

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİVİNİL BENZİL KLORÜR POLİMERİNİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE BELİRLENMESİ

MELEK KÜBRA HABİPOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. FATİH ÇAKAR

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİVİNİL BENZİL KLORÜR POLİMERİNİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE BELİRLENMESİ**

Melek Kübra HABİPOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 27.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Fatih ÇAKAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Fatih ÇAKAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün FYL-2019-3547 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince yanımda olan, desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Doç. Dr. Fatih Çakar'a ve Prof. Dr. Özlem Cankurtaran saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Polimerin sentez aşamasında emeği geçen Prof. Dr. B. Filiz ŞENKAL ve Prof. Dr. Yelim HEPÜZER GÜRSEL'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her durumda yanımda olduklarını bildiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2019

Melek Kübra HABİPOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
POLİMERLER.....	4
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi	4
2.2 Polimerizasyon Çeşitleri	4
2.2.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
2.2.2 Katılma Polimerizasyonu	5
2.3 Polimer Çeşitleri	6
2.3.1 Lineer Polimerler	6
2.3.2 Dallanmış Polimerler.....	6
2.3.3 Çapraz Bağlı Polimerler.....	6
2.3.4 Merdiven Polimerler.....	6
2.4 Camı Geçiş Sıcaklığı	6
2.4.1 Termoplastikler ve Termosetler	8
2.4.2 Kopolimerler	8
2.4.3 Moleküler Ağırlık.....	9
2.4.4 Kristalite Derecesi	10
2.4.5 Gerilim-Gerinim Davranışları	10
2.4.6 Termal Genleşme.....	11

BÖLÜM 3

KROMATOĞRAFİ.....	12
3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi.....	12
3.2 Kromatografi Çeşitleri.....	12
3.2.1 Kağıt Kromatografisi	13
3.2.2 İnce Tabaka Kromatografisi	13
3.2.3 Kolon Kromatografisi	13
3.2.4 Gaz Kromatografisi (GK)	14
3.2.4.1 Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri.....	14
3.3 Ters Gaz Kromatografisi (TGK).....	18
3.3.1 TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi.....	21
3.3.2 TGK Metodu ile Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi.....	26
3.4 Schultz Metodu.....	27
3.5 Dorris-Gray Metodu	29
3.6 Schultz ve Dorris-Gray Metotlarını Karşılaştırılması.....	30
3.6.1 TGK Polimerlerin Camısı Geçiş Sıcaklığının Belirlenmesi.....	33

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
4.1 Kullanılan Kimyasallar	36
4.2 Kullanılan Cihazlar	36
4.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı	36
4.2.1.1 Taşıyıcı Gaz	36
4.2.1.2 Örnek Girişi.....	37
4.2.1.3 Kolon	37
4.2.1.4 Dedektör	38
4.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	38

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	39
5.1 Poli (vinil benzil klorür) (PVBC) hazırlanması.....	39
5.2 PVBC'nin DSC ile T_g 'sinin Belirlenmesi.....	39
5.3 PVBC Polimerinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi.....	40
5.4 PVBC Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi	53
5.5 Genel Sonuçlar.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGE LİSTESİ

a	Çözücünün adsorplayıcı molekül üzerinde işgal ettiği bölge
a_1	Aktivite oranı
$a_{[CH_2]}$	Bir metilen grubuyla kaplanmış yüzey bölgesi
AN^*	Guttman'ın elektron alıcı sayısı
DN	Guttman'ın electron verici sayısı
B_{11}	İkinci virial katsayı
C	Referans standart
C_L	Sıvı fazdaki hareketli fazın konsantrasyonu
C_G	Gaz fazdaki hareketli fazın konsantrasyonu
C_{12}^P	Moleküller arası polar etkileşimler
C_{12}^I	Moleküller arası indüklenmiş etkileşimler
C_{12}^L	Moleküller arası london etkileşimleri
f	Fügasite
F_C	Taşıyıcı gazın akış hızı
h	Plank sabiti
ΔG_A	Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisi
ΔG_A^D	Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
ΔG_{ad}^0	Adsorpsiyon molar gibs enerji değişimi
ΔG_{de}^0	Desorpsiyon molar gibs enerji değişimi
ΔG_A^S	Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisinin spesifik bileşeni
$\Delta G_{A[CH_2]}$	Bir metilen grubuna karşılık gelen adsorpsiyon enerjisi
ΔH_A^S	Adsorpsiyon entalpisi
ΔS_A^S	Adsorpsiyon entropisi
$\Delta \bar{H}_1^{\infty}$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısı
$\Delta \bar{H}_V$	Çözücünün molar buharlaşma ısı
$\Delta \bar{H}_{VL}$	Çözücünün molar buharlaşma ısılarının literatür değerleri
$\Delta \bar{H}_S$	Çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısı
γ_S	Serbest yüzey enerjisi
γ_S^D	Yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
γ_S^S	Yüzey enerjisinin spesifik bileşeni
$\gamma_{[CH_2]}$	Metilen grubunun serbest yüzey enerjisi
γ_1^{∞}	Aktivite katsayısı

I	İyonlaşma enerjisi
J	Basınç düzeltme faktörü
K_A	Asitlik sabiti
K_D	Bazlık sabiti
K_C	Denge sabiti
K_L	Absorpsiyon sabiti
K_{GL}	Gaz-sıvı ara yüzey absorpsiyon sabiti
K_{LS}	Sıvı-katı ara yüzey absorpsiyon sabiti
k_B	Boltzman sabiti
M_1	Çözücünün molekül ağırlığı
M_2	Polimerin molekül ağırlığı
M_n	Sayı ortalama polimer molekül ağırlığı
M_w	Ağırlık ortalamalı polimer molekül ağırlığı
N_A	Avagadro sayısı
Ω_1^∞	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
p_1^0	Çözücünün buhar basıncı
p^0	Kolonun standart basıncı
p_1^*	Karakteristik basınç
Q	Bir dakikada geçen gaz hacmi (mL/dak)
R	İdeal gaz sabiti
r	Etkileşen moleküller arası uzaklık
S	Çözünürlük katsayısı
S_{GL}	Gaz-sıvı ara yüzey alanı
S_{LS}	Sıvı-katı ara yüzey alanı
T_{1r}	Çözücünün indirgenmiş sıcaklığı
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
t_A	Havanın kolonda alıkonma süresi
T_f	Ortam sıcaklığı
t_R	Çözücünün kolonda alıkonma süresi
t_0	Ölü hacim
V	Potansiyel enerji
v_{1r}	Çözücünün indirgenmiş hacmi
v_{2r}	Polimerin indirgenmiş hacmi
v_2	Polimerin spesifik hacmi
v_1^*	Polimerin karakteristik hacmi
v_2^*	Çözünenin karakteristik hacmi
V_1	Çözücünün molar hacmi
V_2	Polimerin molar hacmi
V_1^*	Çözücünün karakteristik hacmi
V_2^*	Polimerin karakteristik hacmi
V_g^0	Spesifik alıkonma hacmi
V_N	Net alıkonma hacmi
V_{Nn}	Zincirinde n adet karbon atomu bulunduran n-alkan
$V_{N,n+1}$	Zincirinde n+1 adet karbon atomu bulunduran n-alkan
$V_{N,ref}$	Apolar çözücünün hesaplanan net alıkonma hacmi
ν	Dalgalanma frekansı

w	Kolona doldurulan polimerin ağırlığı
w_1	Ağırlık fraksiyonu
W_{adh}	Adezyon işi
x_1	mol fraksiyonu
χ_{12}^{∞}	Flory-Huggins teorisi etkileşim parametresi
χ_{12}^*	Hal denklemleri teorisi etkileşim parametresi
\bar{X}_{12}	Etkin değişim enerji parametresi
ϵ_0	Dielektrik sabiti
δ	Çözünürlük parametresi
ρ	Polimer yoğunluğu
μ	Molekülün dipol momentini



KISALTMA LİSTESİ

AED	Atomik Emisyon Dedektörü
As	Aseton
AIBN	Azobisizobütironitril
D	Dekan
DD	Dodekan
DEE	Dietileter
DKM	Diklorometan
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EAs	Etil asetat
EB	Etil benzen
ECD	Elektron yakalama dedektörü
FID	Alev iyonlaştırma dedektörü
GK	Gaz kromatografisi
He	Helyum
Hk	Hekzan
Hp	Heptan
iAAI	izoamil alkol
iBAI	izobutil alkol
iBAs	izobutil asetat
iPB	izopropil benzen
KB	Klor benzen
Me	Metil grubu
N	Nonan
nAAI	n-amil alkol
nBAs	n-butil asetat
nBAI	n-butil alkol
NMP	1-metil-2-prolidon
nPB	n-propil benzen
NPD	Nitrojen-fosfor dedektörü
O	Oktan
PE	Polietilen
PID	Foto iyonizasyon dedektörü
PM	Polarizasyon mikroskobu
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PNIPAM	Poli(N-isopropilakrilamid)

PS	Polistiren
PVBC	Poli(vinil benzil klorür)
PVC	Polivinilklorür
T	Toluen
tAAI	Tersiyer amil alkol
tBAI	Tersiyerbutil alkol
tBAS	tersiyerbutil asetat
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
TD	Tridekan
TGK	Ters gaz kromatografisi
TGKK	Ters katı-gaz kromatografisi
TGSK	Ters sıvı-gaz kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
TKM	Kloroform
UD	Undekan
UV	Mor ötesi bölge

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Polimerlerin farklı moleküler zincir düzenlemeleri; a. doğrusal, b. dallanmış, c. çapraz bağlı, d. merdiven polimerler [25].....5
Şekil 2.2	Amorf ve yarı kristal polimerler için spesifik hacim ve sıcaklık grafiği [25].....7
Şekil 2.3	Polimer moleküllerinin olası düzenlemeleri a. amorf polimer, b. yarı kristal polimer [25].....8
Şekil 2.4	Farklı kopolimer tipleri [25].....9
Şekil 2.5	Camsı bir polimerin Hookean elastik davranışı b. Bir elastomerin doğrusal olmayan elastik davranışı [25].....11
Şekil 2.6	Amorf bir polimerin elastik modülünün sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi [25]11
Şekil 3.1	Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi [29].....15
Şekil 3.2	TCD'nin şematik gösterimi [30].....17
Şekil 3.3	GK ve TGK kolonları ve kromatogramları arasındaki karşılaştırma.....19
Şekil 3.4	TGK'nin prensipleri [61].....22
Şekil 3.5	Durum 1, sorpsiyon; durum 2, sorpsiyon ve yüzey adsorpsiyon karışımında V_N 'nin w' 'ye lineerliği [61].....26
Şekil 3.6	Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının alıkonma diyagramı [61].....33
Şekil 3.7	Kolondaki polimer fazın farklı içerikleri ile n-heksadekan-polistiren sisteminin alıkonma diyagramları [61].....34
Şekil 5.1	PVBC polimeri sentezi.....39
Şekil 5.2	PVBC polimerinin DSC termogramları 1. Soğutma, 2. Isıtma.....40
Şekil 5.3	Çözücülerin PVBC polimeri üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAs, (2) iBAs ve (3) tBAs.....42
Şekil 5.4	Çözücülerin PVBC polimeri üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAI, (2) iBAI ve (3) tBAI.....44
Şekil 5.5	Çözücülerin PVBC polimeri üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nAAI, (2) iAAI ve (3) tAAI.....46
Şekil 5.6	PVBC üzerinde $(\ln gV_g^0)$ ile $(1/T)$ değişimi (1) TD, (2) DD, (3) UD ve (4) D, (5) O, (6) Hp, (7) Hk.....48
Şekil 5.7	PVBC üzerinde $(\ln gV_g^0)$ ile $(1/T)$ değişimi (1) EB, (2) nPB, (3) IPB, (4) T, (5) IBAs, (6) nBAs ve (7) EAs.....48

Şekil 5.8	30-55°C (303,2-328,2 K) aralığında PVBC üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı (D(1), N(2), O(3), Hp(4) ve Hk(5)).....	54
Şekil 5.9	30-55°C (303,2-328,2 K) aralığında PVBC üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı DKM(1), As(2), THF(3), TKM(4) ve DEE(5)).....	54
Şekil 5.10	PVBC için farklı sıcaklıklarda (30 °C (1), 35 °C (2), 40 °C (3), 45 °C (4), 50 °C (5) ve 60 °C (6)) $RT \ln V_N$ ile karbon sayısı değişimi.....	55
Şekil 5.11	PVBC'nin 30°C (303,2 K)'deki TGK datası.....	57
Şekil 5.12	PVBC'nin 35°C (308,2 K)'deki TGK datası.....	57
Şekil 5.13	PVBC'nin 40°C (313,2 K)'deki TGK datası.....	58
Şekil 5.14	PVBC'nin 45°C (318,2 K)'deki TGK datası.....	58
Şekil 5.15	PVBC'nin 50°C (323,2 K)'deki TGK datası.....	59
Şekil 5.16	PVBC'nin 55°C (328,2 K)'deki TGK datası.....	59
Şekil 5.17	$-\Delta H_A^S/AN^*$ 'ın DN/AN^* 'a karşılık grafiği.....	61



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Tipik bazı gaz kromatografisi dedektör çeşitleri ve kullanım alanları [30].....16
Çizelge 3.2	n-alkan çözücüler için $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri.....31
Çizelge 3.3	Kullanılan çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri.....32
Çizelge 5.1	n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın PVBC polimeri üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^041
Çizelge 5.2	n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI)'ın PVBC polimeri üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^043
Çizelge 5.3	n-amilalkol (nAAI), izoamilalkol (iAAI) ve tersiyer amilalkol (tAAI)'ün PVBC polimeri üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^045
Çizelge 5.4	Çalışılan çözücülerin PVBC üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^047
Çizelge 5.5	PVBC /Çözücü Sistemleri için χ_{12}^∞ değerleri.....49
Çizelge 5.6	PVBC/Çözücü Sistemleri için χ_{12}^* değerleri.....50
Çizelge 5.7	Polimer / Çözücü Sistemleri için \bar{X}_{12} değerleri.....51
Çizelge 5.8	PVBC /Çözücü Sistemleri için Ω_1^∞ değerleri.....52
Çizelge 5.9	Çalışılan çözücülerin hesaplanan $-\Delta\bar{H}_S$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_V$ (kcal/mol) ve literatürden hesaplanan $-\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol) değerleri.....53
Çizelge 5.10	PVBC Polimerinin 35-60 °C (308-333 K) sıcaklık aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri.....56
Çizelge 5.11	30-55 °C aralığındaki γ_S^D ve eğim değerleri.....56
Çizelge 5.12	30-55 °C aralığında PVBC ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, $-\Delta G_A^S$ (kj/mol).....60
Çizelge 5.13	PVBC'de polar çözücüler için bulunan $-\Delta H_A^S$ ve ΔS_A^S değerleri.....60

**POLİVİNİL BENZİL KLORÜR POLİMERİNİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE BELİRLENMESİ**

Melek Kübra HABİPOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ÇAKAR

Bu çalışmada Ters Gaz Kromatografisi metodu ile 30°C -55°C sıcaklık aralığında apolar ve polar çözücülerle adsorpsiyon termodinamik parametreleri, (serbest enerji ΔG_A^S , entalpi, ΔH_A^S ve entropi, ΔS_A^S), polimerin dağıtıcı yüzey enerjileri, γ_S^D , asit, K_A ve baz sabitleri, K_D , hesaplandı. Kullanılan apolar çözücüler hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D) ve kullanılan polar çözücüler diklorometan (DKM), kloroform (TKM), tetrahidro furan (THF), dietil eter (DEE) ve aseton (As)'dur.

30°C -120°C sıcaklık aralığında ters gaz kromatografisi (TGK) metodu ile n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs), ter-butil asetat (tBAs), n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI), ter-butil alkol (tBAI), n-amil alkol (nAAI), izoamil alkol (iAAI) ve tersiyer amil alkol (tAAI)'ün alikonma davranışları polimer üzerinde incelendi. Çalışılan sıcaklık aralığında asetat ve iki farklı yapıdaki alkol izomerleri için polimerin seçiciliği test edildi.

Son olarak 105°C -120°C sıcaklık aralığında apolar çözümlerden; hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), dekan (D), undekan (UD), dodekan (DD), ve tridekan (TD) ve polar çözümlerden; etil benzen (EB), n-propil benzen (nPB), izo propil benzen (iPB), toluen (T), n-butil asetat (nBAs), izo bütül asetat (iBAs), ve etil asetat (EAs) kullanılarak yapılan

çalışmada çözücülerin spesifik alıkonma hacim değerleri kullanılarak; Flory-Huggins teorisi polimer-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} , hal denklemleri teorisi polimer-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^* , etkin değişim enerji parametreleri \bar{X}_{12} , çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısı $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, çözücünün molar buharlaşma ısı $\Delta\bar{H}_V$ ve çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısı $\Delta\bar{H}_S$ belirlenmiştir.

Hesaplanan K_A ve K_D sabitlerine göre PVBC polimerinin yüzeyinin bazik yapıda olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Polimer, termodinamik etkileşim parametreleri, yüzey özellikleri, ters gaz kromatografisi.



**DETERMINATION OF THERMODYNAMIC AND SURFACE PROPERTIES OF
POLYVINYL BENZYL CHLORIDE POLYMER BY INVERSE GAS
CHROMATOGRAPHY**

Melek Kübra HABİPOĞLU

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Doç. Dr. Fatih Çakar

In this study, thermodynamic parameters of Polyvinyl Benzyl Chloride (PVBC) adsorption (free energy, ΔG_A^S ; enthalpy, ΔH_A^S and entropy, ΔS_A^S), dispersive components of the surface energies, γ_S^D and the acid K_A and base, K_D constants between 30 °C and 55 °C were determined by inverse gas chromatography. Nonpolar solvents which has been used are hexane, heptane, octane, nonane, decane and polar solvents such as tetrahydro furan, trichloro methane, dichloro methane, diethyl ether, acetone.

The retention behaviour of PVBC for isomers n-butyl acetate, isobutyl acetate and tert-butyl acetate and isomers n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, tert-butyl alcohol, n-amyl alcohol, isoamyl alcohol, tert-amyl alcohol in the temperature range of 30 - 120 °C were determined by inverse gas chromatography. Selectivity of PVBC polymer crystal for isomers of acetates and two different alcohol isomers were tested at the studied temperature.

Lastly, by means of specific retention volumes; Flory-Huggins liquid crystal solvent interaction parameters χ_{12}^∞ , hard-core polymer solvent interaction parameters χ_{12}^* ,

effective exchange energy parameters \bar{X}_{12} , partial molar heat of mixing at infinite dilution of the solvent $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar heat of vaporization of solvent $\Delta\bar{H}_V$, the partial molar heat of sorption of the solvent $\Delta\bar{H}_S$ were calculated for hexane, heptane, octane, nonane, decane, undecane, dodecane, tridecane, n-butyl acetate, isobutyl acetate, ethyl acetate, chloro benzene, n-propyl benzene, isopropyl benzene and ethyl benzene between in the temperature range of 105°C and 120°C.

According to the calculated K_A and K_D parameters it was found that the surface of Polyvinyl Benzyl Chloride has basic character.

Key words: Polymer, thermodynamic interaction parameters, surface properties, inverse gas chromatography.



