T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIMHA-SOMCYNSKY ve CAHN HILLIARD KURAMLARINI KULLANARAK POLİMERLERİN YÜZEY SERBEST HACİM DERİNLİK PROFİLİNİN ÇIKARILMASI

SAYGIN KÜZECİ

DOKTORA TEZİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Uğur YAHŞİ
Yrd. Doç. Dr. Cumali TAV

İSTANBUL 2011

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIMHA-SOMCYNSKY ve CAHN HILLIARD KURAMLARINI KULLANARAK POLİMERLERİN YÜZEY SERBEST HACİM DERİNLİK PROFİLİNİN ÇIKARILMASI

SAYGIN KÜZECİ
(141201420050002)

DOKTORA TEZİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Uğur YAHŞİ
Yrd. Doç. Dr. Cumali TAV

İSTANBUL 2011

ÖNSÖZ

Uzun soluklu çalışmalarımın sonucunda ortaya çıkan tezimin ilk satırlarında benim için çok değerli olan insanları anmak istiyorum.

Tez çalışmam süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, kendisinden genel ve akademik çalışma disiplinini aldığım ve çalışmanın ve üretmenin insana verdiği mutluluğu öğrendiğim, danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Uğur YAHŞİ'ye, Doktora çalışmamın ders aşaması ve tezin hazırlanması süresince ilgilerini esirgemeyen hocalarım, Prof. Dr. Seyfettin FAKIOĞLU, Prof. Dr. Zikri ALTUN, Prof. Dr. Şahin AKTAŞ, Prof. Dr. Necdet ASLAN'a, Doç. Dr. Sinan KESKİN, Yrd. Doç. Dr. Cumali TAV'a ve emeği geçen bölümümüzdeki diğer hocalarıma teşekkürlerimi bildirmek isterim.

Benimle beraber birçok zahmetlere katlanan ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olduğunu bildiren ve özlemi umut bilen biricik sevgim ve eşim Şenay'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan ve desteklerini esirgemeyen aileme, ayrıca dostlarıma.

İlgi ve sevgisiyle her zaman yanımda olan annem Medine RAUF'a teşekkür ederim.

Mayıs, 2011 **Saygın Küzeci**

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ i
İÇİNDEKİLER ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
YENİLİK BEYANI v
SEMBOLLER iv
KISALTMALAR vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
TABLO LİSTESİ ix
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ 1
BÖLÜM II. TEORİLER 3
II.1 Lineer Makromoleküler Yapılar İçin Ortalama Alan Teorileri 5
II.1.1 Flory-Huggins Ortalama Alan Teorisi 5
II.1.2 Serbest Hacim Teorisi ve Hücre Modelleri 8
II.1.3 Lennard-Jones-Devonshire (LJD) ve Prigogine Hücre Modeli (PHM) 15
II.1.4 Simha-Somcynsky Örgü-Boşluk Teorisi 16
II.2 Örgü Küme Teorisi 18
II.2.1 Flory-Huggins Ortlama Alan Teorisine Seri Açılımı 18
II.2.2 Büzülmüş Diyagram Temsilleri 22
II.2.3 İki Bağ Etkileşimi ve Büzülmüş Diyagramları 24
BÖLÜM III. POLİMERLERİN YÜZEY TEORİSİ
III.1 Cahn-Hilliard Teorisi 32
III.2 Yüzey Geriliminin İşgal Edilmiş Siteler Kesri Cinsinden İfadesi 35
III.3 Örgü Küme Teorisi Kullanarak Kimyasal Potansiyel İfadesi 38

BÖLÜM IV. POLİMERLERİN TERMODİNAMİĞİNİN UYGULAMASI PVT ve YÜZEY GERİLİM VERİLERİ

IV.1 PVT Verileri 40

IV.2 Yüzey Gerilim Verileri 41

IV.3 Polimerlerde Basınç-Hacim-Sıcaklık Davranışları 43

IV.3.1 Eşbasınç Hacim-Scaklık İlişkisi 43

IV.3.2 Boşluk Kesri-Sıcaklık ilişkisi 58

IV.4 PolimerlerinYüzey Gerilimlerini Kullanarak Yüzey Entropisi ve Entalpi Çıkarılması 73

IV.5 Polimerlerede Enerji Gradyent Katsayı Parametresi İle Yoğunluk, İşgal Kesri, Boşluk Kesri, Yüzey Gerilim ve Sıcaklık İlişkileri Grafiklerle Gösterilmekte 74

BÖLÜM V. CAHN-HILLIARD TEORİSİ ALTINDA UYGULAMALAR

V.1 Enerji Gradyent Katsayı Parametresinin Hesaplanması 77

V.2 Polimerlerin Yüzey Gerilimi ve Enerji Gradyent Katsayıları 77

V.3 Polimerlerede Enerji Gradyent Katsayı Parametresi İle Yoğunluk, İşgal Kesri, Boşluk Kesri, Yüzey Gerilim ve Sıcaklık İlişkileri 90

V.4 Cahn-Hilliard Teorisi Altında Polimerlerin Yüzey Profilleri 97

V.4.1 Polietilenler 97

V.4.2 Polietilen Glikollar 106

V.4.3 Polipropilin Glikollar 109

V.4.4 Polietilen Glikol Monometil Eter 111

V.4.5 Polidimetil Siloksan 114

V.4.6 Siklohekzan ve Benzin 116

V.4.7 Polietilen Glikol Dimetil Eter (PEGDME1000) 119

V.4.8 Polisitiren 120

V.5 Polimerlerde Pozitron ve Pozitronyum 124

V.5.1 Temel Eşitlikler 126

V.5.2 Pozitronyumun Deneysel Veri Datalarını Kullanarak Teorik Olarak Elde Ettiğimiz Yüzey Yoğunluk Profili İle Karşılaştırılması 129

BÖLÜM VI. TARTIŞMA ve ÖNERİLELER 132

KAYNAKLAR..... 134

EKLER

EK A NEWTON RAPHSON METODU VE PSEUDO INVERSE METODU 138

EK B BAĞ VEKTÖRLERİNE AİT HESAPLAMALAR..... 142

EK C d_B FAKTÖRLERİNİN ELDE EDİLİŞİ..... 147

EK D YAPI BAĞIMLI KATSAYILARIN (γ) BULUNUŞU..... 152

EK E MATEMATICA'DA KOD PROGRAMI..... 157

ÖZET

SIMHA-SOMCYNSKY ve CAHN HILLIARD KURAMLARINI KULLANARAK POLİMERLERİN YÜZEY SERBEST HACİM DERİNLİK PROFİLİNİN ÇIKARILMASI

Polimerlerin ve oligomerlerin yüzey gerilimi ve yüzey yoğunluk profili, polimer karışımlarında, ıslanmada, kaplamada, yapışmada ve köpüklenmede önemli bir faktördür ve ayrıca çoğu proseslerin tanımlanması ve anlaşılmasında kapsamlı bir rol oynar. Yarım yüzyıldan beri Cahn-Hilliard teorisi (CH) polimer yüzeylerin veya homojen olmayan ara yüzeylerin serbest enerji profilini tasvir eder. CH modeli serbest enerji yoğunluğunu iki katkıyla ifade eder: birincisi sistemin homojen bölgesinden gelen sabit serbest enerjidir ve ikincisi serbest enerjiye yoğunluk gradyent katkısıdır. Sondakinde önemli bir sıcaklık bağımlı parametre olan enerji gradyent katsayısı κ ile bağdaştırılır. Yüzey gerilimi bu serbest enerjiyi kullanarak tesis edilebilir ve gradyent enerji katsayısı parametresi yüzey gerilim verilerinden saptanabilir.

Diğer taraftan Simha Somcynky (SS) örgü-boşluk teorisi boşluk kesri cinsinden düşük ve yüksek molekül ağırlıklarının termodinamik özelliklerini tasvir eder. Polimerlerin termodinamik özellikleri, yapısal boşluk kesri gibi bulk özellikleriyle kuvvetli bir şekilde korelasyonu yapılabilir. SS teorisini kullanarak bulkta boşluk kesriyle yüzey geriliminin bir korelasyonu olarak Carri ve Simha tarafından bir inceleme yapılmıştır. SS teorisinin nicelik olarak başarısı, boşluk kesrinin bulktan yüzeye nasıl değiştiğini bulmak için Cahn-Hillard yoğunluk gradyent teorisiyle köprü kurmak için bizi yönlendirmiştir. Bu amaçla Florry-Huggins Ortalama Alan Teorisi (FHMF) ve Örgü Küme Teorisiyle (FHMF'ye daha yüksek mertebelerden katkılarla) tesis edilen SS teorisinin vasıtasıyla kimyasal potansiyel cinsinden yüzey enerji ve yüzey derinlik profili başarılı bir şekilde türetilmiştir.

Çeşitli moleküler ağırlıklarda PE, PEG, PPG, PEGMME, PDMS, PEGDME, PS, CCl4, Benzen ve Siklohekzan numuneleri kullanılmıştır. SS teorisi kullanılarak

313-473 K sıcaklık aralığında ve 150 MPa basınca kadar termodinamik özellikleri özellikler boşluk kesri incelenmiştir.

Boşluk kesri (işgal edilmiş sitelerin fraksiyonu) kullanılarak, yüzey gerilimi verileriyle enerji gradyent katsayısı parametreleri çıkarılmıştır. Enerji gradyent parametresinin molekül ağırlığı, yoğunluk, sıcaklık ve boşluk kesriyle korelasyonu kurulmuştur. Son olarak bulktan vakuma kadar her bir polimer için değişik sıcaklıklarda işgal edilmiş sitelerin kesrinin profili çıkarılmıştır.

Mayıs, 2011 **Saygın KÜZECİ**

ABSTRACT

ON THE EXTRACTION OF FREE VOLUME DEPTH PROFILE OF POLYMER SURFACE USING SIMHA-SOMCYNSKY AND CAHN HILLIARD THEORY

Surface tension and its density profile of polymers and oligomers play an important role in polymer blending, wetting, coating, adhesion, foaming and a comprehensive role in the description and understanding of many processes. Since half a century, Cahn-Hilliard (CH) describes the free energy profile of polymer surfaces or interphases as a inhomogeneous mixture. CH considers the free energy density to be two folds: the first is the constant free energy density for a homogeneous region of the system and the second is the density gradient contribution to the free energy. The latter is associated with an important temperature dependent parameter as the gradient energy coefficient, κ. Surface tension can be established by using this free energy, and the gradient energy coefficient parameter can be determined from the surface tension data.

On the other hand, the lattice-hole Simha Somcynky (SS) theory describes the thermodynamic properties of both low and high molecular weights in terms of hole fraction. The surface thermodynamics properties of polymers are strongly correlated with the bulk properties such as inherently hole fraction. A treatise has been made by Carri and Simha as a correlation of surface tension with the hole fraction in the bulk by means of the SS theory. The quantitative success of the SS theory encouraged us to employ in conjunction with the Cahn-Hillard density gradient theory to inspect how the hole fraction changes from the bulk to surface. In this purpose, we have successfully derived the surface energy and the surface depth profile in terms of chemical potential by means of the SS with the Flory-Huggins Mean Field Theory (FHMF) and the Lattice Cluster Theory (higher order contribution to the FHMF).

We have employed some sorted molecular weights of PE, PEG, PPG, PEGMME, PDMS, PEGDME, PS, CCl_4, Benzene and Cyclohexane. We examined

them using the SS theory to calculate their thermodynamics properties especially the hole fraction in the range of 313- 473 K temperature up to about 150 MPa pressure.

Using the hole (or occupied site) fraction, we have extracted the surface tension and the gradient energy coefficient parameters by means of surface tension data. We correlated the scaled energy gradient parameters with molecular weights, density, temperature, and hole fraction. In the end we draw the occupied site fraction profile on the surface for each polymer from bulk to vacuum for different temperature.

May 2011 **Saygın KÜZECİ**

YENİLİK BEYANI

SIMHA-SOMCYNSKY ve CAHN HILLIARD KURAMLARINI KULLANARAK POLİMERLERİN YÜZEY SERBEST HACİM DERİNLİK PROFİLİNİN ÇIKARILMASI

Bu tez çalışmasında ilk olarak Simha-Somcynsky (SS) örgü boşluk teorisinin kavramlarını yüzey profilini ve yüzey gerilimini veren Cahn-Hilliard (CH) teorisinde adaptasyonu sağlayarak düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin yüzey karakteristik parametreleri bulunarak yüzey derinlik profili veya işgal edilmiş sitelerin profili çıkartılmıştır. Çalışmamızda polimerin lineer yapısı gözönüne alınarak, polimerler için geliştirilen örgü teorilerinden Flory-Huggins ortalama alan (FHMF) teorisi temel alınmıştır. Bu model polimer mimarisinden bağımsızdır. FHMF'den elde edilen entropi ifadesindeki, segmentlerin yerleşebileceği mümkün hallerin sayısı olan kombinatoriyel faktör tanımı yapılarak kimyasal potansiyel enerji elde edilmiş ve daha sonra CH yüzey teorisinde kullanarak homojen olmayan polimer sistemlerinde enerji gradyent katsayı parametresinin değişik sıcaklıklarda alabileceği değerleri derinlik profili tanımında uygulayarak arayüzey derinlik profilleri ve yüzey gerilimleri ilk olarak bu tez çalışmamızda elde edilmiştir.

Öngördüğümüz diğer bir uygulama ise, Freed ve arkadaşları tarafından geliştirilen Örgü Küme Teorisindeki (LCT) polimer mimarisine ve örgü yapısına bağımlı kombinatoriyel faktörün açılımının hem SS teorisindeki hem de yüzey kimyasal potansiyelindeki katkısı ifade edilmiş olmasıdır. Bu iki SS (polimer mimarisinden bağımsız) ve LCT (polimer mimarisine bağımlı) teorilerini beraber kullanarak entropik katkılarıda içeren geliştirdiğimiz kombinatoryel faktör'den kimyasal potansiyel enerjiyi elde ederek yüzey teorisinde (CH) uygulayıp, enerji gradyent katsayı parametre değerlerini elde edip, derinlik profil grafikleri yine ilk olarak bu metotla geliştirilip yüzeydeki işgal edilmiş sitelerin profilleri gösterilmiştir.

Mayıs 2011 **Prof. Dr. UĞUR YAHŞİ** **Saygın KÜZECİ**

SEMBOLLER

$\boldsymbol{B}$: Polimer iskeletindeki bağ sayısı

$\boldsymbol{c}$: Serbestlik derecesi

$\boldsymbol{C}$: Karbon atomu

$\boldsymbol{D_B}$: *B*-tane bağ vektörüne ait diyagramlar

$\boldsymbol{F_{conf}}$: Konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu

$\boldsymbol{F}$: Normal haldeki segmentin bölüşüm fonksiyonu

$\boldsymbol{g}$: Kombinatöriyel faktörü

$\boldsymbol{h}$: Boşluk kesri

K : Sıcaklık birimi (Kelvin)

$\boldsymbol{m_i}$: *i*'inci molekülün segmentel kütlesi (*kg*)

$\boldsymbol{m_0}$: Segment kütlesi (*kg*)

$\boldsymbol{N}$: Molekül Sayısı

$\boldsymbol{N_A}$: Avagadro Sayısı (6.02×10^{23} mol^{-1})

$\boldsymbol{N_b}$: Örgüdeki boşlukların sayısı

$\boldsymbol{N_i}$: *i*'inci bileşen molekülünün sayısı

$\boldsymbol{N_l}$: Örgü bölgesi (site) sayısı

$\boldsymbol{P}$: Basınç (*Pa*)

$\tilde{\boldsymbol{P}},\tilde{\boldsymbol{V}},\tilde{\boldsymbol{T}}$: İndirgenmiş basınç hacim ve sıcaklık

$\boldsymbol{P}^*,\boldsymbol{V}^*,\ \boldsymbol{T}^*,\ \boldsymbol{\varepsilon}^*$: Karakteristik parametreler(*Pa*, m^3, *K, k.K*)

μ :Kimyasal potansiyel

μ_s :Yüzey kimyasal potansiyel

μ_b :Bulk kimyasal potansiyel

κ :Enerji gradyent katsayısı

y_s :Yüzey örgü bölgesi işgal edilmiş hacim kesri

y_b :Bulk örgü bölgesi işgal edilmiş hacim kesri

$\boldsymbol{Q}$: Hacim bağımlı bölüşüm fonksiyonu

$\mathbf{q}$:Segmentlerarası bağ vektörü

$\boldsymbol{q_z}$: *s*-mer'in en yakın komşu moleküllerle oluşturduğu bağ vektörü

$\boldsymbol{r}$: Molekülün hücre merkezinden uzaklığı (*m*)

$\vec{\boldsymbol{r}}$: Konum vektörü

$\boldsymbol{R}$: İdeal gaz sabiti $(8.314\ J/mol.K)$

$\boldsymbol{s}$: Bir molekülün segment sayısı

$\boldsymbol{s_i}$: *i*'inci molekül için segment sayısı

$\boldsymbol{S}$: Entropi (*J/K*)

$\boldsymbol{S_{conf}}$: Konfigürasyonel Entropi (*J/K*)

$\boldsymbol{T}$: Sıcaklık (*K*)

$\boldsymbol{U}$: Potansiyel Enerji (*J*)

$\boldsymbol{V^0}$: Molekül hacmi (m^3/kg)

$\boldsymbol{V}$: Toplam hacim

$\boldsymbol{\upsilon}$: Molar segment hacmi (m^3/mol)

$\boldsymbol{\upsilon_f}$: Serbest Hacim (m^3/mol)

υ^0 : $r=\sigma$ için moleküler hacim (m^3/mol)

$\boldsymbol{y}$: Hacim kesri (işgal edilmiş örgü bölgesi)

$\boldsymbol{w}$: Mümkün hallerin sayısı

$\boldsymbol{Z}$: Bölüşüm fonksiyonu

$\boldsymbol{Z_{conf}}$: Konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu

$\boldsymbol{z}$: Koordinasyon Sayısı

$\boldsymbol{\beta}$: $1/kT$ $(1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J})^{-1}$

$\boldsymbol{\gamma_D}$: s segment sayısına sahip tüm polimer içinden ve verilen yapıdaki D_B diyagramı ile ilişkili segmentleri seçme sayısı

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Molekül çiftleri arasındaki etkileşme enerjisi (*k.K*)

$\boldsymbol{\sigma}$: Segment yarıçapı (*m*)

$\boldsymbol{\psi}$: Hücresinin merkezinde bir molekülün bölüşüm fonksiyonu

$\boldsymbol{\omega(r)}$: Komşu parçacıklar arası etkileşimin ortalama enerjisi (*J*)

$\delta_{r_i,r_j}=\delta_{i,j}$: Dirac-delta

KISALTMALAR

FHMF: Flory-Huggins Ortalama Alan Teorisi

MW : Moleküler Ağırlık

LCT : Örgü Küme Teorisi

NRM : Newton Raphson Metodu

PIMT : Kare Olmayan (Pseudo) Ters Matris Tekniği

PE : (Polietilen) Polyethylene

PPG : Polipropil Glikol (Polypropylene Glycol)

PS : Polistiren (Polysytrene)

PEG : Polietilen Glikol (Polyethylene Glycol)

PDMS: Polidimetil Siloksan (Polydimethyl siloxane)

PEGMME: Polietilen Glikol Monometil Eter (Polyethylene glycol monomethyl ether)

PEGDME: Polietilen Glikol Dimetil Eter (Polyethylene glycol dimethyl ether)

SS : Simha-Somcynsky

C_6H_6 : Benzen

C_6H_{12} : Siklohekzan (Cyclohexane)

CCl_4 : Karbon Dört Klörür(Carbon tetrachloride)

PMMA: Polimetil Metakralit (Polymethyl Methacrylate)

SAN : Stirin Akrilonitril (Styrene-co-Acrylonitrile)

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil II.1 Ortalama alan yaklaşımına göre moleküllerin örgüye yerleşimi…..…..6

Şekil II.2 Lennard-Jones potansiyeli…….……..9

Şekil II.3 $(a-\sigma)$ Yarıçaplı Polihedran Hücre……..……11

Şekil II.4 Örgü üzerinde moleküller ve boşluklar……..……14

Şekil II.5 Bir dimerin örgüye yerleşimi…..…….……..…..19

Şekil II.6 Büzülmüş diyagramların oluşumu…..…….23

Şekil II.7 İki dimer etkileşiminde oluşan kuyruklu diyagramlar.....24

Şekil II.8 İki dimer etkileşiminde oluşan kuyruklu diyagramlar……25

Şekil II.9 İki dimer etkileşimi (a) I toplamına ait diyagram $R_{2,2}$, (b) II ve III toplamlarına ait diyagram, $R_{2,3}$.....26

Şekil II.10 İki dimer etkileşiminde bütün segmentlerin aynı örgüyü işgal etmelerine ait büzülmüş diyagram, $R_{2,3}$……....27

Şekil IV.1 PE156 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği…….44

Şekil IV.2 PE1100 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……...45

Şekil IV.3 PE2100 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……...46

Şekil IV.4 PEGDME1000 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği **……..**47

Şekil IV.5 CCl_4 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……48

Şekil IV.6 C_6H_{12} özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……..49

Şekil IV.7 C_6H_6 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……50

Şekil IV.8 PPG400 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……...51

Şekil IV.9 PPG2000 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği…….52

Şekil IV.10 PEG302 PPG2000 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği…..53

Şekil IV.11 PEG18500 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……..54

Şekil IV.12 PEGMME750 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği…….55

Şekil IV.13 PDMS770 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği……...56

Şekil IV.14 PDMS2600 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği…….57

Şekil IV15 PS910 özgül hacim – sıcaklık değişim izobarik grafiği…….58

Şekil IV.16 PE156 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……..59

Şekil IV.17 PE1100 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……60

Şekil IV.18 PE2100 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……61
Şekil IV.19 C_6H_{12} boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……62
Şekil IV.20 C_6H_6 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……63
Şekil IV.21 CCl_4 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……64
Şekil IV.22 PEGDME1000 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……65
Şekil IV.23 PDMS770 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……66
Şekil IV.24 PDMS2600 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……..67
Şekil IV.25 PEG302 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……68
Şekil IV.26 PEG18500 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……69
Şekil IV.27 PEGMME750 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……..70
Şekil IV.28 PPG400 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……71
Şekil IV.29 PPG2000 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……..72
Şekil IV.30 PS910 boşluk kesrinin sıcaklıkdeğişim grafiği……..73
Şekil IV.31 Entropi ile işgal edilen siteler kesrinin ilişkisi……74
Şekil V.1 Indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi sıcaklık ilişkisi……...90
Şekil V.2 Indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi ve yüzey gerili ilişkisi91
Şekil V.3 Indirgenmiş Enerji gradyent katsayı parametresi yoğunluk ilişkisi……92
Şekil V.4 Indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi *y* ilişkisi……..93
Şekil V.5 Indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametre boşluk kesrinin tersiyle.93
Şekil V.6 Indirgenmiş Enerji gradyent katsayı parametre sıcaklık tersiyle ilişkisi94
Şekil V.7 Yüzey gerilim ile sıcaklık ilişkisi……...94
Şekil V.8 Boşluk kesri ile sıcaklık ilişkisi……..95
Şekil V.9 Yüzey gerilim ile boşluk kesrinin tersiyle ilişkisi……..95
Şekil V.10 Yüzey gerilim ile boşluk kesrinin ilişkisi……...96
Şekil V.11 PE156 arayüzey yoğunluk profili……...97
Şekil V.12 PE226 arayüzey yoğunluk profili……...98
Şekil V.13 PE340 arayüzey yoğunluk profili……...98
Şekil V.14 PE1100 arayüzey yoğunluk profili……99
Şekil V.15 PEG2100 arayüzey yoğunluk profili……..99
Şekil V.16 PElerin arayüzey kalınlğı ve molekül ağırlığının değişim grafiği……102
Şekil V.17 Polietilenlerin karakteristik yüzey gerilim molekül ağırlığı ile ilişkisi102
Şekil V.18 Polietilenlerin karakteristik enerji katsayı molekül ağırlığı ile ilişkisi.103
Şekil V.19 Polietilenlerin indirgenmiş yüzey gerilimi molekül ağırlığı ile ilişkisi104
Şekil V.20 Polietilenlerin indirgenmiş enerji katsayı molekül ağırlığı ile ilişkisi..104

Şekil V.21 Polietilenlerin indirgenmiş yüzey gerilim ile molekül ağırlığı *2/3* kuvveti ilişkisi……..105
Şekil V.22 Polietilenlerin indirgenmiş enerji katsayı ile molekül ağırlığı *2/3* kuvveti ilişkisi……..…….105
Şekil V.23 PEG302 arayüzey yoğunluk profili……..106
Şekil V.24 PEG692 arayüzey yoğunluk profili……..107
Şekil V.25 PEG18500 arayüzey yoğunluk profili……..107
Şekil V.26 PEGlerin arayüzey kalınlğı ve molekül ağırlığının değişim grafiği….108
Şekil V.27 PPG400 arayüzey yoğunluk profili……..109
Şekil V.28 PPG1025 arayüzey yoğunluk profili……109
Şekil V.29 PPG2000 arayüzey yoğunluk profili……110
Şekil V.30 PPGlerin arayüzey kalınlğı ve molekül ağırlığının değişim grafiği….111
Şekil V.31 PEGMME302 arayüzey yoğunluk profili……112
Şekil V.32 PEGMME750 arayüzey yoğunluk profili……112
Şekil V.33 PEGMMElerin arayüzey kalınlğı ve molekül ağırlığının değişimi…..113
Şekil V.34 PDMS770 arayüzey yoğunluk profili……..114
Şekil V.35 PDMS2600 arayüzey yoğunluk profili……115
Şekil V.36 PDMSlerin arayüzey kalınlğı ve molekül ağırlığının değişimi……116
Şekil V.37 C_6H_6 arayüzey yoğunluk profili……...117
Şekil V.38 C_6H_{12} arayüzey yoğunluk profili……..118
Şekil V.39 CCl_4 arayüzey yoğunluk profili……...119
Şekil V.40 PEGDME1000 arayüzey yoğunluk profili……...120
Şekil V.41 PS910 arayüzey yoğunluk profili……121
ŞekilV.42 Serbest hacimde (boşlukta) pozitronyumun (*Ps*) konaklaması……124
ŞekilV.43 Bir yapıda pozitronyumun kapkaç (pick-off) ve doğrudan yokolması.124
ŞekilV.44 Serbest hacim boşluk çapı R ve elektron tabakası ΔR 'nın Ps dalga fonksiyonu……..126

ŞekilV.45 PMMA75kg için ve 293K sıcaklıkta deneysel pozitron verileri ile teorik yoğunluk profillerinin karşılaştırılması……...128
ŞekilV.46 PS190 kg için ve 293K sıcaklıkta deneysel pozitron verileri ile teorik yoğunluk profillerinin karşılaştırılması……..129
ŞekilV.47 SAN170 kg için ve 293K sıcaklıkta deneysel pozitron verileri ile teorik yoğunluk profillerinin karşılaştırılması……..130

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo IV.1 SS Torisinden Edilen Polimerlerin Karakteristik Parametreleri…….43
Tablo IV.2 PE156 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……..60
Tablo IV.3 PE1100 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……61
Tablo IV.4 PE2100 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……62
Tablo IV.5 C_6H_{12} için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……...62
Tablo IV.6 C_6H_6 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……63
Tablo IV.7 CCl_4 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar…….64
Tablo IV.8 PEGDME1000 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar….65
Tablo IV.9 PDMS770 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……66
Tablo IV.10 PDMS2600 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……..67
Tablo IV.11 PEG302 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……...68
Tablo IV.12 PEG18500 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……...69
Tablo IV.13 PEGMME750 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar….70
Tablo IV.14 PPG400 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……...71
Tablo IV.15 PPG2000 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar…….72
Tablo IV.16 PS910 için (0.1-150) Mpa Lineer İlişkisine Ait Katsayılar……..73
Tablo IV.17 Polimerlerin Yüzey Gerilimi ve Yüzey Entropisi……75
Tablo IV.18 Polimerlerin Yüzey Gerilimi ve Yüzey Entalpisi…….76
TabloV.1 PE156 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……..78
TabloV.2 PE226 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……..78
TabloV.3 PE340 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……..78
TabloV.4 PE1100 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……79
TabloV.5 PE2100 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……79
TabloV.6 PEG302 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……...80
TabloV.7 PEG692 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……...81
TabloV.8 PEG18500 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı…...81
TabloV.9 PPG400 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……...82
TabloV.10 PPG1025 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……82
TabloV.11 PPG2000 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……82

TabloV.12 PEGMME302 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı.83
TabloV.13 PEGMME750 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı.83
TabloV.14 PDMS770 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı…...84
TabloV.15 PDMS2600 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı….85
TabloV.16 PEGDME1000 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı86
TabloV.17 C_6H_6 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……....86
TabloV.18 C_6H_{12} İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……...87
TabloV.19 CCl_4 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı……....88
TabloV.20 PS910 İndirgenmiş yüzey gerilimi ve enerji gradyent katsayısı…….88
TabloV.21 Cahn-Hilliard Teorisinden edilen polimerlerin karakteristk yüzey gerilimi ve karakteristik enerji gradyent katsayısı……..89

BÖLÜM I.

GİRİŞ ve AMAÇ

Yüzey fiziği birçok tekniksel işlemlerde ve sanayi dünyasında geniş yer tutmaktadır. Polimer ve Oligomer malzemelerin yüzey yoğunluğu ve yüzey geriliminin farklı polimerlerde farklı değerlere sahip olması, bu gibi farklılıkları irdelemek üzere polimerler üzerinde fiziksel çalışmalar kaçınılmaz kılmaktadır. Örneğin polimer malzemelerle ıslanma, kaplama, yapışma ve köpükleme işlemleri sanayi sektöründe geniş ve önemli bir rol oynamaktadır. Polimerlerin yüzey fiziği çalışmalarıyla önde gelen Cahn-Hilliard(CH) homojen olmayan polimer sistemlerin toplam serbest enerjileri veya Helmholtz serbest enerjisini saptamış ve homojen olmayan polimer sistemlerin Helmholtz serbest enerjisini iki katkı ile ifade etmiştir. Birincisi sistemin homojen kısmındaki serbest enerji yoğunluğu ve ikinci katkı ise serbest enerji gradyentinden gelmektedir. Burada sistemin gradyent enerji katsayısının sistemin yüzey enerjisine bağlı olduğunu tanımlamıştır [1]. Bu alandaki çalışmalardan örgü sıvı teorisi (ÖST) [2] ve Cahn-Hilliard teorisi ile birlikte farklı molekül ağırlıkları için polimerlerin yüzey gerilimini ölçmüşlerdir. Poser-Sanchez, geniş sıcaklık aralığında polimerlerin yüzey gerilimini ve yüzey yoğunluk profilini elde etmişlerdir [3]. Dee-Sauer ve Miqueu, CH yoğunluk gradyent teorisini kullanarak geniş sıcaklık aralıklarında ve farklı molekül ağırlıklı polimerler için yüzey gerilimi, lineer ve dallanmış alkanlar için ise gradyent enerji katsayısı κ ve yüzey yoğunluk profilini elde etmişlerdir [4]. Polimer yapı yüzey termodinamik özellikleri bulk özellikleri ile ilişkilendirilebilir. Bulk özelliklerin boşluk fraksiyon bağımlılığıda yüzey gerilimi ve yüzey yoğunluk profili veya bulktaki serbest hacim ile ilişkilidir. Carri-Simha[5] tarafından bulkın boşluk kesri ile yüzey gerilim ve yüzey yoğunluk profili ilişkisi incelenmiştir.

Bu tezdeki amacımız ise polimer sistemlerde yoğunluk profilinin bulktan yüzeye doğru azalarak, sistemin serbest enerjisini Simha-Somcynsky[6] teorisine dayanarak, işgal edilmiş sitelerin kesri y (veya boşluk kesri h) cinsinden yazıp homojen olmayan sistemlerin toplam Helmholtz serbest enerjisini tanımlayan Cahn-Hilliard teorisiyle ilişkilendirip, polimer malzemelerde yüzey gerilimi ve yüzey yoğunluk profilini çıkartmak ve gradyent enerji katsayısını hesaplamak ve yüzey enerjisi ile ilişkilendirmektir.

BÖLÜM II

TEORİLER

Günümüzde hayatımızın hemen hemen her alanında kullandığımız polimerler, monomer ya da tekrar eden yapısal birimlerden oluşan büyük moleküler kütlelere sahip moleküllerin oluşturduğu maddelerdir. Polimer, eski Yunanca'daki çok anlamına gelen "polu" ile parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden oluşmaktadır. Büyük bir sınıflandırmaya sahip doğal ya da sentetik olarak elde edilebilen polimer olarak akla en çok plastikler gelse de, değişik özellikleri ve kullanım amaçlarına farklı türleri vardır. Bazı ağaç kabuklarının reçineleri, zehirli bazı böceklerin kanatlarından elde edilen maddeler ile selüloz doğal polimerler olarak bilinir. Günümüzde sentetik polimer olarak üretilen naylon, plastik ve bir çok çeşitleri vardır.[7]

Monomer yapıların kovalent bağ yaparak oluşturduğu polimerler canlılarda organik polimerler olarak yaşam süresince önemli rol oynamakla birlikte inorganik polimerler teknolojik alanda önemli yer edinmektedir. Bunlardan bazı önemli olanları PE (Polietilen), PVC (Poli Vinil Klorür) ve PU (Poli Üretan) gibi termoplastik sınıfına giren polimerlerdir. Polimerlerin XIX. yüzyıldan beri doğal olarak giyim, dekorasyon, ambalaj, barınak, araç malzemesi olarak polimer kullanmışlardı.

Polimer bilimi dünyanın önde gelen sanayi laboratuarlarında inceleme amacıyla ve yeni polimerleri elde edebilmek için çeşitli plastikler, kauçuklar, yapıştırıcılar, ince tel(fiber) ve kaplama olarak laboratuvarlarda oluşturularak geliştirilmiştir. Örneğin bugün kullandığımız PVC ve PU gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretmiştir. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuyunu kükürt ile

kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etmiştir. 1868 de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimer elde etmiştir. 1900'lü yıllarda İtalya'da Direkt Kaplama işlemiyle mezure üretilmiştir. Takip eden yıllarda 1. dünya savaşı esnasında Almanlar ilk U-Boat modelini ürettiler. 1920-1930 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. İşte bu tarihten sonra polimer kimyası dünyada bir devrim yarattı. 1960'lı yıllarında kumaş ve plastik özelliklerini aynı anda içeren bir yapıdan bahsedilmeye başlandı [8]' Polimer bilimi birden fazla bilim dalıyla ilişkili olmakla beraber aslında fizik ve kimya bilimlerine daha yakındır. Kimya bilimi, polimerizasyon ve sentezlenmesi ile uğraşırken, Fizik ise polimerin yapısı, fiziksel ve mekaniksel davranışı ve termodinamiği ile ilgilenmektedir.

Polimer bilimine öncülük eden ilk en önemli çalışma Fransız kimyacı, botanikçi ve ilaç araştırmacısı Henri Braconnot tarafından selüloz bileşikleri türetme sırasındaki öncü çalışmalarıdır. Braconnot, konsantre nitrik asitin ağaç ve pamuk üzerinde reaksiyona girmesiyle, ilk anda kolloidal daha sonra camsı bir vernik görünümüne dönüşen yanmaz ürün olan xyloidine'ı elde etmiştir. Bu ürün bir kimyacının ürettiği ilk plastik malzeme, polimerdir. Daha sonra modern kimyanın kurucuları arasında gösterilen İsveçli kimyacı Friherre Jöns Jakob Berzeliusü, bugünkü modern tanımından farklı olsa da polimer tanımını ilk ortaya atan kişidir. Berzeliusü'a göre polimer, aynı elementlerden oluşan en küçük moleküler ağırlığa sahip bir molekülün en büyük molekül ağırlığına sahip şekliydi. Örnek olarak glukoz ($C_6H_{12}O_6$) formaldehid'in (CH_2O) bir polimeriydi. 19. yy.'ın sonlarında kükürtle sertleştirme (Vulkanizasyon) yönteminin geliştirilmesiyle doğal polimer plastiğin sertliği iyileştirilmiştir. Bu ilk önemli yarı-sentetik polimerdir. Tümüyle sentetik olan ilk polimer 1909'da elde edilen Bakalittir [9].

Polimerlerin sentezlenmesinde ve karakterizasyonunda önemli ilerlemeler elde edilse de 1920'ye kadar polimerin moleküler yapısı tam anlaşılamamıştır. O dönemde moleküler ağırlığına dikkat edilmeyen polimerlerin, bilinmeyen bir kuvvetle ve düzenli olarak bir arada tutulan mikro parçacıkların oluşturduğu kolloid (jel) yapıda olduğu düşünülmüştür. Bu tasvir kimyacı Thomas Graham tarafından 1861'de selüloz ve nişasta gibi maddelerin moleküler yapısını açıklamak için,

kolloidlerin bilinmeyen kuvvetlerle birarada durduklarını postula ettiği bağlı teori ile benzerdir [10].

Polimerler ile ilgili ilk önemli çalışma 1922'de Alman Kimyacı Hermann Staudinger'in ortaya attığı makromoleküler hipotezidir. Hipoteze göre polimerler, monomer birim yapıların kovalent bağla bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerdir ve bu büyük moleküllerin kolloidal özellikleri molekül ebatlarıyla ilişkilidir. 1929 yılından itibaren Carother, yapıları iyi tanımlanmış değişik polimerler sentezlemiştir ve polimer çağı başlamıştır.[9-10]

1930-1960 yılları arasında polimer bilimi hızla gelişmiştir. Bu zaman diliminde polimer sentezleme araçları geliştirilerek yeni polimerler sentezlenmiştir. Polimer fiziği ile ilgili çalışmalar ortaya çıkarak önemli teoriler geliştirilmiştir. Bu teoriler, Kuhn'un [11] makromolekül ebatı üzerine çalışmaları, Flory-Huggins'in [12-14] termodinamik çalışmaları, Flory-Stockmayer'in [15-16] jelasyon üzerine çalışmaları, Kuhn-James-Guth'un lastik elastisite çalışmalarıdır. 1960-1980 yılları arasında ise, Edwards'ın [17] polimer zincirler üzerine çalışmaları, Simha-Somycynsky'nin lineer polimer yapıların istatistiki termodinamiği çalışmaları, Cloizeaux—Gennes'in [18] seyreltik sıvılar üzerine çalışmalarıdır.

II.1. LİNEER MAKROMOLEKÜLER YAPILAR İÇİN ORTALAMA ALAN TEORİLERİ

II.1.1 Flory-Huggins Ortalama Alan Teorisi

Polimerler için geliştirilen örgü teorileri, standart bir ortalama alan teorisi olan Flory-Huggins (FHMF) [12-14] teorisini temel almıştır. Yeni örgü teorilerinde, polimerin mimarisinden bağımsız olan FHMF teorisini matematiksel olarak iyileştirmek için çaba gösterilmiştir.

FHMF teorisinde polimerin boşluklardan, *s*-segmenti olan *N* -tane polimer molekülünden ve bunların işgal ettiği örgü bölgelerinden oluştuğu düşünülmüştür. *N*-tane polimer sisteminin toplam hacmi,

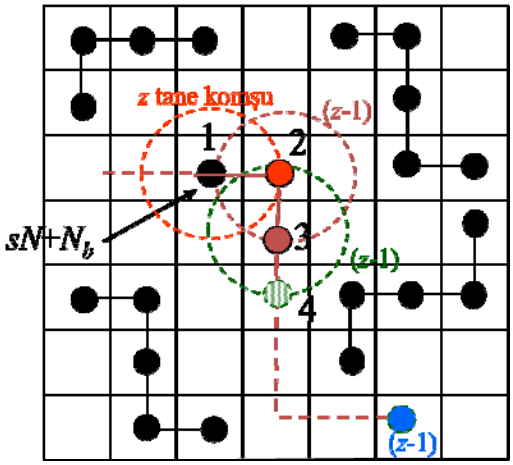
$$V = \left(N_b + sN\right)V^0 \tag{2.1}$$

ile ifade edilir. N_b boşluk sayısı ve her biri *s* segmentli *N* molekülden oluşmuş bir sistemin toplam örgü noktası sayısı $N_{ö} = N_b + sN$ ile verilecektir. *N*-tane molekülün örgü bölgelerine kaç türlü yerleşebileceğinin sayımı olan entropi terimi elde

edilebilir. Bunun için i kadar molekülün yerleştiği $N_ö$ tane örgü bölgesine (i+1)'nci molekülün (N_{i+1} ile etiketlenen) yerleştirilmesi temel problemi oluşturacaktır. Bu yerleşimin sayımı, işgal edilmiş örgü bölge kesri y_i cinsinden ifade edilecektir.

$$y_i = \frac{sN_i}{N_b + sN_i} \tag{2.2}$$

N_{i+1}'nci molekülün örgüye yerleşiminin istatistiği entropinin belirlenmesinde ana problemi oluşturur.



Şekil II.1 Ortalama alan yaklaşımına göre moleküllerin örgüye yerleşimi

Bu molekülün örgüye yerleşimi sınırlamalar da göz önüne alınarak şu şekilde tasvir edilebilir; N_{i+1}'nci molekülün ilk segmenti örgüde boş kalan $(1-y_i)(N_b+sN)$ tane bölgeye yerleşebilir. Molekülün ikinci segmenti, ilk segmentin z-tane en yakın komşu bölgesine yerleştirilebilir. İlk segmentin yerleşim sayısına bağlı olarak $(1-y_i)(N_b+sN)z$ tane bölgeye yerleşebilir. Üçüncü segment ise $(1-y_i)(N_b+sN)(z-1)$-tane komşu örgü bölgesine yerleştirilebilir.

Ortalama alan yaklaşımına göre dördüncü ve sonraki segmentlerin yerleşebileceği bölge sayısı üçüncü ile aynı kabul edilir. (Polimer tümüyle esnek alınmıştır, aksi takdirde rijit cisimler için z-1=1 olur) Burada y_i konumdan bağımsızdır, çünkü segmentlerin yoğun ve düzgün olduğu kabul edilmiştir. Teorideki önemli ikinci kabul de tüm segmentlerin örgüye yerleşiminin eşit ihtimalle olmasıdır. (segmentler arası büyük çekici kuvvetler bulunmamaktadır) Sonuç olarak N_{i+1}'nci molekülün örgüye yerleşme yollarının sayısı V_{i+1} ;

$$V_{i+1} = \frac{1}{2}(1-y_i)^s \left(N_b + sN\right) z\left(z-1\right)^{s-2} \tag{2.3}$$

elde edilir ve uçtaki moleküllerin ayırtedilemez olmasından ötürü $\frac{1}{2}$ faktörü ilave edilir. Böylece molekülün ilk segmentinin birinci bölgeye, ikinci segmentin ikinci bölgeye ve son segmentin *s*'nci bölgeye yerleştiği özdeş durumların sayısı bulunmuştur. *s*-segmentli *i.* molekül için elde edilen örgüye yerleşim ihtimalinin, *s*-segmentli *N*-moleküle genelleştirilmesi için denkleminin 0'dan (*N-1*)'e kadar çarpımı alınırsa,

$$w = \frac{1}{N!}\prod_{0}^{N-1} V_{i+1} \tag{2.4}$$

yazılır ve burada moleküllerin ayırt edilemezliğinden ötürü $N!^{-1}$ faktörü gelmiştir. (2.3) denklemi (2.4) denkleminde yerine yazılır ve logaritması alınırsa

$$\ln w = -\ln(N!) + N\ln\frac{1}{2}\left(N_b + sN\right) z\left(z-1\right)^{s-2} + s\sum_{i=0}^{N-1}\ln\left(1-y_i\right) \tag{2.5}$$

bulunur. Gerçek çözeltilerde varsayılan molekül sayısı *N*, avagadro sayısına yakın olduğundan (*N* çok büyük olduğundan) toplam ifadesi integrasyona dönüşür ve $\ln\frac{1}{2}$ terimleri de ihmal edilebilir. (2.5)'deki son terim o zaman

$$\sum_{i=0}^{N\text{-}1}\ln\left(1\text{-}y_i\right) = \int_{0}^{N}\ln\left(1\text{-}\frac{sN}{N_b+sN}\right)dN = \text{-}\frac{N_b}{s}\ln\frac{N_b}{N_b+sN}\text{-}\frac{N}{s} \tag{2.6}$$

(2.5)'deki ilk terim $\ln N!$ ifadesi Stirling bağıntısına göre

$$\ln N! = N\ln N - N \tag{2.7}$$

yazılır. (2.6)-(2.7) denklemleri (2.5)'de yerine yazılırsa entropi ifadesi

$$\begin{aligned}\Delta S_{karışım} &= \overline{S}_1 - S_1^{\,0} = k\ln w \\ &= kN\ln\left(\frac{N_b+sN}{sN}\right) + kN_b\ln\left(\frac{N_b+sN}{N_b}\right) \\ &= k\ln\left[\left(\frac{N_b+sN}{sN}\right)^N\left(\frac{N_b+sN}{N_b}\right)^{N_b}\right]\end{aligned} \tag{2.8}$$

şeklinde elde edilir. FHMF'den elde edilen entropi ifadesindeki segmentlerin yerleşebileceği mümkün hallerin sayısı (*w*), SS teorisinde kombinatoriyel faktörü (*g*) olarak kullanılacaktır. SS teorisinde tanımlı *y* hacim kesri

$$y = \frac{sN}{N_b + sN} \tag{2.9}$$

ile kuplaj edecek olursak Kombinatoriyel faktörü

$$g\left(N, y\right) = y^{-N}\left(1-y\right)^{-sN\left(\frac{1-y}{y}\right)} \tag{2.10}$$

şeklinde ifade edilecektir. Kombinatoriyel faktörü, segmentlerin boşluklarla birlikte örgüye kaç farklı şekilde yerleşebileceğinin sayısıdır.

II.1.2 Serbest Hacim Teorisi ve Hücre Modelleri

Klasik bir yaklaşım olarak moleküller arası etkileşime ait potansiyel enerji U, konumdan kaynaklanan, i ve j molekülleri arasındaki uzaklığa bağlı, $\varepsilon(r_{ij})$ enerjilerinin toplamı şeklinde ifade edilebilir.

$$U = \sum_{i<j} \varepsilon\left(r_{ij}\right) \tag{2.11}$$

Moleküller arası kuvvetlerden doğan potansiyel enerji, birimsiz karakteristik nicelikler r^* ve ε^* cinsinden temsil edilebilir.

$$\varepsilon\left(r\right) = \varepsilon^* \phi\left(\frac{r}{r^*}\right) \tag{2.12}$$

Etkileşim enerjisinde evrensel fonksiyon olarak 6-12 kanunu ile ifade edilen Lennard-Jones potansiyeli kullanılabilir.

$$\phi\left(\frac{r}{r^*}\right) = -2\left(\frac{r^*}{r}\right)^6 + \left(\frac{r^*}{r}\right)^{12} \tag{2.13}$$

burada r^* ve ε^* indirgenmiş nicelikler, konumdan kaynaklanan etkileşim enerjisi $\varepsilon\left(r\right)$'nin minimum olduğu koordinatları temsil eder. (2.13)'in sıfır olduğu konuma σ dersek o halde $r^* = 2^{1/6}\sigma$ ilişkisi kullanılarak (2.13) σ cinsinden

$$\varepsilon\left(r\right) = 4\varepsilon^*\left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}\right] \tag{2.14}$$

ifade edilir.

Bölüşüm fonksiyonu Q'nun integral denklemi N tane r^{*3} ile çarpılıp bölünürse

$$Q = \frac{r^{*3N}}{N!}\int ... \int \exp\left\{-\beta\varepsilon^* \sum_{i<j} Q\left(\frac{r_{ij}}{r^*}\right)\right\} d\left(\frac{r_1}{r^{*3}}\right) ... d\left(\frac{r_N}{r^{*3}}\right) \tag{2.15}$$

denklem elde edilir. Bölüşüm fonksiyonu karakteristik nicelikler cinsinden

$$Q = r^{*3N} Q^* \left(\frac{kT}{\varepsilon^*}, \frac{V}{r^{*3}}, N \right) \tag{2.16}$$

yazılabilir. Ayrıca serbest enerji $F = -kT \ln Q$ tanımından

$$F_{konf.} = Nf(T,V) \tag{2.17}$$

yazılabilir. F serbest enerji, T ve $v\,(\frac{V}{N})$ gibi bir-iki değişkene bağlı olup Q'da bu değişkenlere bağlıdır;

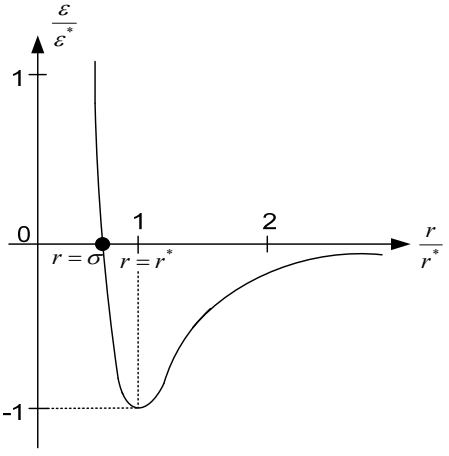
$$Q = r^{*3N} \left[q\left(\frac{kT}{\varepsilon^*}, \frac{v}{r^{*3}} \right) \right]^N \tag{2.18}$$

buradan indirgenmiş değişkenler

$$\tilde{T} = \frac{kT}{\varepsilon^*},\ \tilde{v} = \frac{v}{r^{*3}},\ \tilde{p} = \frac{p r^{*3}}{\varepsilon^*} \tag{2.19}$$

ile tanımlanabilir.

Böylece indirgenmiş nicelikler cinsinden hal denklemi $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{T}, \tilde{V})$ olarak bulunur. Bu denklem $\varepsilon(r)$ potansiyeline bağlı olarak değişir. Hal denklemini en genel şekilde yazabilmek için indirgenmiş niceliklerin makroskobik değişkenler P, V, T cinsinden tanımlanması gerekir. Kritik sıcaklığın altında sıvı hal katı hal kadar yoğun olduğu için moleküllerin düzenli dizilime sahip olduğu beklenebilir. Moleküller, moleküler uzaklık σ'dan küçük uzaklıklarda itici kuvvet uygularlar (Şekil II.2'den de görüldüğü üzere bu durumda bulunmaları imkansızdır). σ'dan büyük uzaklıklarda ise düzenli bir durum oluşmaz. Bu bilgilerden hareketle şu sonuca ulaşılır; moleküller ortalama bir uzaklıkta düzenli bir şekilde yerleşirler. Böylece moleküler düzensizlik, molekül başına hacmin en küçük değere doğru yönelmesiyle düşer.



Şekil II.2 Lennard-Jones potansiyeli

Moleküler hacmin minimum olmasıyla çok düzenli bir yapı oluşur. Bu durum hücre modeline göre şu şekilde açıklanır; her bir molekül kendi hücresine hapsolmuştur ve hücrelerinde bulunan moleküllere komşu moleküller tarafından uygulanan alan hızla değişir. Böylece moleküller ortalama küresel simetrik alanda yerdeğiştirebilir. Moleküller, parçacık başına hacmin artışıyla oluşan durumlarda sürekli yerdeğiştirir. Ayrıca bir molekülün hücresindeki yaşam zamanı yeterince uzunsa, buradaki yerdeğiştirme etkisi termodinamik niceliklerin bulunmasında ihmal edilebilir.

Hücre merkezinde bulunan bir parçacığın enerjisiyle ilişkili olan bölüşüm fonksiyonu ψ , komşu parçacıklarla ortalama etkileşim enerjisi olan ve *r*'ye bağlı olan $\omega(r)$ cinsinden,

$$\psi = 4\pi \int_{hücre} \exp\left[-\beta\left(\omega(r)-\omega(0)\right)\right] r^2 dr \tag{2.20}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\omega(0)$: $\omega(r)$'nin hücre merkezindeki değeridir. *N* parçacıklı sistemin konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonunu *Q*

$$Q = \psi^N \exp\left[-\frac{1}{2}\beta N\omega(0)\right] \tag{2.21}$$

biçiminde yazılabilir. Tüm parçacıklar kendi hücre merkezlerinde ise sistemin enerjisi $-\frac{1}{2}N\omega(0)$ olur.

