

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLYVINYLPYRROLIDONE SERBEST RADİKAL
POLİMERİZASYONUNUN
DİELEKTRİK SPEKTROSKOPİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizikçi İlknur BAYRAK

Anabilim Dalı : FİZİK

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLYVINYLPYRROLIDONE SERBEST RADİKAL
POLİMERİZASYONUNUN
DİELEKTRİK SPEKTROSKOPİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizikçi İlknur BAYRAK
509021104**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Haziran 2005**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ferid SALEHLİ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Huçeste GİZ (İTÜ)

Doç. Dr. Yaşar YILMAZ (İTÜ)

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Çalışmalarına yön veren, sabırla bu tezin oluşmasını sağlayan tez danışman hocam Doç.Dr. Ferid Salehli'ye, hiçbir zaman ilgi ve desteklerini esirgemeyen hocalarım Prof.Dr.Huceste Çatalgil Giz ve Prof. Dr.Ahmet Togo Giz'e, yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yardımcım olan ve yol gösteren Araş.Gör. Ali Özhan Akyüz abi'm'e, son dönemde imdadıma yetişip tezimi okunabilir hale getirerek beni büyük bir yükten kurtaran baş asistanım Araş. Gör. Esat Pehlivan'a ve tüm bu süreçte herşeye rağmen yanımda olan ve bana katlanabilen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İlknur BAYRAK

Mayıs 2005

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERİZASYON	3
2.1. Polimerizasyon Çeşitleri	4
2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon	4
2.1.2. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu	4
2.1.2.1. Başlama	5
2.1.2.2. Büyüme	6
2.1.2.3. Sonlanma	6
2.1.2.4. Zincir Transferi	7
2.1.2.5. Önleyici	8
2.1.2.6. Başlatıcı Etkinliği	8
2.1.2.7. Trommsdorff – Norrish – Etkisi (Jel Etkisi)	8
2.1.2.8. Sıcaklığın Polimerizasyon Hızı Üzerine Etkisi	9
2.1.3. Katılma Polimerizasyonu ve Basamaklı Polimerizasyonun Karşılaştırılması	9
3. POLİMERİZASYON SÜRECİNDE ARDIŞIKLI FAZ GEÇİŞLERİ	11
3.1. Sol-Gel Geçiş	11
3.2. Camsı Geçiş	11
3.2.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı	12
3.2.2. Camsı Geçiş Sıcaklığını Etkileyen Faktörler	13
4. POLYVINYLPYRROLIDONE (PVP)	14

4.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	14
4.2. Bulk Polimerizasyonu	15
5. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ	16
5.1. Örnekler	16
5.2. Dielektrik Spektroskopi Yöntemi	16
5.2.1. Dielektrik Özellikleri Ölçme Metodu	18
5.2.2. Dielektrik Durulma	19
5.2.2.1. Fenomenolojik Yaklaşım	19
5.2.2.2. Azalan Fonksiyon	24
5.3. Vogel – Fulcher – Tammann Eşitliği	28
5.4. Reaksiyon Kinetiği	29
5.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	29
5.4.2. DSC Yöntemi	29
6. PVP POLİMERİZASYON SÜRECİNDE DİELEKTRİK ÖZELLİKLER	31
6.1. Gerçek Dielektrik Sabitinin Kinetiği	31
6.2. AC İletkenliğinin Kinetiği	43
6.3. Sanal Dielektrik Sabitinin Kinetiği	48
6.4. Sanal Dielektrik Sabitinin Spektroskopisi	51
7. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR

PVP	:Polyvinylpyrrolidone
DSC	:Differential Scanning Calorimeter
DTA	:Differential Thermal Analyzer
VFT	:Vogel-Fulcher-Tamann
KWW	:Kohlrausch-Williams-Watts
VP	:Vinylpyrrolidone
CC	:Cole-Cole
DC	:Davidson-Cole
HN	:Havriliak-Negami
LST	:Lidden-Saks-Teller
SDH	:Dinamik heterojenlik

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. PVP'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	15
Tablo 4.2. n-VP'nin bulk polimerizasyonu.....	15
Tablo 6.1. İki farklı başlatıcıyla ve çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerizasyonlarda korelasyon uzunluğunun büyümesini ifade eden üsler.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Polimerizasyon tepkimesi.....	3
Şekil 2.2 : Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi.....	4
Şekil 2.3 : Serbest radikal polimerizasyonunda zincir büyümesi.....	5
Şekil 2.4 : Serbest radikal katılma polimerizasyonunda a)radikal oluşumu b)başlama c)büyüme d)birleşmeyle sonlanma e)ayrı-ayrı sonlanma.....	7
Şekil 2.5 : Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi.....	10
Şekil 3.1 : Amorf polimerlerde özgül hacmin ($C_2 B_2 A$), ($C_1 B_1 A$) dengede olmayan ve ($C_0 B_0 A$)denge durumlarındaki değişimleri.....	12
Şekil 4.1 : n-VP monomeri ve PVP polimeri.....	14
Şekil 5.1 : a) H_2O_2 , b) $C_9H_{12}O_2$, c)n-VP'nin açılması.....	17
Şekil 5.2 : Deney düzeneği.....	18
Şekil 5.3 : Durulma ve iletkenlik için eşdeğer devre modelleri.....	19
Şekil 5.4 : Elektrik alanın basamaklı şekilde değişimi (a), deplasman vektörünün (a daki elektrik alan altında) değişimi(b), alınganlığın satürasyon eğrisi(c).....	21
Şekil 5.5 : Cole-Cole fonksiyonu ve Cole-Davidson fonksiyonu için C-C eğrileri.....	26
Şekil 5.6 : Normalize gerçel ve sanal dielektrik sabitlerinin normalize frekansa göre değişimi.....	27
Şekil 6.1 : Gerçel dielektrik sabitin reaksiyon zamanına göre değişimi.....	34
Şekil 6.2 : Reaksiyon kinetiğinin ve düşük frekanslı (200Hz) dielektrik sabitin zamanla değişimi.....	35
Şekil 6.3 : (a) düşük (b) yüksek frekansta gerçel dielektrik sabitin dönüşüm oranıyla değişimi.....	36
Şekil 6.4 : (a) Frekansın maksimumuna karşılık gelen zamanla log-log grafığı, (b) Frekansın ϵ' nün maksimumlarına karşılık gelen normalize dönüşüm oranı ile log-log grafığı.....	37
Şekil 6.5 : Düşük frekanslı(200 Hz) ters dielektrik sabitin (a) zamanla (b) dönüşüm oranıyla değişimi.....	41
Şekil.6.6 : n-VP monomerinin gerçel ve sanal dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi.....	43
Şekil 6.7 : Reaksiyon kinetiğinin ve düşük frekanslı iletkenliğin reaksiyon zamanıyla değişimi.....	45
Şekil 6.8 : Düşük frekanslı gerçel dielektrik sabitin ve iletkenliğin karşılıklı olarak (a) zamanla (b) dönüşüm oranıyla değişimi.....	46
Şekil 6.9 : İletkenlik (a) dönüşüm oranı (b) zaman log-log grafığı.....	48

Şekil6.10	: Camsı geçiş yakınlarında parçacık transferinin ardışıklı olarak azalması (a, b, c) ve serbest hacmin minimum değere inmesi (d)....	49
Şekil6.11	: Dielektrik kayıpların spektral davranışının polimerizasyon zamanına göre değişimi.....	51
Şekil6.12	: Dielektrik kayıpların spektral davranışın polimerizasyon zamanına göre değişimi.....	51
Şekil6.13	: Farklı dönüşüm oranlarında dielektrik kayıp spektrumları.....	53
Şekil6.14	: Sanal dielektrik sabitinin KWW fonksiyonuna göre fiti.....	54
Şekil6.15	: Durulma zamanının (a) reaksiyon zamanıyla (b) dönüşüm oranıyla değişimi.....	55

SEMBOL LİSTESİ

ε^*	: Kompleks dielektrik sabiti
ε'	: Gerçek dielektrik sabiti
ε''	: Sanal dielektrik sabiti
σ	: İletkenlik
r_p	: Radikalik katılma polimerizasyon hızı
E_a	: Tepkimenin aktivasyon enerjisi
k	: Hız sabiti
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
NH_4OH	: Amonyum Hidroksit
$C_9H_{12}O_2$	: Kümen Hidroperoksit
R_s	: Seri bağlı direnç
C_s	: Seri bağlı kapasitans
R_p	: Paralel bağlı direnç
C_p	: Paralel bağlı kapasitans
D	: Elektrik deplasman vektörü
τ	: Durulma zamanı
α	: Dönüşüm oranı
ξ	: Korelasyon uzunluğu
$\bar{S}$	: Ortalama camı küme büyüklüğü

POLYVINYLPYRROLIDONE SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONUNUN DİELEKTRİK SPEKTROSKOPİSİ

ÖZET

Camsı faz geçişinde küme oluşumları ve küme dinamiğinin incelenmesi, faz geçişleri teorisinin güncel konularından birisidir. Dielektrik spektroskopisi, incelenen sistemin dipol momentinin değişimine hassas olduğu için, polimerizasyon sırasında camsı faz geçişinde, camsı küme dipol momentinin dış elektrik alana “cevabı” ölçülerek küme dinamiğini ortaya koyması amaçlanmaktadır. Bu çalışmada vinylpyrrolidone’nin bulk polimerizasyonu dielektrik spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Bu çalışmada; camsı faz geçişinde durulma süreçleri ve küme dinamiği incelenmektedir. Çalışmada dielektrik spektroskopisi, sabit sıcaklıkta reaksiyon ilerlemesiyle incelenmiştir. Ayrıca polimerizasyon sürecinin reaksiyon kinetiği DSC yöntemiyle incelenmiş, dielektrik spektroskopisi yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Böylece gerçel dielektrik sabit ϵ' , dielektrik kayıp ϵ'' ve iletkenlik σ zamanın ve dönüşüm oranının fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Polimerizasyon sürecinde $\epsilon''(\omega)$ spektrumlarından küme dinamiği, mezoskopik boyutlardan sonsuz boyutta camsı kümeye kadar incelenmiştir. Dipol kümelerinin dinamiğinde dönüşüm sürecinde iki farklı hareket tespit edilmiştir. Durulma sürecinde çeşitli relaksatörler dielektrik sabitine katkı verdiği için, dielektrik spektrumlar Kohlrausch-Williams-Watts fonksiyonu ile ifade edilmiş, $\epsilon''(\omega)$ spektrumlarında gözlenen soğurulma maksimumları Kohlrausch-Williams-Watts fonksiyonuna göre fit edilip, buradan β parametresi hesaplanarak camsı faz geçişinde küme dağılımını ifade eden parametre ortaya konulmuştur. Durulma zamanlarının değişimi Vogel-Fulcher-Tammann eşitliği ile hesaplandıktan sonra, reaksiyon kinetiğiyle karşılaştırılmış ve faz geçişinde molekül dinamiğinin yavaşlaması ortaya konulmuştur.

DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF FREE RADICAL POLYMERIZATION OF POLYVINYLPIRROLIDONE

SUMMARY

Cluster formation at liquid-glass phase-transition and investigation of cluster dynamic are current subjects of the theory of phase transition. The dielectric relaxation spectroscopy (DRS) is sensitive to changes of dipol moment of the system examined. Thus, during the polymerization at glass transition, measuring the response of dipol moments of glassy clusters, reflects the cluster dynamic. The aim of the study is investigation of relaxation time and dynamics of cluster during the glassy phase transition. Dielectric properties of the system are studied during the isothermal reaction. The polymerization process is also investigated by differential scanning calorimetry (DSC). So that, real dielectric constant ε' , dielectric loss ε'' and conductivity σ is evaluated as the function of time and conversion. From spectrum data of $\varepsilon''(\omega)$ the cluster dynamic is observed during the polymerization from mezosopic-dimension to infinite-dimension glassy cluster. Two different motion are determined at the conversion proses of dipol cluster dynamics. The maxima of absorbtion which is obtained from $\varepsilon''(\omega)$, is evaluated by fitting with KWW equation. Changes of dispersion of relaxator is observed at phase transition. From this equation β -parameter is calculated. Slowing down of relaxation time is calculated from the VFT equation, than it is compared with extention of reaction and slowing down of reaction time is compared at phase transition.

1. GİRİŞ

Polyvinylpyrrolidone (PVP) çeşitli alanlarda kullanılmakta ve bundan dolayı birçok yöntemle araştırılmaktadır [1]. PVP'nin ilaç sanayisinde tablet üretiminde kullanım amacıyla bu malzemenin lastiksi-camsı geçişi esneklik özellikleri inceleme aracılığıyla araştırılmıştır [2]. PVP polimerinin yapay kemik üretiminde kullanımı da araştırılmıştır [3]. Son zamanların önemli araştırma konularından biri olan nano ölçek boyutlarında zar oluşturma amacıyla çapraz bağlı PVP polimeri kullanılmıştır [4]. PVP'nin molekül ağırlığının etkisi yüksek sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklığını ve düşük sıcaklıklarda kristalizasyon sıcaklığını etkilemektedir. Molekül ağırlığı büyüdüğünde camsı geçiş ve kristalizasyon sıcaklığı artmaktadır [5]. Polimerizasyon sürecinde molekül ağırlığının artması sulu çözeltilerde kırılma indisi değişimi, ultraviolet soğurulma ve zamana bağlı statik ışık saçılması aracılığıyla araştırılmıştır [6]. Bir miktar su, amonyum ve bir miktar peptit içeren PVP amorf camının molekül dinamiği simulasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada çözelti ortamında bulunan PVP segmentlerinin, yaşlanma (aging) süreci ve buna bağlı olarak yapısal ve dinamik özellikleri incelenmiştir [7].

PVP'nin dielektrik spektroskopi özelliklerine gelince; literatürde mevcut olan bilgiler yalnız polimerin çözücü ortamındaki çözeltisine aittir: PVP-etilalkol karışımında PVP ve etilalkol moleküllerin ortaklaşa bölgeler (domain) durulma zamanı sonuçlarında ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda PVP-Benzen çözeltisinde PVP konsantrasyonu arttığında durulma zamanlarının arttığı tespit edilmiştir [8]. Camsı faz geçişi sulu çözeltilerde -70°C 'ye kadar ve 10^{-2} Hz -10^6 Hz frekans bölgesi aralığında incelenmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde dielektrik kayıpların durulma piki kHz bölgesinde gözlenmiştir [9]. PVP-Poliüretan kopolimerinde, dielektrik spektroskopide ortaya çıkan α ve β durulma süreçlerinin tespiti ile camsı ve lastiksi-camsı geçişleri incelenmiştir [10].

Literatür araştırmalarından görüldüğü gibi PVP'nin bulk polimerizasyonu dielektrik spektroskopi yöntemiyle incelenmemiştir. Camsı faz oluştuğunda durulma zamanları hakkında bir bilgi yoktur. Bu çalışmada serbest radikal polimerizasyonlarından PVP

bulk polimerizasyonu dielektrik spektroskopi yöntemi ile incelenmiştir. Ayrıca polimerizasyon sürecinin reaksiyon kinetiği DSC (Diferential Scanning Calorimeter) yöntemiyle incelenmiş, dielektrik spektroskopi yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Çalışmanın amacı; dielektrik spektroskopi ölçümlerinden ortaya çıkan durulma süreçlerinin camsı faz geçişinde tesbiti ve küme dinamiğinin reaksiyon kinetiği ile incelenmesidir.

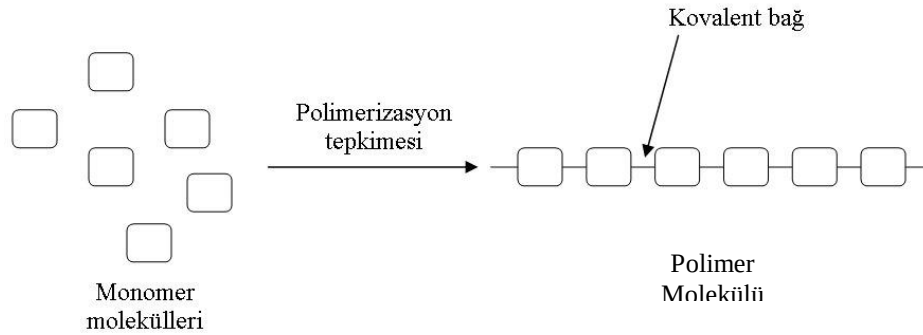
2. POLİMERİZASYON

Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çoğu küçük moleküllü maddelerin özelliklerinden farklıdır. Bu nedenle polimerlerin davranışları bu maddelerin tanım ve kavramları ile açıklanamaz. Polimerler için yeni tanımlamalar ve kavramlar geliştirilmiştir.

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu zincir şeklindeki uzun moleküllerin adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –*poly*- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –*meros*- kelimelerinden türetilmiştir.

Uzun polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri de zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez *polimer zinciri* kavramı kullanılır.



Şekil 2.1. Polimerizasyon tepkimesi

Homopolimer, tek tür monomerden sentezlenen polimerlere verilen addır.

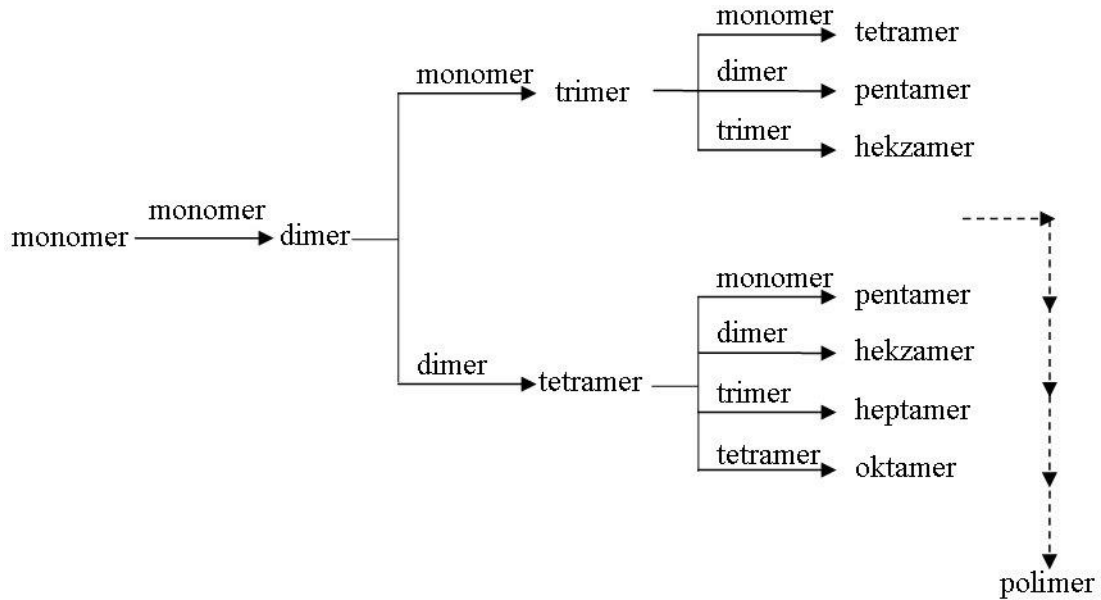
Kopolimer, kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer biriminin oluşturduğu polimerizasyondur.

2.1. Polimerizasyon Çeşitleri

Polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasal tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür.

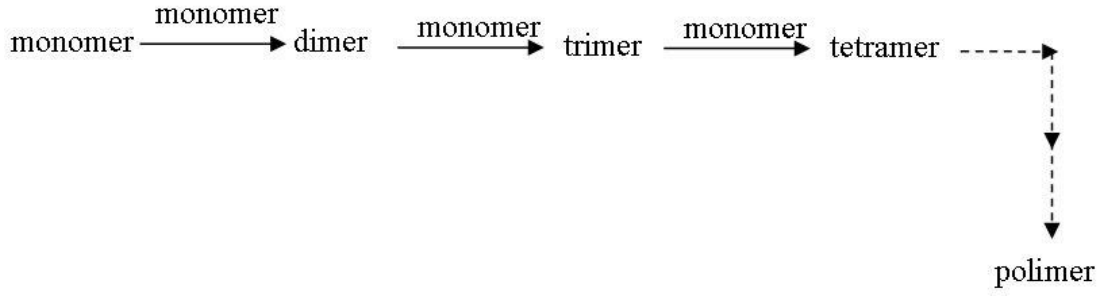


Şekil 2.2. Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi

Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki aktif molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, fakat yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir.

2.1.2. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920'lerde Staudinger tarafından verilmiştir. Katılma polimerizasyonuna zincir polimerizasyonu da denir, çünkü radikalik katılma polimerizasyonu küçük moleküllu maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde ilerler.



Şekil 2.3. Serbest radikal polimerizasyonunda zincir büyümesi

Katılma polimerizasyonu; başlama, büyüme, sonlanma ve zincir transferi adı verilen dört temel tepkime adımlarını izler. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Reaksiyon başında uzun zincirli polimer elde edilir, reaksiyonun ilerlemesi ile molekül ağırlığı artmaz dönüşüm artar.

2.1.2.1. Başlama

Aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır. Başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikal, monomerin çift bağıyla etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur.

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikalleri, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerle üretmek mümkündür. Radikaller termal bozunmayla, redox tepkimeleriyle, ısı, ışık ve iyonlaştırıcı ışınların etkisiyle ve elektrokimyasal yöntemle üretilebilir. Çalışmamızda radikal üretimi termal bozunmayla elde edilmiştir.

Termal Bozunmayla Başlama:

Başlatıcı ısı etkisiyle parçalanarak serbest radikal üretir. Radikal daha sonra monomerin çift bağlarından birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon bu şekilde diğer monomerlerinde zincire katılmasıyla devam eder.