1.1 Literatür Özeti

Ters gaz kromatografisi (TGK), 1941 yılında nobel ödülü sahipleri Martin ve Synge'in, bu metodu kullanarak iki sıvı arasındaki bölme katsayısını bulmalarıyla tanıtılmıştır [1]. Bununla birlikte Kiselev ve arkadaşları [2] Conder ve Young'a göre [3], gaz kromatografisinin (GK) fizikokimyasal ölçüm uygulamalarındaki öncüleri Wicke (1947), Glueckauf (1947), Cremer ve Prior (1951), ve adsorpsiyon izotermlerini GK'den hesaplayan James ve Philips (1954)'dir. Yeni metot 1960'ların başında, M.V.Lomonosov Moscow State Üniversitesinde yüzey kimyası ve kromatografi biliminin [4] gelişmesinde önemli rol alan Prof. Dr. A.V.Kiselev'in, metodu 'TGK' ismiyle tanıtmasıyla almıştır. 1967'de [2] yayınlanan kitapta, Prof. Dr. Kiselev ve kitabın diğer yazarları GK'nin aktivite katsayısı, entropi ve çözünme ısı, buhar basıncı, molekül ağırlığı, difüzyon katsayısı, adsorpsiyon izotermleri, yüzey serbest enerjisi, adsorpsiyon ısı ve entropisi, iç difüzyonunun aktivasyon enerjisi, hidrokarbonların kaynama noktası ve moleküler etkileşimler gibi bir dizi katı yüzey özelliklerini belirlemenin yanı sıra, sıvı-gaz faz arası direnci ve moleküler etkileşimleri ölçme yeteneklerinden bahsetmişlerdir. Yayınların çoğu [5,12] katı yüzeyin fizikokimyasal özelliklerini ölçmede GK'nin uygulamalarının 1960'lı yıllardan bu yana büyük ilgi gördüğünü belirtir. Smidsrod ve Guillet GK'sini, karışımın bileşenlerini belirlemekten çok daha fazla alanda kullanılabilir olduğu için "vazgeçilmez analitik araç" olarak adlandırmıştır [7].

TGK polimer, kopolimer ve bunların karışımlarının yüzey ve kütle özelliklerinin incelenmesi için güçlü bir tekniktir ve 1970'lerde popüler olmuştur [3,14]. 'TGK' terimi hala yaygın olarak kullanılmaya başlanmamasına rağmen, metottan çoğu durumda

fiziko kimyasal ölçümler için basit, hızlı ve doğru bir teknik olarak bahsedilmiştir. Birçok yayın ve 1980'lerde yayınlanan kapsamlı araştırmalar, TGK'nin modifiye silikalar, cam elyaflar, silisler, krakerler ve tatlı bisküviler gibi çeşitli alanlarda araştırmacıların ilgisini çektiğini göstermiştir. Yayınların çoğuna göre polimerik araştırmalar hala TGK'nin en yaygın kullanım alanlarıdır [15-23].

TGK çözünme ve termodinamik etkileşim parametreleri, difüzyon kinetiği, BET yüzey alanı, uyum çalışması, camsı geçiş sıcaklığı, yüzey enerjisi heterojenliği, asit-baz özelliklerinin yanı sıra partiküllü yüzeylerde organik adsorbantların karakterizasyonu, adsorpsiyon izotermi ve adezyon kuvvetleri gibi çok sayıda fizikokimyasal özellik hakkında bilgi sağlar [24].

1.2 Tezin Amacı

TGK, materyallerin fizikokimyasal karakterizasyonu için çok yönlü, güçlü, hassas ve hızlı bir tekniktir. Bu nedenle hem kristal hem amorf yapıdaki çeşitli polimerlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde ve alıkonma diyagramlarından faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi ve bu sıcaklıkların üstünde polimer-çözücü etkileşimlerinin hesaplanmasında kullanılabilir.

Bu çalışmada öncelikle polivinil benzil klorür (PVBC) polimerinin termodinamik ve yüzey özelliklerinin TGK metodu ile incelenmesi amaçlanmıştır.

PVBC polimerinin faz geçiş sıcaklıkları TGK metodu ile belirlenmiş, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca PVBC polimerinin izomerleri ayırma gücü yine TGK metoduyla test edilmiştir.

1.3 Hipotez

TGK metodu sistemlerin fizikokimyasal özelliklerini araştırmak için kullanılmaktadır. Bu metotta kullanılan çözücüler sonsuz seyreltiklikte olduğundan kullanılan çözücü miktarı diğer metotlara oranla çok az olmaktadır. Son çalışmalar, doğru koşullarla yapılan ölçümlerde termodinamik denge verilerine tam ve doğru bir şekilde ulaşıldığını göstermiştir. TGK metoduyla, alıkonma hacmi, polimer-çözücü etkileşimleri ve onların sıcaklığa bağlılığı konusunda sağlıklı bilgilere ulaşılır.

Bu çalışmada; iki farklı metodla PVBC polimerinin camsı geçiş sıcaklığı belirlenecek ve bulunan değerler literatür değerleriyle karşılaştırılacaktır. Ayrıca son yıllarda TGK metoduyla polimerlerin izomer ayırma gücü hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada da TGK metoduyla PVBC polimerinin çalışılan sıcaklıklarda; alkol ve asetat izomerlerini ayırma gücünün yeterliliği, yüzey parametrelerini ve polimer-çözücü etkileşimleri belirlemede kullanılan teorilerin uygulanabilirliği tartışılacaktır.



2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimerler yapısal olarak metallere ve seramiklere göre daha karmaşıktır. Daha ucuz ve daha kolay işlenebilir olmalarına rağmen, polimerler metal ve seramiklere göre daha düşük mukavemete ve daha düşük kullanım sıcaklıklarına sahiptirler. Ultraviyole ışık ve bazı solventlere uzun süre maruz kalmak polimer özelliklerinin bozulmasına yol açabilir. Bununla birlikte, polimerler genellikle kimyasal maddelere karşı metallere göre daha dayanıklıdır. Kovalent bağlanmanın baskın olması sebebiyle, ısı ve elektrik iletkenleri zayıftır. Polimerler yapısal olarak, uzun zincirli moleküllerdir (bu nedenle makromoleküller olarak adlandırılırlar) ve zincirin temelini kovalent bağlı karbon atomları oluşturur. Küçük moleküllerden büyük moleküller oluşturma işlemine polimerizasyon denir; yani, polimerizasyon, polimer oluşturmak için, temel yapı taşı olan monomerlerin bir araya gelme işlemidir. İki önemli polimerizasyon çeşidi vardır [25].

2.2 Polimerizasyon Çeşitleri

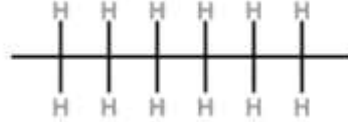
2.2.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Bu işlemde, moleküllerin reaksiyonu adım adım meydana gelir ve her adımda, genellikle su gibi küçük bir bileşik, yan ürün olarak oluşur [25].

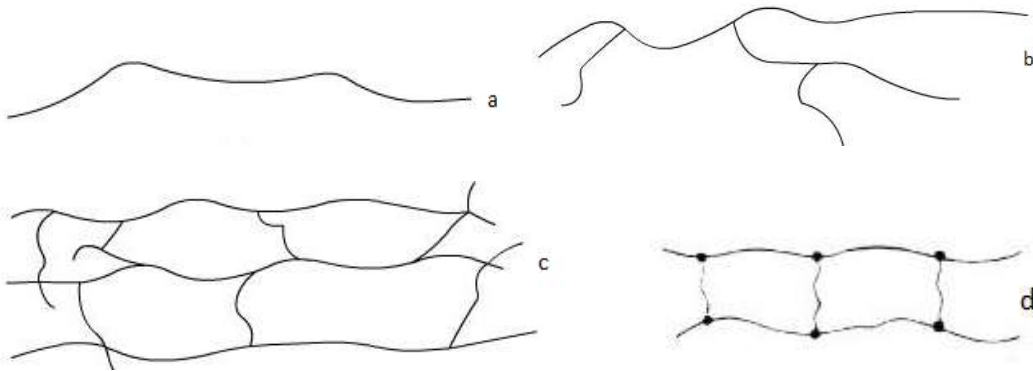
2.2.2 Katılma Polimerizasyonu

Bu işlemde, monomerler herhangi bir yan ürün oluşturmadan polimer oluşturmak üzere birleşirler. Katılma polimerizasyonu genellikle katalizör varlığında gerçekleştirilir.

Etilen moleküllerinin (CH_2) katılma polimerizasyonu ile oluşturduğu polietilenin kütlesi, polimeri oluşturan monomerlerin kütlesinin toplamı kadardır [25].



Davranışlarına dayanarak, kondenzasyon ya da katılma polimerizasyonu ile oluşan termoset ve termoplastik polimer olmak üzere iki ana polimer çeşidi vardır. Termosetler, polimerik zincirlerin çapraz bağlanmasını içeren sertleştirme reaksiyonuna maruz kalırlar. Bu reaksiyonla sertleştiklerinden “termoset” terimiyle adlandırılmışlardır. Bu reaksiyon, uygun kimyasal maddelerle, ısı ve basınç uygulamasıyla veya monomerin elektron ışınına maruz bırakılmasıyla başlatılabilir. Termoplastikler, ısı ve basınç uygulamasıyla yumuşayabilen ya da plastikleşebilen polimerlerdir. Oda sıcaklığına soğutma termoplastikleri sertleştirir. Farklı davranışları, moleküler yapısı ve şekli, moleküler boyutu veya kütlesi ve bağlarının türü ve miktarından (kovalent bağ veya van der Waals) kaynaklanmaktadır. Temel moleküler yapıyı zincir moleküllerinin yapılarıyla açıklayabiliriz. Şekil 2.1 farklı zincir konfigürasyon tiplerini göstermektedir [25].



Şekil 2.1 Polimerlerin farklı moleküler zincir düzenlemeleri; a. doğrusal, b. dallanmış, c. çapraz bağlı, d. merdiven polimer [25].

2.3 Polimer Çeşitleri

2.3.1 Lineer Polimerler

Adından da anlaşılacağı gibi, bu tip polimerler yan gruplara sahip uzun bir atom zincirinden oluşur. Örnekler arasında polietilen (PE), polivinil klorür (PVC) ve polimetil metakrilat (PMMA) bulunmaktadır. Şekil 2.1.a, zincirlerin sarılması ve bükülmesi gibi lineer polimerlerin konfigürasyonunu göstermektedir [25].

2.3.2 Dallanmış Polimerler

Polimer dallanması, doğrusal, çapraz bağlı veya herhangi bir başka tipte polimer ile meydana gelebilir; Şekil 2.1.b'de dallanmış polimere örnek gösterilmiştir [25].

2.3.3 Çapraz Bağlı Polimerler

Bu durumda, bir zincirin molekülleri Şekil 2.1.c'deki gibi başka bir zincirin molekülleri ile bağlanır. Moleküler zincirlerin çapraz bağlanması, üç boyutlu bir ağ oluşumu ile sonuçlanır. Çapraz bağlanma, moleküllerin birbirini geçmesini zorlaştırdığı için bu tür polimerler güçlü ve serttir [25].

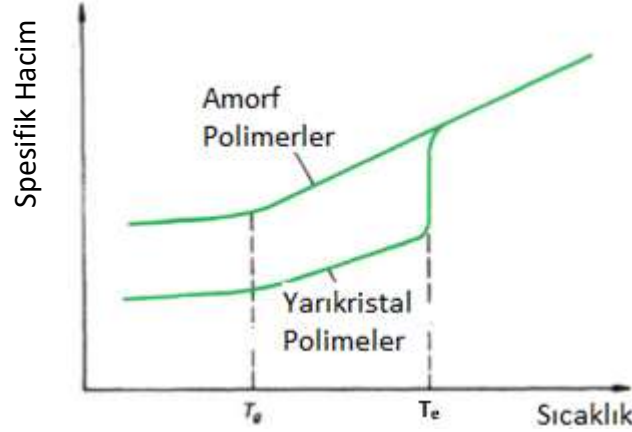
2.3.4 Merdiven Polimerler

Düzenli bir şekilde birbirine bağlanmış iki doğrusal polimer (Şekil 2.1.d) bir merdiven polimeri oluşturur. Beklenmedik bir şekilde, merdiven polimerleri doğrusal polimerlerden daha serttir [25].

2.4 Camsı Geçiş Sıcaklığı

Saf kristal malzemeler belirli erime sıcaklıklarına sahiptir. Erime noktası, ısınma sırasında kristal düzeninin tamamen bozulduğu ilk sıcaklıktır. Fakat polimerler, kristalinitenin kaybolduğu bir sıcaklık değeri değil, sıcaklık aralığı gösterir. Şekil 2.2, amorf ve yarı kristal polimerler için spesifik hacim (hacim / birim kütlesi) ve sıcaklık eğrilerini göstermektedir. Bir polimer sıvı soğutulduğunda, hacmi azalmaya başlar. Bu durum, moleküllerin termal titreşimindeki ve serbest alandaki azalma nedeniyle oluşur;

yani, moleküller alanı daha az işgal eder. Bu olay belirli bir sıcaklıkta gerçekleşirse buna “erime sıcaklığı” T_e denir [25].



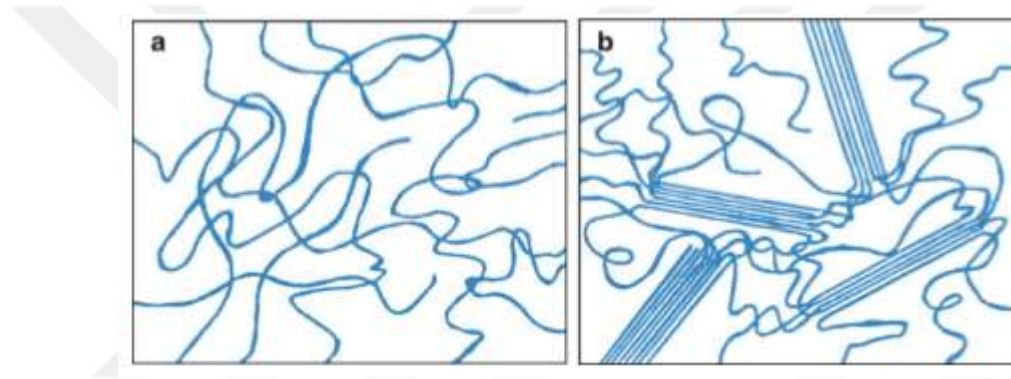
Şekil 2.2 Amorf ve yarı kristal polimerler için spesifik hacim ve sıcaklık grafiği [25]

Erime noktası olarak adlandırılan sıcaklıkta, bir termodinamik faz dönüşümü meydana gelir ve materyal düzenli bir kristal yapıya bürünür. Hem kristal hem amorf fazdan oluşan yarıkristal polimer durumunda, bu dönüşüme kristal kısım maruz kalır. Amorf polimerlerde, sabit bir erime noktası yoktur. Kristal fazın erime noktasının altında polimer sıvısı hacmini azaltmaya devam eder. Camı geçiş sıcaklığı, T_g olarak adlandırılan bir sıcaklığa iner. T_g 'nin altında polimer, çok yüksek viskoziteden dolayı oldukça rijit ve katı bir madde olan aşırı soğutulmuş sıvı haline gelir. Kristal fazdan farklı olarak, T_g 'nin altında camı veya amorf bir malzemenin yapısı, esas olarak çok viskoz olsa da bir sıvı (oldukça düzensiz) yapısındadır. Böyle bir durum silika bazlı inorganik camlarda yaygın olarak görülür [25].

Bir termodinamik faz dönüşümünü temsil etmese de, T_g 'nin, kristal katıların erime noktasına benzer yönleri vardır. Birçok fiziksel özellik (ör., viskozite, ısı kapasitesi, elastik modül ve genleşme katsayısı) T_g 'de oldukça hızlı bir şekilde değişir. Polistiren, örneğin, yaklaşık 100°C'lik bir T_g 'ye sahiptir; bu nedenle oda sıcaklığında serttir. Diğer taraftan kauçuk, yaklaşık 75°C'lik bir T_g 'ye sahiptir; bu nedenle oda sıcaklığında eriyebilir. T_g , polimerin kimyasal yapısının bir fonksiyonudur. Örneğin, bir polimer rijit bir zincir yapısına ve / veya büyük yan gruplara sahipse, T_g 'si oldukça yüksek olacaktır [25].

2.4.1 Termoplastikler ve Termosetler

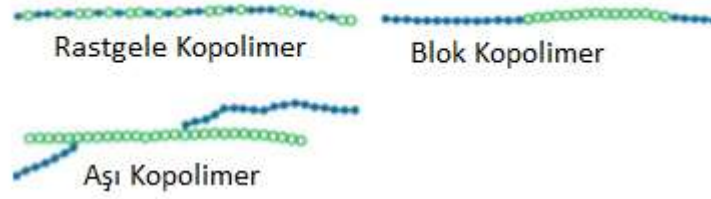
Isı etkisiyle yumuşayan veya eriyen polimerler termoplastik polimerler olarak adlandırılır ve sıvı oluşumu için uygundur. Düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (PE), polistiren (PS) ve polimetilmetakrilat (PMMA) termoplastik polimerlere örnek gösterilebilir. Yapı şekilsiz olduğunda, moleküller arasında belirgin bir düzen yoktur ve zincirler rastgele düzenlenir (Şekil 2.3a). Lamella veya kristalitler olarak adlandırılan tek kristal bölgeler gibi küçük tabakalar, polimerin seyreltik bir çözeltiden çöktürülmesiyle elde edilebilir. Lamelde, uzun moleküler zincirler düzenli bir şekilde katlanır (Şekil 2.3b). Birçok kristalit, bir araya gelerek metallerde tanecikler gibi kristal toplulukları oluştururlar [25].



Şekil 2.3 Polimer moleküllerinin olası düzenlemeleri a. amorf polimer, b. yarı kristal polimer [25]

2.4.2 Kopolimerler

Tekrarlanan birim çeşidine göre polimerlerin başka tür bir sınıflandırması vardır. Polimer zincirini oluşturan tek tip tekrarlama birim söz konusuysa, buna "homopolimer" denir. Diğer taraftan kopolimerler, iki farklı monomere sahip polimer zincirleridir. Eğer iki farklı monomer zincir boyunca rasgele dağılmışsa, düzenli ya da rastgele kopolimerdir. Bununla birlikte, bir monomerin uzun bir dizisini, başka uzun bir monomer dizisi takip ediyorsa, buna blok kopolimer adı verilir. Eğer bir tür monomer zinciri ve başka tipte bir dallanma varsa, buna aşı kopolimeri adı verilir. Şekil 2.4, farklı kopolimer tiplerini şematik olarak göstermektedir [25].



Şekil 2. 4 Farklı kopolimer tipleri [25]

2.4.3 Moleküler Ağırlık

Polimerlerin karakterizasyonu için moleküler ağırlık (M_w) oldukça önemli bir parametredir. Molekül ağırlığı artışıyla genel olarak mukavemet artmakta, ancak kopma uzaması azalmaktadır. Tabii ki, artan molekül ağırlığı ile birlikte, polimerlerin işlenmesi daha zor hale gelir. Polimerizasyon derecesi (DP), bir polimerdeki temel birim (mer) sayısını gösterir. $(M_w)_U$ ile polimerizasyon derecesi çarpımı moleküler ağırlık değerini verir.

Buradaki $(M_w)_U$, tekrarlanan birimlerin molekül ağırlığıdır. Genel olarak, polimerler tam olarak aynı molekül zincirlerine sahip değildir, ancak her biri farklı molekül ağırlığına veya DP'ye sahip olan farklı türlerin karışımından oluşabilir. Böylece, polimerin moleküler ağırlığı bir dağılım fonksiyonu ile karakterize edilir. Dağılım fonksiyonunun küçük olması, polimerin daha homojen olduğunu gösterir. Bu yüzden ortalama molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesinden bahsedilir [25].

