

PVC/PMMA BLENDELERİNİN KARIŞABİLİRLİĞİNİN VİSKOZİMETRİK VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

Vahdettin SEVİNÇ¹, Elif ATABEK²

Özet-Bu çalışma ile poli(vinil klorür)/poli(metil metakrilat) (PVC/PMMA) blendlerinin karışabilirliği viskozimetrik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Blend örnekleri ortak çözücü yardımıyla blend hazırlama tekniğine göre, tetrahidrofuran (THF) kullanılarak hazırlanmıştır. Viskozimetrik çalışmalar için; 0.4 g.dL⁻¹, 0.6 g.dL⁻¹, 0.8 g.dL⁻¹ ve 1 g.dL⁻¹ derişimlerde ve farklı PMMA içeriklerinde (%20, %40, %60 ve %80) hazırlanan blend örneklerinin ve saf çözücünün 25°C, 30°C ve 35°C'de Ostwald viskozimetresi kullanılarak akma süreleri ölçülmüştür. Sonuçlar karışabilirlik ölçütü olarak adlandırılan Δb parametresinin hesaplanması amacıyla kullanılmıştır. 0.6 g.dL⁻¹ ve 1 g.dL⁻¹ derişimde %20 PMMA içeren blendler ile 0.8 g.dL⁻¹ derişimde %80 PMMA içeren blendler tüm çalışma sıcaklıklarında karışabilir bulunmuştur. Ortak çözücü THF'in uçurulmasıyla film halinde elde edilen blend örneklerinin ve saf polimer filmlerinin FT-IR cihazıyla spektrumları alınmıştır. PVC'nin C-Cl gerilmesindeki ve PMMA'nın C=O gerilmesindeki kaymalar, PVC'deki klor ile PMMA'nın karbonil grubu arasındaki etkileşimi ifade ettiğinden, spektroskopik çalışmalar sonucunda PVC'nin PMMA ile çalışma koşullarında karışabildiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: PVC/PMMA Blendleri, Karışabilirlik.

Abstract- In this study, miscibility of PVC/PMMA Blends were determined by viscosimetric and spectroscopic methods. Blend samples were prepared by common solvent technique using tetrahydrofuran (THF) as solvent. For viscosimetric studies, flow times of blend samples, prepared in different concentrations (0.4 g.dL⁻¹, 0.6 g.dL⁻¹, 0.8 g.dL⁻¹ ve 1 g.dL⁻¹) and different PMMA contents (%20, %40, %60 ve %80), and pure solvent were measured by Ostwald viscosimeter.

The results were used in the calculation of miscibility parameter, Δb . 0.6 g.dL⁻¹ and 1 g.dL⁻¹ concentration blends with a PMMA content of 20% and 0.8 g.dL⁻¹ concentration blends with a PMMA content of 80% were found miscible in all working temperatures. THF was evaporated and FT-IR spectrum of these blend films and pure polymer films were determined. Shifts in C-Cl stretching of PVC and C=O stretching of PMMA are the results of interaction of Cl atoms of PVC with carbonyl group of PMMA. Therefore, PVC was found miscible with PMMA according to spectroscopic studies.

Key Words: PVC/PMMA Blends, Miscibility.

I.GİRİŞ

I.1. Polimer Blendlerinin Önemi

Polimerik maddelerden üretilen malzemeler pek çok özellikleriyle giderek daha çok ilgi çekmektedir. Mekanik özelliklerindeki üstünlüklerin yanı sıra düşük yoğunlukları ve işlenmelerinin kolay oluşu polimerik malzemeleri ön plana çıkarmaktadır.

Polimer blendleri ise, amaca uygun özellikler taşıyan polimerik malzemeler hazırlamak, polimerik ürün özelliklerini geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacıyla oluşturulur. Polimerlerin performanslarının artırılması için polimerlerden karışım hazırlama fikri Thomas Hancock'a aittir. Thomas Hancock izomer olan doğal kauçuk ile gutta perchayı karıştırarak su geçirmez giysilerde kullanılabilen bir polimer karışımı elde etmiştir [1].

Poli(vinil klorür)/Doğal kauçuk (PVC/NR) karışımı modern anlamda dünyadaki ilk ticari plastik/elastomer karışımdır[8]. Polimer blendleri genellikle mekanik özellikleri arttırmak, uygulama alanını genişletmek ve maliyeti düşürmek amacıyla hazırlanırlar. Kimyasal direnç, ısıl ve boyutsal kararlılık gibi özelliklerin geliştirilmek istenmesi de polimer blendi hazırlamanın sebepleri olabilir.

1 SAÜ Fen-Edb.Fak.,Kimya Böl., Adapazarı.

2 SAÜ Eğitim Fak., İlköğretim Böl., Hendek

Polimer blendi hazırlamanın önemli avantajlarından biri de blendin özelliklerinin bileşenlerin özelliklerinin değiştirilmesiyle kolayca kontrol edilebilmesidir.

Polimer blendlerinin en büyük kullanım alanının %50-60'lık payla ulaşım sektörü oluşturmaktadır [2].

1.2. Polimer Blendi Hazırlama Teknikleri

Polimer blendleri genellikle iki yolla hazırlanırlar. Birinci yol, daha çok laboratuvar çalışmalarına uygun olan ortak çözücüde çözerek çözücüyü uçurmaktır. Çözücülerin maliyeti genellikle yüksek olduğundan endüstriyel boyutta uygulanması zor olan bu yöntem aynı zamanda çözücünün çevreye zararları nedeniyle de endüstriyel boyutta uygulamaya uygun değildir. Bu yöntemde göre, blend hazırlamakta kullanılacak polimerlerin her ikisinin de çözünebildiği bir çözücü seçildikten sonra, polimerler bu çözücüde çözülür ve daha sonra çözücü uçurulur. Film halinde elde edilen blend dondurulabilir veya sprey kurutma yapılabilir [3].

İkinci yöntem, tüm bileşenleri camsı geçiş sıcaklıklarının üstüne ısıtarak karıştırmaktır. Genellikle bu işlem ekstruderlerde yapılır. Karıştırma eriyik halde gerçekleştirildikten sonra soğuduğunda blend elde edilmiş olur [3].

Bu iki yöntem dışında; lateks halde karıştırma, ince toz halde karıştırma, karışımdaki diğer bileşenin çözücüsü olarak monomer kullanma ve polimerleştirme ve IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı polimer teknolojisi) yöntemleri de polimer blendi hazırlamakta kullanılır.