Radikalik katılma polimerizasyon hızı (r_p) başlatıcı derişiminin karekökü ile orantılıdır.

$$r_p \propto [I]^{1/2} \quad (2.1)$$

Sıcaklık artınca başlatıcının bozunma hızı artarak polimerizasyonu hızlandırır. Başlatıcının yeterli sayıda radikal üretebilmesi için polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği sıcaklıkların başlatıcının kullanım sıcaklık aralığında olması gerekir. Başlatıcı konsantrasyonunu arttırmak ve sıcaklığı yükseltmek polimerizasyonu hızlandırırken diğer taraftan polimerin mol kütlesini düşürürler.

Bu nedenle başlatıcı ve polimerizasyonun gerçekleştirileceği sıcaklık belirlenirken, başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı, polimerin mol kütlesi ve polimerizasyon hızı kriterleri gözönüne alınarak seçilmelidirler.

Radikalik katılma polimerizasyonu yan tepkimeleri önlemek amacıyla genelde 150°C den düşük sıcaklıklarda yürütülür. Bu sıcaklıklarda parçalanarak yeterli sayıda radikal üretebilecek kimyasalların sayısı fazla değildir. Organik peroksitler, organik hidroperoksitler, organik azo bileşikler ve metil alkiller gibi bileşikler bu koşulları sağlarlar. Özellikle peroksitlerin, değişik sıcaklıklarda kararlı olabilen farklı türleri sentezlenebilir.

2.1.2.2. Büyüme

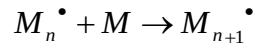
Monomerlerin aktif merkezlere katılarak polimer zincirinin büyüdüğü adımdır. Bu katılma sürecinde aktif merkezler korunur.

Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki elektronlardan birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincirine katar, diğer elektronu zincir ucuna aktarılır.

2.1.2.3. Sonlanma

Aktif merkezlerin işlevini yitirdiği yani yok olduğu adımdır. Sonlama adımında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. İki aktif polimer zincirinin birleşerek kendilerinden daha uzun bir polimer zinciri meydana getirerek sonlanmasına birleşerek sonlanma (termination by coupling), iki aktif zincirden birinin bir diğerine bir atomunu aktarması sonucu meydana gelen ve iki zincirinde ilk boylarını

koruduğu sonlanmaya ayrı-ayrı sonlanma (termination by disproportionation) denilir. Sonlanmanın birleşerek ya da ayrı ayrı olması monomerin yapısına ve polimerizasyonun sıcaklığına yakından bağılıdır.



Şekil 2.4. Serbest radikal katılma polimerizasyonunda a)radikal oluşumu b)başlama c)büyüme d)birleşmeyle sonlanma e)ayrı-ayrı sonlanma

2.1.2.4. Zincir Transferi

Aktif merkezin bir başka moleküle aktarıldığı adımdır. İdeal bir radikalik katılma polimerizasyonu başlama, büyüme, sonlanma adımlarından oluşur. Ancak polimerizasyon ortamında aktif polimer zincirleri bunların yanı sıra bazı yan tepkimelere de karışırlar. Zincir transferi tepkimeleri; aktif polimer zincirinin aktifliklerini tepkimeye girdikleri başlatıcıya (başlatıcıya zincir transferi), monomere (monomere zincir transferi), çözücüye (çözücüye zincir transferi), başka bir polimer zincirine (zincirler arası transfer) ve kendi üzerinde bir yere (zincir içi transfer) aktarabilirler.

Zincir transferleriyle oluşan yeni aktif merkezlere monomerlerin katılmasıyla yan zincirler büyür ve dallanmış polimer elde edilir. Zincir transferi sonucu oluşan radikalin monomerlerle etkileşip yeni bir zincir başlattığı durumda zincir transferi tepkimeleri polimerizasyonun hızını değiştirmez. Bu radikaller, monomer katma istekleri aktif zincirlere göre daha düşük olduğunda başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltırlar.

2.1.2.5. Önleyici

Bazı monomerler depolanmaları sırasında ısı ya da ışık etkisiyle kendiliğinden polimerleşirler. Bu tür sıvı monomerler polimerizasyonu engellemek amacıyla içlerine önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılarak depolanır. Önleyici molekülleri, monomerlerin bekletilmeleri sırasında oluşabilecek radikalik türleri yok eder. Polimerizasyon deneylerinden önce önleyici ayrıştırma gibi uygun bir yöntemle monomerden uzaklaştırılır. Oksijen, sülfür, karbon, demir klorür gibi pek çok madde önleyici görevi yapar.

2.1.2.6. Başlatıcı Etkinliği

Başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin tamamı monomer molekülleriyle etkileşerek polimerizasyonu başlatmaz. Bir kısmı bazı yan tepkimelere girerek harcanır.

Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller polimerizasyon çözeltisi içerisinde monomer ve çözücü molekülleriyle kafes içerisindeymiş gibi çevrilmiş halde bulunur. Başlatıcıdan oluşan bir radikal çifti, birbirlerinden difüzyonla ayrılmadan önce *kafes etkisi* nedeniyle defalarca çarpışarak yeniden birleşme şansına sahiptir. Bu sırada monomer molekülleriyle de çarpışarak polimerizasyonu başlatabilirler.

Kafes etkisinden kurtulan bir serbest radikal hemen ikinci bir kafes etkisi altında kendi ikizi dışında diğer bir serbest radikalle de birleşebilir. Bunların dışında aktif polimer zinciriyle, sonlanmış polimer zinciriyle ya da çözücü molekülleriyle de tepkimeye girebilir.

2.1.2.7. Trommsdorff – Norrish – Etkisi (Jel Etkisi)

Yüksek monomer derişimlerinde yürütülen radikalik polimerizasyonun son aşamalarında ortam viskozitesi çok yükselir ve hareket yetenekleri kısıtlanan aktif zincirlerin birbirlerini bularak sonlanma tepkimelerine girmesi zorlaşır. Başlama ve büyüme tepkimelerinin hızlarında fazla bir değişim gözlenmez. Sonlanma tepkimelerindeki yavaşlama sonucu polimerizasyon hızı belirgin şekilde artar. Bu olay Trommsdorff-Norrish etkisi ya da jel etkisi olarak tanımlanır. Yeterince ısı aktarımı sağlanmaz ise radikal yığılması ve ekzotermik büyüme tepkimeleri nedeniyle sistem patlamaya gidebilir.

2.1.2.8. Sıcaklığın Polimerizasyon Hızı Üzerine Etkisi

Kinetik açıdan bir tepkimede yer alan herhangi bir maddenin oluşma ya da harcanma hızı, o maddenin derişiminin birim hacim başına birim zamandaki derişimine eşittir. Polimerizasyon hızı (r_p), monomer derişimi $[M]$ olmak üzere monomerin harcanma hızı ;

$$r_p = - d[M] / dt \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Bir tepkimenin hızı sıcaklığa ve aktivasyon enerjisine aşağıda verilen Arrhenius Bağıntısı ile bağlıdır.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.3)$$

(E_a) tepkimenin aktivasyon enerjisi, A frekans faktörüdür. Buradaki hız sabiti k başlama, büyüme ve sonlanma hız sabitlerinin bir bileşimidir.

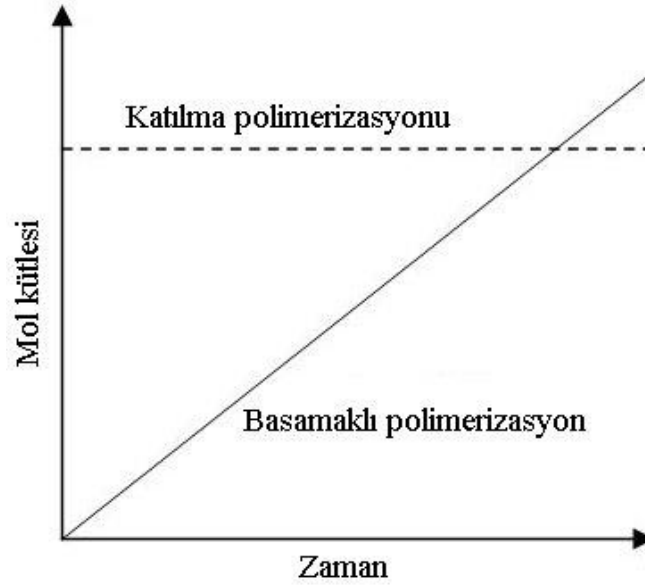
E_a 'nın işareti negatif ise exponansiyel pozitif olacağından sıcaklığın artmasıyla polimerizasyon hızı azalır, E_a 'nın işareti pozitif ise polimerizasyon hızı artar.

2.1.3. Katılma Polimerizasyonu ve Basamaklı Polimerizasyonun Karşılaştırılması

Basamak Polimerizasyonu

- Ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür.
- Önce iki molekül tepkimeye girer ve dimer oluşturur; dimer, monomerle tepkimeye girerek trimer oluşturur ya da başka bir dimerle tepkimeye girerek tetramer verir ve zincirler bu şekilde büyümeyi sürdürür.
- Polimerizasyonun henüz başlarında ortamda çıkış maddesi (veya monomer) kalmaz.
- Polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar.
- Yüksek mol kütleli polimer eldesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir.
- Polimerizasyon ortamındaki her moleküler tür birbiriyle tepkimeye girebilir.

- Polimerizasyon süresince polimerizasyon ortamında her büyüklükte polimer zinciri vardır.



Şekil 2.5. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi

Katılma Polimerizasyonu

- Yalnız aktif polimer zincirleri monomer katarsa zincir büyür.
- Monomerler hızla aktif merkezlere ard arda katılırlar.
- Monomer derişimi tepkime süresince azalır.
- Yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonun ilk anlarında oluşur ve tepkime boyunca da polimerin mol kütlesi fazla değişmez.
- Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir, ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerine etkisi önemsizdir.
- Yalnız radikalik türler diğer moleküllerle veya birbirleriyle tepkimeye girebilir.
- Polimerizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur [11].

3. POLİMERİZASYON SÜRECİNDE ARDIŞIKLI FAZ GEÇİŞLERİ

Fiziksel bir sistemi karakterize etmek için onun fazlarının bilinmesi gerekir. Özdeş moleküllerden oluşan bir sistem düşünelim. Sisteme ait fazların katı, sıvı ya da gaz olduğunu farz edelim. Bu sistem sıcaklık, basınç ve hacim gibi bir grup değişkenle temsil edilir. Her bir fazda sistem mekanik, optik, termal ve diğer özelliklerine bağlı olarak karakterize edilir. Faz diyagramı ve faz geçişleri moleküllerin etkileşmeleriyle ilgili bilgi verir [12].

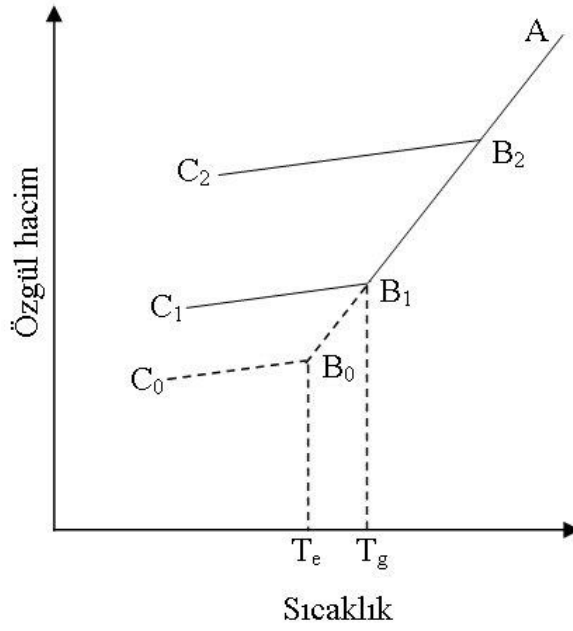
3.1. Sol-Gel Geçiş

Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak polimerizasyon ortamı bir noktada jel görüntüsü alır ve jel noktası denilen bu aşamada polimerizasyon karışımı akıcılığını yitirir. Jel, sıvı molekülleri absorplamış çapraz bağlı polimerlere verilen addır [11]. Jel iki fazlı olarak düşünülebilir. Bunlardan biri gaz diğeri sıvı fazdır. Faz geçişi temelde polimer jellerin dinamik ve kinetik davranışlarından etkilenir [12].

Sol-jel geçişi, akabinde sol ve jel olmak üzere iki faza ayrılmış durumun oluştuğu ikinci tür faz geçişidir. Sol-jel geçişinde bağlı parçacıklardan meydana gelen sonsuz kümelerle (jel kısmı) sonlu kümeler (sol kısmı) mevcuttur [13].

3.2. Camsı Geçiş

Cam termodinamik açıdan, mutlak sıfır sıcaklığında entropisi sıfıra gitmeyen bir madde olarak tanımlanır. Camsı duruma geçiş yalnızca soğutma hızı bilindiğinde anlatılabilir [11]. Camsı polimerlerde, polimer örgüsü içerisinde belli yerlerde ve biçimlerde bulunan zincirlerin hareket etme yeteneği yoktur [11]. Camların elektriksel özellikleri Stevels tarafından incelenmiştir. İnorganik camlar baskın olarak iyonik yapıya sahip olduklarından iyonik iletkenlik gösterirler ve dielektrik özelliklerle camsı geçiş sıcaklığının altında ilgilenilir. İyonik iletkenlik etkin olduğunda dielektrik özelliklerin ölçümü zorlaşır.



Şekil 3.1. Amorf polimerlerde özgül hacmin ($C_2 B_2 A$), ($C_1 B_1 A$) dengede olmayan ve ($C_0 B_0 A$)denge durumlarındaki değişimleri

Yeterince düşük sıcaklıklarda polimerler sert katı yapıdadır. Sıcaklık yükseldikçe her bir polimer zincirlerin serbestçe hareketini sağlayacak yeterli termal enerjiyi alınca viskoz bir sıvı halini alır. Polimer katı durumunda amorf olabilir. Yani örnek içinde zincirler rastgele bulunabilir. Amorf polimerlerin hacim değişmesi denge ve dengede olmayan durum için Şekil3.1’de verilmiştir. C-B bölgesinde polimer camdır [13]. Örnek ısıtılınca camsı geçiş sıcaklığı T_g ’den geçer ve T_g ’nin ötesinde yumuşak, kauçuğumsu hale gelir. Sıcaklık artmaya devam ettikçe kauçuğumsu halden sıvı hale geçer [11].

3.2.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Camsı geçiş maddenin birçok özelliğindeki değişimden anlaşılabilir. Bunlardan en önemlisi esneklik modülünün birkaç mertebe artmasıdır [12]. Camsı geçiş birinci derece faz geçişi değildir [14]. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı camsı haldeki polimer ısıtılarak ya da erimiş haldeki polimer soğutularak belirlenebilir. Amorf ve yarı kristalin polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Bu ısı geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim gibi bazı özellikleri değişir. Bu nedenle ısıtılmakta olan bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş sıcaklığı T_g belirlenebilir [11].

3.2.2. Camsı Geçiş Sıcaklığını Etkileyen Faktörler

Polimer zincirlerinin eğilip-bükülme hareketleri, polimer ana zincirlerini oluşturan bağlar etrafındaki dönme kolaylığıyla doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle ana zincirdeki bağların dönmesini etkileyen hertürlü özellik camsı geçiş sıcaklığını da etkiler. Bu özellikler

i) zincir esnekliği (veya zincir sertliği)

ii) moleküler yapı

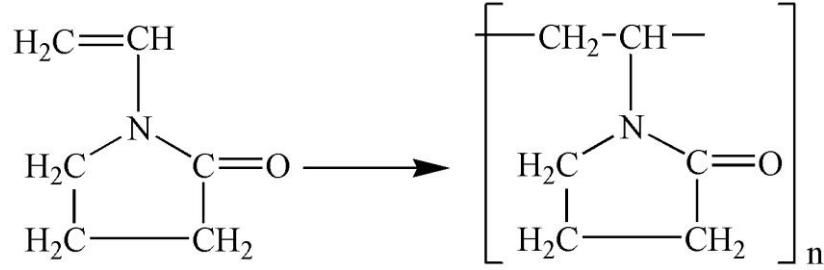
iii) mol kütlesi

iv) dallanma ve çapraz bağ

olarak sıralanabilir. Zincir esnekliği T_g 'yi düşürür. Mol kütlesinin artışı yükseltir. Dallanma olunca serbest hacim artacağından yoğunluk azalır bu yüzden T_g düşer doğrusal yapıda ise T_g yükselir. Zincir uzunluğunun artması moleküler hareketi azaltacağından T_g artar.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve diferansiyel ısı analiz(DTA) camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan aletsel yöntemlerdir [11].

4. POLYVINYLPYRROLIDONE (PVP)



Şekil 4.1.N-VP monomeri ve PVP polimeri

PVP, 2.Dünya Savaşı'nda Almanların kan plazmasını yenilemek için kullanmalarıyla gündeme gelmiş biyolojik-uyumlu bir polimerdir. Düşük toksitise, yüksek kompleks oluşturma ve iyi film oluşturma özelliklerine sahiptir. Bunun sonucu olarak endüstride geniş bir kullanım alanı vardır. PVP polimeri kozmetikte, ilaç endüstrisinde tablet ve kapsül yapımında, tekstil ve boya endüstrisinde kullanılır. Yapışkan, tuz arıtma membranı, koruyucu kaplama, fibercam kaplama, fotografik ve litografik kaplama, antiseptik malzeme, esnek kontakt lens üretimi, süspansiyon yapımı PVP'nin diğer kullanım alanlarından bazılarıdır. Bu polimer, birçok maddeyle kompleks oluşturabildiğinden ,çapraz bağlı polimerleri de içecek temizleme amaçlı kullanılmaktadır.

4.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

VP, saydam, renksiz bir sıvı monomerdir. Ticari monomerin açık sarı renkte de bulunduğu görülmektedir. Suyla ve organik çözeltilerle tüm oranlarda karışabilir. VP, monomerik bir maddedir. Çift bağı aktiftir. Bağ açılmasıyla serbest radikal polimerizasyonu verir. Hidrojen peroksit (amonyum hidroksit ile), hidroperoksitler, 1,1'-azobis(izobutyronitrile), persülfatlar, sodyumperoksit, sodyum polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılabilir. Camsı geçiş sıcaklığı 175°C'nin üstündedir. Ancak bu değer molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

Tablo 4.1. PVP'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül ağırlığı (g/mol)	111.14
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	175
Kaynama noktası (°C)	193 (5.8 kPa)
Donma noktası (°C)	13.5
Yoğunluk (g/ml)	1.04
Kırılma indisi	1.511
Çözünürlük	Suda ve organik çözücülerde

4.2. Bulk Polimerizasyonu

VP başlatıcı olmaksızın, saf haldeyken de gün ışığında ya da sıcaklık etkisiyle 140°C'nin üzerinde polimerleştirilebilir. Başlatıcı ile polimerleştirildiğinde polimerizasyon oranı reaksiyon sıcaklığıyla ve başlatıcı konsantrasyonun kareköküyle doğru orantılıdır. PVP hidroskopik bir polimerdir. PVP'de dipol-dipol etkileşimleri güçlüdür. Bu nedenle erimiş polimerin viskozitesi termoplastik yapıdaki işlemler için çok yüksektir. Polimerizasyon derecesine bağlı olarak çeşitli molekül ağırlıklarında PVP elde edilebilir. $H_2O_2-NH_4OH$ ile 2500-1.1 10^6 g/mol aralığında molekül ağırlığında elde edilebilir. H_2O_2 başlatıcı ile VP polimerizasyonunun ürünü olan PVP sarımsak renkte, non-uniform ve düşük molekül ağırlıklıdır. PVP'nin bulk ve sulu çözelti polimerizasyonu arasındaki en önemli fark suda daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmesidir[1,15-16].

Tablo 4.2. NVP'nin bulk polimerizasyonu

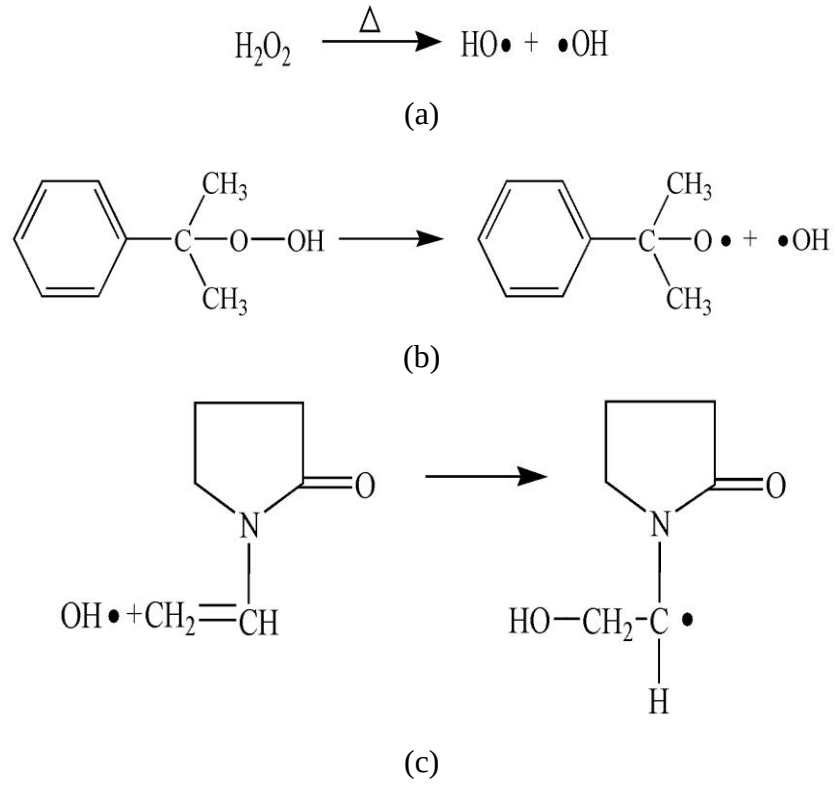
Başlatıcı	Sıcaklık (°C)	Polimerleşme(%)	Molekül ağırlığı (g/mol)
H_2O_2	110-190	90	Düşük
H_2O_2	100-210	90	30.000
AIBN	60	68	
Metal tuzları	0-100		

Oksijenin reaksiyon üzerindeki etkisi özellikle düşük polimerizasyon sıcaklıklarında önemlidir. Oksijen azotla yer değiştirdiği zaman induction periyodu kısalmış ve polimerizasyon hızı artar.

5. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

5.1. Örnekler

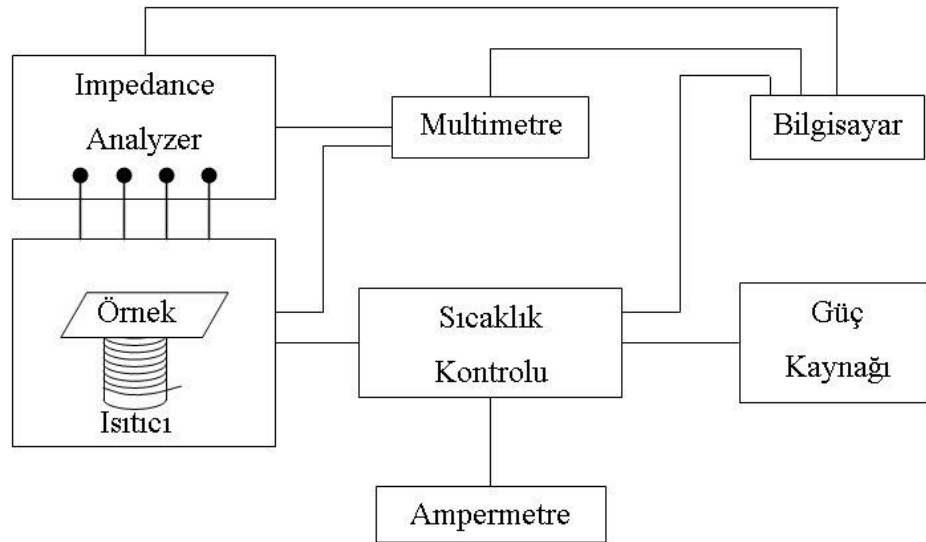
Çalışmamızda VP çözeltileri hazırlanırken iki farklı başlatıcı kullanılmıştır. Çözeltilerden biri 3 ml VP (Aldrich %99) ve 0.02 ml NH_4OH (Merck %32) 15 dakika azottan geçirilerek karıştırılması ve bu karışıma 0.42 ml H_2O_2 (Merck %35)'in başlatıcı olarak eklenmesi ile elde edilmiştir [6]. İkinci olarak $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ başlatıcısı kullanılmıştır. 2 ml VP 15 dakika azottan geçirildikten sonra 0.2 ml $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Sigma %80) eklenmesiyle diğer çözelti hazırlanmıştır.



Şekil5.1. a) H_2O_2 , b) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$, c)n-VP'nin açılması

5.2. Dielektrik Spektroskopi Yöntemi

Dielektrik terimini ilk olarak Faraday iki iletken paralel plaka arasındaki yalıtkan madde için kullanmıştır [18].

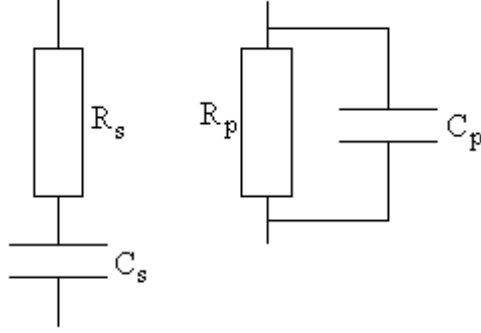


Şekil 5.2. Deney düzeneği

Kullandığımız dielektrik spektroskopi düzeneği “Impedance Analyzer” HP-4291, multimetre “Kiethley2000”, güç kaynağı, ampermetre, sıcaklık kontrol sistemi ve dielektrik sabitleri ölçüm ünitesinden kurulmuştur. Bu sistemde gerçel dielektrik sabit ϵ' , dielektrik kayıp ϵ'' ve iletkenlik σ zamanın ve frekansın fonksiyonu olarak değerlendirilebilmektedir. Hazırlanan VP çözeltileri örnek ölçüm ünitesindeki hücreye yerleştirilerek sabit sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklık, sıcaklık kontrolörü aracılığıyla devreden geçen akım şiddetinin sıcaklığın aynı kalmasını sağlayacak şekilde değişmesiyle sağlanmıştır. Impedance Analyzer' ın yaklaşık bir dakika içinde 30Hz-13MHz aralığında 48 frekans tarayarak bu frekanslardaki kapasitans ve iletkenlik değerlerini okuyup, bilgisayara aktarmasıyla datalar elde edilmektedir. Ölçülen kapasitans ve iletkenlik değerlerinden hesaplanan kompleks dielektrik sabiti ϵ^* 'ın gerçel ve sanal kısımları ϵ' ve ϵ'' ile a.c.iletkenliği σ zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Camsı faz geçişinde dielektrik parametrelerin değişimi incelenmiştir. $\epsilon''(\omega)$ spektrumlarının değişiminden camsı faz geçişinde meydana gelen durulma süreçleri ortaya çıkarılmıştır. Vogel-Fulcher-Tamann (VFT) Denklemi kullanılarak durulma zamanlarının reaksiyon kinetiği ile nasıl ilerlediği tespit edilmiştir. $\epsilon''(\omega)$ dataları Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) fonksiyonuna fit edilerek α üsleri hesap edilmiştir.

5.2.1.Dielektrik Özellikleri Ölçme Metodu

Empedans Analyzer cihazında paralel plakalar ya da dielektrik coaxial hücre içine konulmuş bir örnek ya seri bağlı direnç R_s ve kapasitans C_s ile ya da paralel bağlı direnç R_p ve kapasitans C_p ile ölçülür.



Şekil 5.3. Durulma ve iletkenlik için eşdeğer devre modelleri

A.C. ölçümlerinde bu devreler için empedans ve admitans

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = G_p(\omega) + i\omega C_p(\omega) = \frac{1}{R_s(\omega) + 1/i\omega C_s(\omega)} \quad (5.1)$$

Paralel iletkenlik $G_p(\omega) = R_p(\omega)^{-1}$ dir ve $G_p(\omega)$, C_p , $R_s(\omega)$ ve $C_s(\omega)$ frekansa ($f = \omega/2\pi$) bağımlıdır. Eşitlik (5.1) den

$$C_s(\omega) = C_p(\omega)[1 + D^2] \quad (5.2.a)$$

$$G_p(\omega) = \frac{1}{R_p(\omega)} = \frac{D^2}{R_s(1 + D^2)} \quad (5.2.b)$$

$$D(\omega) = \omega R_s(\omega) C_s(\omega) = [\omega R_p(\omega) C_p(\omega)]^{-1} \quad (5.2.c)$$

$D(\omega)$, sönüm faktörü olarak adlandırılır.

Bir dielektrik madde durulma davranışı göstermiyor ve iyon hareketinden dolayı DC iletkenlineğe sahipse R_p ve C_p değerleri frekanstan bağımsız olur. Ancak yukarıda bahsedildiği gibi bir seri bağlı $R_s(\omega)$ $C_s(\omega)$ eşdeğer devresi $R_s(\omega)$ $C_s(\omega)$ 'i (5.2) eşitliklerinde R_p ve C_p değerleri kullanılarak frekansa bağımlı olarak belirlemeyi sağlar [19].

Ölçülen kapasitans ve iletkenlik değerleri C ve σ aracılığıyla dielektrik sabit ve dielektrik kayıp

$$\epsilon' = \frac{d}{2\pi\epsilon_0 A} (C - C_0) \quad (5.3)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (5.4)$$

elde edilir. Burada d ölçüm yapılan hücrenin kalınlığı, A alanı, ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti, C_0 , boş hücrenin kapasitansıdır.

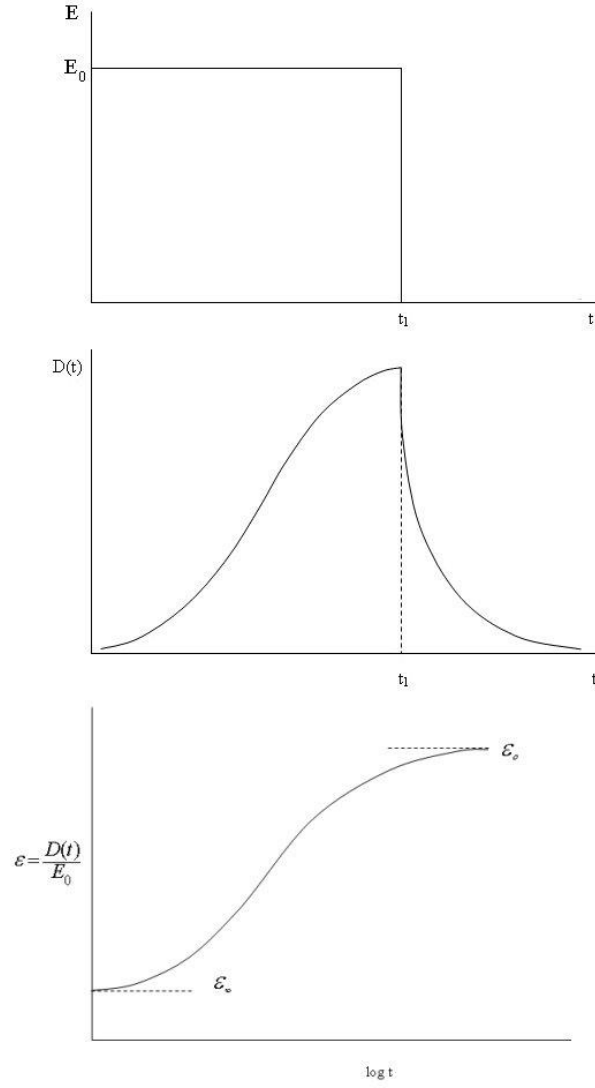
5.2.2. Dielektrik Durulma

Değişen bir etkiyle tedirgenmiş bir sistemin zamana bağlı olarak değişen durumdan denge durumuna gelmesine *durulma* denir. Uygulanan etkideki değişim süresiz ya da periyodik olabilir ve deneysel gözlemler bu zamanla değişimi gösterir. Bu etki bir elektrik alan olduğunda zamanla değişen gözlenebilir büyüklük dielektrik durulmaya katkı veren polarizasyondur. Tüm kutuplanmaların içinde en önemlisi yönlendirme (orientation)polarizasyonudur, çünkü yalıtkanın moleküllerinin iç apısal özelliklerine dayanır. Bu nedenle yönelim polarizasyonunun ürünü olan dielektrik durulma moleküler yapı ve molekül içi düzen hakkında bilgi verdiği için önemlidir.

Uygulanan elektrik alan etkisi altında, polar moleküller moleküler yapının sahip olduğu dielektrik polarizasyona uygun şekilde dengeye gelerek alan doğrultusuna dönerler. Moleküllerin yönelimi alanın varlığında dengeye gelmeye izin vermez. Bu durumdan da anlaşılacağı gibi dielektrik kutuplanma molekül büyüklüğü, ortamın akışkanlığı ve değişen alanın frekansı ile ters orantılıdır. Sonuç olarak, polarizasyon alanla faz farkı olan bir büyüklüktür [18].

5.2.2.1. Fenomenolojik Yaklaşım

Yalıtkan bir ortama sabit bir elektrik alan uygulandığında D ile ifade edilen elektrik deplasman vektörü zaman içinde belli bir değere kadar artar. Elektrik alan kaldırıldıktan sonra D zamanla sıfıra gider.



Şekil 5.4. Elektrik alanın basamaklı şekilde değişimi (a), deplasman vektörünün (a daki elektrik alan altında)değişimi(b), alınganlığın satürasyon eğrisi(c)

D 'yi sistemin lineer olduğu, süperpozisyon ilkesine uyan $\epsilon = D/E$ şeklinde sonsuz küçük parçalara ayırabiliriz. ϵ *dielektrik sabit* olarak tanımlanır. Dielektrik sabit zamana bağımlı bir özelliktir. $t=0$ için ϵ_∞ değerinden başlayıp t sonsuza giderken ϵ_0 değerine kadar artar. **D** ;

$$D(t) = [\epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\Phi(t)]E \quad (5.5)$$

ile ifade edilir. $\Phi(t)$, extremum degerleri

$$\Phi(t) = 1 - \phi(t) = 0 \quad t = 0 \quad (5.6)$$

$$\Phi(t) = 1 - \phi(t) = 1 \quad t = \infty \quad (5.7)$$

olan normalize dielektrik fonksiyonudur.

ϕ elektrik alan ortamdan çıkarıldığı zaman polarizasyonun normalize azalan fonksiyonudur. ϕ değeri $t = 0$ da 1 iken $t = \infty$ da sıfıra gider. $t=0$ da uygulanmaya başlayan ve $t = \theta$ dE sonsuz küçük değerine artan elektrik alanın herhangi bir t anında D'de neden olduğu artış

$$dD = \epsilon_{\infty} dE + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \Phi(t - \theta) dE \quad (5.8)$$

olacaktır.

Lineer sistemlerde, değişen $E(\theta)$ nin sebep olduğu t zamanındaki toplam deplasman dD lerin süperpozisyonudur.

$$D(t) = \epsilon_{\infty} E(t) + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t \frac{dE(\theta)}{d\theta} \Phi(t - \theta) d\theta \quad (5.9)$$

$u=t - \theta$ değişken dönüşümü yaparak kısmi integrasyonla

$$D(t) = \epsilon_{\infty} E(t) + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{d\Phi(u)}{du} E(t - u) du \quad (5.10)$$

elde edilir.

Değişen elektrik alanı

$$E = E_0 \exp(i\omega t) \quad (5.11)$$

alırsak 5.10 eşitliği

$$\epsilon^*(\omega) = D(t)/E(t) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \exp(-i\omega u) \left[-\frac{d\phi(u)}{du} \right] du \quad (5.12)$$

haline gelir.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (5.13)$$

Kompleks dielektrik alınganlıktır.

5.12 eşitliği yeniden düzenlenerek

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty (-d\phi/dt) \exp(-i\omega t) dt = L(-d\phi/dt) \quad (5.14)$$

halini alır.

İntegralin çözümü tüm durulma bölgesi üzerinden azalan fonksiyonu bilmeyi gerektirir. İdeal bir durulma bölgesinde, gözlenen büyüklük P'nin dengeye geri dönme oranı değeri P_{eq} dengeden uzaklığa bağlıdır. Bu durum $P - P_{eq} \sim \exp(-t/\tau)$ çözümü ile lineer birinci mertebe yaklaşımla tanımlanabilir. τ parametresi durulma zamanıdır. Durulma zamanı gözlenen büyüklüğün değerinin 1/e değerine indiği zamandır. Tek bir durulma zamanı içeren dielektrik durulma için $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ 'dir ve 5.14 eşitliği

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (5.15)$$

haline gelir. Kompleks dielektrik alınganlık ε^* bileşenleri ε' ve ε'' aşağıdaki şekilde verilir.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5.16)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5.17)$$

Düşük ve yüksek frekans limit değerlerinde

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 \quad (5.18)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \quad (5.19)$$

olur. Eşitlik 5.16 ve 5.17 den görüleceği gibi ε' frekansın sürekli azalan fonksiyonudur. ε'' ise hem düşük hem de yüksek frekans değerlerinde sıfıra yaklaşır. Ancak

$$\omega\tau = 1 \quad (5.20)$$

de maksimum değerinden geçer. Bu maksimum değeri maddenin üzerine uygulanan maddenin karakterizasyonuna uygun frekansa denk gelir. Çünkü madde bu frekansta elektromanyetik dalgayı soğurur. Basit sıvılar bu eşitliklere uyan davranışlar sergilerken polimerlerde dağılım geniş bir frekans bölgesinde olur. Bu da durulmanın her biri farklı τ_i durulma zamanına sahip birçok dielektrik mekanizma içerdiğinin göstergesidir. Buna göre azalan fonksiyonda

$$\phi(t) = \sum_i \exp(-t/\tau_i) \quad (5.21)$$

şeklinde olur. Bu durumda (5.14) eşitliği

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \sum_i \frac{w_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (5.22)$$

halini alır. Bu durumda 5.16 ve 5.17 eşitlikleri

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi'[\ln(\tau)] d[\ln(\tau)]}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.23)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi'[\ln(\tau)] \omega \tau d[\ln(\tau)]}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.24)$$

halini alır. Williams'ın ortaya koyduğu sonuç: $\phi(t)$ fonksiyonu lineer zamanla tek bir üstel azalan fonksiyon değildir. Eşitlik 5.22 teki gibi $\phi(t)$ 'nin fiti farklı üstel azalan fonksiyonların toplamı olarak ele alınmalıdır. Azalan fonksiyonu bilmek uzun zincirler içeren polar moleküllerin dielektrik davranışını yorumlayabilmek için gerekli en önemli şeydir. Eşitlik 5.14, normalize kompleks dielektrik sabitin $-\frac{d\phi(t)}{dt}$ nin Fourier dönüşümü olduğunu belirtir:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^{\infty} \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] \cos(\omega t) dt \quad (5.25)$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^{\infty} \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] \sin(\omega t) dt \quad (5.26)$$

Bu eşitliklerden Fourier Dönüşümü $\frac{d\phi(t)}{dt}$

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \cos(\omega t) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \sin(\omega t) d\omega \quad (5.27)$$

şeklinde elde edilir. Buradan açıkça görüldüğü gibi tüm durulma bölgesi üzerinden ε^* bileşenleri ε' ve ε'' dan herhangi birinin bilinmesi durumunda azalan fonksiyon $\phi(t)$ belirlenebilir. 5.27 eşitliğinin integre edilmesi ile azalan fonksiyon

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon'(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \sin(\omega t) d[\ln(\omega)] = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \cos(\omega t) d[\ln(\omega)] \quad (5.28)$$

şeklinde elde edilir. $t=0$ da azalan fonksiyon sabit olduğundan, durulma kuvveti

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} \quad (5.29)$$

doğrudan kayıp alınganlıkla ilişkilidir. Bu ilişki

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon''(\omega) d[\ln(\omega)] \quad (5.30)$$

şeklinde tanımlanır [18].

5.2.2.2. Azalan Fonksiyon

Polimer zincirleri için $\phi(t)$ azalan fonksiyonunun geliştirilmesi öncelikle korelasyon fonksiyonunun tanımlanmasını gerektirir. Fakat bu şimdiye kadar bulk polimerler gibi kompleks sistemler için reel olarak değerlendirilmemiştir. Sadece yalıtılmış polimer zincirleri için zamandan bağımsız korelasyon fonksiyonu reel olarak değerlendirilmiştir [18].

Tek bir durulma zamanı ile tanımlanan bir sistem olduğu durumda azalan fonksiyon $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ dir. Bu ifadeyi 5.14 eşitliğinde yazdığımızda ε^* için tek durulma eşitliği 5.15 elde edilir. $\varepsilon^*(\omega)$ büyüklüğü maddenin değişen elektrik alana verdiği cevabın ölçüsüdür. Polarize maddelerin durulma verilerini temsilen çeşitli fonksiyonlar kullanılır. Mevcut birçok azalan fonksiyonların içinden deneysel sonuçları fit edecek en önemli eşitlikler Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC),

Havriliak-Negami (HN) ve Williams-Watts (KWW) Eşitlikleri'dir. Bu eşitlikler sırasıyla

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \left\{ 1 + (i\omega\tau_0)^a \right\}^{-1} \quad (5.31)$$

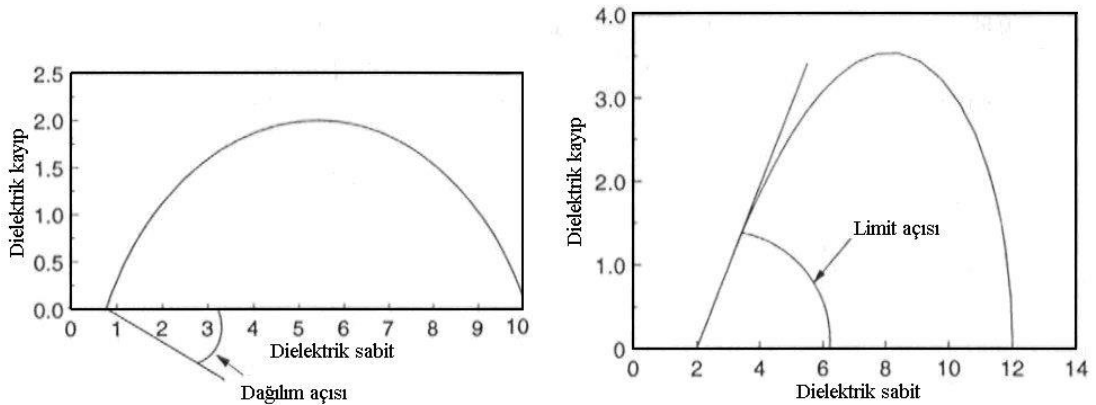
$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \left\{ 1 + i\omega\tau_0 \right\}^{-b} \quad (5.32)$$

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \left\{ 1 + (i\omega\tau_0)^a \right\}^{-b} \quad (5.33)$$

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega\tau_0 \left[\exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right) \right] \quad (5.34)$$

şeklindedir. a parametresi Şekil 5.5'te görülen dağılım açısıyla ilişkilidir. a = 1 olduğunda açı sıfırdır. b parametresi CC eğrisinin reel eksenle arasındaki limit açı ile ilişkilidir.