Bazı yaygın polimerik malzemelerin moleküler ağırlıkları bilinen monomerik malzemelere kıyasla bulunabilir. Bir su molekülünün, H_2O , molekül ağırlığı 18'dir. Düşük molekül ağırlıklı bir organik çözücü olan benzen, 78 molekül ağırlığına sahiptir. Bunlar ile karşılaştırıldığında, doğal kauçuk yaklaşık 10^6 molekül ağırlığına sahip olabilir. Yaygın sentetik polimerden polietilen, 10^5 'den daha büyük moleküler ağırlığa sahip olabilir. Yüksek molekül ağırlıklı katıların moleküler boyutu da çok büyüktür. Örneğin, suyun moleküler çapı 40 nm iken polietilenin 6400 nm kadar büyüktür [25].

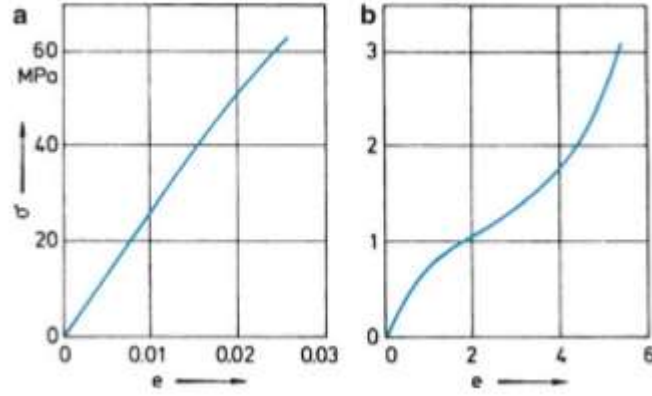
2.4.4 Kristalite Derecesi

Polimerler, Şekil 2.3'deki gibi amorf ya da kısmen kristal yapıda olabilir. %100 kristal bir polimer elde etmek zordur. Uygulamada, polimer tipine, molekül ağırlığına ve kristalizasyon sıcaklığına bağlı olarak, bir polimerdeki kristallik miktarı %30 ile %90 arasında değişebilir. Tamamen kristal bir yapı elde edilememesi esas olarak polimerlerin uzun zincirli yapısından kaynaklanmaktadır. Kristalin bölgeler arasında sıkışıp kalmış bazı bükülmüş ve karışmış zincir parçaları, tamamen kristal bir hal almak için gerekli olan konformasyonel düzenlenmeyi sağlayamaz. Polimer kristalleşme davranışı üzerinde ayrıca moleküler yapı önemli bir etkiye sahiptir. Küçük veya hiç yan grubu olmayan lineer moleküller kolayca kristalleşir. Hacimli yan gruplara sahip dallı zincirli moleküller kolaylıkla kristalleşmez. Örneğin, lineer, yüksek yoğunluklu polietilen %90 oranına kristalize edilebilir, dallı polietilen ise sadece %65 oranına kadar kristalize edilebilir. Genel olarak, bir polimerin sertliği ve dayanıklılığı, kristalite derecesiyle artar [25].

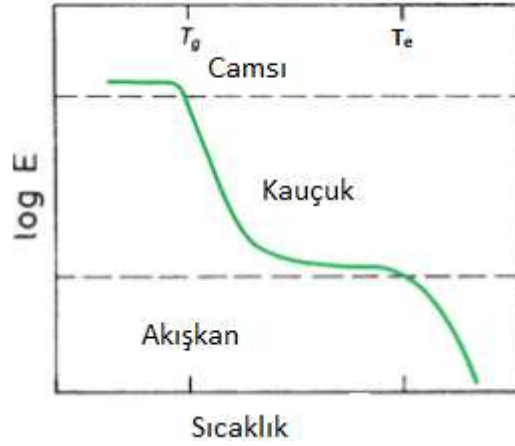
2.4.5 Gerilim-Gerinim Davranışları

Amorf bir polimerin ve bir elastomerin (kauçuksu bir polimerin) karakteristik gerilim-gerinim eğrileri, sırasıyla, Şekil 2.5a,b'de gösterilmiştir. Elastomerin lineer olmayan elastik olarak karakterize edilen Hookean davranışı göstermediğine dikkat edilmelidir. Elastomerler tarafından gösterilen karakteristik olarak geniş elastik mesafe, uygulanan bir stres etkisi altında karışık zincirlerin yeniden kolayca düzenlenmesinden kaynaklanır [25].

Polimerlerin metallere ve seramiklere farklı olduğu başka bir nokta da, elastik modüllerinin aşırı sıcaklığa bağımlı olmasıdır. Şekil 2.6, amorf bir polimerin sıcaklık ile elastik modülünün varyasyonunu şematik olarak göstermektedir. T_g 'nin altındaki sıcaklık aralığında, polimer serttir ve tipik bir elastik modül değeri yaklaşık 5 GPa'dır. T_g 'nin üzerinde, modül değeri önemli ölçüde düşer ve polimer kauçuk bir davranış gösterir. Polimerin sıvı haline geldiği sıcaklık, T_e sıcaklığı üzerinde modül aniden düşer. T_e 'nin üzerindeki sıcaklık bölgelerinde, polimerler çeşitli işlemlere tabi tutulur [25].



Şekil 2. 5 Camsı bir polimerin Hookean elastik davranışı b. Bir elastomerin doğrusal olmayan elastik davranışları [25]



Şekil 2. 6 Amorf bir polimerin elastik modülünün sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi [25]

2.4.6 Termal Genleşme

Polimerler genellikle metallerden ve seramiklerden daha yüksek termal genleşmelere sahiptir. Ayrıca, termal genleşme katsayıları sabit değildir; yani, polimerler sıcaklık ile doğrusal olmayan bir şekilde genişler. Epoksi reçineler 50×10^{-6} ile 100×10^{-6} arasında lineer genleşme katsayısına sahipken, poliesterler 100×10^{-6} ile 200×10^{-6} arasında değerler gösterirler. Küçük bileşimsel değişiklikler polimerlerin genleşme özelliklerinde belirgin bir etkiye sahip olabilirler [25].

KROMATOGRAFI

3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

Kromatografi, karışımı oluşturan bileşenlerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklılıkları esas alınarak birbirinden ayrılmasıdır. Bileşenlerin ayrılma işlemi, bir destek üzerinde duran sabit faz ile sabit faz üzerinden akan hareketli faz içerisindeki bileşenlerin destek üzerinden akma hızlarının birbirinden farklı olmasıyla gerçekleştirilir. Kromatografiden ilk kez Tswett, Varşova'da yaptığı sunumda bahsetmiştir ve bu bilim dünyasında tartışmaya neden olmuştur. Bu nedenle, kromatografinin keşfediliş yılı 1903 olarak kabul edilmiştir. Tswett'in, renkli madde ayırma çalışmalarında kromatografiyi kullanılmasından dolayı metot Latince'deki renkli madde anlamına gelen "*kromatografi*" ismini almıştır [26], [27].

3.2 Kromatografi Çeşitleri

Kromatografi çalışmanın şekline göre sınıflandırılır. Bunlar;

- a) Kağıt kromatografisi
- b) İnce tabaka kromatografisi
- c) Kolon kromatografisi
- d) Gaz kromatografisi yöntemleridir.

3.2.1 Kağıt Kromatografisi

Bu kromatografi çeşidinde, sabit faz olarak nemlendirilmiş kağıt kullanılmaktadır. Bileşenlerine ayrılmak istenen madde karışımı, sabit faz olan kağıt üzerinde çizilen bir çizgiye belirli uzaklıkta bir ya da birkaç damla şeklinde damlatılır. Daha sonra karışımı içeren sabit faz silindir şeklinde bir kap içerisine yerleştirilir. Çözücü ve sabit faz ile karışımı oluşturan bileşenlerin farklı dağılımlarıyla farklı hızlarda yürüme meydana gelir. 10-16 saat sonrasında kağıt, kaptan çıkarılarak çözücünün eriştiği sınır kağıt üzerinde işaretlenir ve kurutma işlemi yapılır [28].

Karışımı oluşturan bileşenler renkli ise kağıt üzerinde adsorplandıkları bölgeler leke şeklinde gözlenir. Eğer karışımı oluşturan bileşenler renksiz ise renklendirmek için renkli maddeler eklenerek görünür hale getiriler ve bölgeler gözlenir. Lekelerin merkez noktalarından başlangıç çizgisine uzaklıkları ölçülerek hesaplar yapılır. Kağıt kromatografisi yerine günümüzde ince kağıt kromatografisi kullanılmaktadır [28].

3.2.2 İnce Tabaka Kromatografisi

Bu kromatografi çeşidinde sabit faz olarak selüloz, alüminyum silikat, alüminyum oksit, ve silikajel gibi maddeler ya da bu maddelerin karışımları kullanılır. Sabit faz, bir cam yüzeye özel aparatlar yardımıyla sürülür. Kalınlığı yaklaşık 0,5 mm'dir. Bu yöntemin prensibi, kağıt kromatografisinin ayırma prensibiyle aynıdır. İnce tabaka kromatografisi de organik sentez laboratuvarlarında sıklıkla tercih edilen ayırma yöntemlerindedir [28].

3.2.3 Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisinde, karışım uygun bir çözücüde çözülerek adsorban madde ile doldurulmuş kolondan geçirilir ve bileşenlerin adsorban maddedeki spesifik adsorpsiyonlarına bağlı olarak farklı bölgelerde farklı zamanlarda alıkonmalarıyla bileşenlerine ayrılması amaçlanır. Kolon içine saf çözücünün eklenmesiyle, çözücü kolonda ilerler ve farklı bölgelerde farklı bileşenler çözülür, kolonunun alt bölgelerinde tekrar adsorplanarak bu işlem maddenin kolonu terk etmesine kadar devam eder.

Organik madde sentez laboratuvarlarında en çok kullanılan etkili ayırma yöntemlerindendir [28].

3.2.4 Gaz Kromatografisi (GK)

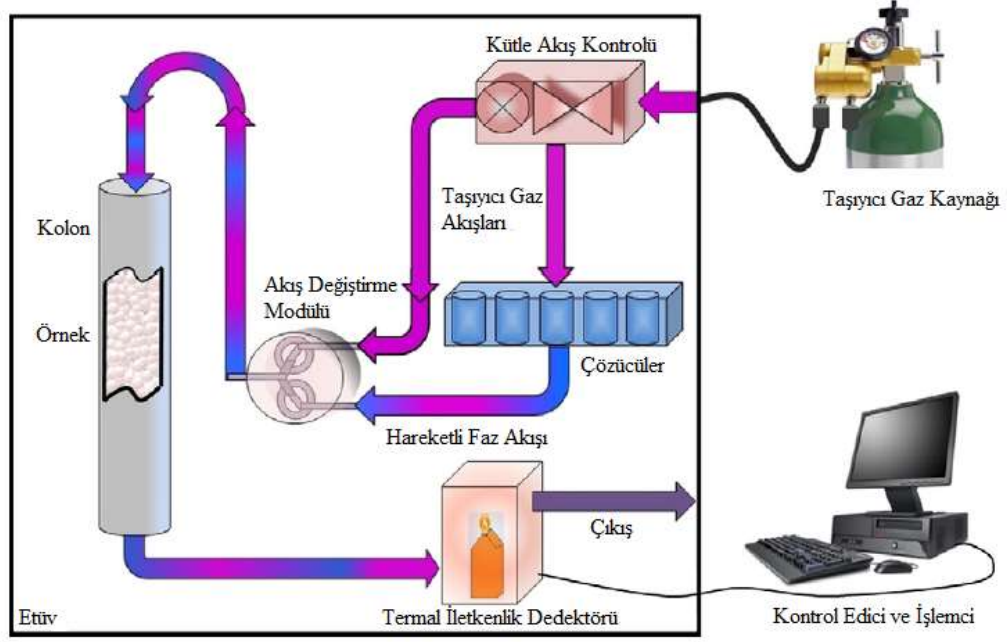
Gaz kromatografisi tekniği, analiz edilecek numunenin buharlaştırılması ve analizin gerçekleşeceği kolona enjekte edilmesine dayanır. Madde kolon içine inert bir gaz olan hareketli faz yardımıyla taşınır ve analiz gerçekleştirilir. Gaz kromatografisindeki hareketli fazı ile diğer kromatografi türlerindeki hareketli fazın farklı olmasının sebebi, analit molekülleriyle bir etkileşime girmemesi ve sadece maddeyi kolon içerisine taşıma görevinde bulunmasıdır. Gaz – sıvı ve gaz – katı kromatografisi olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır [28].

Gaz – katı kromatografisinde; sabit faz olarak kullanılan katı madde üzerinde analitlerin yapılarından dolayı farklı miktarda fiziksel adsorpsiyonları sonucu tutulması esas geçerlidir. Ancak bu gaz kromatografi çeşidinin bazı eksik yönleri vardır. Örneğin; polar moleküller kısmi tutulmaya uğramaları ve adsorpsiyonlarının doğrusal olmaması sonucu ayrılma piklerinin kuyruklu olması uygulama açısından yeterli değildir. Bu yüzden, gaz – katı kromatografisi bazı düşük moleköl ağırlıklı gaz türlerinin ayrılması gibi uygulamalar dışında pek yaygınlaşmamıştır [28].

Gaz – sıvı kromatografisi ise; inert katı madde yüzeyinde tutulan sıvı fazda analitin dağılması esasına dayanan bir yöntemdir. Gaz – sıvı kromatografisi kavramı ilk kez 1941’de sıvı – sıvı dağılma kromatografisini geliştiren A. J. P. Martin ve R. L. M. Synge tarafından literatüre kazandırılmıştır [28].

3.2.4.1 Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri

Şekil 3.1’de tipik bir gaz kromatografi cihazının temel bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 3. 1 Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi [29]

Taşıyıcı Gaz Kaynağı

Taşıyıcı gaz olarak, kimyasal inert olan helyum, argon, azot gibi gazlar kullanılır. Kullanılacak gazın seçimi, kullanılacak dedektör tipine bağlı olarak yapılır. Basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış ölçerler gaz kaynağında ve gazın akış hızında yapılacak değişiklikleri gözlemlemeye yarayan diğer araçlardır. Bunlara ek olarak taşıyıcı gaz sisteminde moleküler elek kullanılarak safsızlıkları önlenir [28].

Numune Enjeksiyon Sistemi

Kolonun verimliliğinin yüksek olması için, numunenin uygun hacimde ve hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilmesi gerekmektedir. Hacimce fazla numunenin, sisteme yavaş enjekte edilmesi bant genişlemesine neden olur, ayrılma iyi bir şekilde gerçekleşmez ki bu istenmeyen bir durumdur. Sisteme enjekte edilecek numune hacmi 20 μ L ile birkaç yüz nanolitre arasında değişmektedir. Buharlaştırıcı bölme numune bir septum içerisinden geçirilerek mümkün olduğunca hızlı olarak gönderilir [28].

Kolon ve Etüvler

Gaz kromatografisinde dolgu ve açık olmak üzere iki tip kolon kullanılır. Bu kolonlar borusal veya kılcal olabilmektedir. Yaygın olarak kullanılmaya başlanmasından bu yana gaz kromatografisinde sıklıkla dolgu kolonlar tercih edilmiştir [28].

Kolonların uzunluğu 2 m'den kısa ile 50 m'den uzun olabilmektedir. Paslanmaz çelik, cam veya teflon kolonlar kullanılmaktadır. Sıcaklığın sabit tutulması için kullanılan etüve değişik uzunluklardaki kolonları sığdırabilmek amacıyla, kolonlar sarmal olarak bobin haline getirilirler [28].

Kolon sıcaklığı, çalışmaların tekrarlanabilirliğinin gerektiği durumlarda oldukça önemli bir değişkendir ve derecenin onda biri oranında kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, etüvün termostatla sıcaklık kontrolü yapılmaktadır. Optimum kolon sıcaklığı, istenilen ayrılma derecesine ve numunenin kaynama noktasına göre ayarlanmaktadır. Genel olarak optimum sıcaklık numunenin kaynama noktasına eşit veya birkaç derece üzerinde olacak şekilde, yaklaşık olarak 2-30 dakika aralığında ayrılma sağlanmaktadır. Bazı numuneler geniş aralıkta kaynama noktasına sahip olduklarından, bu gibi numunelerde sıcaklık programlaması uygulanarak; yani ayrılma sırasında sıcaklığın arttırımı basamaklı veya sürekli olarak yapılmasıyla ayrılmaları sağlanır [28].

Dedektörler

Gaz kromatografisi çalışmalarında birçok farklı dedektör kullanılmaktadır. Çizelge 3.1'de gaz kromatografi çalışmalarında yaygın olarak kullanılan dedektör çeşitleri ve bu kolonların kullanım alanları verilmiştir [28].

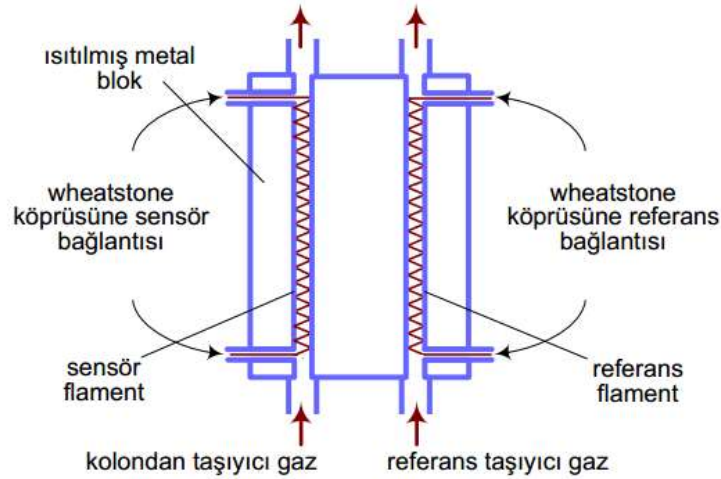
Çizelge 3. 1 Tipik bazı gaz kromatografisi dedektör çeşitleri ve kullanım alanları [30]

Dedektör Tipleri	Çalışma Alanı
Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)	Genel
Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)	Hidrokarbonlar
Nitrojen Fosfor Dedektörü (NPD)	N ve P içeren örnekler
Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)	Halojenli hidrokarbonlar
Atomik Emisyon Dedektörü (AED)	Element seçici
Foto İyonizasyon Dedektörü (PID)	Gaz ve Buhar Bileşikleri

Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)

Gaz kromatografisi çalışmalarında ilk kullanılan dedektör çeşitlerinden biridir. Katarometre ismi ile de bilinmektedir. Analiz sırasında akan gaz içerisindeki analit moleküllerinin kaynağın ısısal iletkenlik değişimlerini esas alır. Bu dedektör tipinde, duyarlı bölüm elektrikle ısıtılan ince bir platin, altın, tungsten tel veya yarı

iletken bir termistör olabilir ve sabit elektrik gücünde sıcaklığı çevresindeki gazın termal iletkenliğine bağlıdır [28]. Şekil 3.2’de TCD dedektör çeşitlerinin genel bir şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3. 2 TCD'nin şematik gösterimi [30]

Kromatografi uygulamalarında sıklıkla iki dedektör beraber kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi taşıyıcı gazı, diğeri ise taşıyıcı gaz ve numune karışımını incelemektedir. Bu sistemlerde enjeksiyon odasının ilerisindeki gaz akış yoluna ve kolonun çıkışına dedektörler yerleştirilir. Taşıyıcı gazın termal iletkenliği sinyallerden çıkarıldığından, bu sistemle elektrik gücü, basınç ve akış hızı gibi parametrelerden gelecek etkiler en aza indirgenmiş olur [28].

İki dedektörlü sistemlerde dirençlerin karşılaştırılması Wheatstone köprüsüyle gerçekleştirilmektedir. Hidrojen ve helyum gazlarının termal iletkenlikleri, diğere taşıyıcı gazların termal iletkenliklerinin altı ile on katı kadardır. Bu nedenle termal iletkenlik dedektörleriyle analiz yapılırken taşıyıcı gaz olarak hidrojen veya helyum gazı tercih edilmelidir [28].