Konfigürasyonel serbest enerji termodinamik denkleminde (2.21) ifadesi yerine konulursa

$$F_{konf} = -kT\ln Q = \frac{N\omega(0)}{2} - N^2 kT\ln(\psi)_V \tag{2.22}$$

elde edilir. Konfigürasyonel enerji için o zaman

$$\begin{aligned} E_{konf} &= kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \\ &= \frac{N\omega(0)}{2} + NkT^2\left(\frac{\partial \ln\psi}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \tag{2.23}$$

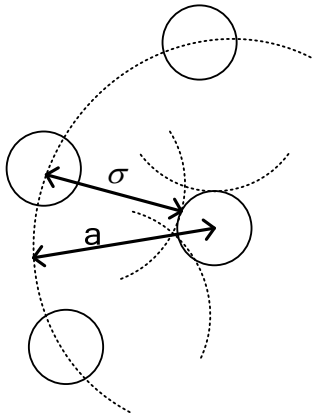
sonucu bulunur. Konfigürasyonel entropi ise

$$S_{konf} = k\ln Q + kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = Nk\ln\psi + NkT\left(\frac{\partial \ln\psi}{\partial T}\right)_V \tag{2.24}$$

elde edilir. Son olarak basınç ifadesi

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = -\frac{N}{2}\left(\frac{\partial \omega(0)}{\partial V}\right)_T + NkT\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial V}\right)_T \tag{2.25}$$

bulunur. Böylece bütün termodinamik nicelikler, komşu parçacıkların oluşturduğu hücrede bulunan bir parçacığın bölüşüm fonksiyonu cinsinden elde edilmiştir. Bölüşüm fonksiyonunu belirlemek üzere moleküllerin, 12 komşulu yüzey merkezli kübik yapıya (fcc) yerleştiği kabul edilebilir. Bu durumda moleküller *a*; ilk komşular arasındaki ortalama uzaklık, r^*; ε'nin minimum olduğu uzaklık, σ; moleküler yarıçap olmak üzere, (*a*-σ) yarıçaplı bir polihedran hücre yapı oluşturur.



Şekil II.3 $(a-\sigma)$ yarıçaplı polihedran hücre

Polihedran hücre yapısında ortalama potansiyel için şu sınırlamalar verilebilir. $\omega(0) = 0$ ve

$$\begin{cases} \omega(r) = 0 & , \ 0 < r < (a-\sigma) \\ \omega(r) = +\infty & , (a-\sigma) < r \end{cases} \tag{2.26}$$

Burada verilen ikinci koşul, (2.20) bağıntısında yerine konulursa,

$$\psi = 4\pi \int_0^{\sigma-a} \exp\left[-\beta\left(\infty - 0\right)\right] r^2 dr = 4\pi \int r^2 dr = 4\pi \frac{r^3}{3}\Bigg|_0^{a-\sigma} = \frac{4\pi}{3}\left(a-\sigma\right)^3 \tag{2.27}$$

sonucu elde edilir. Burada $a^3 = \frac{v}{\sqrt{2}}$ ve $\sigma^3 = \frac{v_0}{\sqrt{2}}$ hacim dönüşümleri yapılırsa (2.27) potansiyel ifadesinin son şekli

$$\psi = \frac{4\pi}{3}\sqrt{2}\left(v^{1/3} - v_0^{1/3}\right)^3 \tag{2.28}$$

olur. Potansiyel ifadesinin son şekli (2.28) hal denkleminde yerine konulursa

$$p = \frac{P}{N} = kT\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial V}\right)_T - \cancel{\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \omega(0)}{\partial V}\right)_T} \\ = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\beta v}\left(1-(\frac{v_0}{v})^{1/3}\right)^{-1} \tag{2.29}$$

elde edilir.

Kare kuyu potansiyelinde ise analitik bir inceleme için Lennard-Jones-Devonshire modeli uygun değildir. Çünkü $\omega(r)$ ortalama etkileşim potansiyeli kompleks yapıdadır. Belli yoğunluktaki sıvı hal için kare kuyu potansiyeli ile basitleştirme yapılabilir (katı hal için harmonik potansiyel).

$$\begin{cases} \omega(r)-\omega(0)=0, & 0<r<a-\sigma \\ \omega(r)-\omega(0)=+\infty, & r>a-\sigma \end{cases} \tag{2.30}$$

Yukarıda verilen sınırlamalar kullanılarak, bu model için monomere ait örgü enerjisi,

$$\omega(0) = z\varepsilon^*\left[C\left(\frac{v^*}{v}\right)^4 - D\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right] \tag{2.31}$$

olarak yazılabilir. Yukarıda verilen $r > a\text{-}\sigma$ sıkı küre yaklaşımı kullanılarak şu sonuç elde edilir.

$$\psi = 4\pi\int_0^{a-\sigma} \exp\left[-\beta(+\infty)\right] r^2 dr = \frac{4\pi}{3}\left(r^*\right)^3\left(\frac{v}{v^*}\right)\left[1-\frac{1}{2^{1/6}}\left(\frac{v^*}{v}\right)^{1/3}\right]^3 \tag{2.32}$$

Burada $\frac{4\pi}{3}\left(r^*\right)^3$ sabit değerdir ve serbest enerji içine alınabilir. Sonuç olarak (2.32) denklemini (2.25) denkleminde yerine koyarsak

$$p = \frac{1}{v}\left[\left(\frac{v^*}{v}\right)^2 z\varepsilon^*\left(2C\left(\frac{v^*}{v}\right)^2 - D\right) + \left(kT\left[1-\frac{1}{2^{1/6}}\left(\frac{v^*}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}\right)\right] \tag{2.33}$$

hal denklemi yazılır.

N tane homojen s-mer zincir molekülünden oluşan bir sıvı fazda, moleküllerin komşu molekül merkezlerinin oluşturduğu bir kuvvet alanı içinde bulunduğu kabul edilir. Bu molekül merkezleri arasında uygulanan enerji, (2.31)'deki gibi bir yapıda alınabilir. Düzgün bir örgü oluşumu için komşu molekül merkezleri arasındaki uzaklığın ($a \approx d \approx r^*$) gibi yaklaşık aynı olmasıyla gerçekleşir. Burada d ve r^* moleküler sabitler, a sıcaklık ve basınca bağlıdır. Komşu hücre merkezleri arasındaki etkileşim ihmal edilirse $a = r^*$ olur ve böylece moleküller düzgün bir örgü

oluşturacak şekilde dizilir. *a*'nın sıcaklıkla artması sonucu örgü bozulur, ancak *s*-mer molekülü genişlemediği için bu durum ihmal edilebilir. Molekül başına hacim;

$$v = \frac{V}{Nr} = \frac{a^3}{\gamma} \tag{2.34}$$

ve indirgenmiş hacim

$$v = \frac{V}{Nr}\frac{1}{\left(r^*\right)^3} = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{a}{r^*}\right)^3 \tag{2.35}$$

biçiminde yazılabilir.

Konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonunu hücre modeli ile bulmak için bir *g* kombinatöriyel faktörü ilave edilecektir.

$$Q = g\psi^N \exp\left(-\beta E_0\right) \tag{2.36}$$

s-mer için konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonunda sadece dış serbestlik derecelerinin katkısı vardır ve (2.30)'de verilen kare kuyu potansiyeli kullanılacaktır. (2.30)'de verilen potansiyel ifadesine benzer olarak ilk elemanın hacmi;

$$\psi_1 = P_1\left(a-\sigma\right)^3 \tag{2.37}$$

gibi bir küre hacmi formunda olur. 2. eleman ise serbestlik derecesine bağlı olarak $\left(a-\sigma\right)^2$ gibi bir küre yüzeyinde hareket edebilir.

$$\psi_2 = P_2\left(a-\sigma\right)^2 \tag{2.38}$$

3. eleman sabit bir konumda;

$$\psi_3 = P_3\left(a-\sigma\right) \tag{2.39}$$

hareket edebilir. Bu yaklaşım zincirin her elemanı için yapılırsa genel bir sonuca ulaşılır.

$$\psi = \prod_1^r \psi_i = \left(\prod_1^r P_i\right)\left(a-\sigma\right)^{3c} \tag{2.40}$$

Ayrıca konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu

$$\psi = \left[\psi(T,V)\right]^{3c} \tag{2.41}$$

ile ifade edilebilir. O halde (2.36) Bölüşüm fonksiyonu

$$Q = g\left[\psi(T,V)\right]^{3cN} \exp\left(-\beta E_0\right) \tag{2.42}$$

yazılır. Buradan serbestlik derecesine bağlı olarak molekül yapısı için,

a) $\lim_{r\to\infty}\frac{c}{s}=0$ "rijit *s*-mer"

b) $\lim_{r\to\infty}\frac{c}{s}=\frac{1}{3}$ "ideal *s*-mer"

c) $\lim_{r\to\infty}\frac{c}{s}=\frac{2}{3}$ "esnek *s*-mer"

d) $\lim_{r\to\infty}\frac{c}{s}=1$ "*s*-monomer"

değerlendirmeleri yapılabilir. *s*-mer için (2.14)-(2.31) ve kare kuyu bağıntıları ile etkileşim enerjisi (örgü enerjisi);

$$E_0=\frac{1}{2}Nqz\varepsilon^*\left[C\left(\frac{v^*}{v}\right)^4-D\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right] \tag{2.43}$$

ile bu ifadedeki en yakın ilk komşu sayısı,

$$qz=sz-2s+2 \tag{2.44}$$

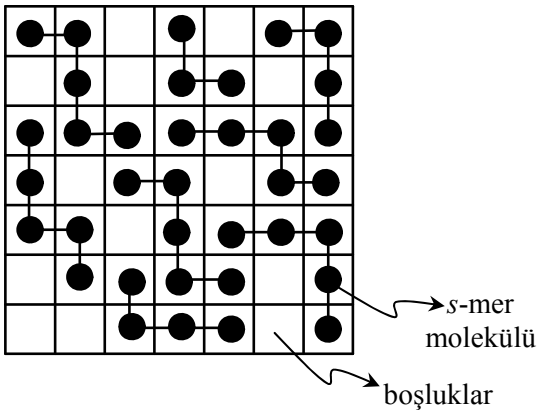
kullanılarak bölüşüm fonksiyonu elde edilir. (2.42) denklemi, (2.22)'de yerine yazılır ve

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{2.45}$$

denkleminden yararlanarak hal denklemi;

$$p=\frac{kT}{V}\left[c\left[\left(1-2^{-1/6}\left(\frac{v^*}{v}\right)^{1/3}\right)^{-1}+2\beta qz\varepsilon^*\left(C\left(\frac{v^*}{v}\right)^4-D\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right)\right]\right] \tag{2.46}$$

olarak bulunur.



Şekil II.4 Örgü üzerinde moleküller ve boşluklar

II.1.3 Lennard-Jones-Devonshire (LJD) ve Prigogine Hücre modeli (PHM)

s-mer'den oluşan sistemler için LJD teorisinin düzeltilmiş biçimidir [19-23] gibi modeller; polimer molekülünün, komşu moleküller tarafından oluşturulan bir potansiyel kuyusu (ya da hücre) içerisinde hareket ettiğini varsayar. Segmentlerarası etkileşim Lennard-Jones potansiyeli ile ifade edilir;

$$\varepsilon(r)=\varepsilon^{*}\left[A\left(\frac{r^{*}}{r}\right)^{12}-2B\left(\frac{r^{*}}{r}\right)^{6}\right] \tag{2.47}$$

Konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu *s* tane segmentten oluşan *N* tane polimer molekülü için şu şekilde verilir;

$$Z=gf\left(T,V\right)^{3cN}\exp\left(-\beta E_{0}\right) \tag{2.48}$$

Daha önce de tanımlanan kombinatöriyel faktörü (g), boşluk ve segmentlerden oluşan sistemin rastgele yerleşim kombinasyonunun sayımıdır. Dış serbestlik derecesi *3c* olan $f\left(T,V\right)$, hücre bölüşüm fonksiyonudur, kare potansiyele benzetilmiş potansiyel ortalamasından sıcaklığa açıkça bağlı olmayan $\left(1-2^{-1/2}\left(\upsilon/\upsilon^{*}\right)^{-1/3}\right)$ faktörüne bağlıdır. Sistemin toplam enerjisi E_0;

$$E_{0}=\frac{1}{2}Nq_{z}\varepsilon^{*}\left[A\left(\frac{\upsilon^{*}}{\upsilon}\right)^{4}-2B\left(\frac{\upsilon^{*}}{\upsilon}\right)^{2}\right] \tag{2.49}$$

olarak verilir. Molekülün her *s*-segmenti, en yakın komşu molekülüyle çiftler oluşturur ki, bu sayı q_z ile ifade edilir;

$$q_{z}=s\left(z-2\right)+2 \tag{2.50}$$

Esnek olan ideal bir zincir için dış hacme bağlı serbestlik derecesi ideal bir durum için;

$$3c=3s-\left(s-1\right)-\left(s-2\right)=s+3 \tag{2.51}$$

ile verilebilir. Bu terimi biraz irdelersek; ikinci terim, moleküllerin birbirine bağlanmasıyla oluşan bağlardan diğer bir ifadeyle bağ sınırlandırmasından ve üçüncü terim, üçüncü segmentin eklenmesiyle oluşan üç segmentdeki iki bağın arasındaki açı sınırlamasını ifade eder. (2.47) ve (2.51) denklemleri ile (2.45) denkleminde yerleştirilirse;

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 2^{-1/6}} + \frac{2}{\tilde{T}}\left[\frac{A}{\tilde{V}^4} - \frac{B}{\tilde{V}^2}\right] \tag{2.52}$$

hal denklemi elde edilir. Teorik büyüklükler ve deneysel büyüklükler arasındaki ilişkiyi kuran indirgenmiş değişkenlerin açık ifadesi

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \qquad \tilde{V} = \frac{V}{V^*}, \qquad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \tag{2.53}$$

Teorik ve deneysel büyüklükler arasındaki ilişkiyi kuran karakteristik indirgeyici parametreler ise şu şekilde verilebilir:

$$P^* = \frac{q_z \varepsilon^*}{\upsilon^*}, \qquad V^* = \frac{m_\circ \upsilon^*}{N_A}, \qquad T^* = \frac{q_z \varepsilon^*}{ck} \tag{2.54}$$

Ayrıca (2.52) denkleminin Modifiye edilmiş hali Dee ve Walsh tarafından hekzagonal paket yapı düşünülerek bulunmuş olan $2^{-1/6}$ yerine deneysel verilerden elde edilecek bir δ parametresi konularak

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - \delta} + \frac{2}{\tilde{T}}\left[\frac{A}{\tilde{V}^4} - \frac{B}{\tilde{V}^2}\right] \tag{2.55}$$

modifiye Hücre modeli elde edilmiştir. [24] İlgili referansta bu δ parametresi 0.9532 kullanılmıştır.

II.1.4 Simha-Somcynsky (SS) Örgü-Boşluk Teorisi:

Polimer moleküllerinin, birbirini tekrar eden parçaları olan segmentlerinin her birinin, uzayın bölünmesiyle elde edilen örgü bölgelerine yerleştirilmesinin istatistiği, polimerlerin istatistiksel termodinamiğidir.

Hücre modellerinden sonra Simha ve Somcynsky (SS) teorisi [23] ise, hücre teorilerinden farklı olarak, polimer molekülü ile birlikte boşlukların tanıtılmasıyla oluşturulan bir örgü yapısı tanımlamıştır. Geliştirdikleri hal denklemi geniş bir spektrumda polimer[25-26] ve düşük molekül ağırlıklı sistemlere[27-28] ve karışımlarına [29], Polimerdeki düzensizliğin artmasını boşluklar ile ifade etmiştir.

Simha-Somcynsky boşluk modelinde; hacim kesri olarakta ifade edilen, N tane s-mer molekülünün örgü bölgelerini N_b boş olan örgü bölgesi kalacak biçimde işgal etme oranı y,

$$y = \frac{Ns}{N_b + Ns} \tag{2.56}$$

ile tanımlanır.

Konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu ve kombinatöriyel faktörü aşağıdaki gibi ifade edilir [23].

$$Z_{conf} = g\left(N, y\right)\left[\upsilon_f\left(\tilde{V}, y\right)\right]^{cN} \exp\left[-\frac{E_0\left(\tilde{V}, \tilde{T}, y\right)}{kT}\right] \tag{2.57}$$

$$g\left(N, y\right) = y^{-N}\left(1-y\right)^{-sN\left(\frac{1-y}{y}\right)} \tag{2.58}$$

(2.49) denklemi *s*-mer için yeniden yazılırsa E_0;

$$E_0 = \frac{1}{2} yNq_z\varepsilon^*\left[A\left(\frac{\upsilon^*}{\omega}\right)^4 - 2B\left(\frac{\upsilon^*}{\omega}\right)^2\right] \tag{2.59}$$

elde edilir. Burada $\omega = yV/sN$ olarak kapalı formda verilmiştir. Örgüdeki boşluk miktarını ifade eden serbest hacim υ_f;

$$\upsilon_f = \upsilon^*\left\{y\left[\left(y\tilde{V}\right)^{1/3} - 2^{-1/6}\right] + \left(1-y\right)\left(y\tilde{V}\right)^{1/3}\right\}^3 \tag{2.60}$$

biçimindedir. Burada ilk terim, işgal edilen örgü bölgelerindeki segment içi boşluklardan (hücre içi boşluklar) ve ikinci terim işgal edilmemiş örgü bölgelerindeki boşluklardan (doğrudan boş hücrelerden) kaynaklanmaktadır. Sistemin serbest enerjisi,

$$\begin{aligned} F_{conf} &= -kT\ln Z_{conf} \\ &= NkT\ln y + kTsN\left(\frac{1-y}{y}\right)\ln\left(1-y\right) \\ &\quad -3kTcN\left\{\ln\left[\left(y\tilde{V}\right)^{1/3} - 2^{-1/6}y\right] + \frac{1}{3}\ln\left(v^*\right)\right\} \\ &\quad +\frac{1}{2}yNq_z\varepsilon^*\left(y\tilde{V}\right)^{-2}\left[1.011\left(y\tilde{V}\right)^{-2} - 2.409\right] \end{aligned} \tag{2.61}$$

olarak elde edilir. Denge şartına göre; bir sistem denge durumunda ise serbest enerjisinin *y*'ye göre türevi sıfır olmalıdır:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{\tilde{V},\tilde{T},c/s}=0$$

$$\frac{s}{3c}\left[\frac{s-1}{s}+\frac{\ln(1-y)}{y}\right]-\frac{\eta-\frac{1}{3}}{1-\eta}-\frac{y}{6\tilde{T}}\left(y\tilde{V}\right)^{-2}\left[2.409-3.033\left(y\tilde{V}\right)^{-2}\right]=0 \tag{2.62}$$

Burada $\eta=2^{-1/6}y(y\tilde{V})^{-1/3}$ olarak verilir ve serbest enerjinin hacme göre türevi olan basınç ifadesi

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=P\left[\tilde{V},\tilde{T}\right]=P\left[\tilde{V},\tilde{T};y\left(\tilde{V},\tilde{V}\right)\right] \tag{2.63}$$

Hal denklemini verir ve buradan

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}}=\frac{1}{1-\eta}+\frac{2y}{\tilde{T}}\left(y\tilde{V}\right)^{-2}\left[1.011\left(y\tilde{V}\right)^{-2}-1.2045\right] \tag{2.64}$$

II.2 ÖRGÜ KÜME TEORİSİ

Polimerlerin istatistiksel termodinamiğinde başarıyla kullanılan ilk teoriler, moleküllerin bir örgü üzerine yerleşimini esas alan örgü modeline dayanmaktadır. Polimer mimarisinden bağımsız olarak geliştirilen bu ilk teoriler, ortalama alan teorileri olarak isimlendirilmektedir. Ortalama alan teorileri molekülün örgüye yerleşiminde en yakın komşu etkileşimini gözönüne alır. İlk ortalama alan teroilerinden olan FHMF, zincir polimer sistemlerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde başarıyla kullanılmaktadır. Dendrimerler ve aşırı dallanmış polimer yapılarda, istatistiksel termodinamik özelliklerin belirlenmesinde ortalama alan teorileri başarısız kalmaktadır. Freed ve arkadaşları tarafından, polimer mimarisine bağlı olarak örgü küme teorisi (LCT) geliştirilmiştir. Bu teori polimer yapısına bağlı olduğu için dallanmış polimer yapıların istatistiksel termodinamiğinde kullanılabilmektedir. [30-32, 33, 34]

II.2.1 Flory-Huggins Ortalama Alan Teorisine Seri Açılımı

Dallanmış polimer sistemlerin serbest enerjisini belirlemek için, FHMF teorisi "0. mertebeden bir yaklaşım" olarak kabul edilecektir. FHMF'ye üst mertebeden küme seri açılımı yapılarak polimer mimarisine bağlı katkı terimleri elde edilecektir. Seri açılımının cebrini oluşturmak için aşağıdaki prosedürler izlenecektir;

2-segment ve 1-bağdan oluşan bir tane dimerin örgüye yerleşmesinin istatistiği yapılacak ve bu sürece *s*-mer'li *N* polimere genelleştirilinceye kadar devam edilecektir. Bu işlemlerde dimerin örgüye yerleşimi için, segmentlerin konumu (r_i , i. örgü bölgesinin herhangi bir koordinat sistemine göre konumu) ve segmentlerarası bağ vektörleri (**q**) tanımlanacaktır.

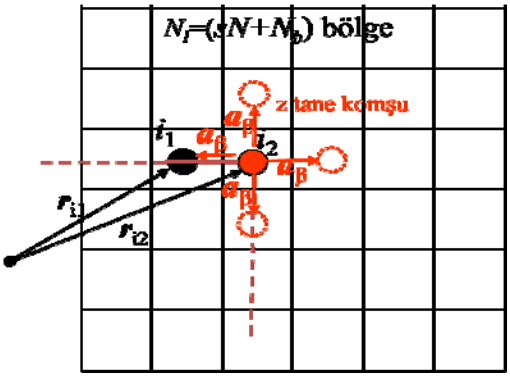
Bir dimerin örgüye yerleşiminde, segmentler $\boldsymbol{i_1}$ ve $\boldsymbol{i_2}$ konum vektörleriyle ve segmentlerarası komşu vektörü $\boldsymbol{a}_\beta$ ile temsil edilecektir. $\boldsymbol{i_1}$ ve $\boldsymbol{i_2}$ segmentlerinin aynı örgü bölgesini işgal edemeyeceğine dikkat edilecektir. ($\delta_{r_{i1},r_{i2}} = \delta_{i_1,i_2}$, $\delta_{i_1,i_1} = 1$, $\delta_{i_1,i_2} = 0$, β=1,2,3,…, β)

$\delta_{i_1,i_2+\beta}$; i_1 ve i_2 en yakın komşu olup sınırlamayı belirler. $\gamma = 1,2,...,s$; segmentlerin sayısını, i_γ^m ; segmentlerin konumunu, $m = 1,2,...,N$; dimer sayısını temsil eder.

Bir tane dimer için mümkün konfigürasyonların sayısı şu şekilde bulunur.

$$W(1,2) = \frac{1}{2}\sum_{i_1 \neq i_2}\sum_{\beta=1}^{z}\delta_{i_1,i_2+\beta} \tag{2.65}$$

Burada $\frac{1}{2}$ çarpanı, özdeş olan dimer uçlarının ayırtedilemezliği nedeniyle gelmiştir. İlk toplam hacim dışarlamasını, ikinci toplam dimerlerin örgü bölgelerine bağ doğrultuları ile yerleştirilmesini ifade eder. Hacim dışarlamasına göre dimerin birinci segmenti ile ikinci segmenti aynı örgü bölgesini işgal edemez ($\delta_{i_1,i_2+\beta} \Rightarrow \boldsymbol{i}_1 = \boldsymbol{i}_2 + \boldsymbol{\beta}$. $i_1 \neq i_2$). Segmentlerin örgüye yerleşimi en yakın komşu vektörüyle tanımlanır. Buna göre örgüye yerleşen ilk segmentten $\boldsymbol{a}_\beta$ kadar öteye ikinci segment yerleşmiştir. ()



Şekil II.5 Bir dimerin örgüye yerleşimi

N -tane dimer için mümküm konfigürasyonların sayısı ise;

$$W(N,2)=\frac{1}{N!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N}\sum_{i_1^1\neq i_2^1\neq i_1^2\neq i_2^2\neq\ldots}\prod_{m=1}^{N}\left[\sum_{\beta=1}^{z}\delta_{i_1^m,i_2^m+\beta}{}^{m}\right] \tag{2.66}$$

olarak elde edilir. Bir tane *s*-mer için tek dimerden hareketle,

$$W(1,s)=\frac{1}{2}\sum_{i_1\neq i_2\neq i_3\neq\ldots\neq i_s}\prod_{\alpha=1}^{s-1}\left[\sum_{\beta_\alpha=1}^{z}\delta_{i_\alpha,i_{\alpha+1}+\beta_\alpha}\right] \tag{2.67}$$

sonucu bulunur. Yapılan bu işlemler *N* tane *s*-mer için genelleştirilirse,

$$W(N,s)=\frac{1}{N!}\left(\frac{1}{2}\right)^{N}\sum_{\substack{i_1^1\neq i_2^1\neq i_3^1\neq\ldots\neq i_s^1\\ \neq i_1^2\neq i_2^2\neq i_3^2\neq\ldots\neq i_s^2\\ \neq i_1^N\neq i_2^N\neq i_3^N\neq\ldots\neq i_s^N}}\prod_{m=1}^{N}\left[\prod_{\alpha=1}^{s-1}\sum_{\beta=1}^{z}\delta_{i_1^m,i_2^m+\beta^m}\right] \tag{2.68}$$

elde edilir. Burada ilk terim (toplam ifadesi); *N*-tane *s*-merin aynı örgü bölgesine yerleşmemesini tasvir eden hacim dışarlamasını, ikinci terim (*N* üzerinden çarpım); N -tane *s*-merin en yakın komşu ile yaptığı bağ sayısı, üçüncü (*s* üzerinden çarpım); *s*-merin en yakın komşu sayısı, son terim en yakın komşular için yazılmıştır. Test etmek amacıyla bu ifade ortalama alan yaklaşımına indirgenecektir. Bu amaçla dirac-delta ifadesi,

$$\delta_{i,j+\beta}=\frac{1}{N_l}\sum_{q}exp\left[i\mathbf{q}.\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j-\mathbf{a}_\beta\right)\right] \tag{2.69}$$

ve en yakın komşu faktörü,

$$f(q)=\sum_{\beta=1}^{z}exp(-i\boldsymbol{q}.\boldsymbol{a}_\beta) \tag{2.70}$$

kullanılacaktır. Ayrıca $\mathbf{q}_\alpha{}^{m}=0$ durumu için ortalama alan yaklaşımına geçilecektir. $f(0)=z$ ve çarpımların sonucu $\left(zN^{-1}\right)^{n_p(N-1)}$ olacağından,

$$W^{MF}=\left(\frac{1}{2^{n_p}N!}\right)\frac{N_l!}{(N_l-sN)!}\left(\frac{z}{N_l}\right)^{N(s-1)} \tag{2.71}$$

ortalama alan yaklaşımı bulunmuş olur. Şimdide ortalama alan yaklaşımına 1. merteben düzeltme için $\mathbf{q}\neq 0$ alınarak $\mathbf{q}=0$ durumuna ilk düzeltmeler gelecektir. (Her $\mathbf{q}$ aynı alınacak) *N*-tane *s*-mer için katkı $N(s-1)\sum_{\vec{q}\neq 0}\left[f(q)/N_l\right]\exp\left[i\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_\mathbf{j}\right)\right]$ olacaktır. Buradan;

$$W(N,s)=\left[\frac{N(s-1)}{s!2^N}\right]\sum_{i_1^1\neq i_2^1\neq i_1^2\neq i_2^2\neq\ldots}\prod_{m=1}^{N}\left[\prod_{\alpha=1}^{s-1}[f(0)/N_l]\right] \times\sum_{q\neq 0}[f(\mathrm{q})/N_l]\exp\left[i\mathbf{q}.\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right)\right] \tag{2.72}$$

sonucu elde edilir. İlk toplam ifadesi (hacim dışarlaması);

$$\sum_{i\neq j}\sum_{i}h(i,j)=\sum_{i}\sum_{j}h(i,j)-\sum_{i}h(i,i) \tag{2.73}$$

biçiminde açılıp sade şekle getirilebilir. Ayrıca

$$\sum_{i}\exp(i\mathbf{q}.\mathbf{r}_i)=N_l\delta_{\mathbf{q},0}\ \rightarrow\sum_{\mathbf{q}}f(\mathbf{q})=0 \tag{2.74}$$

en yakın komşu cinsinden hesaplanmış olan $f(0)=z$ değeri yerine konulursa;

$$\sum_{q\neq 0}f(\mathbf{q})=\sum_{q}f(\mathbf{q})-z=-z \tag{2.75}$$

sonucu ortalama alan ifadesine düzeltme terimi olarak eklenebilir.

$$W^{(1)}(N,s)=\frac{(s-1)N}{(N_l-1)}W^{MF}(N,s) \tag{2.76}$$

Burada $\mathbf{q}\neq 0$ olduğu 2,3,…. durumları "ortalama alan" yaklaşımına sonraki düzeltmeleri verir. 2.,3.,… düzeltmeleri bulmak daha zor olup, fiziksel içeriği düşünerek bir seri açılımı ile bu düzeltmeler yapılabilir.

Ortalama alan yaklaşımı, örgüdeki segmentlerin sistem içerisindeki konumuna ($\mathbf{r}_i$) bağlı tüm korelasyonların ihmal edildiği durumdur. Ancak bağ vektörlerinin sıfırdan farklı olduğu ($\mathbf{q}\neq 0$), segment etkileşimlerinin göz önüne alındığı durumda ise konum bağımlılığı ortaya çıkar. Segmentin zincirdeki yeri nedeniyle oluşan konum bağımlılığı (diğer segmentlerle ile ilişkili olarak örgüye yerleşmesi) bir düzeltme oluşturur ki, bu düzeltmelerin cebirsel hesaplamaları diyagramlar yardımıyla kolaylıkla yapılır. [17] iki veya daha fazla bağ diyagramları ortalama alan bölüşüm fonksiyonu cinsinden, z^{-1} kuvvetleri açılımıyla yazılır. $z\rightarrow\infty$ durumunda ise ortalama alana ait bölüşüm fonksiyonuna ulaşılır. Sonuç olarak ortalama alan cinsinden genel bir bölüşüm fonksiyonu;

$$W(N,s)=W^{MF}\left(1+\sum_{D,B}\gamma_D D_B\right) \tag{2.77}$$

biçiminde yazılabilir. Diğer bir ifadeyle, ortalama alan teorisine yapılacak olan sistematik düzeltmeler fonksiyon ile verilebilir. Bu genel ifade de; D_B, bir zincirdeki B tane bağın (ardışık iki segment arasındaki bağ) oluşturduğu tüm mümkün

diyagramları temsil eder. γ_D, s segment sayısına sahip tüm polimer içinden ve verilen yapıdaki D_B diyagramı ile ilişkili segmentleri seçme sayısıdır. D_B diyagramlarının sayısı ve değerinin genel ifadesi,

$$D_B = \alpha d_B \tag{2.78}$$

şeklinde yazılabilir. Burada α örgüye ve segmentlere bağlı olarak,

$$\alpha = \left[N_l \left(N_l - 1 \right) ... \left(N_l - N_V + 1 \right) \right]^{-1} \tag{2.79}$$

verilir. N_l, toplam örgü sayısı ve N_V, diyagramdaki segmentlerin sayısıdır. Polimer mimarisine bağlı olarak oluşabilecek bütün diyagramların toplam değerleri,

$$d_B = \sum_m f_{B,m}^{(d)} R_{B,m} \tag{2.80}$$

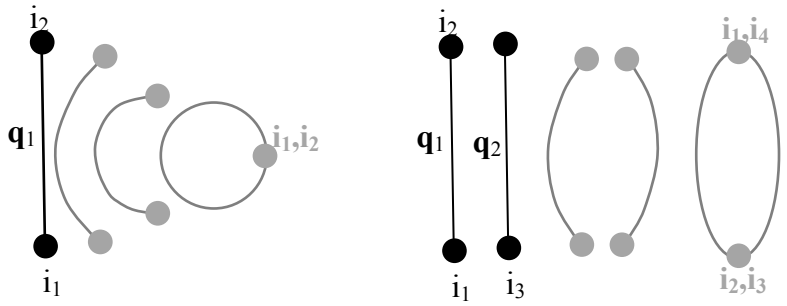
olarak verilebilir. Burada $R_{B,m}$, B. bağın m. diyagramının değerini, $f_{B,m}^{(d)}$ B. bağın m. diyagramının ağırlığını (sayısını) ifade eder. Sonraki bölümde görüleceği üzere oluşabilen bütün diyagramlar içinden bazılarının değeri "0" olacaktır. Bunlardan kuyruklu diyagramlar olarak isimlendirilen açık diyagramların değeri yoktur, sadece kapalı diyagramların değeri vardır.

Sonuç olarak; polimerler mimarisine bağlı genel bir bölüşüm fonksiyonu için ortalama alan teorisine seri açılımı yapılacağı görülmektedir.

II.2.2 Büzülmüş Diyagram Temsilleri

Lineer polimerlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yapılan istatistiksel termodinamik hesaplamalarında ortalama alan teorileri (MF) kullanılmıştır. Bu teoriler polimerlerin yapısından bağımsız terimler içerdiğinden zincir polimerler dışındaki, dendrimer, yıldız ve dallanmış yapıların istatistiksel termodinamiğinde kullanılamamaktadır. Polimerin yapısından bağımsız olarak geliştirilen Simha-Somyscynky modelinde de istatistiksel hesaplamalarda, örgüdeki düzensizliğin ölçüsü olarak moleküller ile bunlar arasındaki kombinasyonu göz önüne alınmıştır.

Örgü modelleri, polimer sistemlerin istatistiksel termodinamiğinde başarılı olmuştur. Örgü modellerinde; moleküllerin yerleşeceği uzay, özdeş bölgelere ayrılarak örgü bölgeleri oluşturulmuştur. Bir örgü modeli olan örgü küme teorisinde, örgünün moleküller ve bu moleküllerarası boşluklardan oluştuğu kabul edilir. Moleküller örgüyü, üstüste gelmemek (hacim dışarlaması) sınırlamasıyla işgal ederler. Konulan sınırlama bağ vektörleri ve en yakın komşu ifadeleriyle inşa edilir [35].



Şekil II.6 Büzülmüş diyagramların oluşumu

Ortalama alan yaklaşımı polimerin mimarisini (yapısını) yansıtmamaktadır. Ortalama alan yaklaşımı sadece hacim kesri (boşluk kesri) ile işgal edilen örgü bölgesi sayısıyla orantılıdır. Ortalama alan teorisine düzeltmeler, polimer zincirinin kendi içindeki etkileşimleri ve zincirlerarası etkileşimi içermektedir[36]. LCT, polimer yapısına bağlı olup, ortalama alan teorisine seri açılımı olarak ifade edilebilir. Ortalama alan teorisine sistematik olarak yapılan düzeltmeler tümüyle zincirlerarası ve zincirin kendi içindeki korelasyonları içerir. Ortalama alana yapılan düzeltmeler $\mathbf{q} \neq 0$ ($\mathbf{q}$, bağ vektörü) durumlarını içerir. Düzeltmeler 1 bağ, 2 bağ, 3 bağ, … , (s-1) bağdan gelebilir. Ancak 1, 2, 3… s bağları aynı molekülde veya farklı molekülde farklı dizilişte olabilir (mimariye bağlı olarak).

Bölüşüm fonksiyonu tam olarak (2.77) deki gibi verilmiştir. Burada D_B B sayıdaki bağa ait mümkün bütün diyagramlar. γ_D ise her diyagram değerinin çarpıldığı, mimariye bağlı olan kombinatörü katsayısıdır [37-41].

Dallanmış yapılara geçmek için, lineer yapılara düzeltmeler yapılması gerekmektedir. s-tane segment ve iskeletinde (s-1)-tane bağa sahip ($\mathbf{q}$ bağları ile bağlanmışlardır) polimerlere ait diyagramları oluşturmak için izlenecek yöntemler vardır [30-32, 42, 43]. N-tane polimer zincirinin sıralı bağlarının diyagramlarla temsil edilmesi için aşağıdaki yöntemler izlenecektir;

Polimer zincir iskeletinin belli bir doğrultuda olması nedeniyle bölüşüm fonksiyonunun segmentlerin örgüye yerleşme sayısına bölünmesi gerekir.

Herbir bağlı segment kümeleri için zincir boyunca özel bir doğrultu seçilir. Segmentler i_1'den i_n'e kadar sıralı olacak şekilde isimlendirilir ve segmentlerarası bağlar $\mathbf{q}_1$'den $\mathbf{q}_n$'e kadar tanımlanan bağ vektörleriyle bağlı olduğu kabul edilir.

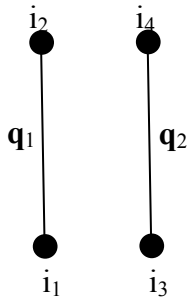
Herbir q_δ bağı i_γ. ile $i_{\gamma+1}$. segment arasındaki bağdır ve bu bağın katkısı şu şekilde yazılabilir;

$$\exp\left[-i\mathbf{q}_\delta \bullet \left(\mathbf{r}_{i_\gamma} - \mathbf{r}_{i_{\gamma+1}}\right)\right]\left[f\left(\mathbf{q}_\delta\right)/z\right] \tag{2.81}$$

$\sum_{i_1 \neq \ldots \neq i_n} \sum_{q_1 \ldots q_m}{}'$ şeklinde toplam ifadeleri vardır. Burada ilk toplam, aynı örgü bölgesinde iki ya da daha fazla segmentin yerleşemeyeceği sınırlamasını getirir. İkinci toplam, birinci Brillouin bölgesi üzerinden $\mathbf{q}_\delta \neq 0$ durumları için yapılan toplamdır.

II.2.3 İki Bağ Etkileşimi ve Büzülmüş Diyagramları

N-tane *s*-segmentli polimerin N_l tane örgü bölgesine yerleşiminde bütün polimerin moleküllerinin ikişerli olarak dört segmentinin örgüye hacim dışarlaması sınırlamasıyla yerleşeceği gözönüne alınacaktır. Sınırlamayı ifade eden terimler, dört segmente ait iki bağın etkileşimiyle kolaylıkla elde edilecektir.



Şekil II.7 İki dimerin iki bağ üzerinden etkileşimi

(2.72) denkleminden yararlanarak iki bağ etkileşimine ait ifade şu şekilde elde edilir:

$$\frac{s^2 N\left(N-1\right)}{2N_l\left(N_l-1\right)\left(N_l-2\right)\left(N_l-3\right)} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3 \neq i_4} \sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}' e^{-i\left(\mathbf{r_{i_1}}-\mathbf{r_{i_2}}\right)\cdot\mathbf{q_1}-i\left(\mathbf{r_{i_3}}-\mathbf{r_{i_4}}\right)\cdot\mathbf{q_2}} \frac{f\left(\mathbf{q_1}\right)f\left(\mathbf{q_2}\right)}{z^2} \tag{2.82}$$

Örgü noktaları üzerinden toplam ifadesi herhangi bir *h* fonksiyonu için

$$\begin{aligned}\sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3 \neq i_4} h\left(1,2,3,4\right) = &\sum_{1,2,3,4} - \sum_{1,2,3,4}\left[\delta\left(1.2\right)+\delta\left(1,3\right)+\delta\left(3,4\right)\right]h \\ &+\sum_{1,\ldots,4}\left[\delta\left(1,2\right)\delta\left(3,4\right)+\delta\left(1,3\right)\delta\left(2,4\right)+\delta\left(1,4\right)\delta\left(2,3\right)\right]h \\ &+2\sum_{1,\ldots,4}\left[\delta\left(1,2,3\right)+\delta\left(1,2,4\right)+\ldots\right]-6\sum_{1,\ldots,4}\left[\delta\left(1,2,3,4\right)\right]h\end{aligned} \tag{2.83}$$

yazılabilir. (EK-B'ye bak)(2.83)'de verilen delta toplamlarını sırasıyla yapalım.

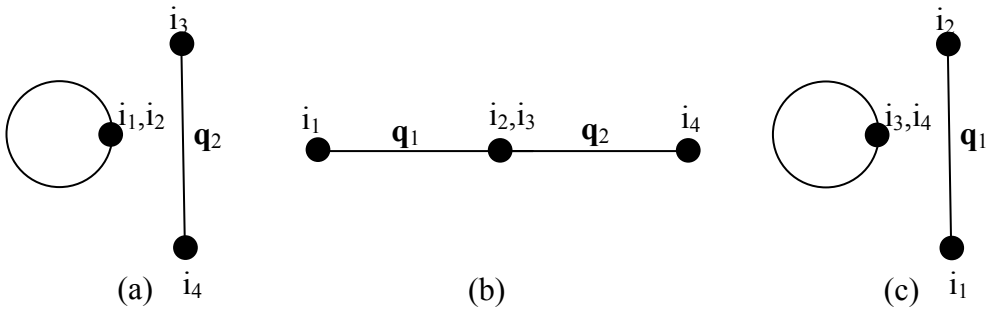
$$\sum_{1,2,3,4}\delta(1,2)h=\alpha\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\sum_{1,2,3,4}\delta(1,2)\underbrace{e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_1}-\mathbf{r}_{i_2}\right)\cdot\mathbf{q}_1}}_{0}\underbrace{e}_{1}e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_3}-\mathbf{r}_{i_4}\right)\cdot\mathbf{q}_2}\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}$$

$$=\alpha\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\sum_{1,3,4}e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_3}-\mathbf{r}_{i_4}\right)\cdot\mathbf{q}_2}=\alpha\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})\underbrace{\sum_{1,3,4}e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_3}-\mathbf{r}_{i_4}\right)\cdot\mathbf{q}_2}}_{\sum_1^z=N} \tag{2.84}$$

$$=\alpha\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})\underbrace{\sum_{3,4}e^{-i\mathbf{r}_{i34}\cdot\mathbf{q}_2}}_{N_l\delta_{\mathbf{q}_2,0}}$$

$$=\alpha N_l\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})\delta_{\mathbf{q}_2,0}=0$$

Burada toplama işlemi $\mathbf{q}_1$ ve $\mathbf{q}_2$ sıfırdan farklı olacak biçimde yapılacaktır. Ancak yapılan işlemler sonucunda delta fonksiyonuna göre $\mathbf{q}_2$'nin sıfıra eşit olduğunu göstermektedir. Toplam sembolüne göre $\mathbf{q}_2$'nin sıfırdan farklı olması sınırlaması gerçekleşmemiş olduğu için sonuç 0 olacaktır. Sonuç olarak delta fonksiyonunun iki segment üzerinden toplamı $\delta(1,2)$ ve üç segment üzerinden toplamı $\delta(1,2,3)$ 0 olacaktır.

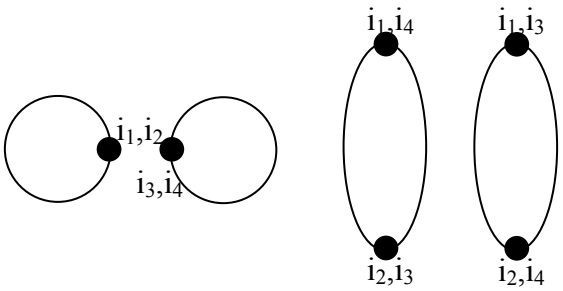


Şekil II.8 İki dimer etkileşiminde oluşan kuyruklu diyagramlar

(2.83)'deki ikinci denklemi ele alalım. toplam ifadesini I, II ve III gibi üç parçaya ayırılırsa;

$$\sum_{1,\ldots,4}\left[\underbrace{\delta(1,2)\delta(3,4)}_{I}+\underbrace{\delta(1,3)\delta(2,4)}_{II}+\underbrace{\delta(1,4)\delta(2,3)}_{III}\right] \tag{2.85}$$

olacaktır. Burada her bir ifade bir büzülmüş diyagram oluşturur ve segmentler ikişerli olarak aynı örgü bölgesini işgal etmiştir. Bu duruma ait iki farklı büzülmüş diyagram oluşur.



Şekil II.9 İki dimer etkileşimi (a) I toplamına ait diyagram $R_{2,2}$, (b) II ve III toplamlarına ait diyagram, $R_{2,3}$

Yukarıdaki açılım ifadesinde sırasıyla I, II ve III toplamlarını hesaplayalım. Önce I ifadesini hesaplayalım;

$$\begin{aligned}
&\sum_{1,2,3,4} \delta(1,2)\delta(3,4)e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_1}-\mathbf{r}_{i_2}\right)\cdot\mathbf{q}_1-i\left(\mathbf{r}_{i_3}-\mathbf{r}_{i_4}\right)\cdot\mathbf{q}_2} \\
&\qquad = \sum_{1,2}\delta(1,2)e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_1}-\mathbf{r}_{i_2}\right)\cdot\mathbf{q}_1}\sum_{3,4}\delta(3,4)e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_3}-\mathbf{r}_{i_4}\right)\cdot\mathbf{q}_2} \\
&\qquad = \sum_{i_1}1\sum_{i_3}1 = N_l N_l = N_l^{\,2}
\end{aligned} \tag{2.86}$$

sonucu bulunur. Dirac-delta fonksiyonunun özelliğinden ve ters örgüdeki toplam özelliğinden yararlanarak bu sonuç bulunmuştur. Aynı yol izlenerek II ifadesi,

$$\begin{aligned}
&\sum_{1,2,3,4} \delta(1,3)\delta(2,4)e^{-i\left(\mathbf{r}_{i_1}-\mathbf{r}_{i_2}\right)\cdot\mathbf{q}_1-i\left(\mathbf{r}_{i_3}-\mathbf{r}_{i_4}\right)\cdot\mathbf{q}_2} \\
&\qquad = \sum_{1,2} e^{-i\mathbf{r}_1(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)+i\mathbf{r}_2(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)} \\
&\qquad = \underbrace{\sum_{1} e^{-i\mathbf{r}_1(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)}}_{N_l\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}}\underbrace{\sum_{2} e^{+i\mathbf{r}_2(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)}}_{N_l\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}} \\
&\qquad = N_l^{\,2}\delta^2_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}
\end{aligned} \tag{2.87}$$

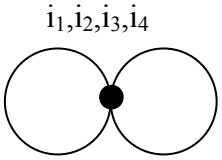
olarak bulunur. Benzer şekilde III ifadesi de aşağıdaki gibi bulunur;

$$\begin{aligned}
&\sum_{1,2,3,4} \delta(1,4)\delta(2,3)e^{-i(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\cdot\mathbf{q}_1-i(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_4)\cdot\mathbf{q}_2} \\
&\qquad = \underbrace{\sum_{1} e^{-i\mathbf{r}_1(\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)}}_{N_l\delta_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}}\underbrace{\sum_{2} e^{-i\mathbf{r}_2(\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)}}_{N_l\delta_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}} \\
&\qquad = N_l^{\,2}\delta^2_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}
\end{aligned} \tag{2.88}$$

I, II ve III ifadelerinin sonuçları düzenlenip bir arada yazılırsa;

$$\begin{aligned}\sum_{1,\ldots,4}\Big[&\delta(1,2)\delta(3,4)+\delta(1,3)\delta(2,4)\\ &+\delta(1,4)\delta(2,3)\Big]\times e^{-i(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2).\mathbf{q}_1-i(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_4).\mathbf{q}_2}\\ &=N_l^2+N_l^2\delta^2_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}+N_l^2\delta^2_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}\\ &=N_l^2\left(1+\delta^2_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}+\delta^2_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}\right)\end{aligned} \tag{2.89}$$

sonucu bulunur. Şimdi de tüm segmentlerin aynı bölgeye yerleşme durumunu, örgü noktaları üzerinden toplam alarak hesaplayabiliriz. Bütün segmentlerin aynı örgü bölgesini işgal etmesi (2.83)'deki dördüncü denklemde $\sum_{1,\ldots,4}\left[\delta(1,2,3,4)\right]$ toplamıyla ifade edilmiştir.



Şekil II.10 İki dimer etkileşiminde bütün segmentlerin aynı örgüyü işgal etmelerine ait büzülmüş diyagram, $R_{2,3}$

Bu toplam ifadesi hesaplanabilir.

$$\sum_{1,2,3,4}\delta(1,2,3,4)e^{-i(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2).\mathbf{q}_1-i(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_4).\mathbf{q}_2}=\sum_1 1=N_l \tag{2.90}$$

Örgü noktaları üzerinden alınan toplamların sonuçları düzenlenir, $\mathbf{q}\neq 0$ için örgü vektörü üzerinden toplam alınırsa;

$$2\left[(1)^2\right]=\frac{s^2N(N-1)}{2N_l(N_l-1)(N_l-2)(N_l-3)}$$
$$\times\Bigg\{\underbrace{N_l^2\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\left(1+2\delta^2_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}\right)\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}}_{I} \tag{2.91}$$
$$-6N_l\underbrace{\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}}_{II}\Bigg\}$$

sonucu elde edilir. Örgü vektörleri üzerinden alınan toplamda f(**q**) iki terim elde edilmiştir. Bu I ve II terimleri aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{aligned}
\mathrm{I}&=\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\left(1+2\delta^2_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}\right)\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}\\
&=\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}+2\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\delta^2_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}\\
&=\underbrace{\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}}_{0}-\frac{2}{z^2}\sum_{\mathbf{q_1}}f(\mathbf{q_1})\underbrace{f(0)}_{z}\\
&\qquad-\frac{f^2(0)}{z^2}+2\left(\sum_{\mathbf{q_1}}\frac{f^2(\mathbf{q_1})}{z^2}-\frac{f(0)}{z^2}\right)\\
&=-\frac{2}{z}\underbrace{\sum_{\mathbf{q_1}}f(\mathbf{q_1})}_{-z}-1+\frac{2}{z^2}\underbrace{\sum_{\mathbf{q_1}}f^2(\mathbf{q_1})}_{zN_l}-2=-1+2\frac{N_l}{z}
\end{aligned}\tag{2.92}$$

Şimdi (2.92) denkleminde gerekli olan $\sum_{\mathbf{q_1}}f^2(\mathbf{q_1})$ ifadesi EK-B.9'dan alınarak yerine yazılırsa ve EK-C.7'de verildiği gibi II ifadesi de bulunmuştur;

$$\mathrm{II}=\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}'\frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2}=\underbrace{\sum_{\mathbf{q_1}}{}'\frac{f(\mathbf{q_1})}{z}}_{-1}\underbrace{\sum_{\mathbf{q_2}}{}'\frac{f(\mathbf{q_2})}{z}}_{-1}=1 \tag{2.93}$$

Böylelikle iki dimer durumu için bulunan terimler yerine konursa;

$$\begin{aligned}
2\left[(1)^2\right]&=\frac{s^2N(N-1)}{2N_l(N_l-1)(N_l-2)(N_l-3)}\\
&\times\left\{N_l^2\left(-1+2\frac{N_l}{z}\right)-6N_l\right\}.....+\left\{-N_l^2+2\frac{N_l^3}{z}-6N_l\right\}
\end{aligned}\tag{2.94}$$

Bu ifade polimer sayısı ile segment sayısını içeren hacim kesri cinsinden ifade edilir ve seriye açılırsa aşağıdaki sonuç bulunur:

$$2\left[(1)^2\right]=\left[\left(\frac{(s-1)y}{s}\right)^2\left(\frac{N_l}{z}+\frac{6}{z}-\frac{1}{2}\right)-\frac{(s-1)}{z}\left(\frac{(s-1)y}{s}\right)\right]\times\left[1+O\left(N_l^{-1}\right)\right] \tag{2.95}$$

Üç Bağ Etkileşimi ve Büzülmüş Diyagramları[44], Örgü küme teorisinde büzülmüş yapı katsayılarının belirlenmesi ve dört bağ için farklı türde bağ etkileşimleri Ek A da verilmiştir.

