

Çözelti içinde çapraz bağlanabilen poli(izobutilen) esaslı jeller

Selda DURMAZ SEZGİNGİL*, Oğuz OKAY

İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

PIB jelleri, butil kauçuğunun toluen çözeltisi içerisinde çözünmesi ve sülfürmonoklorürün (S_2Cl_2) çözelti içinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılması ile hazırlanmıştır. Çözelti polimerizasyonu ile silindirik şekilli, süspansiyon polimerizasyonu ile çapları 0.1-2 mm arasında değişebilen jel küreler sentezlemiştir. Sentezlenen bu jellerin çözücü karışımlarındaki şişme davranışları incelenmiştir. Toluene içerisinde şişirilen jellerin şişme kapasiteleri sülfürmonoklorür konsantrasyonunun azalmasıyla artmıştır. Çözelti içerisinde çapraz bağlanan PIB jellerinin çözünürlük parametresi $16.8 \pm 0.8 \text{ Mpa}^{0.5}$ olarak bulunmuştur. Bu değer çözücüsüz (bulk) çapraz bağlı jeller için belirlenmiş değere karşılık gelmektedir.

Anahtar Kelimeler : PIB, Butil kauçuğu, Sülfürmonoklorür, jel, süspansiyon polimerizasyonu.

Solution cross-linked poly(isobutylene) based gels

Abstract

We prepared several series of PIB gels starting from butyl rubber in dilute toluene solutions using sulfur monochloride as a crosslinking agent. By using solution and suspension cross-linking techniques, PIB gels in the form of rods or beads in the size range of 0.1-2mm were prepared and subjected to swelling in solvent-nonsolvent mixtures. The swelling capacity of the gels in toluene increased with decreased concentration of sulfur monochloride or butyl rubber in the organic phase. The swelling ratio of the gels first increased rapidly with increasing swelling time but then decreased rapidly with increasing swelling time but then decreased until an equilibrium was obtained. The solubility parameter of the solution cross-linked PIB gels was found to be $16.8 \pm 0.8 \text{ MPa}^{0.5}$, in accord with the reported value for bulk cross-linked gels. The cross-linking reactions between the PIB chains via sulfur monochloride were believed to proceed in steps as in the reaction between ethylene and sulfur monochloride. We tried to follow the development of the cross-linking process by using IR spectroscopy. However, the concentration of cross-linked units in the network was too low for IR detection. The dried PIB gels after synthesis were also subjected to sulfur analysis. Thus, the cross-linker concentration increased in the feed also increased the sulfur content of the networks.

Keywords: PIB, Butyl rubber, Sulfur monochloride, gel, suspension polymerization.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Selda DURMAZ SEZGİNGİL. selda_durmaz@yahoo.com, Tel: (216) 518 91 06.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Poliakrilamid ve poliizobütülen esaslı jel sentezleri ve jel özelliklerinin belirlenmesi' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 22.12.2004 tarihinde dergiye ulaşmış, 25.01.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

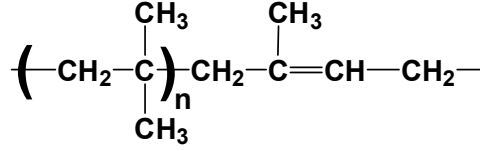
Polimerik jeller, temel ve teknolojik alanlarda önemli malzemeler olarak kullanılır. Hidrojeller olarak tanımlanan hidrofilik şişme davranışı gösteren jellerin araştırmaları son kırk yıldır devam etmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda hidrojel ağ yapısının çözücü ile etkileşmesi sonucu şişme ve büzülme davranışları incelenmiştir. Jellerin 1.dereceden faz geçişleri teorik olarak öngörülürken iyonik akrilamid esaslı jellerin çözücüler içinde deneysel olarak faz geçişi gösterdiği doğrulanmıştır (Tanaka, 1978). Bu tip geçişler; pH, çözücü bileşimi, sıcaklık gibi fiziksel ve kimyasal etkenlerin jelin hacmini ani değiştirmesiyle olmaktadır (Shibayama ve Tanaka, 1993). Bunun yanı sıra polimer-çözücü arasındaki etkileşim parametresinin (χ) yüksek konsantrasyona bağlı olarak değiştiğini, bir başka deyişle χ parametresinde bu değişimin jellerin hacminde ani değişime yol açtığı yapılan pek çok hesaplama ile doğrulanmıştır (Erman ve Flory 1986; Erman ve Marj,1987). Poliizobütülenin PIB-benzene çözücü sistemi için χ parametresi yüksek konsantrasyona bağlıdır (Eichinger ve Flory,1968).