Havriliak-Negami Eşitliğinin a = 1 olduğunda CD Eşitliğini, b = 1 olduğunda ise CC Eşitliğini verdiği görülmektedir. Her üç eşitlikte durulma zamanı dağılımının terimleri olarak tanımlanabilir. Fiziksel olarak bir durulma zamanı dağılımı söz konusu olmayabilir. Ancak Bertelsen bu dağılımı matematiksel açıdan incelediğinde keyfi bir durulma zamanı dağılımının HN eşitliği ile temsil edilebileceğini bulmuştur. Bunun yanısıra mümkün tüm durulma zamanı dağılımlarının $0 \leq a, b \leq 1$ bölgesinde $0 < t_0$ durulma zamanlarıyla bulunduğunu, a'nın dağılımın genişliğini ve b'inde dağılımın eğriliğini belirlediğini ortaya koymuştur[18,20].



Şekil 5.5. Cole-Cole fonksiyonu ve Cole-Davidson fonksiyonu için CC eğrileri

DC ve KWW Eşitlikleri polimerin ortaya koyduğu asimetrik dielektrik durulmayı fit etmeye daha elverişli fonksiyonlardır. CC, DC ve KWW Fonksiyonlarının türevleri sırasıyla ;

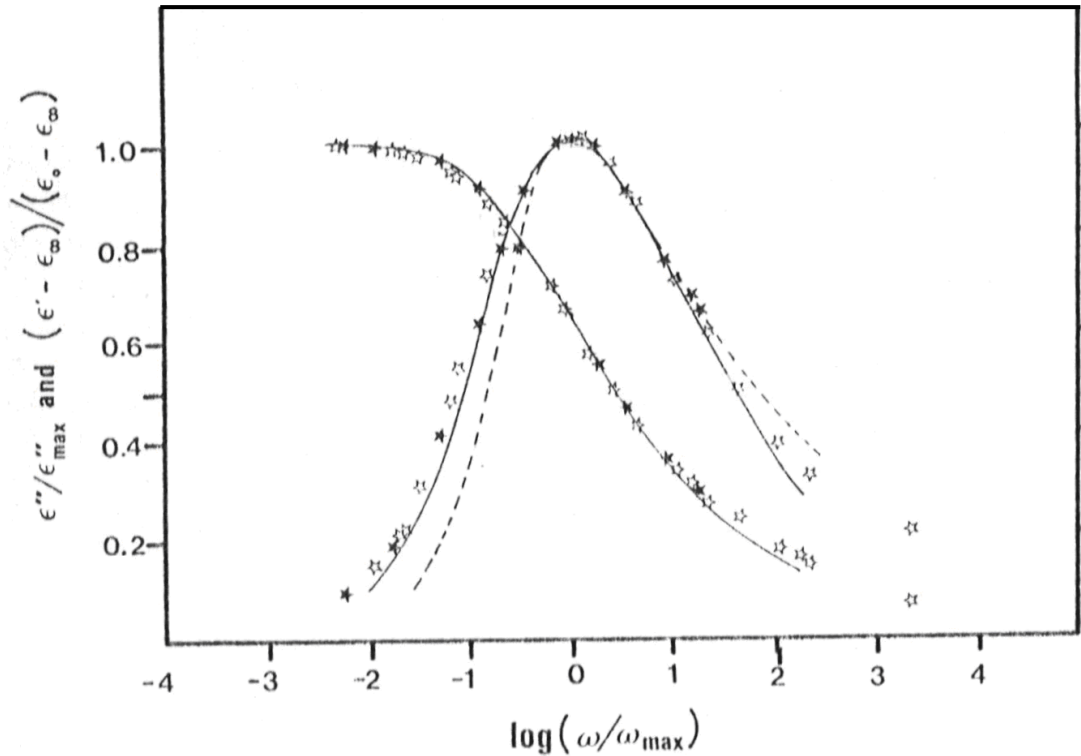
$$-\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{n}{\Gamma(1+n)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-(1+n)} \quad t/\tau \ll 1 \quad (5.35)$$

$$= \frac{n}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-(1-n)} \quad t/\tau \gg 1$$

$$-\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-(1-\sigma)} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.36)$$

$$-\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-(1-\beta)} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right]^\beta \quad 0 < \beta < 1 \quad (5.37)$$

dir. Bu üç fonksiyonu karşılaştırınca DC fonksiyonun α soğurmasının sol tarafının CC fonksiyonunununkinden daha hızlı düştüğü görülür. Bu fark üstel terimden gelir. KWW fonksiyonu ise düşük frekans bölgesinde CC ve DC fonksiyonlarından daha yavaş düşer. Bu da $0 < \beta < 1$ için $\exp(-t/\tau_0)^\beta$ nın $\exp(-t/\tau_0)$ 'dan daha az hızla düşmesinden kaynaklanır.



Şekil 5.6. Normalize gerçel ve sanal dielektrik sabitlerinin normalize frekansa göre değişimi

Deneysel sonuçların çoğu, durulma deneyinin doğasından bağımsız olarak, amorf polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının yakınlarında ve üzerinde, yerel segmental hareketinin korelasyon ya da durulma fonksiyonunun, en uygun KWW eşitliği ile tanımlandığını gösteriyor.

ε^* 'ın 5.14 eşitliğinden KWW fonksiyonu kullanılarak belirlenmesi $\beta=0.5$ değilse daha güçleşir. 5.14 eşitliği KWW fonksiyonu kullanıldıktan sonra

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\tau_0} \right)^{1/2} \int_0^\infty \left(\frac{\pi}{t} \right)^{-1/2} \exp \left\{ - \left[\left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2} + i\omega t \right] \right\} dt \quad (5.38)$$

halini alır. Bu ;

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = (\pi)^{1/2} \frac{1-i}{\sigma} w(z) \quad (5.39)$$

ifadesini veren standart bir formdur. Burada

$$\sigma = (8\omega\tau_0)^{1/2} \quad (5.40)$$

$$z = (1 + i) / \sigma \quad (5.41)$$

$$w(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-iz) \quad (5.42)$$

dir. Bu yolla $\varepsilon^*(\omega)$, $\beta=0.5$ için oluşturulabilir. δ_0 sıfıra yakın seçilerek

$$\delta = \tau_0^{-\beta} \quad (5.43)$$

$$s = \delta_0 + i\omega \quad (5.44)$$

olmak üzere 5.14 eşitliği

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \beta \delta \int [\exp(-st) \exp(-\delta t^\beta)]^{\beta-1} dt \quad (5.45)$$

halini alır. Bu eşitliği çözmek için bir yaklaşım $(-\delta t^\beta)$ ifadesini

$$\exp(-\delta^\beta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} \delta^{n-1} t^{(n-1)\beta}}{(n-1)!} \quad (5.46)$$

şeklinde bir seri gibi alarak yapılan bir yaklaşımla bu eşitliğin çözümü

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\delta^n}{n!} n\beta \int_0^\infty \exp(-st) t^{n\beta-1} dt = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\delta^n}{n!} n\beta \frac{\Gamma(n\beta)}{s^{n\beta}} \\ &\approx \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{(\omega\tau_0)^{n\beta}} \frac{\Gamma(n\beta+1)}{\Gamma(n+1)} [\cos(n\beta\pi/2) - i \sin(n\beta\pi/2)] \end{aligned} \quad (5.47)$$

olur. burada $\delta_0 = 0$ alınmış ve $i = e^{i\pi/2}$ ifadesi s içinde kullanılmıştır. Bu nedenle 5.14 eşitliğinin ilk üyesi verilen $\omega\tau_0$ ve β değerleri için elde edilebilir [18].

5.3. Vogel – Fulcher – Tammann Eşitliği

Dielektrik ölçümler sabit sıcaklıkta frekansa bağımlı gerçekleştirilebildiği gibi sabit frekansta sıcaklığa bağımlı olarakta gerçekleştirilebilir. Camı geçiş altındaki durulmalarda birinci durumda $\ln(w_{\max})$ ın T ye göre, ikinci durumda $\ln(w)$ 'nın $T_{\max}$ 'a göre grafiği düz bir eğri verir. Soğurulmanın maksimumu ile ilişkili olan durulma zamanı $\tau = 1/\omega_{\max}$ Arrhenius davranışına uyar:

$$\tau \approx (\Delta H / RT) \quad (5.48)$$

ΔH , sürecin aktivasyon enerjisidir.

Bunun aksine cam-kauçuk durulması ile ilişkili olan durulma zamanı serbest hacme dayanır. Bunun sonucunda j . durulma sürecine tekabül eden zaman τ_j , serbest hacim kesri ν_f 'e Doolittle Eşitliği ile bağlıdır:

$$\tau_j = \tau_0 \exp(B/\nu_f) \quad (5.49)$$

B parametresi Cohen-Turnbull ifadesiyle verilir:

$$B = \xi \nu^* / \nu_m \quad (5.50)$$

ν^* durulma sürecinde yer almak için gerekli minimum hacim, ν_m durulmuş polimer segmentinin ortalama hacmidir. ξ 0.5-1 aralığında bir sabittir. B nin durulmuş değişkenlere bağlı olduğu açıktır.

ν_f in sıcaklığın lineer fonksiyonu olduğu varsayımıyla;

$$\nu_f = \alpha(T - T_\infty) \quad (5.51)$$

(5.49) eşitliği

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{B}{\alpha(T - T_\infty)} \right] \quad (5.52)$$

VFT eşitliğine dönüşür. Burada α genleşme katsayısı, T_∞ serbest hacmin sıfır olduğu sıcaklıktır (camsı durum değilse) [18].

5.4. Reaksiyon Kinetiği

5.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Küçük bir polimer örneği bir referans madde ile birlikte ısıtılır. DTA yönteminde örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır. Erime gibi bir ısı geçiş noktasına geldiğinde polimer örneği ısı absorblamaya başlar. Tüm örnek eriyinceye kadarda ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek polimer ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir [11].

5.4.2.DSC Yöntemi

Bu aşamada eşzamanlı olarak DRS ve DSC yöntemleri ile polimerizasyon gözlenerek reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon kinetiği Perkin-Elmer DSC-6 cihazı ile ölçülmüştür. Dielektrik parametrelerin ve iletkenliğin zamana bağlı fonksiyonları reaksiyon kinetiği ile karşılaştırılmıştır. Öncelikle camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sabit sıcaklıkta polimerizasyon gerçekleştirildikten sonra

oda sıcaklığına dönen madde camsı geçiş sıcaklığının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılmıştır.

Reaksiyon sonlandıktan sonra gerçekleştirilen bu ısıtma işlemi ile reaksiyona girmemiş monomerler reaksiyona sokularak polimerizasyonun kalan ısısı Q_r belirlenir. Bağlanmanın kalan ısısı, bağlanan örnek camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılarak belirlenir. Bu tür bağlanmada çıkan ısı reaksiyona giren monomer sayısıyla doğru orantılıdır.

Reaksiyon ilerlemesi $\alpha(t)$

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left[\frac{1 - \alpha_0}{Q_i + Q_r} \right] Q(t) \quad (5.53)$$

$Q(t)$, t zamanda reaksiyonun verdiği ısıdır.

$$Q(t) = \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt \quad (5.54)$$

Q_i , $T=T_R$ izotermal polimerizasyon sürecinde çıkan toplam ısı, α_0 ise bağlanmanın başındaki reaksiyon ilerlemesidir. Reaksiyon başlangıcındaki bağlanma çok az olduğundan α_0 ihmal edilerek reaksiyon ilerlemesi ve reaksiyon ilerlemesinin zamana göre türevi

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_i + Q_r} \quad (5.55)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left[\frac{1}{Q_i + Q_r} \right] \frac{dQ}{dt} \quad (5.56)$$

Camsı yapıdaki sistemler camsı geçiş bölgesinde, moleküllerin ötelenme ve yeniden düzenlenme hareketlerinden dolayı farklı durulma özelliği gösterirler. Dielektrik ölçümler, verilen reaksiyon sürecinde moleküler zincir dinamiği hakkında, dolayısıyla polimer moleküllerinin moleküler hareketliliğinin gelişimi hakkında bilgi verir. Ancak reaksiyon ilerlemesi α hakkında doğrudan bilgi vermez [21].

6. PVP POLİMERİZASYON SÜRECİNDE DİELEKTRİK ÖZELLİKLER

6.1. Gerçel Dielektrik Sabitinin Kinetiği

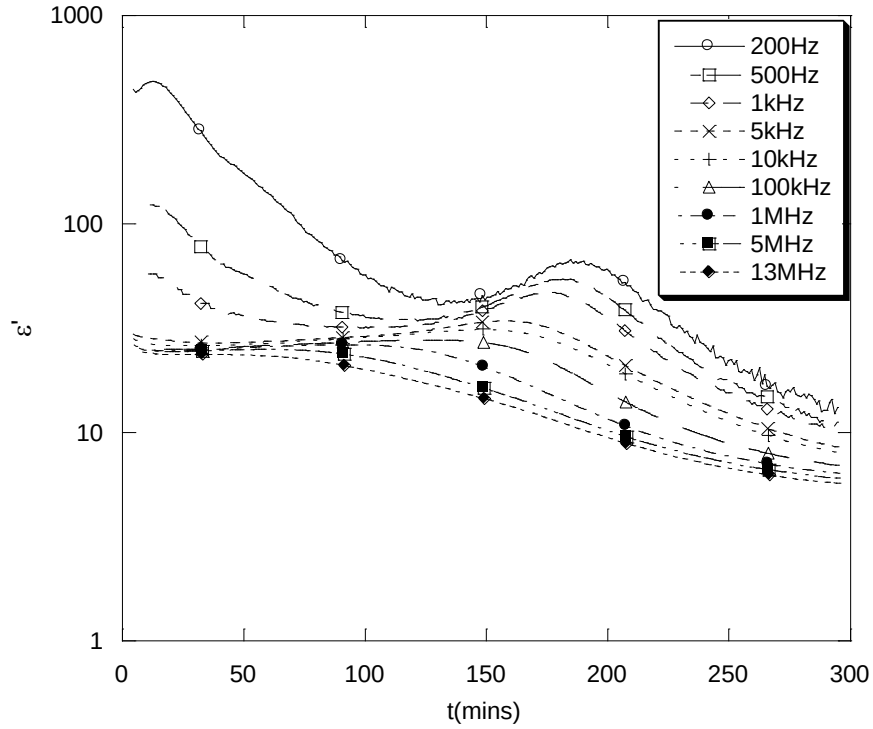
Araştırma yöntemi bölümünde anlattığımız gibi polimerizasyon doğrudan dielektrik ölçüm hücresinde sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Çözeltide sabit sıcaklıkta H_2O_2 ler parçalanarak 2 tane $OH^\bullet$ iyonu oluşturmaktadır. n-VP monomerinin ısı etkisi ile çift bağları açılarak monomerler birbirlerine bağlanmaktadır. Başlatıcının, pH dengeleyicinin ve monomerin açılması ile reaksiyon ortamında negatif ve pozitif iyonlar oluşmaktadır. n-VP monomerinin bir ucu açıldığında kütlesi, reaksiyondaki diğer iyonlardan daha ağır olan iyonlar oluşur. Kütleleri farklı olduğundan dolayı bu iyonların mobiliteleride farklıdır. Reaksiyon başında hafif iyonların mobiliteleri daha yüksek ağır iyonların mobilitelerinin ise daha düşüktür.

Kompleks dielektrik sabitinin ($\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$), düşük frekanslar bölgesinde Gerçel kısım için reaksiyon ortamında oluşan hafif iyonlar doğru akım oluşturduğundan dolayı yüksek değerler beklenmektedir. Şekil 6.1. de H_2O_2 başlatıcılı PVP homopolimerizasyon sürecinde dielektrik sabitin spektral değişimi reaksiyon zamanına bağlı olarak gösterilmiştir. Reaksiyonun başlangıcında düşük frekans aralığında (200Hz-1kHz) DC'den kaynaklanan bir maksimum gözlenmektedir. Bu maksimum başlangıçta reaksiyon ortamında bağların açılma sürecinden dolayı yük taşıyıcı miktarının arttığını göstermektedir. Frekans yükselince bu etkinin ortadan kalktığını gözlüyoruz. 5kHz üstünde olan frekans bölgesinde dielektrik sabitin hafifçe değişimini gözlüyoruz. Bu gözlem yüksek frekanslarda dielektrik sabite hafif iyonların artık katkı vermediğini ve dielektrik sabitin çözeltideki ağır komplekslerle ilişkili olduğunu göstermektedir. Reaksiyon ilerledikçe bağlanma gerçekleşiyor iyon sayısı azalıyor ve molekül zinciri uzuyor. Zincir uzamasından dolayı ortamın vizkozitesi artıyor. Vizkozite artınca mobilite azalıyor. Vizkozitenin artması ve mobilitenin azalması düşük frekanslı dielektrik sabitin azalmasına sebep oluyor. Vizkozite arttıkça yük taşıyıcılar difüzyon kontrollü sürece geçmektedir. Makromoleküller döngü sürecine ve dolaşımlık sürecine

uğruyorlar. Oluşan boşluklar; monomerler ve küçük boyuttaki polimer zincirleri için kafes etkisine neden oluyor. Bu olay polimer zincirinin dipol momentinin ve segmental hareketinin değişmesine neden olmaktadır. Polimerizasyon sırasında bir yandan da sonlanma olayı devam etmektedir. Sonlanma, birleşerek ya da ayrı-ayrı sonlanma şeklinde olabildiği gibi aktif bir polimer zincirin kafes içinde kalarak birleşecek bir aktif uç bulamamasıyla da gerçekleşmeyebilir. Bu sallanan uçlar (dangling) yüksek frekanslı dielektrik sabitte kendilerini gösterirler. Bu olaylar dipol momentinin yükselmesine neden olduğundan dielektrik sabitine artan yönde katkı verir. Bahsettiğimiz olaylar yerel olarak homojen olamayan bölgelere yol açar. Mezoskopik seviyede oluşan kümeler rastgele şekilde örnek hacminde oluşurlar. Araştırmamızda polimerizasyon, PVP polimerinin camsı faz geçiş sıcaklığı $T_g = 176^\circ\text{C}$ nin altında gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle yerel olarak dönüşüm oranı yüksek olan bölgelerde oluşan kümeler camsı haldedir. Bu kümelerde kafes etkisinden dolayı reaksiyon %100 gerçekleşmiyor. Reaksiyon ilerledikçe camsı kümelerin boyutları da büyüyor [46-47]. Uzayan zincir boyunca oluşan camsı kümeler yüke sahiptir ve kütle merkezi etrafında salınım yaparlar. Kümeler yüke sahip olduğundan dolayı yüklü kümelerin salınımı optiksel modları meydana getirir. Enine optiksel mod dielektrik sabite katkı vermektedir. Kümeler birbirlerine bağlı olduklarından dolayı onların hareketleri de ortaklaşa şekilde gerçekleşecektir. Bu durumda camsı oluşum sırasında kollektif uyarımların var olduğu söylenebilir. Küme içinde polimer zincirinin segmental hareketi uyumludur. Kümenin büyümesi camsı oluşumda uyumluluk yarıçapının (correlation length) artması demektir. Bu bir çok teorik çalışmada gösterilmiştir [22-28].

Küme yarıçapının büyümesi diğer bir deyişle kümenin büyümesi kümenin salınım frekansını azaltacak. Enine optiksel frekansın azalması LST (Lidden-Saks-Teller) bağıntısına (eşitlik 6.1) göre statik dielektrik sabitin artması demektir. Bundan dolayı bizim deneylerimizde düşük frekanslı dielektrik sabitin maksimuma gitmesi gözlenmektedir.

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (6.1)$$

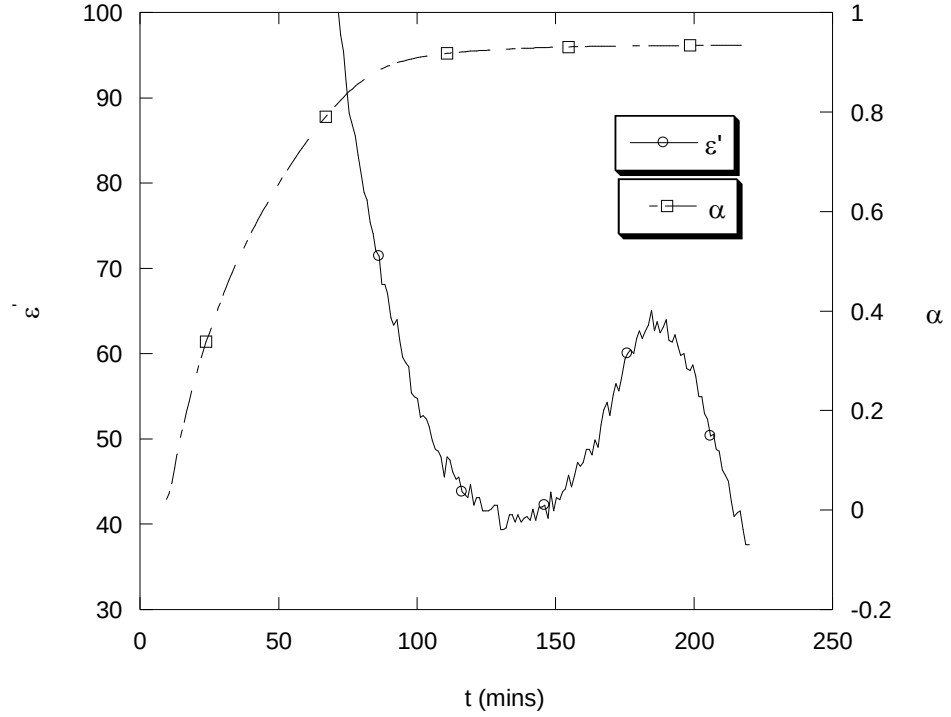


Şekil 6.1. Gerçel dielektrik sabitin reaksiyon zamanına göre değişimi

Düşük frekanslı dielektrik sabitin maksimumdan geçtiği zaman camısı kümelerin korelasyon uzunluğu maksimum değere ulaşır. İncelenen örneğin boyutları sınırlıdır. Sonlu boyut etkisi bütün deneylerde vardır. Korelasyon uzunluğunun maksimumu, sonsuz camısı kümenin oluştuğunun göstergesidir. Reaksiyon zamanı ilerledikçe dielektrik sabit değeri azalmaktadır. Reaksiyonun bu kısmında ortamdaki tam bağlanmamış kümeler yönelim katkısını vermektedir. Bağlanma süreci zaman içinde tamamlandığında dielektrik sabitin saturasyona gittiği gözlenmektedir.