Bir polimer yapıya ait entropi ifadesinde en yakın komşu bağlar dışında diğer bağ vektörlerinden kaynaklanan düzeltme terimlerinin küme seri açılımı yapılarak bulunabileceği gösterilmiştir. Küme seri açılımınının pratik olarak elde edilmesinde aşağıda verilen prosedürler uygulanabilir:

Yapıya ait büzülmüş (conracted) diyagramlar çıkartılır,

Örgüye bağlı faktörler (d_B), diyagramlar ve diyagramların kaç farklı şekilde elde edildiği belirlenir,

Yapı bağımlı katsayılar (γ_D) bulunur,

Tüm bağ etkileşimleri için bulunan diyagramların değerleri toplanarak küme seri açılımı (entropik seri açılım) için entropi ifadesi bulunur,

Entropik küme açılımı yapılır (seri açılımı),

Seri açılımıyla elde edilen yapı faktörlerinin farklı yapılar için özel olarak hesaplanması. (Uygulamalara göre hesaplanacaktır)

d_B ve γ_D prosedürlerin uygulanışı ve hesaplaması EK-C ve EK-D'de sunulmuştur. Elde edilen seri açılımının ortalama alan teorisine getireceği düzeltme terimlerini görebilmek için SS teorisi ile karşılaştırma yapılacaktır. SS teorisine gelecek düzeltme terimleri için boşluk kesri cinsinden yapılacak seri açılımına ait terimlerin katsayıları bulunacaktır. SS teorisinde karışımın entropi değişimi önemli olduğundan karışımın entropi değişimine bakılırsa;

$$\Delta S = S(y) - S(y=1) - S(y=0) \tag{2.96}$$

$$\frac{\Delta S}{N_l} = -\frac{y}{s}\ln\frac{2y}{s}+\left(\frac{s-1}{s}\right)y\left[\ln z-1\right]-(1-y)\ln(1-y) \tag{2.97}$$

elde edilir. Örgü bölgesi başına entropi aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\frac{\Delta S}{N_l} = \frac{\Delta S_{karışım}}{sN/y}, \frac{\Delta S_{karışım}}{N} = \frac{s}{y}\left[S(y) - S(y=1) - S(y=0)\right] \tag{2.98}$$

LCT teorisinde bölge başına entropi hesaplanırken SS teorisinde molekül başına entropi hesaplanmaktadır. Bu amaçla molekül başına entropi belirlenecektir.

$$\frac{\Delta S}{N} = -\ln\frac{2y}{s} + (s-1)\left[\ln z - 1\right] - s\frac{(1-y)}{y}ln(1-y) \tag{2.99}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S_{karışım}}{N} &= S(y) - S(y=1) - S(y=0) \\ &= -\ln\frac{2y}{s} + (s-1)\left[\ln z - 1\right] - s\frac{(1-y)}{y}\ln(1-y) \\ &\quad + \ln\frac{2}{s} - (s-1)\left[\ln z - 1\right]\end{aligned} \tag{2.100}$$

$$\Delta S_{kar}^{SS} = \frac{\Delta S_{kar}}{N} = -\ln y - s\frac{(1-y)}{y}ln(1-y) \tag{2.101}$$

$$\Delta S_{kar}^{SS} = N\left(-\ln y - s\frac{(1-y)}{y}ln(1-y)\right) \tag{2.102}$$

$$\Delta S_{kar}^{SS} = -N\ln y - sN\frac{(1-y)}{y}ln(1-y) \tag{2.103}$$

$$\Delta S_{kar}^{SS} = \ln w = \ln \underbrace{y^{-N}(1-y)^{-sN\frac{(1-y)}{y}}}_{g} \tag{2.104}$$

LCT teorisindeki bölge başına entropi sonucu ile molekül başına entropinin hesaplandığı SS teorisinin ortalama alan yaklaşımları aynı şekilde elde edilmiştir. Şimdi LCT teorisinden hareketle SS teorisine düzeltme terimleri eklenebilir;

$$\begin{aligned}&g(y) = \sum_i c_i y^i \\ &\frac{S}{N_l} = S^{mf} - g(y)y(1-y) + Ay = S^{mf} - \underbrace{(c_1 y + c_2 y^2 + c_3 y^3 + c_4 y^4)}_{S_{ek}}\end{aligned} \tag{2.105}$$

$$\frac{S}{N_l} = \frac{S}{\frac{sN}{y}} \;\rightarrow\; S'_{ek} = \frac{S_{ek}}{N} = \frac{s}{y}\left(c_1 y + c_2 y^2 + c_3 y^3 + c_4 y^4\right) \tag{2.106}$$

$$\frac{\Delta S'_{ek}}{s} = c_1 + c_2 y + c_3 y^2 + c_4 y^3 - \left(c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_1\right) \tag{2.107}$$

$$\Delta S'_{ek} = c'_2 y + c'_3 y^2 + c'_4 y^3, \qquad c'_2 = sc_2,\ c'_3 = sc_3,\ c'_4 = sc_4, \tag{2.108}$$

Yukarıda işgal kesri ile verilen ifade aşağıda yapıldığı gibi hem işgal hem de boşluk kesri ile verilebilir.

$$\frac{S}{N_l} = \frac{S}{Ns/y} \rightarrow \frac{S}{N} = \frac{S^{mf,LCT}}{y/s} - \frac{s}{\cancel{y}} g(y)\cancel{y}(1-y) \tag{2.109}$$

$$\Delta S'_{ek} = S'_{ek-kar}(y) - S'_{ek}(y=1) - S'_{ek}(y=0) \tag{2.110}$$

Entropi farkı yazıldıktan sonra ortalama alan yaklaşımı ile düzeltme terimlerinin son durumu boşluk kesri cinsinden yazılırsa;

$$\frac{\Delta S}{N} = \Delta S^{mf,ss} - sg(y)(1-y) \tag{2.111}$$

elde edilir. Yapılan sadeleştirmelerden sonra kalan sabit terimler alınmazsa (işgal kesrine bağlı olmayan terimler)

$$\frac{\Delta S}{N} = \Delta S^{mf,ss} - sg(y)(1-y) \tag{2.112}$$

$$\frac{\Delta S}{N} = \Delta S^{mf,ss} - sa_0(1-y) - sa_1 y(1-y) - sa_2 y^2(1-y) \tag{2.113}$$

sonucu bulunur. Buradan görüleceği gibi düzeltme terimleri, boşluk kesri, hacim kesri (işgal edilen bölge kesri) ve yapıya bağlı *a* katsayıları cinsinden elde edilmiştir. Burada a katsayıları polimerin yapısına bağlı olup farklı polimer yapılar için farklı değerler alabilmektedir.

Ortalama alan teorisine ilave olarak polimer yapısına bağlı terimlerin elde edildiği en genel entropi ifadesi yukarıda verilen prosedürlerle bulunabilir. Bu entropi ifadesinde $N_l \rightarrow \infty$ alınır ve mathematica paket programında yazılan program çalıştırılırsa hacim kesri cinsinden (2.113) denklemi formunda bir sonuç elde edilir. Ayrıca aşağıdaki gibi yapıya bağlı entropik katsayılar da elde edilir.

$$\begin{aligned}
a_2 &= \frac{2S_1^4}{s^4}\frac{1}{z^2} \\
a_1 &= \frac{2S_1^4}{s^4}\frac{1}{z^2} + \frac{8S_1^3/3 - 2S_1^4 + 2S_1^2 S_{11}}{s^3}\frac{1}{z^2} \\
a_1 &= a_2 + \frac{8S_1^3 - 2S_1^4 + 2S_1^2 S_{11}}{s^3}\frac{1}{z^2} \\
a_0 &= a_1 + \frac{2S_1{}^2 S_2 + S_2^2 + S_1(-2S_{12} - 4S_2 - 2S_3 - 6S_d)}{s^2}\frac{1}{z^2} + \frac{S_1{}^2}{s^2}\frac{1}{z}
\end{aligned} \tag{2.114}$$

BÖLÜM III

POLİMERLERİN YÜZEY TEORİSİ

III.1CAHN-HILLIARD TEORİSİ:

Cahn–Hilliard teorisinde iki fazlı sıvı polimer sistemlerde ara yüzey serbest enerjisinin termodinamik fonksiyonu olan entalpi ve entropi ara yüzeyin karakteristik özelliklerinden tanımlanır. Cahn–Hilliard Teorisi ile iki sıvı tür komponentlerden oluşan sistemin bağımsız homojen bölgeler arası faz ayrıştırma sürecini tanımlar. Bu süreç içerisinde sistemin *c* konsantrasyon yoğunluğunun zamana göre kısmi değişimi sıvı komponentlerin yayılma katsayısına bağlı olmak üzere sistemin Laplasyen kimyasal potansiyelini izah eder.

Cahn–Hilliard korunum yasasından faz ayrıştırma işlemlerinde toplam yoğunluğun korunduğu görülmektedir.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2\mu = \nabla\cdot\mathbf{j}(x) \quad \text{ve} \quad \mathbf{j}(x) = D\nabla\mu \tag{3.1}$$

burada D, sıvı komponentin yayılma katsayısı ve *c*'nin alabileceği değerler ise $c = \pm 1$ (domain komponentler)'dir. Kimyasal potansiyelin sıvı konsantrasyon yoğunluğu ile ilişkisi ise

$$\mu = c^3 - c - \gamma\nabla^2 c \tag{3.2}$$

ile verilir. [45] Burada iki komponent arası etkileşme sabiti $\gamma = 0.5$ 'dir.

Homojen olmayan sistemlerde hal denklemi istatistiksel mekanik modelle yüzey özelliklerinin ilişkilendirilmesini sağlar. α sistemin Helmholtz serbest enerji yoğunluğu olmak üzere sıvı yoğunluğu ρ cinsinden Taylor serisine açılımı yapılırsa[1]

$$\alpha(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, ...) = \alpha_0(\rho) + \kappa_1\nabla^2\rho + \kappa_2(\nabla\rho)^2 + \cdots \tag{3.3}$$

buradaki katsayılar sırasıyla

$$\kappa_1 = \left(\frac{\partial \alpha}{\nabla^2 \rho} \right)_0 \qquad \text{ve} \qquad \kappa_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial (\nabla \rho)^2} \right)_0 \tag{3.4}$$

ile verilir. Burada $\alpha_0(\rho)$, sabit ρ yoğunluğu olan bir sıvının serbest enerji yoğunluğudur.

V sistemin toplam hacmi olmak üzere sistemin A Helmholtz serbest enerjisi

$$A = \int_V [\alpha_0(\rho) + \kappa (\nabla \rho)^2] dV \tag{3.5}$$

yazılır ve burada

$$\kappa = -\frac{d\kappa_1}{d\rho} + \kappa_2 \tag{3.6}$$

ile tanımlanır. Burada κ, enerji gradyent katsayısı olarak tanımlanır. Diğer bir değişle etkileşme parametresi olarak ele alacağımız $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}$, yüzeye dik olarak yüzey ve bulk arasında etkileşme potansiyel farkının ayar parametresidir.

σ yüzey gerilimi (3.5) ile verilen Helmholtz serbest enerjisi denkleminin arayüzey kesit birim alandaki ifadesidir ve x, arayüzeye dik olarak derinliği temsil etmek üzere

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} [\Delta \alpha + \kappa (\frac{d\rho}{dx})^2] dx \tag{3.7}$$

ile verilir. Burada $\Delta\alpha$, ρ yoğunluğu olan homojen sistemin Helmholtz serbest enerjisi ile aynı yoğunlukta olan denge durumunda iki fazlı sistemin enerji farkıdır. (3.7)'i minimize ettiğimizde

$$\Delta \alpha = \kappa (\frac{d\rho}{dx})^2 \tag{3.8}$$

elde edilir ve böylece (3.7) yüzey gerilimi

$$\sigma = 2 \int_{\rho_g}^{\rho_\ell} [\kappa \Delta \alpha]^{\frac{1}{2}} d\rho \tag{3.9}$$

ile verilir. Burada integral sınır değerleri ρ_g ve ρ_ℓ homojen sistemin sırasıyla gaz ve sıvı hallerdeki yoğunluğudur. κ ve $\Delta\alpha(\rho)$ belirlenmeleri halinde denklem (3.8) ve (3.9)'den yüzey yoğunluk profili ve yüzey gerilimi hesaplanabilir.

Enerji gradyent katsayısı dolaylı olarak hesaplanamadığından, bunun için sıvı modellerde yarı deney parametresi olarak davranır. Hal denklemi (eos) uygulamalarında Zuo ve Stenbyenerji gradyent parametresini (κ), Peng-

Robinson(PR) (eos) genel bağlılığını ve sentromer (merkezi) faktörü olarak önerdiler. [46] Enerji gradyent parametresi sıcaklığa bağımlığı lineer bağımlık olduğunu farz ettiler:

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 T \tag{3.10}$$

κ_1 ve κ_2 parametreleri deneysel yüzey geriliminden (σ) elde edilebilir.

Poser ve Sanches, κ veya indirgenmiş $\tilde{\kappa}$ ile Sutherland ve Lennard-Jones ve Devonshire formundaki potansiyelin çekim potansiyelini ($n = 6$) kullanarak ilişkilendirmişlerdir. [47]

Homojen olmayan uzun menzilli etkileşmeler içerdiğinde, sistemin etkileşme potansiyel enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir. [48]

$$\frac{E}{V} = \frac{2\pi\tilde{\rho}}{\upsilon^{*2}} \int_0^{\infty} R^2 \times (\tilde{\rho} + \frac{R^2}{6}\nabla^2\tilde{\rho})\ \varepsilon(R) dR \tag{3.11}$$

Burada R ve $\varepsilon(R)$, sırasıyla etkileşen segmentler arasındaki mesafe ve etkileşme potansiyelidir. Sutherland potansiyeli (merkezsel ve kararlı çekim potansiyelidir)

$$\varepsilon(R) = \begin{cases} \infty, & R/\upsilon^{*1/3} < 1 \\ -\varepsilon_0 (\upsilon^{*1/3} / R)^n, & R/\upsilon^{*1/3} > 1 \end{cases} \tag{3.12}$$

ile tanımlanmaktadır. Sıvı-Örgü (LF) modeline göre karakteristik etkileşme enerjisi ε^* o zaman

$$\varepsilon^* = \frac{2\pi\varepsilon_o}{n-3} \tag{3.13}$$

ile verilmektedir. Denklem (3.11)'de yerine konulursa

$$\frac{E}{V} = \frac{\varepsilon^*}{\upsilon^*}\left[-\tilde{\rho}^2 - \frac{\upsilon^{*2/3}}{6}\frac{n-3}{n-5}\tilde{\rho}\nabla^2\tilde{\rho} \right] \tag{3.14}$$

ifadesi elde edilir. (3.5) ve (3.14) ile mukayese edildiğinde

$$\kappa_1 = -\upsilon^{*2/3}\tilde{\rho}\left[\frac{1}{6}\frac{n-3}{n-5}\right] \quad \text{ve} \quad \kappa_2 = 0 \tag{3.15}$$

olduğu görülür. Buradan indirgenmiş enerji gradyent katsayı

$$\tilde{\kappa} = \left[\frac{1}{6}\frac{n-3}{n-5}\right] \tag{3.16}$$

ile ifade edilir. Sutherland potansiyeli durumunda ($n = 6$) $\tilde{\kappa} = 1/2$ değerini alır. Böylece yüzey profili (3.8) ve yüzey gerilimi (3.9)'den hesaplanabilir.

Bu arada κ, yoğunluk fonksiyonu olmamakla beraber, Cahn–Hilliard teorisi yaklaşımlarından ve sıvı/gaz ara yüzey mikroskobik istatistik mekanik modelle ilişkilidir . Lokal kısa menzilli homojen fazda

$$\kappa(r) = \frac{kT}{12}\int r^2 c_o(r,\rho) d^3 r \tag{3.17}$$

ile verilir ve burada $c_o(r,\rho)$, ρ yoğunluğunda olan homojen hal'in (Ornstein-Zernike) bağlılık fonksiyonudur[48].

(3.9) ile verilen yüzey gerilim denklemini indirgenmiş formda yazarsak

$$\tilde{\sigma} = 2\int_{\tilde{\rho}_g}^{\tilde{\rho}_\ell} [\tilde{\kappa}\,\Delta\tilde{\alpha}]^{1/2} d\tilde{\rho} \tag{3.18}$$

burada indirgenmiş değişkenler

$$\Delta\tilde{\alpha} = \frac{\Delta\alpha}{P^*}, \qquad \tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma^*}, \qquad \tilde{\kappa} = \frac{\kappa}{\kappa^*} \tag{3.19}$$

ve indirgeyici parametreler

$$\sigma^* = \varepsilon^* / \upsilon^{*2/3} \quad \text{ve} \quad \kappa^* = \varepsilon^* \upsilon^{*5/3} \tag{3.20}$$

ile verilir.

Yüzeyler arası enerji farkı kimyasal potansiyel farkı cinsinden

$$\Delta\alpha = \rho\,\Delta\mu \tag{3.21}$$

verilir. İndirgenmiş formda yazılırsa

$$\Delta\tilde{\alpha} = \tilde{\rho}\,\Delta\tilde{\mu} \tag{3.22}$$

yazılır.

III.2 Yüzey Geriliminin İşgal Edilmiş Siteler Cinsinden İfadesi:

İkili Sistemin Kimyasal Potansiyeli:

Josiah Willard Gibbs(1839-1903) ilk defa kimyasa potansiyel kavramını akademik bilim dergisi olan "Proceedings of the Connecticut" termodinamik kanunlarını metot ve kavramlarını geliştirdi ve muazzam çalışma sonucunda kimyasal potansiyel kavramını tanıtıp yayınladı.

Sistemde etkileşmenin olmadığını varsayarak, yani denge durumundaki sistemin enthalpisi sıfır (ΔH =0, Athermal condition) olduğu yaklaşımını varsayarak, sistemin termodinamik Gibbs serbest enerjisi denklem (3.23) verilmiştir.

$$\Delta G = -\mathrm{T}\Delta S$$
$$= kTN[\ln y + \frac{s(1-y)}{y}\ln(1-y)] \tag{3.23}$$

burada G, homojen sistemdeki karışımın serbest enerjisini belirtmektedir.

Sıvı polimer termodinamik sisteme molekül eklenip veya çıkarılması durumunda sistemin kimyasal potansiyelinde değişim olacaktır. Bu durum Gibbs enerji değişiminin parçacık değişimine göre diferansiyeli

$$\mu = \frac{\partial \Delta G}{\partial N} \tag{3.24}$$

sistemin kimyasal potansiyeli tanımlanacaktır. Bu yöntemi değişken yapısal boşluklu sistemlerde işgal edilmiş sitelerin kesri y'nin fonksiyonu cinsinden ifade edersek. N' ye bağlı y için kısmi türev veya zincir kuralı uygulayarak

$$\mu = \frac{\partial \Delta G}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial N} + \frac{\partial \Delta G}{\partial N} \tag{3.25}$$

elde edilir. Buradaki her bir niceliği türetimi için (3.23) ve (2.56) kullanarak

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial y} = NkT\left[\frac{1}{y} - \frac{s}{y} - \frac{s}{y^2}\ln(1-y)\right]$$

$$\frac{\partial y}{\partial N} = \frac{N_h y^2}{sN^2} = \frac{y(1-y)}{N} \tag{3.26}$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial N} = kT\left[\ln y + \frac{s(1-y)}{y}\ln(1-y)\right]$$

elde edilir ve (3.25)'da kullanacak olursak kimyasal potansiyel

$$\mu = kT\left[-(1-y)(s-1) + \ln y\right] \tag{3.27}$$

elde edilir. Denklem (3.27) polimer sistemin bulk ve yüzeyi için kimyasal potansiyelleri sırasıyla

$$\frac{\mu_b}{kT} = (1-y_b) - s(1-y_b) + \ln y_b \tag{3.28}$$

$$\frac{\mu_b}{kT} = (1-y_b) - s(1-y_b) + \ln y_b \tag{3.29}$$

elde edilir. Bir polimer sisteminin yüzeyindeki kimyasal potansiyel değişimi ise, sistemin bulk ile yüzeydeki değerlerinin farkını alarak

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = (y_b - y_s)(1-s) + \ln\left(\frac{y_s}{y_b}\right) \tag{3.30}$$

elde edilir.

***Derinlik Profili ve Yüzey Gerilimin İfadesi**:*

Denklem (3.8) den derinlik profilini

$$\Delta a = \kappa\left(\frac{d\rho}{dx}\right)^2 \Rightarrow \quad \tilde{x} = \tilde{x}_0 + \int_{\tilde{\rho}_v}^{\tilde{\rho}_l}\left(\frac{\tilde{\kappa}}{\Delta\tilde{\alpha}}\right)^{1/2} d\tilde{\rho} \tag{3.31}$$

ile ifade edilir. Burada $\tilde{x}_0$, yüzeyde referans noktası ve $\Delta\tilde{\alpha}$ için (3.22) değerini denklem (3.31)'da yazarsak

$$\tilde{x} = \tilde{x}_0 + \frac{1}{\sqrt{\tilde{C}\tilde{T}}}\int_{1-y}^{y}\sqrt{\frac{\tilde{\kappa}}{y_s\left[\left(y_b - y_s\right)\left(s-1\right) + \ln\left(y_b/y_s\right)\right]}}dy \tag{3.32}$$

elde edilir.

Polimer sistemde molekül yapının $y\tilde{V} = C$ (C=sabit) olduğu yaklaşımı öngörülerek[49] yoğunluk özgül hacim ilişkisinden fraksiyon yoğunluk bağıntısını kurarak Denklem (3.31)'nin matematiksel formülün sadece y' ye bağlı olduğu görülecektir, Denklem (2.62) ve (2.64) $\tilde{P} = 0$ alınırsa

$$y\tilde{V} = \tilde{C} \tag{3.33}$$

Elde edilir ve diferansiyeli alınırsa

$$dy = \tilde{C}\, d\tilde{\rho} \tag{3.34}$$

elde edilir. Denklem (3.30)'i ve denklem (3.35)'yı denklem (3.9)'da yerine konulursa konulursa denklem(3.36)

$$\Delta\tilde{\alpha} = \tilde{C}^{-1}\, y\Delta\tilde{\mu} \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma} &= 2\int_{1-y}^{y}\left[\tilde{\kappa}(\tilde{C}^{-1}y)\Delta\tilde{\mu}\right]^{1/2}(C^{-1}dy) \\ &= 2\tilde{C}^{-3/2}\tilde{\kappa}^{1/2}\int_{1-y}^{y}\left[y\Delta\tilde{\mu}\right]^{1/2} dy\end{aligned} \tag{3.36}$$

bulunur. Kimyasal potansiyel Denklem(3.30) ifadesi Denklem (3.36) yerine konulursa

$$\begin{aligned}\sigma &= \left(\frac{4\kappa\, kT}{C_{y\tilde{V}}}\right)^{1/2}\frac{1}{P^*\upsilon^{*1/3}}\int_{1-y}^{y}\left(y_s\left((y_b - y_s)(s-1) + \ln\left(\frac{y_s}{y_b}\right)\right)\right)^{1/2} dy \\ &= \left(\frac{4\kappa\, kT}{C_{y\tilde{V}}}\right)^{1/2}\frac{N_v^{1/3}}{P^*(V^* m_0)^{1/3}}\int_{1-y}^{y}\left(y_s\left((y_b - y_s)(s-1) + \ln\left(\frac{y_s}{y_b}\right)\right)\right)^{1/2} dy\end{aligned} \tag{3.37}$$

elde edilir. Denklemi indirgenmiş formda yazılırsa

$$\tilde{\sigma} = 2\left(\frac{\tilde{\kappa}\ \tilde{T}}{\tilde{C}_{y\tilde{r}}}\right)^{1/2} \int_{y_s}^{y_b} \left(y_s \left((y_b - y_s)(s-1) + \ln\left(\frac{y_s}{y_b}\right)\right)\right)^{1/2} dy \tag{3.38}$$

elde edilir. Burada indirgenmiş değişkenler $\tilde{\sigma} = \sigma / \sigma^*$ ve $\kappa = \kappa / \kappa^*$'dir. İndirgeyici parametreler σ^* ve κ^*

$$\sigma^* = \frac{kq_z\varepsilon^*}{s}\left(\upsilon^* M\right)^{-2/3} \text{ve } \kappa^* = \frac{1}{2} q_z M^{2/3} k\varepsilon^* \upsilon^{*5/3} \tag{3.39}$$

ile verilir. Burada N_v, Avogadro sayısı ve k Boltzmann sabitidir. Kullanılan polimerlerin karakteristik yüzey gerilimi ve karakteristik gradyent enerji katsayı parametreleri Tablo V.21'de verilmiştir.

III.3 ÖRGÜ KÜME TEORİSİ KULLANARAK KİMYASAL POTANSİYEL İFADESİ:

Simha-Somcynsky(SS) tanımına dayanarak yazmış olduğumuz entropideki değerine şimdi'de Freed katkısını ekleyerek kimyasal potansiyeli türetim aşamalarını izleyeceğiz.

$$\frac{\Delta S}{N_l} = -k \ln g(y,N) + g(y)\ y(1-y) \tag{3.40}$$

$$N_l = sN + N_h \tag{3.41}$$

$$g(y) = \sum_i a_i y^i = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 \tag{3.42}$$

Freed katkısını ekleyerek tam olarak entropideki değişim değeri aşağıdaki gibi yazılır:

$$\frac{\Delta S^{SS+Fr}}{N_l} = -k \ln[y^{-N}(1-y)^{-N_h}] + a_0\ y(1-y) + a_1\ y^2(1-y) + a_2\ y^3(1-y) \tag{3.43}$$

ve yapılan sadeleştirmelerden sonra kalan terimler ise

$$\Delta S^{SS+Fr} = \left\{ Nk[\ln y + \frac{s(1-y)}{y}\ln(1-y)] + \frac{s}{y}[a_0\, y(1-y) + a_1\, y^2(1-y) + a_2\, y^3(1-y)] \right\} \tag{3.44}$$

Burada görüleceği gibi düzeltme terimleri, boşluk kesri, hacim veya işgal edilen bölge kesri yapıya bağlı olarak a katsayıları cinsinden elde edilmiştir. Burada a katsayıları entropik katsayılardır ve polimer yapısına bağlıdır. Bölüm II..'de lineer varsayılan polimerler için verilmiştir.

Gibbs serbest enerji tanımından (athermal durumlar için)

$$\Delta G^{SS+Fr} = -T\Delta S^{SS+Fr} \tag{3.45}$$

verilmektedir. Gibbs serbest enerjinin molekül sayısına göre değişimi kimyasal potansiyeli verir:

$$\mu = \frac{\partial \Delta G}{\partial N} = \frac{\partial \Delta G}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial N} + \frac{\partial \Delta G}{\partial N} \tag{3.46}$$

yukardaki tek tek türevleri alınıp yerine konulursa, kimyasal potansiyelin değeri

$$\frac{\mu}{kT} = (y-1)(s-1) + \ln y - sy(1-y)\left[a_0 - a_1(1-2y) - a_2 y(2-3y)\right] \tag{3.47}$$

ile verilir. Denklem (3.47) kimyasal potansiyeli bulk ve yüzey için sırasıyla yazarsak

$$\frac{\mu_b}{kT} = (y_b-1)(s-1) + \ln y_b - sy_b(1-y_b)\left[a_0 - a_1(1-2y_b) - a_2 y_b(2-3y_b)\right] \tag{3.48}$$

$$\frac{\mu_s}{kT} = (y_s-1)(s-1) + \ln y_s - sy_s(1-y_s)\left[a_0 - a_1(1-2y_s) - a_2 y_s(2-3y_s)\right] \tag{3.49}$$

elde edilir. Burada *b* ve *s* indisleri sırasıyla bulk ve yüzeyi göstermektedir.

Kimyasal potansiyeldeki değişim bulk ve yüzey farkını alarak

$$\Delta\mu = \mu_b - \mu_s \tag{3.50}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\mu}{kT} = {} & (y_b - y_s)(s-1) + \ln\frac{y_b}{y_s} \\ & + sa_0\left(y_b(y_b-1) - y_s(y_s-1)\right) \\ & + sa_1\left(y_b(y_b-1)(2y_b-1) - y_s(y_s-1)(2y_s-1)\right) \\ & + sa_2\left(y_b^2(y_b-1)(3y_b-2) - y_s^2(y_s-1)(3y_s-2)\right)\end{aligned} \tag{3.51}$$

elde edilebilir.

BÖLÜM IV

POLİMERLERİN TERMODİNAMİĞİNİN UYGULANMASI

IV.1 PVT ve YÜZEY GERİLİMİ VERİLERİ

PVT Verileri

Çalışmış olduğumuz polimerlerin (PE156, PE226, PE340, PE1100, PE2100, PEG302, PEG692, PEG18500, PPG400, PPG1025, PPG2000, PEGMME302, PEGMME750, PEGDME1000, PDMS770, PDMS2600, C6H6, C6H12, CCl4) PVT verileri ikinci bölümde verilen Modifiye Hücre modelinden denklem (2.55) kullanılarak elde edilmiştir. Gerekli P^*, V^*, T^* karakteristik parametreler her bir numune için farklı sıcaklık aralıklarında farklı olmak üzere Dee, Ougizawa, ve Walsh [48] tarafından verilmiştir. Polistiren (PS910) verileri ise referans 43'den alınmıştır. Modifiye hal denklemindeki basınç, sıcaklık ve hacim indirgenmiş parametreleri (2.54)'de tanımlanmıştır. Yukarıda verilen ilgilendiğimiz polimerlerin karakteristik *PVT* parametreleri kullanılarak tanımlanmış basınç ve sıcaklık aralıklarında özgül hacim değerleri hesaplanmıştır. Bundan sonra bu veriler deneysel veriler olarak dikkate alınacaktır. Bu veriler SS teorisinin karakteristik parametrelerinin elde edilmesinde ve buradan boşluk kesrinin sıcaklık ve basınçla bulk yapı içerisinde nasıl değiştiğini teorik olarak irdelemektir. Daha sonra asıl hedefimiz olan bu boşluk kesrinin yüzey üzerindeki değişimi yani yüzey derinlik profilinin çıkarılmasıdır.

Yüzey Gerilim Verileri

Yüzey gerilimin sıcaklıkla değişimi

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(1 - T / T_c\right)^{11/9} \tag{4.1}$$

kuvvet yasasıyla şeklinde ifade edilmektedir. [47] Burada 11/9 deneysel verilere uyarlanmış en uygun parametre olarak verilmektedir. [47] Burada verilen σ_0 ve T_c sırasıyla karakteristik yüzey enerjisi ve polimerin kritik sıcaklığını ifade eder. İlki mutlak sıcaklıkta yanı termal olarak uyarılmamış moleküllerin durumundaki ekstrapole yüzey gerilimi değerini vermektedir ve ikincisi yüzey gerilimin sıfır olduğu varsayılan sıcaklık karşılığı değere kritik sıcaklık değerini vermektedir.

Ele aldığımız polimerlerin karakteristik yüzey enerji σ_0 ve kritik sıcaklık değerleri T_c Referans (47)'dan alınarak ve Denklem (4.1)'de kullanarak verilen sıcaklık aralıklarında her bir polimer için yüzey gerilimleri hesaplanmıştır. Bu veriler bundan sonra deneysel veriler olarak kabul edilecektir.

IV.2 PVT KARAKTERİSTİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Polimerlerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesi, endüstriyel uygulamalar ve teorik çalışmalar için önemlidir. Özellikle yüksek basınç ve yüksek sıcaklık bölgelerinde deneysel olarak termodinamik niceliklerin ölçülmesinde büyük güçlükler vardır. Bu nedenle teorik olarak bu niceliklerin belirlenmesi deneysel çalışmalara da klavuzluk etmektedir.

Bu bölümde SS teorisinden elde etmiş olduğumuz Tablo III.1'de verilen polimer malzemeler için karakteristik parametreler tespit edilmiştir. Bu parametreleri kullanarak teorik olarak hesap edilen basınç, hacim ve sıcaklık (*PVT*) verileri ve izobarik boşluk kesri sıcaklık ilişkisi bir sonraki kısımlarda tartışılmıştır.
SS teorisinin uygulanması için (2.52) ve (2.62) denklemlerindeki karakteristik P^*, V^*, T^*, c/s parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla ele alınan herbir polimerdeki tekrar eden birimi birer segment olarak ele alınmıştır. Buna göre *s*-segmentli polimerde toplam serbestlik derecesi 3*c* ise *c* bulunması gereken bir

parametre olmaktadır. Her ne kadar karakteristik parametrelerin içerisinde geçse de bu parametre deneysel verilerden optimize edilerek tespit edilmesi gereken fenomonolojik bir sabit olacaktır. Eğer *c* parametresi bulunabilirse, bu parametrenin yeraldığı (2.54) denklemlerindeki bir parametre de bulunabilir. Bu amaçla (2.62) denklemi yardımıyla (2.64)'den elde edilen teorik *PVT* yüzeyi ile deneysel *PVT* yüzeyinin süperpozisyon yöntemiyle üst üste çakıştırılması ile elde edilecektir. [50, 51] Bu amaçla Ek-E'de anlatıldığı gibi deneysel verilerle uyumlu en uygun P^*-V^*-T^* parametrelerini bulmak için Newton Raphson metodu (NRM) yardımı ile (2.62) ve (2.64)'denklemlerinin çözümünden elde edilir. Burada *c* parametresi değişen keyfi bir değer olarak alınır ve verilen deneysel *PVT* verilerinin hesaplanmasında en az özgül hacimsel hata veren *c* değeri en uygun *c* değeri olarak alınır. Bu parametreler bulunurken verilerin bulunacak parametrelerden fazla olduğundan Pseudo Inverse Matris Tekniği (PIMT) kullanılarak optimize değer bulunmuştur. Bütün bu çalışmalar Mathematica programı içerisinde programlanarak yapılmış olup Ek D'de verilmiştir. Polimer örnekleri için NRM ve PIMT yöntemleri ile bulunan karakteristik parametreler Tablo IV.1' de verilmiştir. Tablo IV.1' de özgül hacimdeki ortalama hata ve azami hata sırasıyla

$$\Delta V_{ort} = \frac{100}{N} \frac{\left| V_{ite} - V_{ide} \right|}{V_{ide}} \qquad (4.2)$$
$$\Delta V_{\max} = \max(\Delta V_i)$$

ile hesaplanmaktadır. Ele aldığımız polimerler içerisinde en büyük ortalama özgül hacimdeki sapma miktarı %0.41 ile PE156'dır. Maksimum gözlenen sapma ise %2.54 ile PDMS770'de gözlemlenmiştir. Genel olarak özgül hacimdeki sapma miktarları makul düzeylerdedir. Bu elde ettiğimiz parametreleri bu polimerlerin karakterizasyonu için kullanabiliriz. Bir sonraki bölümde bu yüzey profili ve gerilimi hesaplarında bulk malzemenin özelliklerini referans almada kullanılacaktır.

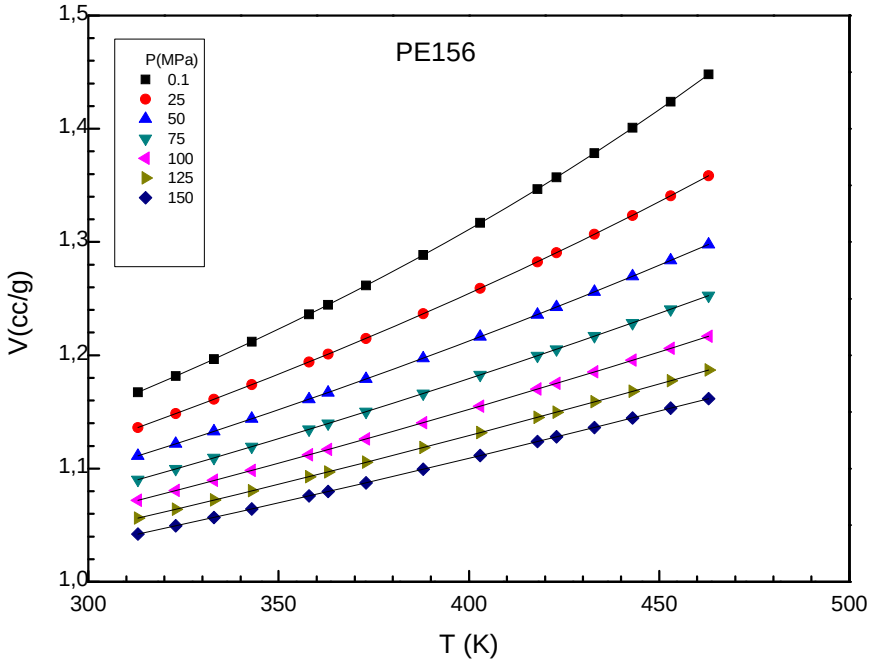
Tablo IV.1 SS Teorisinden Elde Edilen Polimerlerin Karakteristik Parametreleri

Polimerler	$m_0(g)$	s	c	V^*	$T^*(K)$	P^*(Mpa)	$\varepsilon^*(K)$	%Δ	%ΔV
PE156	14.20	11	1.7	1.2453	10028	728.15	152.2	0.41	1.13
PE226	14.15	16	1.8	1.2371	12902	689.26	143.4	0.21	0.91
PE340	14.11	24	1.9	1.2569	17840	657.74	139.2	0.10	0.76
PE1100	14.05	78	4.7	1.2310	23434	678.69	140.8	0.06	0.22
PE2100	14.03	150	10.8	1.2055	20616	729.18	148.2	0.04	0.13
PEG302	36.06	8	3.6	0.8507	9274	1080.72	389.4	0.03	0.28
PEG692	36.04	19	8.2	0.8668	9138	1038.53	386.3	0.03	0.16
PEG18500	36.05	513	216	0.8688	9268	1035.50	389.9	0.04	0.12
PPG400	38.83	10	4.3	0.9534	8558	802.20	350.5	0.10	0.49
PPG1025	38.82	26	10.4	0.9630	8710	762.96	340.5	0.07	0.48
PPG2000	38.83	51	18	0.9800	9373	715.66	326.4	0.06	0.33
PEGMME302	37.28	8	3.8	0.8857	8596	1015.28	393.6	0.39	1.71
PEGMME70	37.31	20	8.9	0.8778	8850	1002.79	391.1	0.06	0.33
PDMS770	52.00	15	6.4	1.0129	7202	489.80	306.2	0.25	2.54
PDMS2600	51.00	51	18.7	0.9973	8158	488.93	297.9	0.23	1.69
PEGDME1000	32.46	31	9.2	0.9732	15912	1250.48	472.2	0.02	0.06
C_6H_{12}	84.00	1	1.43	1.2377	8413	962.03	1002.5	0.02	0.07
C_6H_6	78.00	1	1.33	1.1069	8756	1121.40	970.5	0.02	0.07
CCl_4	152.0	1	1.34	0.6074	8590	1036.40	959.2	0.02	0.10
PS910	37.44	24	6.4	1.0697	19195	1049.23	501.4	0.12	0.41

IV.3 POLİMERLERDE BASINÇ-HACİM-SICAKLIK DAVRANIŞLARI

IV.3.1 Eşbasınç Hacim Sıcaklık İlişkisi

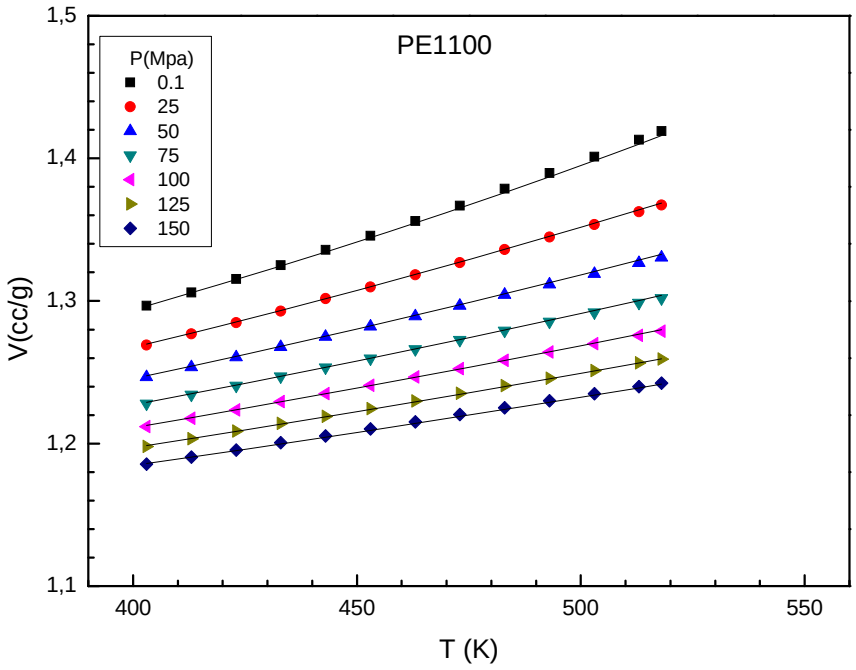
Önceki bölümde incelediğimiz her bir polimer için SS teorisinin çalıştırıldığı indirgenmiş karakteristik parametreler bulunmuştu. Bunları bulurken deneysel veriler teorik yüzey üzerine üst üste bindirilmesiyle optimize ederek elde edilmişti. Bu parametrelerle sistemin termodinamik nicelikleri tahmin edilebilir. Bu parametreler hal denklemini polimer sıvıların denge durumunda sağlayacak şekilde serbest enerjinin minimum olma koşulu altında hesaplanmıştır. Aşağıda ele aldığımız polimerin hacmin sıcaklıkla değişiminin grafikleri adyabatik olarak 0.1 MPa'dan 150'MPa'la kadar çizilmiştir. Renkli şekiller deneysel verileri ve çizgi ise SS teorisinin sonucunu vermektedir.



Şekil IV.1 PE156'nın özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

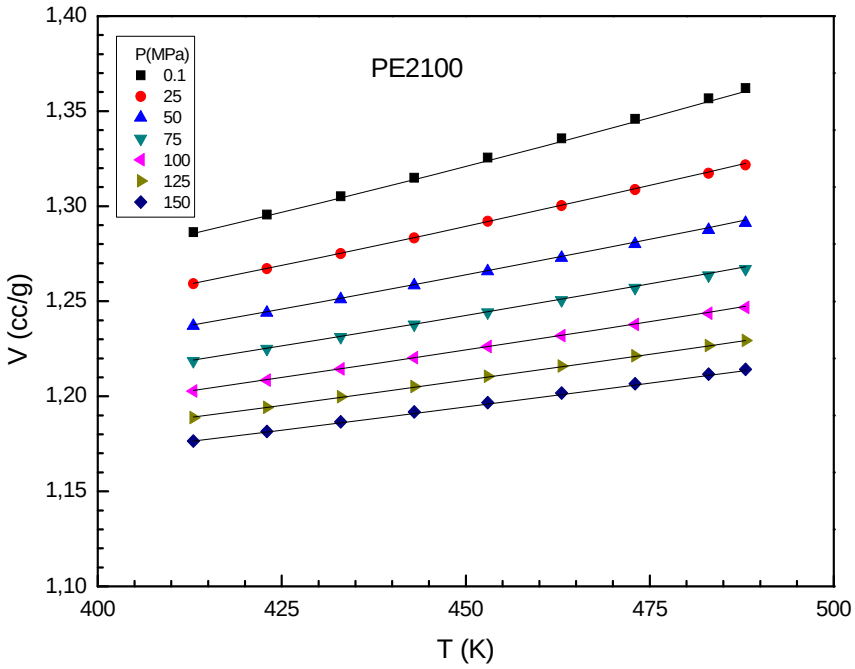
Şekil IV.1'de PE156'nin özgül hacminin 313K'den 473K'e kadar sıcaklıkla değişimi adyabatik olarak 0.1, 25, 50, 75, 100, 125 ve 150 MPa basınç değerleri için çizilmiştir. Şekle bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar (eş basınç) eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Bu bölgelerde polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Bu ise ilerde tartışacağımız üzere yapısal kusur olan serbest hacmin diğer bir değişle boşluk kesrinin artmasıyla sonuç bulmaktadır. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Bunu düşük basınçlarda özellikle atmosferik basınçta serbest hacmin yeterince büyük olmasına ve polimer zincirinin küçük olmasıyla polimerin uç etkilerinin rolünü görmekteyiz. Bunun rolü sıcaklık arttıkça kendisini daha iyi göstermektedir. Diğer tarafta basınç arttıkça serbest hacmin azalması ve uç etkilerinin serbestçe hareketini sınırlamasından dolayı termal genleşmesi daha lineer

olarak kendini göstermektedir. Çalışmamızda teorik hesaplamamızın özgül hacimdeki ortalama ve azami hataları sırasıyla %0.41 ve %1.13 bulunmuştur.



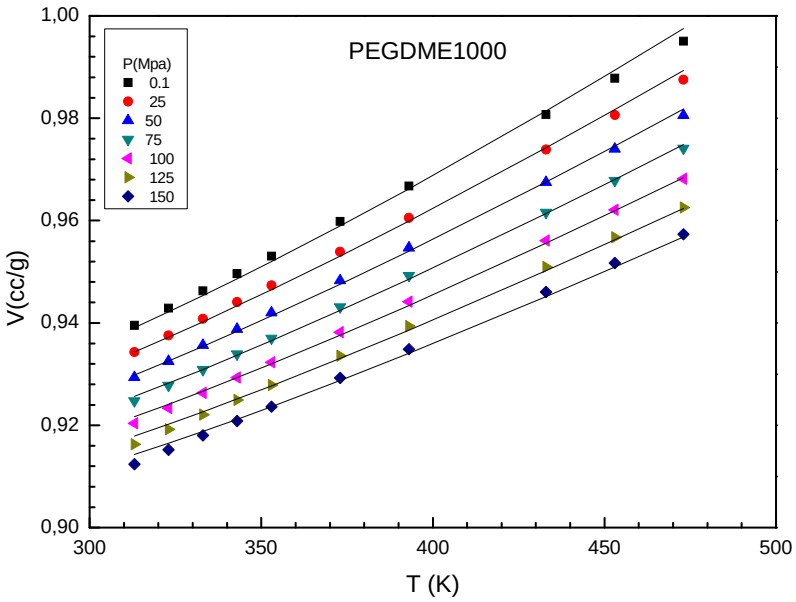
Şekil IV.2 PE1100'ün özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.2'de PE1100'ün grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize eş basınç eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Bu bölgelerde polimer moleküllerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan serbest hacmin diğer bir değişle boşluk kesrinin artmasıyla sonuç bulmaktadır. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmuştur. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.06% ve 0.22% olmuştur.



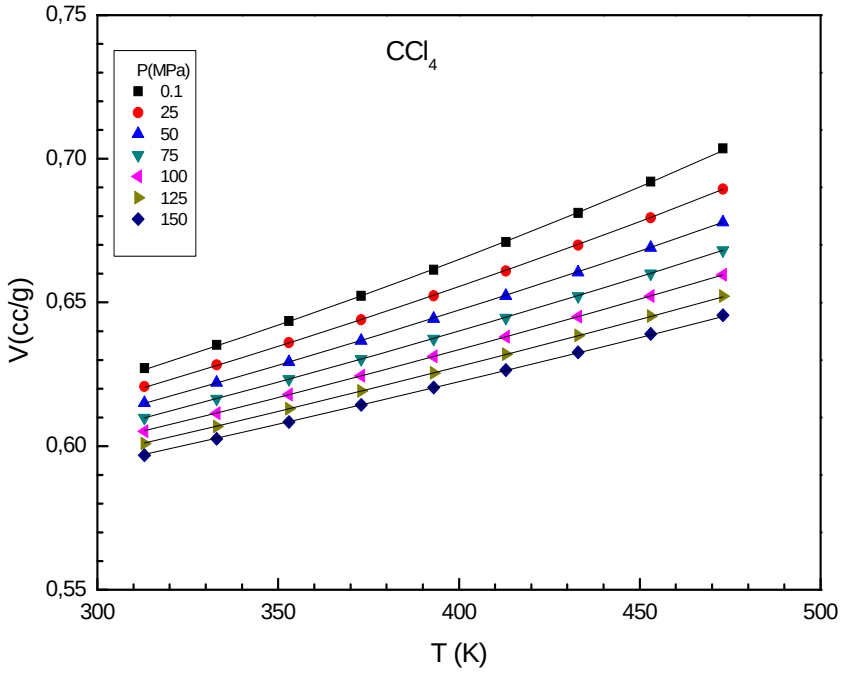
Şekil IV.3 PE2100ün özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.3'te PE2100'ün grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer moleküllerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.04% ve 0.13% olmuştur.



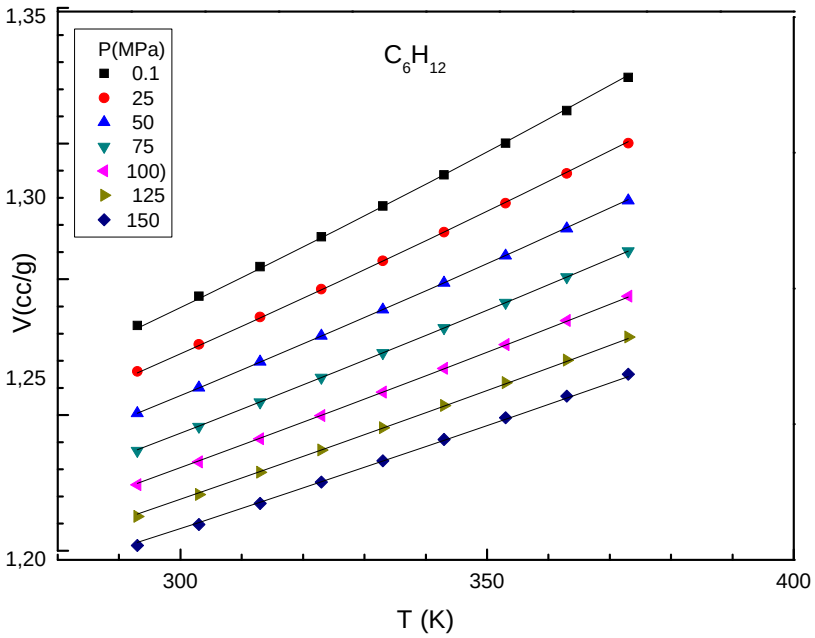
Şekil IV.4 PEGDME1000'nin özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

ŞekilIV.4'te PEGDME1000'nin grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.017% ve 0.056% olmuştur.



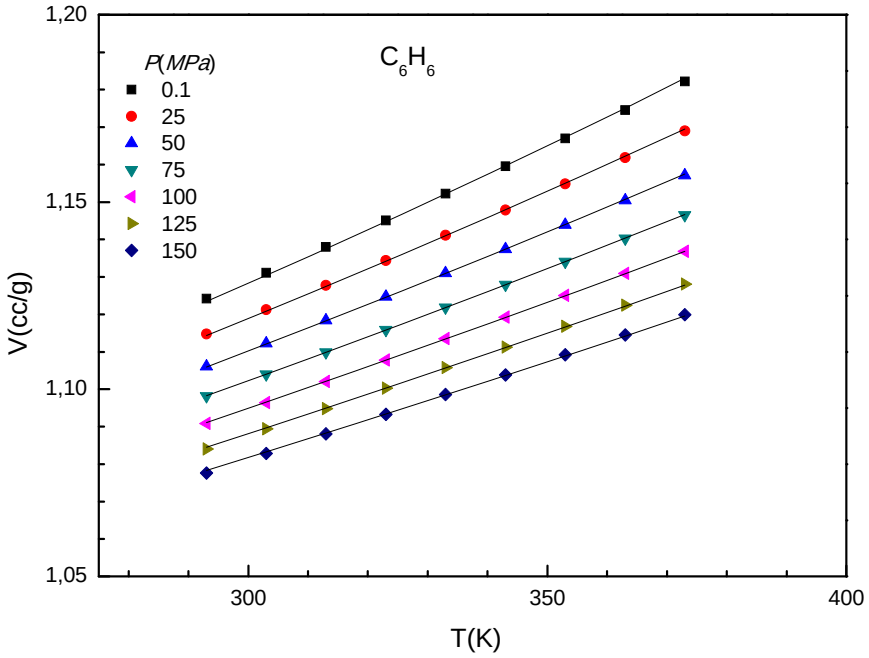
Şekil IV.5 CCl_4'ün özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.5'te CCl_4'ün grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla %0.023 ve %0.1 olmuştur.



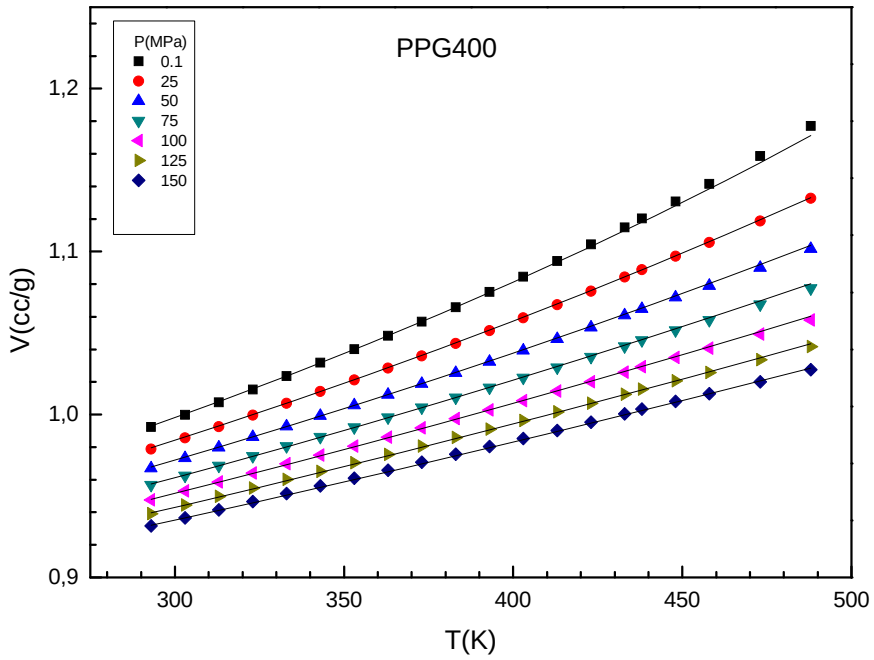
Şekil IV.6 C_6H_{12} özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.6'da C_6H_{12}'nın grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.019% ve 0.067% olmuştur.