1.3. Polimer Blendlerinin Karışabilirliği

Polimer blendlerinin özellikleri, blendi oluşturan polimerlerin birbiriyle karışabilir durumda olmasıyla ilişkili olduğundan, polimerlerin karışabilirliği polimer blendi hazırlamanın kilit noktasını teşkil etmektedir.

Polimerlerin karışabilirliği hakkındaki ilk sistematik tanımlamayı P.J.Flory "Principles of Polymer Chemistry" adlı kitabında şu şekilde yapmıştır: "İki polimer birbirleriyle ancak ve ancak etkileşimlerinin serbest karışma enerjisi negatif olmak koşuluyla uyumlu olabilir." Genellikle polimerlerin karıştırılması endotermik bir olaydır, dolayısıyla uyumluluk harici bir durumdur [4].

$$\Delta G_{300K} = \Delta H_{300K} - T\Delta S_{300K} \quad (1)$$

Bu denklemde, ΔG Gibbs serbest enerjisini, ΔH entalpi değişimini, ΔS entropideki değişimi ve T ise sıcaklığı ifade etmektedir. Karışabilmenin olması için $\Delta G < 0$ olmalıdır. Entropi düzensizliğin bir ölçütüdür ve moleküllerin serbestlik derecesi azaldıkça düzenlilik azalır ΔS pozitif olur. Sıcaklık da pozitif değerler

aldığından ΔG 'nin negatif olabilmesi ΔH 'ın $T\Delta S$ değerinden küçük oluşuna veya değerinin olmayışına bağlıdır.

Polimer blendlerinin karışıp karışmaması bileşenlerin kompozisyonuna ve sıcaklığa da bağlıdır. Bu da karışabilir blendlerin sınırlı aralıkta elde edilebileceği anlamına gelmektedir. Karışabilir blendlerde, Gibbs karışma enerjisinin azalmasına sebep olan, gruplar arası ve polimer segmentleri arası etkileşimler vardır [5].

Karışmayan polimer blendlerinin özelliklerini geliştirmek için uyumlulaştırıcı kullanılabilir. Uyumlulaştırıcı genellikle blendi oluşturan monomerlerin blok kopolimeridir. Aşı kopolimerler de uyumlulaştırıcı olarak kullanılabilir [3].

1.4. Polimer Blendlerinin Karışabilirliğinin İncelenmesi

Polimer blendlerinin karışabilirliğinin incelenmesi için pek çok yöntem mevcuttur. Karışabilirlik çalışmalarında çoğu zaman camsı geçiş sıcaklığı gibi fiziksel bir özelliğin incelenmesi söz konusudur. Tek bir camsı geçiş sıcaklığı karışabilirliği ifade eder. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) gibi yöntemler bu özelliğin belirlenmesini sağlar. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Kimyasal Analiz için Elektron Mikroskopu (ESCA), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ve Transmisyon Elektron Mikroskopu (TEM) gibi yöntemler ile de blendin morfolojisi incelenerek karışabilirlik çalışmaları yapılır.

Viskozimetrik yöntem diğer yöntemler arasında uygulamasının kolaylığı ve maliyetinin az oluşuyla dikkat çeker. Ancak sonuçların kesinliğinin az oluşu yöntemin dezavantajıdır.

Spektroskopi de polimer blendlerinin karışabilirliği çalışmaları için kullanılabilir. Polimerlerin ve polimer blendlerinin spektrumlarının alınmasıyla yapı değerlendirilmesi yapılabilir ve moleküller arası etkileşimlerin varlığı tespit edilebilir.

Bu çalışmada, PVC/PMMA blendlerinin karışabilirliği viskozimetrik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMA

II.1 Viskometrik Yöntem

Viskozimetrik yöntem polimer-polimer karışabilirliğinin incelenmesinde kullanılan düşük maliyetli bir yöntemdir. Viskozimetrik yöntemle polimer blendlerinin karışabilirliğinin incelenmesi için öncelikle saf polimerlerin, blendlerin ve çözücünün akma süreleri belirlenir. Bu amaçla, blend örneklerinin, saf polimer

çözeltilerinin ve saf çözücünün 25°C, 30°C ve 35°C'deki akma süreleri Ostwald viskozimetresi kullanılarak ölçülmüştür. Bu değerler tablo 1, tablo 2 ve tablo 3'de verilmiştir.

Tablo1. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 25 °C'deki akma süreleri (s)

%PMMA	25 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	23.96	26.64	31.59	36.86
20	22.68	26.38	29.38	34.64
40	21.97	24.03	27.17	30
60	21.12	22.37	24.87	27.07
80	20.07	21.53	23.41	25.16
100	19.39	20.64	21.41	22.95

Tablo2. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 30 °C'deki akma süreleri (s)

%PMMA	30 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	23.24	25.92	30.01	34.87
20	21.75	25.12	28	32.76
40	21.55	23.10	26	28.42
60	20.50	21.47	23.81	25.98
80	19.53	20.64	22.80	24.16
100	18.63	19.95	20.66	22.13

Tablo3. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 35 °C'deki akma süreleri (s)

%PMMA	35 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	22.66	25.01	28.52	32.80
20	21.73	24.17	26.8	31.27
40	20.91	22.31	25.21	27.33
60	19.86	20.85	23.12	24.90
80	18.78	20.18	21.79	23.34
100	18.23	19.32	20.12	21.42

Tablo4. THF'in çalışma sıcaklıklarındaki akma süreleri (s)

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

Polimerlerin ve polimer blendlerinin akma sürelerinin (t) çözücünün akma süresine (t₀) bölünmesiyle bağıl viskozite (η_b) değerleri elde edilir. Bu değerler tablo 5, tablo 6 ve tablo 7'de gösterilmektedir.

$$\eta_b = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

Tablo 5. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 25 °C'deki bağıl viskozite değerleri

%PMMA	25 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	1.37	1.52	1.81	2.11
20	1.30	1.51	1.68	1.98
40	1.26	1.37	1.55	1.72
60	1.21	1.28	1.42	1.55
80	1.15	1.23	1.34	1.44
100	1.11	1.18	1.22	1.31

Tablo 6. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 30 °C'deki bağıl viskozite değerleri