Bu dedektörün avantajları; basit, geniş aralıkta analiz kabiliyeti, organik ve anorganik molekül türlerine duyarlılığı ve en önemlisi numuneyi yok etmemesi olarak sayılabilir. Dezavantajı olarak ise düşük duyarlılığı söylenebilir. Kılcal kolon kullanılan analizlerde, sarf edilen numune miktarı çok az olduğundan termal iletkenlik dedektörleri düşük duyarlılıkları nedeniyle tercih edilmezler [28].

3.3 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

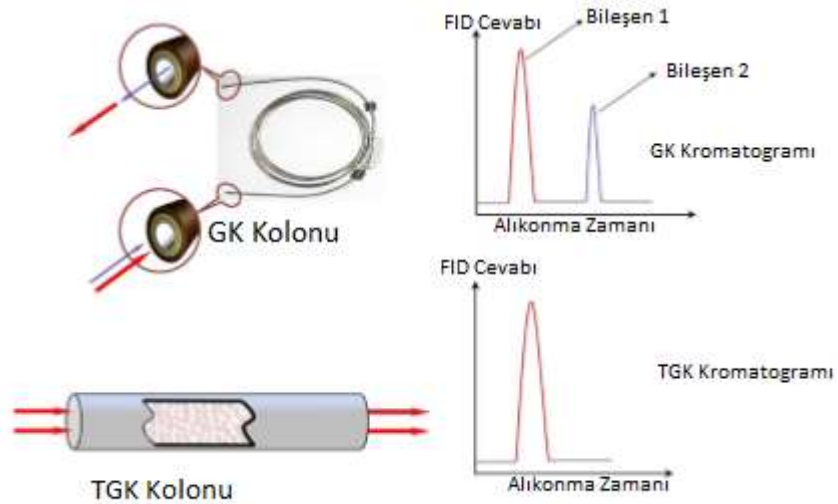
Klasik gaz kromatografisi cihazında olduğu gibi, TGK’de de fırın, kolon, çözünen deposu, dedektör, kütle akış kontrolörü ve işlemci, denetleyici olarak kullanılan bilgisayardan oluşur. Geleneksel GK kolonlarının aksine, TGK kolonları bobinleri olan düz cam tüptür; bazı araştırmalarda paslanmaz çelik [31-34], bakır [32] ve teflon [35] kolonlar da kullanılmıştır. İki kurulum arasındaki temel fark sabit ve hareketli fazın türüdür. TGK metodunda özellikleri araştırılan madde sabit faz olarak kolona yerleştirilir. Sabit faz kristal toz, amorf bileşikler, lif kompozit ya da viskoz sıvı olabilir. Bu metodun en iyi avantajı numunenin, özel olarak hazırlanmasını gerektirmemesidir [36]. TGK metodu diğer yüzey enerjisi tekniklerinin aksine minimum numune hazırlığı gerektirir. Bu nedenle katıların çoğu formu ve yarı katılar hızlı ve etkili bir şekilde karakterize edilir.

Sabit fazın katı olması durumunda, teknik ‘ters katı-gaz kromatografisi’ (TGKK) diye adlandırılırken, sıvı örnek ya da sıvı sabit faz olması durumunda, ‘ters sıvı-gaz kromatografisi’ (TGSK) diye adlandırılır. Davis ve Petersen’e göre TGSK metodu ‘parmak izi’ için değerli bir yöntemdir [5].

Sabit fazı analiz etmek için, düşük konsantrasyonda iyi karakterize edilmiş saf gaz ya da uçucu madde buharı, durgun faza inert taşıyıcı gaz aracılığıyla enjekte edilir. Bu uçucu madde ‘prob molekül’ olarak adlandırılır. Polaritesi, asitliği, molekül alanı ve elektron numarası gibi bilinen özelliklere sahip farklı moleküller prob olarak kullanılabilir. Sabit fazın özellikleri, sabit faz ile özellikleri bilinen hareketli fazın (probun) reaksiyonunun alıkonma verileri ile hesaplanabilir.

Hareketli faz (prob), sabit akış hızındaki, yüksek saflıkta inert taşıyıcı gaz tarafından kolon boyunca taşınır. Helyum, argon ve azot en çok kullanılan taşıyıcı gazlardandır. TGK ölçümlerinde, sabit faz yüzeyinde prob molekülünün adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesinin kurulduğu varsayılmaktadır. Bu denge sinyal tekniği ya da frontal metod kullanılarak elde edilebilir [37]. Sinyal tekniğinde, belli hacimdeki hareketli faz kolon boyunca geçirilen taşıyıcı gaz içine enjekte edilir ve bu sayede özellikleri araştırılan madde ile etkileşime girer. Çok hızlı adsorpsiyon dengesi elde eden sistemler için bu teknik geçerlidir, buna karşılık yavaş dengeye gelen sistemler için, hareketli faz çözeltisinin taşıyıcı gaz içinde sürekli aktığı frontal metod tercih edilir. Bu daha geniş bir

pikin daha uzun ayrılma süresi olduğu anlamına gelir. GK'de olduğu gibi sabit faz ile hareketli faz arasındaki etkileşim, mobil faz kolondan geçerken oluşur. Bu etkileşimlerin doğası ve büyüklüğü, hız ve mobil fazın alıkonma parametrelerinden etkilenir. Örneğin alıkonma hacmi, kolondaki numune üzerinde hareketli fazın (prob molekülünün) adsorpsiyonunun nitelik ve niceliğiyle hesaplanır. TGK ve GK kolonları ve kromatogramları arasındaki farklar Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmiştir. GK'de incelenen, hacmi bilinen gaz ya da sıvı karışımı, özellikleri bilinen sabit fazın içinde bulunduğu uzun kolona enjekte edilir. Sabit fazlı bileşenlerin etkileşim kuvveti arasındaki farklar, kolon boyunca ilerlerken ayrılmalarına yol açar. Bunun tersine TGK'de örnekle doldurulmuş kısa kolonda her enjeksiyonda sadece tek bir buharın alıkonma davranışı tespit edilir.



Şekil 3. 3 GK ve TGK kolonları ve kromatogramları arasındaki karşılaştırma

Seçicilik ve hassasiyet dedektör seçimi için iki önemli faktördür. Termal iletkenlik dedektörü (TCD), karışımdaki farklı bileşenler arasındaki ısıl iletkenlik farklarına dayanarak çalışır. Bu yüzden çok çeşitli malzemeleri dedekte edebilme kapasitesine sahiptir. Alev iyonizasyon dedektörü (FID), organiklerin konsantrasyonlarını yanma ve iyon oluşumuyla hesaplar. FID çoğu hidrokarbon için yüksek hassasiyette olmasına rağmen su, bu dedektör tarafından dedekte edilemez. İki dedektörün avantajlarından da faydalanmak için, TGK birden fazla dedektörün kombinasyonu ile kurulabilir. Örneğin, Newell ve Buckton [38] organik prob alıkonma analizindeki yüksek hassasiyet faydasının yanı sıra laktoz deneylerinin yüzey enerjisindeki nem seviyesini hesaplamak

için TCD ve FID dedektörlerini birlikte kullanmışlardır. Son araştırmalarda, çok bileşenli problemleri analiz etmek için de TCD ve FID dedektörleri birlikte kullanılmıştır [39]. FID göreceli ölü zamanı, TCD ise probun alıkonma süresini hesaplamak amacıyla kullanılmıştır. İki dedektör arasındaki zamansal fark, düzeltilmiş alıkonma süresini verir.

TGK deneyleri sonsuz seyreltme ve sınırlı konsantrasyon kromatografik koşullarında yürütülebilir. Sonsuz seyreltme, sıfır yüzey gerilimi olarak da adlandırılır ve partiküllerin yüzey enerjisi ile sorpsiyon ısısını değerlendirmek için uygundur [40]. Sonsuz seyreltme probun çok düşük konsantrasyonunu ifade eder ve çok küçük miktarda prob molekülünü sisteme tanıtılmasıyla elde edilir. Prob molekülü veya absorbat madde miktar sınırlı olduğundan, etkileşimin sadece yüzeydeki yüksek enerji alanlarında olduğu varsayılır, bu yüzden daha düşük enerji alanlarındaki etkileşimler ihmal edilebilir. TGK dedektörlerinin yüksek hassasiyeti sonsuz seyreltmedeki deneyler için idealdir. Bu metodun yüksek hassasiyeti, termodinamik parametrelerin kusursuz hesaplanmasını sağlar [41,42,43] ve TGK analizlerinin çoğu bu koşullar altında gerçekleştirilir. İdeal koşullarda, prob-prob etkileşiminin olmadığı ve Henry Yasalarına uyulduğu kabul edilir. Bu yüzden lineer adsorpsiyon izotermlerin ve simetrik (Gaussian) kromatografik piklerin oluşması beklenir [41,44]. Alkanların sabit faz ile etkileşiminde simetrik piklerin kromatografik diyagramı oluşur [45]. Bu metotta net alıkonma zamanı parametresi hesaplanır ve serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşenleri [46,47], yüzeyin asit-baz özellikleri [46-49,50], yüzey polaritesini, aktivite katsayısı [51,52] Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametreleri [52], adsorpsiyon ve yüzey heterojenitesinin serbest enerjisi [53], yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon entropisini [54] belirlemek için başarıyla kullanılır. TGK'si sonsuz seyreltmede yüksek hassasiyet gösterdiğinden, geleneksel ıslanabilirlik ölçümler gibi diğer tekniklerle tespit edilemeyen karakteristik farklılıkları ayırt etme potansiyeline sahiptir.

Klasik volumetrik yöntemler [55] gibi eski ölçüm metotları verimsiz olmasına rağmen, sonsuz konsantrasyonda TGK'nin, adsorpsiyon izotermlerini elde etmek için makul ve kullanışlı bir yöntem olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında volumetrik ölçümleri kullanmanın dezavantajı, çok miktarda adsorbent kullanılmasıyla daha fazla boş alan oluşur ve sonuç olarak ölü hacmi minimuma indirmede belirsizlik oluşur.

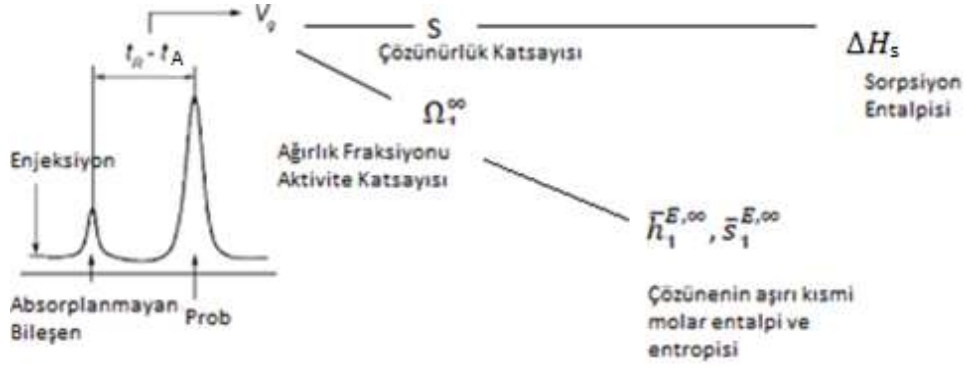
Absorbetin sınırlı konsantrasyonu, yüzey üzerindeki tüm alanlarla etkileşmesi için kromatografik sisteme yüksek miktarda hareketli fazın (prob molekülünün) ilavesiyle elde edilir. Bu sonsuz seyreltme TGK'nin sonucu için bütünleyici bilgi sağlar [56]. Bu metot, katıların aşılması zor olan yüzey enerji heterojenliğini ölçmek için uygulanabilir [57]. TGK, sonlu konsantrasyonda adsorpsiyon entalpileri ve entropileri gibi materyal özelliklerinin yanı sıra adsorpsiyon izotermlerinin ölçülmesiyle yüzey alanı ve gözenekliliğin incelenmesi için uygulanmıştır [40]. Termal desorpsiyon teknikli kombinasyonda, gözenekli malzemelerde mikroporların mezoporlara adsorpsiyonuna olan katkılarını ayırt etmek için uygulanmıştır [58].

Klasik volumetrik ve gravimetrik yöntemlere kıyasla TGK'nin üstünlüğü, geniş bir sıcaklık aralığında çalışılabilmesidir [59]. TGK'nin ve 'gerçek katı yüzeylerin' enerjisini karakterize eden diğer tekniklerin kapsamlı bir şekilde karşılaştırılması TGK'nin, hem düşük hem de yüksek buhar basınçlarında çalışabilen hızlı, verimli ve doğru bir metot olduğunu göstermiştir [60].

3.3.1 TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi

TGK metodu, sabit faz olarak kullanılan polimer filminin bulunduğu kolona, enjekte edilen hareketli fazın alıkonma süresinin ölçülmesi esasına dayanır. Bu alıkonma zamanı, enjeksiyon noktasından detektöre, yani, söz konusu sistemin "ölü hacmi" nden geçen, alıkonmamış bileşiğin geçişi için gerekli olan zamanı içerdiği için düzeltilmelidir. Bu nedenle, hareketli fazın sorpsiyon termodinamiği tarafından hesaplanan gerçek alıkonma süresi t_R , hareketli fazın gözlemlenen alıkonma süresi ile Şekil 3.4'te gösterildiği gibi sorpsiyon yapmayan bileşen arasındaki farktır. Hava ve metan gazı genellikle sorpsiyon yapmayan bileşen olarak işlev görür [61].

Şekil 3.4'te, parametreleri göstermek için farklı semboller kullanılmıştır. Kullanılan t_R ve t_A , sırasıyla çözünmüş bileşiğin alıkonma zamanı ve sorblanmayan bileşendir yani havanın alıkonma zamanıdır. V_g^0 , spesifik alıkonma hacmi; ΔH_s , sorpsiyon entalpidir [61].



Şekil 3. 4 TGK'nin prensipleri [61].

Ω_1^∞ , ağırlık fraksiyonu aktivite katsayısıdır ve bazen $(a_1/w_1)^\infty$ şeklinde de gösterilir. Çözeltilerin aşırı kısmi parametreleri, literatürde farklı şekillerde de ifade edilebilir; molar serbest enerji $\Delta\bar{H}_1^\infty$ şeklinde ifade edilir [61].

TGK gibi sorpsiyon ölçümlerinin temel amacı, gaz ve sıvı faz arasındaki (ya da polimerik) probun (hareketli fazın), denge sabitinin (K_C) tahminidir. Diğer yandan, sistemin dengeye ulaşması için, sıvı fazdaki (C_L) ve gaz fazdaki (C_G) hareketli fazın konsantrasyonunun oranı olarak ifade edilebilir [61].

$$K_C = \frac{C_L}{C_G} \quad (3.1)$$

Polimer film kütlesinde gerçekleşen sorpsiyon (bu durum her zaman bu şekilde gerçekleşmez), K_C 'nin değeri, TGK ile yani spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 ile hesaplanabilir. Şekil 3.4, niteliksel olarak, tüm ana termodinamik parametrelerin V_g^0 yoluyla elde edilebileceğini göstermektedir. Flory – Huggins parametresi χ ve çözünürlük parametresi δ gibi diğer bazı önemli parametrelerin de V_g^0 yoluyla çıkarılabileceği eklenebilir. Böylece, ideal bir gaz gibi davranan ve kolondaki basınç gradyanı ihmal edilen hareketli faz için, V_g^0 spesifik alıkonma hacmi (cm^3/g) 273K'ye düşürülür, V_N net alıkonma hacmidir; $V_N = J \cdot F_C (t_R - t_A)$ şeklinde tanımlanır. Burada F_C taşıyıcı gazın akış hızı ve J , basınç düzeltme faktörüdür [61].

$$V_g^0 = Q (t_R - t_A) \cdot J \cdot 273,2 / (T_f \cdot w) \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; w , kolondaki polimer kütlesi ve T_f , oda sıcaklığıdır.

Sorpsiyon izotermi Henry'nin yasasına uyuyorsa,

$$C = S_p \quad (3.3)$$

Çözünürlük katsayıları S , TGK ile hesaplanabilir. Buna göre, Kawakami ve Kagawa, basit bir formül kullanarak çözünürlük katsayılarını hesaplamayı teklif ettiler [61].

$$S = V_g^0 \rho/p^0 \quad (3.4)$$

Buradaki $p^0 = 1$ kolonun standart basıncı (ya da dış basınç) ve ρ , polimerin yoğunluğudur. Geleneksel üniteler $cm^3 (STP)/cm^3 atm$ kullanılarak sunulabilir [61].

Spesifik alıkonma hacmi V_g^0 , ile sıcaklık ilişkisi, sorpsiyonun entalpisini hesaplamaya olanak sağlar, $\Delta\bar{H}_S$:

$$\Delta\bar{H}_S = -R \frac{\partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \quad (3.5)$$

Ayrıca çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) da çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık fraksiyonu aktivite katsayılarının logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden de aynı şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında (3.6) bağıntısıyla bulunur [61].

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial (\ln \Omega_1^\infty)}{\partial (1/T)} \quad (3.6)$$

Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^∞ ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik mevcuttur [61].

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln(273,2R/V_g^0 P_1^0 M_1) - P_1^0 (B_{11}/V_1)/RT \quad (3.7)$$

Burada M_1 , çözücünün molekül ağırlığı, P_1^0 , T sıcaklığındaki çözeltinin doymuş buhar basıncı, V_1 molar hacim, B_{11} ikinci virial (hal) katsayıdır.

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_V$ bu sıcaklık aralığında;

$$\Delta\bar{H}_V = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_S \quad (3.8)$$

bağıntısı ile bulunabilir [61].

Sonsuz seyreltme koşullarında, spesifik alıkonma hacmi polimer fazdaki gerçek çözeltilerin önemli karakteristikleri ile ilişkili olabilir, aktivite katsayısı γ_1^∞ (Buradaki 1 çözüneni ve üst indeks sonsuz seyreltmedeki önemli karakterizasyonu simgeler). Bu parametre aktivite oranının a_1 ve mol fraksiyonu x_1 'e oranı, buradaki $a_1 = f_1/f_1^0$ 'dir; (bu da polimerdeki ve çözünmüş durumundaki standartın fügenitenin oranıdır). Mol fraksiyon aktivite katsayısı için, aşağıdaki denkleme uyarlanırsa [61],

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{273.2R}{V_g^0 p_1^0 M_2} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3.9)$$

M_2 sabit fazın molekül ağırlığıdır. Bu denklem klasik gaz sıvı kromatografisi, yani sabit fazın nispeten düşük molekül kütlesi için elde edilmiştir. Ayrıca bu denklem, çözücülerin taşıyıcı gazla sıkıştırılabilirliğini ve etkileşimini açıklayan ek terimleri de içerir [61].

Denklem 3.9'un kullanılması durumunda bazı problemlerle karşılaşabileceği görülmüştür. Moleküler kütle M_2 , ya bilinmeyen ya da zayıf olarak tanımlanır. Çapraz bağlanmış polimerler ile çalışılırken sayı ortalamalı M_n veya ağırlık ortalamalı M_w 'nin hangisinin kullanılacağı ise açık değildir. Patterson ve arkadaşları tarafından bu problemler için aktivite katsayısının ln değeri yerine, ağırlık fraksiyonu aktivite katsayısı kullanmayı önermişlerdir, buradaki a_1 aktivitenin oranı olarak, w_1 ağırlık fraksiyonu olarak tanımlanır ve denklem 3.9 aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir [61].

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty \quad (3.10)$$

Bu şekilde, $\left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty$ 'nin M_2 ile olası bir ilişkisi deneysel olarak gözlemlenen V_g^0 değerlerinde dahil edilebilir. Dolayısıyla, bu denklem, polimerlerin TGK'da temel olarak kullanılır [61].