Hidrofobik özellik gösteren poliizobutilen (PIB) jelleri, oda sıcaklığında ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) toluen içerisinde çözülmüş butil kauçuğuna değişik oranlarda sülfürmonoklorür (S_2Cl_2) çapraz bağlayıcısının ilave edilmesiyle birkaç saatle birkaç gün arasında değişen reaksiyon sürelerinde sentezlenmiştir.

Butil kauçuğu vulkanizasyonunun çözücüsüz ortamdaki sentezi hakkında çeşitli bilgi olmasına rağmen çözelti ortamındaki vulkanizasyondan hiç bahsedilmemiştir. Bu bakımdan bu çalışma PIB jel sentezinin bir ilk olması açısından önemlidir.

Çözelti polimerizasyonu ile çapraz bağlanarak sentezlenen jellerin yüksek şişme kapasiteleri vardır. Bu nedenle sulu çözeltilerden petrol türevli maddelerin ayrılması mümkün olabilmektedir. Bu konular dikkate alınırca homojen bir çözelti içinde hazırlanan PIB jellerinin avantajlarını göz ardı etmek mümkün değildir. Bu bakımdan öncelikle PIB jellerinin çözelti içersindeki sentezini açıklamak gerekir. PIB jelinin başlangıç maddesi, ticari ismi butil kauçuğu olan

poli(izopren-ko-izobütilen)'dir. Butil kauçuğu yapısında küçük oranda doymamış izopren grupları taşıyan düz zincirli Poli(izobütilen) (PIB) polimeridir. Butil kauçuğu'nun yapısı Şekil 1.'de gösterilmiştir.



n:30-200

Şekil 1. Butil kauçuğunun yapısı

Butil kauçuğu içersinde bulunan doymamış yapı oranı doğal kauçuğa göre daha düşüktür. Bu nedenle vulkanizasyon için gerekli olan başlatıcı doğal kauçuğa göre daha güçlü olmalıdır (Mark vd.,1965).

İlk denemelerde çözelti içersinde çapraz bağlanma reaksiyonlarını başlatabilmek için dibenzoil peroksit ve kümenhidroperoksit gibi peroksit başlatıcılar kullanılmış ancak aşırı zincir bölünmeleri nedeniyle oluşan serbest radikaller reaksiyonu başlatamamıştır. Bu başlatıcıların yerine organik çözelti içinde çözünebilir sülfürmonoklorür (S_2Cl_2) kullanıldığında butil kauçuğunun kolaylıkla çapraz bağlanarak jel oluşturduğu görülmüştür. Sülfürmonoklorürün doğal kauçuğun vulkanizasyonunda kullanıldığı bilinmekle beraber genel anlamda sıkça kullanılan bir vulkanizasyon ajanı olduğu söylenemez. Sülfürmonoklorür oda sıcaklığında sıvıdır ve organik solventlerde çözünebilir. Bu nedenle S_2Cl_2 , toluen içinde çözülmüş butil kauçuğunda çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Ön çalışmalar, S_2Cl_2 'nin butil kauçuğu çözeltisi içinde düşük polimer konsantrasyonlarında bile etkili bir çapraz bağlayıcı olduğunu göstermiştir.

PIB jelleri; S_2Cl_2 ve butil kauçuğu konsantrasyonuna bağlı olarak çözelti ve süspanسیون çapraz bağlanma yöntemleriyle sentezlenmiştir. Değişik S_2Cl_2 ve butil kauçuğu konsantrasyonlarında sentezlenen PIB jellerinin farklı şişme kapasitesilerine sahip olduğu görülmüştür. Bu jellerin daha sonra çözücü karışımlarındaki şişme davranışları incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar

PIB jellerinin başlangıç maddesi olarak %1.5 – 1.8 mol izopren grupları içeren Butil 268 kullanılmıştır. Butil 268 toluende çözülüp asetonda çöktürülerek saflaştırılmıştır. Ağırlıkça molekül ağırlığı; $M_w = 3.9 \cdot 10^5$ g/mol ve polimer dispersite indeksi $M_w/M_n = 2.5$ 'dir.

Çapraz bağlayıcı olarak hem Aldrich'den temin edilen hem de laboratuvarında Feher metodu ile sülfür ve kuru klor gazının 50-80°C'deki reaksiyon sıcaklığında sentezlenmesiyle elde edilen S_2Cl_2 kullanılmıştır (Feher, 1963). Sentez sırasında çözücü olarak toluen (Merck), şişme denemelerinde ise toluen, benzen, sikloheksan, karbontetraklorür, metilsikloheksan, ksilen, n-heptan, n-hekzan, n-pentan, aseton, etanol metanol ve metiletilketon çözücüleri kullanılmıştır.