%PMMA	30 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	1.35	1.50	1.74	2.02
20	1.26	1.46	1.62	1.90
40	1.25	1.34	1.51	1.65
60	1.19	1.24	1.38	1.51
80	1.13	1.20	1.32	1.40
100	1.08	1.16	1.20	1.28

Tablo 7. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 35 °C'deki bağıl viskozite değerleri

%PMMA	35 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	1.35	1.49	1.70	1.96
20	1.30	1.44	1.60	1.87
40	1.25	1.33	1.50	1.63
60	1.18	1.24	1.38	1.49
80	1.12	1.20	1.30	1.39
100	1.09	1.15	1.20	1.28

Polimer çözeltilerinin viskozimetredeki akış süresi, aynı hacimdeki çözücünün akış süresinden her zaman büyüktür. Bu nedenle η_b 'nin sayısal değeri de her zaman 1'den büyük olacaktır. Bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine etkisini daha iyi vurgulayan ve bağıl viskoziteden 1 sayısı çıkarılarak elde edilen spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha uygundur [6]. PVC/PMMA blendlerinin spesifik viskozite değerleri tablo 8, tablo 9 ve tablo 10'da gösterilmektedir.

$$\eta_{sp} = \eta_b - 1 \quad (3)$$

Tablo 8. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 25 °C'deki spesifik viskozite değerleri

%PMMA	25 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	0.37	0.52	0.81	1.11
20	0.30	0.51	0.68	0.98
40	0.26	0.37	0.55	0.72
60	0.21	0.28	0.42	0.55
80	0.15	0.23	0.34	0.44
100	0.11	0.18	0.22	0.31

Tablo 9. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 30 °C'deki spesifik viskozite değerleri

%PMMA	30 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	0.35	0.50	0.74	1.02
20	0.26	0.46	0.62	0.90
40	0.25	0.34	0.51	0.65
60	0.19	0.24	0.38	0.51
80	0.13	0.20	0.32	0.40
100	0.08	0.16	0.20	0.28

Tablo 10. Değişik derişim ve içeriklerdeki PVC/PMMA blendlerinin 35 °C'deki spesifik viskozite değerleri

%PMMA	35 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
0	0.35	0.49	0.70	0.96
20	0.30	0.44	0.60	0.87
40	0.25	0.33	0.50	0.63
60	0.18	0.24	0.38	0.49
80	0.12	0.20	0.30	0.39
100	0.09	0.15	0.20	0.28

Spesifik viskozitenin polimer çözeltisinin derişimine bağıllığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (4)$$

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

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + bC \quad (5)$$

Denklem 5'deki $[\eta]$ intrinsik viskozite veya limit viskozite sayısı olarak bilinir. C polimer çözeltisinin derişimini, K Huggins sabitini gösterir. $\frac{\eta_{sp}}{C}$ ise

indirgenmiş viskozite veya viskozite sayısı olarak adlandırılır.

$\frac{\eta_{sp}}{C}$ değerinin C'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle, grafiğin ordinatı kesim noktasından limit viskozite, $[\eta]$, değerleri elde edilir. Saf polimerler için farklı sıcaklıklardaki $\frac{\eta_{sp}}{C}$ değerleri tablo 11'de verilmiştir. η_{sp}/C değerleri derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilerek eğrilerin y-eksenini kesim noktası belirlenmiş ve elde edilen limit viskozite değerleri tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 11. Saf polimerler için η_{sp}/C değerleri

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

Tablo 12. PVC ve PMMA için değişik sıcaklıklarda limit viskozite değerleri

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

Farklı derişimlerdeki polimer çözeltileri için etkileşme terimi (b_{11} ve b_{22}) denklem 5 kullanılarak hesaplanabilir. Krigbaum ve Wall tarafından verilen kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}^* , ise şu şekilde hesaplanır [7].

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

PVC ve PMMA için kuramsal etkileşme parametreleri tablo 13, tablo 14 ve tablo 15'de gösterilmektedir.

Tablo 13. PVC ve PMMA için 25 °C'de kuramsal etkileşme parametreleri

	25 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
b_{11} (PVC)	0.459	0.212	0.328	0.361
b_{22} (PMMA)	0.032	0.064	0.020	0.048
b_{12}^*	0.122	0.116	0.082	0.131

Tablo 14. PVC ve PMMA için 30 °C'de kuramsal etkileşme parametreleri

	30 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
b_{11} (PVC)	0.360	0.185	0.245	0.293
b_{22} (PMMA)	0.079	0.150	0.094	0.110
b_{12}^*	0.169	0.166	0.152	0.179

Tablo 15. PVC ve PMMA için 35 °C'de kuramsal etkileşme parametreleri

	35 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
b_{11} (PVC)	0.235	0.050	0.107	0.165
b_{22} (PMMA)	0.065	0.097	0.065	0.079
b_{12}^*	0.123	0.070	0.084	0.114

Polimer blendlerinin spesifik viskozitesi için Krigbaum ve Wall tarafından verilen eşitlik (denklem 7) kullanılarak, blendi oluşturan polimerler için etkileşme terimi, b_{12} , hesaplanır [7].

$$\eta_{sp,m} = [\eta]_1 C_1 + [\eta]_2 C_2 + b_{11} C_1^2 + b_{22} C_2^2 + 2b_{12} C_1 C_2 \quad (7)$$

Bu denklemde $[\eta]_1$ yalnız 1. polimerin olduğu çözeltinin limit viskozite sayısını, $[\eta]_2$ yalnız 2. polimerin olduğu çözeltinin limit viskozite sayısını, C_1 ve C_2 hazırlanan blendlerdeki 1 ve 2. polimerin derişimini göstermektedir. Değişik oranda PMMA içeren blendler için kuramsal

etkileşme parametresi tablo 16, tablo 17 ve tablo 18'de gösterilmiştir.