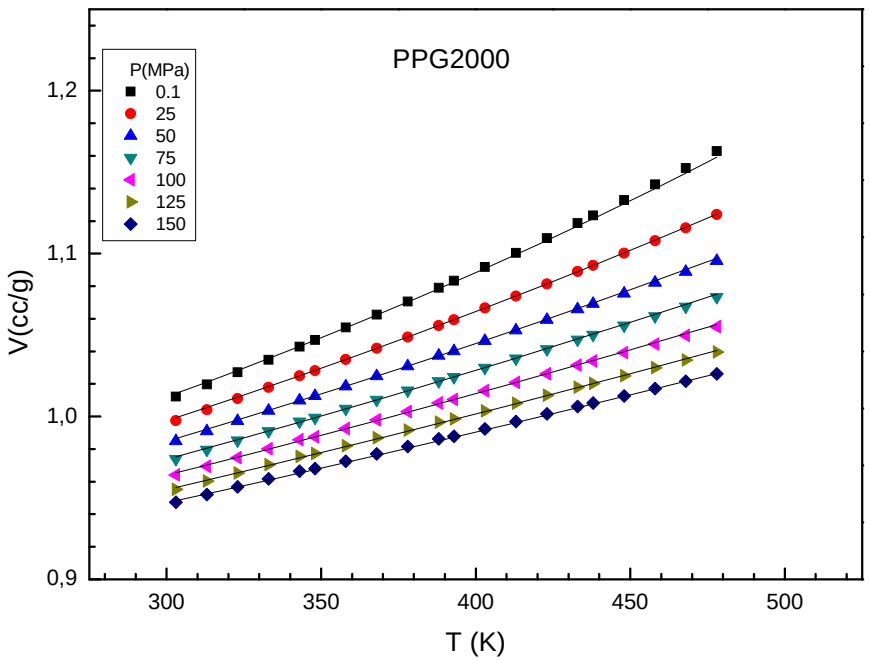
Şekil IV.7 C_6H_6'nın özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.7'de C_6H_6'nın grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer moleküllerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.019% ve 0.066% olmuştur.



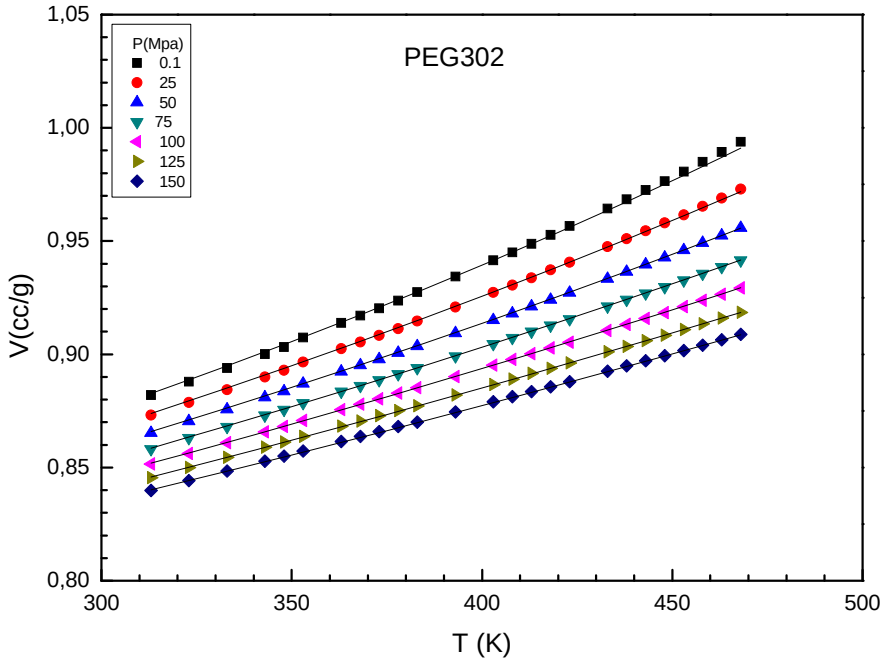
Şekil IV.8 PPG400'ün özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.8'de PPG400'ün grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.1% ve 0.49% olmuştur.



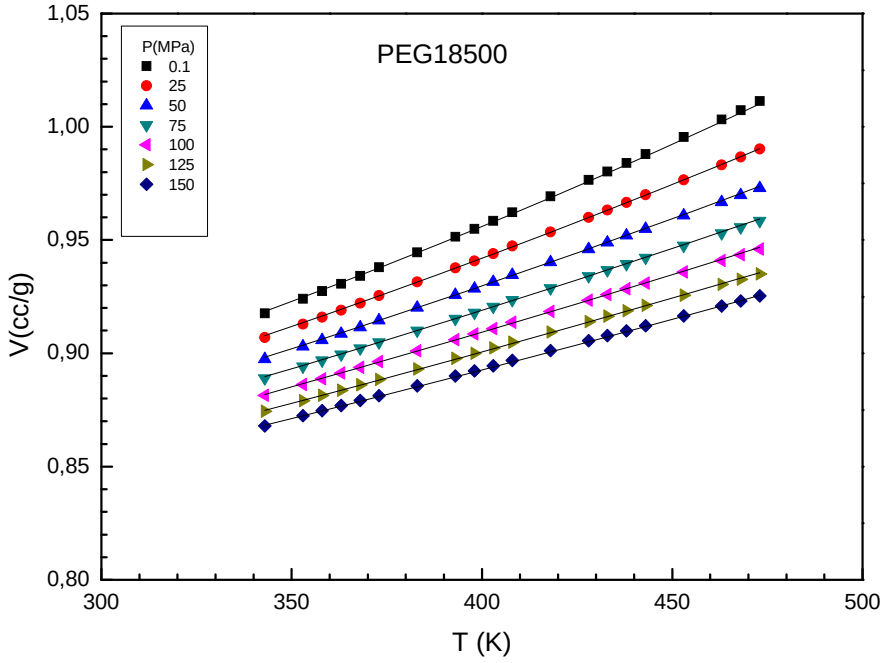
Şekil IV.9 PPG2000'nin özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.9'da PPG2000'nın grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.06% ve 0.33% olmuştur.



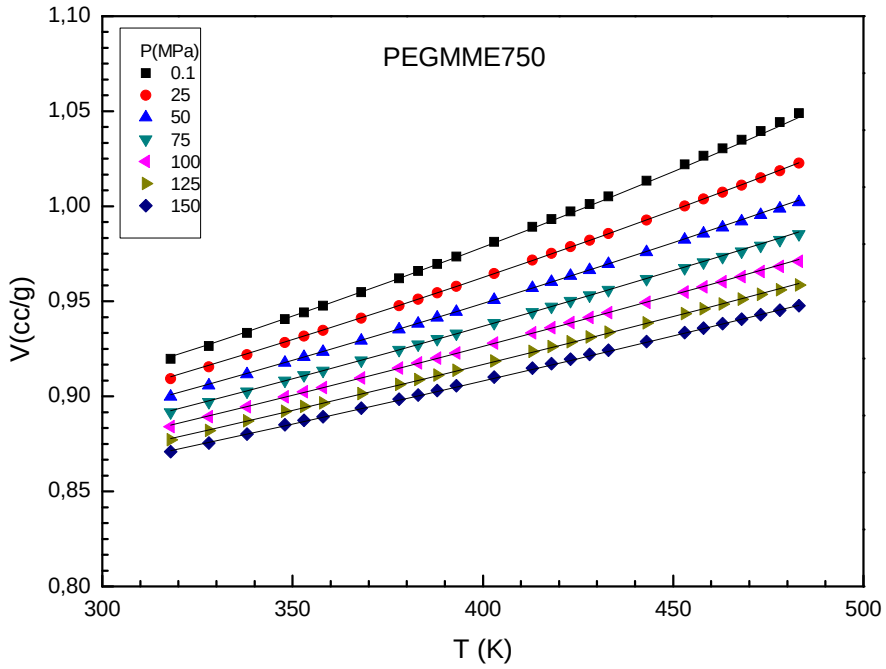
Şekil IV.10 PEG302'nin özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.10'da PEG302'nin grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.036% ve 0.28% olmuştur.



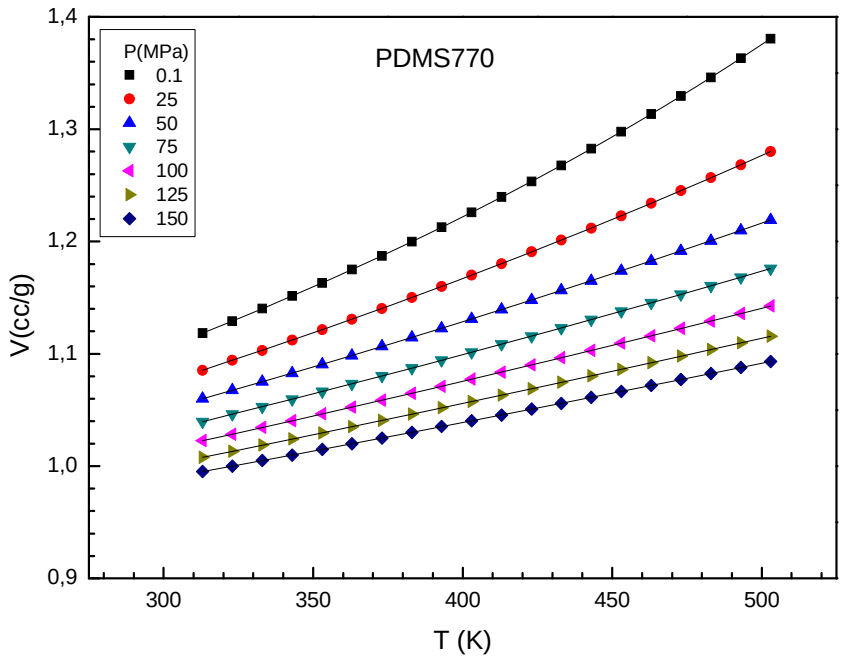
Şekil IV.11 PEG18500'ün özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.11'de PEG18500'ün grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.038% ve 0.12% olmuştur.



Şekil IV.12 PEGMME750'nin özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

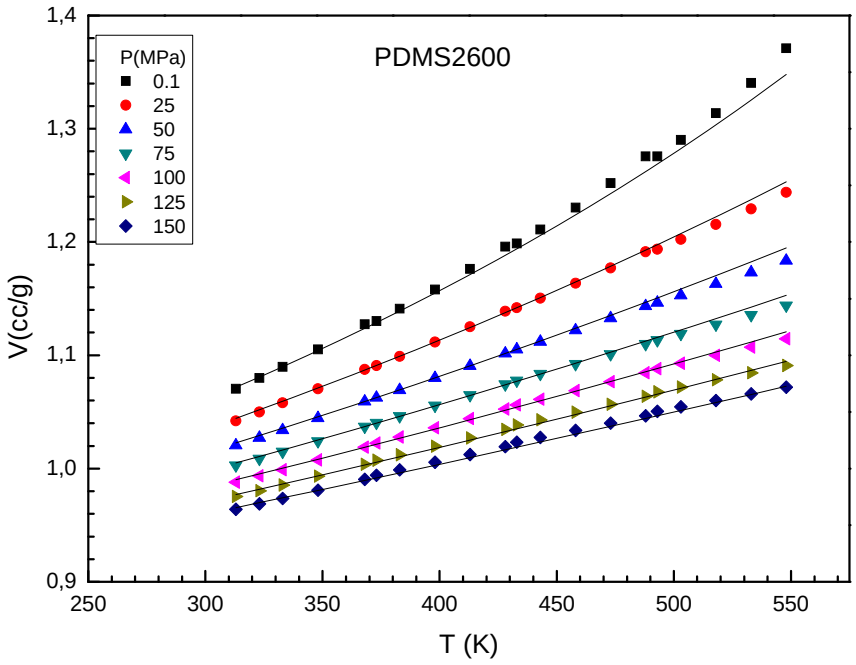
Şekil IV.12'de PEGMME750'nin grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.06% ve 0.33% olmuştur.



Şekil IV.13 PDMS770'in özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir

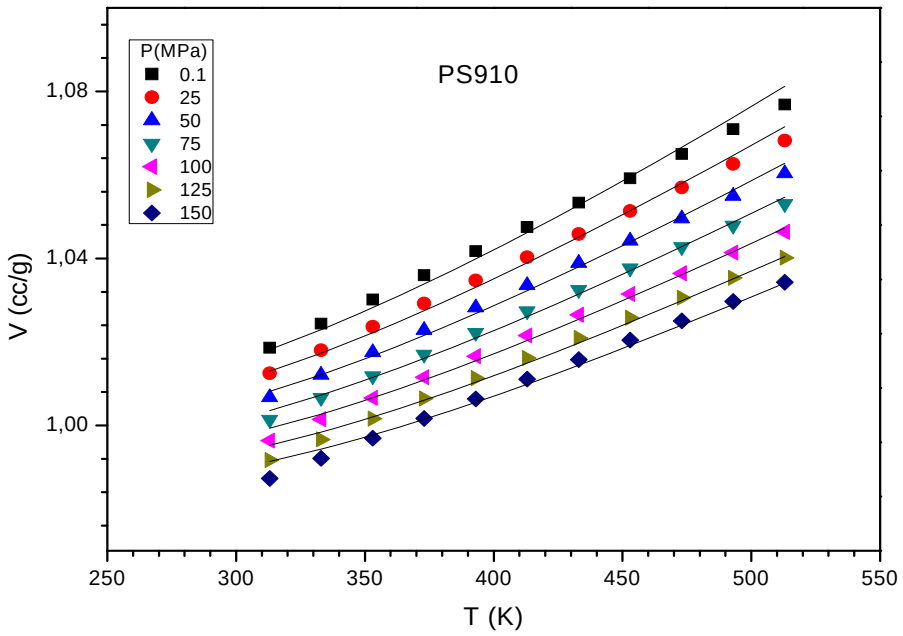
.

ŞekilIV.13'te PDMS770'nin grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.25% ve 2.54% olmuştur.



Şekil IV.14 PDMS2600'ün özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

ŞekilIV.14'te PDMS2600 PE2100'ün grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Yapısal kusur olan boşluk kesrinin artması neden olmuştur. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Özgül hacmin değişimi düşük basınçlarda parabolik davranış arzederken çok yüksek basınçlara çıktıkça lineer davranış göstermektedir. Diğer taraftan basıncın artmasıyla özgül hacmin azalması beklendiği şekilde oluşmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.23% ve 1.69% olmuştur. Azami hatanın yüksek çıkması grafiktede görüldüğü gibi deneysel verilerin teorik verilerle özellikle düşük basınçlarda örtüşmediği ve nedeni ise düşük basınçlarda serbest hacmin yeterince büyük olması ve polimer zincirinin terminallerdeki segment yoğunluğunun daha fazla olması devingenliğini artırmış ve kapsadığı alan bir diğer değişle serbest hacim daha fazla olduğu bu bölgelerde deneysel veri hasasiyeti bu değerleri oldukça saptamadığı görülmektedir.

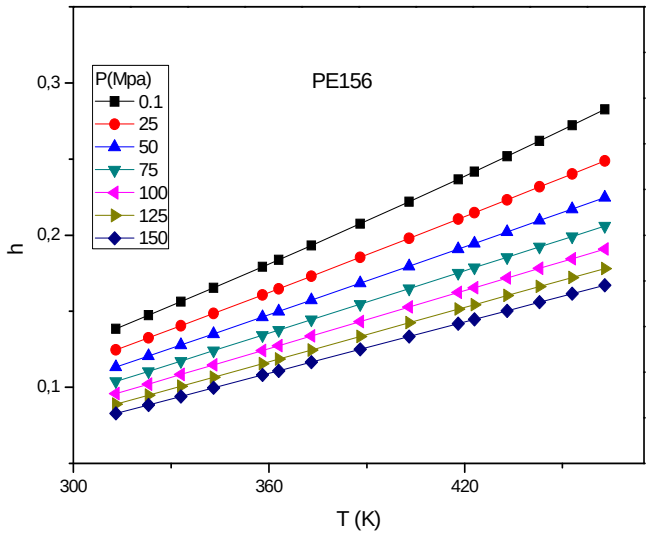


Şekil IV.15 PS910'nun özgül hacim-sıcaklık değişimin izobarik grafikleridir. Noktalar deneysel verileri ve çizgi SS teorisinden teorik olarak hesaplanmış değerleri göstermektedir.

Şekil IV.15'te PS910'nun grafiğine bakıldığında aşağı doğru inildikçe basınç değerleri artmakta olup her bir eğri bize izobar eğrileri vermektedir. Her bir eş basınç eğrisi için sıcaklık arttıkça özgül hacmin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artınca polimer molekülerinin hareket kabiliyeti artar ve özgül hacmin artmasına neden olmaktadır. Hacimdeki Ortalama hata ve hacimdeki azami hata sırasıyla 0.12% ve 0.41% olmuştur.

IV.3.2 Boşluk kesri-Sıcaklık ilişkisi:

SS teorisi, örgüdeki düzensizliği boşluk kesri cinsinden ifade etmiştir. Bu nedenle polimerlerin istatistiki termodinamiğinde de, termodinamik nicelikleri boşluk kesrine bağlı olarak ifade etmiştir. Bundan dolayı boşluk kesrinin belirlenmesi önemlidir. SS teorisi ile üzerinde çalışılan farklı molekül ağırlığa sahip polimerlerin serbestlik derecesine bağlı olarak hal denklemi üzerinden çözümler bulunmuştur. Denklem (2.62) çözümünden bulunan işgal edilen sitelerin kesri bulunduktan sonra elde edilen boşluk kesrinin ($h = 1\text{-}y$) sıcaklıkla değişiminin izobarik eğrileri aşağıda verilmiştir.



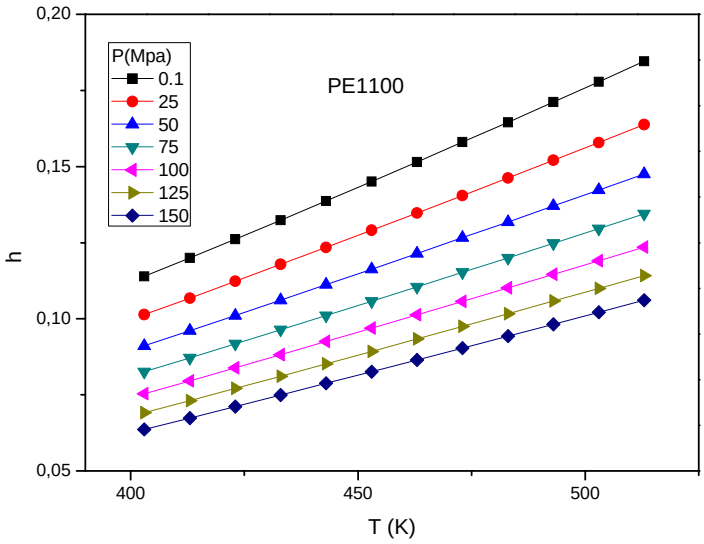
Şekil IV.16 PE156 boşluk kesrinin - sıcaklık değişim grafiği. 313K'den 473K'e kadar izobarik olarak 0.1'den 150MPa'a kadar SS teorisinden hesap edilen boşluk kesirleridir.

Şekil IV.16 PE156 için boşluk kesrinin sıcaklıkla değişiminin eş basınç grafikleri Şekil IV.16'da verilmiştir. Sıcaklık arttıkça boşluk kesri hemen hemen lineer olarak artmaktadır. Bu lineer ilişki her bir basınç değeri için en uygun denklem ($h = a + bT$) uyarlanmış olup grafikte çizgi olarak belirtilmiştir ve katsayısı Tablo IV.2'de verilmiştir. Tabloda verilen CCS ise en uygun uyarlanmış denklemin korelasyon katsayıları karesini vermektedir. Diğer taraftan aşağı doğru indikçe basınç değerleri artmaktadır boşluk kesri azaldığı görülmektedir. Şekil IV.16'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.2'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir. Bunu basınç ile boşluk kesrinin azalması ile moleküllerin birim sıcaklık artmasıyla boşluk üretmesi azalmasıyla yorumlayabiliriz. Burada a sabiti ise sıcaklık olmadığı ekstrapole durumu için değeri olması gerekirken negatif çıkmaktadır. Bu ise oda sıcaklığı üzerindeki verilerle $T = 0$ durumuna ekstrapole edilemiyeceği aşikardır. Bundan dolayı a sabiti bir uyarlama sabiti olarak görülebilir. Ayrıca ilerde hesaplarımızda sabit olarak ele alacağımız yV çarpımının ortalama değeri $\langle yV \rangle = 0.9477 \mp 0.0020$ hesaplanmıştır.

Tablo IV.2 PE156'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişiminin katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS*
0.1	0.164	0.960	0.9994
25	0.135	0.828	0.9998
50	0.120	0.743	0.9999
75	0.109	0.681	0.9999
100	0.102	0.633	0.9999
125	0.097	0.594	0.9999
150	0.093	0.562	0.9999

*CCS: Korelasyon Katsayısı Karesi

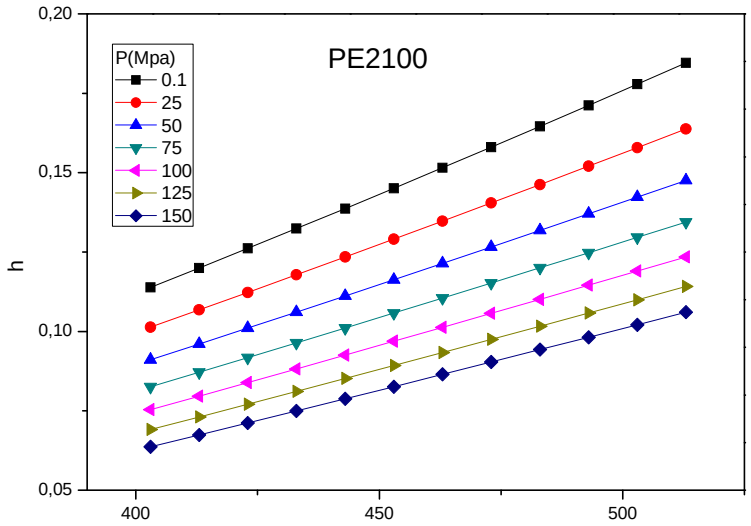


Şekil IV.17 PE1100 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PE1100 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. PE1100 molekül ağırlığı daha fazla olduğu için PE156'ya göre boşluk kesrindeki artış daha az olmuştur. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9333 \mp 0.00051$ olmuştur. Şekil IV.17'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.3'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.3 PE1100'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişiminin katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.146	0.645	0.9997
25	0.128	0.569	0.9998
50	0.116	0.514	0.9999
75	0.108	0.472	0.9999
100	0.101	0.438	0.9999
125	0.096	0.410	0.9999
150	0.092	0.386	0.9999

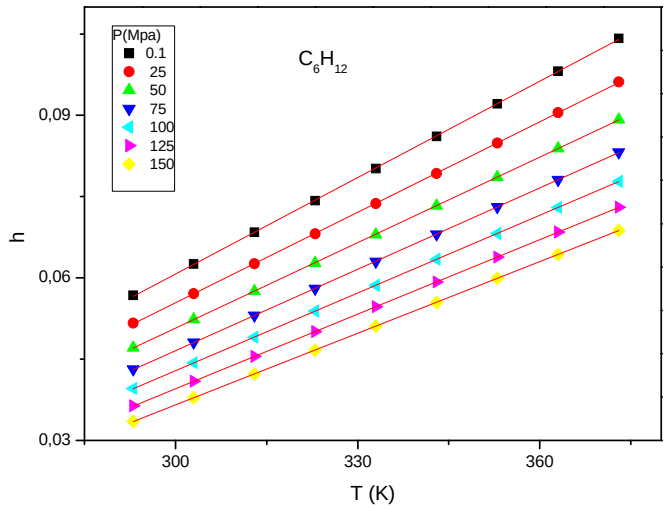


Şekil IV.18 PE2100 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PE2100 için boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. molekül ağırlığı daha fazla olduğu için PE156'ya göre boşluk kesrindeki artış daha az olmuştur. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9356 \mp 0.00050$ olmuştur. Şekil IV.18'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.4'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.4 PE2100'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişiminin katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.141	0.637	0.9999
25	0.125	0.569	0.9999
50	0.114	0.519	0.9999
75	0.107	0.479	0.9999
100	0.101	0.447	0.9999
125	0.096	0.420	0.9999
150	0.092	0.397	0.9999

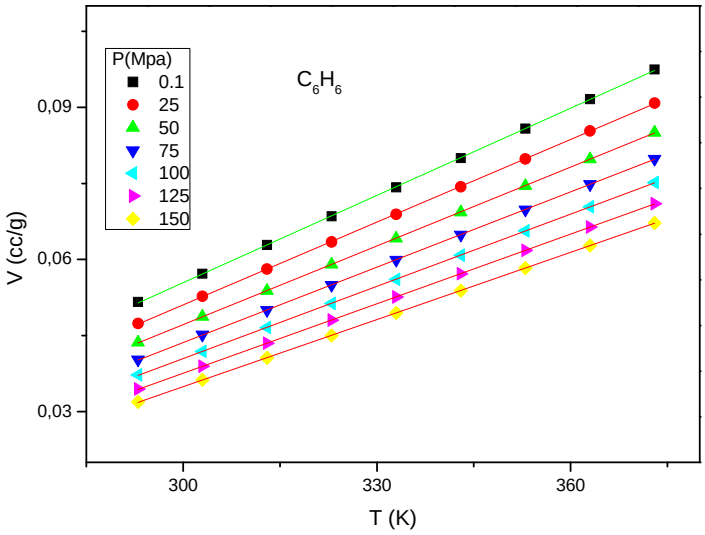


Şekil IV.19 C_6H_{12} Siklohekzan boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

C_6H_{12} boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9660 \mp 0.0025$ olmuştur. Şekil IV.19'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.5'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.5 C_6H_{12}'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişiminin katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.117	0.593	0.9999
25	0.111	0.556	0.9999
50	0.107	0.526	0.9999
75	0.103	0.500	0.9999
100	0.100	0.478	0.9999
125	0.098	0.458	0.9999
150	0.095	0.440	0.9999

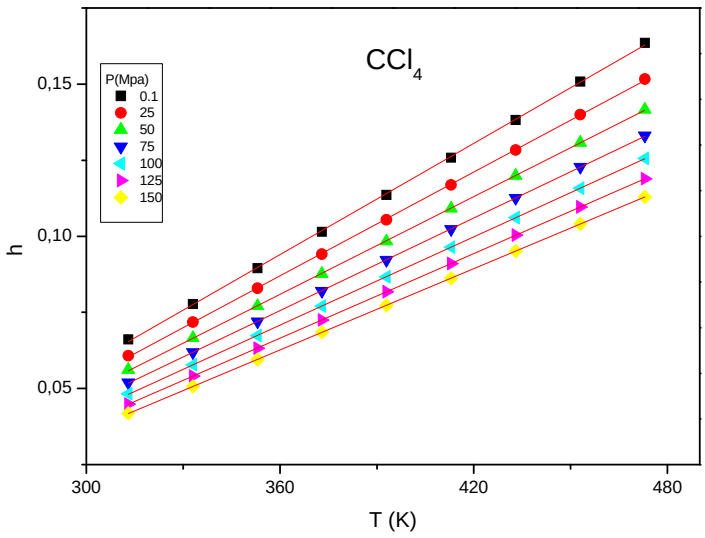


Şekil IV.20 Benzen boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

C_6H_6 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9653 \mp 0.0023$ olmuştur. Şekil IV.20'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.6'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.6 C_6H_6'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişiminin katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.116	0.573	0.9999
25	0.111	0.543	0.9999
50	0.108	0.517	0.9999
75	0.104	0.494	0.9999
100	0.102	0.474	0.9999
125	0.099	0.457	0.9999
150	0.097	0.441	0.9999

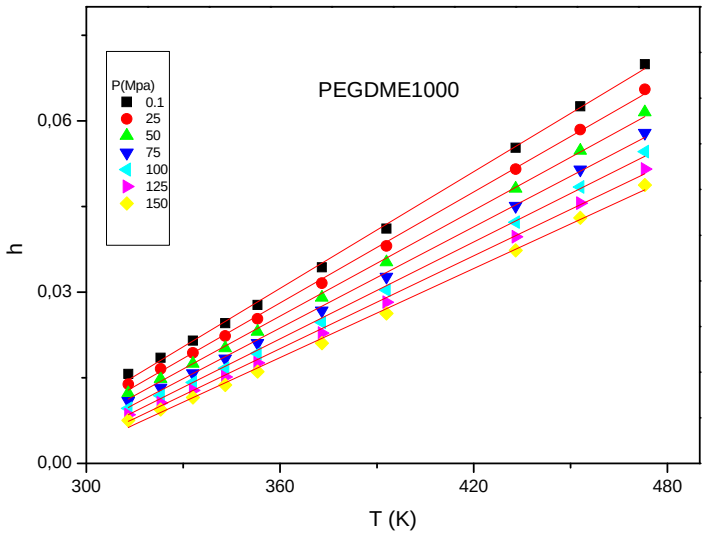


Şekil IV.21 CCl_4 Carbon Tetrachloride boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

CCl_4 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9656 \mp 0.0024$ olmuştur. Şekil IV.21'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.7'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.7 CCl_4'ün her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişiminin katsayıları

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.125	0.609	0.9997
25	0.117	0.568	0.9998
50	0.111	0.534	0.9999
75	0.107	0.507	0.9999
100	0.103	0.483	0.9999
125	0.100	0.463	0.9999
150	0.097	0.444	0.9999

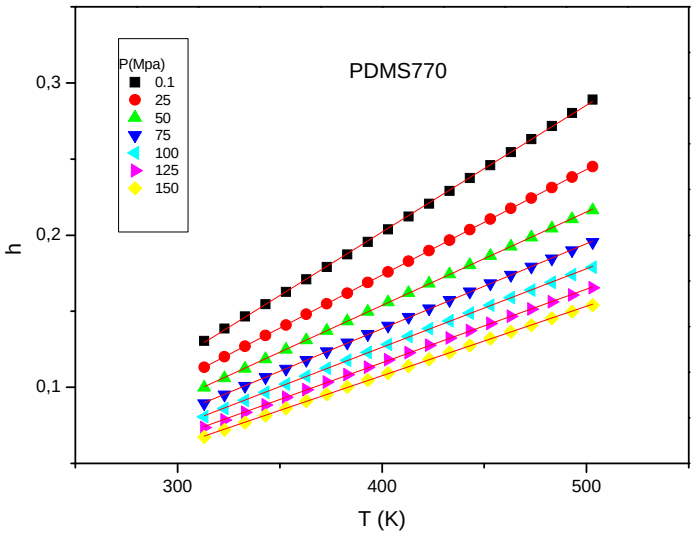


Şekil IV.22 PEGDME1000 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PEGDME1000 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9517 \mp 0.0020$ olmuştur. Şekil IV.22'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.8'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.8 PEGDME1000'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
+0.1	0.092	0.340	0.9989
25	0.088	0.324	0.9988
50	0.085	0.309	0.9987
75	0.082	0.295	0.9985
100	0.080	0.283	0.9983
125	0.077	0.271	0.9980
150	0.075	0.260	0.9976

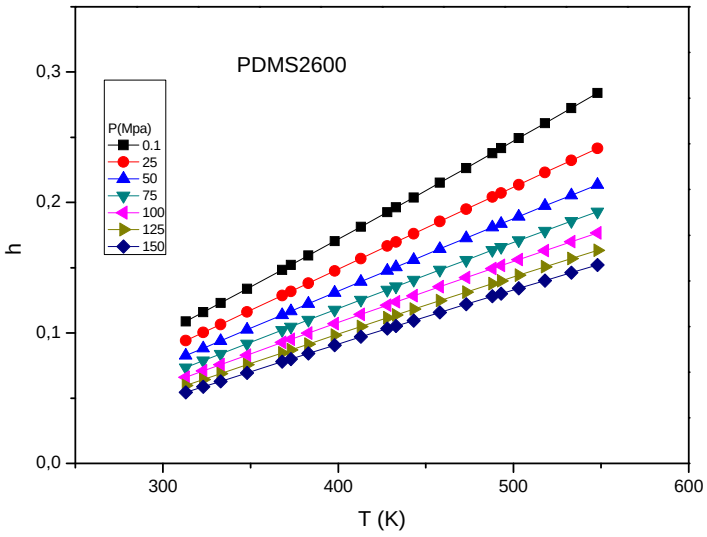


Şekil IV.23 PDMS770 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PDMS770 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9633 \mp 0.0039$ olmuştur. Şekil IV.23'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.9'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.9 PDMS770'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.131	0.833	0.9998
25	0.104	0.694	0.9999
50	0.092	0.614	0.9999
75	0.085	0.558	0.9998
100	0.080	0.516	0.9998
125	0.077	0.483	0.9998
150	0.074	0.456	0.9998

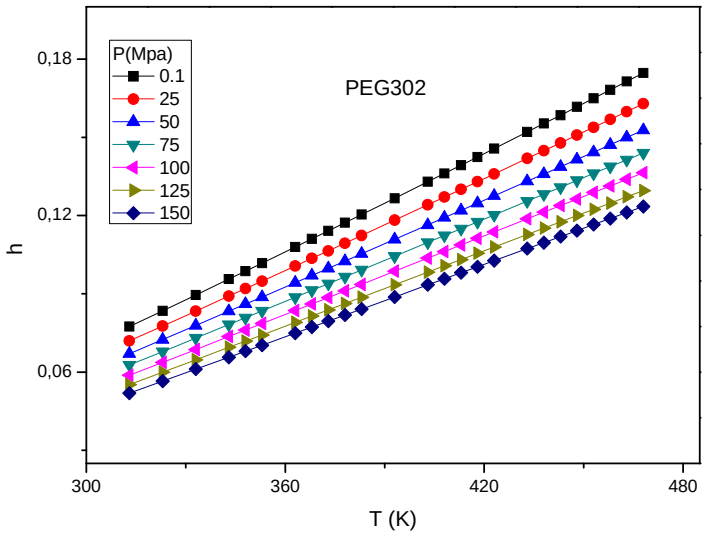


Şekil IV.24 PDMS2600 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PDMS2600 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. Molekül ağırlığı PDMS770'e göre daha fazla olduğu için sıcaklık artışına karşılık boşluk kesrindeki artış daha az olmuştur. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9604 \mp 0.0031$ olmuştur. Şekil IV.24'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.10'da verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.10 PDMS2600'nın her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.126	0.746	0.9998
25	0.103	0.629	0.9999
50	0.092	0.559	0.9999
75	0.085	0.509	0.9998
100	0.081	0.472	0.9998
125	0.078	0.442	0.9998
150	0.075	0.417	0.9998

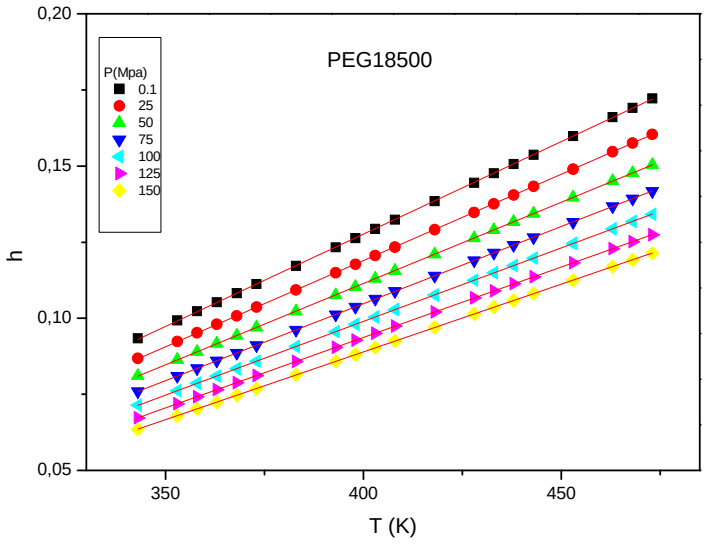


Şekil IV.25 PEG302 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PEG302 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9595 \mp 0.0024$ olmuştur. Şekil IV.25'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.11'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.11 PEG302'nin her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.120	0.628	0.9998
25	0.112	0.587	0.9999
50	0.106	0.553	0.9999
75	0.102	0.525	0.9999
100	0.098	0.501	0.9999
125	0.095	0.480	0.9999
150	0.092	0.461	0.9999

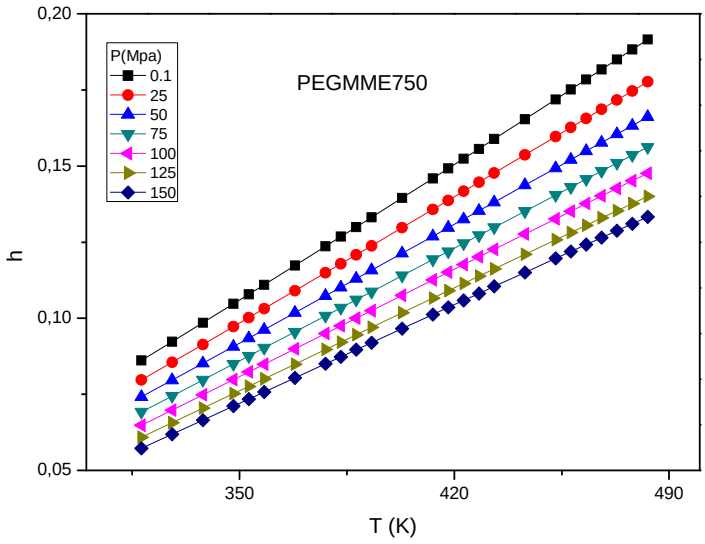


Şekil IV.26 PEG18500 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PEG18500 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. Burada molekül ağırlığı PEG302'ye göre daha fazla olmasına rağmen boşluk kesrinde artış azalmamış nedeni kimyasal yapı faktörü rolü önemlidir. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9600 \mp 0.0025$ olmuştur. Şekil IV.26'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.12'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.12 PEG18500'ün her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.115	0.606	0.9999
25	0.107	0.566	0.9999
50	0.102	0.533	0.9999
75	0.097	0.506	1.0000
100	0.094	0.483	0.9999
125	0.091	0.463	0.9999
150	0.089	0.445	0.9999

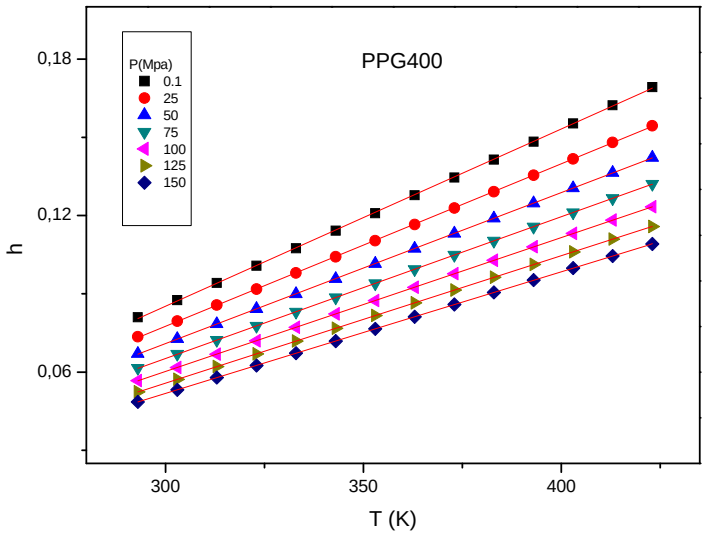


Şekil IV.27 PEGMME750 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PEGMME750 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9606 \mp 0.0026$ olmuştur. Şekil IV.27'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.13'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.13 PEGMME750'nin her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.121	0.668	0.9999
25	0.112	0.620	0.9999
50	0.106	0.581	0.9999
75	0.101	0.550	0.9999
100	0.097	0.523	0.9999
125	0.094	0.500	0.9999
150	0.091	0.480	0.9999

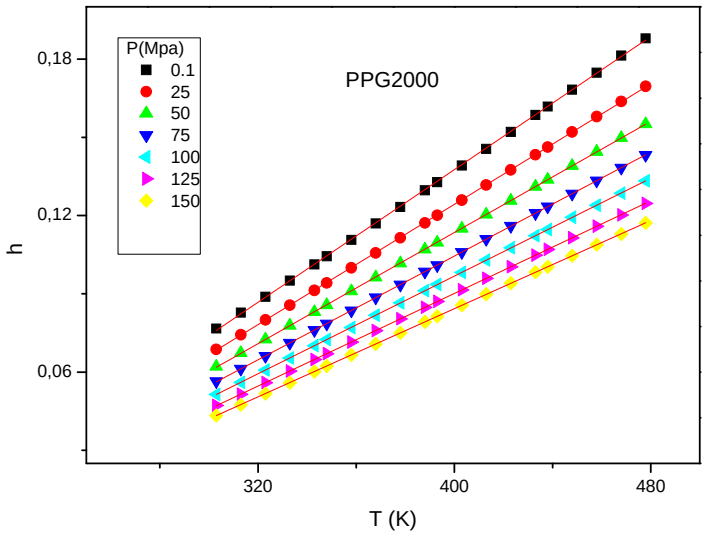


Şekil IV.28 PPG400 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PPG400 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9603 \mp 0.0027$ olmuştur. Şekil IV.28'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.14'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

TabloIV.14 PPG400'ün her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.122	0.690	0.9998
25	0.111	0.627	0.9999
50	0.103	0.580	0.9999
75	0.097	0.543	0.9999
100	0.093	0.512	0.9999
125	0.090	0.486	0.9999
150	0.087	0.464	0.9999

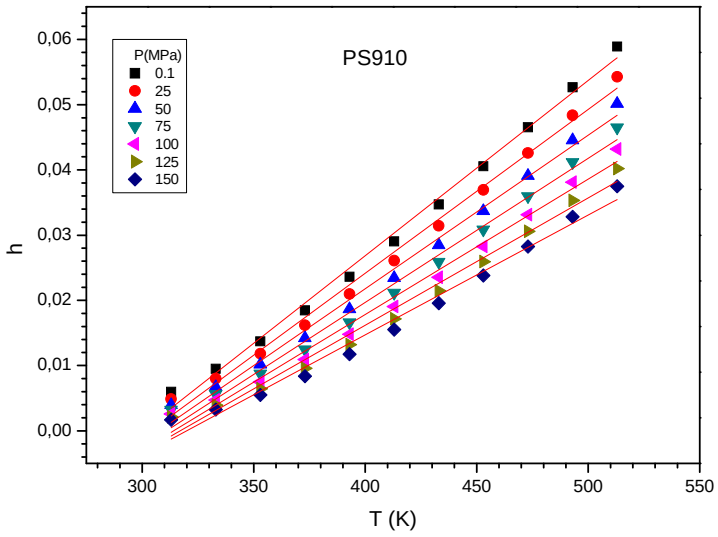


Şekil IV.29 PPG2000 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PPG2000 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. Molekül ağırlığı nedeni ile sıcaklıkların artışına karşılık boşluk kesrinde artış PPG400'e göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9581 \mp 0.0025$ olmuştur. Şekil IV.29'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.15'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

TabloIV.15 PPG2000'nin her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.116	0.636	0.9998
25	0.106	0.576	0.9999
50	0.099	0.532	0.9999
75	0.094	0.497	0.9999
100	0.090	0.468	0.9999
125	0.087	0.435	0.9999
150	0.084	0.422	0.9999



Şekil IV.30 PS910 boşluk fraksiyonu - sıcaklık değişim grafiği

PS910 boşluk kesri değişim grafiğine bakıldığında yukarı doğru çıkıldıkça basınç değerleri azalmakta olduğu ve sıcaklık değerlerin arttığı konumlarda boşluk kesri artış göstermiş ve sıcaklığın düştüğü ve basıncın yükseldiği bölgelerde boşluk kesri azaldığı görülmüştür. En düşük ve en yüksek sıcaklıklarda $\langle yV \rangle = 0.9486 \mp 0.0025$ olmuştur. Şekil IV.30'da verilen en uygun lineer eğrinin katsayıları her bir eş basınç eğrisi için Tablo IV.16'de verilmiştir. Eş basınç eğrilerinin eğimi (b) basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo IV.16 PS910'un her bir basınç için boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer değişim katsayıları.

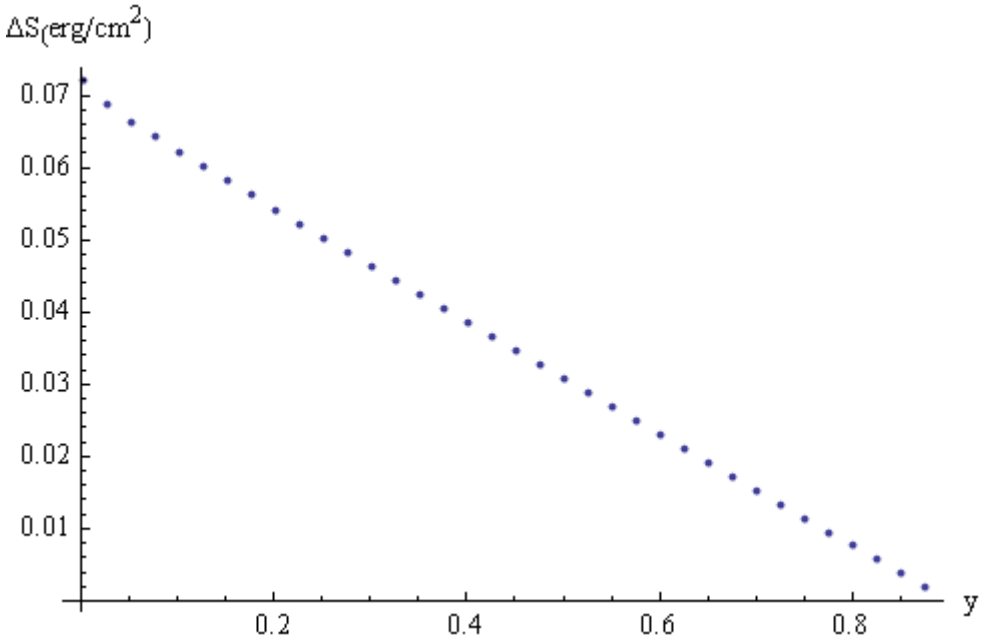
P(Mpa)	- a	$b(10^{-3}K^{-1})$	CCS
0.1	0.080	0.268	0.9947
25	0.076	0.251	0.9937
50	0.072	0.235	0.9923
75	0.068	0.220	0.9907
100	0.065	0.207	0.9888
125	0.061	0.195	0.9865
150	0.058	0.183	0.9840

IV.4 Polimerlerin Yüzey Gerilimlerini Kullanarak Yüzey Entropi ve Entalpi Çıkarılması.

Cahn-Hilliard (CH) ve Simha-Somcynsky (SS) teorileri kullanarak türetimlerden daha önce elde etmiş olduğumuz (3.30) kimyasal potansiyel denklemi sıcaklığa göre türevi alınarak sistemin entropi değişim tanımından

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T} = R\left(\left(y_b - y_s\right)\left(s-1\right) + \ln\frac{y_b}{y_s} \right) \tag{4.3}$$

elde edilir.



Şekil IV.31PE340 için SS teorisinden polimer sistemin yapısal değişiminin bir ölçüsü olarak boşluk kesri (*h*) veya işgal edilmiş hücrelerin kesri (*y*) entropi ile ilişkilidir. Bulk için ön gördüğümüz boşluk kesri bulktan yüzeye doğru artışı entropi artışının en büyük nedenlerindendir.

Yüzey serbest enerjisi diğer bir değişle yüzey gerilimi [45]

$$G^s = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} = \sigma \tag{4.4}$$

ile verilir. Burada *s* üst indisi yüzeyi temsil etmektedir. Buradan sabit basınçta yüzey entropisi

$$S^s = \left(\frac{\partial G^s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P \tag{4.5}$$

tanımlanırsa yüzey Gibbs enerjisi ($G^s = H^s - TS^s$)

$$H^s = G^s + T\left(\frac{dG^s}{dT}\right) = \sigma + T\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) \tag{4.6}$$

ile verilecektir.

Tablo IV.17 de polimerlerin 20°C ve 120°C 'de yüzey gerilimleri Denklem(4.1) hesaplanmıştır. $-d\sigma / dT$ değerinin pozitif olduğundan dolayı yüzey oluşumundan sorumlu yüzeydeki serbest enerji pozitif olmaktadır. Buradan zincir moleküllerinin ve segmentleri yüzeye ve arayüzeye yönelmeleri ve oriyantasyonlarıyla izah edilebilir. [45] Şekil IV.31'de görüldüğü gibi yüzeye yaklaştıkça (sola doğru) sistemin yüzey entropisi yükseldiği görülmektedir. Böylece sistemin entalpisi sistemin serbest enerjisinden daha büyük değere sahip olur.

Tablo IV.17 Polimerlerin Yüzey Gerilim ve Yüzey Entropisi

	$\sigma(erg/cm^2)$		$-d\sigma/dT$
Polimerler	20 °C	120 °C	*(erg cm/°C)*
PE2100	34.51	27.79	0.0672
PE1100	33.81	26.84	0.0697
PE340	29.82	22.39	0.0743
PE226	26.97	19.11	0.0786
PE156	24.51	16.03	0.0848
PDMS2600	20.03	14.66	0.0537
PDMS770	19.07	13.04	0.0603
PEG18500	44.27	36.32	0.0795
PEG692	45.29	35.86	0.0943
PEG302	45.26	35.78	0.0948
PEGMME750	42.92	33.58	0.0934
PEGMME302	41.27	31.34	0.0993
PPG2000	32.56	25.17	0.0739
PPG1025	32.75	24.85	0.0790
PPG400	32.77	24.71	0.0806
PEGDME1000	40.77	31.18	0.0959
C_6H_{12}	25.23	13.83	0.1140
C_6H_6	28.87	16.32	0.1255
CCl_4	27.11	14.98	0.1213

Tablo IV.17'ye bakılırsa polietilenlerde molekül ağırlığı artınca yüzey entropide azalma saptanmıştır. Fiziksel nedeni ise polietilende molekül ağırlığı

artınca arayüzey kalınlığı azaldığı için entropi azalmıştır. Diğer polimerlerde aynı özellik göstermektedir.

Tablo IV.18 Polimerlerin Yüzey Gerilimi ve Yüzey Entalpisi (erg/cm^2)

Polimerler	$20°C$	$120°C$	H_1^s	H_2^s	ΔH^s
PE2100	34.51	27.79	35.85	35.83	-0.02
PE1100	33.81	26.84	35.21	35.24	0.03
PE340	29.82	22.39	31.30	31.27	-0.03
PE226	26.97	19.11	28.53	28.47	-0.06
PE156	24.51	16.03	26.19	26.11	-0.08
PDMS2600	20.03	14.66	21.09	21.02	-0.07
PDMS770	19.07	13.04	20.27	20.24	-0.03
PEG18500	44.27	36.32	45.85	45.80	-0.05
PEG692	45.29	35.86	47.17	47.14	-0.03
PEG302	45.26	35.78	47.16	47.18	0.02
PEGMME750	42.92	33.58	44.78	44.98	0.20
PEGMME302	41.27	31.34	43.25	43.22	-0.03
PPG2000	32.56	25.17	34.04	34.05	0.01
PPG1025	32.75	24.85	34.33	34.33	0.00
PPG400	32.77	24.71	34.39	34.43	0.04
PEGDME1000	40.77	31.18	42.69	42.70	0.01
C_6H_{12}	25.23	13.83	27.43	27.03	-0.40
C_6H_6	28.87	16.32	31.47	31.92	0.45
CCl_4	27.11	14.98	29.51	29.38	-0.13

Tablo IV.18'de ΔH, sistemin iç termal enerjisindeki değişime eşittir. Entalpi tablosunda görüldüğü gibi polimerin yüzey değişim entalpisi pozitif ise polimer yüzeyi ısı almış ve entalpisi yükselmiştir (endotermik işlemler). Polimer yüzey değişim entalpisi sıfırdan küçükse iç enerjideki değişim ısı verip entalpi ekzotermik (negatif) değer almıştır. Sıfıra eşit olduğu durumlar da ise polimer sistem ne endotermik ne exotermik durumlara geçmemiştir.

BÖLÜM V

CAHN-HILLIARD TEORİSİ ALTINDA UYGULAMALAR

V.1. Enerji Gradyent Katsayı Parametresinin Hesaplanması

Enerji gradyent parametresinin elde edilmesi polimerlerin arayüzey derinlik profil çıkarılmasında ve yüzey gerilim enerjisinde bir önemli sıcaklık bağımlı parametre olarak önümüze çıkmaktadır.
karakteristik yüzey enerji ve karakteristik enerji gradyent katsayı Denklem (3.39) 'den hesaplanmış ve deneysel yüzey gerilim verilerini kullanarak indirgenmiş yüzey gerilim elde edilmiştir. Daha sonra bulmuş olduğumuz y cinsinden kimyasal potansiyel enerjiyi Denklem (3.30) ve indirgenmiş yüzey gerilim enerji Denklem (3.31)'de yerlerine konularak matematika programında değişik sıcaklık ve bulk ve yüzey kesirlerinin belirli aralıklarda iterasyon yapıp enerji gradyent katsayı parametresi bulunmuş ve Denklem (3.39) elde etmiş olduğumuz karakteristik enerji gradyent katsayına bölünerek indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi böylece hesaplanmıştır.

V. 2. Polimerlerin Yüzey Gerilimi ve Enerji Gradyent Katsayıları

SS teorisi polimer mimarisinden bağımsız olarak moleküllerin örgüye yerleşiminin istatistiksel ifadesi olan kombinatöryel faktörünün sıfırıncı mertebeden bir yaklaşımı olan Flory-Huggins ortalama alan teorisi kullanılmıştır. Makromolekül ve lineer yapıdaki polimer malzemelere diğer bir uygulama ise SS'ten gelen katkı üzerine polimer yapıdan bağımsız olmayan örgü küme teorisi Freed ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (ÖKT). Örgü küme teorisinde entropik katkılar ve Örgü küme teorisinde gelen entropik katsayı değerleri SS teorisine ekleyerek polimer sistemin kimyasal potansiyel değişimi elde edilmiştir. Flory-Huggins ortalama alan teorisi ve Freed katkılarından elde edilen kimyasal potansiyel enerjiden indirgeniş enerji gradyent katsayı parametresi $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ ele aldığımız polimerler için hesaplanmıştır.