Camsı faz oluşumunun enteresan özelliklerinden birisi durulma kaymasının (relaxation shifting) meydana gelmesidir. Yani frekans yükselince dielektrik sabit, reaksiyon zamanının daha erken değerlerinde maksimumdan geçmektedir. Aynı zamanda frekans yükseldikçe dielektrik sabitin maksimum değerinin azaldığını görmekteyiz. Dielektrik sabitin maksimumunun azalmasının sebebi daha küçük boyutlu kümelerin dielektrik cevaba katkı vermesinden kaynaklanmaktadır.

Yukarıda anlatılan sürecin kanıtı Şekil 6.2.'de gösterilmiştir. Burada dielektrik sabit aynı çözeltilerden aynı zamanda ölçülen DSC deneyinden elde ettiğimiz reaksiyon kinetiği ile kıyaslanmıştır. Reaksiyonun başlangıç kısmında dielektrik sabite yüksek mobiliteden kaynaklanan katkı görülmektedir. Dönüşüm oranı

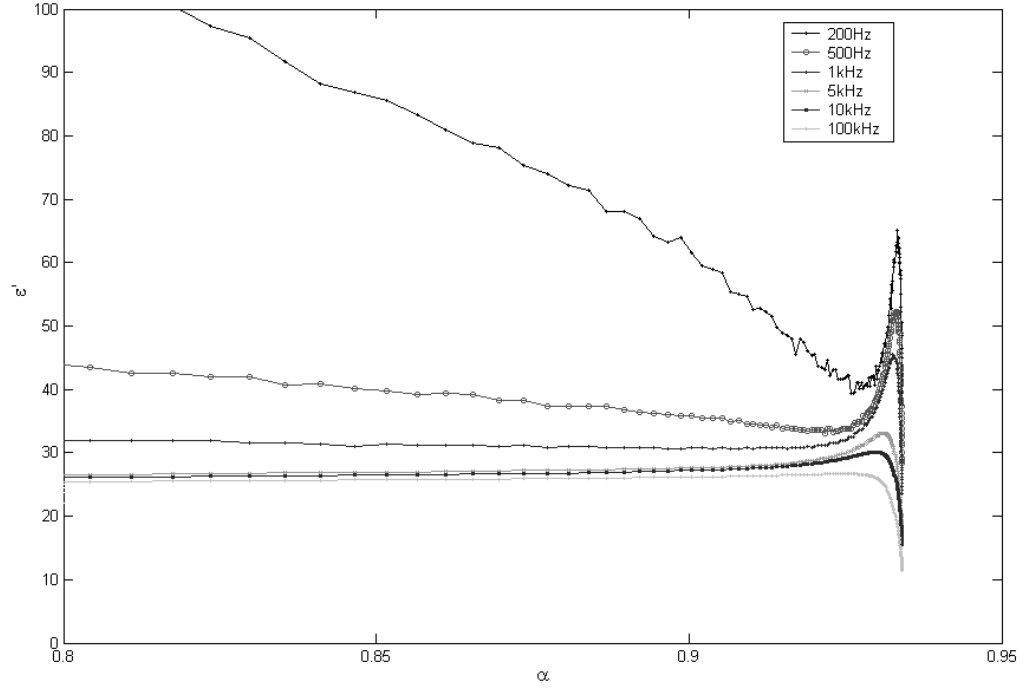


Şekil 6.2. Reaksiyon kinetiğinin ve düşük frekanslı (200Hz) dielektrik sabitin zamanla değişimi

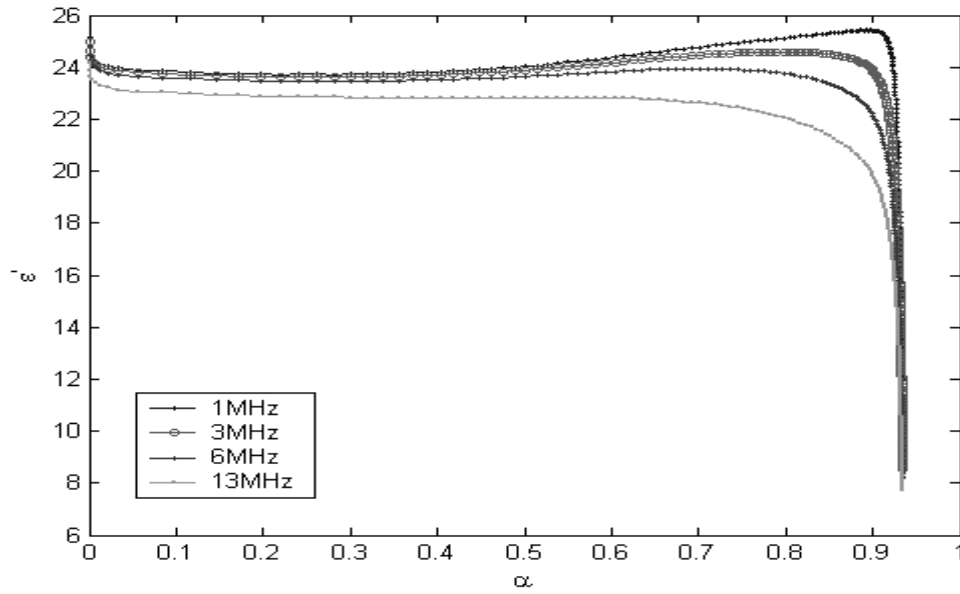
camsı faza has olan değere ulaştığında dielektrik sabitin maksimumdan geçtiğini görüyoruz.

Camsı faz geçişi difüzif faz geçişleri cinsinden bir geçiştir. Yani geniş bir sıcaklık aralığında ya da bizim kimyasal reaksiyon örneğinde geniş bir zaman aralığında aynı maddenin farklı halleri birarada bulunmaktadır. Camsı kümelerin mezoskopik boyutta reaksiyonun erken safhalarında meydana gelmesi ve maddenin sıvı hali ile bir arada bulunması difüzif faz geçişinin temel bir özelliğidir. Şekil 6.1 de reaksiyon zamanı ile dielektrik sabitin geniş maksimumları gözlenmektedir. Halbuki dönüşüm oranına göre camsı faz sadece 0.90-0.93 aralığında bulunmaktadır. Ortaya bir soru çıkıyor: Polimerizasyon sürecinde camsı faz geçişinin zamanla ve dönüşüm oranıyla ifadesi aynı şekilde midir? Şekil 6.2'den de görüldüğü gibi dönüşüm oranı zamanın lineer fonksiyonu değildir. Bu nedenle dönüşüm oranını polimerizasyon parametresi olarak aldığımızda Şekil 6.3a-b'de dielektrik spektrumlar dönüşüm oranına göre gösterilmiştir. Bu şekillerde camsı faz geçişinde dielektrik sabit keskin bir maksimum olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek frekanslı dielektrik sabitler, dönüşüm oranının daha düşük değerlerinde geniş maksimumlar vermektedir. Buda yüksek frekanslı dielektrik sabite küçük kümelerin katkı verdiğini göstermektedir. Farklı

küme boyutları farklı frekanslarda farklı zaman ve dönüşüm oranı değerlerinde ortaya çıktığından dolayı polimerizasyon sırasında camsı küme boyutunun hangi kanuna uygun olarak büyüdüğünü ortaya konulabilir.



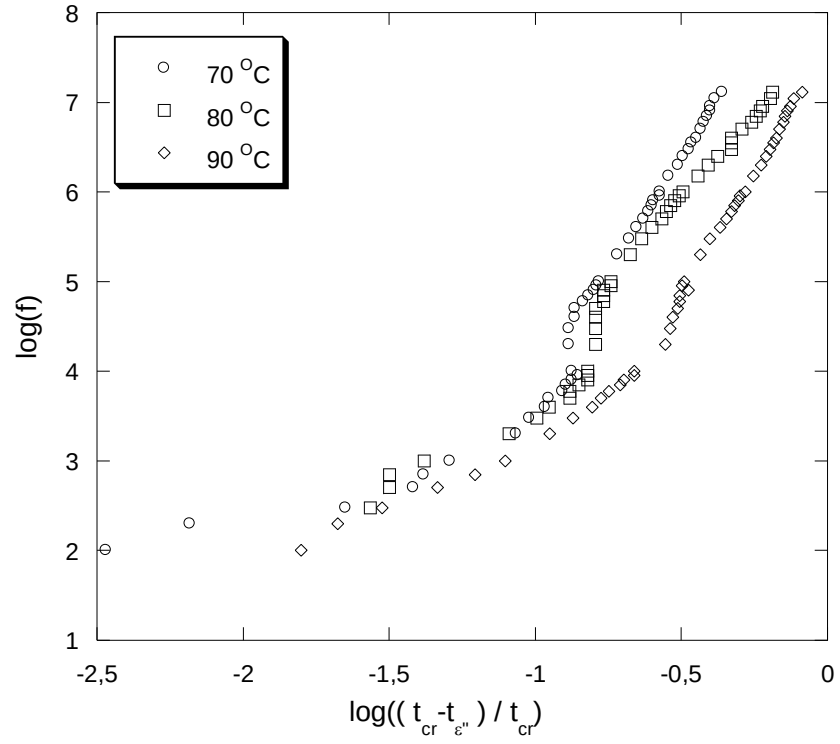
(a)



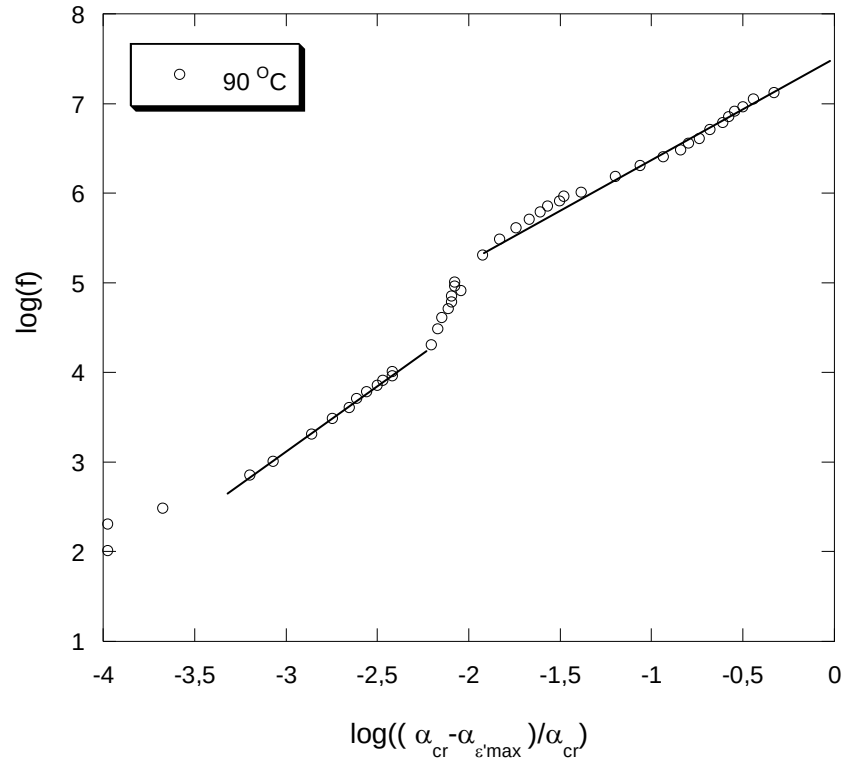
(b)

Şekil 6.3. (a) düşük (b) yüksek frekansta gerçel dielektrik sabitinin dönüşüm oranıyla değişimi

Şekil 6.4a'da her bir frekansın, bu frekanslardaki dielektrik sabitin maksimumuna karşılık gelen zamana göre grafiği verilmiştir.



Şekil 6.4.a. Frekansın maksimumuna karşılık gelen zamanla log-log grafiği



Şekil 6.4.b. Frekansın ϵ' in maksimumlarına karşılık gelen normalize dönüşüm oranı ile log-log grafiği

Şekil6.4a da farklı sıcaklıklarda edindiğimiz eğriler dipol kümelerin farklı sıcaklıklarda benzer şekilde büyüdüğünü görüyoruz. Aynı zamanda bu şekilden iki farklı üs çıkmıştır. Bu da dipol kümelerinin iki farklı hareket türünü göstermektedir. Reaksiyonun erken zamanlarında dipol kümelerin enine hareketini karakterize eden , reaksiyonun ilerlemiş zamanlarında dipol kümelerin yönelim hareketini ifade eden üstü belirleyebiliriz. Tablo 6.1den elde edilen üstler gösterilmiştir. Burada μ_2 dipol kümelerin (küçük kümeler) enine hareketi ile, μ_1 ise dipol kümelerin (ağır kümelerin) yönelim hareketi ile bağlı olan üstür. Reaksiyonun bu basamaklarında dipol kümelerin yönelimli hareketi literatürde 'slow region' olarak tanımlanan kümelerin hareketidir [29-30]. Salol, gliserol, ortho-phenyl cam oluşturan (glass forming) sıvılarda sıcaklık camsı faz geçişine doğru indiğinde korelasyon uzunluğunun büyümesi ve kritik noktada ıraksadığını [26-28,31-33] araştırmalarda gösterilmiştir. Camsı faz geçişinin altında gerçekleşen polimerizasyonda kimyasal dönüşüm yukarıda bahsettiğimiz soğuma sürecine eşdeğerdir.

$$\frac{T - T_c}{T_c} \sim \frac{\alpha - \alpha_c}{\alpha_c} \quad (6.2)$$

Kritik dönüşüm oranına yaklaştığımızda cam oluşturan sıvıların camsı geçişin kritik sıcaklığına eşdeğerdir. Colby'nin geliştirdiği teoriye göre [34] korelasyon uzunluğu

$$\xi \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu} \quad (6.3)$$

ifade edilir. Dönüşüm oranı ile kıyasladığımızda korelasyon uzunluğunun büyümesi

$$\xi \sim \left(\frac{\alpha_c - \alpha}{\alpha_c} \right)^{\mu} \quad (6.4)$$

şeklindedir. Ortalama camsı küme büyüklüğü kritik noktada

$$\bar{S} \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma} \quad (6.5)$$

şeklinde tanımlanır ve Stauffer ve Aharony [35] ortalama küme büyüklüğünün korelasyon uzunluğu ile bağıntısını

$$\bar{S} \sim \xi^2 \quad (6.6)$$

şeklinde ortaya koymuşlardır. Ortalama küme büyüklüğünü dönüşüm oranı ile kıyasladığımızda

$$\bar{S} \sim \xi^2 \sim \left(\frac{\alpha_c - \alpha}{\alpha_c} \right)^\eta \quad (6.7)$$

olduğu görülür. Buradan korelasyon uzunluğu ve ortalama küme büyüklüğü üstlerinin bağıntısı

$$\eta = 2\mu \quad (6.8)$$

şeklinde elde edilir. Tabloya dikkat ettiğimizde bu hareketi ifade eden üstler $\mu_1(t)$ H_2O_2 başlatıcısı için yaklaşık olarak 1.25-2.00, $C_9H_{12}O_2$ için 0.9-1.40 arasındadır. R.H.Colby' nin ölçeklenme teorisine göre $\mu=3/2$ dir. 90 °C de yaptığımız ölçümlerde H_2O_2 ve $C_9H_{12}O_2$ için elde edilen $\mu_1(t)$ değerleri bu değere yakındır.

Tablo 6.1. İki farklı başlatıcıyla ve çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerizasyonlarda korelasyon uzunluğunun büyümesini ifade eden üsler

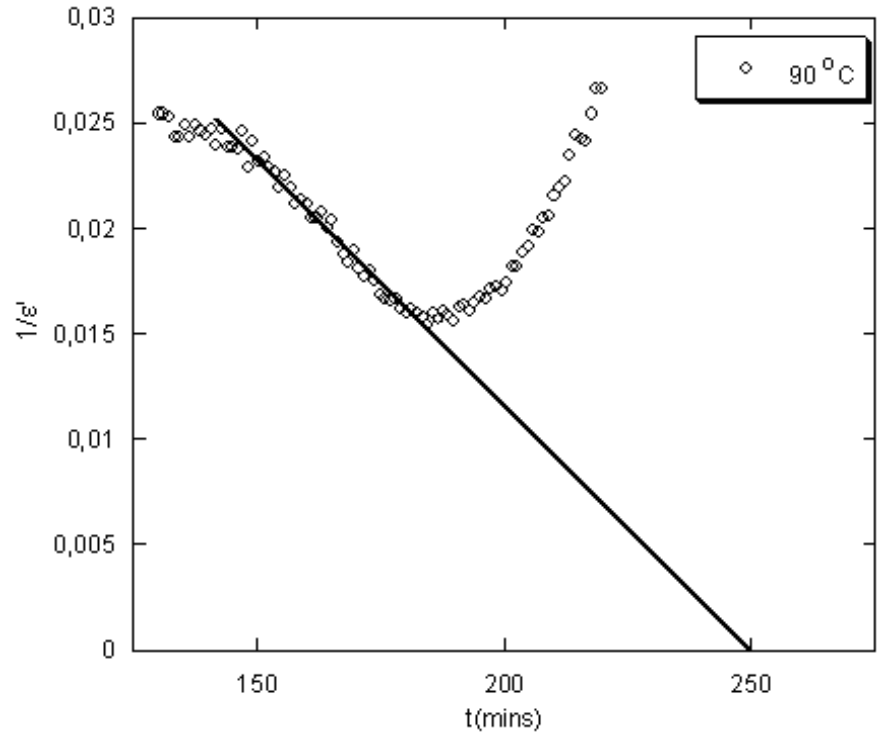
Sıcaklık (°C)	Başlatıcı	$\mu_1(t)$	$\mu_2(t)$	$\mu_1(\alpha)$	$\mu_2(\alpha)$
70	H_2O_2	1.25	4.985	-	-
80	H_2O_2	2.04	4.01	-	-
90	H_2O_2	1.69	5.655	1.17	1.06
90	$C_9H_{12}O_2$	1.41	3.006	-	-
100	$C_9H_{12}O_2$	0.91	3.283	1.18	2.02
110	$C_9H_{12}O_2$	1.04	3.983	0.42	1.81

Şekil 6.4b'de her bir frekansın, dielektrik sabitin maksimumunu veren zamana karşılık gelen dönüşüm oranına göre grafiği verilmiştir. Bu grafikte iki farklı kısım açık şekilde gözükmemektedir. Dönüşüm oranının daha düşük değerlerinde boyutları daha küçük olan dipol kümelerinin enine salınım hareketi ile bağlı olan frekans değişimi ortaya çıkmaktadır. Dönüşüm oranının daha yüksek değerlerinde dipol kümelerinin yönelimli hareketinden kaynaklanan frekans azalmasını gözlemlemekteyiz. Camsı faz geçişinin kritik noktasında sonsuz camsı kümenin dinamiğinin tümüyle kaybolduğu bilinmektedir. Şekil 6.4b de elde ettiğimiz sonuçlardan dönüşüm

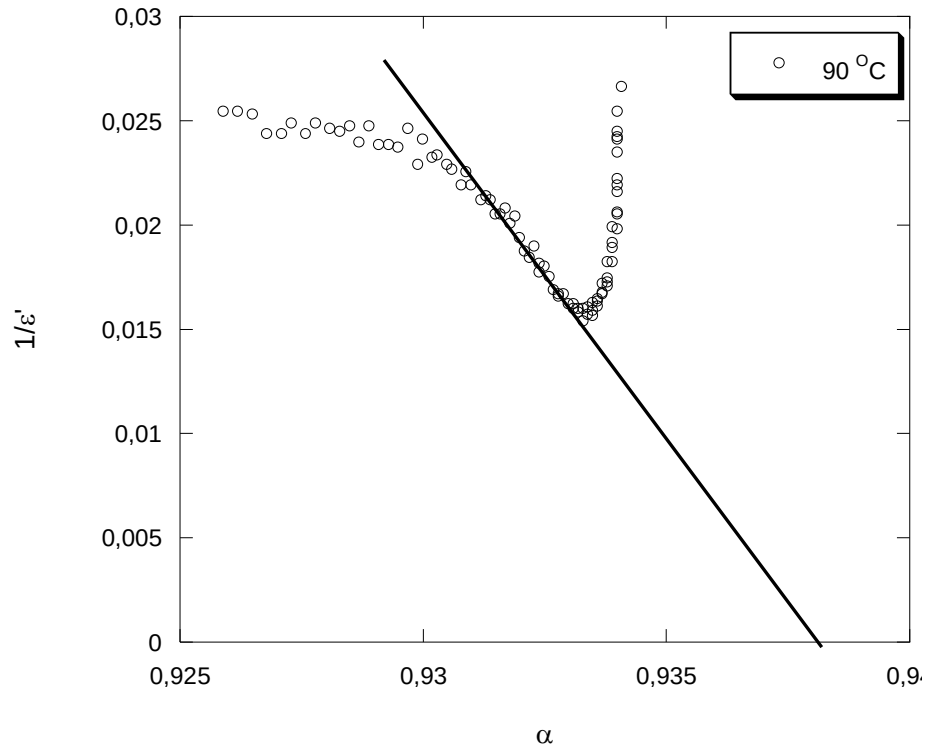
oranının yüksek değerlerinde frekansın yumuşaması dipol momente sahip “slow region”ların yönelim hareketinin dinamiğinin kaybolmasının göstergesidir. Tablo6.1.’de 90⁰C’de yapılan H₂O₂ başlatıcılı deney için dipol kümelerin farklı hareketlerini ifade eden üstlerin birbirlerine yakın olduğunu görüyoruz. Bunun iki nedeni olabilir. Birincisi dielektrik sabitin maksimumlarının dönüşüm oranının yeterince dar bir bölgesinde ortaya çıkmasıdır. İkincisi ise H₂O₂’li reaksiyonda polimer zincirinin daha kolay uzadığından [17] camsı durum uzun makromoleküllerden oluşmasıdır.