Tablo 16. 25 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}

%PMMA	25 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
20	-0.164	0.607	0.125	0.305
40	0.121	0.070	0.108	0.049
60	0.171	-0.084	0.060	0.032
80	-0.015	-0.016	0.165	0.102

Tablo 17. 30 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}

%PMMA	30 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
20	-0.421	0.367	0.129	0.281
40	0.336	0.021	0.119	0.037
60	0.239	-0.123	0.058	0.050
80	0.198	-0.086	0.245	0.107

Tablo 18. 30 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için kuramsal etkileşme parametresi, b_{12}

%PMMA	35 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
20	0.099	0.228	0.074	0.261
40	0.168	-0.071	0.095	0.008
60	0.041	-0.185	0.016	-0.011
80	-0.247	-0.071	0.084	0.055

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

$$\Delta b = b_{12} - b_{12}^* \quad (8)$$

Tablo 19. 25 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

%PMMA	25 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
20	-0.287	0.490	0.043	0.173
40	-0.0008	-0.046	0.026	-0.082
60	0.048	-0.201	-0.021	-0.099
80	-0.137	-0.133	0.082	-0.029

Tablo 20. 30 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

%PMMA	30 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
20	-0.590	0.200	-0.022	0.102
40	0.167	-0.145	-0.032	-0.142
60	0.070	-0.290	-0.094	-0.129
80	0.029	-0.253	0.093	-0.072

Tablo 21. 35 °C'de değişik oranlarda PMMA içeren blendler için karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

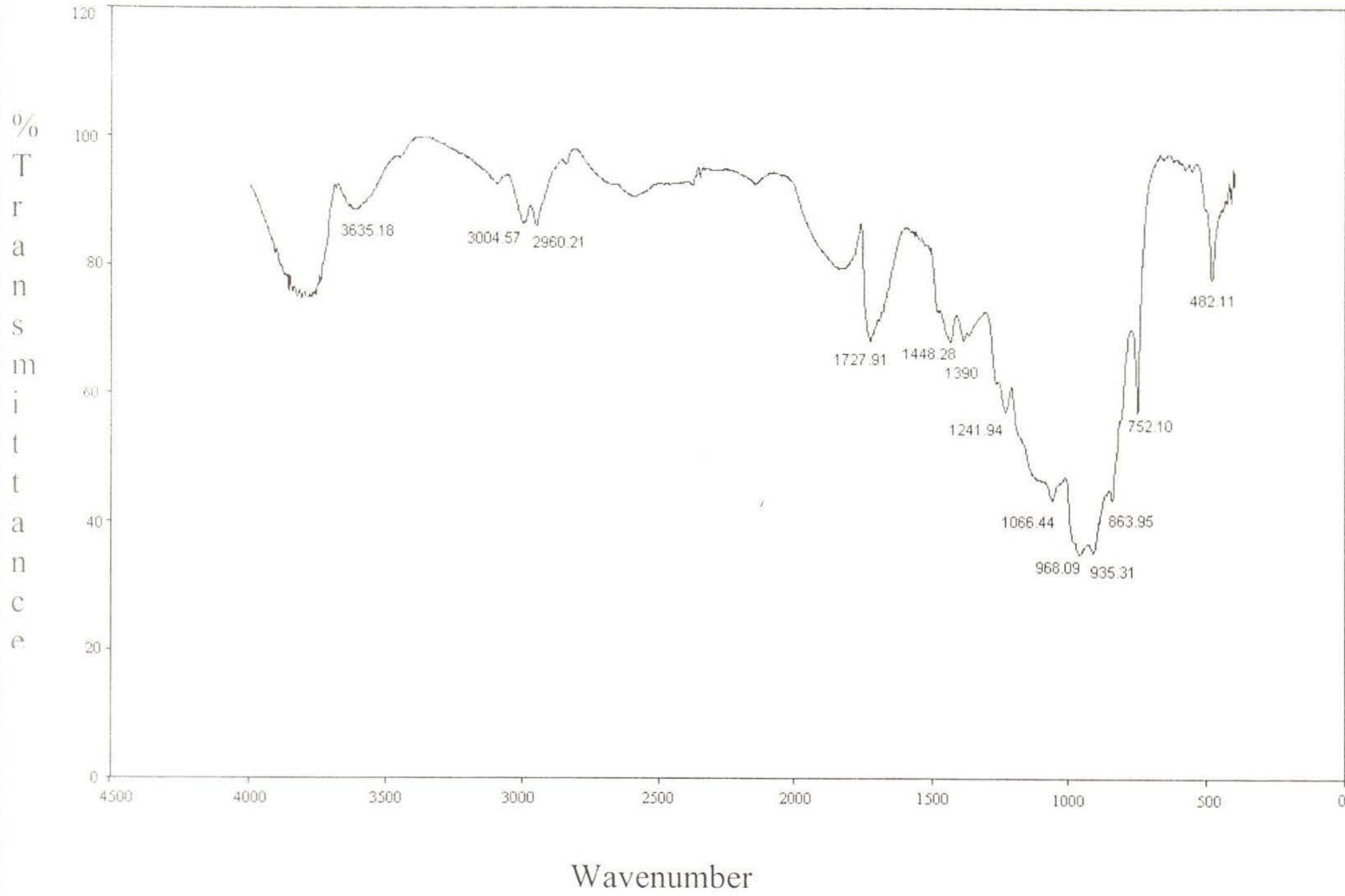
%PMMA	35 °C			
	0.4 g.dL ⁻¹	0.6 g.dL ⁻¹	0.8 g.dL ⁻¹	1 g.dL ⁻¹
20	-0.024	0.158	-0.009	0.147
40	0.044	-0.141	0.011	-0.106
60	-0.082	-0.255	-0.067	-0.125
80	-0.371	-0.142	0.0004	-0.058