Denklem 3.10 kullanılarak, Flory-Huggins parametresini tahmin etmek mümkündür. Nispeten, büyük molekül kütleli M_2 ve sınırsız seyreltme koşullarında,

$$\chi_{12}^\infty = \ln \left(\frac{273.2RV_2}{V_g^0 p_1^0 V_1} \right) - 1 - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3.11)$$

$$\chi_{12}^* = \ln \left(\frac{273.2RV_2^*}{V_g^0 p_1^0 V_1^*} \right) - 1 - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^*) \quad (3.12)$$

Buradaki V_1 ve V_2 sırasıyla çözücünün ve polimerin molar hacmi, V_1^* ve V_2^* sırasıyla çözücünün ve polimerin karakteristik hacmidir. Flory – Huggins parametresi, çözünenle polimer etkileşiminin göz ardı edildiği serbest enerjisi ölçüsüdür. Genellikle toplam olarak sunulur, buradaki χ_H , polimerin çözünebilirlik parametresiyle δ_2 ilişkilidir [61].

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (3.13)$$

Hal denklemindeki etkin değişim enerji parametreleri \bar{X}_{12} ise aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$RT\chi_{12}^* = p_1^* V_1^* \{ 3T_{1r} \ln \left[\frac{(v_{1r}^{1/3} - 1)}{(v_{2r}^{1/3} - 1)} \right] + v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1} + \bar{X}_{12}/V_1^* v_{2r} \} \quad (3.14)$$

Burada p_1^* karakteristik basınç, v_{1r} , v_{2r} ve T_{1r} ise sırasıyla çözücünün indirgenmiş hacmi, polimerin indirgenmiş hacmi ve çözücünün indirgenmiş sıcaklığıdır.

Moleküller arası etkileşimleri karakterize eden diğer termodinamik özellikler, TKG aracılığıyla kapsamlı bir şekilde araştırılmış; ancak, onlar bu bakış açısında dikkate alınmamışlardır. Bu konular hakkında detaylı bilgi literatürde bulunabilir [61].

Kromatografik kolonlardaki polimer sorpsiyonunda sıcaklık ve polimer kalınlığına bağlı olarak, aynı polimer-çözünen çifti için, faz sınırları üzerindeki adsorpsiyon süreçleri önemli rol oynayabilir. Çözünenin alıkonması, ara yüzey çalışmalarına da duyarlı olabilir. Bu çalışmalar ilk olarak, 1961'de Martin tarafından tarihte kaydedilmiştir. Daha sonra sistematik bir şekilde farklı ara yüzlerde alıkonmanın rolünü düşünen Berezkin ve arkadaşları ile Conder ve arkadaşları oldu. En genel durumda, net alıkonma hacmi birçok katkının toplamı olarak ifade edilebilir:

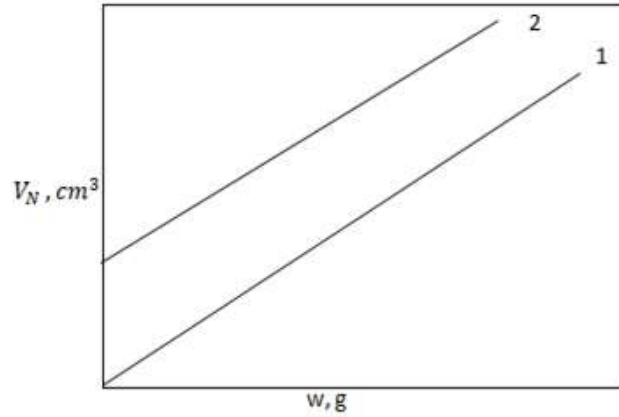
$$V_N = K_L V_L + K_{GL} S_{GL} + K_L K_{LS} S_{LS} \quad (3.15)$$

K_L absorpsiyon sabiti, K_{GL} ve K_{LS} gaz-sıvı ve sıvı-katı ara yüzey absorpsiyon sabiti ve S_{GL} ile S_{LS} bunların yüzey alanlarıdır [61].

TKG'nin sorpsiyonunun ilk aşaması, gözlemlenen alıkonmada yüzey adsorpsiyonunun olası katkısını gösteren özel testleri içermelidir. Bu testlerin prosedürü iyi gelişmiştir.

Farklı yüklemeler ile (kolondaki polimer fazın miktarı) yapılan deneyler, yüzeyin tamamına hakim absorpsiyon ve yüzey adsorpsiyonunun katkısı arasındaki farkı tanımayı sağlar [61].

V_N 'nin, w 'ye orijinden koordinata ilerleyen lineerliği, yüzey adsorpsiyonunun herhangi bir rolünün olmadığını bir göstergesidir (Şekil 3.5). Bunun aksine V_g^0 'nin w ile ilişkisi $V_g^0 = V_N/w$ şeklinde akılda tutabileceğimizi göz önünde bulundurabiliriz [61].



Şekil 3. 5. Durum 1, sorpsiyon; durum 2, sorpsiyon ve yüzey adsorpsiyon karışımında V_N 'nin w 'ye lineerliği [61].

3.3.2 TGK Metodu ile Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

TGK, 1940'ların başında Martin ve Synge tarafından tanıtılmıştır. TGK'nin en dikkat çekici ve en yaygın uygulaması, serbest yüzey enerji ölçümüdür. Metottan elde edilen parametreler alıkonma zamanı ve alıkonma hacmidir.

Kovalent ve elektrostatik olmayan moleküler arası kuvvetler, Lifshitz-Van Der Waals etkileşimleri (LW) olarak isimlendirilir ve kökenlerine göre üç gruba ayrılabilir. İlk grup Keesom tarafından tanımlanan, iki molekül arasındaki daimi (kalıcı) kutuplu etkileşimleri içerir. Moleküller arasındaki etkileşimin enerjisi, termal enerjiye $k_B T$ bağlıdır ve aşağıdaki denklemle gösterilebilir:

$$V_{12}^{Keesom} = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6} = - \frac{C_{12}^p}{r^6} \quad (3.16)$$

Buradaki V potansiyel enerji, μ_1 ve μ_2 sırasıyla 1. ve 2. molekülün dipol momenti, ϵ_0 dielektirik sabiti, k_B boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık ve r etkileşen moleküller

arasındaki uzaklıktır. *LW* etkileşimlerinin ikinci çeşidi, Debye etkileşimleri olarak adlandırılan kalıcı dipol ve nötr komşu moleküller arasındaki indüklenmiş etkileşimleri içerir. Farklı moleküller arasındaki bu kuvvetlerin potansiyel enerjisi;

$$V_{12}^{Debye} = - \frac{a_1 \mu_2^2 + a_2 \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = - \frac{C'_{12}}{r^6} \quad (3.17)$$

Burada α moleküllerin kutuplaşabilirliğini gösterir. Bu durumda potansiyel enerji sıcaklıktan bağımsızdır. Çünkü indüklenmiş dipol, termal hareketten bağımsız kalıcı dipolün hareketini izler.

LW etkileşimlerinin son çeşidi, sonradan London etkileşimleri olarak adlandırılan, moleküllerin kutuplaşmasında rastgele dalgalanmalardan kaynaklanan, birbirini etkileyen geçici dipoller üreten etkileşimlerdir. Bu kuvvetler önceki tiplere göre en zayıf olmasına rağmen, bunların en önemlileridir, çünkü bu etkileşimler sadece polar moleküllerde değil, tüm moleküllerde görülürler. Üstelik bu etkileşimler az çok katkı niteliği taşırlar. Dağıtıcı etkileşim enerjisi olarak da adlandırılan bu enerji, farklı moleküller arasında aşağıdaki formülle tanımlanabilir:

$$V_{12}^{London} = - \frac{3a_1 a_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} = - \frac{C_{12}^L}{r^6} \quad (3.18)$$

Buradaki $I = hv$ iyonlaşma enerjisidir (h , plank sabiti ve v dalgalanma frekansdır). 1 ve 3 numaralı denklemlerdeki C_{12}^p , C'_{12} , C_{12}^L sabitler sırasıyla 1 ve 2 molekülleri arasındaki polar, indüklenmiş ve London etkileşimleridir. Bu üç etkileşim türü tek bir terimde birleştirilebilir, çünkü bu etkileşim türleri, etkileşen moleküller arasındaki uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılıdır. Toplam *LW* etkileşimi bu bileşenlerin toplamı tarafından verilir. Yüzey kimyasını önemli ölçüde etkileyen diğer kuvvetler, elektron verici (baz) ve elektron alıcı (asit) arasında oluşan Lewis asit-baz etkileşimleridir. Bu etkileşimler hidrojen bağı içeren bileşiklerde ya da Lewis asit bazlarıyla etkileşen diğer bileşiklerde oluşur [62].

3.4 Schultz Metodu

Gibbs yüzey enerjisi, yüzey enerjisinin asit-baz ve dağıtıcı bileşenlerinin toplamıyla tanımlanabilir. Buradaki asit-baz (acceptor-donör) katkıları, dağıtıcı yapıda olmayan

bileşenlerin tümünü içerir. Yüzeysel enerjisinin dağıtıcı bileşenlerini hesaplamak için en yaygın kullanılan metotlarından biri Schultz ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [63,64]. Yüzeysel Gibbs enerjisinin dağıtıcı bileşenini, asit-baz etkileşimlerinin olmadığı ve Henry yasasına [65,66] uyduğu kabul edilen sonsuz seyreltme koşullarında, sıvı n-alkan problemleri ile elde edilen alıkonma parametrelerinden hesaplamışlardır. Sonsuz seyreltme koşullarında adsorplayıcı moleküller arasında etkileşim olmadığı kabul edilir. Sonuç olarak TGC kromatogramında simetrik Gaussian piki beklenir. Kolona enjeksiyon yapıldıktan sonra, ölü hacim olarak adlandırılan t_0 , hareketli faz (prob) molekülünün sabit fazla etkileşmesi için gerekli zamandır. Bu değer özellikleri incelenen sabit fazdan, inert bir gaz geçirelerek hesaplanır. Bu nedenle çözünen brüt alıkonma zamanından sonra kolondan çıkar, t_R . Net alıkonma zamanını elde etmek için, brüt alıkonma zamanından ölü zaman çıkarılmalıdır, çünkü net alıkonma zamanı probun net alıkonma hacmine eşittir [67]:

$$V_N = Q \cdot J \cdot (t_R - t_A) \cdot T / T_f \quad (3.19)$$

Bu eşitlikte daha önce tanımlandığı gibi, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; T , taşıyıcı gazın akış hızının ölçüldüğü sıcaklık; T_f , termometreden okunan ortam sıcaklığı; J , basınç düzeltme faktörüdür [3], [68].

Bir adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimler ya dağıtıcı ya da spesifiktir. Yüzeysel Gibbs enerjisinin, dağıtıcı ve spesifik bileşenleri, termodinamik denklemlerden hesaplanabilir. Standart Gibbs serbest enerji değişimi, alıkonma hacmi ile ilgilidir, V_N aşağıdaki gibidir: [66,67]

$$\Delta G_{ad}^0 = \Delta G_{de}^0 = RT \ln V_N + C \quad (3.20)$$

Bu denklemdaki ΔG_{ad}^0 ve ΔG_{de}^0 sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyonun molar Gibbs serbest enerji değişimidir. R , gaz sabiti, T mutlak sıcaklık ve C sabiti ise referans standardı temsil eder. Adsorpsiyonun serbest enerjisi, adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik ve dağıtıcı bileşenlerinin toplamıyla hesaplanabilir [69]:

$$\Delta G_{ad}^0 = \Delta G_{ad}^D + \Delta G_{ad}^{SP} \quad (3.21)$$

n-alkanlar hareketli faz olarak kullanıldığında, sabit faz ile spesifik etkileşimler oluşmaz. Bu yüzden, adsorpsiyon ve desorpsiyon standart gibbs serbest enerjisi birbirine eşittir ve onların değeri alkan molekülündeki C atomu sayısına bağlıdır. Adsorpsiyonun serbest enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir [70]:

$$\Delta G_{ad}^0 = N_A a W_{adh} \quad (3.22)$$

N_A , Avogadro sayısı, a , kesit alanı ve W_{adh} , adezyon işidir.

$$W_{adh} = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad (3.23)$$

Buradaki γ_S^D ve γ_L^D sırasıyla katı ve prob molekülünün yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenleridir. Denklem 3.19 ve 3.20'nin kombinasyonu aşağıdaki eşitliği verir [38]:

$$RT \ln V_N = 2N_A a \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + C \quad (3.24)$$

Bu yüzden, n-alkanların homolog serileri için $\sqrt{\gamma_L^D}$ 'in bir fonksiyonu olarak $RT \ln V_N$ 'nin çizimi doğrusaldır, denklem 3.24'e göre sabit fazın dağıtıcı yüzey enerjisiyle ilgili olduğu yer "alkan çizgisi" olarak bilinir. Schultz metodu polar hareketli fazların kullanılması durumunda ΔG^{SP} ifadesini elde etmek için de kullanılabilir.

3.5 Dorris-Gray Metodu

Yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenini, γ_S^D , hesaplamak için kullanılan diğer metot Dorris ve Gray tarafından önerilmiştir [71]. Dorris ve Gray, sıvı n-alkan serileri için adsorpsiyon termodinamiğini sıfır koşulları altında (Henry yasasına göre) hesaplamışlardır. Deneyle, akış hızı değişiminin, net alıkonma hacmini etkilemediğini göstermiştir. Dorris ve Gray, metilen grupların mol başına düşen desorpsiyon serbest enerjisinin ve doymuş hidrokarbon hareketli faz ile sabit faz arasındaki adhezyonuna eşit olduğunu kabul ederek, adsorpsiyon serbest enerjisine sadece metilen gruplarının katkısını dikkate alarak, yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenini hesaplamışlardır [72,73]. Bu yüzden n ve (n+1) C atomlu iki alkan arasındaki adsorpsiyon serbest enerjisinde her CH_2 başına artış aşağıdaki denklem gibi ifade edilebilir:

$$\Delta G_{A[CH_2]} = -RT \ln \frac{V_N^{C_{n+1}H_{2n+4}}}{V_N^{(C_nH_{2n+2})}} \quad (3.25)$$

Denklem 3.20'ye göre, adezyon işi (W_{CH_2}), CH_2 birimleri ve sabit faz arasındaki dağıtıcı serbest enerjiyle açıklanabilir:

$$W_{CH_2} = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_{CH_2}^D} \quad (3.26)$$

Buradaki $\gamma_{CH_2}^D$, CH_2 'nin dağıtıcı serbest enerjisini gösterir.

Denklem 3.22'ye göre, CH_2 'nin moleküler adsorpsiyon dağıtıcı serbest enerji değişimi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$-\Delta G_{CH_2}^0 = N_A a_{CH_2} W_{CH_2} \quad (3.27)$$

Buradaki a_{CH_2} , CH_2 grubunun kesit (cross-sectional) alanıdır. n-alkan serilerinin adsorpsiyon etkileşiminin serbest enerjisi için, CH_2 biriminin katkısı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$-\Delta G_{CH_2}^0 = 2 \left(N_A a_{CH_2} \sqrt{\gamma_S^D \gamma_{CH_2}^D} \right) + C \quad (3.28)$$

$$\gamma_S^D = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left(\frac{-\Delta G_{CH_2}^0}{N a_{CH_2}} \right)^2 \quad (3.29)$$

Buradaki $\gamma_{[CH_2]}$, CH_2 grubunun serbest enerjisidir. Bu yaklaşık olarak 35.6 mJ m^{-2} [21] ya da kesin olarak [74],

$$\gamma_{[CH_2]} = 35.6 + 0.058 (293 - T) \quad (3.30)$$

Bu yüzden, n-alkan serilerindeki metilen grubu başına ΔG^0 artışı, aşağıdaki ifadeye göre γ_S^D 'i hesaplamak için kullanılabilir:

$$\gamma_S^D = \frac{\left[RT \ln \left[\frac{V_n^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_n^{(C_nH_{2n+2})}} \right] \right]^2}{4 N^2 (a_{CH_2})^2 \gamma_{[CH_2]}} \quad (3.31)$$

3.6 Schultz ve Dorris-Gray Metotlarını Karşılaştırılması

Schultz ve Lavielle [64], Dorris-Gray prosedüründen elde edilen sonuçların analizlerine uygun olduğunu doğrulamıştır. Ancak; Shi ve diğerleri [75] her iki yöntemden elde

edilen sonuçları karşılaştırmış ve dağıtıcı serbest enerjilerin oranını şöyle hesaplamışlardır:

$$\frac{\gamma_{S,Dorris-Gray}^D}{\gamma_{S,Schultz}^D} = \frac{(a_{n+1} \sqrt{\gamma_{n+1}} - a_n \sqrt{\gamma_n})^2}{\gamma_{[CH_2]} a_{CH_2}^2} \quad (3.32)$$

$\gamma_{S,Dorris-Gray}^D$ 'in, $\gamma_{S,Schultz}^D$ 'dan daha büyük olduğu ve bu oranın sıcaklıkla arttığı sonucuna varmışlardır. Schultz yöntemiyle elde edilen değerlerin çözücü hand booklarıyla bulunan değerlerle uyumlu olmadığı bildirilmiştir [75]. Başka bir karşılaştırmada, Dorris-Gray yöntemiyle hesaplanan γ_S^D değerlerinin, Schultz yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre daha doğru olduğu sonucuna varılmıştır [76]. Bunun aksine farklı hibrid metaryalleri için raporlanan dağıtıcı yüzey enerjilerinden bazıları Dorris-Gray ve Schultz yaklaşımı kullanılarak elde edilen γ_S^D değerleri arasında sabit fark olduğunu önermemektedir [66]. Yüzey enerji heterojenliği, TGK tarafından sağlanan en kullanışlı özelliklerden biridir ve aslında, yüzeydeki enerji dağılımı ve varyasyonu ile ilgili önemli bilgiler sağlayan enerji haritasıdır.

Bu çalışmada kullanılan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Apolar çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri literatürden alınmıştır [42], [77,78].

Çizelge 3. 2 n-alkan çözücüler için $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri

Çözücüler	$a(x10^{-10}m^2)$	$\gamma_L^D (mJ/m^2)$	$a(\gamma_L^D)^{0.5} (m^2(mJ/m^2)^{0.5})$
n-Hekzan	51,5	18,4	$2,21 \times 10^{-18}$
n-Heptan	57,0	20,3	$2,57 \times 10^{-18}$
n-Oktan	62,8	21,3	$2,90 \times 10^{-18}$
n-Nonan	69,0	22,7	$3,28 \times 10^{-18}$
n-Dekan	75,0	23,4	$3,63 \times 10^{-18}$

Serbest yüzey enerjisinin spesifik bileşeni, $-\Delta G_A^S$ Eşitlik (3.33)'den yararlanılarak hesaplanabilir:

$$-\Delta G_A^S = RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,ref}} \right) \quad (3.33)$$

$V_{N,n}$, polar çözücünün çalışılan sıcaklıktaki net alıkonma hacmi; $V_{N,ref}$, apolar çözücünün lineer denkleminden polar çözücünün $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri konularak hesaplanan net alıkonma hacmidir [79,80].