C₉H₁₂O₂ başlatıcı olarak kullanıldığında dönüşüm oranının yüksek ve düşük değerlerinde bu üstler en az iki kat oranında farklıdır.

Cam oluşturan sıvılar için literatürde [36] geniş olarak tartışılan konulardan birisi camsı faz geçişinde dinamik heterojenlik SDH (spatially heterogeneous dynamics(or dynamical heterogeneity)dir. Bu konu, sistem cam haline giderken, spektral dağılıma sahip küme büyüklüğünün nasıl ilerlediğini ortaya koyar. Şekil 6.4a-b de ortalama küme büyüklüğünün reaksiyon ilerledikçe değişmesi gösterilmiştir. Benzer davranış model sıvılar için ve parçacıkların deplasmanları arasındaki korelasyonu zamanın fonksiyonu olarak ölçen deplasman-deplasman korelasyon fonksiyonu $\chi_U(t)$ ile ilişkili olan genelleştirilmiş alınganlık için kaydedilmiştir. Çalışmalarında SHDın α -durulmasında bahsedilebileceğinin gözlemlendiği söylenmektedir [23-25]. Bunu bir sonraki bölümde daha ayrıntılı açıklayacağız.



(a)



(b)

Şekil 6.5. Düşük frekanslı (200 Hz) ters dielektrik sabitin (a) zamanla (b) dönüşüm oranıyla değişimi

Dixon 'un araştırmasında [32] cam oluşturan sıvılar için, salol ve gliserol dielektrik sabitinin sıcaklık azaldığında camsı faz geçişinde maksimumdan geçtiği gözlenmiştir. Düşük frekanslı dielektrik sabitinin cam oluşturan sıvılar için Curie-Weis kanunu (6.9) ile ifade edildiği manyetik ve ferroelektrik faz geçişlerinde gözlenmektedir [45]. Curie-Weis bağıntısı genelde, manyetik ve dipol momentine sahip olan sistemlerde geçerlidir.

$$\varepsilon' = \frac{C}{T - \theta} \quad (6.9)$$

Burada C, Curie-Weis sabiti, θ ise Curie-Weis sıcaklığıdır. $1/\varepsilon'$ nün sıcaklık fonksiyonundan C sabiti ve θ bulunabilir. Camsı faz geçiş sıcaklığı altında gerçekteşirilen polimerizasyonda dönüşüm oranı ilerlemesi lokal sıcaklığın azalmasına eşdeğerdir. Bu ise sistem tümüyle cam olduğuunda cam oluşturan sıvıların camsı faz geçişi sıcaklığına ulaşması demektir. Bu benzerliği kullanarak şekil 6.5a da düşük frekanslı $1/\varepsilon'$ nün zamanla grafiğini ve şekil 6.5b de ise dönüşüm oranıyla grafiğini görmekteyiz. Her iki şekilde de $(1/\varepsilon')$ 'ın doğru üzerine mükemmel şekilde oturduğunu görüyoruz. Burada (6.9)eşitliğine benzer şekilde oluşturulan

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{t_0 - t}{C_t} \quad (6.10)$$

ve

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{\alpha_0 - \alpha}{C_\alpha} \quad (6.11)$$

eşitliklerini ve eğrilerin x-eksenine ekstrapolasyonundan elde edilen t_0 ve α_0 değerlerini kullanarak C_t ve C_α sabitleri belirlenir. Chamberlin'in makalesinde ortalama küme büyüklüğu sıcaklıkla büyümesi

$$\bar{S} \propto \frac{[C/(T - \theta)]}{T^3} \quad (6.12)$$

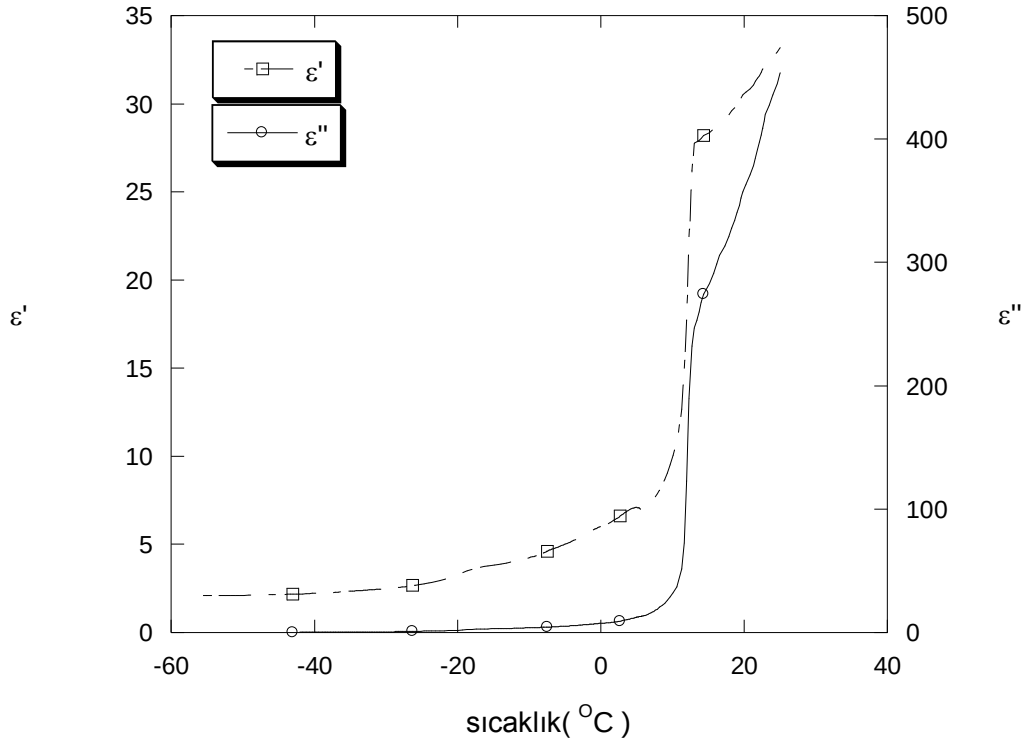
şekilde verilmiştir. Düşük enerjili salınımlar, Debye bağıntısından T^3 ile orantılıdır. Camsı geçişe yaklaştığında salınım enerjisi azalmakta ve dielektrik sabit artmaktadır.

(6.9) eşitliğini (6.12) de yazdığımızda küme büyüklüğünün dielektrik sabite orantılı olacak şekilde değiştiğini söyleyebiliriz.

$$\bar{S} \propto \frac{\epsilon'}{T^3} \quad (6.13)$$

Burada, ϵ' 'ın yerine 6.10 ve 6.11 eşitliklerindeki değerlerini yazarsak Curie-Weiss Yasasına uyan dielektrik sabiti değişiminin polimerizasyon ilerledikçe camsı kümenin büyümesini yansıttığını ortaya koyabiliriz.

Yukarıda anlatılan serbest radikal polimerizasyonda ϵ' 'nın maksimumdan geçmesi serbest radikallerden mi kaynaklanıyor? Bu soruya cevap vermek için biz n-VP nin camsı faz geçişini soğutma sürecinde inceledik.



Şekil.6.6.n-VP monomerinin gerçel ve sanal dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.6 da n-VP nin camsı geçişte dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Bu şekilden dielektrik sabitin maksimumdan geçmediğini görüyoruz. +13 °C'de basamaklı değişim görüyoruz. Bunun sebebi molekül hareketinin donması sonucu dipol momentinin yönelimli katkısının kaybolmasıdır. -20°C civarında başka bir küçük basamak görüyoruz. Bu ise yan zincirlerin yönelimli hareketinin donması

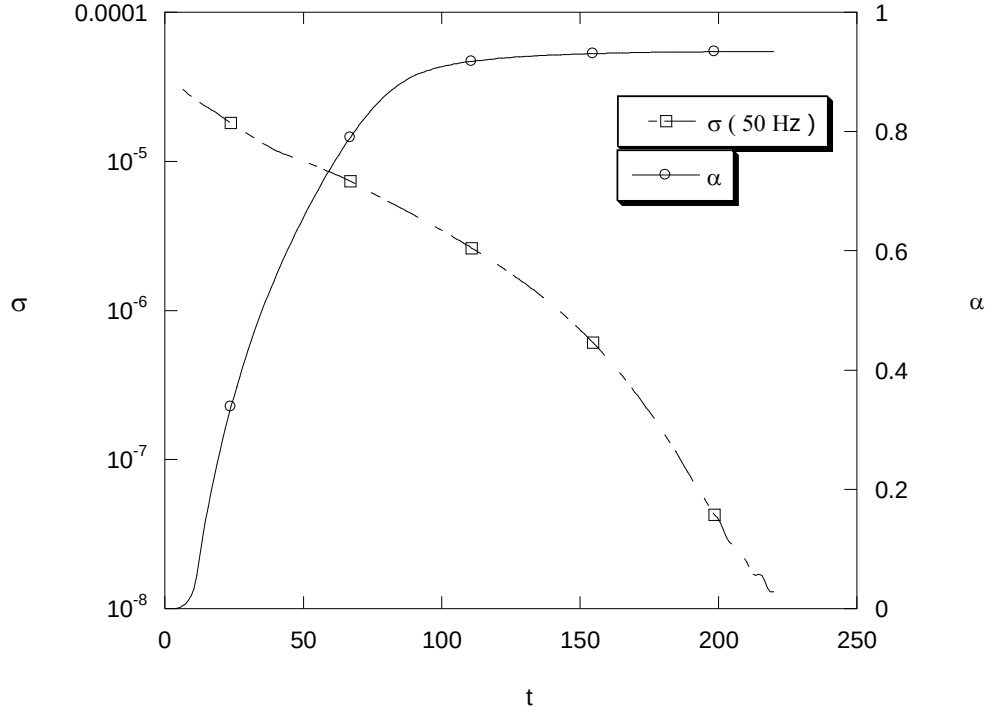
ile bağı olduğunu söyleyebiliriz [37-39]. Bu sıcaklığın altında molekül dinamiğinin dielektrik alınganlığa katkısının tümüyle kalktığı ortaya çıkmaktadır. Buradan çıkarttığımız sonuç yukarıda anlattığımız, polimerizasyon sırasında dielektrik sabitin maksimumdan geçmesinden serbest radikal durumu sorumludur.

6.2. AC İletkenliğinin Kinetiği

Önceki bölümde camsı geçişte kümelerin dipol momentinden kaynaklanan etkilerden bahsetmiştik. Bu bölümde ise polimerizasyon sırasında mevcut olan yük taşıyıcıların kinetiğinden bahsedeceğiz. Reaksiyon sırasında ortamda meydana gelen yük taşıyıcılar hangileridir? Şekil 5.1de polimerizasyon sırasında iki farklı tür yük taşıyıcı olduğunu söyleyebiliriz: bunlar OH^- iyonları ve monomerin açılan bağı nedeniyle monomerin kendisidir. Serbest radikal genellikle nötrdür ancak elektrofilik olduğu bilinmektedir [40] ve reaksiyon ortamından yükle bağlanmaya meyillidir. Monomerlerin birbirlerine bağlanması reaksiyon ortamında viskozitenin artmasına neden olmaktadır. Serbest radikal ağır bir yük taşıyıcı olarak yük iletiminde serbest yürüyüş mesafesi OH^- iyonlarına göre çok daha küçüktür. Yük iletimi sürecinde yer alan serbest radikal iyon iletkenliğine değil dipol iletkenliğine katkı vermektedir. Dolayısıyla toplam iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_{OH} + \sigma_{SR} + \sigma_D \quad (6.14)$$

Burada σ_{OH} OH^- iyonlarının iletkenliğe katkısı, σ_{SR} serbest radikallerin yük taşıyıcı olarak iletkenliğe katkısı, σ_D ise dipollerin hareketinden kaynaklanan iletkenliktir. OH^- iyonlar hafif yük taşıyıcı olduğundan dolayı bu iletkenlik σ_{OH} düşük frekanslı spektrumlarda belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 6.7’de düşük frekanslı



Şekil 6.7. Reaksiyon kinetiğinin ve düşük frekanslı iletkenliğin reaksiyon zamanıyla değişimi

iletkenliğin (50 Hz de ölçülen iletkenliğin) zamanla değişimi ve polimerizasyonun dönüşüm oranının zamanla değişimi gösterilmiştir. Polimerizasyonun başlangıç kısımlarında dönüşüm oranı hızla artarken iletkenlikteki değişimin az orandadır. Reaksiyonun ortalarına kadar iletkenliğin iyi bir yaklaşıklıkla lineer olarak azaldığını görüyoruz. Daha sonra ise üstel bir fonksiyonla azalıyor [41-43]. Bunun nedeni camsı geçişe doğru viskozitenin sonsuza gitmesidir. İletkenlik viskozite ile ters orantılı olduğundan iletkenlik çok küçük değerlere ulaşmaktadır. OH iyonlarının mobilitesi hızlı bir şekilde azalıyor, örneğin dönüşüm oranı tam doyuma gittiğinde direnci $G\Omega$ 'lar mertebesinde. Bağlanma sürecinde serbest radikallerin mobilitesi azalmaktadır ve serbest radikal aktarımı (transport) difüzyon kontrollü sürece geçmektedir. Difüzyon kontrol sürecinde serbest radikallerin bağ perkolasyonu (bond percolation) gerçekleşmektedir. Demek ki iletkenliğin üstel fonksiyonla değişmesi perkolasyon bağıntısı ile ifade edilebilir.

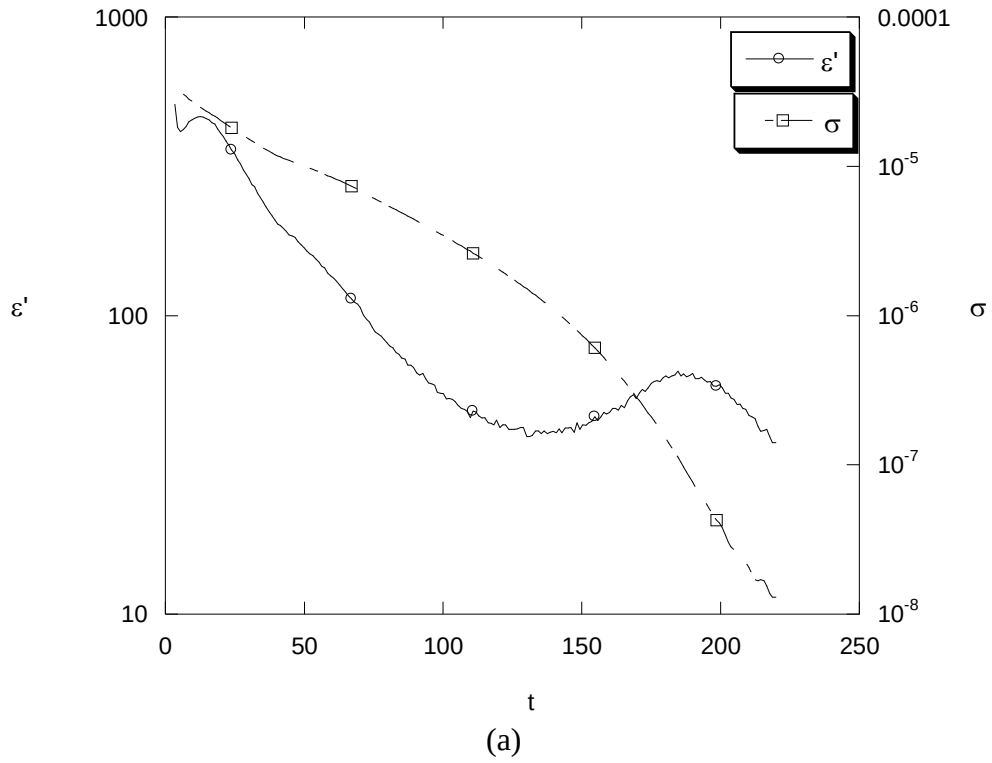
$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{(t_g - t)}{t_g} \right]^x \quad (6.15)$$

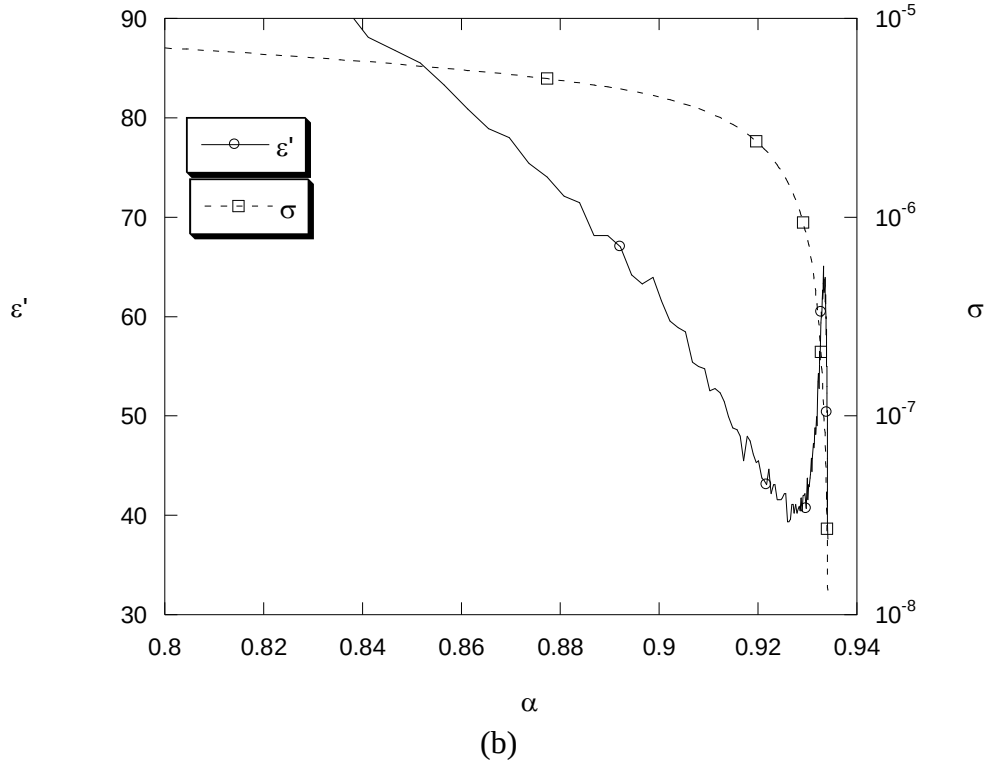
Burada σ_0 , reaksiyonun başında ortamın iletkenliğidir. t_g , düşük frekanslı ε' nün maksimumuna karşılık gelen zamandır. x ise kritik üsttür. Tabii ki reaksiyon zamanı ilerledikçe dönüşüm oranı ilerlemektedir (Şekil 6.7). Şekil 6.8b'de iletkenliğin, dönüşüm oranı ile değişimi

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{\alpha_{tg} - \alpha}{\alpha_{tg}} \right]^y \quad (6.16)$$

şeklindedir. α_{tg} , t_g zamanındaki dönüşüm oranı değeridir.

Önceki bölümde ε' nün maksimumdan geçmesi dipol kümelerinin sonsuz küme oluşturup ve yönelimli hareketinin azalmasıyla bağlı olduğunu anlatmıştık. Polimerizasyon sürecinde iletkenliğin nasıl değiştiği Şekil 6.8a'da ε' nün zamanla değişimi ile birlikte gösterilmiştir.