II. 2 Spektroskopik Yöntem

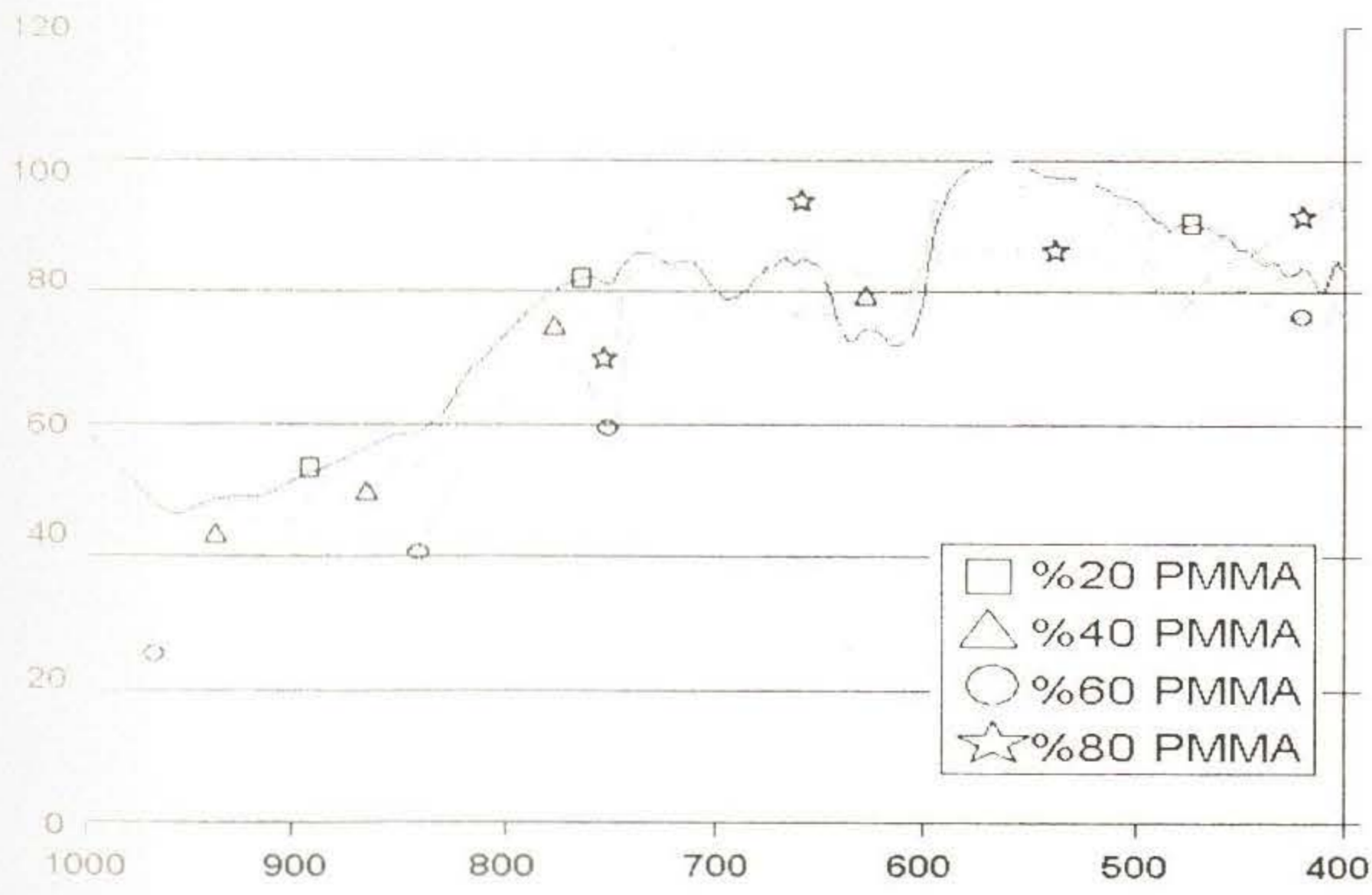
Spektroskopik çalışma için, ortak çözücü THF'in uçurulmasıyla film halinde elde edilen blend örnekleri ve polimer filmleri kullanılmıştır. Mattson marka bir FT-IR cihazı ile blend örneklerinin ve polimer filmlerinin spektrumları alınmıştır.



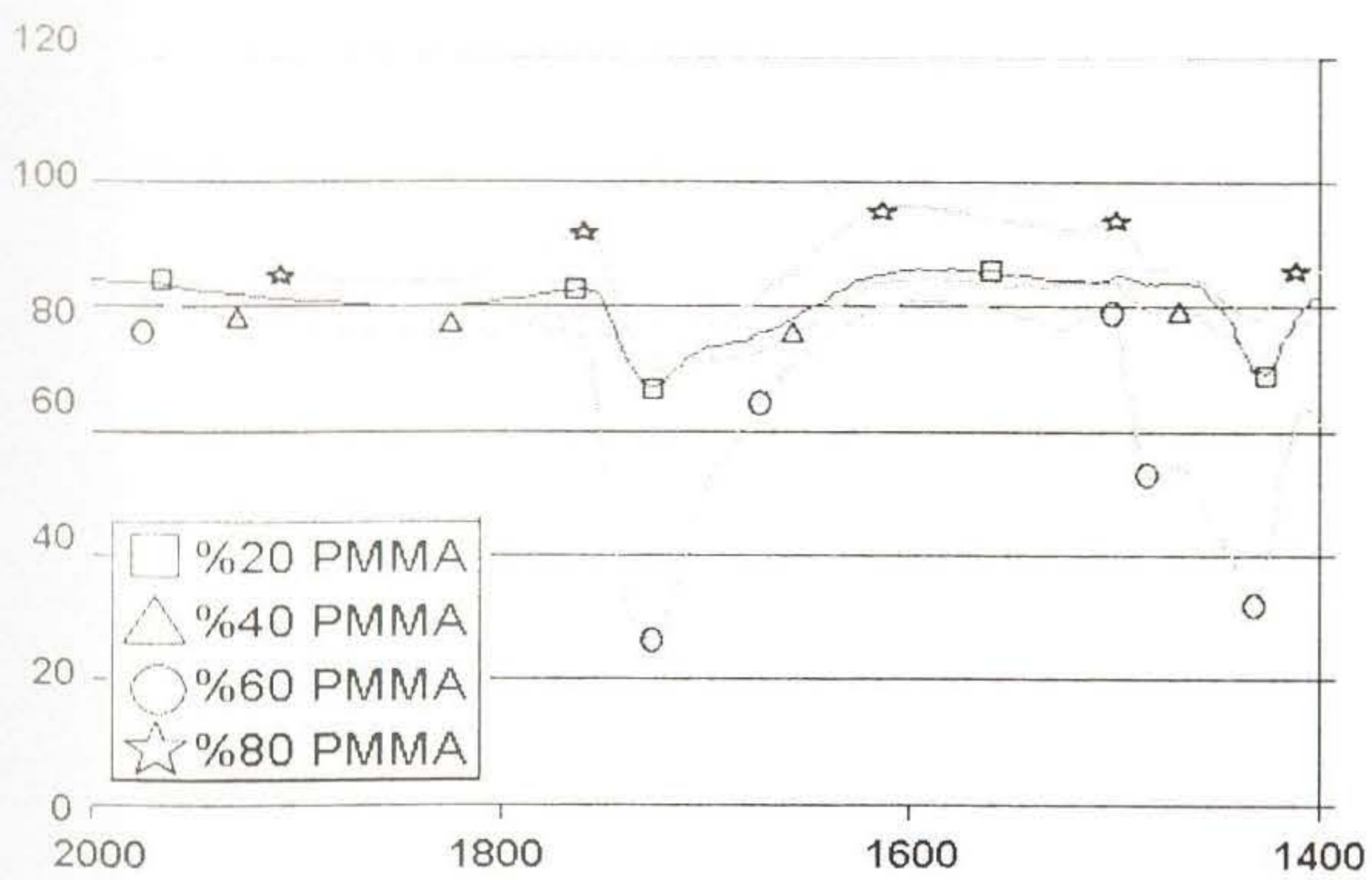
Şekil 1. PVC'nin FT-IR spektrumu



Şekil 2. PMMA'nın FT-IR spektrumu



Şekil 3. Farklı oranlarda PMMA içeren blendlerin 500-900 cm⁻¹ için FT-IR spektrumu