Jellerin sentezi

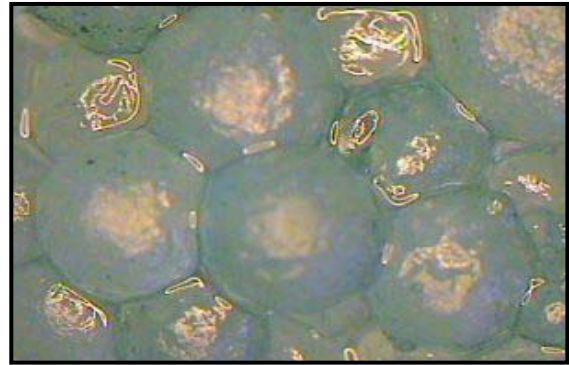
Jeller çözelti ve süspansiyon polimerizasyonu yöntemleriyle sentezlenmiştir.

1. Çözelti polimerizasyonu ile yapılan denemelerde öncelikle 1-10g arasındaki butil kauçuğu oda sıcaklığında ($20 \pm 1^\circ C$) 100mL toluen içersinde bir gece boyunca çözülmüş ve çözelti içinden 20 dakika azot geçirildikten sonra farklı miktarlarda S_2Cl_2 çözeltiye ilave edilerek hızlı bir şekilde karıştırılmış ve iç çapı 8mm ve uzunluğu yaklaşık 100mm olan cam tüplere aktarılmıştır. Çapraz bağlanma reaksiyonlarının tamamı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tüp içersinde jel oluşumunun görülmesinden sonra cam tüp kırılarak; jel, tüp içersinden çıkarılmış ve yaklaşık 10mm uzunluğunda parçalar halinde kesilmiştir. Kesilen her jel örneği toluen içersine şişirilerek üç günlük periyotlarla tolueni tazelenmiştir. Jellerin şişme dengesine gelebilmesi için en az üç hafta beklenmiştir. İlk olarak reaksiyon süresi 24 saat ve butil kauçuğu konsantrasyonu $c \geq \%5$ w/v olan jeller sentezlenmiştir. Bu jellerin ağırlıkça jel fraksiyonlarının her zaman 0.98'den fazla olduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre S_2Cl_2 'nin etkin olarak yüksek çapraz bağlanma yapabildiği anlaşılmaktadır.

2. PIB jelleri, süspansiyon polimerizasyonu ile çapları 0.1-2mm arasında değişen küreler halinde

de sentezlenmiştir. Bu polimerizasyonda sürekli faz olarak su kullanılmıştır. Toplam 200mL'lik su fazı içersine 0.5g bentonit, 0.2g jelatin ve 0.8g NaCl ilave edilerek bu karışım dibi yuvarlak reaktör içersine aktarılmış ve karışma hızı 450 rpm olan reaktörden 10 dakika azot gazı geçirilmiştir. Diğer bir taraftan, bir erlen içersinde butil kauçuğunun toluen ile çözülmesinden sonra bu karışıma belirlenen miktarda sülfürmonoklorür (S_2Cl_2) çapraz bağlayıcısı ilave edilerek karışımdan 10 dakika azot gazı geçirilerek karışım reaktör içersindeki su fazına ilave edilmiştir. Reaksiyon azot atmosferi altında oda sıcaklığında ($20 \pm 1^\circ C$) ve sekiz saat süresince devam etmiştir. Polimerizasyondan sonra su fazından ayrılan küreler belli çaplardaki eleklerden süzölmüş ve birkaç kere saf su ile yıkandıktan sonra asetonla muamele edilerek toluene aktarılmıştır. Kürelerin çözücüleri her iki günde bir tazelenerek jellerin şişme dengesine gelebilmesi için bu işleme dört hafta boyunca devam edilmiştir.

Şekil 2'de süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PIB jel kürelerinin (görüntü analiz sistemi) stereo mikroskop ile çekilmiş fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 2. Süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PIB jel küreleri

Jel oluşum sistemlerinin kompozisyonlarını belirlemek amacıyla çeşitli eşitlikler çıkarılmıştır.