TabloV.1 PE156 için indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayıları

$T(K)$	yV	$\sigma_{s=11}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=11}$	$\tilde{\kappa}_{s=11}$	$\tilde{\kappa}_{s=11}^{Fr}$
313	0.9457	0.0240	0.528	0.1226	0.1204
353	0.9465	0.0201	0.442	0.1128	0.1030
373	0.9469	0.0176	0.384	0.0958	0.0941
393	0.9474	0.0160	0.353	0.0858	0.0851
413	0.9479	0.0144	0.317	0.0764	0.0760
433	0.9484	0.0128	0.282	0.0670	0.0668
453	0.9490	0.0113	0.248	0.0576	0.0576
473	0.9474	0.0097	0.215	0.0483	0.0485

$\langle yV \rangle = 0.9477 \pm 0.0020$

TabloV.2 PE226 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=16}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=16}$	$\tilde{\kappa}_{s=16}$	$\tilde{\kappa}_{s=16}^{Fr}$
313	0.9410	0.025	0.77	0.215	0.209
353	0.9414	0.022	0.66	0.165	0.161
373	0.9417	0.020	0.62	0.145	0.142
393	0.9420	0.019	0.57	0.128	0.125
413	0.9423	0.017	0.53	0.113	0.110
433	0.9426	0.016	0.48	0.099	0.097
453	0.9430	0.014	0.44	0.087	0.086
473	0.9434	0.013	0.41	0.077	0.076

$\langle yV \rangle = 0.9422 \pm 0.0012$

TabloV.3 PE340 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=24}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=24}$	$\tilde{\kappa}_{s=24}$	$\tilde{\kappa}_{s=24}^{Fr}$
313	0.9360	0.0285	1.169	0.285	0.275
353	0.9363	0.0245	1.005	0.209	0.203
373	0.9364	0.0225	0.923	0.177	0.172
393	0.9366	0.0205	0.841	0.149	0.145
413	0.9368	0.0185	0.800	0.123	0.120
433	0.9369	0.0165	0.718	0.100	0.098
453	0.9371	0.0145	0.636	0.079	0.077
473	0.9373	0.0125	0.513	0.061	0.059

$\langle yV \rangle = 0.9367 \pm 0.0007$

TabloV.4 PE1100 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=78}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=78}$	$\tilde{\kappa}_{s=78}$	$\tilde{\kappa}_{s=78}^{Fr}$
333	0.9328	0.0321	2.828	0.515	0.496
353	0.9330	0.0295	2.592	0.422	0.406
373	0.9331	0.0281	2.474	0.382	0.368
393	0.9333	0.0268	2.357	0.347	0.334
413	0.9333	0.0254	2.239	0.315	0.302
433	0.9334	0.0241	2.121	0.285	0.274
453	0.9336	0.0228	2.003	0.258	0.248
473	0.9337	0.0214	1.886	0.232	0.223

$\langle yV \rangle = 0.9333 \pm 0.00051$

TabloV.5 PE2100 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

$T(K)$	yV	$\sigma_{s=150}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=150}$	$\tilde{\kappa}_{s=150}$	$\tilde{\kappa}_{s=150}^{Fr}$
333	0.9351	0.0317	4.051	0.588	0.556
353	0.9352	0.0304	3.880	0.535	0.514
373	0.9354	0.0291	3.710	0.487	0.468
393	0.9355	0.0277	3.541	0.444	0.427
413	0.9355	0.0264	3.374	0.406	0.389
433	0.9358	0.0251	3.209	0.370	0.355
453	0.9359	0.0238	3.045	0.338	0.324
473	0.9361	0.0226	2.882	0.308	0.296

$\langle yV \rangle = 0.9356 \pm 0.0050$

Uygulamış olduğumuz polimerlerden polietilen (Polyethylene) (PE156, PE226, PE340, PE1100 ve PE2100)'nin değişik molekül ağırlıkları için atmosfer basıncında 313K'den 473K'e kadar sıcaklık aralığında indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayı parametresi $\tilde{\kappa}$ ve Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısı $\tilde{\kappa}^{Fr}$ parametreleri hesaplanmıştır. Atmosferik basınç altında sıcaklığın yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş gözlemlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısındaki azalmadaki neden, Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayısında az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir. Tablo V.1 den Tablo V.5'e bakılırsa polietilen molekül ağırlığı artınca indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi de $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ artmıştır. Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent

katsayı parametresiden daha az olmuştur. Polietilenlerde (PE156, PE226, PE340, PE1100 ve PE2100) Cahn- Hilliard teorinden hesaplamış olduğumuz sıcaklık bağımlı enerji gradyent katsayı parametresi belirlendikten sonra derinlik profili çizilmiş ve gözlemlenmiştir ki, sıcaklık artınca polietilenlerin yüzeyinde kayma meydana gelmiş ve yoğunluğun tamamen sıfıra gidiş süreci yüksek sıcaklıklarda daha uzun bir iz almıştır. İkinci önemli gözlemimiz polietilenlerde molekül ağırlığı artınca arayüzey kalınlığının azalmasıdır. Üçüncü gözlemlediğimiz fiziksel olay ise denklem (3.30) kimyasal potansiyel enerijinin *y*'ye göre türevinin minimum olma şartından tam arayüzeyin ortasında $y_s = 0.5$ yoğunluk profilinin minimum olduğu saptanmıştır.

Arayüzeyin ortasında yoğunluğun minimum gidişinin nedeni polimerin sıvı molekülleri ile gaz molekülleri arasında itici kuvvetten meydana gelmektedir. Molekül ağırlığı veya zincir uzunluğu artınca hacimdeki hatanın azaldığı saptanmış, nedeni ise uzun zincir yapılarda uçtaki molekülerin etkisi azaldığı içindir. Freed katkısından elde etmiş olduğumuz enerji gradyent katsayı parametresinden derinlik profili çizilmemiş çünkü Cahn-Hilliard teorisinden elde etmiş olduğumuz enerji gradyent katsayı parametresi ile farkı çok az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır fakat bu artış çok az olduğu için sabit varsayıyoruz. Çok yavaş değişen yV değerinde kabaca %0.25'lik bir değişim söz konusudur.

Tablo V.6 PEG302 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=8}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=8}$	$\tilde{\kappa}_{s=8}$	$\tilde{\kappa}_{s=8}^{Fr}$
313	0.9571	0.0433	0.446	0.1174	0.1145
353	0.9581	0.0395	0.407	0.1082	0.1058
373	0.9587	0.0376	0.387	0.1034	0.1014
393	0.9592	0.0357	0.368	0.0986	0.0969
413	0.9598	0.0339	0.349	0.0938	0.0923
433	0.9603	0.0321	0.330	0.0889	0.0876
453	0.9609	0.0303	0.312	0.0839	0.0828
473	0.9616	0.0285	0.293	0.0788	0.0779

$\langle yV \rangle = 0.9595 \pm 0.0024$

Tablo V.7 PEG692 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=19}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=19}$	$\tilde{\kappa}_{s=19}$	$\tilde{\kappa}_{s=19}^{Fr}$
313	0.9575	0.0433	0.803	0.1672	0.1622
353	0.9586	0.0395	0.733	0.1546	0.1507
373	0.9591	0.0377	0.698	0.1482	0.1447
393	0.9597	0.0358	0.664	0.1416	0.1385
413	0.9603	0.0340	0.630	0.1349	0.1323
433	0.9609	0.0322	0.596	0.1280	0.1258
453	0.9616	0.0304	0.563	0.1211	0.1193
473	0.9623	0.0286	0.530	0.1140	0.1125

$\langle yV \rangle = 0.9600 \pm 0.0025$

Tablo V.8 PEG18500 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=513}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=513}$	$\tilde{\kappa}_{s=513}$	$\tilde{\kappa}_{s=513}^{Fr}$
313	0.9575	0.0426	7.078	0.4938	0.4765
353	0.9586	0.0394	6.549	0.4686	0.4545
373	0.9592	0.0378	6.287	0.4555	0.4430
393	0.9597	0.0363	6.027	0.4421	0.4310
413	0.9603	0.0347	5.770	0.4283	0.4186
433	0.9610	0.0332	5.514	0.4140	0.4057
453	0.9616	0.0317	5.260	0.3993	0.3922
473	0.9623	0.0302	5.009	0.3842	0.3782

$\langle yV \rangle = 0.9601 \pm 0.0025$

Tablo V.6 ila V.8'e bakılırsa polietilen Glikol (PEG302, PEG692, ve PEG18500) molekül ağırlığı artınca indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametrelerinde $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ artmıştır.Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmasındaki fiziksel neden Freed katkısı polimer sistemin boşluk kesrini artırmış diğer bir deyişle entropisi artmış ve enerji gradyent katsayı parametresinde azalmanın çok az olduğu saptanmıştır. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır. Polietilen Glikollarda en yüksek hacimdeki ortalama ve azami hata PEG692'de % 0.035 ve % 0.16 olduğu gözlenmişti

Tablo V.9 PPG400 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=10}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=10}$	$\tilde{\kappa}_{s=10}$	$\tilde{\kappa}_{s=10}^{Fr}$
313	0.9576	0.0311	0.465	0.0837	0.0817
353	0.9588	0.0278	0.417	0.0754	0.0739
373	0.9594	0.0262	0.393	0.0712	0.0699
393	0.9600	0.0247	0.369	0.0669	0.0658
413	0.9606	0.0231	0.346	0.0626	0.0617
433	0.9613	0.0216	0.323	0.0582	0.0575
453	0.9620	0.0200	0.300	0.0537	0.0532
473	0.9628	0.0185	0.278	0.0493	0.0489

$\langle yV \rangle = 0.9603 \pm 0.0027$

Tablo V.10 PPG1025 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayı

T(K)	yV	$\sigma_{s=26}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=26}$	$\tilde{\kappa}_{s=26}$	$\tilde{\kappa}_{s=26}^{Fr}$
313	0.9573	0.0311	0.914	0.123	0.119
353	0.9586	0.0279	0.821	0.111	0.109
373	0.9507	0.0264	0.775	0.105	0.103
393	0.9970	0.0248	0.730	0.099	0.097
413	0.6035	0.0233	0.685	0.093	0.091
433	0.9610	0.0218	0.640	0.087	0.085
453	0.9617	0.0203	0.596	0.080	0.079
473	0.9624	0.0188	0.553	0.074	0.073

$\langle yV \rangle = 0.9600 \pm 0.0027$

Tablo V.11 PPG2000 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=51}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=51}$	$\tilde{\kappa}_{s=51}$	$\tilde{\kappa}_{s=51}^{Fr}$
313	0.9556	0.0310	1.509	0.157	0.152
353	0.9567	0.0280	1.364	0.143	0.139
373	0.9572	0.0266	1.293	0.136	0.133
393	0.9578	0.0248	1.207	0.126	0.123
413	0.9584	0.0233	1.133	0.117	0.115
433	0.9590	0.0218	1.060	0.109	0.107
453	0.9596	0.0203	0.987	0.101	0.099
473	0.9602	0.0188	0.915	0.092	0.091

$\langle yV \rangle = 0.9581 \pm 0.0025$

Tablo V.9 ila V.11'de Polipropilin Glikol (Polypropylene glycol) için üç farklı molekül ağırlığında (PPG400, PPG1025, ve PPG2000) polietlenlerde

kullandığımız atmosfer basıncında 313K'den 473K'e kadar sıcaklık aralığında kullanılmıştır. atmosfer basınç altında sıcaklığın yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş izlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısında azalmadaki neden Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayı az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir. Tablo V.9 ila V.11'e bakılırsa Polipropilin Glikol (PPG400, PPG1025, ve PPG2000) molekül ağırlığı artınca indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresinde $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ artmıştır.Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır. Polipropilene Glikollarda en yüksek hacimdeki ortalama ve azami hata PPG400'de % 0.1 ve % 0.49 olduğu gözlenmiştir.

Tablo V.12 PEGMME302 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=8}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=8}$	$\tilde{\kappa}_{s=8}$	$\tilde{\kappa}_{s=8}^{Fr}$
313	0.9585	0.0392	0.410	0.1005	0.0982
353	0.9596	0.0352	0.368	0.0905	0.0888
373	0.9602	0.0332	0.348	0.0855	0.0840
393	0.9608	0.0313	0.328	0.0803	0.0791
413	0.9615	0.0294	0.307	0.0752	0.0741
433	0.9621	0.0275	0.287	0.0699	0.0691
453	0.9628	0.0256	0.268	0.0647	0.0640
473	0.9636	0.0237	0.248	0.0594	0.0588

$\langle yV \rangle = 0.9611 \pm 0.0026$

Tablo V.13 PEGMME750 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=20}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=20}$	$\tilde{\kappa}_{s=20}$	$\tilde{\kappa}_{s=20}^{Fr}$
313	0.9581	0.0410	0.799	0.1553	0.1507
353	0.9594	0.0372	0.726	0.1427	0.1392
373	0.9593	0.0354	0.690	0.1363	0.1332
393	0.9605	0.0335	0.654	0.1297	0.1271
413	0.9611	0.0317	0.618	0.1231	0.1208
433	0.9618	0.0299	0.583	0.1163	0.1144
453	0.9625	0.0282	0.549	0.1094	0.1078
473	0.9632	0.0264	0.515	0.1023	0.1011

$\langle yV \rangle = 0.9606 \pm 0.0026$

Tablo V.12 ila V.13 Polietilen Glikol Monometil Eter (Polyethylene Glycol Monomethyl Ether) iki farklı molekül ağırlığında (PEGMME302 ve PEGMME750) polietlenlerde kullandığımız atmosfer basıncında 313K'den 473K'e kadar sıcaklık aralığında kullanılmıştır. Atmosfer basınç altında sıcaklığın yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş izlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısında azalmadaki neden Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayı az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir.

Tablo V.12 ila V.13'e bakılırsa Polietilen Glikol Monometil Eter (Polyethylene Glycol Monomethyl Ether) için (PEGMME302 ve PEGMME750) molekül ağırlığı artınca indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresinde $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ artmıştır.Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır.

TabloV.14 PDMS770 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=15}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=15}$	$\tilde{\kappa}_{s=15}$	$\tilde{\kappa}_{s=15}^{Fr}$
313	0.9598	0.0180	0.502	0.074	0.077
353	0.9614	0.0153	0.426	0.055	0.057
373	0.9622	0.0140	0.390	0.047	0.049
393	0.9631	0.0128	0.357	0.040	0.042
413	0.9640	0.0117	0.326	0.035	0.036
433	0.9650	0.0107	0.297	0.030	0.031
453	0.9661	0.0097	0.269	0.025	0.026
473	0.9672	0.0088	0.244	0.022	0.023

$\langle yV \rangle = 0.9633 \pm 0.0039$

TabloV.15 PDMS2600 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=51}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=51}$	$\tilde{\kappa}_{s=51}$	$\tilde{\kappa}_{s=51}^{Fr}$
313	0.9573	0.0191	1.22	0.121	0.126
353	0.9586	0.0167	1.07	0.094	0.097
373	0.9593	0.0156	1.00	0.082	0.086
393	0.9600	0.0145	0.93	0.073	0.076
413	0.9607	0.0135	0.86	0.064	0.067
433	0.9615	0.0125	0.80	0.057	0.059
453	0.9623	0.0116	0.74	0.050	0.052
473	0.9632	0.0108	0.69	0.044	0.046

$\langle yV \rangle = 0.9604 \pm 0.0031$

Tablo V.14 ve V.15'te Polidimetil Siloksan (Polydimethyl Siloxane) için iki farklı molekül ağırlı için (PDMS770 ve PDMS2600) polietlenlerde atmosfer basıncında 313K'den 473K'e kadar sıcaklık aralığında kullanılmıştır. Atmosfer basınç altında sıcaklığın yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş izlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısında azalmadaki neden Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayı az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir.

Tablo V.14 ile V.15'e bakılırsa Polidimetil Siloksan (Polydimethyl Siloxane) için (PDMS770 ve PDMS2600)) molekül ağırlığı artınca indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresinde $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ artmıştır.Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır.

TabloV.16 PEGDME1000 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyen katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=31}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=31}$	$\tilde{\kappa}_{s=31}$	$\tilde{\kappa}_{s=31}^{Fr}$
313	0.9497	0.0388	0.799	0.1559	0.1467
353	0.9509	0.0349	0.726	0.1192	0.1111
373	0.9514	0.0330	0.690	0.1044	0.0967
393	0.9518	0.0311	0.654	0.0912	0.0841
413	0.9522	0.0293	0.618	0.0796	0.0729
433	0.9525	0.0274	0.583	0.0692	0.0630
453	0.9529	0.0256	0.549	0.0600	0.0543
473	0.9532	0.0238	0.515	0.0517	0.0464

$\langle yV \rangle = 0.9517 \pm 0.0020$

Tablo V.16'ya bakılırsa Polietilen Glikol Dimetil Mono Eter (Polyethylene Glycol dimethyl Monoether) için (PEGDME1000)) indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi sıcaklığın yükselmesiyle $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ düşüş gözlenmiştir. Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır.

TabloV.17 Benzene C_6H_6 indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=1}^{\exp}$N/m	$\tilde{\sigma}_{s=1}$	$\tilde{\kappa}_{s=1}$	$\tilde{\kappa}_{s=1}^{Fr}$
313	0.9630	0.0262	0.044	0.00970	0.00943
353	0.9640	0.0211	0.036	0.00603	0.00588
373	0.9646	0.0187	0.032	0.00463	0.00452
393	0.9651	0.0163	0.027	0.00347	0.00340
413	0.9656	0.0139	0.023	0.00252	0.00247
433	0.9662	0.0117	0.019	0.00176	0.00173
453	0.9668	0.0095	0.016	0.00116	0.00114
473	0.9674	0.0074	0.012	0.00070	0.00069

$\langle yV \rangle = 0.9653 \pm 0.0023$

Benzen için (C_6H_6) polietlenlerde kullandığımız izobark basınç ve sıcaklık değerleri burada aynı aralıklarda kullanılmıştır. Atmosfer basınç altında sıcaklığın

yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş izlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısında azalmadaki neden Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayı az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir.

Tablo V.17'de bakılırsa benzen için (C_6H_6) indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi sıcaklığın yükselmesiyle $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ düşüş gözlenmiştir. Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır.

Tablo V.18 C_6H_{12} indirgenmiş,yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=1}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=1}$	$\tilde{\kappa}_{s=1}$	$\tilde{\kappa}_{s=1}^{Fr}$
313	0.9637	0.0228	0.042	0.00770	0.00749
353	0.9648	0.0182	0.034	0.00470	0.00458
373	0.9654	0.0160	0.029	0.00356	0.00348
393	0.9660	0.0138	0.025	0.00263	0.00257
413	0.9666	0.0117	0.021	0.00187	0.00183
433	0.9672	0.0096	0.018	0.00127	0.00124
453	0.9678	0.0076	0.014	0.00080	0.00079
473	0.9685	0.0058	0.010	0.00046	0.00045

$\langle yV \rangle = 0.9660 \pm 0.0025$

Siklohekzan (Cyclohexane) için (C_6H_{12}) polietlenlerde kullandığımız izobark basınç ve sıcaklık değerleri burada aynı aralıklarda kullanılmıştır. izobarik basınç altında sıcaklığın yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş izlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısında azalmadaki neden Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayı az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir.

Tablo V.18'de bakılırsa Siklohekzan için (C_6H_{12}) indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi sıcaklığın yükselmesiyle $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ düşüş gözlenmiştir.Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı

parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur.

Tablo V.19 CCl_4 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayısı

T(K)	yV	$\sigma_{s=1}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=1}$	$\tilde{\kappa}_{s=1}$	$\kappa_{s=1}^{Fr}$
313	0.9632	0.0271	0.048	0.0846	0.0822
353	0.9643	0.0221	0.039	0.0607	0.0592
373	0.9648	0.0208	0.037	0.0564	0.0551
393	0.9653	0.0196	0.035	0.0521	0.0510
413	0.9659	0.0127	0.022	0.0227	0.0222
433	0.9665	0.0105	0.019	0.0163	0.0160
453	0.9671	0.0084	0.015	0.0109	0.0107
473	0.9677	0.0064	0.011	0.0066	0.0065

$\langle yV \rangle = 0.9656 \pm 0.0024$

Karbon Dörtklorür (Carbon Tetrachloride) için (CCl_4) polietlenlerde atmosfer basınç ve sıcaklık değerleri burada aynı aralıklarda kullanılmıştır. atmosfer basınç altında sıcaklığın yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş izlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısında azalmadaki neden Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayı az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir. Tablo V.19'da bakılırsa Karbon Dörtklorür için (CCl_4) indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi sıcaklığın yükselmesiyle $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ düşüş gözlenmiştir. Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır.

Tablo V.20 PS910 indirgenmiş yüzey gerilim ve enerji gradyent katsayıs

T(K)	yV	$\sigma_{s=24}^{\exp}$ N/m	$\tilde{\sigma}_{s=24}$	$\tilde{\kappa}_{s=24}$	$\kappa_{s=24}^{Fr}$
313	0.9460	0.0422	0.834	0.164	0.157
353	0.9471	0.0409	0.809	0.147	0.140
373	0.9479	0.0397	0.784	0.132	0.127
393	0.9485	0.0384	0.759	0.120	0.115
413	0.9491	0.0371	0.734	0.109	0.104
433	0.9495	0.0359	0.710	0.098	0.094
453	0.9499	0.0346	0.685	0.090	0.086
473	0.9503	0.0334	0.661	0.082	0.078

$\langle yV \rangle = 0.9486 \pm 0.0025$

Polistiren (Polystyrene) için (PS910) polietlenlerde kullandığımız sıcaklık değerleri burada aynı aralıklarda kullanılmıştır. Atmosfer basınç altında sıcaklığın yükselmesi ile yüzey gerilimde ve enerji gradyent katsayısında düşüş izlenmiştir. Freed katkısından gelen enerji gradyent katsayısında azalmadaki neden Freed katkısı polimer sistemin entropisini artırmış ve polimer sistemin yoğunluğu azaldığı için enerji gradyent katsayı az da olsa Cahn-Hilliard teorinden hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresine göre azalma meydana gelmiştir.

Tablo V.20'de bakılırsa Polistiren (Polystyrene) için (PS910) indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi sıcaklığın yükselmesiyle $\tilde{\kappa}$ ve $\tilde{\kappa}^{Fr}$ düşüş gözlenmiştir.Yalnız Freed katkısından gelen $\tilde{\kappa}^{Fr}$ enerji gradyent katsayı parametresi bütün sıcaklıklarda Cahn-Hilliard teorisi ile hesaplanan enerji gradyent katsayı parametresiden daha az olmuştur. Sıcaklığın artması ile boşluk kesrindeki artış yV değerlerine de yansımıştır.

Tablo IV.21Cahn-Hilliard Teorisinden Elde Edilen Polimerlerin Karakteristk Yüzey Gerilimi ve Enerji Gradyent Katsayı Parametreleri

Polimerler	$10^{-2}\sigma^{*}$ erg/cm^2	$10^{-4}\kappa^{*}$ erg.cm^5/gr^2
PE156	4.54	0.70
PE226	3.33	1.21
PE340	2.44	2.38
PE1100	1.13	16.50
PE2100	0.78	49.90
PEG302	9.70	0.44
PEG692	5.40	1.79
PEG18500	0.60	431
PPG400	6.68	0.66
PPG1025	3.40	3.12
PPG2000	2.05	9.35
PEGMME302	9.55	0.45
PEGMME750	5.13	1.98
PDMS770	3.6	1.06
PDMS2600	1.55	7.90
PEGDME1000	4.76	6.04
C_6H_{12}	53.50	0.05
C_6H_6	58.60	0.04
CCl_4	55.40	0.013
PS910	5.06	2.41

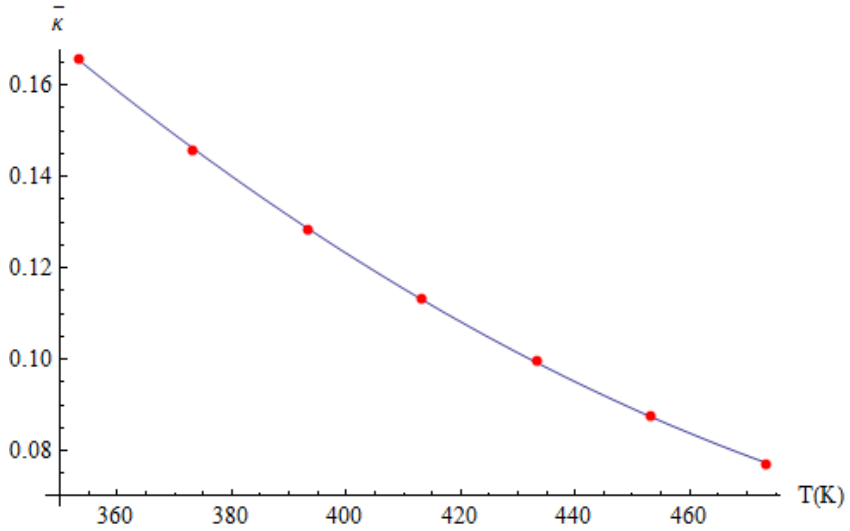
Tablo IV.21 de ele aldığımız polimerlerin karateristik yüzey gerilim ve karakteristik enerji gradyent katsayı parametresi Denklem (3.39)'den hesaplanmıştır.

V.3 **Polimerlerde Enerji Gradyent Katsayı Parametresi ile Yoğunluk, İşgal Kesri, Boşluk Kesri, Yüzey Gerilim ve Sıcaklık İlişkileri**

Enerji Gradyent Katsayı Parametresinin Hesaplanması

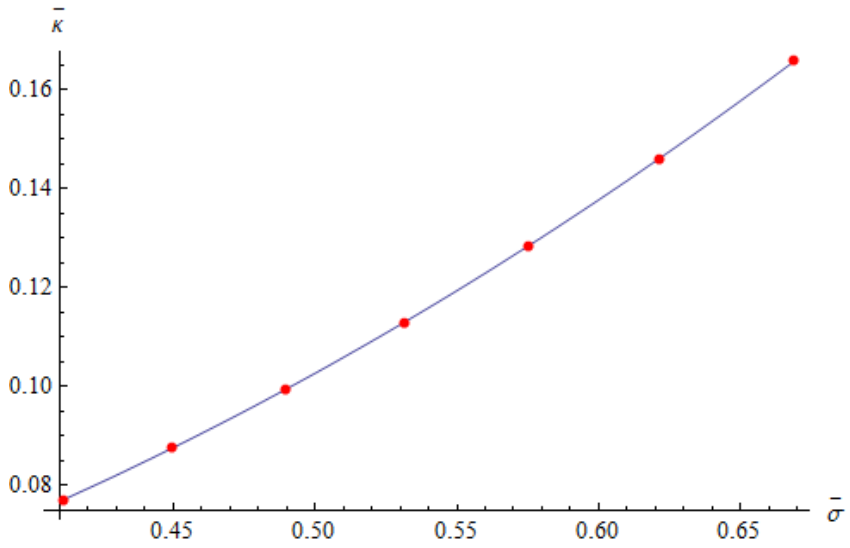
Enerji gradyent parametresinin elde edilmesi polimerlerin arayüzey derinlik profil çıkarılmasında ve yüzey gerilim enerjisinde bir ara parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Karakteristik yüzey enerji ve karakteristik enerji gradyent katsayıları Denklem (3.39)'den hesaplanmıştır. Deneysel yüzey gerilim verilerini indirgemek için karakteristik yüzey enerji parametresine bölerek indirgenmiş yüzey gerilim elde edilmiştir. Daha sonra y cinsinden bulmuş olduğumuz Denklem (3.30) ile verilen kimyasal potansiyel enerjisi ve indirgenmiş yüzey gerilim enerjisi Denklem (3.31)'de yerlerine konularak değişik sıcaklık ve bulk ve yüzey kesirlerinin belirli aralıklarda iterasyon yapıp enerji gradyent katsayı parametresi bulunmuştur. Denklem (3.39)'den elde etmiş olduğumuz karakteristik enerji gradyent katsayına bölünerek indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi böylece hesaplanmıştır.

Ele aldığımız polimerlerden sadece polietilen (PE226) örnek alarak indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresinin diğer parametrelerle davranışları grafiklerle irdeleyeceğiz. Diğer polimerlerde aynı davranışı göstermektedir.



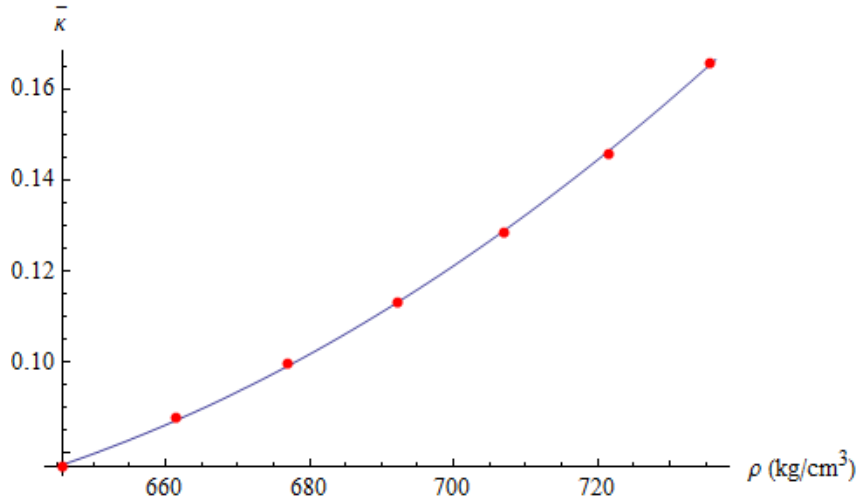
Şekil V.1 Polietilen (PE226) için (353, 373, 393, 413, 433,453 ve 473)K'de indirgenmiş enerji gradyent katsayısı ile sıcaklık ilişkisini göstermektedir.

Şekil V.1'de sıcaklığın artmasıyla enerji gradyent katsayı parametresindeki azalmanın nedeni ise sıcaklığın artması entropiyi yükselttiği için ve segmentler arası etkileşme menzili daha fazla olduğundan dolayı enerji gradyent katsayı parametresi azalmıştır. Diğer bir yaklaşım ise, sıcaklığın artması boşluk kesir oranınında artışını sağlar ve segmentler arası etkileşme azaldığı için indirgenmiş enerji gradyent katsayısı negatif değer almıştır.



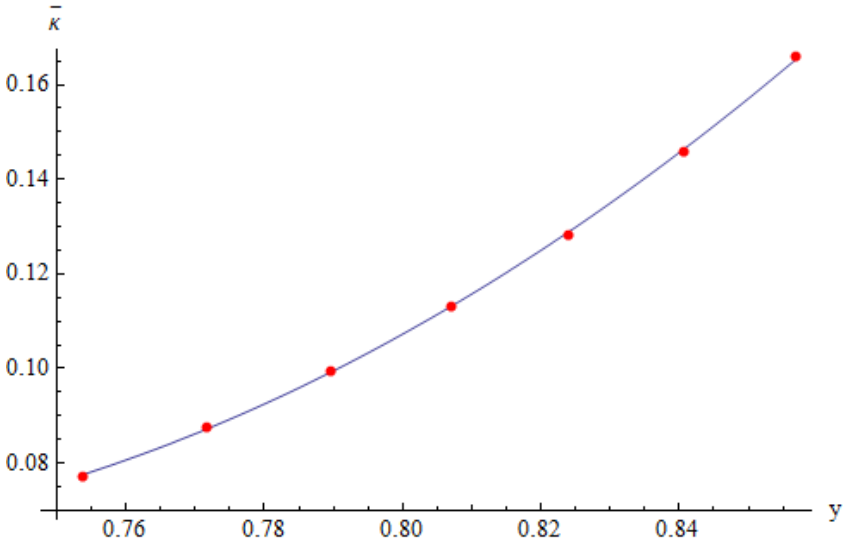
Şekil V.2 Polietilen (PE226) için (353, 373, 393, 413, 433,453 ve 473)K'de indirgenmiş enerji gradyent katsayısı ile indirgenmiş yüzeygerilim ilişkisini göstermektedir.

Şekil V.2'de indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi, indirgenmiş yüzey gerilim ilişkisi ile kabaca lineer olarak artmaktadır. Buradan yüzey gerilimin artmasıyla (sıcaklık azaldıkça) enerji gradyent katsayısı arttığı görülmektedir. Diğer bir değişle yüzeyde serbest enerji arttıkça yüzeydeki enerji gradyeti katsayısının artmasına yol açmaktadır. Yüzey gerilimi ne kadar büyükse yüzeydeki enerji gradyentine çarpan o kadar artmaktadır.

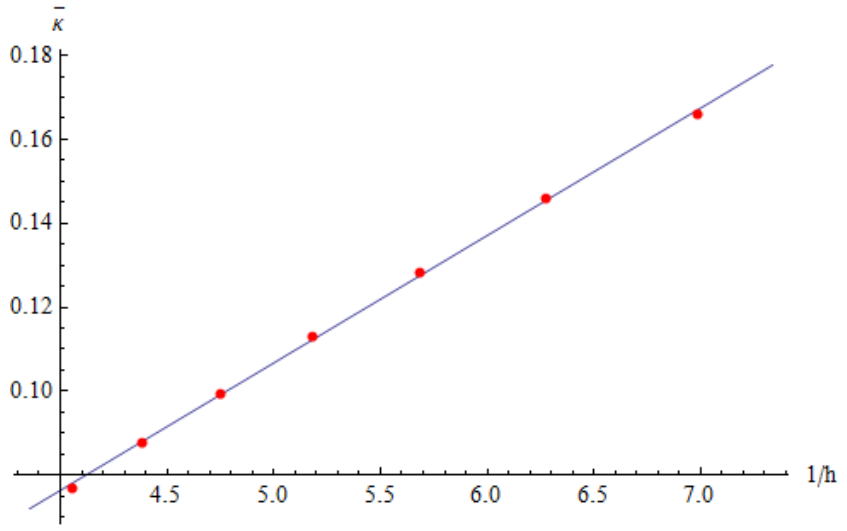


Şekil V.3 Polietilen (PE226) için (353, 373, 393, 413, 433,453 ve 473)K'da indirgenmiş enerji gradyent katsayısı ile yoğunluk ilişkisini göstermektedir

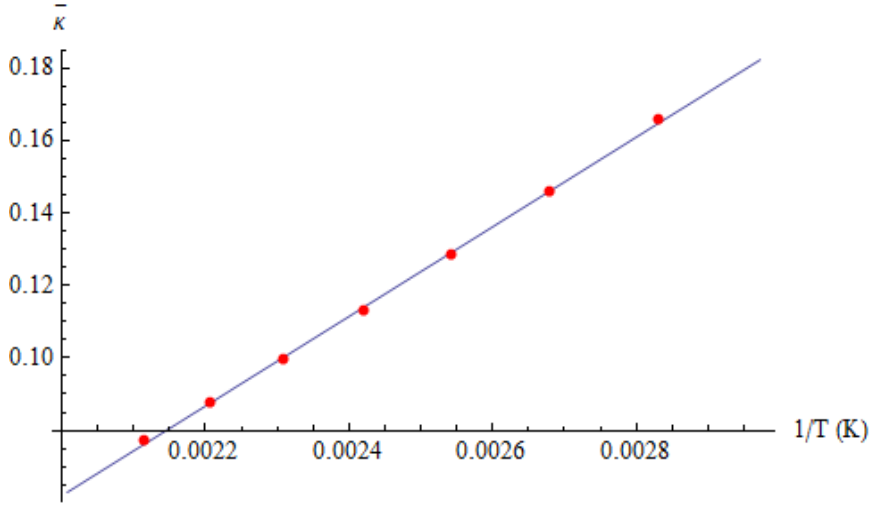
Şekil V.3'te PE226 için enerji gradyent katsayının polimerin bulk yoğunluğuna göre grafiği verilmiştir. Noktalar verilen yoğunlukta hesap edilen enerji gradyent katsayısını vermektedir. Çizgi ise bu noktalara çizilmiş parabolik en uygun eğridir. Enerji gradyent katsayısı parabolik olarak arttığı görülmektedir. Yüksek bulk yoğunluklara gidildikçe (sıcaklık azaldıkça) enerji gradyent katsayısının parabolik artışı Bölüm 2'de tanımlandığı şekilde yüzey ve bulk arası etkileşim potansiyelinin yoğunluk arttıkça artmasıyla ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde Şekil V.4'de enerji gradyent katsayının bulkta işgal edilen sitelerin kesrine göre grafiği çizilmiştir. Yoğunlukla aynı davranışı gösterdiği aşikardır. Bu da zaten beklenen bir sonuçtur. İşgal edilen sitelerin kesri arttıkçe (sıcaklık azaldıkça) segmentler arası etkileşim artacak ve dolayısıyla enerji gradyent katsayısı arttacaktır. Bu artış verilen sıcaklık aralığında parabolik olarak davrandığı Şekil V.4'te görülmektedir.



Şekil V.4 Polietilen (PE226) için (353, 373, 393, 413, 433,453 ve 473)K'da indirgenmiş enerji gradyent katsayısı ile *y* ilişkisini göstermektedir



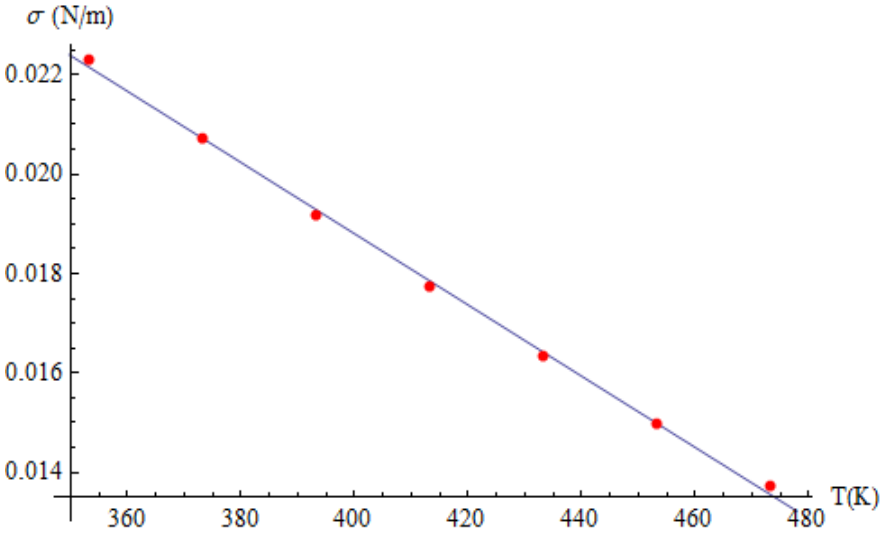
Şekil V.5 Polietilen (PE226) için (353, 373, 393, 413, 433,453 ve 473)K'da indirgenmiş enerji gradyent katsayısının (1/h) boşluk fraksiyonun tersiyle grafiği.



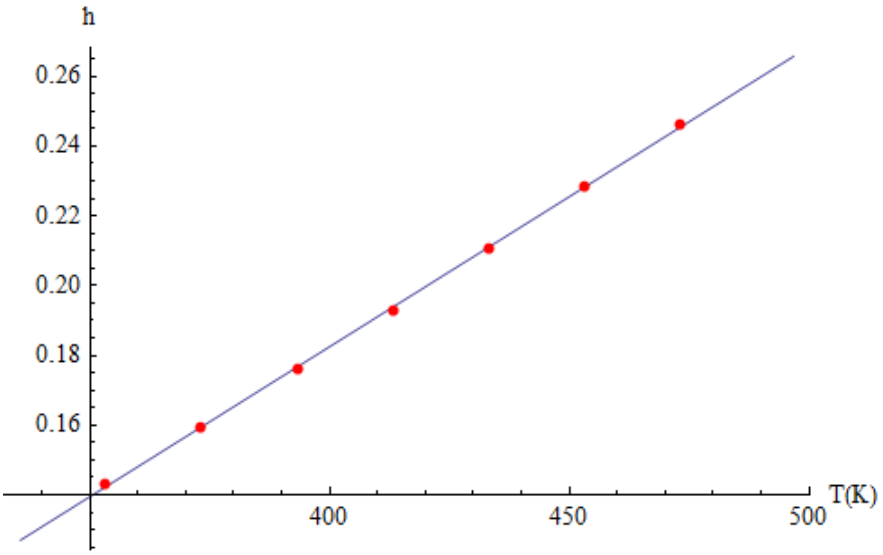
Şekil V.6'da indirgenmiş enerji gradyent katsayısının sıcaklığın tersiyle grafiği verilmiştir.

ŞekilV.6'da Noktalar SS teorisinden hesaplanan boşluk kesrine karşılık enerji gradyent katsayı değerlerini vermektedir. Enerji gradyent katsayısının boşluk kesrinin tersiyle lineer olarak artmaktadır, diğer bir değişle ters orantılı bir davranış göstermektedir. Boşluk kesri arttıkça enerji gradyent katsayısı azalmaktadır. Diğer bir değişle boşlukların artmasıyla enerji gradyent katsayısının azalmasını segmentler arası etkileşmelerin azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Buradan yapısal boşlukların değişimi enerji katsayısı ile doğrudan ters orantılı ilişkisinin olması boşlukların potansiyel yüzey gerilimi azaltmasıyla ilişkilendirilebilir.

Şekil V.7'ye bakılırsa sıcaklığın artması yüzey gerilimi negatif katsayı almıştır. Buradaki azalma nedeni ise sıcaklık artınca boşluk kesri oranı arttığı için yüzey gerilim azalmıştır ve Şekil V.9'da bu bağlantıyı desteklemektedir.



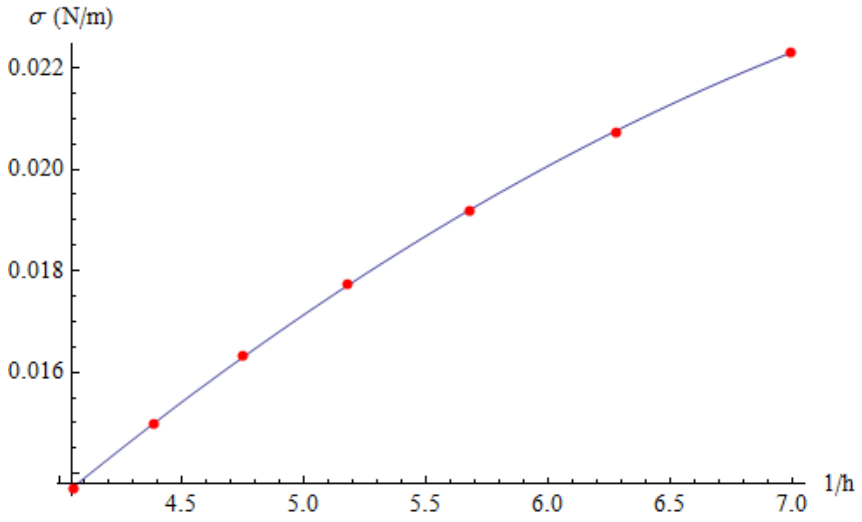
Şekil V.7 yüzey gerilim ile sıcaklık ilişkisini göstermektedir.



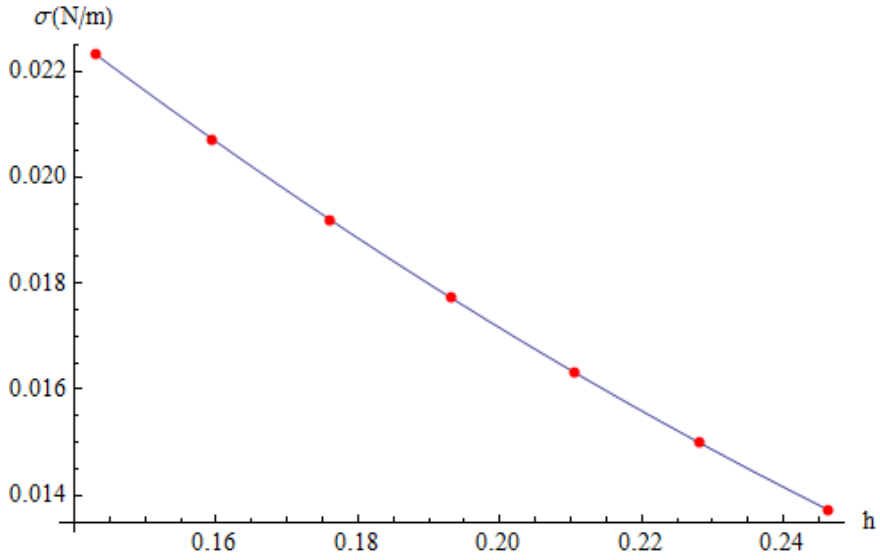
Şekil V.8 sıcaklık boşluk kesri ilişkisini göstermektedir

Şekil V.8'de sıcaklığın artmasıyla boşluk kesrinin artması görülmektedir.Boşluk kesrinin yaklaşık 150 K'de % 0.1 cıvarında arttığı görülmüştür.

.



Şekil V. 9 yüzey gerilim ile (1/h) boşluk fraksiyonun tersiyle grafiği



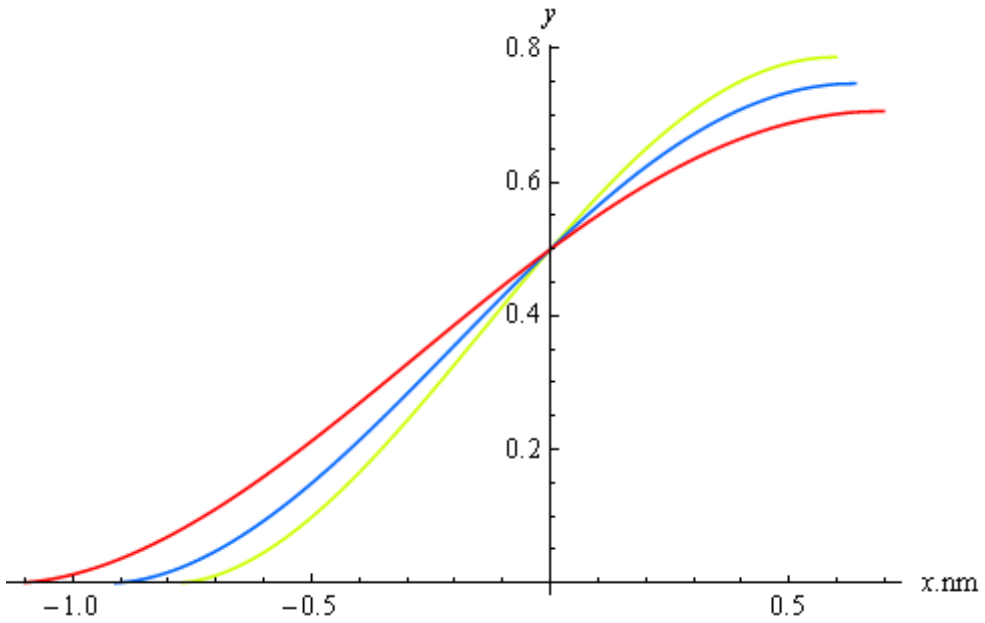
Şekil V. 10 yüzey gerilim ile boşluk fraksiyonu grafiği

Şekil V.10'da Boşluk kesrinin artmasıyla yüzey gerilimde azalmanın meydan geldiği ŞekilV.10'den görülmektedir. Şekil V.7 'de bakılırsa yüzey gerilimin sıcaklıkla negatif katsayıya sahip olduğu ve boşluk kesrinin sıcaklıkla lineer özelliği bilinmekte olduğu için yüzey gerilimi boşluk kesri ile negatif katsayı özelliği göstermektedir.

V.4 CAHN-HILLIARD TEORİSİ ALTINDA POLİMERLERİN YÜZEY PROFİLLERİ:

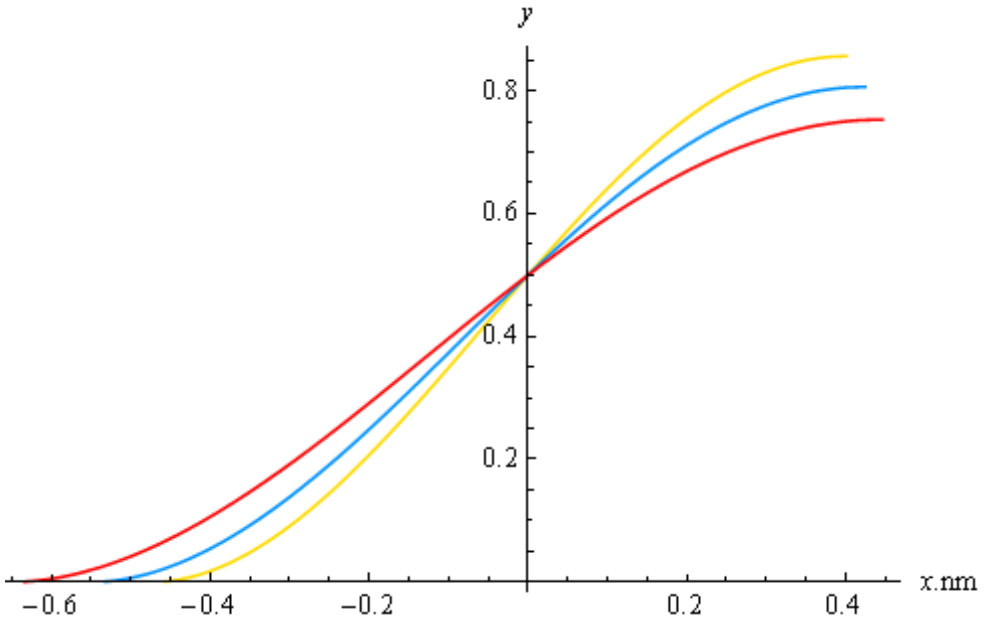
V.4.1 POLİETİLENLER

Bu bölümde ele aldığımız polimerler için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir.



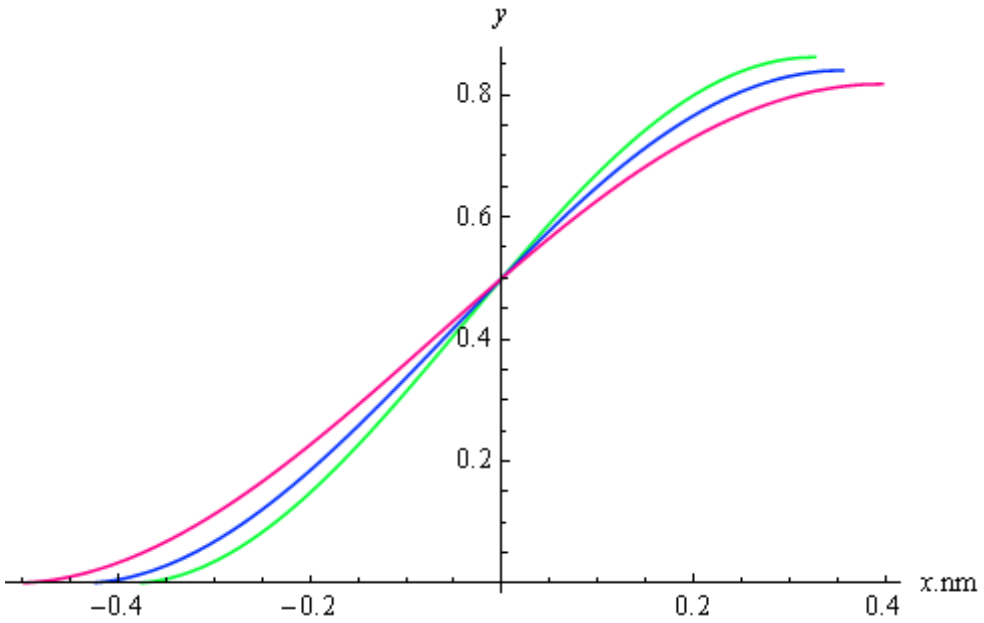
Şekil V.11 PE156 (393, 433, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

Şekil V.11'de Polietilen PE156 yüzey profilinin arayüzey kalınlığının alımış olduğu en yüksek değer kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 1.8 nm'dir.