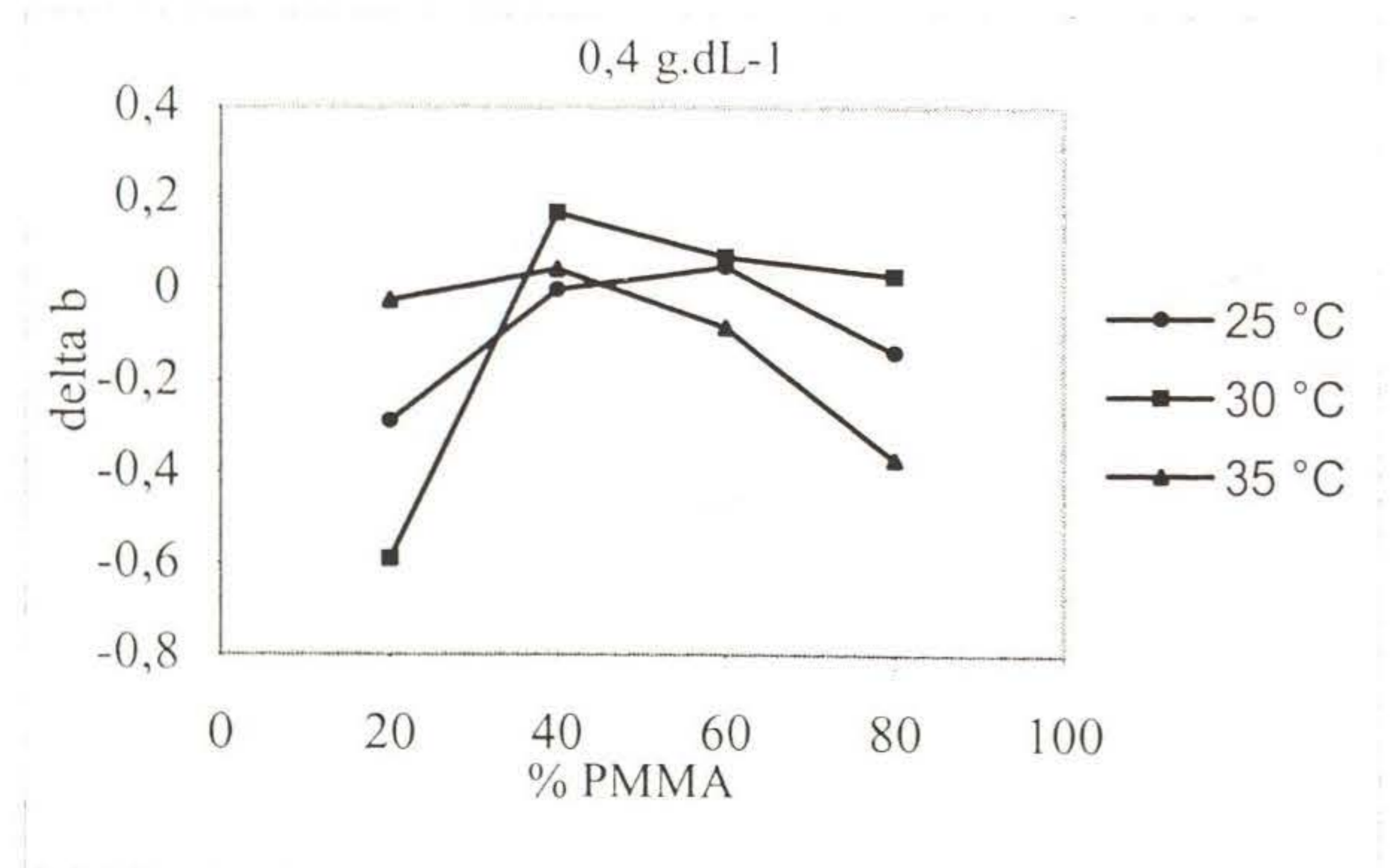


Şekil 4. Farklı oranlarda PMMA içeren blendlerin 1400-2000 cm⁻¹ için FT-IR spektrumu