1) Butil Kauçuğu Konsantrasyonu c:

$$\%c = \frac{\text{butil kauçuğunun ağırlığı (g)}}{\text{Toluenin hacmi (mL)}} \times 10^2 \quad (1)$$

2) Çapraz bağlayıcı (S₂Cl₂) konsantrasyonu:

$$\% S_2Cl_2 = \frac{S_2Cl_2 \text{nin hacmi (mL)}}{\text{Butil kauçuğu ağı. (g)}} \times 10^2 \quad (2)$$

Metodlar

Silindirik şekilde sentezlenen jellerin şişme kapasiteleri gravimetrik olarak bulunmuştur. Ağırlıkça şişme oranı q_w aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$q_w = \left(\frac{m}{m_0} \right) q_F \quad (3)$$

m = şişmiş jel ağırlığı.

m_0 = sentez sonrası jel ağırlığı.

q_F , jel örneklerinin sentez sonrası ve kuru ağırlıklarının ölçülmesi ile deneysel olarak aşağıda gösterilen eşitlik yardımıyla bulunmuştur.

$$q_F = \left(\frac{1}{W_g} \right) \left(\frac{100 d_1}{c} + 1 \right) \quad (4)$$

W_g = jel fraksiyonu.

d_1 = polimerizasyonda kullanılan çözücünün yoğunluğudur (denemelerde kullanılan toluen için $d_1=0.867$ g/mL'dir)

Denemelerde 15 farklı ölçüm sonucunda q_F değerinin deneysel sonucu 18 ± 4.8 olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan q_F değeri $W_g = 1$ kabul edildiğinde 18.34 olarak bulunmuştur. Buradan da görüleceği gibi deneysel sonuçlar teorik yaklaşımla uyum göstermektedir.

Küreler halinde sentezlenen jellerin çeşitli çözücü ve çözücü karışımları içindeki şişme kapasiteleri volumetrik olarak, şişmiş (D) ve kuru jel çaplarının (D_{kuru}) ölçülmesiyle bulunmuştur. Bu ölçümler (görüntü analiz sistemi) stereo mikroskop kullanılarak yapılmıştır.

PIB jel kürelerinin hacimce şişme oranı:

$$q_v = \left(\frac{D}{D_{kuru}} \right)^3 \quad (5)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır.

Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışmalar iki adımda değerlendirilebilir.

1.adım: çapraz bağlanma reaksiyonlarının karakteristik özellikleri ve bununla birlikte ağ yapının şişme özelliklerinin belirlenmesi.

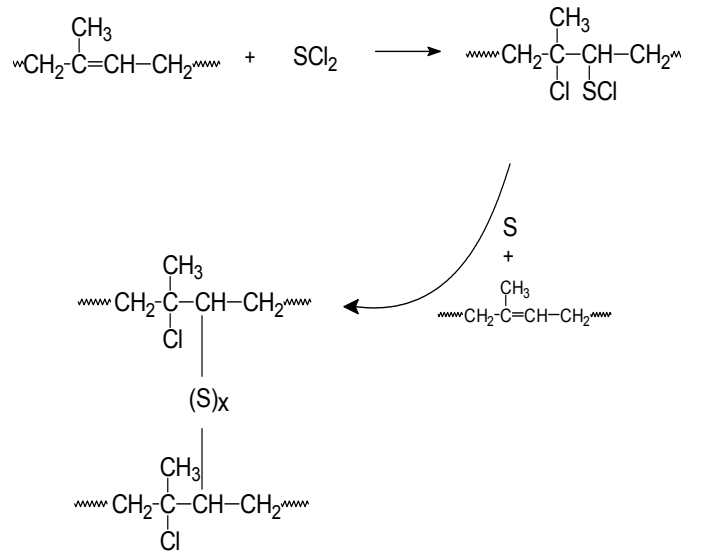
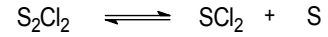
2.adım: PIB jellerinin çözücü karışımlarındaki özelliklerinin incelenmesi.

1. Çapraz bağlanma ve şişme

Toluen içinde çözünmüş butil kauçuğunun belirlenen miktarlarda sülfürmonoklorür ile oda sıcaklığında ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) çapraz bağlanmasıyla reaksiyon süresi birkaç saatten birkaç güne kadar değişen jeller sentezlenmiştir.

PIB zincirleri ile S₂Cl₂ arasında çapraz bağlanma reaksiyon mekanizmasının Şekil 3'teki gibi ilerlediği düşünülmektedir (Mark ve McKetta, 1969; Akiba ve Hashim, 1997).