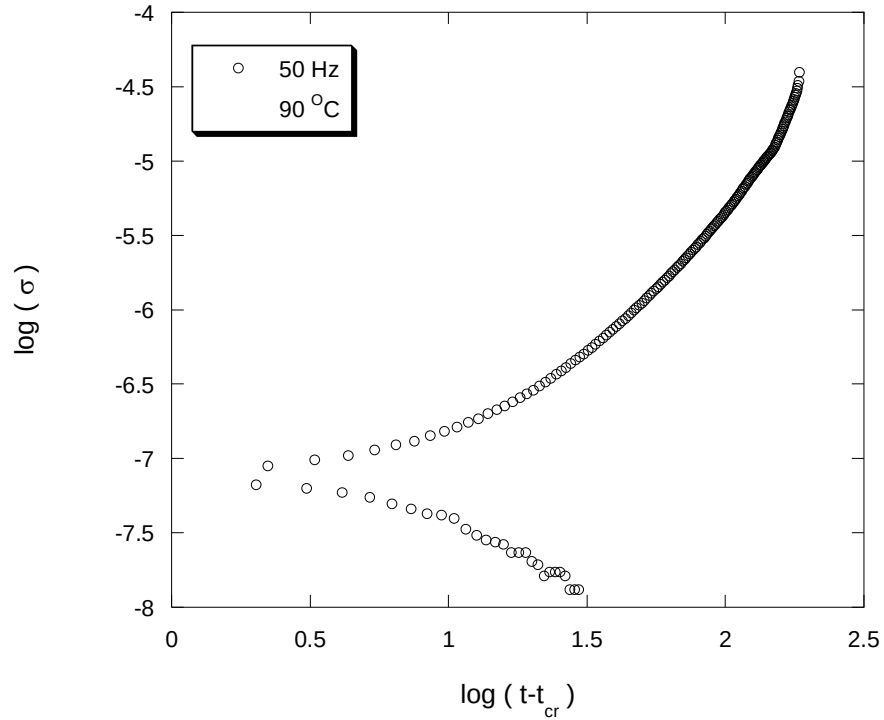
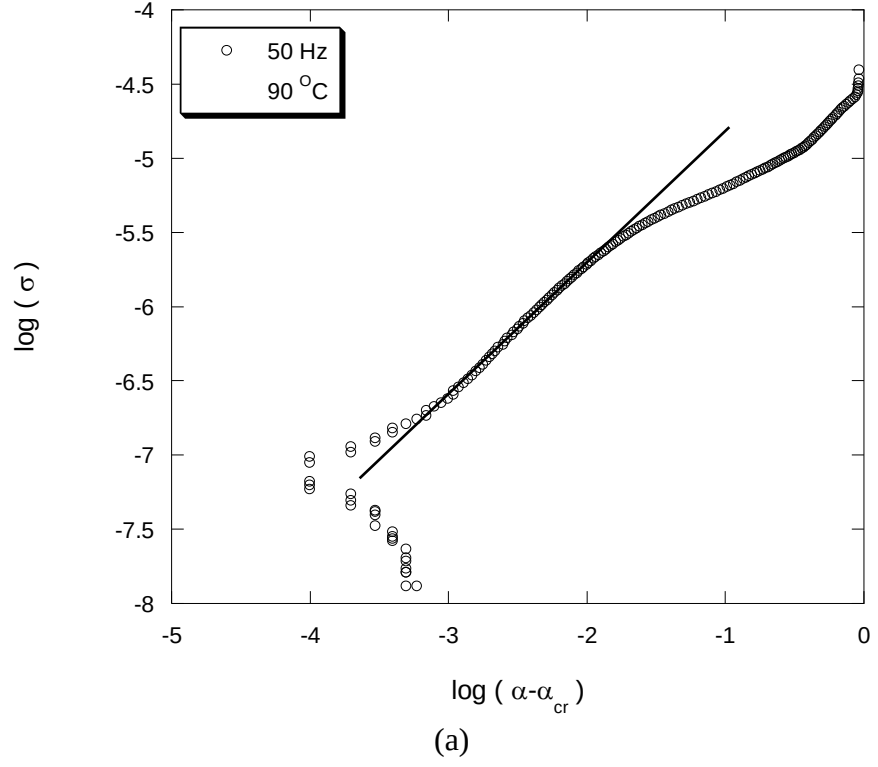


(b)
Şekil 6.8. Düşük frekanslı gerçel dielektrik sabitinin ve iletkenliğin karşılıklı olarak (a) zamanla (b) dönüşüm oranıyla değişimi

Şekil 6.8a'dan ϵ' 'nin maksimum değerinde iletkenliğin $\sigma_{iyon} = \sigma_{OH} + \sigma_{SR} + \sigma_D = 8.10^{-8}$ şeklinde sonlu bir değere sahip olduğunu görüyoruz. Yani camsı geçiş bölgesinde yük taşıyıcıların mobilitesi ve konsantrasyonu çok düşük olduğundan bu bölgede gösterilen iletkenlik değeri dipollerin hareketinden, dangling end lerden ve çok az sayıda reaksiyona girmemiş serbest radikallerin hareketinden kaynaklanmaktadır. Polimerizasyon sürecinde dielektrik sabit ve iletkenliğin dönüşüm oranıyla değişimi şekil 6.8b de gösterilmiştir. Düşük frekanslı dielektrik sabitin maksimumu dönüşüm oranının 0.93 değerinde gözlenmektedir. Yukarıda değerlendirdiğimiz iletkenlik değeri 0.93 dönüşüm oranına tekabül etmektedir.

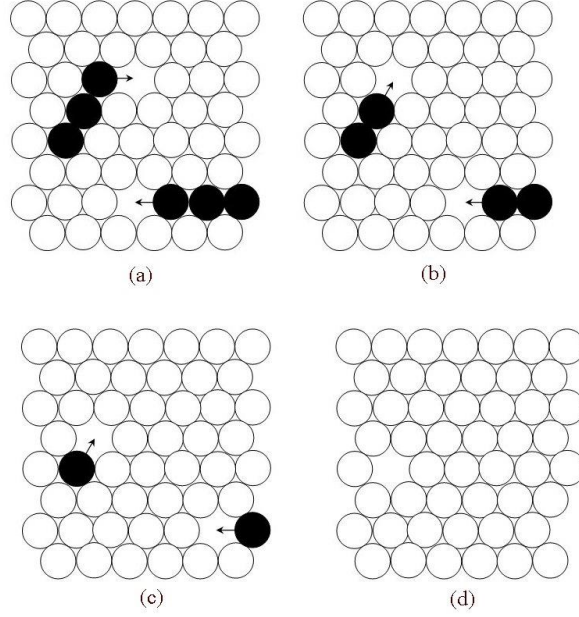
Genelde camsı faz geçişi α -durulmasıyla karakterize edilmektedir. Yani camsı faz geçişinde segmental hareket durulma sürecinde bulunmaktadır. Bu daha sonraki bölümde ele alınacaktır. Öteleme hareketinde yer alan ve bundan dolayı iletkenliğe katkı veren serbest radikal, bağlandığında polimer zincirlerinde segmental hareketin yavaşlamasına neden olmaktadır. Camsı geçişe doğru segmental hareketin durulma zamanının artması ortalama kümenin büyüklüğünün arttığını gösterir [23-24]. Küme büyüdükçe iletkenlik değeri azalmaktadır. Buradan ortalama küme büyüklüğünün

iletkenliğe ters orantılı olduğunu söyleyebiliriz. Bağlanma sürecini ifade eden dönüşüm oranı ile iletkenlik grafiğini incelediğimizde (Şekil 6.9a), iletkenliğin dönüşüm oranının yaklaşık iki merteye aralığında üstel fonksiyonu olarak değişmektedir. Aynı ilişkiyi zamanla incelediğimizde üstel fonksiyonla ifade olmasını göremiyoruz. (Şekil 6.9b)



Şekil 6.9. İletkenlik (a) dönüşüm oranı (b) zaman log-log grafiği

Cam oluşturan sıvılar dinamiksel heterojen durumdadır. Ancak α_{tg} civarında çok küçük bir serbest radikal kısmı aktarma sürecinde yer almaktadır. Bu hareket örnekte rastgele bir şekilde gerçekleşmektedir. α_{tg} ye yaklaştıkça dönüşüm oranının yüksek olduğunu görüyoruz. Yani parçacığın hareket ettiği mesafe parçacığın boyutuna eşittir [34]. Diğer bir deyişle mevcut olan serbest hacimde bu olay gerçekleşebilir.



Şekil 6.10. Camı geçiş yakınlarında parçacık transferinin ardışıklı olarak azalması (a, b, c) ve serbest hacmin minimum değere inmesi (d)

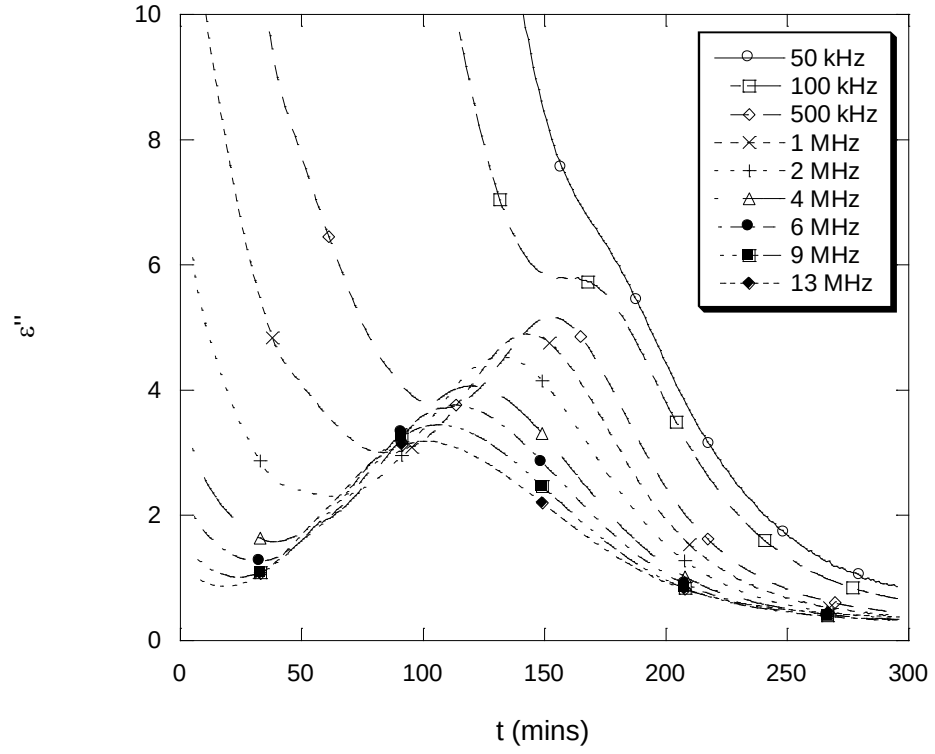
Camsı faz geçişine yaklaştıkça dönüşüm oranı artmasıyla serbest hacim azalmaktadır Şekil 6.10 a ve b. Camsı geçişte iletkenlik sonlu olduğundan dolayı Şekil 6.10 c deki serbest hacim kritik hacme yani tek bir parçacık boyutundaki hacme ulaşılıyor. Şekilde gösterdiğimiz harekette parçacıklar sicime benzer şekilde hareket ediyorlar. Serbest hacim kritik hacme yaklaşıyorsa parçacığın hareketi bir düzenlidir. Bunu düzen parametresi olarak nitelendirelim. Amorf polimerik sistemde bu düzen parametresi yerel düzen parametresi anlamına gelmektedir. Makroskopik cisimde bu rastgele bir dağılıma sahiptir [24-25]. Bu gibi bir hareket uzun zaman skalasında Lenard-Jones potansiyeli aracılığıyla kuvvetli korelelidir. Dolayısıyla düşük frekanslı iletkenlik bu düzen parametresini ifade eden aktarımı yansıtmalıdır (Şekil 6.8b).

6.3. Sanal Dielektrik Sabitinin Kinetiği

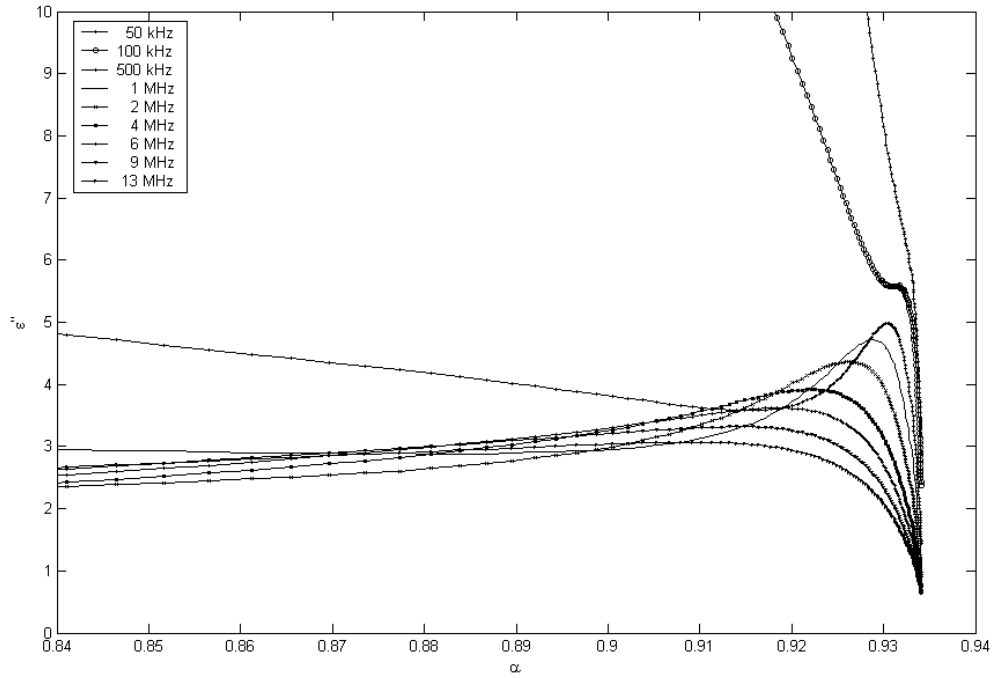
Kompleks dielektrik sabitin sanal kısmı (eşitlik 5.17) elektromanyetik dalga enerjisinin soğurulmasını ifade eder. Düşük frekanslı bölgelerde ε'' iletkenliğe

orantılıdır. Yüksek frekans bölgesinde ise sanal dielektrik sabiti dipol yönelimlerden kaynaklanan enerji kaybını ifade eder.

Şekil 6.11’de ϵ'' in spektral davranışı zamanın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Bu şekilde yüksek frekanslı kısım verilmiştir. Düşük frekanslı kısmın iletkenliği ifade ettiği önceki bölümde anlatılmıştır. Reaksiyonun erken safhalarında yaklaşık olarak tüm spektral bölgede enerji soğurulmasını , diğer bir deyişle ϵ'' nün iletkenlikten kaynaklanan hızlı şekilde düşen 'kuyrukları' görüyoruz. Bu 'kuyrukların' var olması ortamın sıvı olduğundan ve geniş spektral bölgede iyonların aktarımından kaynaklanan dielektrik kayıplara katkısıdır. Bağlanma süreci başladığında yüksek frekans bölgesinde bu kuyrukların hızlı bir şekilde kaybolduğunu görüyoruz. Yüksek frekanslı kısımda 50 kHz in üzerinde soğurulma maksimumları ortaya çıkmaktadır. ϵ'' maksimumları, en yüksek frekans 13 MHz de ölçtüğümüz reaksiyonun erken kısımlarında, 100 kHz civarında ise reaksiyonun daha ileriki kısımlarında ortaya çıkmaktadır. Yüksek frekansta dielektrik kayıplar yaygın bir maksimumdan geçmektedir. Bu özellik polimerizasyon sırasında küçük aynı zamanda geniş küme boyutu dağılımının göstergesidir. Reaksiyon ilerledikçe kayıp maksimumlarının yarı eni azalmaktadır. Doğal olarak polimerizasyonun sonuna doğru küme büyüklüğü dağılımı azalmaktadır. ϵ'' nün dönüşüm oranına göre değişimi Şekil 6.12’de verilmiştir. 13 MHz deki ϵ'' dönüşüm oranı 0.9 değerinde ortaya çıkmaktadır. Bu soğurulma maksimumunun camsı küme oluşumuna bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Küme büyüklüğü arttığında soğurulma maksimumu yüksek dönüşüm oranına kaymaktadır. Bu şekilden ortaya çıkan bir diğer önemli özellik ϵ'' in maksimum değeri camsı faz geçişine doğru büyümektedir. MHz bölgesinde soğurulma maksimumları dönüşüm oranının %90ının üstünde ortaya çıkmaktadır. Polimerizasyonun bu bölgesi dipol momentine sahip kümelerin yönelimli hareketinin baskın olduğu kısmıdır. Küme büyüklüğü arttıkça aralarındaki bağ kuvvetide artar. Bu durumda yönelimli hareketten kaynaklanan kayıp faktöründe artacaktır.



Şekil 6.11. Dielektrik kayıpların spektral davranışının polimerizasyon zamanına göre değişimi



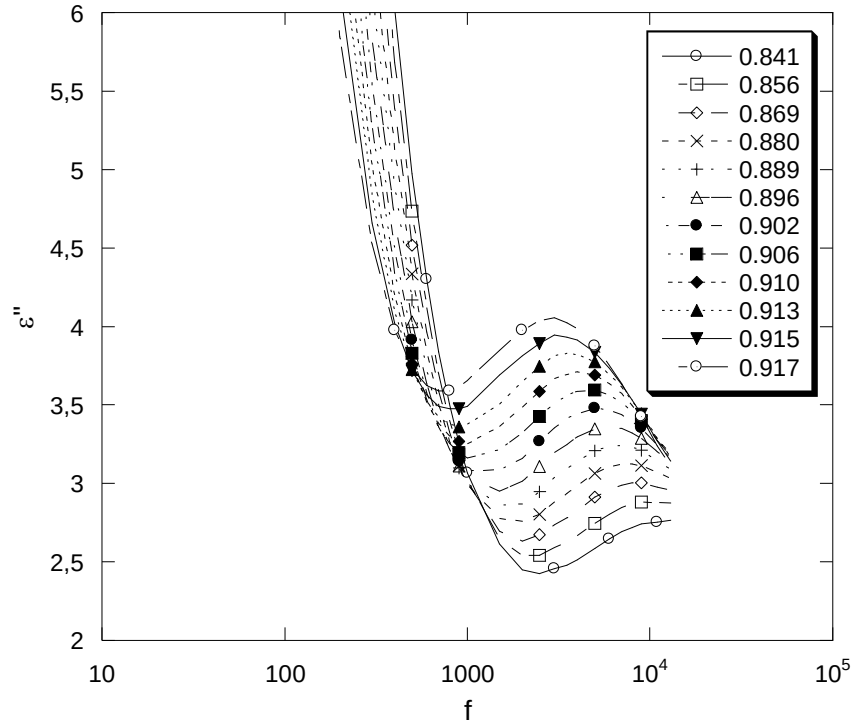
Şekil 6.12. Dielektrik kayıpların spektral davranışın dönüşüm oranına göre değişimi

Camsı geçiş gerçekleştiğinde (ϵ' in ve DSC verilerine dayanarak) kayıp faktörü tüm spektral bölgede azalmaktadır. Bu, hareketli dipol kümelerinin hızla azaldığının göstergesidir. Dönüşüm oranı grafiğine baktığımızda dipol hareketliliğinden doğan dielektrik kayıplar hızla minimum değere erişmektedir. Bu özellik α -durulma sürecinde gözlenmektedir. Tabii ki yan zincirlerden kayıp maksimumlar

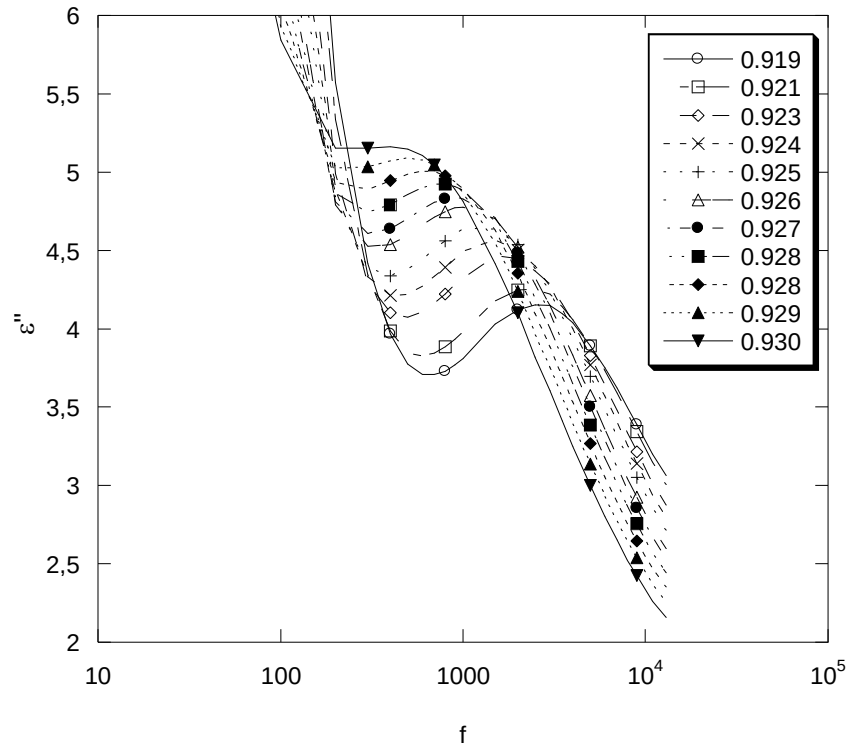
incelediğimiz sistemde var fakat bunları ancak GHz bölgesinde gözlemek mümkündür.

6.4. Sanal Dielektrik Sabitinin Spektroskopisi

α -durulma zamanı sonsuza gitmesi veya bazı kaynaklara göre 10^2 saniyeye ulaşması camsı durum oluşumunun göstergesidir [44]. α -durulmasının karakteristik frekans aralığı 10^7 Hz lerin altındadır. Bu frekansların üstünde olan bölgede β -durulması gözlenmektedir. β -durulması çoğu kez yan zincirlerden ortaya çıkan durulmadır. α -durulması ise segmental hareketin durulmasına bağlı olan bir süreçtir. Camsı geçişe doğru küme oluşumunda korelasyon uzunluğunun arttığını göstermiştik. Yani küme içi ve küme dışı mevcut olan segmental hareketin durulması α -durulma sürecinde kendini göstermektedir. Şekil 6.13.a-b de durulma spektrumları farklı dönüşüm oranlarında gösterilmiştir. Düşük frekanslı bölgede dikey olarak azalan kısımlar iyon iletkenliğinin bu frekans bölgesinde katkısından kaynaklanmaktadır. Dönüşüm oranı arttığında dikey azalan dielektrik kayıpta azalmaktadır. Daha yüksek frekans bölgesinde α -durulma pikleri gözlenmektedir. Bu pikler, dönüşüm oranı arttıkça şiddetini arttırmakta ve düşük frekans bölgesine monoton olarak kaymaktadır. Bizim deneyde gözlenen α -durulma piki ilk olarak dönüşüm oranının %84 değerinde ortaya çıkmaktadır. Bu değerin de yeterince ilerlemiş bir dönüşüm oranı olduğunu söyleyebiliriz. %84 dönüşüm oranını Şekil 6.2 ile karşılaştırdığımızda ivmelenme kısmının sonuna doğru ortaya çıkmaktadır. Bu gözlem segmental hareketin durulmasının polimerin jel etkisine sahip olduğu halde ortaya çıktığını göstermektedir. Küçük boyutta olan camsı kümelerin jel etkisine sahip olan polimer halinde oluştuğunu söyleyebiliriz.