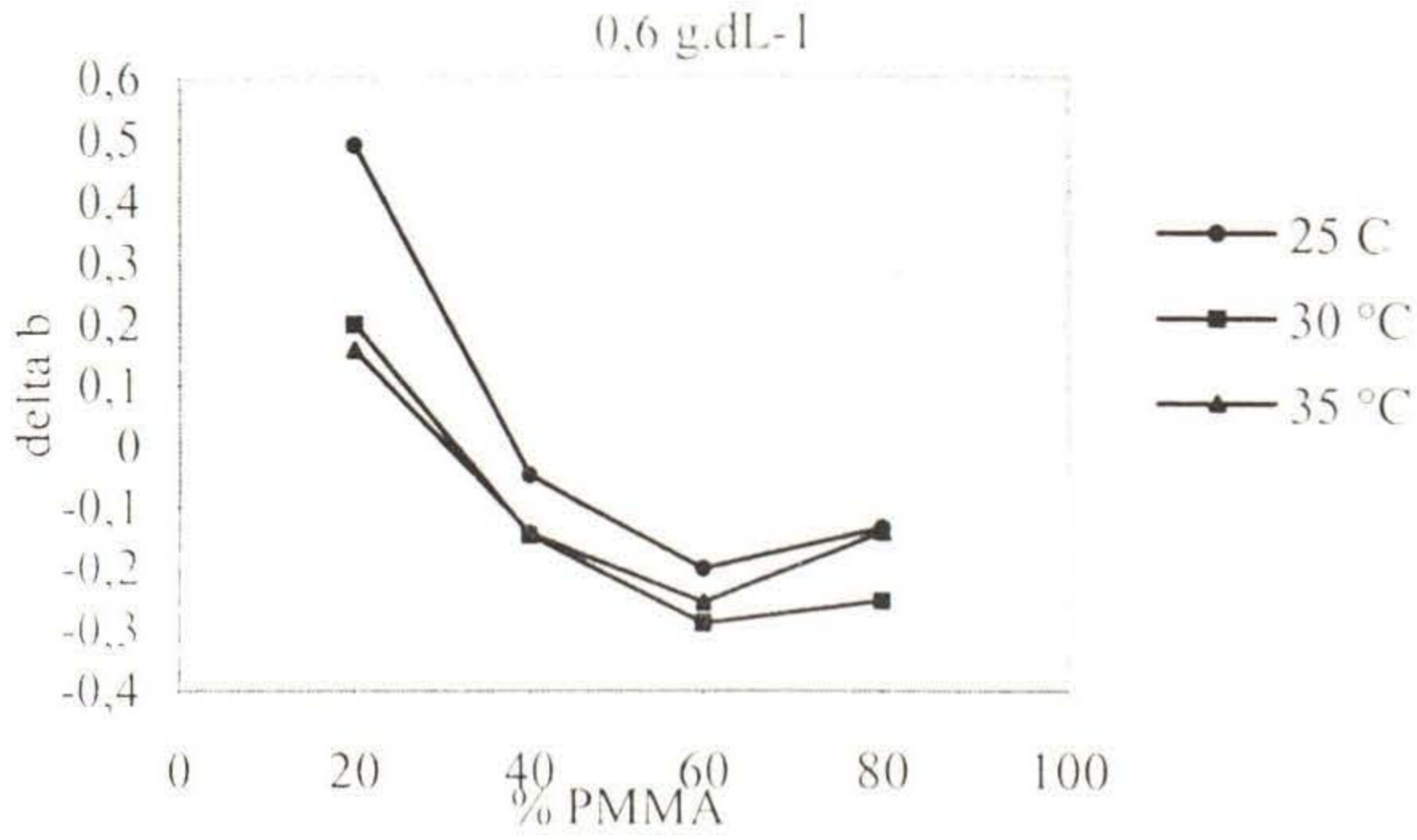
III. SONUÇ

Viskozimetrik çalışmalar sonucunda karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri hesaplanmıştır. Pozitif değerler karışabilirliği ifade ederken, negatif değerler karışmamayı gösterir.

Bu durumda; 0.4 g.dL⁻¹ derişimde %60 PMMA içeren blendler 25 °C ve 30 °C'de, %40 PMMA içeren blendler ise 30°C ve 35°C'de karışabilir bulunmuş ve 0.4 g.dL⁻¹ derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişik PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri Şekil 5'de gösterilmiştir.

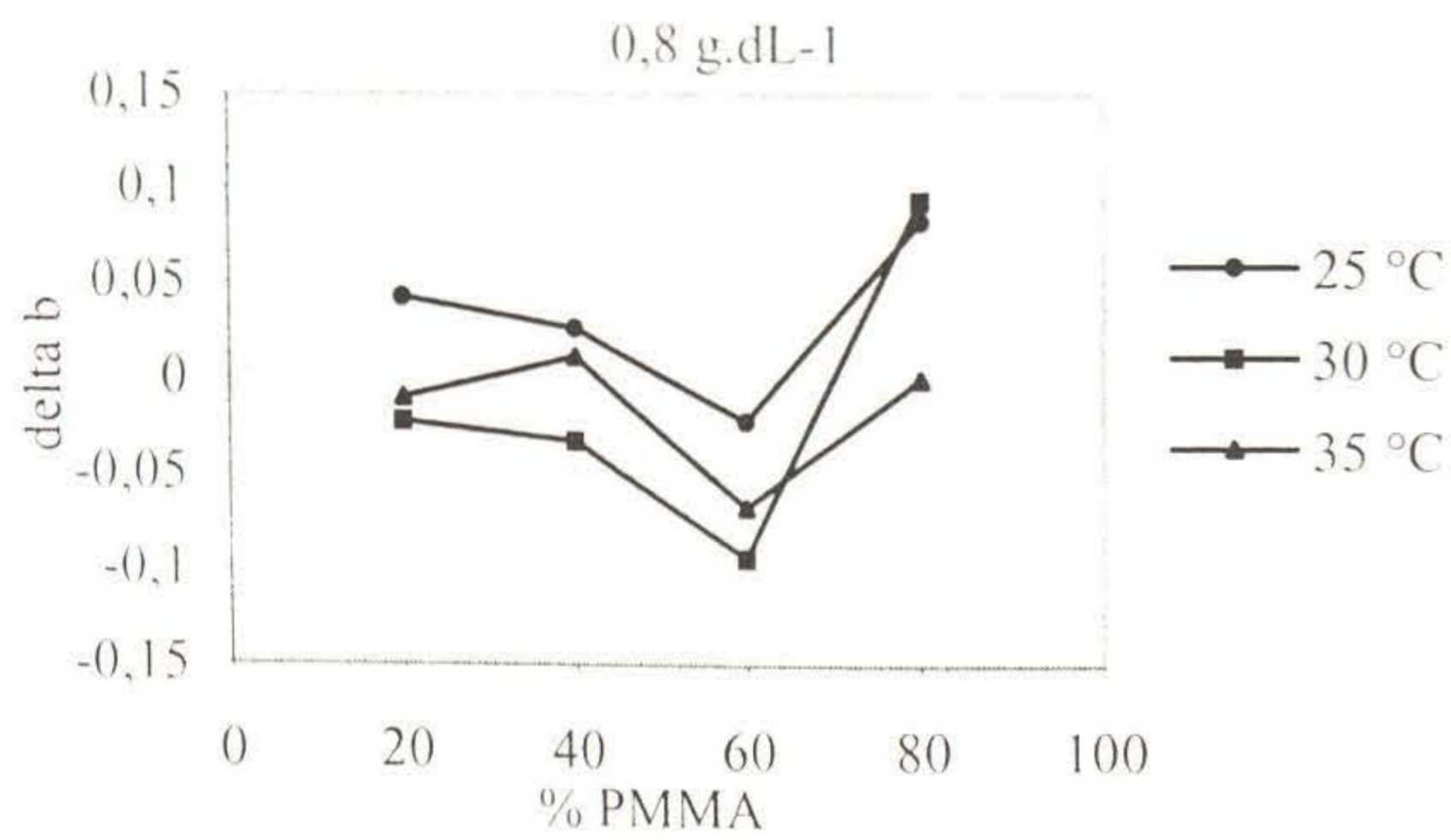
Şekil 5. 0.4 g.dL⁻¹ için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişik PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

0.6 g.dL⁻¹ ve 1 g.dL⁻¹ derişimde %20 PMMA içeren blendler tüm çalışma sıcaklıklarında karışabilir bulunmuştur. 0.6 g.dL⁻¹ derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri Şekil 6'da, 1 g.dL⁻¹ derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için gösterilmiştir.