Mekanizma:



Şekil 3. PIB jelinin reaksiyon mekanizması

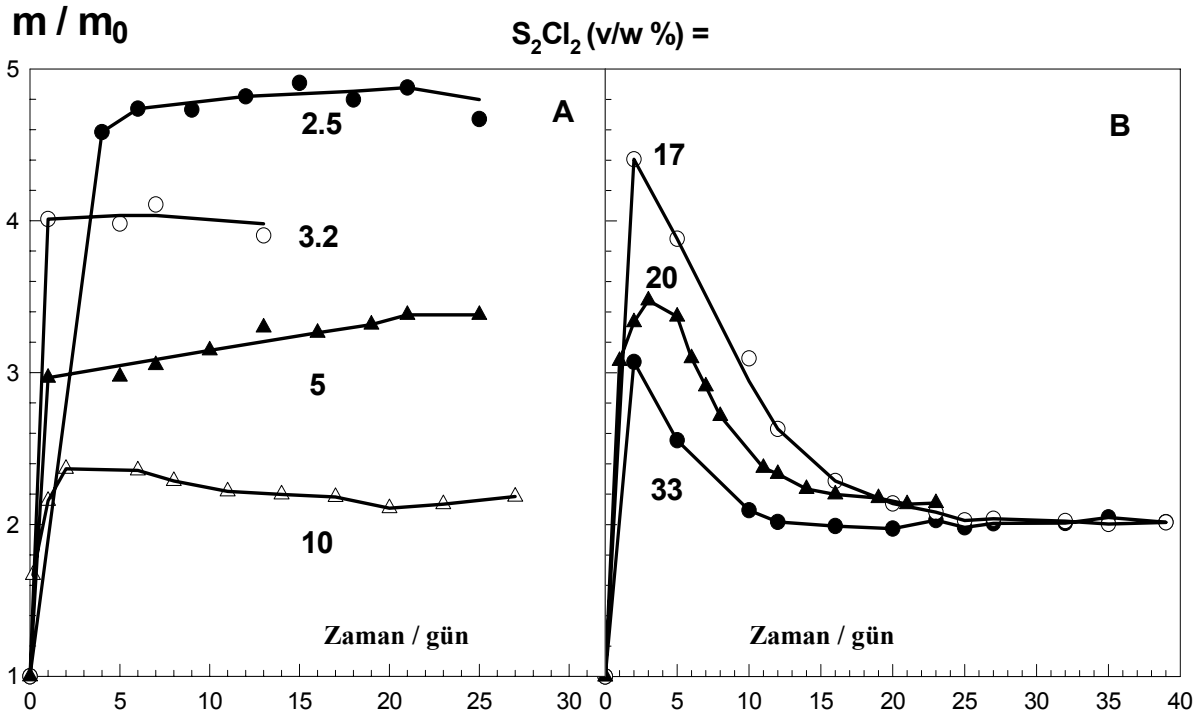
Bu mekanizmaya göre sülfürmonoklorür ile denge halinde bulunan sülfürdiklorür öncelikle polimer üzerindeki vinil grubuna saldırır. Bağın açılmasıyla sülfürklorür grupları polimer zinciri üzerindeki bir karbon atomuna bağlanırken klor atomu da açılan bağın diğer karbon atomuna bağlanır. Sülfürklorürün bağlı olduğu noktalar potansiyel çapraz bağlanma noktalarıdır. Başka zincirler üzerinde asılı bulunan bu noktalardan etkili çapraz bağlanmalar gerçekleşerek ağ yapı büyür. Şişme sırasında çözücü molekülleri jel içerisine doğru hareket ederler. Ağ yapıdaki polimer zincirlerinin hareketliliği artar. Sonuç olarak ağ yapı içerisindeki polimer zincirinin bir başka zincir ile karşılaşma olasılığının artmasıyla çapraz bağlanma reaksiyonları şişme süreci sırasında devam eder.

PIB ağ yapısındaki etkin çapraz bağlanma noktalarında asılı haldeki S atomu sayısını bulabilmek için öncelikle IR spektroskopisi kullanılmıştır ancak ağ yapı içerisindeki çapraz bağlı ünite yoğunluğunun IR'in algılaması için çok düşük bir değerde olması nedeniyle başarılı olunamamıştır.