Bu çalışmada kullanılan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, Guttman'ın elektron alıcı ve verici sayısı, AN^* ve DN değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 3 Kullanılan çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri

Çözücüler	$a(x10^{-10}m^2)$	$\gamma_L^D(mJ/m^2)$	$a(\gamma_L^D)^{0.5}$ ($m^2(mJ/m^2)^{0.5}$)	AN^* (kJ/mol)	DN (kJ/mol)
DKM	31,5	27,6	$1,65 \times 10^{-18}$	16,4	0,0
TKM	44,0	25,9	$2,24 \times 10^{-18}$	22,7	0,0
THF	45,0	22,5	$2,13 \times 10^{-18}$	2,1	84,0
EA	48,0	19,6	$2,13 \times 10^{-18}$	6,3	71,8
A	42,5	16,5	$1,73 \times 10^{-18}$	10,5	71,4

Serbest yüzey enerjisinin spesifik bileşeni, ΔG_A^S , sistemin entalpisi ile entropisinin sıcaklığa bağlılığından bulunabilir:

$$\Delta G_A^S = \Delta H_A^S - T\Delta S_A^S \quad (3.34)$$

Burada ΔH_A^S , adsorbsiyon entalpisi; ΔS_A^S , adsorbsiyon entropisi, T ise kolon sıcaklığıdır. Entalpinin spesifik etkileşimi, incelenmiş yüzey ve çözünen arasındaki hem yüzeyin hem de incelenen molekülün asit-baz özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

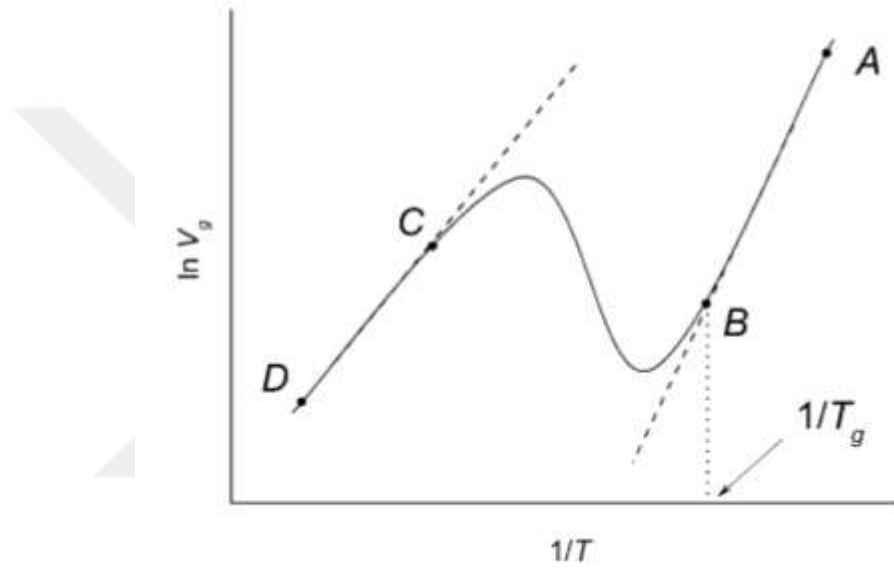
$$-\Delta H_A^S = K_A DN + K_D AN^* \quad (3.35)$$

K_A ve K_D parametreleri incelenen yüzeyin elektron alıcı veya elektron verici gibi davranabilme yeteneğini tanımlar. AN^* ve DN sırasıyla çözünen için Guttman'ın elektron alıcı ve verici sayısıdır.

Bu tahmini yüzey karakteristiği; mineral, silika, sıvı kristal veya polimer gibi yüzeylerde meydana gelen kimyasal modifikasyonları, oksidasyonları veya plazma davranışlarını göstermek için kullanılabilir.

3.6.1 TGK Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklığının Belirlenmesi

TGK yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçların büyük bir kısmı, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerindeki polimerlere değinmektedir. Poli (N-isopropilakrilamid) (PNIPAM) içinde birçok organik çözücünün spesifik alıkonma hacminin sıcaklıkla ilişkisini inceleyen Smidsrod ve Guillet'in klasik çalışması ile önceden belirlenmiştir. Bu polimerin (n-bütül alkol ve asetik asit) iyi çözücülerinin, $\ln V_g$ 'nin $1/T$ 'ye karşı (alıkonma grafiğinin), camsı geçiş sıcaklığının altında ve üzerinde lineer ilişki gösterdiğini, buna karşın çözücü olmayan maddelerin (hidrokarbonlar) doğrusal olmadığı (Z şeklinde) bulunmuştur [61].



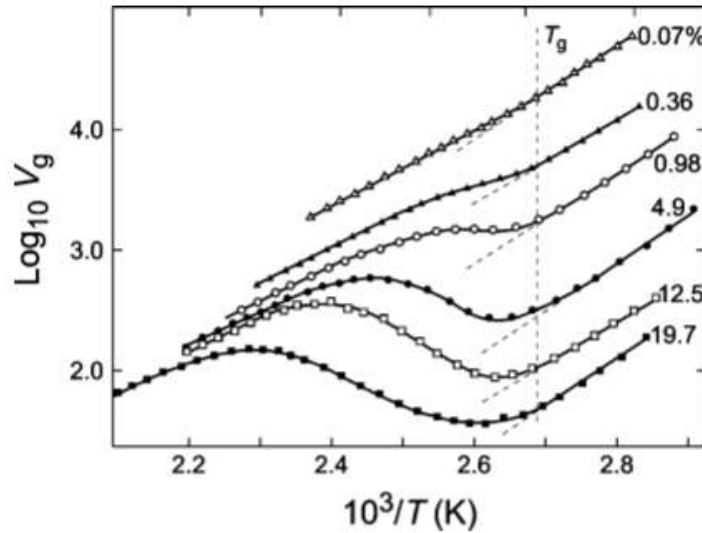
Şekil 3. 6 Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının alıkonma diyagramı [61]

Ayrıca, Z şekilli alıkonma diyagramlarının düşük sıcaklıklarda, sadece alıkonma mekanizması olarak yüzey adsorpsiyonuna karşılık gelir, burada bazı sıcaklıkların üzerinde şemanın dengede olmadığı ileri sürülmüştür. Sıcaklığın daha fazla artmasıyla, bulk sorpsiyonu söz konusudur ve diyagramın lineer, yüksek sıcaklık kısımları, absorpsiyonun entalpisine karşılık gelen bir eğime sahiptir [61].

Aslında çözücü olmayan maddelerin polimer filmin içine nüfuz edemeyeceği varsayılmıştır, bu nedenle Z-şekilli alıkoma diyagramı yalnızca "camsı polimerler – çözücü olmayan" sistemler için gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, 1970'lerde ortaya çıkan çalışmalar, Z şekilli tutma diyagramlarının, TGK çözünenleri (örn., Ataktik polipropilen-hidrokarbonlar) gibi iyi çözücülerle de bu diyagramın çizilebildiğini

gösterirken, yüzey adsorpsiyonunda, poliakrilonitrilin kromatografik faz olarak kullanıldığında T_g 'nin üzerinde de geçerli olabilir. Ayrıca diğer çalışmalar, alıkonma diyagramlarının (lineer veya Z-şekilli), polimerin doğası, taşıyıcı gazın akış hızı ve polimer filmin kalınlığı gibi çeşitli faktörlere bağlı olabileceğini göstermiştir. Sayısız camsı polimer ve kopolimer için Z-şekilli alıkonma diyagramları gözlemlenmiştir [61].

Difüzyon limitlerinin rolü (Braun ve Guillet tarafından görsel olarak Şekil 3.7'deki gibi gösterilmiştir. Kolondaki polimer tabakasının kalınlığı azaldığında, alıkonma diyagramının Z-şekilli karakterinin daha az belirgin olduğu ve çok küçük bir yüklemde $\ln V_g$ 'nin $1/T$ 'ye karşı değişiminin neredeyse lineer olduğu görülür. Bununla birlikte, yüzey adsorpsiyonunun polimerin yüklenmesine bağlı olduğu, diyagramların düşük sıcaklıklardaki bağımlılık eğimleri, bir açıklama gerektiren farklı bir gözlemdir [61].



Şekil 3. 7 Kolondaki polimer fazının farklı içerikleri ile n-heksadekan-polistiren sisteminin alıkonma diyagramları [61]

Alıkonmanın yüzey adsorpsiyonuyla gerçekleştiği sıcaklık aralığında Nesterov tarafından tartışıldığı gibi ve Z-şekilli alıkonma grafiklerinin dengede olmayan bölgesinde ele alındığı gibi, kromatografik pikler çok asimetrik (uzun kuyrukları 'tail' vardır). Bu durum, düşük difüzyon katsayısından kaynaklanan difüzyon limitleriyle ilgilidir. Braun ve Guillet tarafından T_g civarındaki kromatografik davranışın tanımı için orijinal yarı kantitatif model önerilmiştir. Daha sonra, Davisetal tarafından önerilen daha sofistike bir modelle, piklerin şeklini hesaba katmayı ve hem toplu hem de yüzey adsorpsiyonu etkilerini tanımlamayı amaçlamıştır. Bu modelin bir özelliği, klasik

alikonma sürelerine ek olarak, asimetrik pikler için başka bir parametre de sınırsız ortalama çözücü ayrılma süresinin (sınırsız ilk anı μ) kullanılmasıdır [61].

Bu yüzden, alikonma diyagramlarının şekli, kauçuksu ve geleneksel camsı polimerlerin davranışı arasında ayırım yapmasına izin vermez. Maddelerin eski halleri, $\ln V_g$ 'ye karşı $1/T$ 'nin pozitif eğimli (sorpsiyonun negatif entalpisi) doğrusal ilişkisi ile karakterize edilir. Bu tip alikonma diyagramlarının çeşitli örnekleri literatürde mevcuttur [61].

Artan serbest hacim ve değişen difüzyon katsayısına sahip polimerlerin T_g 'nin hem altında hem de üstünde $\log V_g$ 'nin lineer değişimiyle ilgili olduğu bulunmuştur. Bu tür polimerlerde bulk sorpsiyonu sadece yüksek sıcaklıklarda değil, aynı zamanda camsı durumda da geçerlidir. Bu tür davranışların ilk örneği cam poli (vinil trimetil silan) dir. Daha sonra, geniş serbest hacimli çok sayıda polimer aynı davranışı göstermiştir (camsı halde alikonmanın yığın mekanizmasının geçerli olması, çözücü ve çözücü olmayan maddeler için Z şekilli alikonma diyagramının olmaması). Kimyasal olarak, membran materyalleri olarak önemli olan bu polimer grubu, $Si(CH_3)_3$ gibi hacimli yan gruplara sahip olan camsı polimerler, amorf camsı florinlenmiş kopolimerler, iç mikroporozite (PIMs) polimerleri ve termal olarak yeniden düzenlenmiş polimerleri içerir. Bunların serbest hacim oranı %20'den daha büyüktür (FFV); bu yüzden serbest hacim modeline göre bu polimerler daha büyük difüzyon katsayısı ile karakterize edilir [61].

Çalışılan sıcaklık aralığı camsı geçiş sıcaklığını içeriyorsa, doğrusal alikonma grafiklerinin eğimin kırılması sıklıkla T_g civarında gözlemlenebilir, V_g 'nin (daha negatif sorpsiyon entalpisi) daha dik kırılması daha düşük sıcaklıklarda gözlemlenmiştir [61].

Yüksek serbest hacimli camsı polimerler, kauçuk polimerler ile karşılaştırılmak üzere birçok farklı özellik ile ayırt edilir. $\log V_g$ 'nin $1/T$ 'ye karşı lineer ilişkisinin kırılmasının diğer sistemler için de gözlemlendiği eklenebilir [61].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan çözücüler; Merck'ten tedarik edilen hekzan (Hk), heptan (Hp), n-oktan (O), n-dekan (D), undekan (UD), dodekan (DD), tridekan (TD), etil benzen (EB), n-propil benzen (nPB), izopropil benzen (iPB), toluen (T), n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs), ter-butil asetat (tBAs), etil asetat (EAs), n-butil alkol (nBAI), i-butil alkol (iBAI), t-butil alkol (tBAI), n-amil alkol (nAAI), i-amil alkol (iAAI), t-amil alkol (tAAI), tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DKM), kloroform (TKM), aseton (As) , dietileter (DEE) ve klorobenzen (KB)'dir.

Bu çalışmada çözücüler kolona, şırınga yardımı ile enjekte edilmiştir.

Bu çalışmada sabit faz olarak; Polivinil Benzil Klorür (PVBC) polimeri kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı

Bu çalışmada kullanılan gaz kromatografisi cihazı Hewlett-Packard 6890 N Model'dir. Bir gaz kromatografi cihazı taşıyıcı gaz, örnek girişi (enjeksiyon), kolon ve dedektör olmak üzere dört temel kısımdan oluşur.

4.2.1.1 Taşıyıcı Gaz

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılmıştır. Habaş marka helyum tüpü

üzerine Hewlett Packard marka manometre başlığı takılarak kullanılmıştır. Taşıyıcı gazın debisi deneysel olarak taşıyıcı gazın akış hızının 6 mL/dak'nın altında olduğu durumlarda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği saptandığından, taşıyıcı gazın akış hızı 3-4 mL/dak arasında tutulmuştur.

4.2.1.2 Örnek Girişi

Bu çalışmada kullanılan çözücüler; kolona 1 μ L'lik Hamilton şırıngaları ile sisteme enjekte edilmiştir. Bu şırıngalar 0,01 μ L duyarlıktadır.

4.2.1.3 Kolon

Bu çalışmada Alltech Associates Inc marka, 1/8"lik, 1 m uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış içi boş kolonlar kullanılmıştır.

Sabit Fazın Hazırlanması

Sabit faz miktarı kolonun verimli çalışması açısından oldukça önemlidir. Çünkü sabit fazın fazla miktarı, destek katısının tanecikleri arasında yerleşerek kolonun çalışma verimini düşürür. Ayrıca sabit fazın miktarı, destek katısının ağırlının %30'unu geçtiğinde de verim hızla azalır. Sabit faz miktarı, destek katısı üzerinde film tabakası oluşturacak şekilde ayarlanır.

Bu çalışmada sabit faz, PVBC kloroform ile çözülüp üzerine destek katısı Chromosorb W-AW/DMCS ilave edilmiştir. Ardından çözücü açık bir kapta hafifçe ısıtılarak ve karıştırılarak uçurulmuştur. Bu şekilde destek katısı üzerine sabit faz olarak kullanılacak polimer kaplanmıştır. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılmış diğer ucundan huni yardımıyla ve titreşim uygulayarak üzeri polimer kaplı destek katısı kolona doldurulmuştur. Kolonun açık ağzı tekrar cam pamuğu ile kapatılmıştır.

Hazırlanan kolon gaz kromatografi cihazına yerleştirilerek He gazı ile şartlandırılmıştır. Destek katısı üzerine %7,80 oranında PVBC kaplanarak kolon dolgusu hazırlanmıştır. Kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi $w=0,093$ olarak bulunmuştur.

4.2.1.4 Dedektör

Bu çalışmada TCD dedektörü kullanılmıştır.

4.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

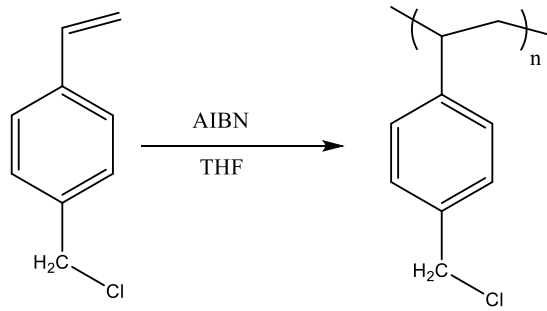
Bu çalışmada, Perkin-Elmer DSC-7 model bir cihaz kullanılmıştır.



SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Poli (vinil benzil klorür) (PVBC) hazırlanması

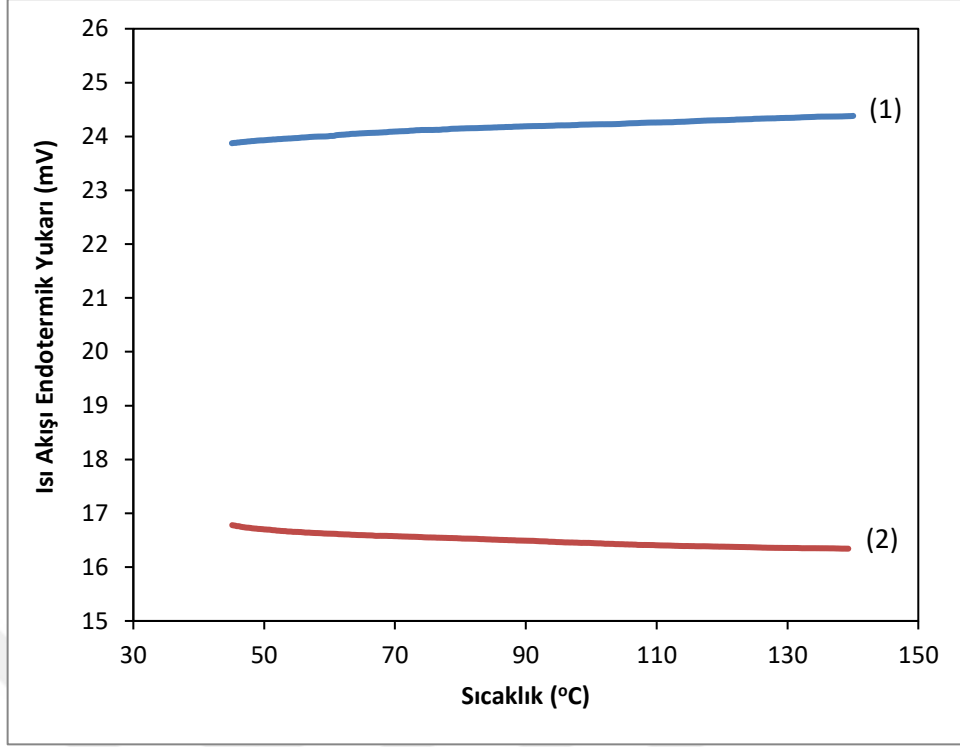
10 mL (0,071 mol) vinil benzil klorür ve 0,155 g (0,95 mmol) AIBN 50 mL 1-metil-2-prolidon (NMP) içinde çözünür. Sonra çözelti 100 mL'lik azot girişi, reflaks başlığı olan üç boyunlu balona aktarılır. Azot atmosferinde karışım 70°C'de magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılır. Polimerizasyon reaksiyonu 5 saat sürdürülür ve sonra elde edilen viskoz karışım soğutulur ve etil alkolde çöktürülür. Elde edilen beyaz PVBC vakumda oda sıcaklığında kurutulur. Elde edilen polimerin ağırlığı 9,50 g olarak bulunmuştur.



Şekil 5. 1 PVBC polimeri sentezi

5.2 PVBC'nin DSC ile T_g 'sinin Belirlenmesi

PVBC polimerinin T_g değerini belirlemek üzere, Perkin-Elmer DSC-7 model cihaz kullanılmıştır. 11,7 mg PVBC örneği 45 ile 140°C aralığında dakikada 10°C ısıtma ve soğutma hızı ile iki eğri şeklinde ölçüm yapılmıştır. Şekil 5.2'de PVBC ait ikinci ısıtma ve soğutma eğrileri verilmiştir.