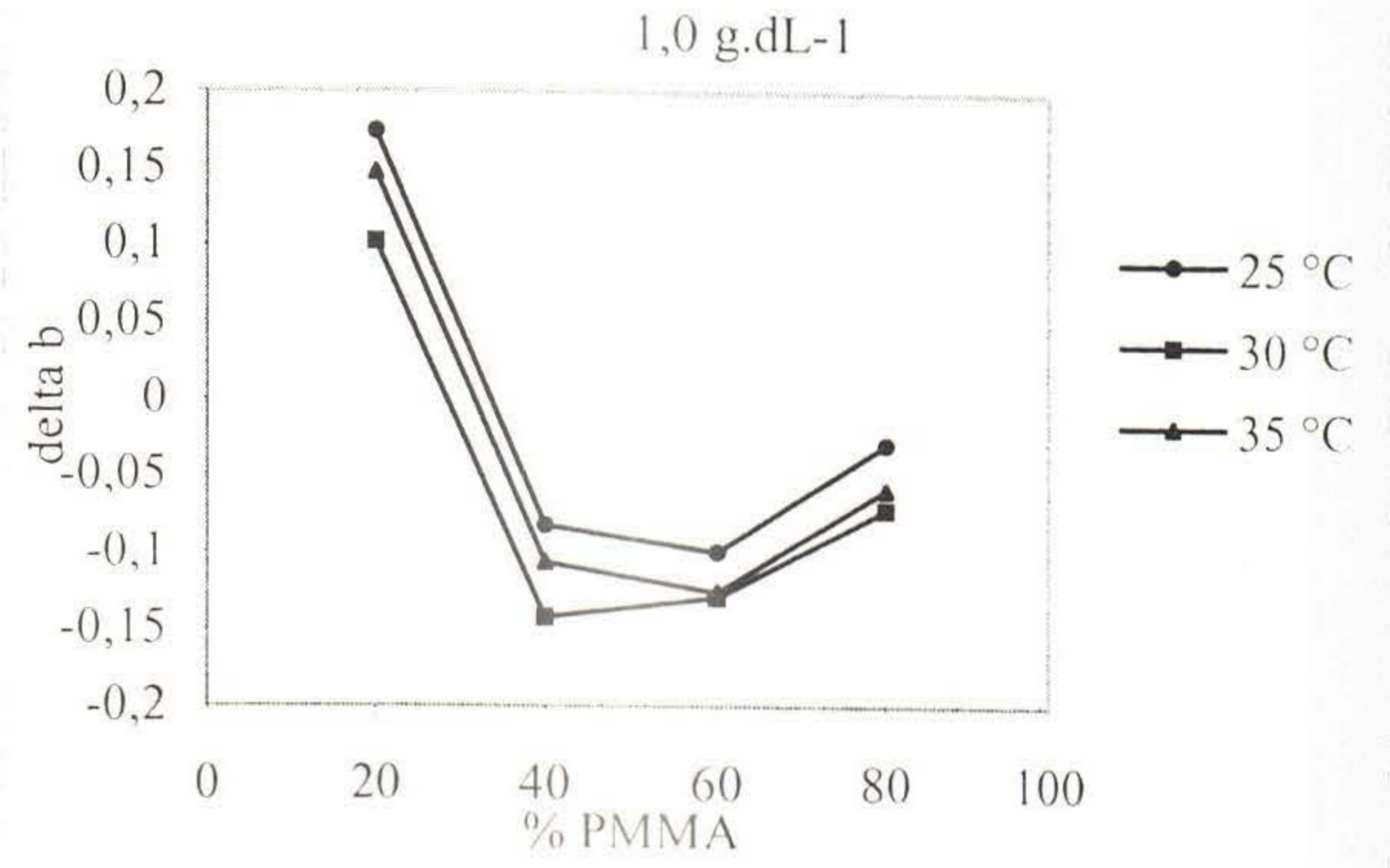
Şekil 6. 0.6 g.dL⁻¹ için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

0.8 g.dL⁻¹ derişimde %20 PMMA içeren blendler 25 °C'de, %40 PMMA içeren blendler 25 °C ve 35 °C'de, %80 PMMA içeren blendler ise tüm çalışma sıcaklıklarında karışabilir bulunmuştur. 0.8 g.dL⁻¹ derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 0.8 g.dL⁻¹ için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

1 g.dL⁻¹ derişimde değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri ise Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. 1 g.dL⁻¹ için değişik oranlarda PMMA içeren blendler için, değişen PMMA oranlarına karşılık karışabilirlik ölçütü olan Δb değerleri

Spektroskopik çalışmalar ile PVC'nin, PMMA'nın ve PVC/PMMA blendlerinin yapıları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Şekil 3'den görülebileceği gibi farklı oranlarda PMMA içeren blendlerde C-Cl gerilmesinde ve Şekil 4'den de görülebileceği üzere PMMA'nın karbonil pikinde kaymalar oluşmuştur.

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

KAYNAKLAR

- [1] Utracki, L.A., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Gardner Publications, USA, 1990.
- [2] Ram, A., *Fundamentals of Polymer Engineering*, Plenum Press, New York, 1997.
- [3] <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>
- [4] Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ.Pr., 1953.
- [5] Ramesh, S., Yahaya, A.H., Arof, A.K., *Solid State Ionics*, 2002, 148, 483-486.
- [6] Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [7] İmren, D., *Pol(vinilklorür)'ün Diğer Bazı Vinil Polimer ve Kopolimerlerle Karışabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Ün.v., Sivas, 1998.
- [8] Sen, A.K., Mulherjee, G.S., *Polymer*, 1963,34,2386.