Butil kauçuğu konsantrasyonu $c = \%5w/v$ olan $\%2v/w$ ve $\%20v/w$ oranlarında S_2Cl_2 kullanılarak sentezlenen PIB jellerinin kükürt analizi yapılmış ve bu oranlardaki jeller için S miktarları sırasıyla $\%0.9$ ve 2.4 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artmasıyla ağ yapı içerisinde çapraz bağlanma noktalarındaki sülfür atom sayısı da artış göstermektedir. $\%2v/w$ oranında S_2Cl_2 kullanıldığında çapraz bağlanma noktalarındaki S atom sayısı $x=2$, $\%20v/w$ oranında S_2Cl_2 kullanıldığında ise $x=5$ olarak hesaplanmıştır. S_2Cl_2 'nin aşırısı kullanıldığında (1 mol vinil grubuna yaklaşık 10 mol S_2Cl_2) PIB zincirleri arasında S_5 köprüleri oluşmaktadır. S_2Cl_2 oranının eşit veya daha az olması durumunda çapraz bağ köprülerindeki atom sayısı 2'ye inmektedir.

$c = \%5w/v$ butil kauçuğu konsantrasyonunda ve farklı çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen PIB jellerinin ağırlıkça şişme oranları zamana karşı Şekil 4'de incelenmiştir.

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu $\%17$ 'den daha az ise jeller Şekil 4A'da görüldüğü gibi 1 günlük



Şekil 4. $\% 5 w/v$ Butil kauçuğu konsantrasyonunda ve farklı S_2Cl_2 oranlarındaki jellerin toluen içinde şişme süresine bağlı olarak değişimi

şişme periyodunda ani olarak şişme gösterir ve bunu takiben 2 gün içerisinde maksimum şişme değerine ulaşırlar. Şişme süresinin ilerlemesiyle 10 günlük periyottan sonra jeller, limit bir şişme değerinde sabit kalırlar. Bu durum, jellerin bilinen kinetik şişmeleri ile ilgilidir ancak jeller yüksek konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı varlığında sentezlendiğinde ilk üç gün içinde şişmenin arttığı, daha sonraki 15 gün içinde jellerin büzölmeye başladığı ve 15. günden sonra şişmenin değişmediği görölmüştür (Şekil 4B).

Bu denemeler 40 jel örneği için tekrar edilmiş ve aynı sonuçlar elde edilmiştir. Jellerin bu davranışı, ağ yapı içindeki çapraz bağlanmaların devam etmesi ve jelin şişme oranının gidek azalması şeklinde açıklanmaktadır.

S_2Cl_2 konsantrasyonu %2.5v/w'den az olan jellerin reaksiyon süresi 3 gün, S_2Cl_2 konsantrasyonu %2.5v/w'den fazla olan jellerin reaksiyon süresi 1 gündür. Denemelerde jel oluşumu sırasındaki çapraz bağlanmaların tüpün dibinden başlayarak üst kısma doğru ilerlediği belirlenmiştir. Aynı jelin üst kısmının şişme oranının dip kısmına göre daha fazla olması bu sonucu desteklemektedir.

Şekil 5'de polimer konsantrasyonu $c = \%5v/w$ olan jellerin ağırlıkça şişme oranlarının (q_w) çapraz bağlayıcı oranına bağlı olarak değişimleri görölmektedir.

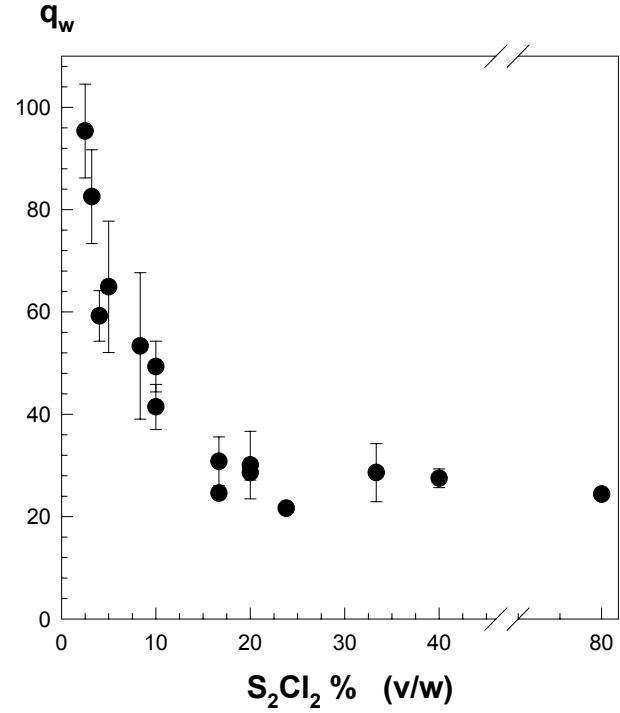
Şekil 5'deki grafikte gösterilen her bir nokta için altı deneme yapılarak ortalamaları alınmıştır.

