıdır. Yaptığımız literatür taramalarında, polidispersitenin yıldız polimerler üzerine olan etkisini göz önüne alan bir çalışma bulunamamıştır. Bildiğimiz kadarıyla bu konu ilk defa bizce ele alınıyor ve gösterdiğimiz gibi oldukça önemlidir.

Yıldız + homopolimer karışımları için, yıldız polimerin hacimsel oranına bağlı olarak hem makro faz hem de mikro faz geçişi belirlenmiştir. Yıldız polimerin kollarını oluşturan iki farklı bileşenin etkileşimleri bir mikro faz geçişine neden olur. Benzerince, yıldız polimer ile içinde bulunduğu homopolimerin etkileşimi ise bir makro faz geçişine yol açar. Yıldız polimerin hacimsel oranı bu geçişi etkilemektedir.

Bu tür sistemlerde öngördüğümüz mikro ve makro faz geçişleri dinamik saçılma deneylerinde de gözlemlenir ve kritik yavaşlama olarak ortaya çıkar.

Sonuç olarak, denge durumunda bir polimerin istatistiksel parametrelerinin Gauss dağılımı ile betimlenebileceğini ve bu istatistiksel parametrelerin sıcaklık, basınç, molekül ağırlığı ve molekül hacimsel oranlarına bağlı olduğunu ifade ediyoruz. Sıcaklık vb. gibi her hangi bir nedenle sistemin denge durumu değiştiğinde ve farklı bir denge durumu oluştuğunda sistemi yine Gaussyen olarak ele alabileceğimizi ancak sistemi betimleyen istatistiksel parametrelerin de değişmesi gerektiğini ileri sürüyoruz. Dolayısıyla saçılma merkezleri tanımı ve istatistiksel bağ uzunluğu kavramları için yeni bir bakış açısı gerekmektedir. Sistemin yine bu parametrelerle ancak her bir denge durumu için farklı değerlerle tanımlanması düşünülmelidir. Sistemi betimleyen bu parametrelerin farklı denge durumlarında (sözgelimi Bates ve ark. [26], sistemin her farklı sıcaklığı için aynı

değerleri kullanmışlardır) sabit alınması denel verilerin analizinde hataya yol açar. Sistem farklı bir denge durumuna ulaştığında, istatistiksel bağ uzunluğu ve saçılma merkezleri farklı ancak yine Gaussyen olmalıdır.

Denel verilerin analizde hataya yol açan diğer bir faktörün ise Gauss dağılımının limit durumunun (genellikle Debye formunun) kullanılması olduğunu ileri sürüyoruz. Limit durum kullanılması, polimerlerin kabaca irdelenmesinde bir sorun yaratmaz ancak detaya inildiğinde sorunlar ortaya çıkmaya başlar. Saçılma deneylerinde nötronlar kullanılmaya başlayınca daha büyük dalga vektörleri (daha küçük dalga boyu) dolayısıyla da daha büyük çözünürlük elde edilmiştir. Bu durumda (özellikle büyük q değerleri kullanıldığında) polimerlerin iç yapısı neredeyse bağ uzunlukları ölçeğinde ortaya çıkar. Bu nedenle limit bir yaklaşım (Gauss'un tam halinden ziyade yaklaşık limit durumlarının alınması), bu bölgeyi ayrıntılı olarak betimleyeme yetmez. Kaba bir benzetme yapmak gerekirse bu durum: görelî fizikte hızların ışık hızına yaklaşırken $v/\sqrt{1-v^2/c^2}$ yerine v hızının alınmasına benzer. Hız, ışık hızından çok küçük ise görelî hız limit olarak v hızını verir (yaklaşır) ancak ışık hızına yaklaştıkça tam görelî formül kullanılmalıdır. Benzerince çözünürlük arttıkça tam Gauss formu yerine onun limit hallerinin alınması denel verilerin analizinde önemli hatalara yol açar.

Bu çalışma, çok bileşenli polimerler ve polimer karışımları üzerine son yıllarda yapılan ve bazen birbirleriyle çelişen [28,29] bazen de denel verilerle tam bir uyum sağlayamayan bir çok [30-37] çalışmaya önemli katkılarda bulunacaktır.

Örneğin, aynı polimer karışımı (10%dPE/BPE) için yapılan nötron saçılma deney verileri iki farklı grup araştırmacı tarafından analiz edilmiştir ve farklı sonuçlara varılmıştır. Crist [28], bu karışımın sıvı-sıvı iki fazlı makro ayrışık durumunda bulunduğunu ve büzülme gösterdiğini yani jirasyon yarıçapının 13,9 nm olduğunu belirtmektedir. Oysa Schipp ve ark. [29] bu karışımın tek fazlı olduğunu (yani ayrışık değil karışmış) ve büzülme göstermediğini dolayısıyla da jirasyon yarıçapının 21,3 nm olduğunu ileri sürmektedir.