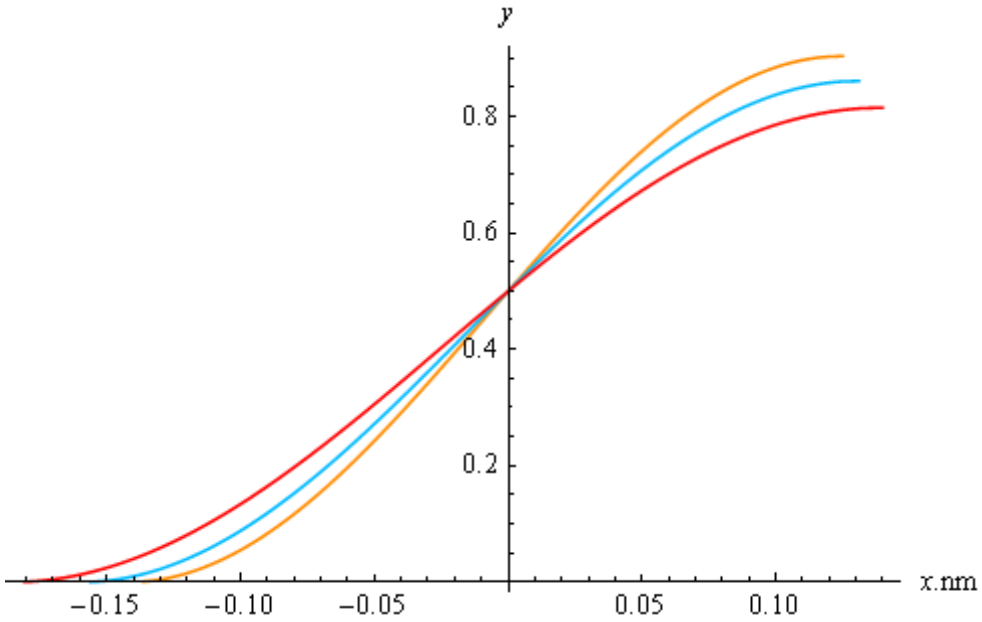
Şekil V.12 PE226 (393, 433, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

Şekil V.12'de Polietilen PE226 yüzey profilinin arayüzey kalınlığı alımış olduğu en yüksek değer kırmızı renkteki eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 1.1 nm'dir.



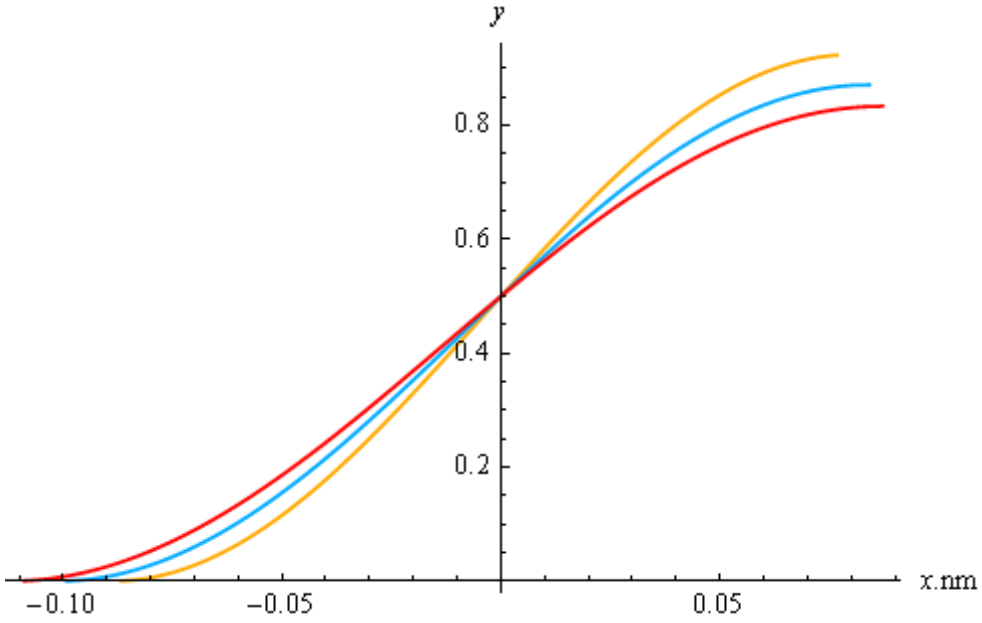
Şekil V.13 PE340 (393, 433, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

Şekil V.13'te Polietilen PE340 yüzey profilinin arayüzey kalınlığı almış olduğu en yüksek değeri turuncu renkteki eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 0.9 nm'dir.



Şekil V.14 PE1100 (393, 433, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.14'te Polietilen PE1100 yüzey profilinin arayüzey kalınlığı alımış olduğu en yüksek değer kırmızı renkteki eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 0.33 nm'dir.



Şekil V.15 PE2100(393, 433, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

Şekil V.15'te Polietilen PE2100 yüzey profilinin arayüzey kalınlığı almış olduğu en yüksek değer kırmızı renkteki eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 0.2 nm'dir.

Şekil V.11'de PE156 için Cahn-Hilliard teorisinden elde etmiş olduğumuz Denklem (3.32)'ye göre derinlik profili çıkarılmıştır yani yüzey derinliğine göre işgal

edilmiş siteler kesrinin dağılımını vermektedir. Burada yatay eksen yüzeyden mesafeyi göstermekte olup $y = 0.5$ için $x = 0$ alınmıştır ve düşey eksen SS teorisine dayanarak hesap edilen işgal kesrini temsil etmektedir. Şekilde kırmızı eğri 473 K, mavi olan 433 K ve yeşil olan ise 393 K sıcaklıklarda olup, sıcaklık artınca işgal edilen sitelerin oranı azalmakta veya serbest hacmin arttığı görülmekte ve 393 Kelvin'den 473 Kelvin'e yükseldiğinde serbest hacimdeki artış veya boşluk fraksiyondaki artış 0.1 civarındadır. Polimer arayüzeyinde/yüzeyinde polimer segmentleriyle boşlukların karışımın gardyentinden oluşmaktadır. Yüzeyden vakuma doğru boşluk kesri artarken işgal edilmiş sitelerin kesri azalmaktadır. Yüzeyin kimyasal potansiyeli $y = 0.5$ noktasında boşluklarla işgal edilmiş sitelerin kesri dengeye gelmektedir. Bu noktayı biz referans noktası olarak $x = 0$ kabul ettik. Polimer segmentleriyle işgal edilmiş siteler arayüzey kalınlığınca azalmakta ve gazımsı yapı boşluğa dönüşmektedir. Polimer zincirlerin terminalleri az da olsa daha fazla yoğunluğa sahip ve arayüzeye dik olarak yönelirler. Arayüzeyin işgal edilmiş sitelerin kesrinin $y = 0.5$ olduğu noktada kimyasal potansiyelin minimum olduğu görülmekte olup, fiziksel nedeni ise boşluklarla siteler arasındaki potansiyelden doğan itici kuvvettir.

ŞekilV.11'e bakılırsa sıcaklık derecelerine göre yeşil(393 K), mavi(433 K) ve kırmızı(473 K) çizimlerin uzantıları en yüksek sıcaklığa sahip olan kırmızı renkteki eğri daha uzun bir uzantıya sahip olmasındaki fiziksel neden polimer yüzeyindeki sıcaklıktan dolayı yüzeye dik genişleme olmasıdır.

Şekil V.12'de PE226 segmental ağırlığı PE156 göre daha az olduğu için karakteristik yüzey gerilimi σ^*, 0.0454 ten 0.0333 *mN*/*m* azalmış ve fiziksel nedeni ise segment ağırlığı azaldığı için karakteristik hacim artış gösterdiği için, karakteristik yüzey gerilim azalmıştır. aynı zamanda karakteristik gradyent enerji katsayı'da azalmasına neden olmuş ve sonuçta indirgenmiş gradyent enerji katsayı artmıştır.

Şekil V.13 'te PE 340 segment ağırlığı PE 226 göre daha az ve uzun zincir yapıya sahip olduğundan dolayı indirgenmiş yüzey gerilim artış göstermiş çünkü karakteristik yüzey gerilimdeki azalma neden olmuş ve indirgenmiş gradyent enerji

katsayı artmıştır. Molekül ağırlığı daha fazla olduğudan arayüzey kalınlığı daha da azaldığı görülmektedir.

Şekil V.14 te PE1100 segment ağırlığı PE 340 dan daha az olduğundan karakteristik yüzey gerilim azaldığı için indirgenmiş yüzey gerilim artmıştır. Enerji gradyent katsayı parametresi molekül ağırlığı ile lineer özellik göstermiştir. Molekü ağırlığındaki artış arayüzey kalınlığında azalmaya yol açmıştır. Karakteristik üzey gerlim ve karakteristik enerji gradyent parametresindeki azalma indirgenmiş yüzey gerilim ve indirgenmiş gradyent enerj katsayı parametresinde artış neden olmuştur.

Şekil V.15'te PE2100 de görüldüğü gibi yüzey kalınlığı PE1100 göre daha da azalmış ve indirgenmiş yüzey geriliminde ve indirgenmiş gradyent enerji katsayı da artış gözlenmiştir.

Arayüzey kalınlığı sıcaklığın fonksiyonu olan Flory– Huggins etkileşme parametresine χ bağlı olup [45]

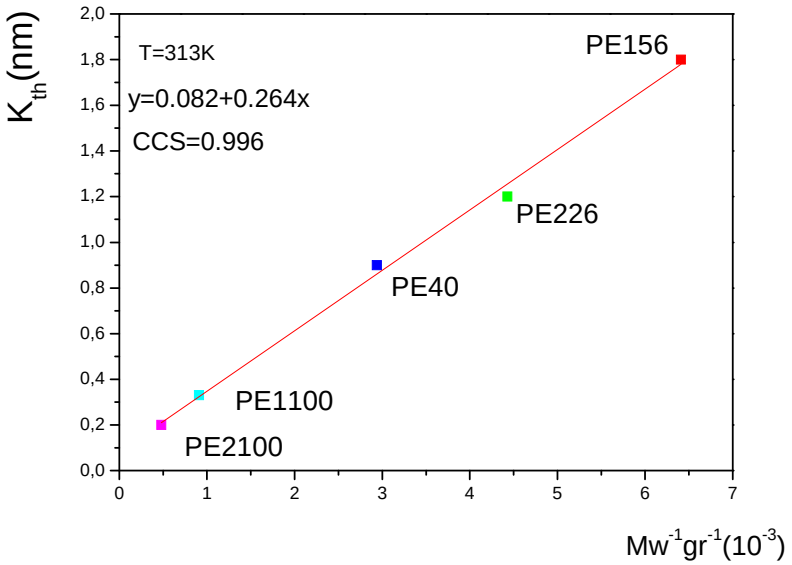
$$K_{th} = \frac{a}{(6\chi)^{1/2}} \qquad (5.1)$$
$$\chi = A + B/T$$

ile verilmektedir.

Yüzey gerilim molekül ağırlığı ilişkisi Denklem(5.2)'den verilmektedir.

$$\sigma(Mw) = \sigma_{\infty} - \frac{A}{Mw} \qquad (5.2)$$

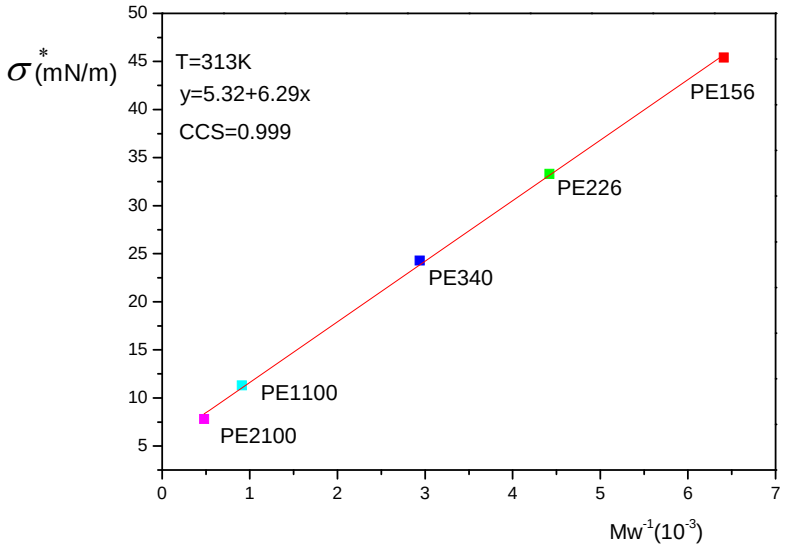
Burada A sabit olup, düşük molekül ağırlığı polimerler $Mw^{-2/3}$ kuvveti ile daha iyi korelasyondadır. Arayüzey kalınlığındaki azalma nedeni ise yine molekül ağırlığındaki artış neden olmuştur çünkü etkileşme parametresi artmış böylece arayüzey kalınlığı azalmıştır. Polietilenlerin aarayüzey kalınlığının molekül ağırlığının tersiyle değiştiğini şekil V.16'da gösterilmiştir.



ŞekilV.16'da PEler için arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığı tersiyle değişimi

Şekil V.17 ila Şekil V.18 'da Polietilenlerin molekül ağırlığı, karakteristik yüzey gerilim ve indirgenmiş yüzey gerilim ilişkileri gösterimiştir.

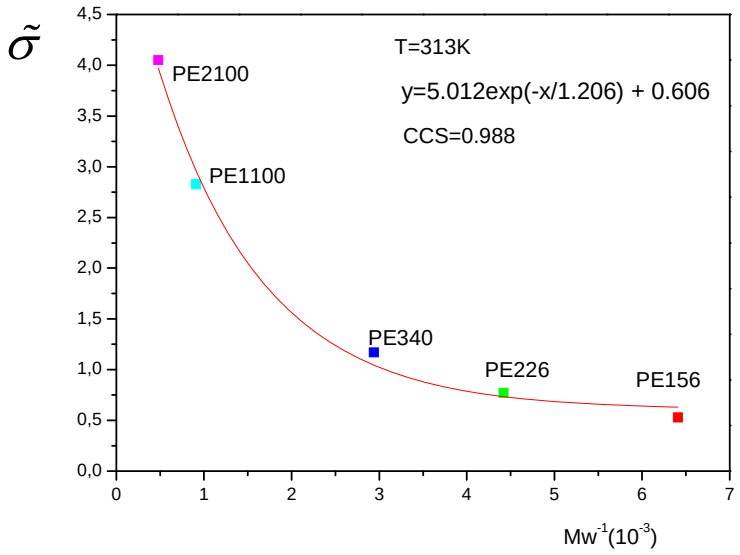
Şekil V.19 ila Şekil V.20'da Polietilenlerin molekül ağırlığı, karakteristik enerji gradyent katsayı parametresi ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametre ilişkisini göstermektedir.



Şekil V.17 Polietilenlerin karakteristik
yüzey gerilim ile molekül ağırlığı tersiyle ilişkisi

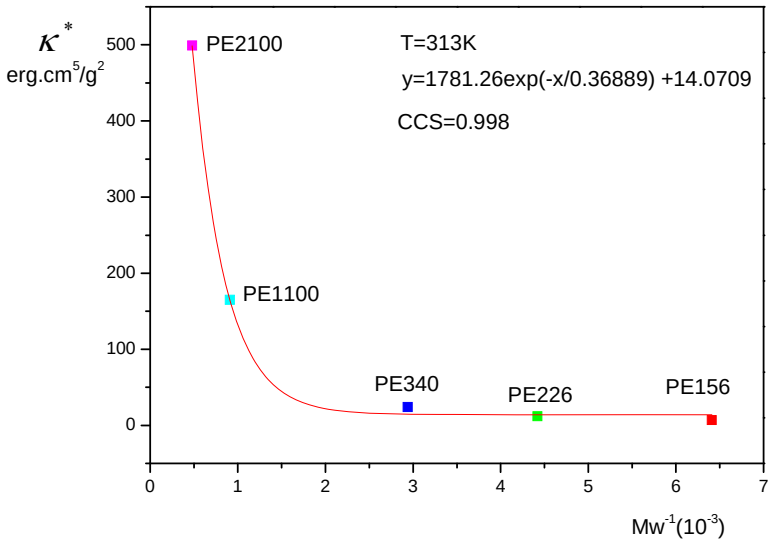
Şekil V.17'da polietilenlerin molekül ağırlığı (PE2100, PE1100, PE340, PE226 ve PE156) sırasıyla azalırken segmental ağırlığı yükselmektedir. Denklem (5.3)'e bakılırsa karakteristik yüzey geriliminin segment ağırlığı ile ilişkisi 1/3 kuvvetiyle doğrusal orantıya sahiptir .

$$\sigma^* = P^*(\frac{V^* M}{s})^{1/3} \tag{5.3}$$



Şekil V.18 Polietilenlerin indirgenmiş
yüzey gerilim molekül ağırlığı tersiyle ilişkisi

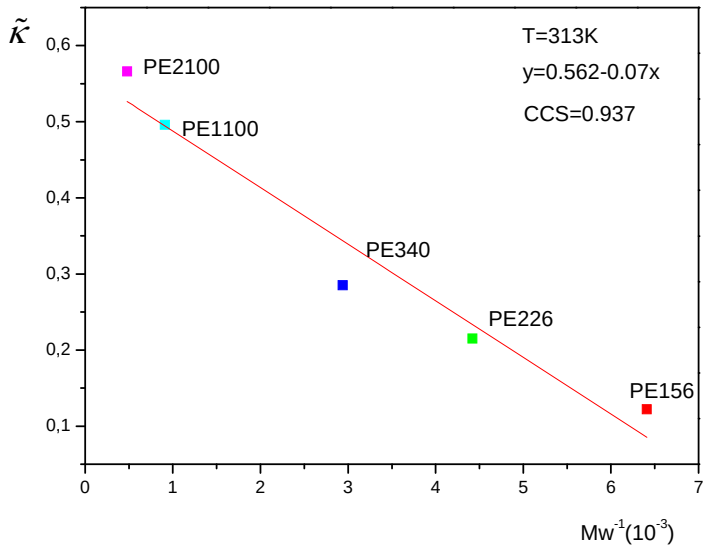
Şekil V.18'de polietilenlerin indirgenmiş yüzey gerilim ile segment ağırlığı tersiyle doğrusal ilişki göstermesindeki neden PE156'nın segment ağırlığı en yüksek olduğu için karakteristik yüzey gerilimi de yüksek olup indirgenmiş yüzey gerilim azalacaktır.



Şekil V.19 Polietilenlerin 313K'de karakteristik enerji gradyent katsayı parametre molekül ağırlığı tersiyle ilişkisi

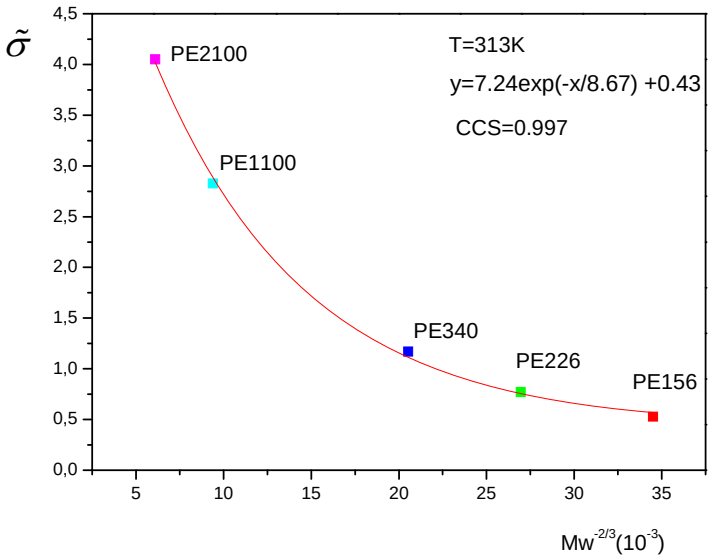
Şekil V.19'de polietilenlerin karakteristik enerji gradyent katsayı parametresi segmentin 1/3 kuvvetiyle ters orantıda olduğundan molekül ağırlığı yükseldikçe segment ağırlığı düşecek ve böylece karakteristik enerji gradyent katsayısı da yükselecektir.

$$\kappa^* = q_z \varepsilon^* (V^*)^{5/3} \left(\frac{M}{s} \right)^{-1/3} \tag{5.4}$$

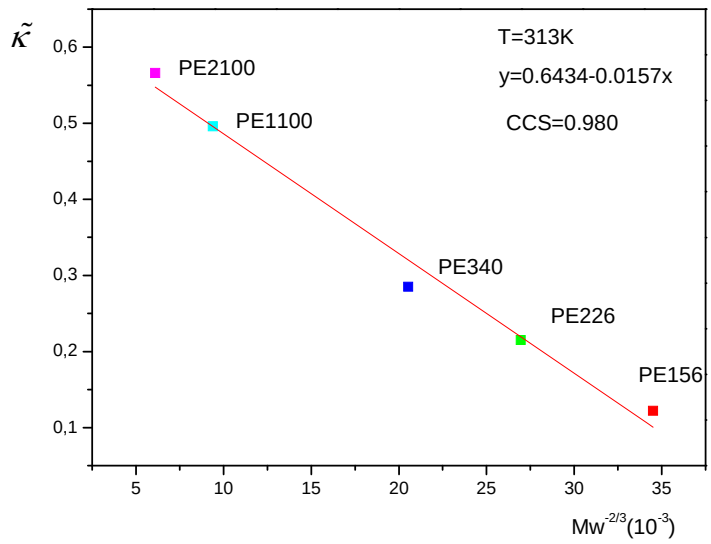


Şekil V.20 Polietilenlerin indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametre molekül ağırlığı tersiyle ilişkisi

Şekil V20'de polietilenlerin indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresindek moleül ağırlığına göre yükselişi görülmekte olup neden ise molekül ağırlığı yükseldikçe karakteristik enerji gradyent katsayı parametresi azaldığı için indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi yükselmiştir.



Şekil V.21 Polietilenlerin indirgenmiş yüzey gerilim ile molekül ağırlığı $m^{2/3}$ ilişkisi

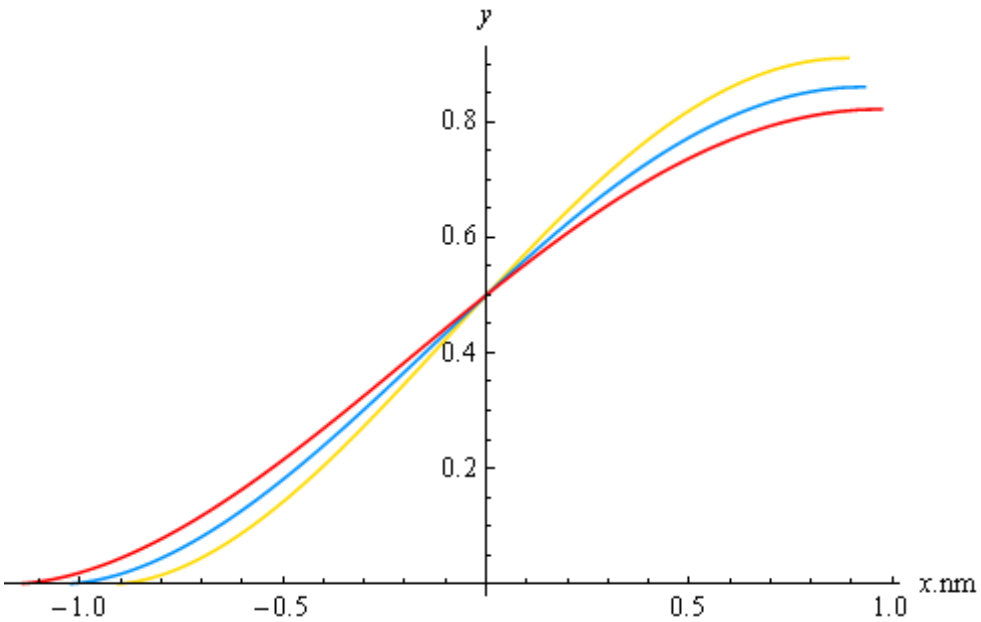


Şekil V.22 Polietilenlerin indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametre molekül ağırlığı $^{2/3}$ kuvvet tersiyle ilişkisi

Şekil V.21 ve Şekil V.22'de grafikler karakteristik yüzey gerilim ve indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi ile segment ağırlığının 2/3 ters kuvvetiyle ilişkileri şekil V.17 ve şekil V.20'de olduğu gibidir yalnız segment ağırlığının 2/3 ters kuvveti daha iyi korelasyon yaptığı korelasyon katsayı karesi değerinden anlaşılmaktadır.

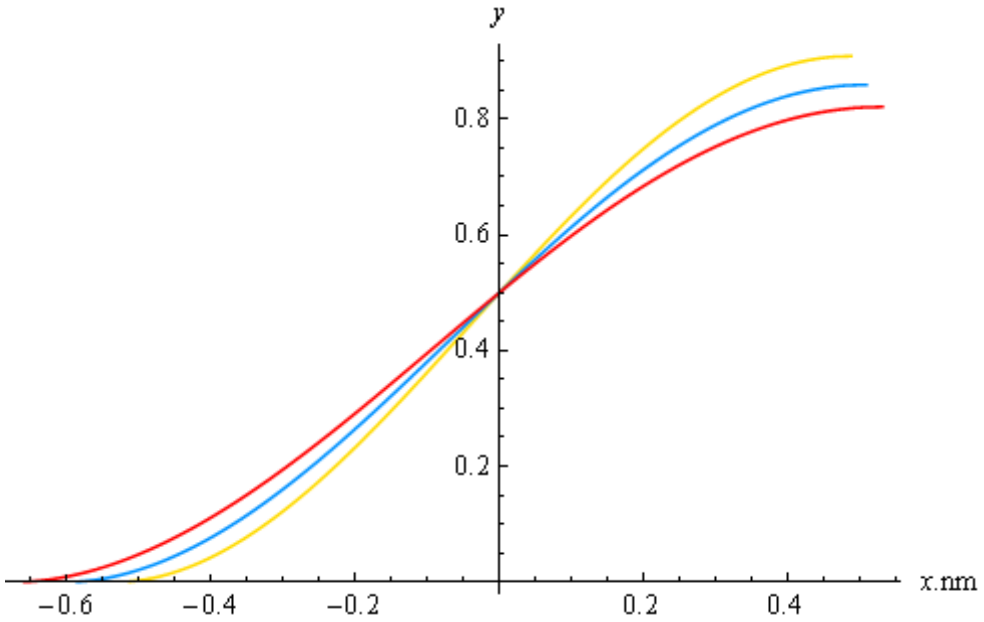
V.4.2 POLİETİLEN GLİKOLLAR

Ele aldığımız polimerlerden üç farklı molekül ağırlığında polietilen glikol için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir.



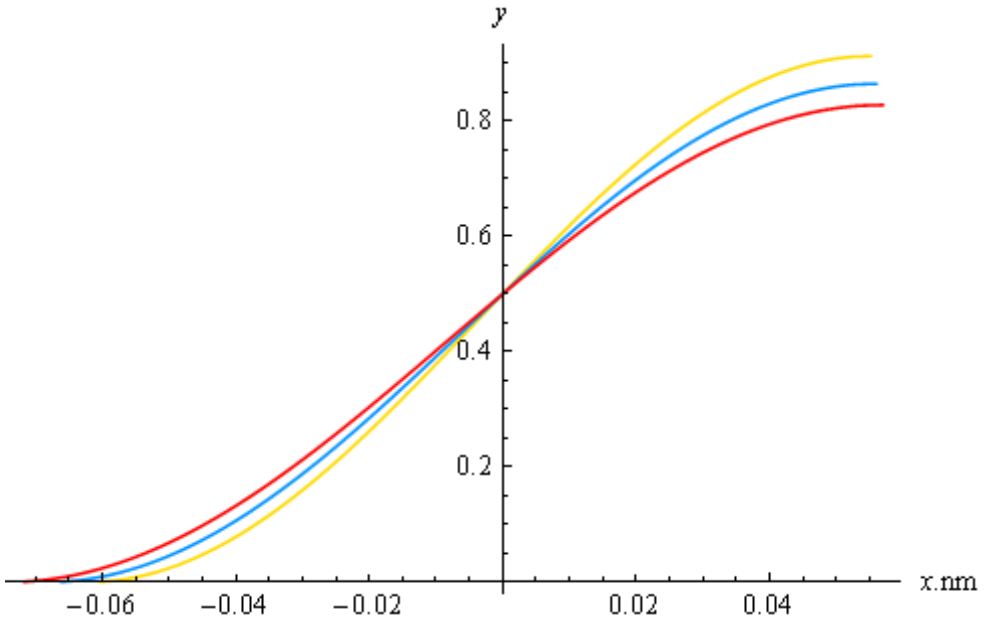
Şekil V.23 PEG302 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

Şekil V.23'de Polietilen glikol PEG302 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 2.1 nm'dir



Şekil V.24 PEG692 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

Şekil V.24'te Polietilen glikol PEG692 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 1.2 nm'dir



Şekil V.25 PEG18500 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

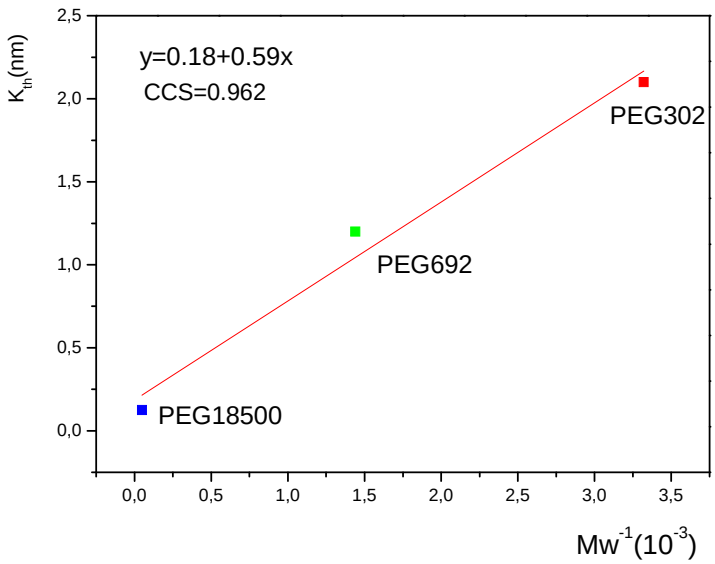
Şekil V.25'te Polietilen glikol PEG18500 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 0.125 nm'dir

Şekil V.23 ila V.25 te kırmızı eğri 473 K, mavi olan 433 K ve sarı olan ise 393 K sıcaklıklarda olup, sıcaklık artınca işgal edilen sitelerin oranı azalmakta veya serbest hacmin arttığı görülmekte ve 333 Kelvin'den 473 Kelvin'e yükseldiğinde serbest hacimdeki artış veya boşluk fraksiyondaki artış 0.1 civarında olmuştur. Polimer arayüzeyinde/yüzeyinde polimer segmentleriyle boşlukların karışımından profilin gardyenti oluşmaktadır.

Şekil V.23'da PEG302 için indirgenmiş yüzey gerilim değeri yaklaşık 0.45 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.12 $erg.cm^5 / gr^2$ değeri almıştır.

Şekil V.24'de PEG692 molekül ağırlığı ve segment uzunluğu PEG302 göre daha fazla olup arayüzey kalınlığı(yaklaşık 1.1 nanometre) daha az, indirgenmiş yüzey gerilimi ve indirgenmiş gradyent enerji katsayısı PEG302 'ye göre artmıştır.

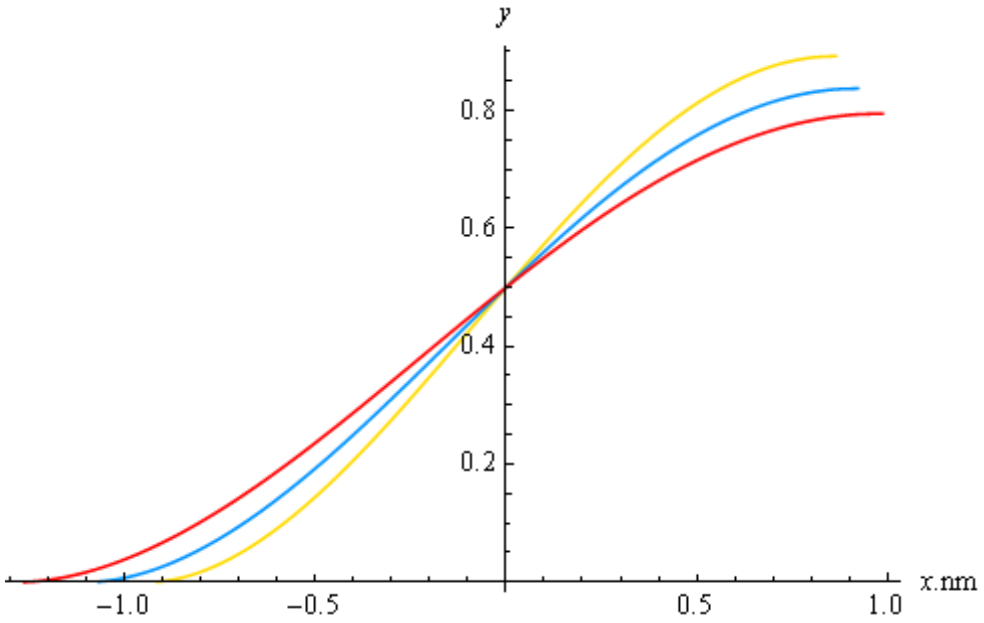
Şekil V.25'te PEG18500 molekül ağırlığı ve segment uzunluğu PEG692 göre daha fazla olup arayüzey kalınlığı(yaklaşık 0.125 nanometre) daha az, indirgenmiş yüzey gerilimi ve indirgenmiş gradyent enerji katsayısı PEG692 'ye göre artmıştır. Polietilen glikolların arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığının tersiyle değiştiğini şekil V.26'da gösterilmiştir.



ŞekilV.26'da PEGler için arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığı tersiyle değişimi

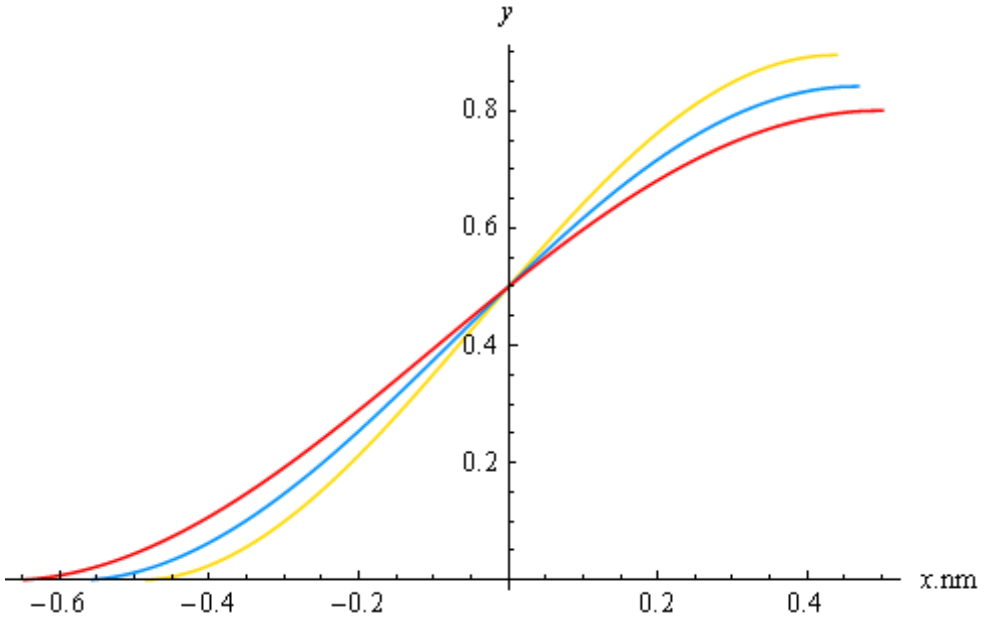
V.4.3 **POLİPROPİLİN GLİKOLLAR**

polimerlerden Polipropilin Glikol üç farklı molekül ağırlığı için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir.



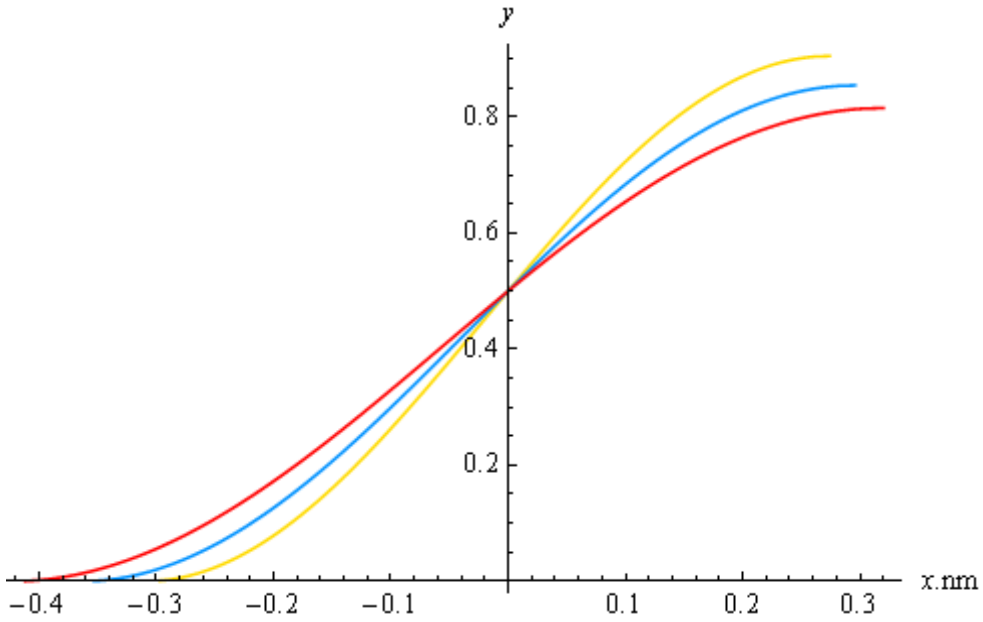
Şekil V.27 PPG400 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.27 Polipropilin glikol PPG400 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 2.25 nm'dir



Şekil V.28 PPG1025 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.28 Polipropilin glikol PPG1025 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğiri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 1.2 nm'dir



Şekil V.29 PPG2000 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

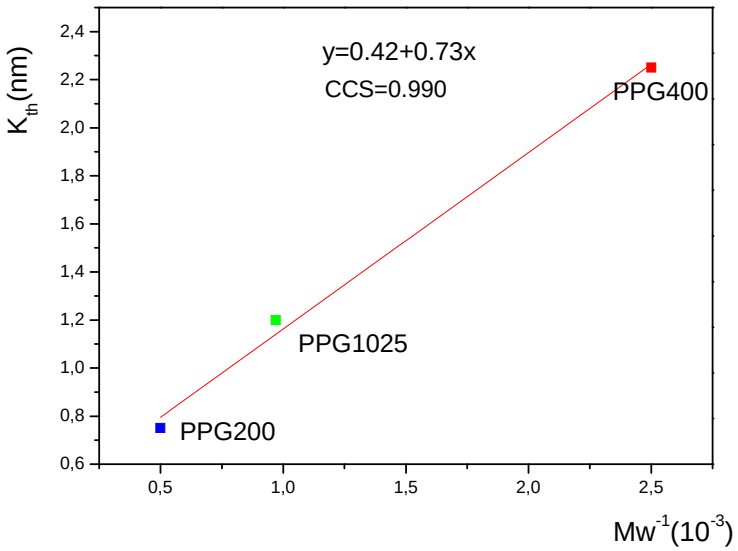
ŞekilV.29 Polipropilin glikol PPG18500 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 0.75 nm'dir.

Şekil V.27 ila V.29 da kırmızı eğri 473 K, mavi olan 433 K ve sarı olan ise 393 K sıcaklıklarda olup, sıcaklık artınca işgal edilen sitelerin oranı azalmakta veya serbest hacmin arttığı görülmekte ve 333 Kelvin'den 473 Kelvin'e yükseldiğinde serbest hacimdeki artış veya boşluk fraksiyondaki artış 0.1 civarında olmuştur. Polimer arayüzeyinde/yüzeyinde polimer segmentleriyle boşlukların karışımından profilin gardyenti oluşmaktadır.

ŞekilV.27'te PPG400 indirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.47 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.084 $erg.cm^5 / gr^2$

Şekil V.28'te PPG1025 molekül ağırlığı ve segment uzunluğu PPG400 göre daha fazla olup arayüzey kalınlığı(yaklaşık 1 nanometre) daha az, indirgenmiş yüzey gerilimi ve indirgenmiş gradyent enerji katsayısı PPG400 'e göre artmıştır.

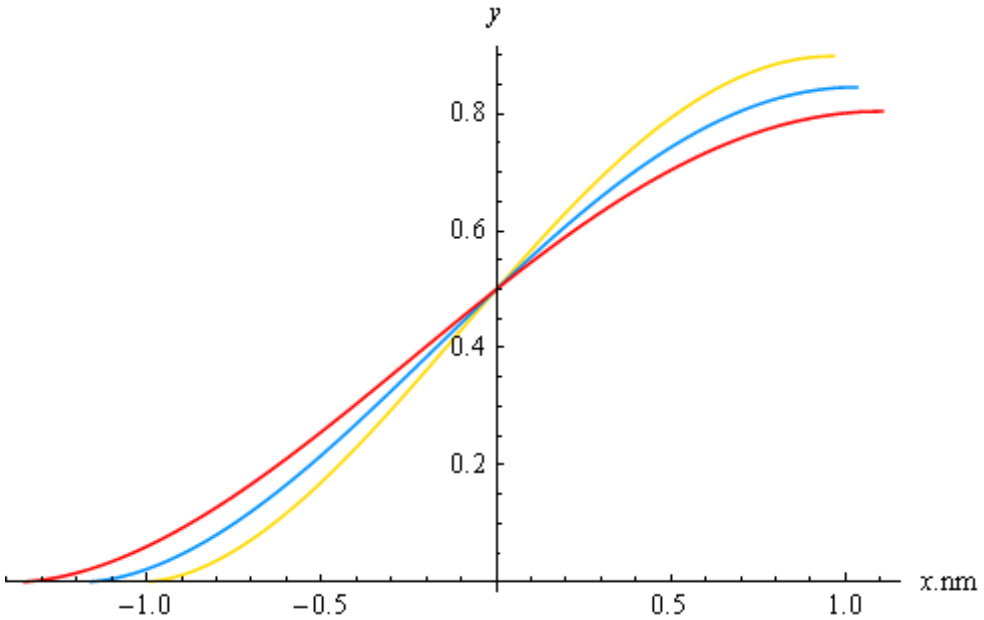
Şekil V.29'de PPG2000 molekül ağırlığı ve segment uzunluğu PPG1025 göre daha fazla olup arayüzey kalınlığı daha az olmuştur. indirgenmiş yüzey gerilimi ve indirgenmiş gradyent enerji katsayısı PPG1025 'e göre artmıştır. Polipropilin glikolların arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığının tersiyle değiştiğini şekil V.30'da gösterilmiştir.



ŞekilV.30'da PPGler için arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığı tersiyle değişimi

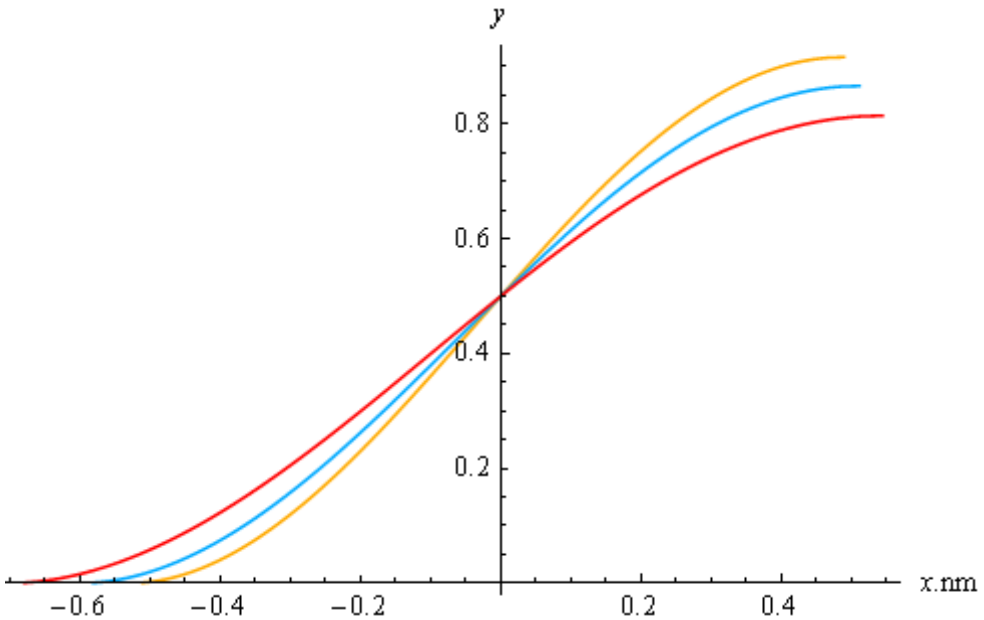
V.4.4 **POLİETİLEN GLİKOL MONOMETİL ETER**

Ele aldığımız polimerlerden polietilen glikol monometil eter'in iki farklı molekül ağırlığı için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir



Şekil V.31 PEGMME302 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.31 polietilen glikol monometil eter PEGMME302 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 2.3nm.



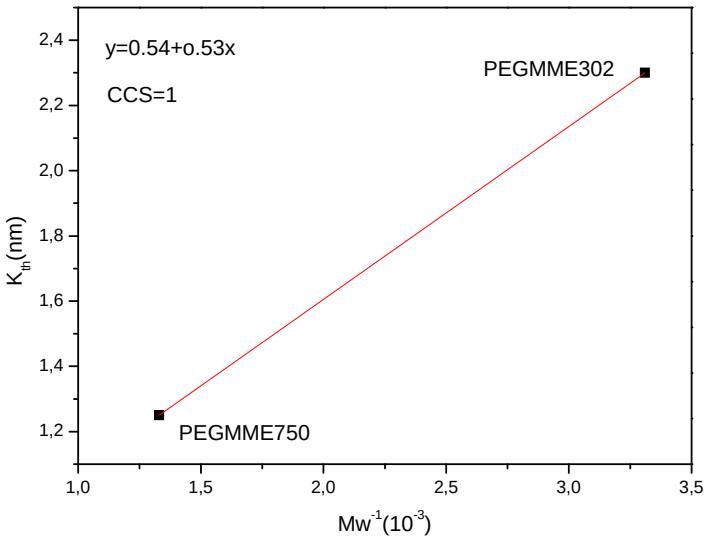
Şekil V.32 PEGMME750 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.32'de polietilen glikol monometil eter PEGMME750 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 1.25nm.

Şekil V.31 ve V.32' de kırmızı eğri 473 K, mavi olan 413 K ve sarı olan ise 333 K sıcaklıklarda olup, sıcaklık artınca işgal edilen sitelerin oranı azalmakta veya serbest hacmin arttığı görülmekte ve 333 Kelvin'den 473 Kelvin'e yükseldiğinde serbest hacimdeki artış veya boşluk fraksiyondaki artış 0.1 civarında olmuştur. Polimer arayüzeyinde/yüzeyinde polimer segmentleriyle boşlukların karışımından profilin gardyenti oluşmaktadır.

Şekil V.31'de PEGMME302 indirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.41 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.1 $erg.cm^5 / gr^2$.

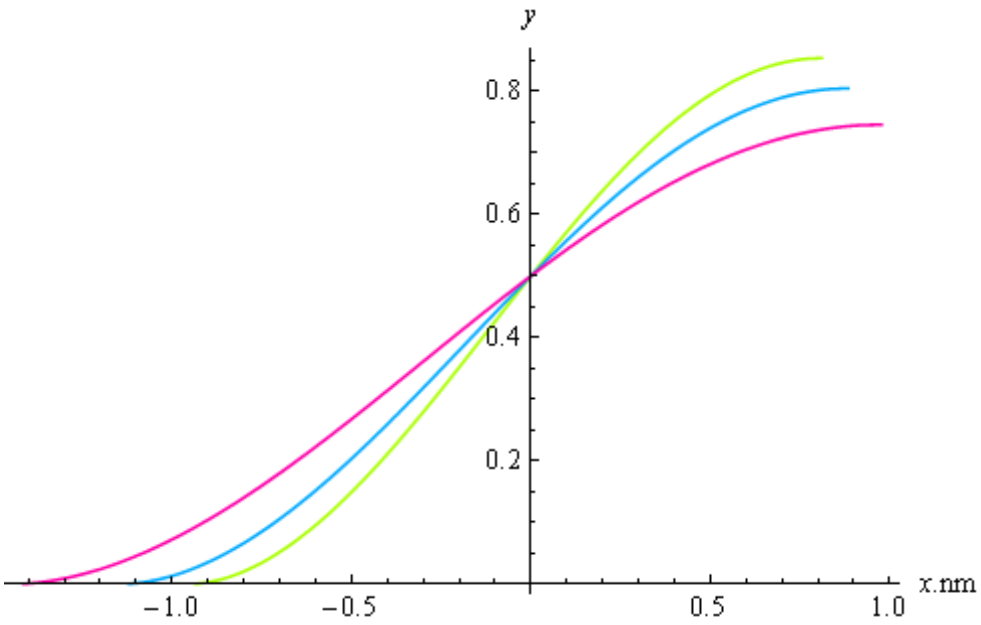
Şekil V.32'de PEGMME750 molekül ağırlığı ve segment uzunluğu PPGMME302 göre daha fazla olup arayüzey kalınlığı daha az, indirgenmiş yüzey gerilimi ve indirgenmiş gradyent enerji katsayısı PPGMME302 'e göre artmıştır. Polietilen glikol monometil eter için arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığının tersiyle değiştiğini şekil V.33'te gösterilmiştir.



ŞekilV.33'te PEGMME302 ve PEGMME750 için arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığının tersiyle değişimi

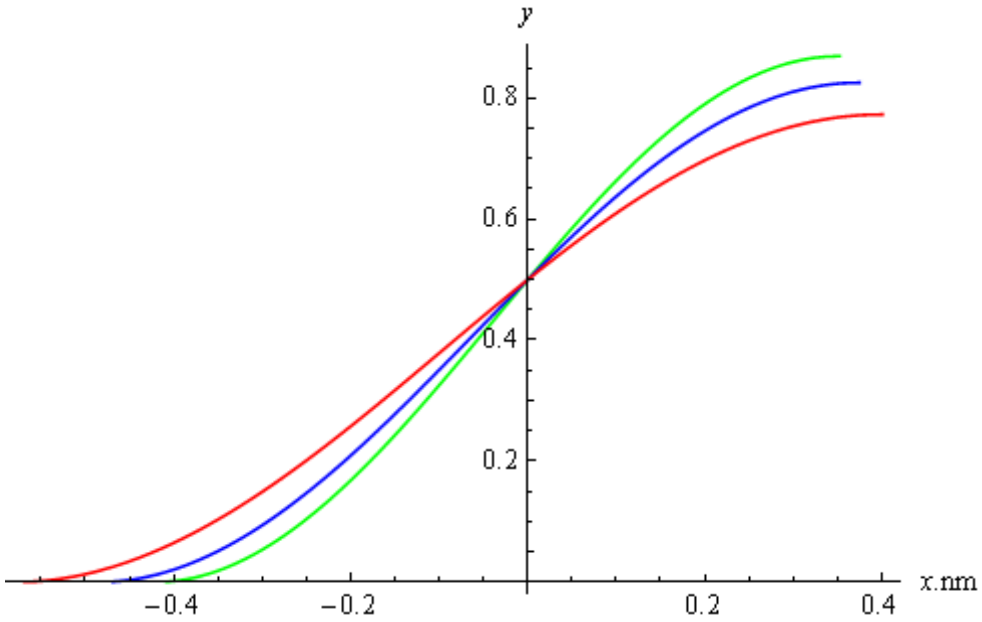
V.4.5 **POLİDİMETİL SİLOKSAN**

Ele aldığımız polimerlerden polidimetil siloksan iki farklı molekül ağırlığı için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir.



Şekil V.34 PDMS770 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.34 polidimetil siloksanPDMS770 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri turuncu eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 2.4 nm.



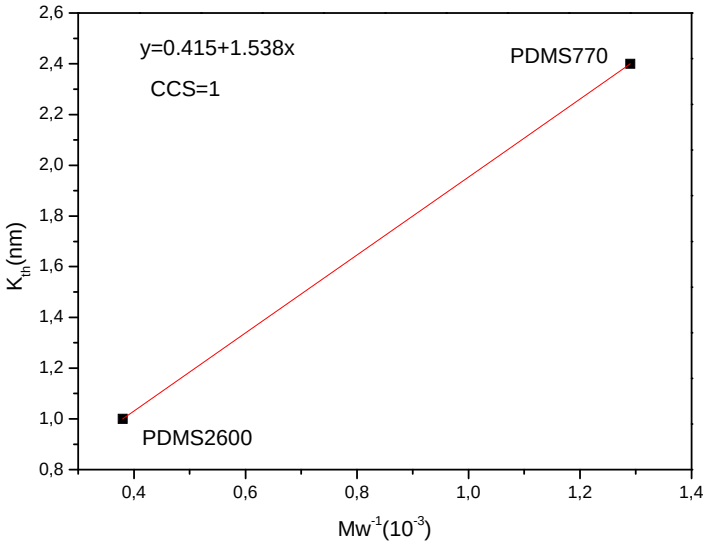
Şekil V.35 PDMS2600 (333, 413, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.35 polidimetil siloksanPDMS2600 için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri turuncu eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 1 nm

Şekil V.34 ve V.35' te turuncu ve kırmızı eğri 473 K, mavi ve açık mavi olan 433 K ve yeşil olan ise 393 K sıcaklıklarda olup, sıcaklık artınca işgal edilen sitelerin oranı azalmakta veya serbest hacmin arttığı görülmekte ve 333 Kelvin'den 473 Kelvin'e yükseldiğinde serbest hacimdeki artış veya boşluk fraksiyondaki artış 0.1 civarında olmuştur. Polimer arayüzeyinde/yüzeyinde polimer segmentleriyle boşlukların karışımından profilin gardyenti oluşmaktadır.