Bu Şekil 5'te göröldüğü gibi PIB jellerinin ağırlıkça şişme oranları (q_w) S_2Cl_2 konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. S_2Cl_2 konsantrasyonu %0.6-1 v/w arasında iken q_w değeri 100'dür.

Tablo 1'de çapraz bağlayıcı oranı sabit tutulup (%5 v/w) polimer konsantrasyonunu değiştirilen jellerin ağırlıkça şişme oranları gösterilmiştir.

Tablo 1'den de göröldüğü gibi butil kauçuğu konsantrasyonunun arttırılmasıyla jelin şişme kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. Butil kau-

çuğu konsantrasyonu $c \leq 3w/v$ olduğunda 6 günlük reaksiyon süresince jel oluşumu gözlenmemiştir



Şekil 5. PIB jellerinin ağırlıkça şişme oranlarının (q_w) S_2Cl_2 oranına bağlı olarak değişimi

Süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PIB jel kürelerinin hacimce şişme oranları; şişmiş ve kuru haldeki jel kürelerinin çaplarının ölçölüp (5) nolu eşitlikte yerine koyulması ile bulunmuştur.

20 kürenin mikroskop altındaki çapları ölçölerek toluen içinde hacimce şişme oranı (q_v) 41 ± 8 olarak bulunmuştur.

Butil kauçuğu konsantrasyonu %10w/v, S_2Cl_2 konsantrasyonu %20v/w olan PIB jel kürelerinin kuru haldeki çapları 1-2mm arasında değişmektedir. Bu jellerin mikroskop altındaki fotoğrafı Şekil 6'da gösterilmiştir.

Çeşitli çözücülere daldırılan PIB kürelerinin çapları sikloheksandaki çaplarına oranlanarak (D/D_{CH}) normalize edilmiştir. Elde edilen bu değerler çözünürlük parametresinin (δ) bir fonksiyonu olarak Şekil 7'deki grafikte gösterilmiştir.

Tablo 1. Değişik butil kauçuğu konsantrasyonlarında ve sabit S₂Cl₂ oranındaki jellerin ağırlıkça şişme oranları

Butil kauçuğu konsantrasyonu %(w/v)	S ₂ Cl ₂ konsantrasyonu %(v/w)	Reaksiyon süresi	Ağırlıkça şişme oranı (q _w)
≤3	5	6 gün	a
4	5	48 saat	49±8
5	5	44 saat	29±2
10	5	22 saat	20.3 ±0.5

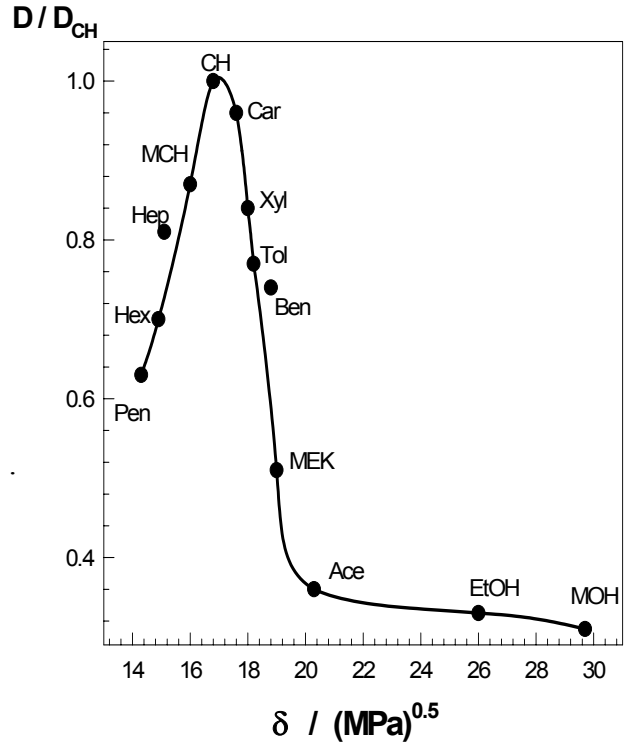
a : Jel oluşumu yok



Şekil 6. Kuru haldeki PIB jel küreleri

Küre çapının en büyük olduğu çözücü çözünürlük parametresi $\delta = 16.8 \text{ (MPa)}^{0.5}$ olan sikloheksandır. Küreler δ parametresi sikloheksaninkine en yakın çözücüler içerisinde daldırıldıklarında çaplarının küçüldüğü görülmüştür. Bu çözücüler sırasıyla metilsikloheksan (MCH) ($\delta = 16.0 \text{ (MPa)}^{0.5}$) ve karbontetraklorürdür (Car) ($\delta = 17.6 \text{ (MPa)}^{0.5}$). Literatürde çözücüsüz çapraz bağlı butil kauçuğu için δ parametresi $16.5 \text{ (MPa)}^{0.5}$ olarak verildiğine göre çözelti içinde çapraz bağlanan PIB jelleri için çözünürlük parametresi $16.8 \pm 0.8 \text{ (MPa)}^{0.5}$ olarak kabul edilmiştir.