Denel verilerin yeterince açıklanamadığı, verilere yapılan fitlerin tam tutmadığı çalışmalara bir örnek daha verecek olursak, geçen yıl yayınlan bir makaleyi [38] sayabiliriz. Ryu ve ark. [38], ikili-blok karışımdan (dPS-PnPMA-L)

elde edilen nötron saçılma verilerine RPA modelini kullanarak uyguladıkları fitlerin tam olarak tutmadığını yetersiz kaldığını kendileri de belirtmektedirler.

Çok bileşenlenli polimerlerden yapılan saçılma deneylerinin analizi ile ilgili problemler halen çözümlenemediğinden, bu sorunlar konunun duayenleri tarafından geçen yıl yapılan iki ayrı sempozyumda ele alınmış ve konferans makaleleri olarak yayınlanmıştır [39,40].

Sonuç olarak bu çalışma, polimer karışımlarından yapılan saçılma deneylerinin analiz edilip yorumlanabilmesinde önemli katkılarda bulunacaktır.

İyonik polimerler, elektrolit çözeltiler gibi uzun erimli ve Coulomb elektriksel kuvvetlerinin söz konusu olduğu daha karmaşık sistemler ise ileriki çalışmalar için önemli bir araştırma konusu olacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] PERCEC, V., *Introduction: Frontiers in Polymer Chemistry*, Chemical Reviews, **10**, 3579-3580 (2001).
- [2] AKSIMENTIEV, A. ve HOLYST, R., *Single-Chain Statistics in Polymer Systems*, Prog. Polym. Sci., **24**, 1045-1093 (1999).
- [3] PİŞKİN, E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitapevi, Ankara, Türkiye (1987).
- [4] FLORY, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, U.S.A (1986).
- [5] SCOTT, J.C., *Conducting Polymers: From Novel Science to Technology*, Science, **278**, 2071-2072 (1997).
- [6] BATES, F.S. ve FREDRICKSON, G., *Block Copolymers-Designer Soft Materials*, Physics Today, **52**, 32-38 (1999).
- [7] ROSEN, S.L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1993).
- [8] SAITO, S., HASHIMOTO, T., MORFIN, I., LINDER., P. ve BOUE, F., *Structures in a Semidilute Polymer Solution Induced under Steady Shear Flow as Studied by Small-Angle Light and Neutron Scattering*, Macromolecules, **35**, 445-459 (2002).
- [9] BECKETAN, N.C., BALOGH, L., TREVINO, S.F., TOMALIA, D.A. ve LIN, J.S., *A Small Angle Scattering Study of Dendrimer-Copper Sulfide Nanocomposites*, Polymer, **40**, 2537-2545 (1999).

- [10] COTTON, J.P. ve HARDOUIN, F., *Chain Conformation of Liquid-Crystalline Polymers Studied by Small-Angle Neutron Scattering*, Prog. Polym. Sci., **22**, 795-828 (1997).
- [11] HIGGINS, J.L. ve BENOIT, H.C., *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press, Oxford, U.K. (1994).
- [12] BENMOUNA, M. ve HAMMOUDA, B., *The Zero Average Contrast Condition: Theoretical Predictions and Experimental Examples*, Prog. Polym. Sci., **22**, 49-92 (1997).
- [13] ASEYEV, V.O., KLENIN, S.I, TENHU, H., GRILLO, I ve GEISSLER, E., *Neutron Scattering Studies of the Structure of a Polyelectrolyte Globule in a Water-Acetone Mixture*, Macromolecules, **34**, 3706-3709 (2001).
- [14] DOI, M. ve EDWARDS, S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, U.K. (1986).
- [15] De GENNES, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, USA (1979).
- [16] PEDERSEN, J.S., *Analysis of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Solutions: Modeling and Least-Squares Fitting*, Advances in Colloid and Interface Science, **70**, 171-210 (1997).
- [17] BENOIT, H., *On the Effect of Branching and Polydispersity of the Angular Distribution of the Light Scattered by Gaussian Coils*, Journal of Polymer Science, **11**, 507-510 (1953).
- [18] BASAN, S., *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, Türkiye (2001).