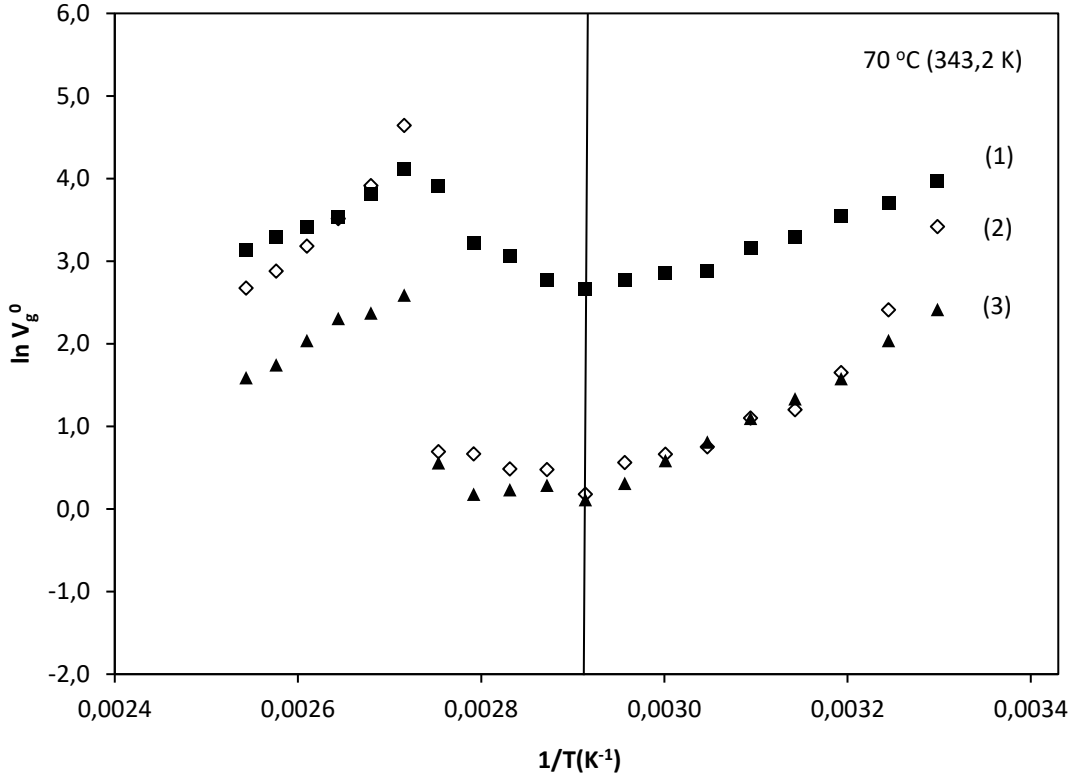
Şekil 5. 2 PVBC polimerinin DSC termogramları 1. Soğutma, 2. Isıtma

5.3 PVBC Polimerinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi

PVBC izomerleri ayırma gücünü, dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve T_g sıcaklığını gözlemleyebilmek için çözücülerin polimer üzerindeki alıkonma diyagramları elde edilmiştir. Bunun için, kolondan 30-120°C arasında 5'şer derece aralıklarla n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs), ter-butil asetat (tBAs), n-bütül alkol (nBAI), izobütül alkol (iBAI), ter-bütül alkol (tBAI), n-amil alkol (nAAI), izoamil alkol (iAAI) ve ter-amil alkol (tAAI) çözücüleri geçirilmiştir. Asetat ve alkol izomerleriyle çalışmamızın sebebi, ikinci dereceden geçişlerin bu çözücülerle net bir şekilde görülmesidir. Bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 3.2'den hesaplanmış ve 30-120°C sıcaklık aralığındaki elde edilen değerler Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'de verilmiştir. Çözücülerin $\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden elde edilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın PVBC polimeri üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

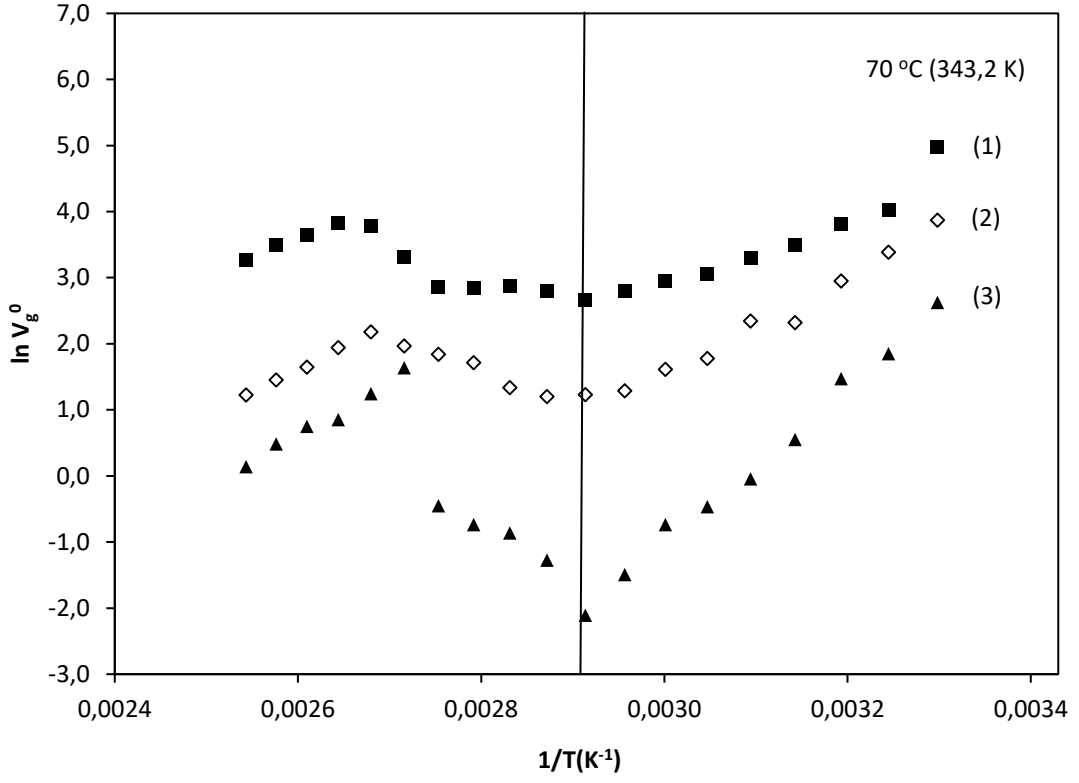
t(°C)	nBAs	iBAs	tBAs
30	43,87	25,46	9,32
35	34,00	9,27	6,41
40	28,72	4,34	4,04
45	22,49	2,77	3,16
50	19,60	2,50	2,49
55	14,91	1,77	1,8
60	14,49	1,61	1,50
65	13,29	1,46	1,14
70	11,94	1,00	0,93
75	13,33	1,34	1,11
80	17,81	1,35	1,05
85	20,90	1,62	1,00
90	41,64	1,66	1,46
95	51,11	86,41	11,07
100	37,82	25,33	8,93
105	28,63	27,96	8,35
110	25,28	20,06	6,40
115	22,45	14,86	4,76
120	19,16	12,08	4,80



Şekil 5. 3 Çözücülerin PVBC polimeri üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAs, (2) iBAs ve (3) tBAs

Çizelge 5. 2 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI)'ın PVBC polimeri üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

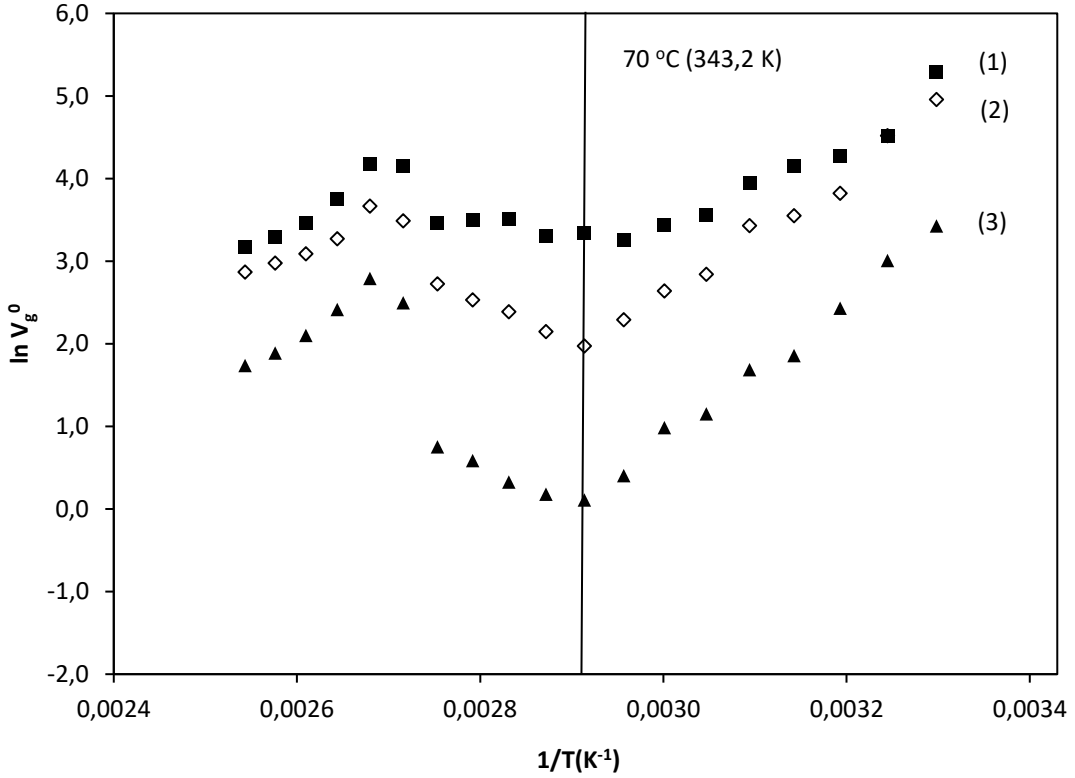
t(°C)	nBAI	iBAI	tBAI
30°C	120,55	39,94	11,49
35°C	46,45	24,61	5,29
40°C	37,65	15,89	3,63
45°C	27,26	8,47	1,44
50°C	22,40	8,68	0,80
55°C	17,59	4,92	0,52
60°C	15,93	4,17	0,40
65°C	13,67	3,01	0,19
70°C	11,89	2,85	0,10
75°C	13,72	2,77	0,23
80°C	14,71	3,16	0,35
85°C	14,27	4,62	0,40
90°C	14,47	5,25	0,53
95°C	22,71	5,94	4,27
100°C	36,81	7,35	2,90
105°C	38,34	5,79	1,96
110°C	32,16	4,33	1,76
115°C	27,45	3,56	1,35
120°C	21,90	2,83	0,96



Şekil 5. 4 Çözücülerin PVBC polimeri üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAI, (2) iBAI ve (3) tBAI

Çizelge 5. 3 n-amilalkol (nAAI), izoamilalkol (iAAI) ve tersiyer amilalkol (tAAI)'ün PVBC polimeri üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

t(°C)	nAAI	iAAI	tAAI
30°C	165,59	118,37	25,62
35°C	75,89	76,55	16,88
40°C	59,88	38,05	9,46
45°C	53,06	29,04	5,33
50°C	43,17	25,73	4,50
55°C	29,30	14,27	2,63
60°C	25,96	11,65	2,23
65°C	21,5	8,23	1,25
70°C	23,44	5,99	0,93
75°C	22,69	7,13	1,00
80°C	27,77	9,07	1,16
85°C	27,55	10,48	1,49
90°C	26,66	12,72	1,77
95°C	52,87	27,27	10,11
100°C	54,44	32,54	13,57
105°C	35,65	21,94	9,31
110°C	26,60	18,27	6,82
115°C	22,55	16,31	5,49
120°C	19,91	14,64	4,73



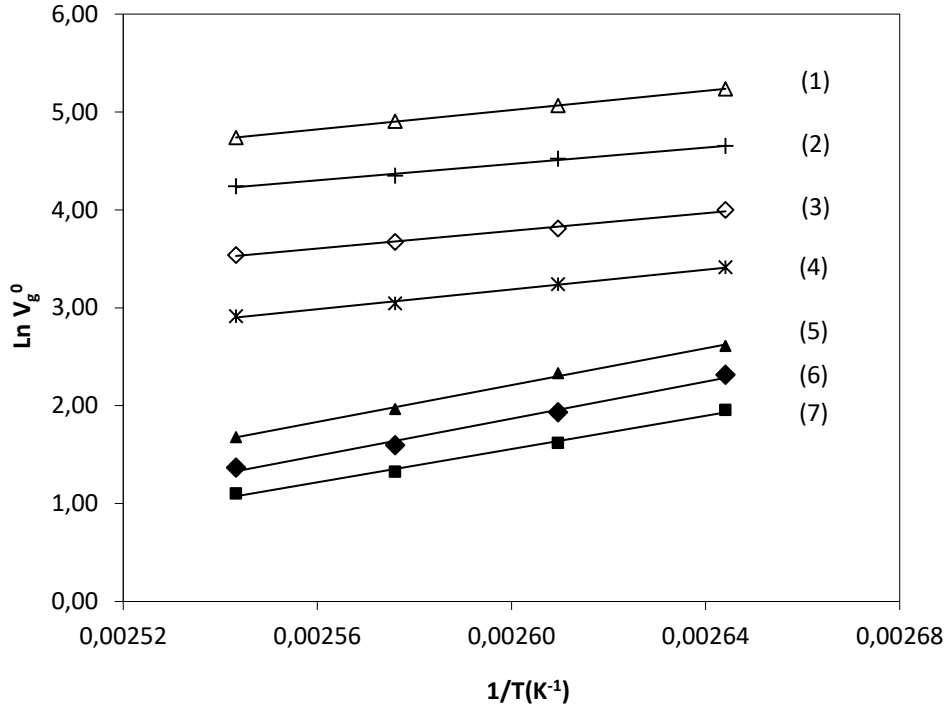
Şekil 5. 5 Çözücülerin PVBC polimeri üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nAAI, (2) iAAI ve (3) tAAI

Alıkonma diyagramlarındaki doğrusallık, sabit fazın yani polimerin bu aralıkta aynı termodinamik halde olduğunu göstermektedir. Faz geçişleri gerçekleştiğinde ise sabit fazın yapısında değişiklik olur ve lineerlikten bir sapma gözlenir.

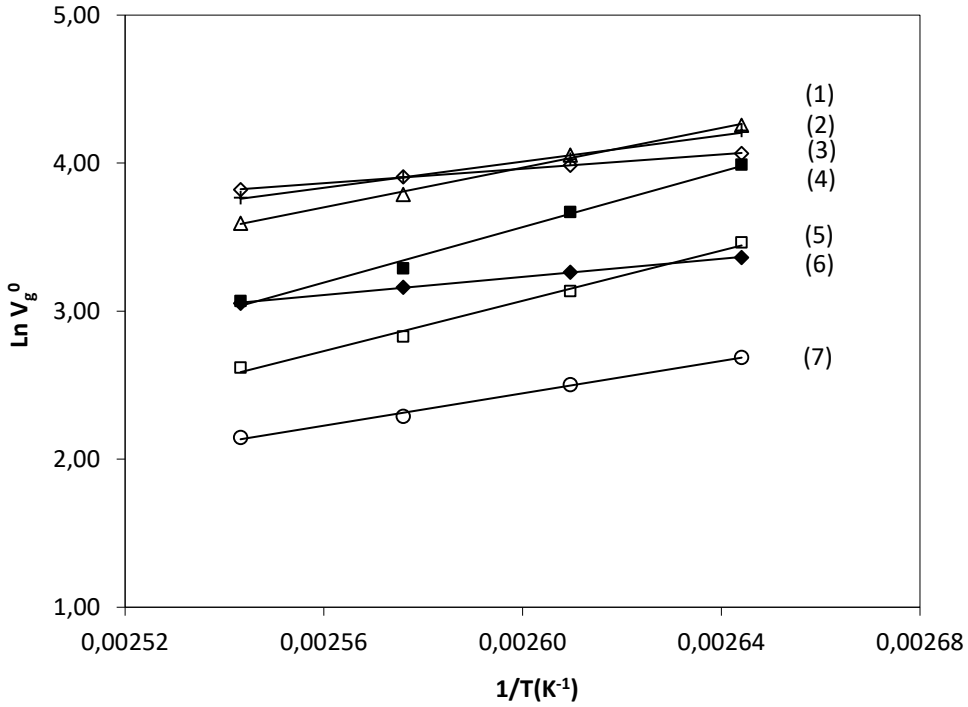
$\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminin 105-120°C aralığında doğrusal olması, çalışılan sıcaklık aralığında denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermektedir. Bu nedenle Hk, Hp, O, D, UD, DD, TD, nBAs, iBAs, tBAs, EAs, iAAI, nPB, iPB, EB, KB ve T çözücülerini ile termodinamik dengenin kurulduğu 105-120 °C sıcaklık aralığında çalışıldı. Elde edilen sayısal değerler Çizelge 5.4'te verildi. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de PVBC üzerinde Hk, Hp, O, D, UD, DD, TD, nBAs, iBAs, nPB, iPB, T, EB ve EAs'ın spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g$), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5. 4 Çalışılan çözücülerin PVBC üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

t(°C)	105	110	115	120
Hk	7,06	5,04	3,76	3,01
Hp	10,12	6,92	4,94	3,93
O	13,61	10,30	7,14	5,36
D	30,36	25,56	21,02	18,43
UD	54,54	45,12	39,41	34,43
DD	104,83	91,98	77,30	69,57
TD	187,86	158,57	134,98	114,14
nBAs	28,87	26,16	23,62	21,20
IBAs	32,00	23,03	16,93	13,71
tBAs	9,38	1,42	5,35	6,14
IAAI	36,31	16,63	18,55	16,96
EAs	14,72	12,23	9,88	8,57
nPB	68,14	56,10	49,72	43,23
IPB	58,35	53,87	49,78	45,63
EB	70,62	57,70	44,26	36,39
KB	80,83	42,84	50,92	44,56
T	54,03	39,29	26,81	21,51



Şekil 5. 6 PVBC üzerinde ($\ln V_g^0$) ile ($1/T$) değişimi (1) TD, (2) DD, (3) UD ve (4) D, (5) O, (6) Hp, (7) Hk



Şekil 5. 7 PVBC üzerinde ($\ln V_g^0$) ile ($1/T$) değişimi (1) EB, (2) nPB, (3) IPB, (4) T, (5) IBAs, (6) nBAs ve (7) EAs

Polimer-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* , Eşitlik 3.11 ve 3.12'ye göre hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verildi. Flory-Huggins teorisine göre χ değerleri 0,5'ten küçük ise çözücü polimer için iyi çözücü, 0,5'e eşit ise çözücü teta, 0,5'ten büyük ise zayıf çözücüdür. χ_{12}^{∞} sonuçlarına göre Hk, Hp, O, D, UD, DD, TD, nBAs, IBAs, nPB ve IPB çalışılan sıcaklıklarda polimer için kötü çözücüler EB, EAs ve T ise orta derecede kötü çözücülerdir. Alkan serisinde artan molekül ağırlığıyla çözünürlük azalmaktadır. Hk, Hp, O, EB, EAs ve IBAs için ise χ_{12}^{∞} değerleri artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu da endotermik çözünürlüğü göstermektedir.