Şekil V.34'te PDMS770 indirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.5 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.075 $erg.cm^5 / gr^2$ değeri almıştır.

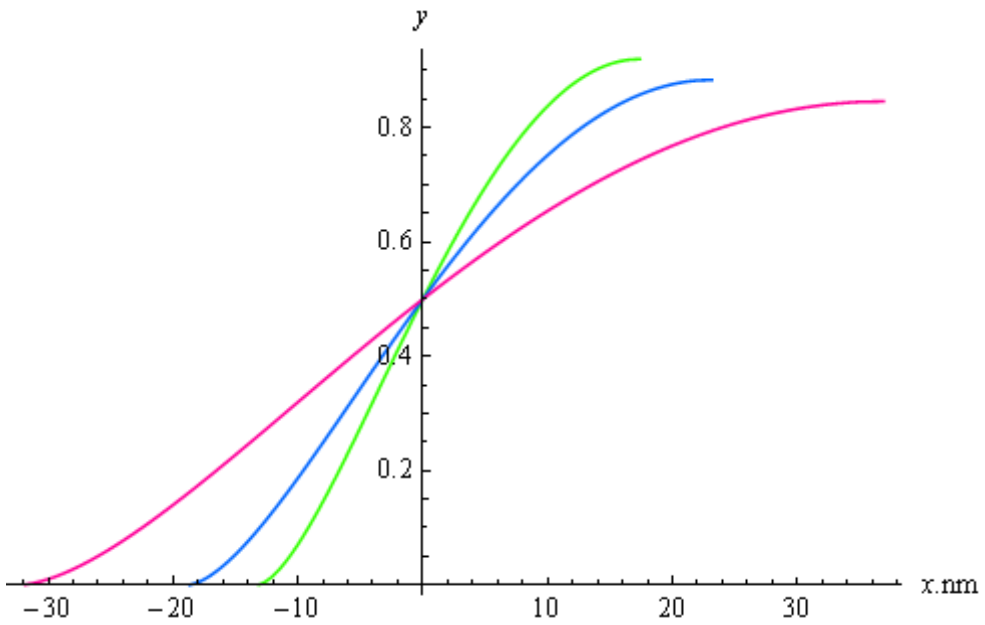
Şekil V.35'te PDMS 2600 molekül ağırlığı ve segment uzunluğu PDMS770'e göre daha fazla olup arayüzey kalınlığı daha az, indirgenmiş yüzey gerilimi ve indirgenmiş gradyent enerji katsayısı PDMS770 'e göre artmıştır. İki farklı molekül ağırlığında Polidimetil siloksan için arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığının tersiyle değiştiğini şekil V.36'da gösterilmiştir.



ŞekilV.36'da PDMS770 ve PDMS2600 için arayüzey kalınlığı ile molekül ağırlığının tersiyle değişimi

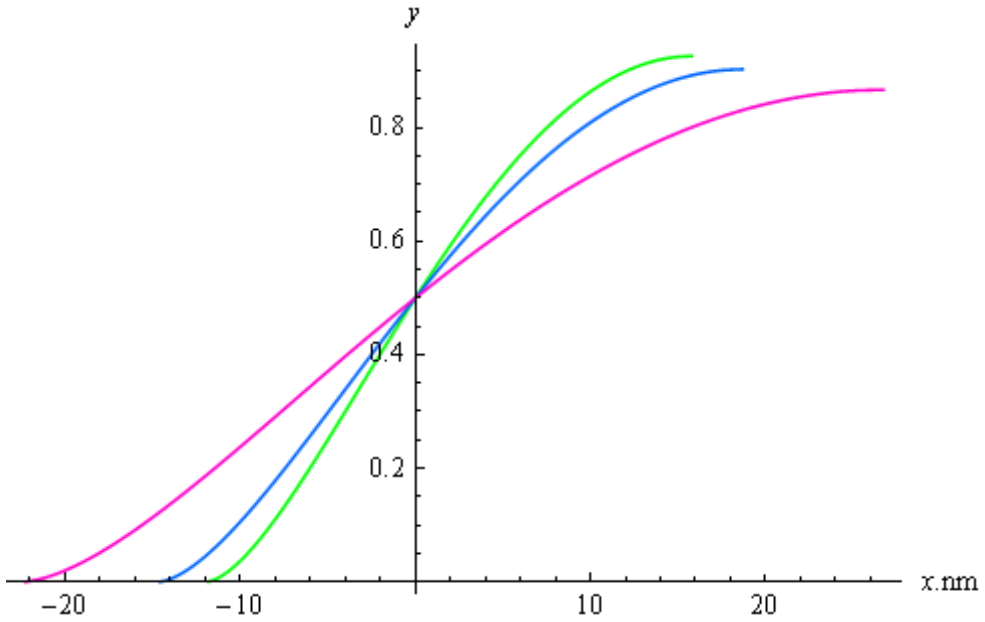
V.4.6 **SİKLOHEKZAN ve BENZEN**

Ele aldığımız sıvı polimerlerden siklohekzan ve benzen iki farklı molekül ağırlıkta olsa yapı benzerli ağır basmakta olduğu karakteristik parametre değerlerinden anlaşılmaktadır. Sikloheksan ve benzen için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir



Şekil V.37 C_6H_{12} Cyclohexane (333, 393, 453) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.37 siklohekzan için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri turuncu eğri sıcaklığı 453 K'de yaklaşık 70 nm



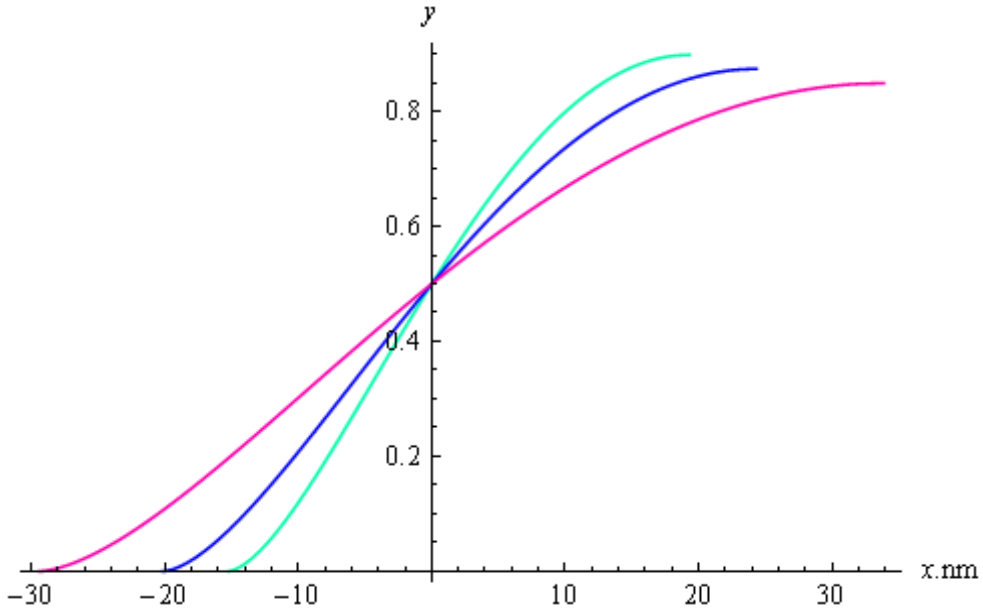
Şekil V.38 Benzen C_6H_6 (353, 383, 433) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.38 siklohekzan için yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri turuncu eğri sıcaklığı 433 K'de yaklaşık 50nm

Sıvı polimer olan siklohekzan ve benzen yoğunluk profilinin arayüzey kalınlığı oldukça yüksek diğer amorf polimerlere.

Şekil V.37'de Sıvı polimer olan C_6H_{12}. indirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.042 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.0077 $erg.cm^5 / gr^2$ değeri almıştır.

Şekil V.38'de Sıvı polimer olan C_6H_6 arayüzey kalınlığı yaklaşık 30 nanometredir. İndirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.044 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.0097 $erg.cm^5 / gr^2$ değeri almıştır.

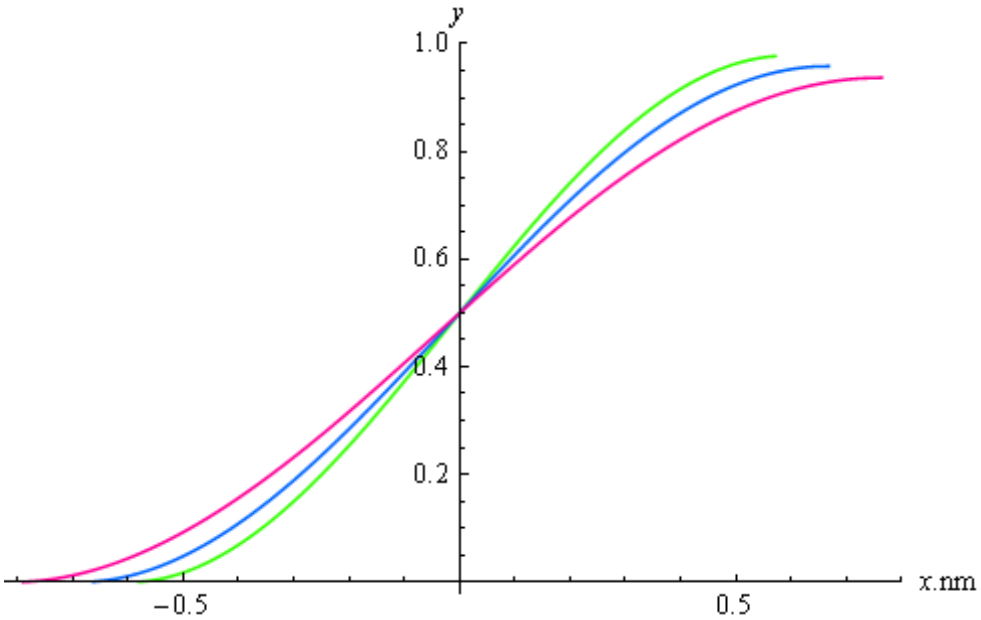


Şekil V.39 CCl_4 (373, 413, 453) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

Şekil V.39'de Sıvı polimer olan CCl_4 arayüzey kalınlığı yaklaşık 66 nanometredir. İndirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.048 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.01 $erg.cm^5 / gr^2$.

V.4.7 **POLİETİLEN GLİKOL DİMETİL ETER**

Ele aldığımız polimerlerden tek molekül ağırlıkta polietilen glikol dimetil eter için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir



Şekil V.40 PEGDME1000 (293, 373, 473) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

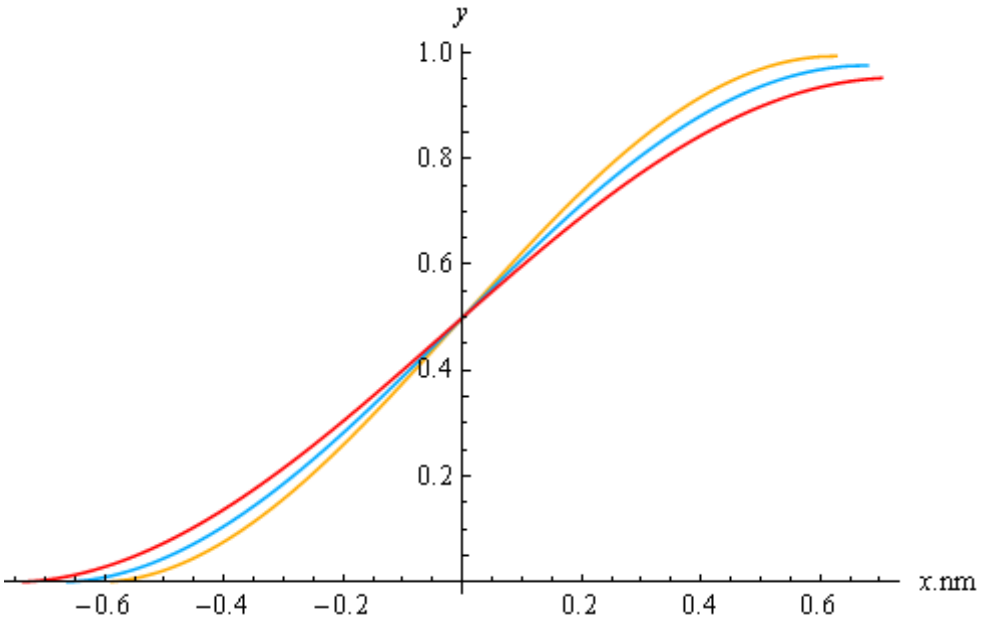
ŞekilV.40 polietilen glikoldimetil eter PEGDME1000 yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri turuncu eğri sıcaklığı 473 K'de yaklaşık 1.6nm

Şekil V.40'ta turuncu eğri 473K, mavi olan 373K ve yeşil olan ise 393K sıcaklıklarda olup, sıcaklık artınca işgal edilen sitelerin oranı azalmakta veya serbest hacmin arttığı görülmekte ve 393 Kelvin'den 473 Kelvin'e yükseldiğinde serbest hacimdeki artış veya boşluk fraksiyondaki artış 0.1 civarında olmuştur. Polimer arayüzeyinde/yüzeyinde polimer segmentleriyle boşlukların karışımından profilin gardyenti oluşmaktadır.

Şekil V.40'ta. indirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.8 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.16 $erg.cm^5 / gr^2$ değer almıştır.

V.4.8 **POLİSTİREN**

Ele aldığımız polimerlerden tek molekül ağırlıklı polisitiren için yüzeyde işgal edilmiş sitelerin veya boşluk kesrinin derinliğe bağlı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini göstermektir



Şekil V.41 PS910 (333, 393, 453) K sıcaklıklarda arayüzey yoğunluk profili

ŞekilV.41 polistiren PS910 yüzey profilinin arayüzey kalınlığının en yüksek değeri kırmızı eğri sıcaklığı 453K'de yaklaşık 1.37nm

Şekil V.41'de kırmızı eğri 453K, mavi olan 393K ve yeşil olan ise 333K sıcaklıklarda olup, sıcaklık artınca işgal edilen sitelerin oranı azalmakta veya serbest hacmin arttığı görülmekte ve 333 Kelvin'den 453 Kelvin'e yükseldiğinde serbest hacimdeki artış veya boşluk fraksiyondaki artış 0.05 civarında olmuştur. Polimer arayüzeyinde/yüzeyinde polimer segmentleriyle boşlukların karışımından profilin gardyenti oluşmaktadır.

ŞekilV.41'de indirgenmiş yüzey gerilimi değeri yaklaşık 0.66 mN/m olup indirgenmiş gradyent enerji katsayı parametre değeri ise yaklaşık 0.082 $erg.cm^5 / gr^2$

Arayüzey ve Yüzey Yoğunluğunun Fiziksel Analizi:

1. Polimer sistemin homojen olmadığı.

2. Polimer yoğunluğu bulktan yüzeye doğru azaldığını (sıvı moleküllerin gaz molekülerine dönüştüğü)

3. Arayüzeyde polimerin yoğunluğu minimum olduğu.

4. Arayüzeyin tam ortasında sıvı ve gaz moleküler arası bir itme kuvvettin doğduğu ve yoğunluğun sıfira gittiği tüm polimer profillerinde gösterilmiştir.

5. Sıcaklığın artması polimerin yüzeyinde genişleme meydana geldiği grafikten görülmektedir.

6. Arayüzey kalınlığı molekül ağırlığı ile ters orantıdadır.

7. Termal ($\Delta H \neq 0$) durumlar için arayüzey kalınlığı sıcaklıkla lineer ilişkiye sahip olduğu Denklem(5.1)'de verilecektir ve buna örnek olarak Polistirenin üç değişik sıcaklıkta (313, 393 ve 453 K'de) arayüzey kalınlığı grafiklerle gösterilip Denklem (5.1). ile karşılaştırma yapılmıştır. A ve B sabitleri Polistiren yapıya bağlı olarak sırasıyla 0.0284 ve 3.902 belirlenmiştir[45]. Arayüzey kalınlıkları belirlenen sıcaklıklarda srasıyla(1.3nm,1.36nmve 1.375nm) Denklem(5.1)'den hesaplanmıştır. Polistiren arayüzey kalınlıklarını aynı sıcaklıklarda (313, 393 ve 453 K'de) Şekil V.39'dan hesaplanmış ve (1.25nm, 1.35nm, 1.4nm) değerleri almıştır.

V.5 **POLİMERLERDE POZİTRON VE POZİTRONYUM**

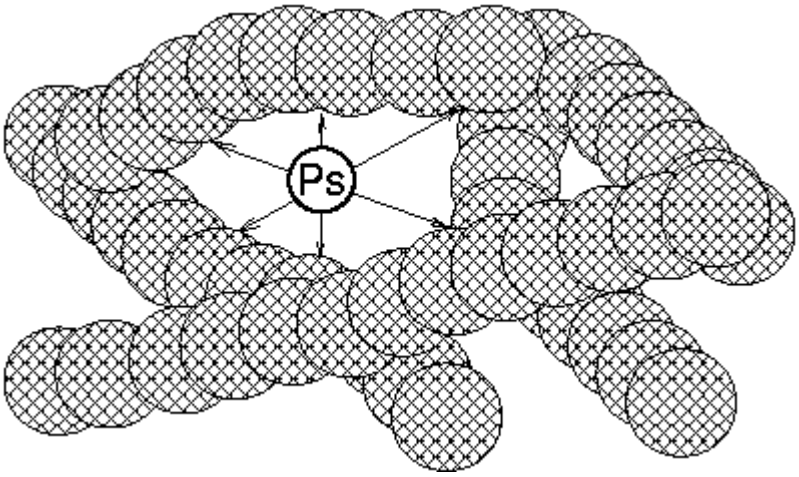
İyonlar ve pozitif yüklü pozitronlar arasındaki güçlü itici potansiyel ve pozitron (*Ps*) atomunun yüksek polarize özelliği sebebiyle *Ps* vakumda hacim içerisinden çok daha kararlıdır. Hacim içerisinde (örneğin polimer içerisinde) ise pozitronyum genellikle açık alanlarda (boşluklarda) yerleşir (Şekil V.42). Brandt ve arkadaşları (BRANDT, 1960)[52] tarafından önerilen ve geliştirilen serbest hacim modelinde, *Ps* sadece serbest hacim bölgelerinde oluşmaktadır.

Pozitron yokolması serbest hacmi ölçme yetisiyle amorf ve yarıkristal polimerlerin incelenmesinde eşsiz bir metotdur. Serbest hacim içerisinde Ps'un varlığı deneylere dayalı olarak sıcaklık, basınç ve kristalleşmeyle kanıtlanmıştır (JEAN, 1990)[53].

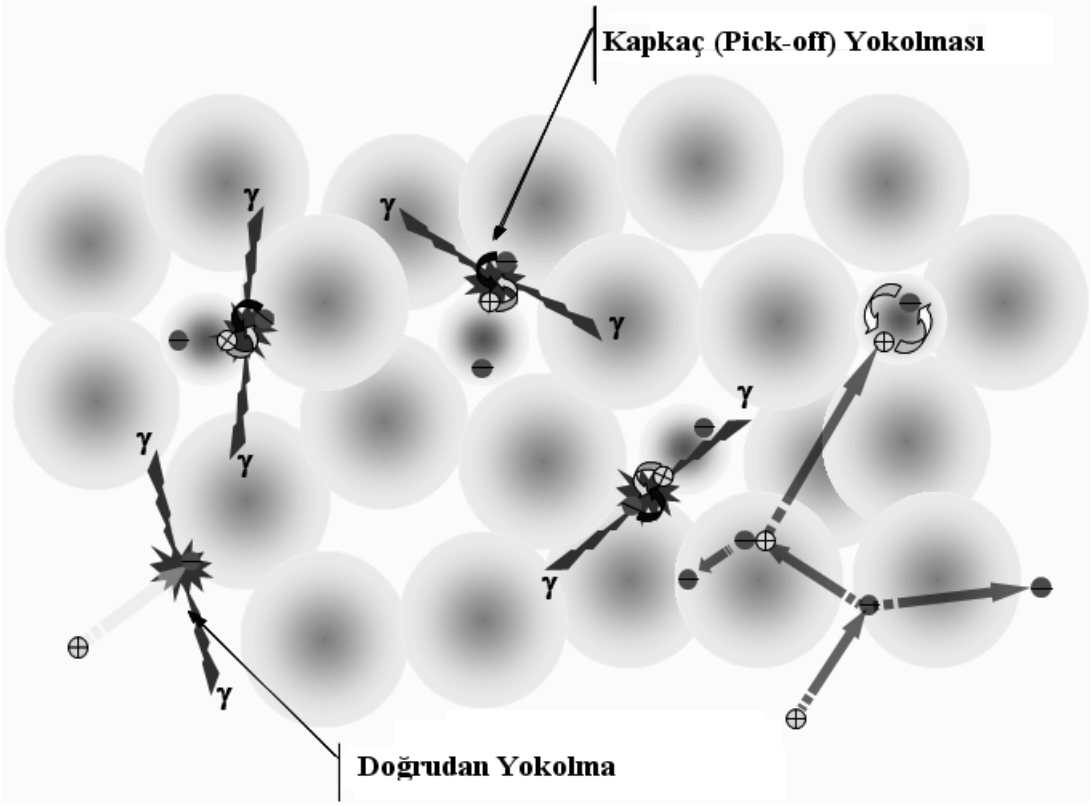
Polimer içerisinde pozitron elektronu boşlukta yakalarsa doğrudan yokolma gerçekleşir ve iki gama açığa çıkar. Her bir γ ışınının enerjisi 0.511MeV'tur. Doğrudan yokolma ortalama yaşam süresi bölgesel elektron yoğunluğu ile belirlenir ve 0.1-0.9 ns aralığındadır. Polimerlerde para-pozitronyum (*p-Ps*)'un yokolma ömrü ortam tarafından etkilenmez ve vakumdaki değeriyle aynı 125 *ps*'dir. Diğer taraftan orto-pozitronyumun (*o-Ps*) üç-foton yok olması vakumda 142 *ns*'lik bir ömre sahiptir ki bu değer ortamda değişir (YU, 1995)[50]. Moleküler ortam içinde elektron yoğunluğu yeterince düşük olduğundan *Ps* civarındaki elektronları kapıp yokolur (kapkaç yokolması-pick-off annihilation) (Şekil V.43). Kapkaç yokolma sürecinde, *o-Ps*'un pozitronu zıt spine sahip komşu elektronu ile çarpışması sonucu iki foton yokolmasına maruz kalır. Bununla birlikte bir kapkaç yok olma mekanizması *o-Ps*'un yaşam süresini moleküler yapıda birkaç nanosaniyeye aniden düşürülebilir. Bu yeni ömür *o-Ps*'un ve ortam elektronlarının dalga fonksiyonlarının çakışmasıyla saptanır. Kapkaç yokolma olayları *o-Ps* yok olmasında baskındır. Ps atomları düşük elektron yoğunluklu bölgelerde konumlandığından *o-Ps*'ların kapkaç yok olma süreleri serbest hacim boşlukları hakkında bilgiyi yansıtır.

Polimerik yapı içerisine enerjik pozitronlar girerse iyonlaştırma ve elektronik uyarma gibi elastik olmayan çarpışmalar yaparak moleküllere enerjilerini bırakır ve termal enerji seviyelerine pikosaniye mertebelerinde ulaşırlar. Başlangıçta yüksek enerjiye sahip pozitron bu enerjiyi genellikle elektron koparak molekülleri

iyonlaştırma şeklinde kullanır. Böylece hareket yolu boyunca oldukça küçük hacimsel boyutlar içerisine homojen olmayan iyonlaşmış bölgeler oluşturur. Bu iyonlaşma bölgeleri, radyasyon öbekleri (spur) olarak adlandırılır (Şekil V.43). Makromoleküller yapılarda pozitronyumun oluşum mekanizması karışık ve açıkça anlaşılamamaktadır. Bu mekanizmayı açıklamak için Ore ve Öbek (Spur) olarak adlandırılan iki ana teorik model kullanılmaktadır.



Şekil V.42: Serbest hacimde (boşlukta) pozitronyumun (*Ps*) konaklaması



Şekil V.43: Bir yapıda pozitronyumun kapkaç (pick-off) ve doğrudan yokolması

V.5.1 Temel Eşitlikler

Pozitron teknikleriyle elde edilen verilerin değerlendirilmesi için elverişli formüllere ihtiyaç vardır. *p-Ps* yokolma ömrü τ_1, şiddeti I_1; *o-Ps* pick-off yokolma ömrü τ_3, şiddeti I_3 ve serbest pozitronların ömrü τ_2 şiddeti ise I_2 ile temsil edilsin. Ps atomları düşük elektron yoğunluklu bölgelerde konumlandığından özellikle ilgilendiğimiz polimer malzemelerde serbest hacim boşlukları hakkında bilgiyi yansıtan *o-Ps*'un ömrü τ_3'dür.

Brant ve arkadaşları yokolma oranını serbest hacim modeline göre hesaplamışlardır ve bu oranın boşluk hacmi ve örgüye bağlı olduğunu bulmuşlardır (BRANDT, 1960). Daha sonra Tao Ps'un tuzaklandığı serbest hacimde pozitif nükleer yükün yokluğunda serbest hacmi R_0 yarıçaplı sonsuz küresel potansiyelli bir kuyu gibi düşünerek bir model geliştirdi (TAO, 1972)[54]. Ps'un kütle merkezinin hareketi için Schrödinger denklemini küresel polar koordinatlarda çözersek Ps'un dalga fonksiyonunu elde ederiz.

Schrödinger dalga denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2d}{rdr}-\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_n\right)\right]\psi_{Ps}(r)=0 \tag{5.5}$$

ile verilir. Burada potansiyel sonsuz kuyu varsayımıyla

$$V(r)=\begin{cases}0 & 0<r<R_0\\ \infty & r>R_0\end{cases} \tag{5.6}$$

fonksiyonu ile verilir ve temel hal dalga fonksiyonu çözümünden

$$\psi_{Ps}==\begin{cases}\dfrac{\sin(\pi r/R_0)}{(2\pi R_0)^{1/2}r} & 0<r<R_0\\ 0 & r>R_0\end{cases} \tag{5.7}$$

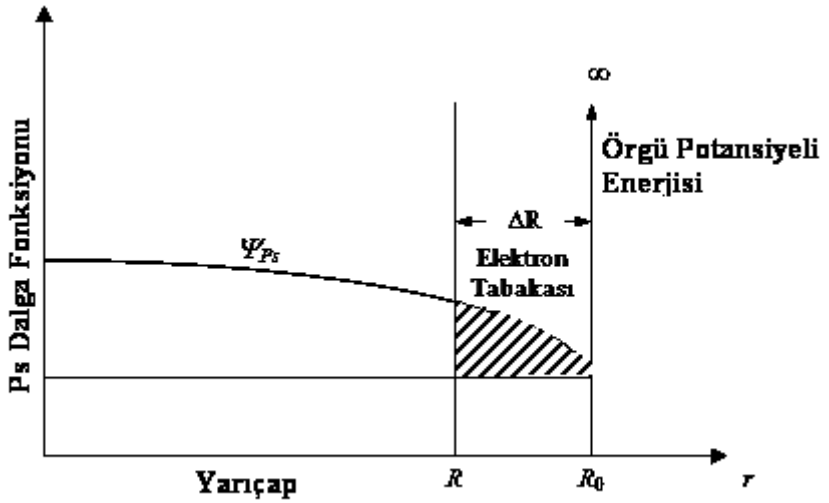
elde edilir. *Ps*'un enerji özdeğerleri ise

$$E_n=n^2\hbar^2\pi^2/2mR_0{}^2 \tag{5.8}$$

ile verilir (YU, 1995). Daha önce yokolma oranının,

$$\lambda_{pick-off} = \pi r_0^2 cn = \pi r_0^{\ 2} c\rho_0 \int_{v_0} \psi^*_{Ps}\, \psi_{Ps} d\vec{r} \tag{5.9}$$

ile verildiğini söylemiştik. Yani yokolma oranı için öncelikle ρ_0 elektron yoğunluğunu hesaplamamız gerekir. ρ_0'ı hesaplamak yerine yarı deneysel bir metot kullanılabilir (ELDRUP, 1981)[55]. Ψ_{Ps} pozitronyum dalga fonksiyonu ve küresel kuyu duvarında ΔR genişliğinde bir elektron tabakası alalım (Şekil V.44). Boşluk yarıçapı R olan bu tabakanın kalınlığı $\Delta R = R_0 - R$ olsun. R_0 ise sonsuz potansiyel kuyusunun yarıçapıdır.



Şekil V.44 Ps dalga fonksiyonun temel hali ile serbest hacim boşluk yarıçapı *R* ve elektron tabakası ΔR'nin şematik gösterimi. Taralı bölge elektron ve positron yoğunlukları arasındaki çakışmayı göstermektedir.

Bu yaklaşımla *o-Ps* yokolma oranı $\lambda_{o-Ps} = \pi r_0^{\ 2} c\rho_0 = 2ns^{-1}$'dir. Buradan kapkaç (pick-off) yokolma oranı

$$\lambda_{pick-off}(ns^{-1}) = 2\int \psi^*_{Ps}\psi_{Ps} d\vec{r} = 2\times 4\pi \int \left|\psi_{Ps}(r)\right|^2 r^2 dr \tag{5.10}$$

olarak hesaplanır. Schrödinger dalga denkleminden elde ettiğimiz Ψ_{Ps} pozitronyum dalga fonksiyonununu (5.7) denklem 5.10'da yerine yazacak olursak

$$\lambda_{pick-off}(ns^{-1}) = \tau_3^{-1} = 2\left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right)\right] \tag{5.11}$$

sonucunu elde ederiz (YU, 1995). Bildiğimiz gibi zaman, yokolma oranının tersidir. Deneysel ΔR parametresi bilinen boyutlarla yokolma ömrü ölçümlerinin boşluk boyutlarının korelasyonundan elde edilir ve ΔR'nin en iyi korelasyon değeri bilinen tüm veriler için 1.656 $\AA$ olarak bulunmuştur. Denklem 5.11 polimerlerde ortalama serbest hacim ve serbest hacim dağılımı ölçümlerinde doğrudan kullanılır. Ayrıca bu ifade o-Ps kapkaç yokolması ile serbest hacmin yarıçapı arasında bir ilişki kurarak pozitronyum yokolma ömrü pozitron tekniğinin temelini oluşturmaktadır. Dolayısıyla ölçüm ile elde edilen o-Ps ömrü ortalama serbest hacim boşluk yarıçapına dönüştürülebilir:

$$< \upsilon_f(\tau_3) >= 4\pi R^3 / 3 \tag{5.12}$$

Polimerlerde serbest hacmin hesabının yanı sıra polimerin mekanik özellikleriyle doğrudan ilişkili olan serbest hacim kesrinin tespiti de önemlidir. Polimer malzemelerin termodinamik davranışlarının tasvir ve tahmininde Simha ve Somcynsky (SS) (SIMHA, 1969[56] ve McKINNEY, 1974[57]) istatistiksel bir teori geliştirmiştir. Bu teoriye göre serbest hacmin bir ölçüsü olan boşluk kesri fonksiyonu h_{teo}, deneysel *P-V-T* verilerinden çıkartılabilir. Fiziksel olarak bu niceliği

$$h_{teo} = \int n(\upsilon_f)\upsilon_f d\upsilon_f = N < \upsilon_f > \tag{5.13}$$

şeklinde ifade ederiz. Burada $n(\upsilon_f)d\upsilon_f$, υ_f ve $\upsilon_f + d\upsilon_f$ hacim aralığındaki boşluk sayı yoğunluğu, $N = \int n(\upsilon_f)d\upsilon_f$ birim hacimdeki boşlukların sayısı ve $< \upsilon_f >$ ortalama serbest hacim boşluk boyutudur.

Polimerlerde *o-Ps*'un toplam şiddeti (I_3) polimer matrisindeki serbest hacimlerin sayısıyla ilişkilidir[58]. *o-Ps* oluşum olasılığı *o-Ps*'un lokalize olduğu düşük elektron yoğunluklu bölgelerin sayısıyla orantılıdır. Dolayısıyla deneysel olarak *Ps* için boşluk kesri fonksiyonu h_{Ps} miktarı aşağıdaki eşitlikten bulunabilir.

$$h_{Ps} = CI_3 < \upsilon_f(\tau_3) > \tag{5.14}$$

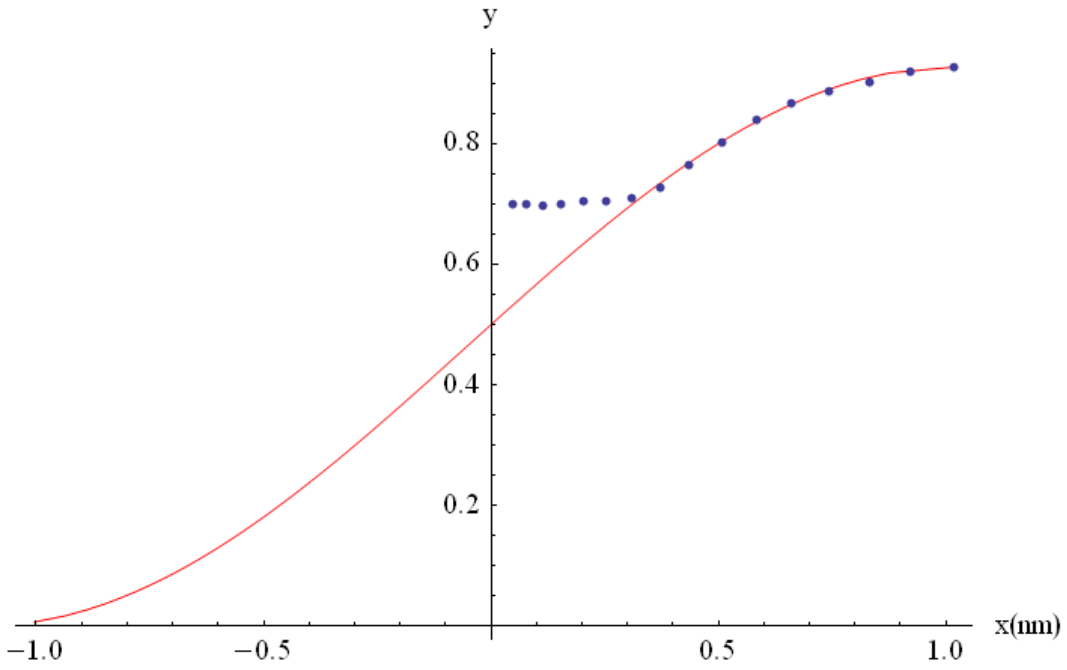
Burada C, *o-Ps* I_3 şiddeti ve boşluk yoğunluğu arasındaki bir orantı sabitidir. Teorik boşluk kesri fonksiyonu h_{teo} ile deneysel boşluk kesri fonksiyonu h_{Ps}'nin korelasyonu ($h_{Ps} = h_{teo}$) ile C bulunabilir. Burada $<\upsilon_f(\tau_3)>$ ile termodinamik ortalama boşluk boyutu $<\upsilon_f>$ ile orantılıdır (YU, 1995). Makhovian denkleminden normalize implantasyon enerjinin şiddeti hesaplanabilir. [59]

$$P(z,E) = -\frac{d}{dz}\exp\left[-\left(\frac{z}{z_0(E)}\right)^m\right]$$

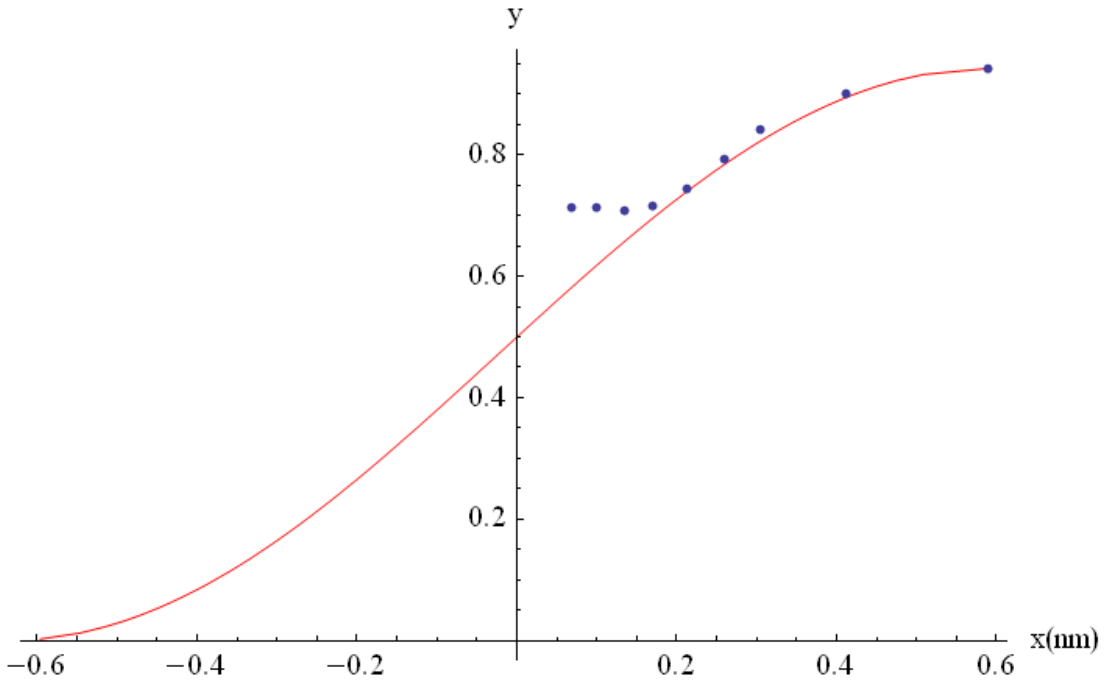
$$I_3^{norm} = \int_{z=0}^{z=d} P(z,E)dz$$

$$z_{1/2} = \frac{28.1}{\rho}E^{1.71} \qquad (5.15)$$

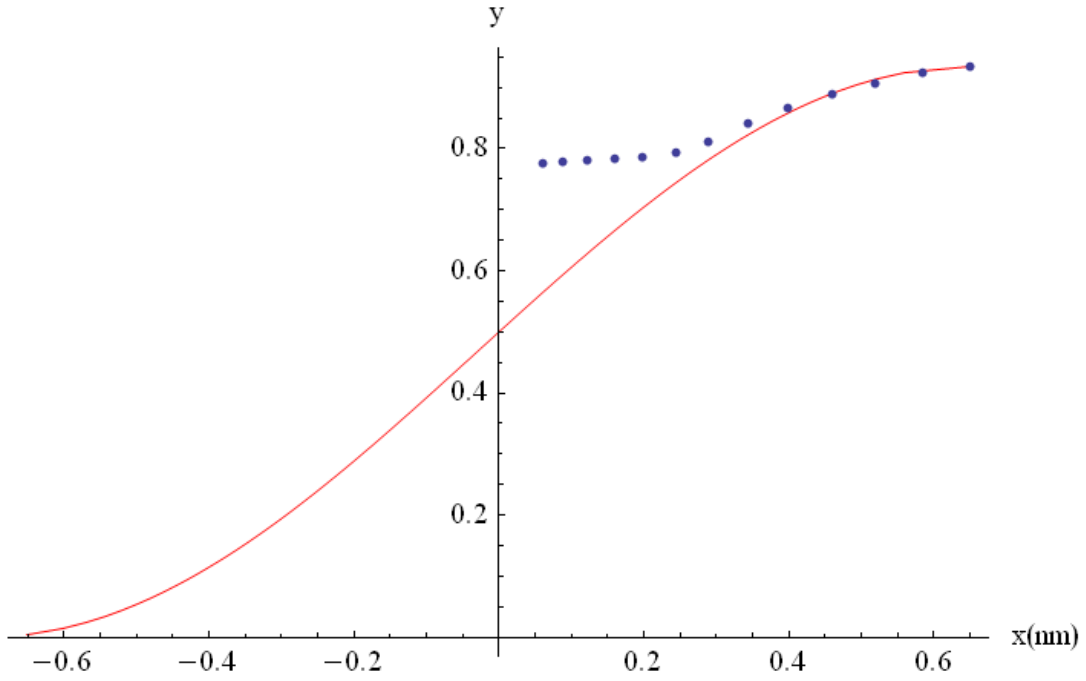
V.5.2 Pozitron Deneysel Veri Datalarını Kullanarak Teorik Olarak Elde Ettiğimiz Yüzey Yoğunluk Profiliyle Karşılaştırılması



Şekil V.45 PMMA75kg için ve 293K sıcaklıkta Deneysel Pozitron Verileri ile Teorik İşgal Edilmiş Sitelerin Kesri Profili



Şekil V.46 PS190 kg için ve 293K sıcaklıkta Deneysel Pozitron Verileri ile Teorik İşgal Edilmiş Sitelerin Kesri Profili



Şekil V.47 SAN170 kg için ve 293K sıcaklıkta Deneysel Pozitron Verileri ile Teorik İşgal Edilmiş Sitelerin Kesri Profili

Şekil V.45 - V.47'de PMMA75 (75 kg/mol), PS190 (190 kg/mol) ve SAN170 (170 kg/mol) polimerler için 293K sıcaklıkta deneysel pozitron verileri ile teorik işgal edilmiş sitelerin kesri (y) profili verilmiştir. Bu polimerlerin film kalınlıkları ise sırasıyla 2000, 1390 ve 2200 nm'dir. Uygulanan implantasyon enerjileri PMMA75(13.3keV), PS190(10.5keV) ve SAN(13 keV)'tur.

Atmosferik basınç altında camsı geçiş sıcaklıkların altında 293K'de özgül hacimleri sırasıyla 0.847, 0.960 ve 0.947 cm^3/g ile verilmiştir[59]. İmplantasyon enerji değerlerine karşılık gelen $o-Ps$ ömrü (τ_3) ve şiddetinin normalize değerlerini elde ederek (I_3) [60] Denklem (5.14) boşluk kesri h_{ps} hesaplayarak ve işgal edilen sitelerin kesri $y = 1 - h_{ps}$ formundan hesaplanır. Pozitron tekniği kullanılarak elde edilen o-Ps ömrü ve Denklem 5.11'den serbest hacim hesaplandığında sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bundan dolayı

$$h_{Ps} = 1 - y_{Ps} = CI_3 < \upsilon_f(\tau_3) >= C'I_3, \quad C' = C < \upsilon_f(\tau_3) > \tag{5.16}$$

formulünden hesaplanıp C' sabiti her bir polimer için bulunmuştur. Şekil V.45 - V.47'deki noktalar enerjiye bağlı pozitron deneysel verilerden elde edilen o-Ps şiddeti verileri kullanılarak Denklem 5.16'dan hesaplanmıştır. Şekil V.45 - V.47'deki katı çizgiler ise bir önceki kısımlarda elde ettiğimiz teorik yüzey işgal edilmiş sitelerin kesrini vermektedir. Deneysel olarak pozitron profili ile teoriden elde edilen yüzey profili vakuma kadar üst üstte gelmemesi ilgi çekici ve fiziki bir olaydır. Bu olayın altındaki fiziksel nedeni implantasyon enerjisiyle ilişkili olarak boşluk kesrinin yüzdesi yüzeye doğru artınca pozitronlar lokalize olmadığı (pozitron orthopozitronyum oluşturamadığını) anlaşılmaktadır ve bir serbest pozitron dalgası olarak polimerin sistemin içerisinde bulka doğru hareket etmekte ta ki bir boşlukta sınırlandırılana kadar devam eder ve pozitronyum oluşumu söz konusu olur. Daha önce oluşssa bile yapıdaki boşluklardan dolayı lokalize olamaz belki daha derinliklere inerek bir boş kafes içerisinde lokalize olur. Bundan dolayı şekillerde görülen 3-7 keV arasındaki pozitron şiddeti pozitron enerjisine bağlı olarak aynı kalmaktadır. Bu enerjilerde ve hatta daha düşük enerjilerde yüzeyden bilgi alınamamaktadır. Buradan pozitron tekniğinin yüzeyde kabaca %30 gibi boşluk kesri ve altı için ancak boşluk kesri ölçülebildiği görülmektedir. Boşluk kesri arttıkça pozitron ve/veya pozitronyum daha yoğun iç yüzeye doğru yönelmektedir diğer bir değişle şekilde görüldüğü gibi aynı orto pozitron şiddeti elde edilmektedir.

BÖLÜM VI

TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Simha-Somcynsky (SS) teorisi lineer polimer malzemelere kısa zincir ve uzun zincir moleküllerine başarıyla uygulanmış bu zincir moleküller birbirini tekrar eden *s* birim segmente bölünmüş ve boşlukların varlığını bu teoride ortaya atılmıştır. Buradan kombinatöryel faktörü, boşlukların ve zincir segmentleri ile doldurulmuş örgü noktalarının karışımından ortaya çıkmaktadır ve kaç farklı şekilde yerleşebileceklerinin sayısıdır. Kombinatöryel faktörü *y* cinsinden yazılışı göz önüne alınmış ve buradan entropi ifadesi kombinatöyel faktörü ile yazılmış daha sonra Gibbis serbest enerji ifadesi athermal (etkileşmenin olmadığı ve polimer sistemin denge durumunda olduğunu ifade eder) durumlar için entropi ifadesi yazılmıştır. Sistemin Helmholtz serbest enerjisi molekül sayısına göre değişimi sistemin kimyasal potansiyelini y cinsinden elde etmiş olduk. Polimer yapı için bulk ve yüzey kimyasal potansiyel farklarını alarak polimer sistemdeki kimyasal potansiyel değişimi elde edilmiş oldu. Buradaki amacımız polimerin yüzey fiziğini incelemek ve yüzey profilini çıkartmaktır. Yüzey teorilerinden en önemlisi Chan-Hilliard (CH) teorisidir. Homojen olmayan polimer sistemlerin denge durumundaki Helmohltz serbest enerjisini ifade eden Cahn-Hilliard teorisi aslında polimer sistemin kimyasal potansiyel enerjisinin yoğunluk katsayısıdır. Buradan SS ten elde etmiş olduğumuz polimer sistemin kimyasal potansiyel değişimini Cahn-Hilliard teorisine uygulayarak çalışmış olduğumuz polimerlerin enerji gradyent katsayı parametresini, yüzey gerilim ve yoğunluk yüzey profilini çıkardık. SS' tanımına göre karakteristik enerji gradyent katsayısı ve karakteristik yüzey gerilimini ifadelerinden her polimer için değerlerini elde ederek indirgenmiş enerji gradyent katsayı parametresi ve indirgenmiş yüzey gerilim değerlerini bulmuş olduk.

SS teorisi polimer mimarisinden bağımsız olarak moleküllerin örgüye yerleşiminin istatistiksel ifadesi olan kombinatöryel faktörünün sıfırıncı mertebeden bir yaklaşımı olan Flory-Huggins ortalama alan teorisi kullanılmıştır. Makromolekül

ve lineer yapıdaki polimer malzemelere diğer bir uygulama ise SS'ten gelen katkı üzerine polimer yapıdan bağımsız olmayan örgü küme teorisi Freed ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir(ÖKT). Örgü küme teorisinde entropik katkılar ve Örgü küme teorisinde gelen entropik katsayı değerleri SS teorisine ekleyerek polimer sistemin kimyasal potansiyel değişimi elde edilmiştir. Freed katkısından gelen başka değer enerji gradyent katsayı $\tilde{\kappa}^{Fr}$ olmuştur.

Polimerlerin istatistik termodinamiğinin belirlenmesi bir çok işlem gerektirdiği gibi kolay değildir. Bu nedenle yüzey fizik önem kazanmıştır. Polimerlerin yüzeylerinin karakteristik parametrelerinin belirlenmesi, Cahn-Hilliard teorisinden enerji gradyent katsayı parametrelerinin tayin edilmesi ve polimerlerin yüzey profillerinin saptanması polimer sanayinde önem arz etmektedir.

İlk olarak SS teorisini yüzey fiziği hakkında Cahn-Hilliard teorisinde kullanarak karakteristik parametreleri, yüzey enerji katsayı parametresini ve yüzey profilini biz bu tez çalışmasında çıkardık. gelecekte diğer polimerlerin yüzey parametrelerinin belirlenebilinmesinde bizim kullandığımız model ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Sauer, B. B., and Dee, G. T., *Macromolecules* **24 2124 (1991).**

[2] Sauer, B. B., and Dee, G. T., *J.. Colliod interface Sci **162,25-35 (1994)**.*

[3] Poser, C,I., and Sanchez ,I. C., *J. Colliod interface Sci*. **69,539 (1979).**

[4] Sanchez, I. C., and Lacombe, R.H., *J. Phys. Chem*. 80, **2352 (1976).**

[5] Cahn,J. W., and Hilliard, J. E., *J. Chem. Phys*. 28, **258-267 (1958).**

[6] Jain, R. K., and Simha, R., J. Colloid and İnterface Sci. **216, 424-428 (1999).**

[7] Joseph Y.R.; Lovell P. A., *Introduction to polymers*. 2 ed. (**1991**): CRC

[8] GenBilim: Türkiye Bilim Sitesi, Polimer, http:// www.genbilim.com/index.php?option=com_content&task=view&id=3295

[9] de Meijere A.:Topics in Current Chemistry, ed. F.Vögtle. Vol. *Dendrimers*. 1998, Germany: Springer-Verlag

[10] Rubinstein M.; Colby R.H.: *Polymer physics*. (2003): Oxford University Press

[11] Kuhn, W., "Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Losungen" (On the shape of filform molecules in solutions). *Kolloidzeitschrift*,**(1934): p. 68-70**.

[12] Flory, P.J.; "Thermodynamics of High Polymer Solutions", *Journal of Chemical Physics,* 9(8) (1941) 660.

[13] Flory, P.J.: "Thermodynamics of High Polymer Solutions", *J. Chem. Phys.*, **10 (1942) 51**.

[14] Huggins, M.L.: "Solutions of Long Chain Compounds", *J. Chem. Phys.*,

[15] Stockmayer, W.H., Theory of molecular size distrubution and gel fraction in branched chain polymers. J*ournal of Chemical Physics*, **(1943): p. 11, 45**.

[16] Flory, P.J., Molecular size distribution in three dimension polymers. J*ournal of American Chemical Society*, **(1941): p. 63, 3083**

[17] Edwards, F.; Freed K.F.: "The entropy of a confined polymer", *Phys. A (Gen. Phys. Ser.,* **2 (1969) 2**.

[18] de Gennes, P.G., Scaling concepts in polymer physics. (1979), New York:

[19] Lennard-Jones, J.E.; Devonshire, A.F.: *Proc. R.London, Series A*, **163 (1937) 53.**

[20] Lennard-Jones, J.E.; Devonshire, A.F.: *Proc. R.London, Series A*, **165 (1938)**

[21] Prigogine, I.; Trappeniers, N.; Mathot, V.: "Statistical Thermodynamics of R-Mers and R-Mer Solutions". *Discussions of the Faraday Society*, 15 **(1953) 93-125**.

[22] Prigogine, I.; Trappeniers, N.; Mathot, V.:*The Molecular Theory Of Solutions*, , North Holland Publishing Company: Amsterdam, **(1957).**

[23] Simha, R.; Somcynsky and, S.T.: "On Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids", *Macromolecules*, **2(4) (1969) 342**.

[24] Dee.G.T. and Walsh. D. J., Macromolecules **1988, 21, 811**

[25] Rodgers, P.A.: "Pressure Volume Temperature Relationships for Polymeric Liquids - a Review of Equations of State and Their Characteristic Parameters for 56 Polymers"; *Journal of Applied Polymer Science*, **48(6) (1993) 1061-1080.**

[26] Zoller, P.: *Polymer Handbook*, ed. Brandrup, J., Immergut, E.H.; Wiley Interscience, USA, New York:. **(1990) 110-120**.

[27] Simha, R.: "Configurational Thermodynamics of Liquid and Glassy Polymeric States", *Macromolecules*, **10(5) (1977) 1025-1030**.

[28] Simha, R.; Yahsi, U.: "Statistical Thermodynamics of Hydrocarbon Fluids - Scaling Parameters and Their Group Contributions", Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, **91(16) (1995) 2443-2455**.

[29] Jain, R.K.; Simha, R.: "On the Statistical Thermodynamics of Multicomponent Fluids - Equation of State", *Macromolecules*, **13(6) (1980) 1501-1508.**

[30] Bawendi, M.G.; Freed, K.F.: " Statistical-Mechanics of the Packing of Rods on a Lattice - Cluster-Expansion for Systematic Corrections to Mean Field", *Journal of Chemical Physics*, **85(5) 1986 3007-3022**.

[31] Bawendi, M.G.; Freed, K.F.; Mohanty, U.: "A Lattice Model for Self-Avoiding Polymers with Controlled Length Distributions .2. Corrections to Flory-Huggins Mean Field", *Journal of Chemical Physics*, **84(12) (1986) 7036-7047.**

[32] Freed, K.F.; Bawendi, M.G.: "Lattice Theories of Polymeric Fluids", *Journal of Chemical Physics*, **93(6) (1989) 2194-2203**.