(a)

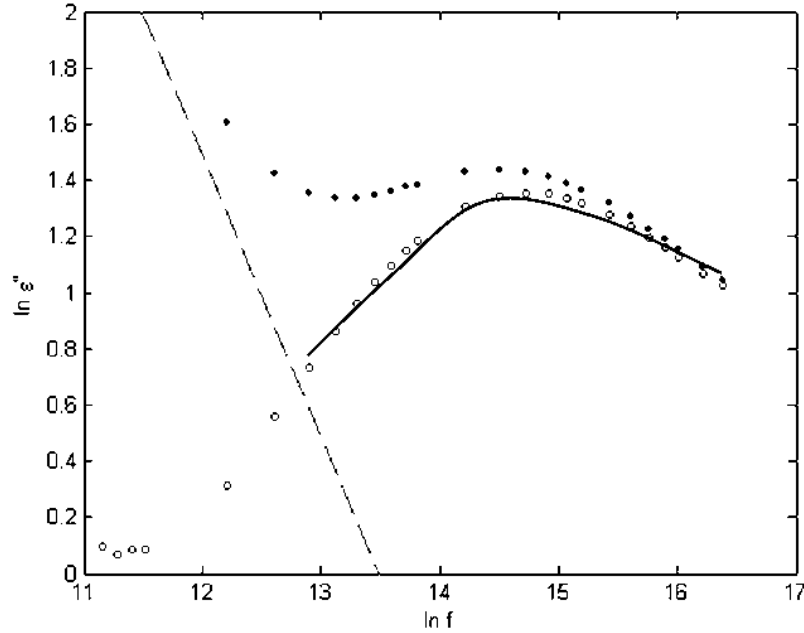


(b)

Şekil 6.13.a.b Farklı dönüşüm oranlarında dielektrik kayıp spektrumları

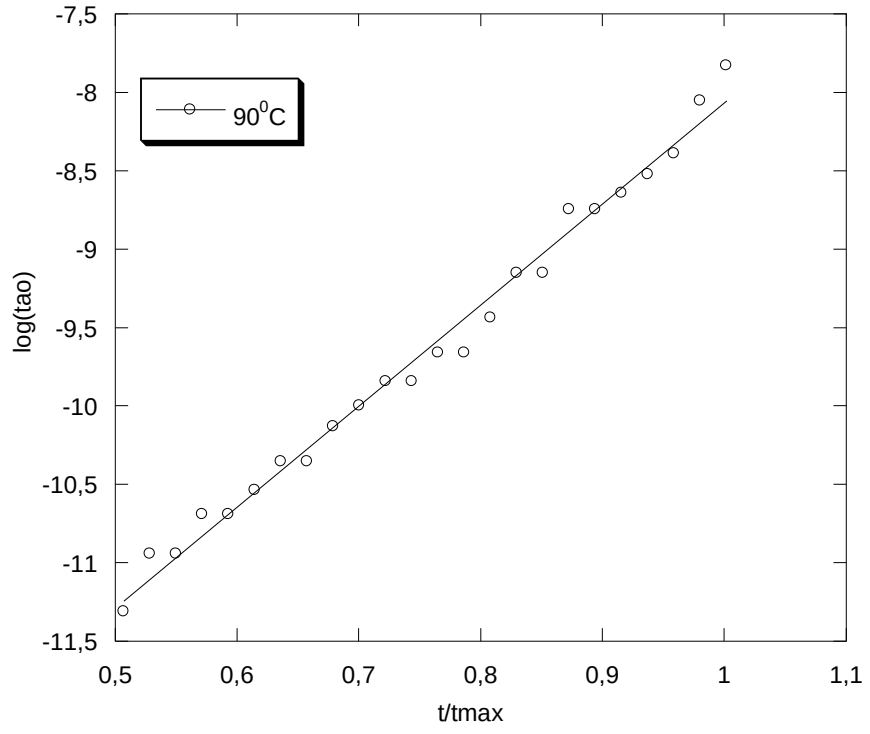
Elde ettiğimiz sanal dielektrik sabitin spektrumları KWW fonksiyonuna göre fit yapılmıştır (eşitlik 5.37). KWW formülünün β parametresi relaksatör dağılımını

ifade eden parametredir. Şekil 6.14, KWW formülüne fit etmeye bir örnek olarak gösterilmiştir. Bu işlemde ε'' 'ye iyonik iletkenlikten dolayı katkı veren kısım ekstrapole edilip ve ε'' nden bu etki çıkarılmıştır. Bu işlemden sonra şekilde gösterilen boş noktalar elde edilmiştir. Normalde bulk polimer sistemlerinde β parametresi 0.6-0.8 arasında değişen değerdedir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre β parametresi ortalama olarak 0.4-0.5 arasındadır. 70°C ve 80°C de yaptığımız fitler ortalama olarak 90°C deki değerlere yakın çıkmıştır. Bu değer normal polimer için elde edilen değerlerden küçük olduğu gözükmemektedir. Parametrenin küçük çıkması relaxatörlerin geniş bir spektral bölgede dağıldığını göstermektedir. Bu sonuç faz geçişi bölgesinde bir miktar tamamlanmamış polimerizasyondan dolayı uygun gözükmemektedir.

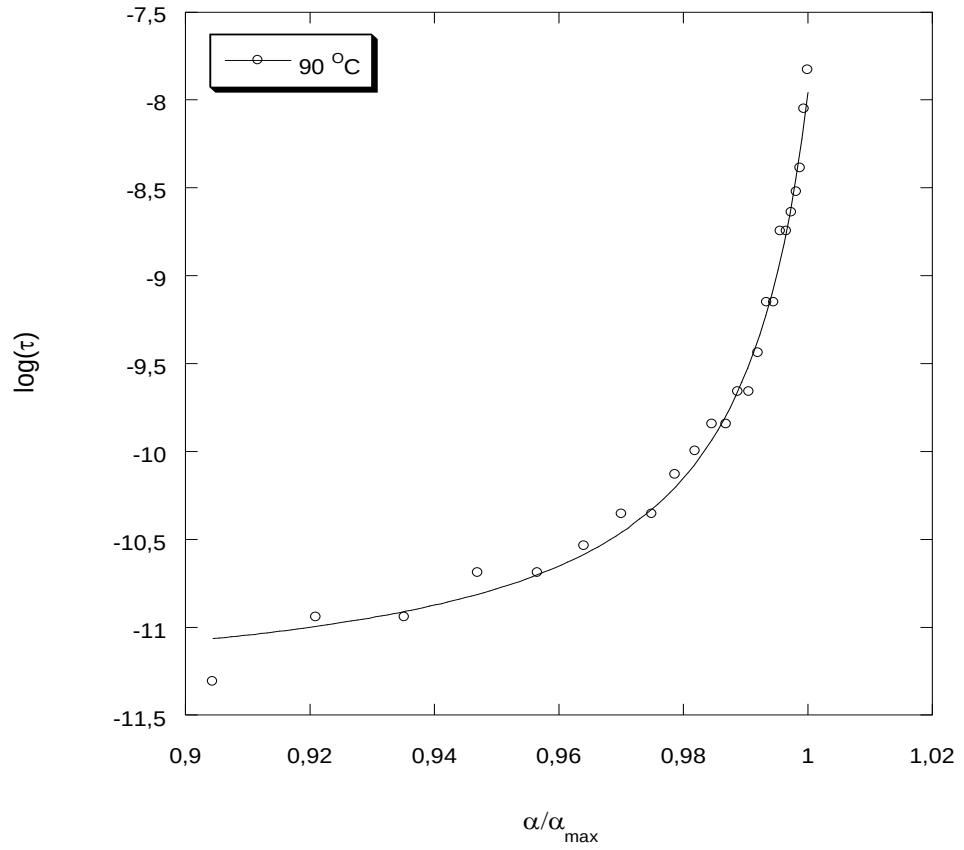


Şekil 6.14 Sanal dielektrik sabitinin KWW fonksiyonuna göre fiti

Camsı faz geçişine doğru durulma zamanı τ 'nın değişimi Arrhenius formülü veya VFT formülüyle ifade edilmektedir. Bu formüller sıcaklığa bağlı olarak durulma zamanının değişimini ortaya koymaktadır. Arrhenius formülü durulma zamanı ve sıcaklık arasındaki lineer bağıntıyı ortaya koymaktadır. Eğer KWW fonksiyonunda β parametresi 1 değilse Arrhenius olmayan veya VFT formülüne uygun olan durum ortaya çıkmaktadır. Bizim incelememizde değişen parametrenin rolünü oynayan dönüşüm oranıdır. Camsı faz geçişine doğru durulma zamanının hep arttığı literatürden iyi bilinen bir özelliğidir. Camsı faz geçişine doğru durulma zamanının



(a)



(b)

Şekil 6.15. Durulma zamanının (a) reaksiyon zamanıyla (b) dönüşüm oranıyla değişimi

büyümesi serbest hacimle ters orantılıdır. Durulma zamanının Şekil 6.15a'da reaksiyon zamanıyla, Şekil 6.15.b'de dönüşüm oranıyla değişimi verilmiştir. Bu grafiklerde sıcaklık rolünü oynayan reaksiyon zamanı ve dönüşüm oranıdır. Bu grafikler birbirlerinden farklı kanuna uyduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 6.15a da durulma zamanı reaksiyon zamanıyla lineer olarak değişmekte, Şekil 6.15 b de ise durulma zamanı dönüşüm oranıyla VFT ye uygun olacak şekilde artmaktadır. Yukarıda elde ettiğimiz β parametresi değeri durulma zamanının Arrhenius olmayan bağıntı ile ortaya çıkacağını söylüyordu. PVP camsı geçişinde Arrhenius olmayan bağıntı dönüşüm oranı ile elde edilmektedir. Burada temel bir problem ortaya çıkıyor. Acaba scaling bağıntılarını reel zamana göre ele alıp üstel fonksiyonları çıkarmak doğru mu? Stauffer ve Colby [34-35] teorilerine göre camsı faz geçişine doğru perkole eden parçacık bizim örneğimizde serbest radikaldir. Dönüşüm oranı yüksek değerlerde olduğundan dolayı serbest radikalın perkole edip bağlanma olasılığı eksponansiyel şekilde azalmaktadır. Dolayısıyla camsı faz geçişleri için zamanı bir scaling parametresi olarak kullanmak reel durumu yansıtmadığı için uygun değildir.

7. SONUÇLAR

1. Serbest radikal polimerizasyonunun PVP örneğinde gerçel dielektrik sabitinin maksimumdan geçmesi ve dielektrik sabitin maksimumunda durulma kayması gözlenmiştir. Bu maksimumların camsı faz geçişine tekabül ettikleri ortaya konmuştur.
2. Gerçel dielektrik sabitin spektrumlarından polimerizasyon sırasında dipol kümelerinin dinamiği ortaya konulmuştur. Camsı geçişte dipol kümelerinin iki farklı hareketi aşikar edilmiştir:i) erken safhalarında enine optiksel salınımlı hareket ve ii)ilerlemiş safhalarında yönelimli hareketleri. Faz geçişine doğru dielektrik sabitin Curie-Weiss Yasasına uygun olduğu gösterilmiştir.
3. n-VP monomerinin aşırı soğutulmuş sıvı-cam geçişinin ve polimerizasyonunun dielektrik özelliklerinin kıyaslamasından dielektrik sabitin maksimumdan geçmesinin serbest radikal polimerizasyonuna has bir özellik olduğu gösterilmiştir. Basamaklı polimerizasyonda dönüşüm oranı arttıkça dielektrik sabitin monoton bir şekilde azaldığı gözlenmektedir.
4. Düşük frekanslı iletkenliğin camsı faz geçişinde düzen parametresine has olan davranışı gözlenmiştir:dielektrik sabit maksimumdan geçtiğinde iletkenlik minimum değere inmiştir. İletkenliğin üstel fonksiyona tabi olarak değiştiği gösterilmiştir.
5. Camsı geçişe doğru dielektrik kayıpların pik değerinin büyüdüğü gözlenmiştir. Bu da yönelimli hareketi yapan dipol kümelerinin boyutunun ve bağ kuvvetinin büyüdüğünü göstermektedir.
6. Sanal dielektrik sabitin spektrumlarından camsı faz geçişinde α -durulma sürecinin,diğer bir deyişle segmental hareketin durulma zamanları dönüşüm oranına göre tesbit edilmiştir. Durulma spektrumlarının KWW parametreleri faz geçişi yakınlarında belirlenmiştir. Elde edilen parametre değerleri $\beta = (0.4 - 0.5)$, dönüşümü tamamlanmış polimerin KWW parametre değerleri $\beta = (0.7 - 0.8)$ ne göre daha düşük olmasının faz geçişinden kaynaklandığı gösterilmiştir.

7. Camsı geçişte dönüşüm oranı ilerledikçe segmental hareketin durulma zamanlarının sonsuza gittiği gözlenmiştir. Durulma zamanlarının camsı geçişte Arrenius Yasası ile değil Vogel-Fulcher-Tammann Yasası ile değiştiği ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Kricheldorf, H.R., 1992. Handbook of Polymer Synthesis, pp. 115-140, New York.
- [2] Zelko, R. and Suveg K., 2004. Comparison of the enthalpy recovery and free volume of polyvinylpyrrolidone during anomalous glassy to rubbery transition , *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **21** (4):519-523.
- [3] Hatcher, B.M., Seegert C.A., Brennan A.B., 2003. PVP modified bioactive glass fibers as tissue constructs: In vitro mesenchymal stem cell response, *Journal of Biomedical Materials Research, Part A* **66A**(4):840-849.
- [4] Anrather, D., Smetazko, M., Saba, M., Alguel, Y. and Schalkhammer, T., 2004. Supported membrane nanodevices, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **4** (1-2) :1-22.
- [5] Zeng, X.M., Martin, G.P. and Marriott, C., 2001. Effects of molecular weight of polyvinylpyrrolidone on the glass transition and crystallization of co-lyophilized sucrose, *International Journal of Pharmaceutics*, **218** (1-2):63-73.
- [6] Florenzano, F.H., Strelitzki R., and Reed, W.F., 1998. Absolute, On-line monitoring of molar mass during polymerization, *Macromolecules*, **31**, (21), Pages 7226-7238.
- [7] Xiang, T.X., Anderson, B.D., 2004. A molecular dynamics simulation of reactant mobility in amorphous formulation of a peptide in poly(vinylpyrrolidone), *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **93** (4) :855-876.
- [8] Sengwa, R.J., Abhilasha and More, N.M., 2002. Dielectric relaxation and molecular dynamics in poly(vinyl pyrrolidone)-ethyl alcohol mixtures in pure liquid state and in non-polar solvent, *Polymer*, **44** (2003) 2577-2583.

- [9] Barker, S.A., He R. and Craig, D.Q.M., 2001. Low frequency dielectric investigations into the relaxation behavior of frozen polyvinylpyrrolidone-water systems, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **90** (2):157-164.
- [10] Karabanova, L.V., Boiteux, G., Gain O., Seytre G., Sergeeva L.M., Lutsyk, E.D. and Bondarenko, P.A., 2003. Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polyvinylpyrrolidone.II.Dielectric relaxation and thermal behaviour, *Journal of Applied Polymer Science*, **90** (5):1191-1201.
- [11] Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi, Ankara*.
- [12] Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.J., 1985-89. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, **4**, 323-348. *Wiley-Interscience Publication, New York, Chichester, Brisbane, Singapore*.
- [13] Erukhimovich, I., Thamm, M.V. and Ermoshkin, A.V., 2001. Theory of the Sol-Gel transition in Thermoreversible Gels with Due Regard for the Fundamental Role of Mesoscopic Cyclization Effects.1.Thermodynamic and structural Characteristics of the gel Phase, *Macromolecules*, **34** , 5653-5674.
- [14] Daniel, V.V., 1967. Dielectric Relaxation, *Academic Press, London and New York*.
- [15] Angel, C.A., Ediger, M.D., Nagel, S.R., 1996. Supercooled Liquid and Glasses., *J.Phys.Chem.*, **100**, 13200-13212.
- [16] Jacqueline, I., Kroschwitz, 1990. Concise-Encyclopedia of polymer science and engineering, *Editor Wiley* , 1237–1240.
- [17] Sandler, R.S., and Karo, W., 1998. Sourcebook of Advanced Polymer Laboratory Preparations, *Academic Press, San Diego, London, Boston, New York Sydney, Tokyo, Toronto*.
- [18] Rainde, E. and Saiz, E., 1992. Dipol Moments and Birefringence of Polymer. *Prentice Hall, New Jersey*.
- [19] Williams, G. and Thomas, D.K., 2000. Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials, *Department of Chemistry, University of Wales, Singleton Park*.

- [20] Havriliak, S., Havriliak, S.J., 1997. Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials, *Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York*.
- [21] Fournier, J., Williams, G., Duch, C. and Aldridge, G.A., 1996. Changes in Molecular Dynamics during Bulk Polymerization of an Epoxide-Amine System As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy, *Macromolecules*, **29**, 7097-7107.
- [22] Donati, C., Glotzer, S.C., Poole, P.H., Kob, W. and Plimpton, S.J., 1999. Spatial correlations of mobility and immobility in glass-forming Lennard-Jones liquid, *Physical Review E*, **60** (3), 3107-3119.
- [23] Lacevic, N., Starr, F.W., Schroder, T.B., and Glotzer, S.C., 2003. Spatially Heterogeneous Dynamics Investigated via a Time-Dependent Four-Point Density Correlation Function, *Journal of Chemical Physics*, **119** (14), 7372-7387.
- [24] Erwin, B.M. and Colby, R.H., 2002. Temperature Dependence of Relaxation Times and The Length Scale of Cooperative Motion for Glass-Forming Liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307-310**, 225-231.
- [25] Aichele, M., Gebremichael, Y., Starr, F.W., Baschnagel, J. and Glotzer, S.C., 2003. Polymer-specific effects of bulk relaxation and stringlike correlated motion in the dynamics of a supercooled polymer melt. *Journal of Chemical Physics*, **119** (10), 5290-5304.
- [26] Bennemann, C., Donati, C., Baschnagel, J. and Glotzer, S.C., 1999. Growing range of correlated motion in a polymer melt on cooling towards the glass transition, *Letters to Nature*, **399**, 246-249.
- [27] Lacevic, N., Starr, F.W., Schroder, T.B., Novikov, V.N. and Glotzer, S.C., 2002. Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid, *Physical Review E*, **66**(030101(R)), 1-4.
- [28] Gebremichael, Y., Schroder, T.B., Starr, F.W., and Glotzer, S.C., 2001. Spatially correlated dynamics in a simulated glass-forming polymer melt: Analysis of clustering phenomena, *Physical Review E*, **64** (051503), 1-13.

- [29] **Zhu, W. and Ediger, M.D.**, 1997. Viscosity Dependence of polystyrene local dynamics in dilute solution, *Macromolecules*, **30** , 1205-1210.
- [30] **Inoue, T., Cicerone, M.T., and Ediger, M.D.**, 1995. Molecular motions and viscoelasticity of amorphous polymers near T_g , *Macromolecules*, **28** , 3425-2433.
- [31] **Chamberlin, R.B.V., Böhmer, R., Sanchez, E., and Angell, C.A.**, 1992. Signature of ergodicity in the dynamic response of amorphous systems. *Physical Review B*, **46** , (9) 5787-5790.
- [32] **Dixon, P.K.**, 1990. Specific-heat spectroscopy and dielectric susceptibility measurements of salol at the glass transition, *Physical Review B*, **42** (13), 8179-8186.
- [33] **Chamberlin, R.B.V.**, 1993. Non-Arrhenius response of glass-forming liquids, *Physical Review B*, **48** (21), 15638-15645.
- [34] **Colby, R.H.**, 2000. Dynamic scaling approach to glass formation, *Physical Review E*, **61** (2), 1783-1792.
- [35] **Stauffer, D., and Aharony, A.**, 1994. Introduction to percolation theory, *Taylor&Francis Publishers, London*.
- [36] **Sillescu, H.**, 1999. Heterogeneity at the glass transition: a review, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **243** , 81-108.
- [37] **Ren, J., Urakawa, O., Adachi, K.**, 2003. *Macromolecules*, **36** (210-216).
- [38] **Mijovic, J., Han, Y., Sun, M., Pejanovic, S.**, 2003. Interplay of segmental and normal mode dynamics in polymer networks undergoing chemical cross-linking. Epoxy/Amine-Terminated Linear and star PPO formulations, *Macromolecules*, **36** , 4589-4602.
- [39] **Mijovic, J., Shen, M., Mondragon, I. and Sy, J.W.**, 2000. Dynamics and Morphology in nanostructured thermoset network/block copolymer blends during network formation, *Macromolecules*, **33**, 5235-5244.
- [40] **Cowie, J.M.G.**, 1973. Polymer: Chemistry and Physics of Modern Materials, *International textbook company limited*.

- [41] **Mangion, M.B.M, Johari, G.P.,** 1990. Journal of Polymer Science, *Polymer Physics*, **B28**, 1621-1628.
- [42] **Johari, G.P. and Mangion, M.B.M.,** 1991. Phenomenological aspects of relaxations in chemically controlled dipolar diffusion in polymers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **131-133**, 921-929.
- [43] **Johari, G.P., and Wasylyshyn,** 1999. Conductivity, Proton percolation, and gelation during the network growth in a flexible chain diepoxide and diamine mixture, *Department of materials science and engineering*, 122-126.
- [44] **Runt, J.P., Fitzgerald,** 1997. Dielectric Spectroscopy of polymeric materials, *American Chemical Soc., Washington DC*.
- [45] **Lines, M.E. and Glass, A.M.,** 1977. Principles and applications of ferroelectrics and related materials, *Oxford*.
- [46] **Yilmaz, Y., Erzan, A., and Pekcan, Ö.,** 2002. Slow regions percolate near glass transition, *The European Physical Journal E*, **9**, 135-141.
- [47] **Yilmaz, Y., Kaya, D., and Pekcan, Ö.,** 2004. Can the glass transition in bulk polymers be modeled by percolation picture?, *The European Physical Journal E*, **15**, 19-25

ÖZGEÇMİŞ

İlknur BAYRAK, 1980 yılında Üsküdar'da doğmuştur. 1998 yılında Haydarpaşa Lisesi'nden mezun olduktan sonra, 1998 yılında İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü'ne girmiştir. 2002 yılında İTÜ, Fizik Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans yapmaya başlamıştır.