- [19] BENOIT, H. ve HADZIIIOANNOU, G., *Scattering Theory and Properties of Block Copolymers with Various Architectures in the Homogeneous Bulk State*, *Macromolecules*, **21**, 1449-1464 (1988).
- [20] SCHWAHN, D. ve WILLNER, L., *Phase Behavior and Flory-Huggins Interaction Parameter of Binary Polybutadiene Copolymer Mixtures with Different Vinyl Content and Molar Volume*, *Macromolecules*, **35**, 239-247 (2002).
- [21] De GENNES, P.G., *Theory of X-Ray Scattering by Liquid Macromolecules with Heavy Atom Labels*, *Le Journal de Physique*, **31**, 235-238 (1970).
- [22] TOMBAKOĞLU, M., *Dynamics of Multicomponent Polymer Mixtures*, Doktora Tezi, The University of Michigan, Rackham Graduate School, Ann Arbor, ABD (1991).
- [23] BRUNACCI, A.S., KIFF, F.T., RICHARDS, R.W., THOMPSON, R.L. ve KING, S.M., *Influence of Temperature and Composition on the Small-Angle Neutron Scattering from Polydiene Star Diblock Copolymers and Mixtures with Homopolymers*, *Polymer*, **41**, 2557-2567 (2000).
- [24] PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. ve FLANNERY, B.P., *Numerical Recipes in Fortran 77*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1997).
- [25] DANIEL, C. ve WOOD, F.S., *Fitting Equations to Data*, John Willey & Sons, N.Y., USA. (1980).
- [26] BATES, F.S., HARTNEY, M.A. ve WIGNALL, G.D., *Critical Scatterring in Polymer Melts*, *Physica*, **136B**, 196-200 (1986).
- [27] BATES, F.S., *Influence of Homopolymer on the Correlation Hole in a Homogeneous Diblock Copolymer*, *Macromolecules*, **20**, 2221-2225 (1987).

- [28] BUCKLEY, C., *Comments on 'the Ambiguties in the Interpretation of Small Angle Neutron Scatrering from the Blends of Linear and Branched Polyethylene'*, *Polymer*, **38**, 3145-3147 (1997).
- [29] SCHIPP, C., HILL, M.J., BARHAM, P.J., CLOKE, V.M., HIGGINS, J.S. ve OIARZABALT, L., *Ambiguties in the Interpretation of Small Angle Neutron Scatrering from the Blends of Linear and Branched Polyethylene*, *Polymer*, **37**, 2291-2297 (1996).
- [30] VAIDYA, N.Y. ve HAN, C.D., *Temperature-Composition Phase Diagrams of Binary Blends of Block Copolymer and Homopolymer*, *Polymer*, **43**, 3047-3059 (2002).
- [31] SCHWAHN, D., FRIELINGHAUS, H., MORTENSEN, K. ve ALMDAL, K., *Abnormal Pressure Dependence of the Phase Boundaries in PEE-PDMS and PEP-PDMS Binary Homopolymer Blends and Diblock Copolymers*, *Macromolecules*, **34**, 1694-1706 (2001).
- [32] HASEGAWA, H., SAKAMOTO, N., TAKENO, H., JINNAI, H., HASHIMOTO, T., SCHWAHN, D., FRIELINGHAUS, H., JANßEN, S., IMAI, M., ve MORTENSEN, K., *Small-Angle Neutron Scattering Studies on the Phase Behavior of Block Copolymers*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **60**, 1307-1312 (1999).
- [33] ELLINIADIS, S., HIGGINS, J.S., CLARKE, N. ve McLEISH, T.C.B., *Phase Diagram Prediction for Thermoset/Thermoplastic Polymer Blends*, *Polymer*, **38**, 4855-4862 (1997).
- [34] FAIRCLOUGH, J.P.A., Yu, G., MAI, S., CROTHERS, M., MORTENSEN, K., RYAN, A.J. ve BOOTH, C., *First Observation of an Ordered Microphase in Melts of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene) Block Copolymers*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1503-1507 (2000).

- [35] MORTENSEN, K., *Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering Studies from Multiphase Polymers*, Current Opinion in Solid State & Material Science, **2**, 653-660 (1997).
- [36] BENOIT, H., *Effet de la Temperature, de la Pression et de la Composition sur L'intensite Diffusee par un Melange de Deux*, C.R. Acad. Sci. Paris, **327**, 139-146 (1999).
- [37] MOLINA, L.A., REY, A. ve FREIRE, J.J., *Numerical Simulation of the Scattering Form Factor of Star Polymers*, Computational and Theoretical Polymer Science, **7**, 243-252 (1997).
- [38] RYU, D.Y., PARK, M.S., CHAE, S.H., JANG, J., KIM, J. K. ve RUSSELL, T.P., *Phase Behavior of Polystyrene and Poly (n-pentyl methacrylate) Blend*, Macromolecules, **35**, 8676-8680 (2002).
- [39] BENOIT, H. ve JANNINK, G., *A Few Remarks on Classic Problems of Scattering by Polymer Solutions and Mixtures*, Macromolecular Symposia, **190**, 43-54 (2002).
- [40] WIGNALL, G.D., BENOIT, H., HASHIMOTO, T., HIGGINS, J.S., KING, S., LODGE, T.P., MORTENSEN, K. ve RYAN, A.J., *Progress in SANS Studies of Polymer Systems*, Macromolecular Symposia, **190**, 185-200 (2002).