[33] Freed, K.F.: "New Lattice Model for Interacting, Avoiding Polymers with Controlled Length Distribution", *Journal of Physics a-Mathematical and General*, **18(5) (1985) 871-887.**

[34] Nemirovsky, A.M.; Dudowicz, J.; Freed, K.F.: "Dense Self-Interacting Lattice Trees with Specified Topologies - from Light to Dense Branching", *Physical Review A*,. **45(10) (1992) 7111-7127**.

[35] Douglas, J.F.; Freed, K.F.: "Polydispersity Corrections on Excluded Volume Dependence in Flexible Polymers", *Journal of Physical Chemistry*, **88(26) (1984) 6613-6617.**

[36] Bawendi, M.G. and Freed, K.F., *Systematic Corrections to Flory-Huggins Theory - Polymer Solvent Void Systems and Binary Blend Void Systems.* Journal of Chemical Physics, **88(4) (1988) 2741-2756**.

[37] Bawendi, M.G.; Freed, K.F.: "A Lattice Model for Self-Avoiding and Mutually Avoiding Semiflexible Polymer-Chains", *Journal of Chemical Physics*, **86(6) (1987) 3720-3730**.

[38] Brazhnik, O.D.; Freed, K.F.: "Application of graph theory to the statistical thermodynamics of lattice polymers 1. Elements of theory and test for dimers", *Journal of Chemical Physics*, **105(2) (1996) 837-861**.

[39] Freed, K.F.; Dudowicz, J.: "Pragmatic analysis for the range of validity of the lattice cluster theory", *Journal of Chemical Physics*, **110(2) (1999) 1307-1312.**

[40] Huston, S.E.; Nemirovsky, A.M.; Freed, K.F.: "Lattice Cluster Theory for the Packing of Rods on a Lattice - Extension to Treat Anisotropic Orientational Distributions", *Journal of Chemical Physics*, **99(3) (1993) 2149-2166.**

[41] Lifschitz, M.; Dudowicz, J.; Freed, K.F.: "Limits Of Validity for Mean-Field Description of Compressible Binary Polymer Blends", *Journal of Chemical Physics*, **100(5) (1994) 3957-3978**.

[42] Buta, D; Freed, K.F.: "Lattice polymers with structured monomers: A Monte Carlo study of thermodynamic properties of melts and solutions", *Journal of Chemical Physics*, **116(24) (2002) 10959-10966**.

[43] Douglas, J.F.; Roovers, J.; Freed, K.F.: "Characterization of Branching Architecture through Universal Ratios of Polymer-Solution Properties", *Macromolecules*, **23(18) (1990) 4168-4180**.

[44] Aslan, M.,Ph.D. thesis “Dallanmış ve Dendrimer Makromoleküler Yapıların İstatistiki Termodinamiği in Fizik.Marmara Üniversitesi:İstanbul. **P.17-27.2009.**

[45] Cahn-Hilliard equation-Wikipedia, the free encyclopedia, http//en.wikipedia.org/wiki/Cahn%E2%80%93Hilliard-equation.

[46] John Wiley & Sons, Inc.,Hoboken, New Jersey in Canada, "Handbook of Introduction to Physical Polymer Science" L.H.Sperling .-4th ed **QD381.S635 USA (2006).**

[47] Carri, G. A., and Simha, R., J. Colloid Interface Sci. **178,483-494(1996**).

[48] Dee, G. T., Ougizawa, T., and Walsh, D, J., Polymer **33, 3462 (1992).**

[49] Utraki, L.A; Simha, R. Macromol. Chem. Phys., Mol.Theory Simol. **2001, 10, 17.**

[50] Simha, R. and U. Yahsi, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **(1995) 91: p. 2443**.

[51] Jain, R.K. and R. Simha, Macromolecules, **1989. 22: p. 464**.

[52] BRANDT, W.; Berko, S.; Walker, W.W.:''Positronium Decay in Molecular Substances'', *Phys. Rev.*, **(1960), 120**, **P**.**1289-1295**.

[53] JEAN, Y. C.: ''Positron-Annihilation Spectroscopy for Chemical-Analysis - a Novel Probe for Microstructural Analysis of Polymers'', *Microchemical Journal,* **(1990).42,P. 72-102**.

[54] TAO, S. J.: ''Positronium Annihilation in Molecular Substances'', *Journal of Chemical Physics,* **(1972). 56, P. 5499**.

[55] ELDRUP, M.; Lightbody, D.; Sherwood, J.H.: ''The Temperature Dependence Of Positron Lifetimes In Solid Pivalic Acid'', *Chem. Phys.***, (1981). 63, P. 51**.

[56] SIMHA, R.; Somcynsk, T.: ''On Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids'', *Macromolecules,* ,**(1969). 2, P. 342**.

[57] McKINNEY, J. E.; Simha, R.: ''Configurational Thermodynamic Properties of Polymer Liquids and Glasses .1. Polyvinyl Acetate'', *Macromolecules,* **(1974). 7, P. 894-901**.

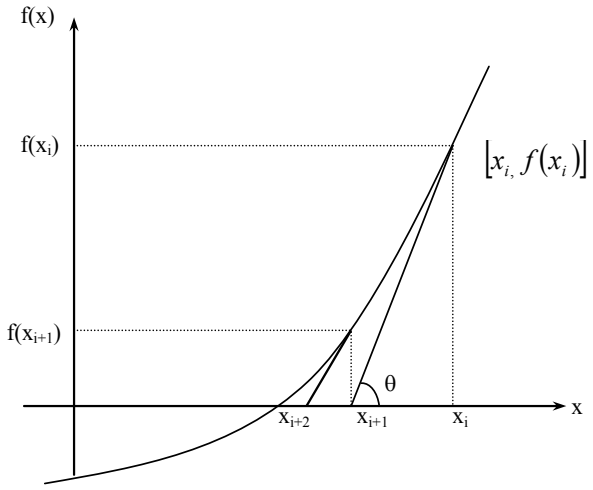
[58] YAHŞİ, U.; Tav, C.: *Pozitronyum Annihilasyon Spektroskopisi Kullanılarak Makromoleküler Yapıların Nanometrik İncelenmesi*, TÜBİTAK Proje Raporu, **(2005). TBAG-1942 (100T052)**.

[59] Schmidt, M.; Olsson, M.; Maurer, F. H. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, ***112*****, 11095-11106**.

[60] Algers J, Sperr P, Egger W, Ko¨ gel G, Maurer FHJ. Physical Review **B 2003;67(12):125404**.

EK A NEWTON RAPHSON METODU VE PSEUDO INVERSE METODU

Newton-Raphson metodu, lineer olmayan denklemlerin iterasyonla çözülmesinde kullanılır. Çözüm için iterasyonun başlatılabilmesinde, tahmini bir başlangıç köke ihtiyaç duyulur. Newton-Raphson metodunun prensibini şu şekilde verebiliriz. Tahmini başlangıç kök değeri $f(x)=0$ için x_i olsun. $f(x_i)$'de eğriye teğet çizilirse, teğetin x-eksenini kestiği x_{i+1} noktası düzeltilmiş olacaktır ve tahmini olarak daha doğru bir kök değeri bulunacaktır.



Şekil A.1 Herhangi bir f(x) fonksiyonuna ait grafik

$x = x_i$ 'de bir fonksiyonun eğim tanımı kullanılarak;

$$f'(x_i) = \tan\theta$$

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - 0}{x_i - x_{i+1}} \tag{A.1}$$

x_{i+1} çekilirse;

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \tag{A.2}$$

Başlangıç tahmini kökü x_i ve sonraki tahmini kök x_{i+1} denklem (A.2) kullanılarak bulunur. Bu işleme kabul edilebilir sınırlar içinde uygun bir kök bulunmasına kadar devam edilir.

f(x) = 0 denkleminin kökünü bulmak için kullanılacak Newton-Raphson metodunun uygulama adımları;

$f'(x_i)$ sembolik olarak değerlendir,

x_i başlangıç tahmini kökünü kullanarak x_{i+1} gibi yeni bir tahmini kök bul,

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \tag{A.3}$$

Bağıl yaklaşık hata $|\in_a|$ 'yı bul,

$$|\in_a| = \left|\frac{x_{i+1} - x_i}{x_{i+1}}\right| \times 100 \tag{A.4}$$

Bağıl yaklaşık hata $|\in_a|$ 'yı önceden belirlenmiş özel hata $\in_s$ ile kıyasla. Eğer $|\in_a| \rangle \in_s$ > ise 2. adıma dön, değilse algoritmayı durdur. İterasyon sayısının maksimum itearasyon sayısını aşmadığını da kontrol et.

Yukarıda Newton-Raphson metodu kullanılarak lineer olmayan bir denklem için kökün nasıl bulunacağı ile ilgili gerekli genel algoritma anlatıldı. Newton-Raphson metodu Taylor serinin de özel bir formudur; bir *f(x)* fonksiyonu için Taylor serisi;

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) + \frac{f''(x_i)}{2!}(x_{i+1} + x_i)^2 + \cdots \tag{A.5}$$

Seri açılımında bir yaklaşım olarak yalnızca ilk iki terim alınırsa,

$$f(x_{i+1}) \approx f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) \tag{A.6}$$

ve fonksiyonu sıfır yapan değerler araştırılırsa,

$$f(x_{i+1}) = 0,\ f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) \approx 0 \tag{A.7}$$

buradan x_{i+1} çekilirse;

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \tag{A.8}$$

Newton-Raphson metodu için geometrik metod ile elde edilen sonuç ile aynı olur.

Polimerler için elde edilen hal denklemi;

$$eos = \tilde{T} - \left(1 - 2^{-1/6}\left(y\tilde{V}\right)^{-1/3}\right)\left(\tilde{P}\tilde{V} - 2y\left(y\tilde{V}\right)^{-2}\right)\left[0.11\left(y\tilde{V}\right)^{-2} - 1.2045\right] = 0 \tag{A.9}$$

şeklinde olduğu hatırlanırsa, burada $\tilde{P} = \frac{P}{P^*}$, $\tilde{V} = \frac{V}{V^*}$, $\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$ indirgenmiş nicelikler olup, karakteristik parametreler arasındaki bağıntı

$$\frac{P^*V^*}{T^*} m_0 = \frac{c}{s} R \tag{A.10}$$

ile verilebilir. Bu denklemden hareketle verilen bir *c* serbestlik derecesi değeri için P^*, V^*, T^* cinsinden ifade edilir. Burada değiştirilebilir bir parametre olan *c* için,

herhangi bir başlangıç değeri verilir. Bu başlagıç değeri en uygun *c* değeri bulana kadar değiştirilir. Burada verilen *c* değeri için,

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{1}{1-\eta} + \frac{2y}{\tilde{T}}\left(y\tilde{V}\right)^{-2}\left[1.011\left(y\tilde{V}\right)^{-2} - 1.2045\right] \tag{A.11}$$

denklemi, iki bilinmeyenli denklem haline gelir. denklemi farklı sıcaklık ve basıncı oluşturan *N* farklı veri için *N* adet denklem sistemi elde edilmiş olur. *N*-tane denklem sistemi şu şekilde yazılabilir;

$$\begin{aligned} eos_1 &= eos_1\left(VS, TS\right) = 0 \\ eos_2 &= eos_2\left(VS, TS\right) = 0 \\ &\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ eos_N &= eos_N\left(VS, TS\right) = 0 \end{aligned} \tag{A.12}$$

denklemde kullanılan VS, V^*'ı ve TS, T^*'ı iki farklı parametreyi temsil etmektedir. Bilinmeyen parametrelerden oluşan bu denklem sistemi için Newton Raphson metodu kullanılacaktır. Denklem sistemi bu metoda uygun olarak, bir başlangıç değerinden başlanarak, bu başlangıç değerine göre seri açmak şeklinde art arda iterasyonlar yapılacaktır. Buna göre denkleminin, *i*nci iterasyon cinsinden *i*+1'inci iterasyonunun alacağı değerler;

$$\begin{aligned} eos_{1i+1} &= eos_{1i} + \Delta VS\frac{\partial eos_{1i}}{\partial VS} + \Delta TS\frac{\partial eos_{1i}}{\partial TS} + \cdots = 0 \\ eos_{2i+1} &= eos_{2i} + \Delta VS\frac{\partial eos_{2i}}{\partial VS} + \Delta TS\frac{\partial eos_{2i}}{\partial TS} + \cdots = 0 \\ &\vdots \qquad\qquad\quad \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ eos_{Ni+1} &= eos_{Ni} + \Delta VS\frac{\partial eos_{Ni}}{\partial VS} + \Delta TS\frac{\partial eos_{Ni}}{\partial TS} + \cdots = 0 \end{aligned} \tag{A.13}$$

şeklindeki denklem sistemi elde edilir. Bu sabit katsayılı lineer denklem sistemlerinde ikinci ve daha yüksek mertebeden terimleri ihmal edilerek, matris formunda yazılırlarsa aşağıdaki sonuç elde edilir;

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial eos_{1i}}{\partial VS} & \frac{\partial eos_{1i}}{\partial TS} \\ \frac{\partial eos_{2i}}{\partial VS} & \frac{\partial eos_{2i}}{\partial TS} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial eos_{Ni}}{\partial VS} & \frac{\partial eos_{Ni}}{\partial TS} \end{pmatrix}}_{\mathrm{A}} \underbrace{\begin{bmatrix} \Delta VS \\ \vdots \\ \Delta TS \end{bmatrix}}_{\Delta \mathrm{S}} = \underbrace{\begin{pmatrix} -eos_1 \\ -eos_2 \\ \vdots \\ -eos_2 \end{pmatrix}}_{\mathrm{EOS}} \tag{A.14}$$

Bu matris denkleminin en genel gösterimini yazarsak;

$$\mathrm{A} \cdot \Delta \mathrm{S} = \mathrm{EOS} \tag{A.15}$$

elde edilir. Burada kare matris olmayan **A** matrisinin tersi Pseudoinverse tekniği ile bulunur. Bütün işlemlerden sonra en uygun $\Delta \mathrm{S}$ sonuçları elde edilir:

$$\Delta \mathrm{S} = PseudoInverse\left[\mathrm{A}\right] \cdot \mathrm{EOS} \tag{A.16}$$

Çözüme giderken $\Delta \mathrm{S}$ farkının belli şartlara uygun olana kadar iterasyonu yapılır. *i.* iterasyonda VS_i ve TS_i'ın aldığı değerleri $\mathbf{S}_i$ matrisi ile, *(i+1)*nci iterasyonu $\mathbf{S}_{i+1}$ ile gösterirsek $\Delta \mathrm{S}$;

$$\Delta \mathrm{S} = \mathrm{S}_{i+1} - \mathrm{S}_i = \begin{pmatrix} \Delta VS \\ \Delta TS \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} VS_{i+1} - VS_i \\ TS_{i+1} - TS_i \end{pmatrix} \tag{A.17}$$

yazılabilir. Yine *(i+1)*'inci iterasyon için *VS* ve *TS* değerleri *i*nci iterasyonları cinsinden;

$$\begin{aligned} VS_{i+1} &= VS_i + \Delta VS_i \\ TS_{i+1} &= TS_i + \Delta TS_i \end{aligned} \tag{A.18}$$

olarak hesaplanır. *i*=0 için en uygun VS_0 ve TS_0 başlangıç değeri verilir ki, yukarıdaki iterasyonun sonucu $\Delta \mathrm{S}$ gerekli kriterin altında ise uygun *VS* ve *TS* değerleri bulunmuş olur. SS teorisinde geçerli kriterler $\Delta V < 10^{-8}$ ve $\Delta T < 0.1$ şeklindedir. (SI birim sisteminde)

$$\%\Delta v_f = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{v_{f-deney} - v_{f-teori}}{v_{f-deney}} \right| \tag{A.19}$$

EK B BAĞ VEKTÖRLERİNE AİT HESAPLAMALAR

Hacim dışarlamasının ifadesi olan sınırlandırılmış toplam ifadesi, sınırlandırılmamış genel toplam ifadesine şu şekilde dönüştürülebilir:

$$\sum_{1\neq\ldots\neq n} h(1,\ldots,n) = \sum_{1,\ldots,n} h(1,\ldots,n) - \sum_{1,\ldots,n}\left[\delta(1,2)+\ldots\right]h(1,\ldots,n)+\ldots+$$
$$+\left[(-1)^{\sum_{j=1}^{l}(m_j-1)}\prod_{j=1}^{l}(m_j-1)!\right.$$
$$\left.\times\sum_{1,\ldots,n}\left[\delta(1,\ldots m_1)\ldots\delta\left(\sum_{j=1}^{l-1}m_{j+1},\ldots,\sum_{j=1}^{l}m_j\right)+\ldots h(1,\ldots,n)\right]\right]$$
$$+\ldots+(-1)^{n-1}(n-1)!\sum_{1,\ldots,n}\delta(1,\ldots,n)h(1,\ldots,n) \qquad \text{(B.1)}$$

En yakın komşulardan gelen yapı faktörü:

$$f(\mathbf{q}) = \sum_{1}^{z} e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{a}_\beta} \text{ ve } f(0) = \sum_{\beta=1}^{z} e^{-i0.\mathbf{a}_\beta} = \sum_{\beta=1}^{z} 1 = z \qquad \text{(B.2)}$$

Ters örgü uzayında, dalga vektörleri ($\mathbf{q}$) üzerinden toplam ifadesi;

$$\delta_{i,j+\beta} = N_l^{-1}\sum_{\vec{q}} e^{-i\mathbf{q}.(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j-\mathbf{a}_\beta)} \qquad \text{(B.3)}$$

Konumlar üzerinden toplam ifadesi; $\delta_{q,0} = N_l^{-1}\sum_{\vec{q}} e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}_i}$

$$\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}}\sum_{\beta} e^{-i\boldsymbol{\beta}.\mathbf{q}} = \sum_{\beta}\underbrace{\sum_{\mathbf{q}} e^{-i\boldsymbol{\beta}.\mathbf{q}}}_{N_l\delta_{\boldsymbol{\beta},0}} = \sum_{\beta}\delta_{\boldsymbol{\beta},0} = 0 \qquad \text{(B.4)}$$

$$\sum_{\mathbf{q}}{}' f(\mathbf{q}) = \underbrace{\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q})}_{0} - \sum_{\mathbf{q}=0} f(\mathbf{q}) = 0 - f(0) = -z \qquad \text{(B.5)}$$

$$\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}' \frac{f(\mathbf{q_1})f(\mathbf{q_2})}{z^2} = \underbrace{\sum_{\mathbf{q_1}}{}' \frac{f(\mathbf{q_1})}{z}}_{-1}\underbrace{\sum_{\mathbf{q_2}}{}' \frac{f(\mathbf{q_2})}{z}}_{-1} = 1 \qquad \text{(B.6)}$$

Bu ifade diğer bir yolla şu şekilde bulunabilir:

II.Yol:

$$\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}{}' \frac{f(\mathbf{q}_1)f(\mathbf{q}_2)}{z^2} = \underbrace{\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \frac{f(\mathbf{q}_1)f(\mathbf{q}_2)}{z^2}}_{0} - 2\sum_{\mathbf{q}_1}{}' \frac{f(\mathbf{q}_1)f(0)}{z^2} - \frac{f^2(0)}{z^2}$$

$$= 0 - \frac{2}{z}\sum_{\mathbf{q}_1}{}' f(\mathbf{q}_1) - 1$$

$$= -\frac{2}{z}\left(\sum_{\mathbf{q}_1} f(\mathbf{q}_1) - \frac{f(0)}{z} \right) - 1 \qquad \text{(B.7)}$$

$$= \frac{2}{z} z - 1 = 1$$

$$\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3}{}' \frac{f(\mathbf{q}_1)f(\mathbf{q}_2)f(\mathbf{q}_3)}{z^3} = \underbrace{\sum_{\mathbf{q}_1}{}' \frac{f(\mathbf{q}_1)}{z}}_{-1} \underbrace{\sum_{\mathbf{q}_2}{}' \frac{f(\mathbf{q}_2)}{z}}_{-1} \underbrace{\sum_{\mathbf{q}_3}{}' \frac{f(\mathbf{q}_3)}{z}}_{-1} = -1 \qquad \text{(B.8)}$$

$$\sum_{\mathbf{q}} f^2(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}} \left(\sum_{\beta} e^{-i\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{q}} \right)^2 = \sum_{\mathbf{q}} \left(\sum_{\beta} e^{-i\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{q}} \sum_{\beta'} e^{-i\boldsymbol{\beta}'\cdot\mathbf{q}} \right)$$

$$= \sum_{\boldsymbol{\beta},\boldsymbol{\beta}'} \underbrace{\sum_{\mathbf{q}} e^{-i(\boldsymbol{\beta}+\boldsymbol{\beta}')\cdot}}_{N_l \delta_{\boldsymbol{\beta}+\boldsymbol{\beta}'}} = N_l \sum_{\boldsymbol{\beta},\boldsymbol{\beta}'} \delta_{\boldsymbol{\beta}+\boldsymbol{\beta}'} = N_l \underbrace{\sum_{\boldsymbol{\beta}} 1}_{z} = zN_l \qquad \text{(B.9)}$$

$$\sum_{\mathbf{q}}{}' f^2(\mathbf{q}) = \sum_{q} f^2(\mathbf{q}) - f^2(0) = zN_l - z^2 \qquad \text{(B.10)}$$

$$\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}{}' f^2(\mathbf{q}_1) f(\mathbf{q}_2) = \sum_{\mathbf{q}_1}{}' f^2(\mathbf{q}_1) \sum_{\mathbf{q}_2}{}' f(\mathbf{q}_2)$$

$$= \left(zN_l - z^2 \right)(-z) = z^3 - z^2 N_l \qquad \text{(B.11)}$$

$$\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}} f(\mathbf{q_1}+\mathbf{q_2}) f(\mathbf{q_1}) f(\mathbf{q_2}) = \sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}} \sum_{\boldsymbol{\beta}_1,\boldsymbol{\beta}_2,\boldsymbol{\beta}_3} e^{-\boldsymbol{\beta}_1\cdot(\mathbf{q_1}+\mathbf{q_2})} e^{-\boldsymbol{\beta}_2\cdot\mathbf{q_1}} e^{-\boldsymbol{\beta}_3\cdot\mathbf{q_2}}$$

$$= \sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}} \sum_{\boldsymbol{\beta}_1,\boldsymbol{\beta}_2,\boldsymbol{\beta}_3} e^{-(\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_2)\cdot\mathbf{q_1}} e^{-(\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_3)\cdot\mathbf{q_2}}$$

$$= \sum_{\boldsymbol{\beta}_1,\boldsymbol{\beta}_2,\boldsymbol{\beta}_3} \underbrace{\left(\sum_{q_1} e^{-(\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_2)\cdot\mathbf{q_1}}\right)}_{N_l\delta_{\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_2}} \underbrace{\left(\sum_{q_2} e^{-(\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_3)\cdot\mathbf{q_2}}\right)}_{N_l\delta_{\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_3}}$$

$$= \sum_{\boldsymbol{\beta}_1,\boldsymbol{\beta}_2,\boldsymbol{\beta}_3} N_l^{\,2}\delta_{\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_2}\delta_{\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_3}$$

$$= N_l^{\,2}\sum_{\boldsymbol{\beta}_2,\boldsymbol{\beta}_3} \delta_{\boldsymbol{\beta}_2-\boldsymbol{\beta}_3} \qquad \text{(B.12)}$$

$$= N_l^{\,2} z$$

$$\sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}{}' f(\mathbf{q_1}+\mathbf{q_2}) f(\mathbf{q_1}) f(\mathbf{q_2}) = \sum_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}} f(\mathbf{q_1}+\mathbf{q_2}) f(\mathbf{q_1}) f(\mathbf{q_2}) - 2\sum_{\mathbf{q_2}}{}' f^2(\mathbf{q_2}) f(0) - f^3(0)$$

$$= zN_l^{\,2} - 2z\left(zN_l - z^2\right) - z^3$$

$$= zN_l^{\,2} - 2z^2N_l + 2z^3 - z^3 \qquad \text{(B.13)}$$

$$= zN_l^{\,2} - 2z^2N_l + z^3$$

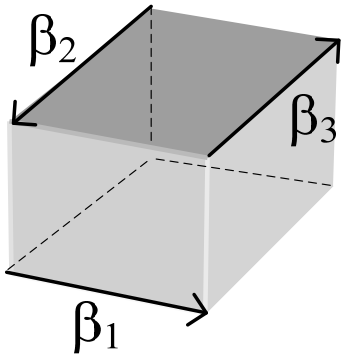
$$\sum_{\mathbf{q}} f^3(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}}\left(\sum_{\boldsymbol{\beta}} e^{-i\boldsymbol{\beta}.\mathbf{q}}\right)^3 = \sum_{\mathbf{q}}\left(\sum_{\boldsymbol{\beta}_1} e^{-i\boldsymbol{\beta}_1.\mathbf{q}} \sum_{\boldsymbol{\beta}_2} e^{-i\boldsymbol{\beta}_2.\mathbf{q}} \sum_{\boldsymbol{\beta}_3} e^{-i\boldsymbol{\beta}_3\cdot}\right)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}}\sum_{\boldsymbol{\beta}_1}\sum_{\boldsymbol{\beta}_2}\sum_{\boldsymbol{\beta}_3} e^{-i\boldsymbol{\beta}_1.\mathbf{q}} e^{-i\boldsymbol{\beta}_2.\mathbf{q}} e^{-i\boldsymbol{\beta}_3.\mathbf{q}} \sum_{\boldsymbol{\beta}_1,\boldsymbol{\beta}_2,\boldsymbol{\beta}_3} \underbrace{\sum_{\mathbf{q}} e^{-i(\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_2+\boldsymbol{\beta}_3).\mathbf{q}}}_{N_l\delta_{\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_2+\boldsymbol{\beta}_3}} \qquad \text{(B.14)}$$

$$= N_l \sum_{\boldsymbol{\beta}_1,\boldsymbol{\beta}_2,\boldsymbol{\beta}_3} \delta_{\boldsymbol{\beta}_1+\boldsymbol{\beta}_2+\boldsymbol{\beta}_3}$$

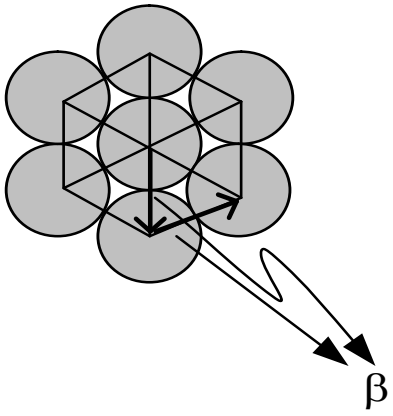
Bu durumda iki farklı kristal yapının Birinci Brillouin bölgesinde;

Kübik yapıda $\boldsymbol{\beta}_1 = -(\boldsymbol{\beta}_2+\boldsymbol{\beta}_3)$ şartı hiçbir şekilde sağlanmadığı için $\sum_{\mathbf{q}} f^3(\mathbf{q}) = 0$ olur.



Şekil 1 Basit kübik yapı

Hekzagonal yapıda $\boldsymbol{\beta_1} = -(\boldsymbol{\beta_2} + \boldsymbol{\beta_3})$ şartı sağlanır $\sum_{\mathbf{q}} f^3(\mathbf{q}) = N_l z \frac{z}{3} = N_l \frac{z^2}{3}$ elde edilir.



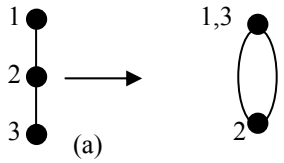
Şekil 2 Hekzagonal Yapı

Hekzagonal yapıda;

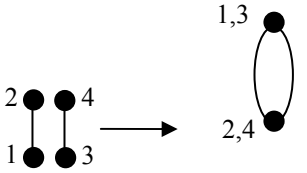
$$
\begin{aligned}
&\sum_{\mathbf{q}}{}' f(\mathbf{q_1}+\mathbf{q_2}+\mathbf{q_3}) f(\mathbf{q_1}) f(\mathbf{q_2}) f(\mathbf{q_3}) \\
&= \sum_{q_1,q_2,q_3} f(\mathbf{q_1}+\mathbf{q_2}+\mathbf{q_3}) f(\mathbf{q_1}) f(\mathbf{q_2}) f(\mathbf{q_3}) \\
&\qquad -3\sum_{q_1,q_2}{}' f(\mathbf{q_1}+\mathbf{q_2}) f(\mathbf{q_1}) f(\mathbf{q_2}) f(0) \\
&\qquad -3\sum_{q_1}{}' f^2(\vec{q}) f^2(0) - f^4(0) \\
&= zN_l^3 - 3z^2N_l^2 + 6z^3N_l - 3z^4 - 3z^3N_l + 3z^4 - z^4 \\
&= zN_l^3 - 3z^2N_l^2 + 3z^3N_l - z^4
\end{aligned}
\qquad \text{(B.15)}
$$

Hekzagonal yapıda $\boldsymbol{\beta_1} = -(\boldsymbol{\beta_2} + \boldsymbol{\beta_3} + \boldsymbol{\beta_4})$ şartı sağlanır $\sum_{\mathbf{q}} f^3(\mathbf{q}) = N_l z \frac{z}{3}\frac{z}{4} = N_l \frac{z^3}{12}$ elde edilir.

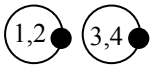
EK C d_B FAKTÖRLERİNİN ELDE EDİLİŞİ

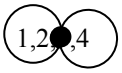


İki segment noktası birleşecektir, böylelikle birleşen segment noktası sayısı $n_j=2$ olur.
$\left[(-1)^{n_j-1}(n_j-1)!\right]=\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]=-1$
Bu segmentler yalnızca $R_{2,1}$ büzülmüş diyagramını oluşturulabilir; ***1 ihtimal.***
Sonuç: $(-1)x(1)xR_{2,1}=-R_{2,1}$



(b1)





$R_{2,1} \rightarrow n_{j1}=2$ ve $n_{j2}=2$ $\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^2=+1$
Bu büzülmüş diyagramı elde etme yolu ***2***
Sonuç: $(1)x(2)xR_{2,1}=2R_{2,1}$

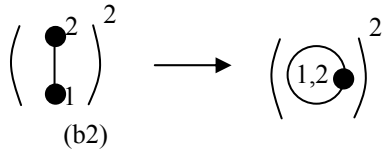
$R_{2,2} \rightarrow n_{j1}=2$ ve $n_{j2}=2$ $\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^2=+1$
Bu büzülmüş diyagramı elde etme yolu ***1***
Sonuç: $R_{2,2}$

$R_{2,3} \rightarrow n_j=4$ $\left[(-1)^{4-1}(4-1)!\right]=-6$
Büzülmüş diyagramı elde etme yolu ***1***
Sonuç: $-6R_{2,3}$

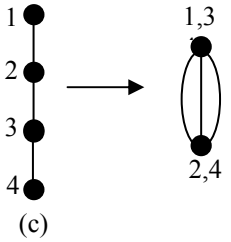
Genel Sonuç: $2R_{2,1}+R_{2,2}-6R_{2,3}$

$n_j=2$ $\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]=1$

Büzülmüş diyagramı etme yolu ***1***
Sonuç:
$1xR_{1,1} \Rightarrow \left(R_{1,1}\right)^2$



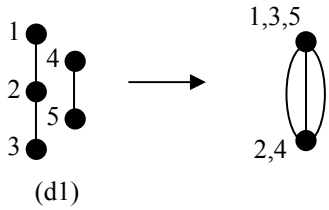
elde



$R_{3,1}$; $n_j=2$ ve $n_j=2$ için $\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^2=1$
Bu diyagramı elde etmenin yolu; 1
Sonuç; (1)x(1)x $R_{3,1}$= $R_{3,1}$



$R_{3,3}$; $n_j=2$ için $\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^3=-1$
Elde etme yolu; 1
Sonuç; (-1)x(1)x$R_{3,3}$=- $R_{3,3}$
Genel Sonuç; $R_{3,1}$- $R_{3,3}$



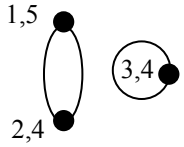
(d1)

$R_{3,1} \rightarrow n_{j1}=3$ ve $n_{j2}=2$

$$\left[(-1)^{3-1}(3-1)!\right]\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]=-2$$

Bu büzülmüş diyagramı elde etme yolu ***2***

Sonuç: $(-2)x(2)xR_{3,1}=-4R_{3,1}$

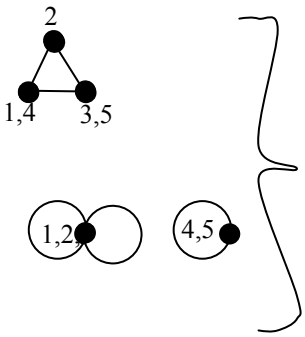


$R_{3,2} \rightarrow n_{j1}=2$ ve $n_{j2}=2$

$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^2=1$$

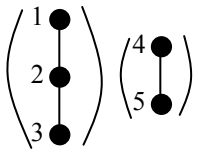
Bu büzülmüş diyagramı elde etme yolu ***2***

Sonuç: $(1)x(1)xR_{3,2}=R_{3,2}$



Bu büzülmüş diyagramların katkısı olmayacaktır, ilerde bahsedilecektir.

Genel Sonuç: $-4R_{3,1}+R_{3,2}$



(d2)

Bu durumda 2 yapı birbirinden bağımsız olarak büzülmüş diyagram oluşturacaktır. Çünkü paranteze alınarak bu iki polimerin birbirinden bağımsız, yani etkileşmeksizin kendi içindeki kombinasyonlarının düşünüleceği anlamına gelmektedir.

Bu durum;

$$s = N_l^{-1}\ln Z_{m_0}$$

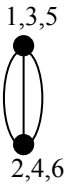
$$= N_l^{-1}\ln Z_{m_0}{}^{mf} + N_l^{-1}\ln\left(1+\sum_B \gamma_D D_B\right)$$

$$= s^{mf} + N_l^{-1}\left(\textit{kümelenmiş diyagramlar}\right)$$

Kümelenmiş diyagramlar;

$$= \sum_B \gamma_D D_B - \frac{1}{2}\left(\sum_B \gamma_D D_B\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\sum_B \gamma_D D_B\right)^3 + \ldots$$

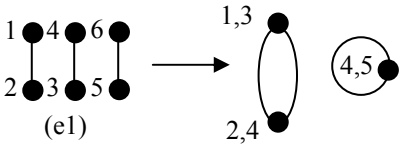
Bu parantezli durumlar seri açılımından gelen durumlardır.
Büzülmüş diyagram yalnızca $R_{3,2}$ olabilir.
n_{j1}=2 ve n_{j2}=2 → 1
$R_{3,2}$'yi elde etme yolu; 1
Sonuç; (1)x(1)x $R_{3,2}$= $R_{3,2}$



$R_{3,1}$; n_j=3 ve n_j=3 için $\left[(-1)^{3-1}(3-1)!\right]^2 = 4$

e1 ile $R_{3,1}$ elde etme yolu ***4***

Sonuç; 16 $R_{3,1}$

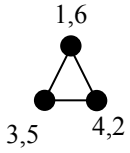


$R_{3,2}$; n_j=2, n_j=2 ve n_j=2 için

$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^3 = -1$

(e1) ile $R_{3,2}$ elde etme yolu ***6***

Sonuç; -6 $R_{3,2}$



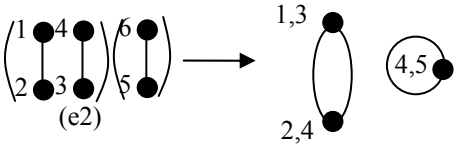
$R_{3,3}$; n_j=2, n_j=2 ve n_j=2 için

$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^3 = -1$

(e1) ile $R_{3,3}$ elde etme yolu 4

Sonuç; -4 $R_{3,3}$

Genel Sonuç; 16 $R_{3,1}$-6 $R_{3,2}$-4 $R_{3,3}$

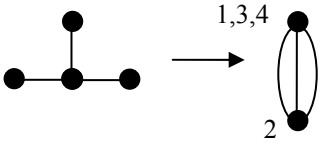


$R_{3,2}$; n_j=2, n_j=2 ve n_j=2 için

$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^3 = -1$

(e2) ile $R_{3,2}$ elde etme yolu 2

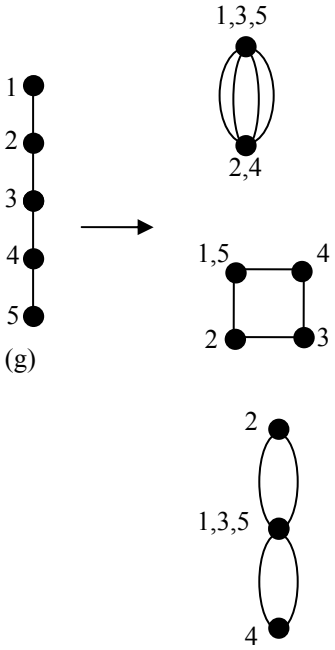
Sonuç; -2 $R_{3,2}$



$R_{3,1}$; n_j=3 için $\left[(-1)^{3-1}(2-1)!\right] = 2$

f ile $R_{3,1}$ elde etme yolu 1

Sonuç; 2 $R_{3,1}$



$R_{4,6}$; n_j=3 için $\left[(-1)^{3-1}(3-1)!\right]=2$ ve n_j=2 için $\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]=-1$

g ile $R_{4,6}$ elde etme yolu 1
Sonuç; $-2R_{4,6}$

$R_{4,2}$; n_j=2 için $\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]=-1$

g ile $R_{4,2}$ elde etme yolu 1
Sonuç; $-R_{4,2}$

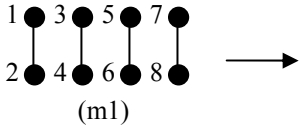
$R_{4,3}$; n_j=3 için $\left[(-1)^{3-1}(3-1)!\right]=2$

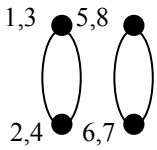
Bir alternatif var; 1
Sonuç1; $2R_{4,3}$

n_j=2 ve n_j=2 için $\left[(-1)^{3-1}(3-1)!\right]^2=1$

Bir alternatif var; 1
Sonuç2; $R_{4,3}$
Sonuç1+ Sonuç2; $3R_{4,3}$

Genel Sonuç; $-2R_{4,6}+3\,R_{4,3}-R_{4,2}$

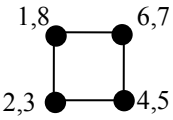




$R_{4,1}$; n_j=2, n_j=2, n_j=2 ve n_j=2 için

$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^4 = 1$$

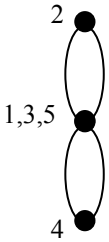
m1'den ile $R_{4,1}$ elde etme yolu 12'dir. Sonuç; $12R_{4,1}$



$R_{4,2}$; n_j=2, n_j=2, n_j=2 ve n_j=2 için

$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^4 = 1$$

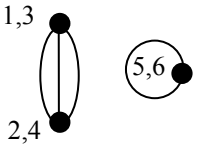
m1'den ile $R_{4,2}$ elde etme yolu 12'dir. Sonuç; $48R_{4,2}$



$R_{4,3}$; n_j=2, n_j=2, n_j=4 için

$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^2\left[(-1)^{4-1}(4-1)!\right] = -6$$

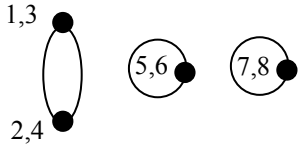
$R_{4,3}$ elde etme yolu 48
Sonuç; $-288R_{4,3}$



$R_{4,4}$; n_j=3, n_j=3, n_j=2 için

$$\left[(-1)^{3-1}(3-1)!\right]^2\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right] = -4$$

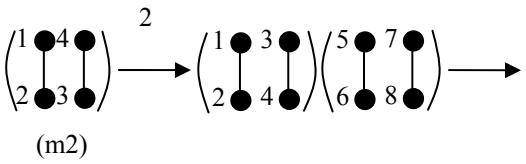
$R_{4,4}$ elde etme 16'dır. Sonuç; $-64R_{4,4}$

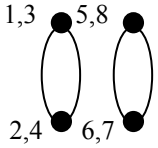


$R_{4,5}$; n_j=2, n_j=2, n_j=2, n_j=2 için

$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^4 = 1$$

$R_{4,5}$ elde etme yolu 12.
Sonuç; $12R_{4,5}$
Genel Sonuç; $12R_{4,1}+48R_{4,2}-288R_{4,3}-64R_{4,4}+12R_{4,5}$





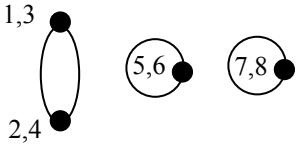
$_{4,1}$; n_j=2 ve n_j=2 için

$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^2 = 1$$

n_j=2 ve n_j=2 için

$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^2 = 1$$

m2'den ile $R_{4,1}$ elde etme yolu 4
Sonuç; $4R_{4,1}$



$R_{4,5}$; n_j=2, n_j=2, n_j=2 ve n_j=2 için

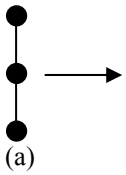
$$\left[(-1)^{2-1}(2-1)!\right]^4 = 1$$

m2'den ile $R_{4,5}$ elde etme yolu 4

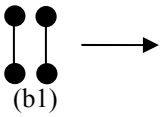
Sonuç; $4R_{4,5}$
Genel Sonuç; $4R_{4,1}+4R_{4,5}$

EK D YAPI BAĞIMLI KATSAYILARIN (γ) BULUNUŞU

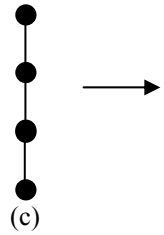
N- tane *s*-merin bağ etkileşimlerini içeren katsayıların, bağ sayılarına göre elde edilişi:



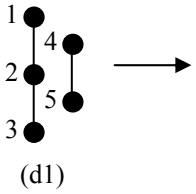
Aynı polimerdeki ardışık 2-bağın seçimi ; $s_2 N$



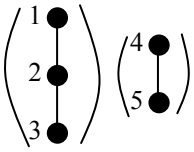
Farklı polimerdeki 2 tek bağın etkileşimi seçimi; $s_2 \dfrac{N(N-1)}{2!}$



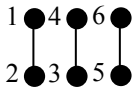
Aynı polimerdeki ardışık 3-bağın etkileşimi seçimi; $s_3 N$



Farklı polimerlerdeki tek ve 2 bağın seçimi; $s_1 s_2 N(N-1)$

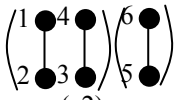


Farklı polimerlerdeki 2 ve 1 bağın, polimerin kendi içinde seçimi; $s_1 s_2 N^2$



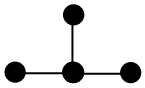
(e1)

Farklı polimerlerdeki 3 tek bağın seçimi; $s_1^{\,3}\,\dfrac{N(N-1)(N-2)}{3!}$

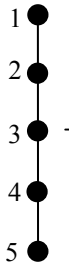


(e2)

Farklı polimerlerdeki birbirinden ayrı olarak 2 ve tek bağın seçimi; $s_1^{\,3}\,\dfrac{N^2(N-1)}{2!}$

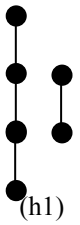

(f)

Farklı polimerlerdeki 3 bağın seçimi; $s_{\perp}N$

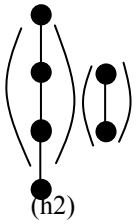


(g)

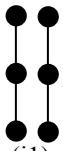
Farklı polimerlerdeki 4 bağın seçimi; s_4N


(h1)

$s_1 s_3 N(N-1)$

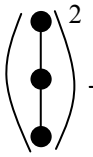

(h2)

$s_1 s_3 N^2$



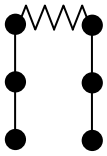
$$\rightarrow \quad \frac{s_2{}^2 N(N-1)}{2!}$$

(i1)



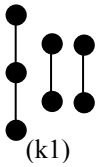
$$\rightarrow \quad s_1 N^2$$

(i2)



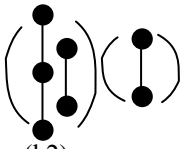
$$\rightarrow \quad s_{2,2} N$$

(j)



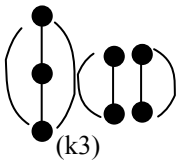
$$\rightarrow \quad \frac{s_1{}^2 s_2 N(N-1)(N-2)}{2!}$$

(k1)



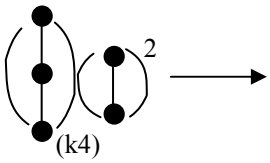
$$\rightarrow \quad s_1{}^2 s_2 N^2 (N-1)$$

(k2)



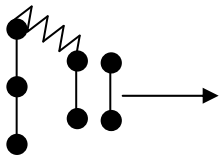
$$\rightarrow \quad \frac{s_1{}^2 s_2 N^2 (N-1)}{2!}$$

(k3)



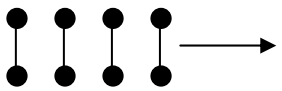
(k4)

$$\longrightarrow \quad s_1^{\,2} s_2 N^3$$



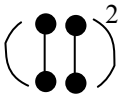
(l1)

$$\longrightarrow \quad s_1 s_{1,2} N(N-1)$$



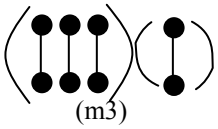
(m1)

$$\longrightarrow \quad \frac{s_1^{\,4} N(N-1)(N-2)(N-3)}{4!}$$



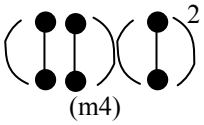
(m2)

$$\longrightarrow \quad \frac{s_1^{\,4} N^2 (N-1)^2}{2!2!}$$



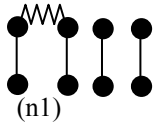
(m3)

$$\longrightarrow \quad \frac{s_1^{\,4} N^2 (N-1)(N-2)}{3!}$$



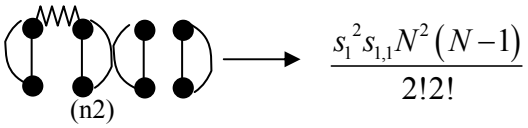
(m4)

$$\longrightarrow \quad \frac{s_1^{\,4} N^3 (N-1)}{2!}$$

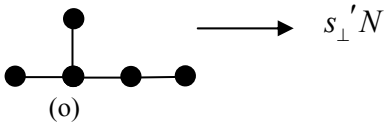


(n1)

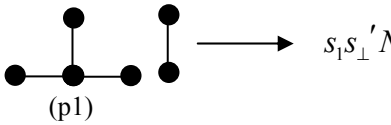
$$\longrightarrow \quad \frac{s_1^{\,2} s_{1,1} N(N-1)(N-2)}{2!2!}$$



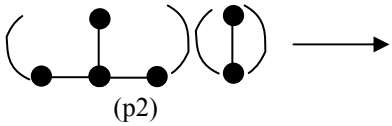
$$\frac{s_1^{\,2} s_{1,1} N^2 (N-1)}{2!2!}$$



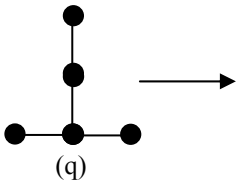
$$s_\perp' N$$



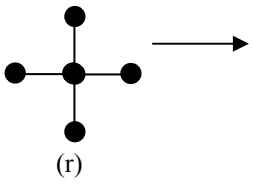
$$s_1 s_\perp' N(N-1)$$



$$s_1 s_\perp N^2$$



$$s_\perp'' N$$



$$s_+ N$$

EKE Matematica Programında Hal Denklemi ve Cahn-Hilliard Denklem Çözümleri

(E.1)

```
PaddedFormFunc[list_, head_, n_, I_] := PaddedForm[TableForm[list, TableHeadings → head], {n, I}]
Clear[P, T, V]; B = 1.2045; A = 1.011; δ = 0.9532;
```

$$MCT = \frac{P\,V}{T} - \frac{V^{1/3}}{\left(V^{1/3} - \delta\right)} + \left(\frac{2}{T\,V^2}\right)\left(B - \frac{A}{V^2}\right);$$

```
Td = {{}, {}, {}, {}} + 273.2;
pas = Length[Td];
Pexp = {0.1, 25., 50., 75., 100., 125., 150.};
ipres = Length[Pexp];
Texp = Flatten[Td];
itemp = Length[Texp];
TPVS = {{}, {}, {}, {}};
itlist = {}; Do[AppendTo[itlist, Length[Td[[id]]], {id, pas}];
```

(E.2)

```
velist = {};
Do[itd = itlist[[iv]]; {Ts, Ps, Vs} = TPVS[[iv]]; Print[{Ts, Ps, Vs}];
  Do[T = Td[[iv, id]] / Ts; vplist = {};
   Do[P = Pexp[[ip]] / Ps;
    rootv = FindRoot[MCT == 0, {V, 0.9, 0.8, 2.}];
    AppendTo[vplist, V * Vs /. rootv], {ip, ipres}];
   AppendTo[velist, vplist], {id, itd}], {iv, pas}];
Vexp = velist * 10^-3
iplist = {}; Do[AppendTo[iplist, Length[Vexp[[i]]], {i, itemp}]; iplist;
ndata = Sum[iplist[[i]], {i, 1, itemp}]
```

(E.3)

```
Clear[P, V, T, VS, PS, TS, Pe, Ve, Te, y, ys, yb, c, cs, vs, εs, κ];
s = ? .; nC = s; nH = 2 s + 2; Mg = 12.01 * nC + 1.008 * nH; M = Mg * 10^-3; mo = M / s;
A = 1.011; B = 1.2045; k = 1.38 10^-23; R = 8.314; Na = 6.02 10^23; z = 12; qz = s * (z - 2) + 2;
Q = (y * V)^-2; ζ = 2^-1/6 y (y * V)^-1/3; PS = c * TS / VS R / M 10^-6;
eos = T - (1 - ζ) (P * V - 2 y * Q (A * Q - B));
eqlb = s / 3 c ((s - 1) / s + Log[1 - y] / y) - (ζ - 1 / 3) / (1 - ζ) - y / 6 T Q * (2 B - 3 A * Q);
vf = VS * mo * y * V (1 - ζ)^3;
Φ = εs (A (y * V)^-4 - 2 B (y * V)^-2);
V = Ve / VS; T = Te / TS; P = Pe / PS;
eosVS = D[eos, VS];
eosTS = D[eos, TS];
```

(E.4)

```
Tγexp = {} + 273.2;
γexp = {} /.
    γtemp = Length[Tγexp];
Vγ = {}; Pe = 0.1;
Do[Te = Tγexp[[it]];
rooty = FindRoot[{eos == 0, eqlb == 0}, {y, 0.98, 0.6, 0.99}, {Ve, 1.2 10^-3, .8 10^-3, 2.0 10^-3}];
   AppendTo[Vγ, {y, Ve} /. rooty], {it, γtemp}]; {ylist, Velist} = Transpose[Vγ];
ρlist = 1 / Velist
hlist = 1 - ylist
ylist * Velist / VS
yVmean = Mean[Flatten[ylist * Velist / VS]]
```

(E.5)

```
Clear[ysust, ysu, Ve, Te, yb, ys];
dμ = yVmean Te / PS ((yb - ys) (s - 1) + Log[yb / ys])
dμList = Table[{ys, dμ}, {yb, 0.60, 0.95, 0.1}, {ys, 0.001, yb, 0.025}] // N;
ListPlot[dμList];
```

(E.6)

```
Clear[ysust, ysu, Ve, Te, yb, ys];
Print["κ*=", κs = qz (VS M / Na)^(5/3) ϵs / s mo^2 Na 10^11]
Print["γ*=", γs = k qz (VS M / Na)^(-2/3) ϵs / s]
Print["γ/γ*=", γsc = γexp / γs]
κsclist = {};
Do[κsc = (γsc[[i]] / (2 NIntegrate[√(ys dμ /. {Te → Tγexp[[i]], yb → ylist[[i]]}), {ys, .0, ylist[[i]]}] // Chop))^2;
 AppendTo[κsclist, κsc], {i, γtemp}]
Print["κ/κ*=", κsclist]
κsclist κs
```

(E.7)

```
Clear[ysust, ysu, Ve, Te, yb, ys];

δxs := 10^9/yVmean (vs/Na)^(1/3) (NIntegrate[1/Sqrt[ys dμ], {ys, .4, ysu}])

δxlist = {};

Do[ yb = ylist[[i]]; Ve = Velist[[i]]; Te = Tyexp[[i]]; δxT = {}; delta = 0.001; ysu = yb + delta;
  While[0.0001 ≤ (ysu -= delta), AppendTo[δxT, {κsclist^-1/2[[i]] δxs, ysu}]]; AppendTo[δxlist, δxT], {i, 1, ytemp}];
δxlist;


plotxvsy = {};

Do AppendTo[plotxvsy, ListPlot[δxlist[[i]], Joined → True, PlotStyle → {Thickness[0.0035`], Hue[i/ytemp]}]],
 {i, ?, ytemp, ?}];
Show[plotxvsy, AxesOrigin → {0, 0}, AxesLabel → {"x{nm}", y}]
```