Çözelti içerisinde çapraz bağlanan PIB jeli kürelerinin şişme kapasitesi; S₂Cl₂ veya butil kauçuğu konsantrasyonunun azalması ile artmaktadır.



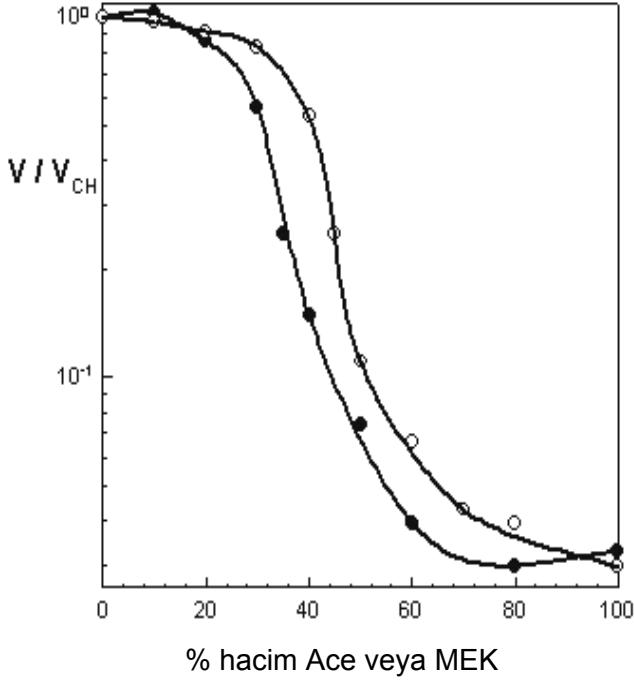
Şekil 7. Sikloheksana göre normalize edilmiş PIB küre çaplarının (D/D_{CH}) çözünürlük parametresine (δ) bağlı olarak değişimi

2. Çözücü karışımları içerisinde şişme davranışları

PIB kürelerinin sikloheksan-aseton (CH-ACE) ve sikloheksan-metiletiketon (CH-MEK) çözücü karışımları içindeki şişme oranları hacimsel olarak (V/V_{CH}) sikloheksana göre normalize edilmiştir. Bu denemelerde kullanılan butil kau-

çuğu konsantrasyonu %10w/v ve S₂Cl₂ oranı %20 v/w'dir.

Normalize edilmiş bu değerlerin PIB kürelerinin şişmesinde kötü çözücü etkisi yapan aseton (ACE) ve metiletilketonun (MEK) sikloheksana %0'dan %100'e kadar farklı oranlarda katılması ile değişimi Şekil 8'deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 8. CH-ACE ve CH-MEK çözücü karışımları içindeki PIB kürelerinin hacimce şişme oranlarının (CH'e göre normalize edilmiş V/V_C) değerlerinin) bu çözücü karışımlarına bağlı olarak değişimi

Kaynaklar

- Tanaka, T., (1978). Collapse of Gels and the Critical Endpoint, *Physical Review Letters*, **40**, 820-823.
- Shibayama, M., Tanaka, T. (1993). Volume Phase-Transition and Related Phenomena of Polymer Gels, *Advance Polymer Science*, **109**, 1-63.
- Erman, B., Flory, P.J., (1986). Critical Phenomena and Transitions in Swollen Polymer Networks and in Linear Macromolecules, *Macromolecules*, **19**, 2342-2353.
- Erman, B., Marj, J.E., (1997). *Structures and Properties of Rubberlike Networks*, Oxford University Press: New York
- Eichinger, B.E., Flory, P.J., (1968). Thermodynamics of Polymer Solutions Part I. Natural Rubber and Benzene. *Transactions of the Faraday Society*, **64**, 2053-2075.
- Mark, H.F., Gaylord, N.G., Bikales., (1965). *N.M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2, 777-783, Interscience Publ., New York.
- Feher, F., (1963). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 1, 341.
- Mark, H.F., McKetta, J.J., (1969). Othmer, D.F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 19, 392-395, Interscience Publ.: New York.
- Akiba, M., Hashim, A.S., (1997). Vulcanization and Crosslinking in Elastomers, *Transactions of the Faraday Society*, **22**, 475-482.