Çizelge 5. 5 PVBC /Çözücü Sistemleri için χ_{12}^{∞} değerleri

T(°C)	105	110	115	120
Hk	1,79	1,74	1,92	2,04
Hp	1,89	2,14	2,34	2,45
O	2,32	2,45	2,67	2,81
D	2,96	2,95	2,97	2,92
UD	3,10	3,09	3,03	2,97
DD	3,17	3,08	3,04	2,94
TD	3,33	3,26	3,18	3,13
EB	1,15	1,19	1,31	1,36
EAs	1,16	1,22	1,31	1,33
nBAs	1,72	1,66	1,61	1,57
IBAs	1,30	1,48	1,64	1,71
T	0,60	0,78	1,03	1,12
nPB	1,79	1,81	1,77	1,75
IPB	1,68	1,60	1,52	1,45

Çizelge 5. 6 PVBC/Çözücü Sistemleri için χ_{12}^* değerleri

T(°C)	105	110	115	120
Hk	1,67	1,90	2,08	2,20
Hp	2,01	2,26	2,47	2,58
O	2,42	2,55	2,77	2,92
D	3,04	3,03	3,04	3,00
UD	3,17	3,16	3,10	3,04
DD	3,24	3,14	3,10	3,00
TD	3,38	3,31	3,24	3,18
EB	1,25	1,29	1,41	1,46
EAs	1,33	1,39	1,49	1,51
nBAs	1,84	1,78	1,73	1,69
IBAs	1,42	1,60	1,76	1,83
T	0,72	0,90	1,15	1,24
nPB	1,87	1,90	1,85	1,83
IPB	1,77	1,68	1,60	1,54

\bar{X}_{12} parametreleri Eşitlik 3.14'ten hesaplanmıştır. \bar{X}_{12} parametrelerinin iyi çözücüler için küçük değerde, zayıf çözücüler için ise büyük değerde olması beklenmektedir. Bu çalışmada elde edilen \bar{X}_{12} parametreleri Çizelge 5.7'de verilmiştir. Çizelge 5.7'de \bar{X}_{12} değerlerinin genel olarak büyük olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5. 7 Polimer / Çözücü Sistemleri için $\bar{\chi}_{12}$ değerleri

T(°C)	105	110	115	120
Hk	41,98	50,84	58,41	63,66
Hp	49,28	57,99	65,62	69,90
O	58,85	61,17	68,40	73,53
D	62,33	62,62	63,62	63,19
UD	60,47	60,75	59,96	59,27
DD	57,48	56,19	55,88	54,26
TD	56,73	55,93	55,08	54,48
EB	35,34	37,32	42,06	44,31
EAs	37,18	40,45	45,57	47,29
nBAs	49,32	47,49	45,94	44,76
IBAs	29,52	35,68	41,45	44,15
T	15,91	24,15	35,81	40,32
nPB	51,22	52,45	51,41	51,15
IPB	48,70	46,25	43,86	41,85

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_S$, Eşitlik 3.5'ten, sonsuz seyreltikteki kısmi molar çözünme ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, Eşitlik 3.6'dan, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_V$, Eşitlik 3.8'den hesaplanmıştır. $\Delta\bar{H}_1^\infty$ hesaplamasında kullanılan kristalin sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ değerleri Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplandı. Ω_1^∞ değerleri Çizelge 5.8'de, diğer sonuçlar Çizelge 5.9'da verilmiştir. Ω_1^∞ eğer 5'den küçükse iyi çözücü 5 ile 10 arasındaysa orta derecede zayıf 10'dan büyükse kötü çözücü olarak değerlendirilir. Bu sonuçlara göre EB, EAs ve T orta derecede zayıf diğer çözücüler ise kötü çözücülerdir. Sonuçlar χ_{12}^∞ değerlerini desteklemektedir.

Çizelge 5. 8 PVBC /Çözücü Sistemleri için Ω_1^∞ değerleri

T(°C)	105	110	115	120
Hk	14,80	18,50	22,22	25,01
Hp	19,47	24,96	30,78	34,19
O	27,60	31,34	39,10	45,25
D	45,76	45,06	45,72	43,78
UD	49,39	48,59	45,60	43,07
DD	49,86	45,40	43,50	39,20
TD	54,89	50,92	47,25	44,49
EB	7,67	8,03	9,00	9,45
EAs	8,18	8,67	9,51	9,75
nBAs	13,16	12,40	11,78	11,33
IBAs	9,12	10,90	12,80	13,72
T	4,64	5,56	7,14	7,83
nPB	14,14	14,47	13,83	13,55
IPB	12,51	11,50	10,61	9,92

Çizelge 5.9'a göre $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinin negatif olması ekzotermik çözünlük olduğunu göstermektedir. Bu da χ_{12}^∞ ve $\bar{\chi}_{12}$ sonuçlarını desteklemektedir. Çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa $\Delta\bar{H}_V$ değerleri literatürle uyumaktadır.

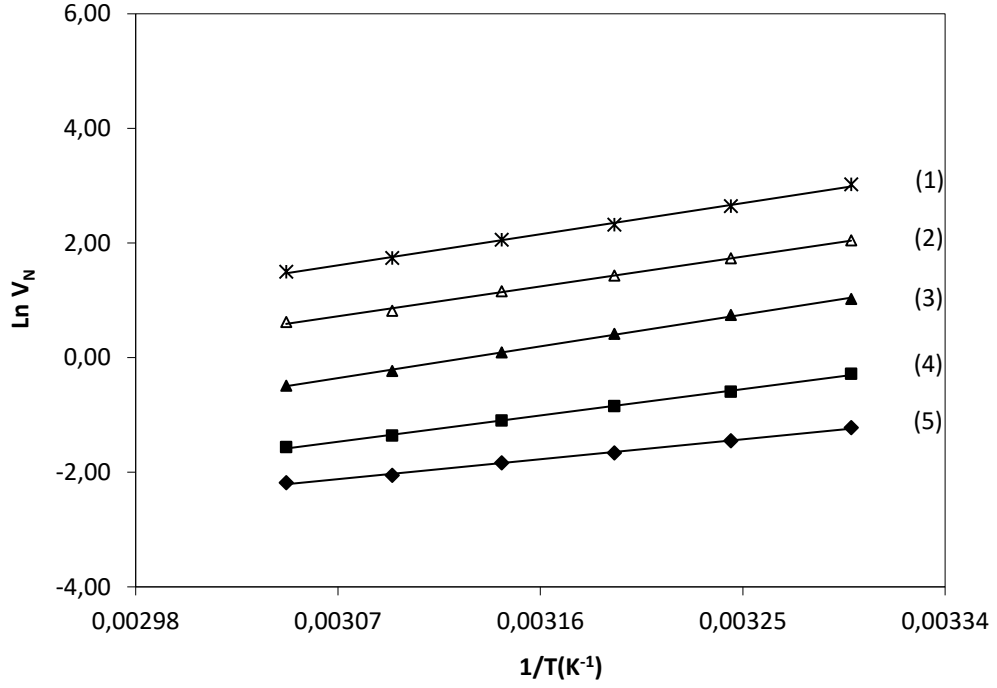
Çizelge 5. 9 Çalışılan çözücülerin hesaplanan $-\Delta\bar{H}_S$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_V$ (kcal/mol) ve literatürden hesaplanan $-\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol) değerleri

Çözücüler	$-\Delta\bar{H}_S$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_V$	$-\Delta\bar{H}_{VL}$
Hk	16,9	- 10,4	6,5	6,9
Hp	18,8	- 11,2	7,5	7,6
O	18,7	- 10,1	8,6	8,2
D	10,0	0,7	10,7	9,4
UD	9,0	2,8	11,8	9,9
DD	8,3	4,5	12,8	10,4
TD	9,8	4,2	14,0	10,9
nBAs	6,1	3,0	9,0	8,6
iBAs	16,9	- 8,2	8,7	8,7
EAs	10,9	-3,7	7,2	7,7
EB	13,3	-4,4	9,0	8,5
nPB	8,8	1,0	9,8	9,1
iPB	4,8	4,6	9,4	9,0
T	18,6	-10,7	7,9	7,9

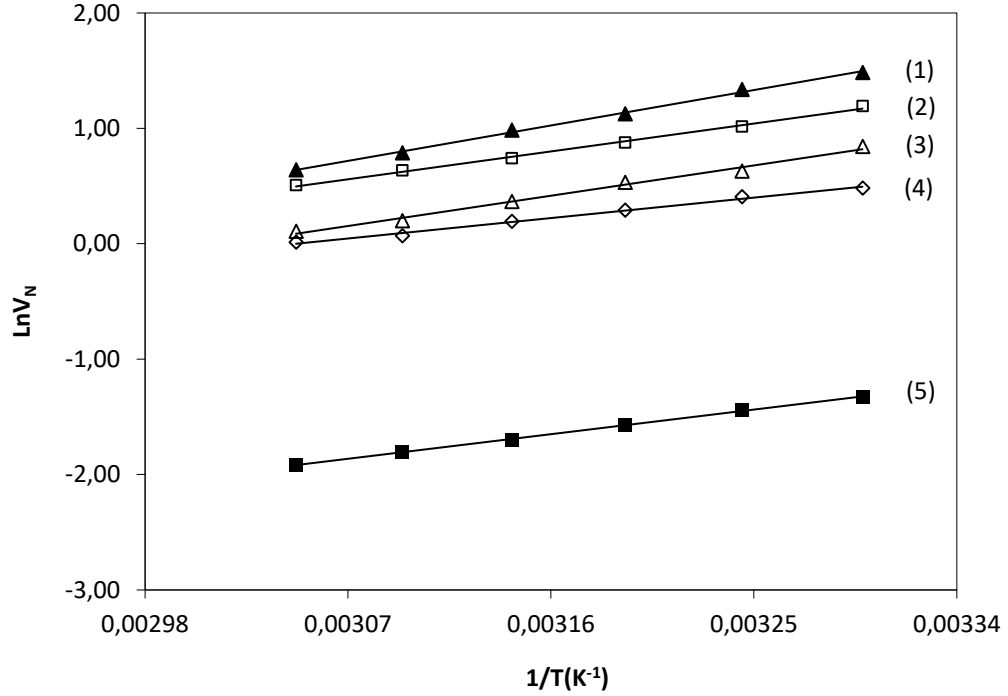
5.4 PVBC Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi

Çalışmanın bu bölümündeki amacımız PVBC polimerinin adsorpsiyon, yüzey ve Lewis asid-baz özelliklerini belirlenmesidir. Bu amaçla, PVBC kolonu ile 30-55°C sıcaklık aralığında, sıcaklık 5'er derece arttırılarak çalışılmıştır. Kolondan D, N, O, Hp ve Hk gibi apolar çözücüler ile THF, TKM, DKM, As ve DEE gibi polar çözücüler geçirilmiştir. Bu çözücülerin PVBC üzerindeki net alıkonma hacimleri 3.19 eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

PVBC'nin yüzey karakterizasyonu için apolar ve polar çözücülerin alıkonma diyagramları 30 ile 55°C sıcaklık aralığında çizilmiş ve Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir.

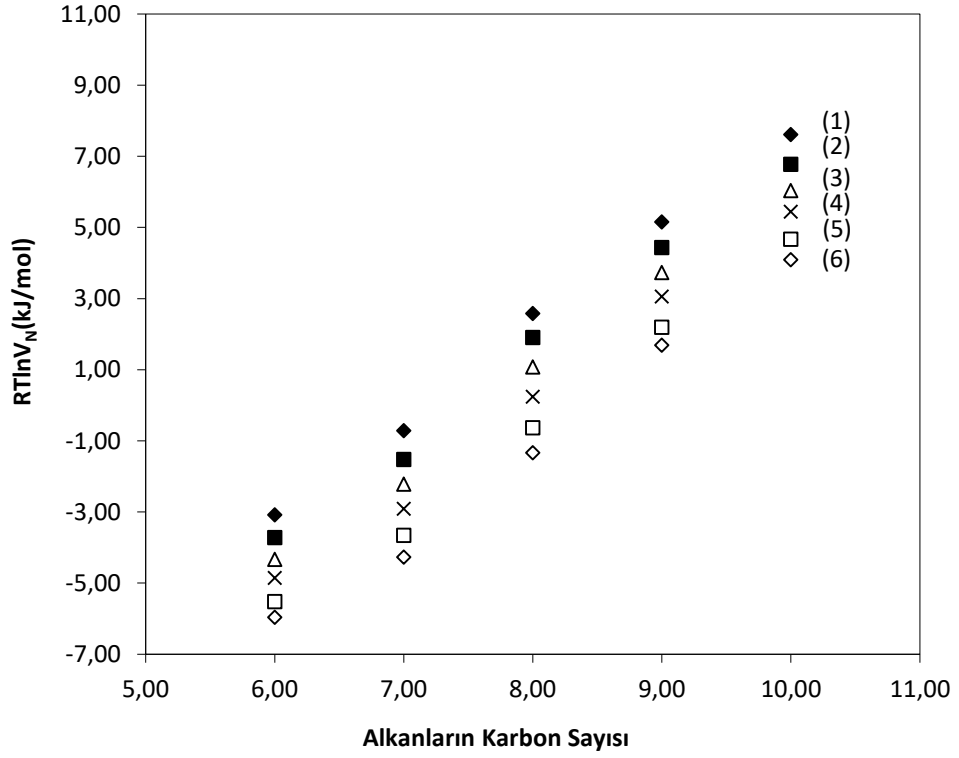


Şekil 5. 8 30-55 °C (303,2-328,2 K) aralığında PVBC üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı (D(1), N(2), O(3), Hp(4) ve Hk(5))



Şekil 5. 9 30-55 °C (303,2-328,2 K) aralığında PVBC üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı DKM(1), As(2), THF(3), TKM(4) ve DEE(5))

Metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi, Eşitlik 3.25'ten hesaplanarak bulunmuştur ve çalışılan sıcaklıklarda n-alkanların $RT \ln V_N$ - karbon sayısı arasındaki grafiği Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5. 10 PVBC için farklı sıcaklıklarda (30 °C (1), 35 °C (2), 40 °C (3), 45 °C (4), 50 °C (5) ve 60 °C (6)) $RT \ln V_N$ ile karbon sayısı değişimi

Lineer doğrunun eğimi bir metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi ($\Delta G_{A[CH_2]}$)'ni vermektedir. Dorris-Gray metoduna göre Eşitlik 3.25 ve Eşitlik 3.30'dan hesaplanan, γ_S^D $\gamma_{[CH_2]}$ değerleri, hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$ değerleri ile birlikte Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5. 10 PVBC Polimerinin 35-60 °C (308-333 K) sıcaklık aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri

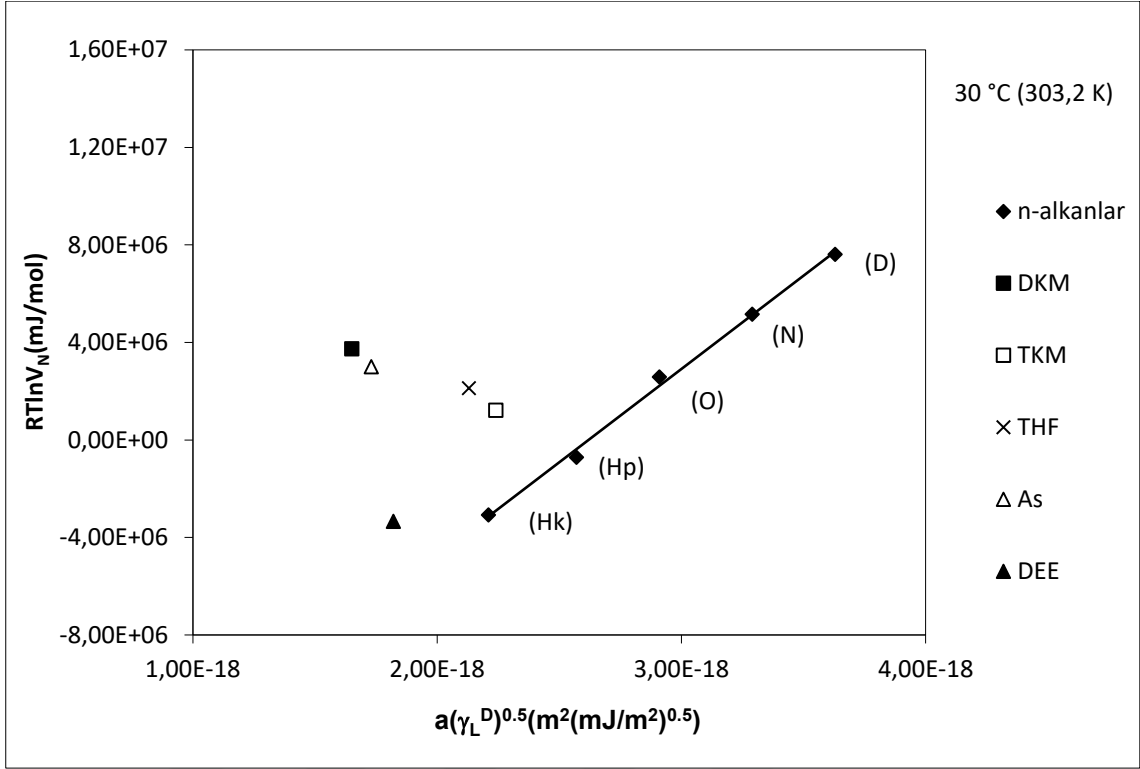
T(°C)	$\gamma_{[CH_2]}$ (mj/m^2)	$\Delta G_{A[CH_2]}$ ($10^6 mj/mol$)	γ_S^D (mj/m^2)
30	35,02	-2,73	40,62
35	34,73	-2,70	40,04
40	34,44	-2,67	39,56
45	34,15	-2,66	39,54
50	33,86	-2,62	38,88
55	33,57	-2,60	38,69

Eşitlik 3.24'ten hesaplanan $RT \ln V_N$ değerlerine karşı $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ grafikleri Şekil 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 ve 5.16'da verilmiştir. Çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri literatürden bulunmuştur. Çalışılan sıcaklıklarda Fowkes metoduna göre bulunan γ_S^D değerleri ise Çizelge 5.11'de gösterilmektedir.

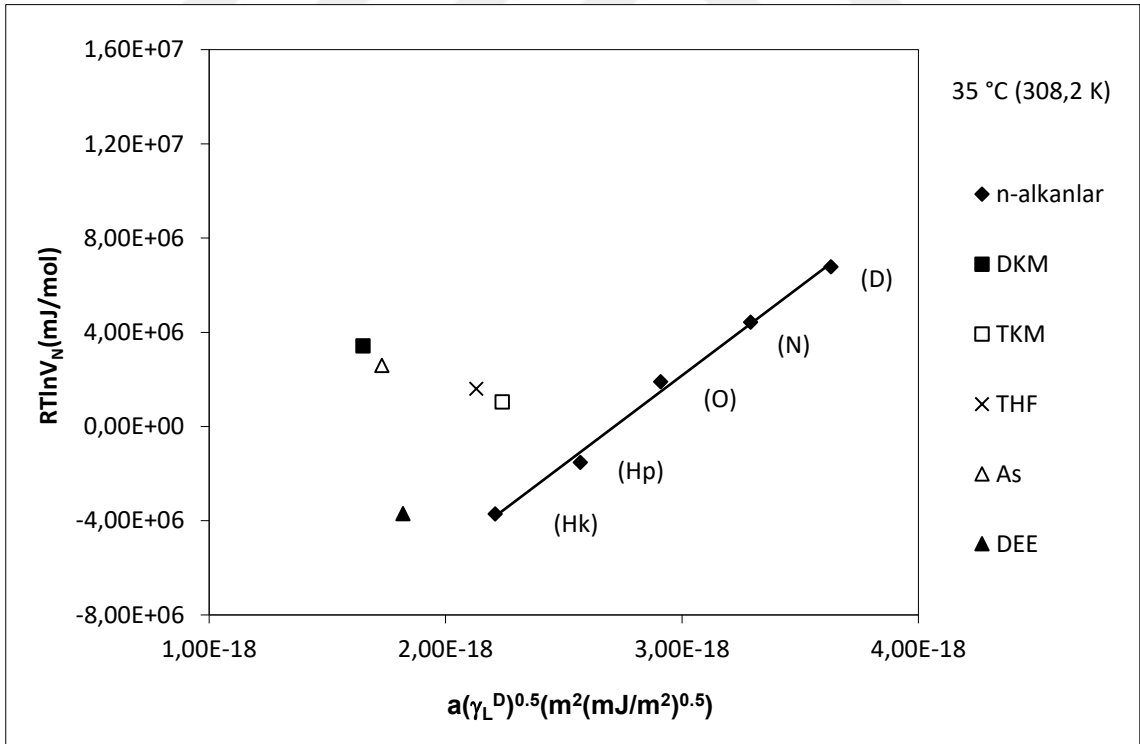
Çizelge 5. 11 30-55 °C aralığındaki γ_S^D ve eğim değerleri

T(°C)	Eğim ($\times 10^{24}$)	γ_S^D (mj/m^2)
30	7,65	40,40
35	7,57	39,50
40	7,49	38,71
45	7,46	38,38
50	7,37	37,42
55	7,32	36,94

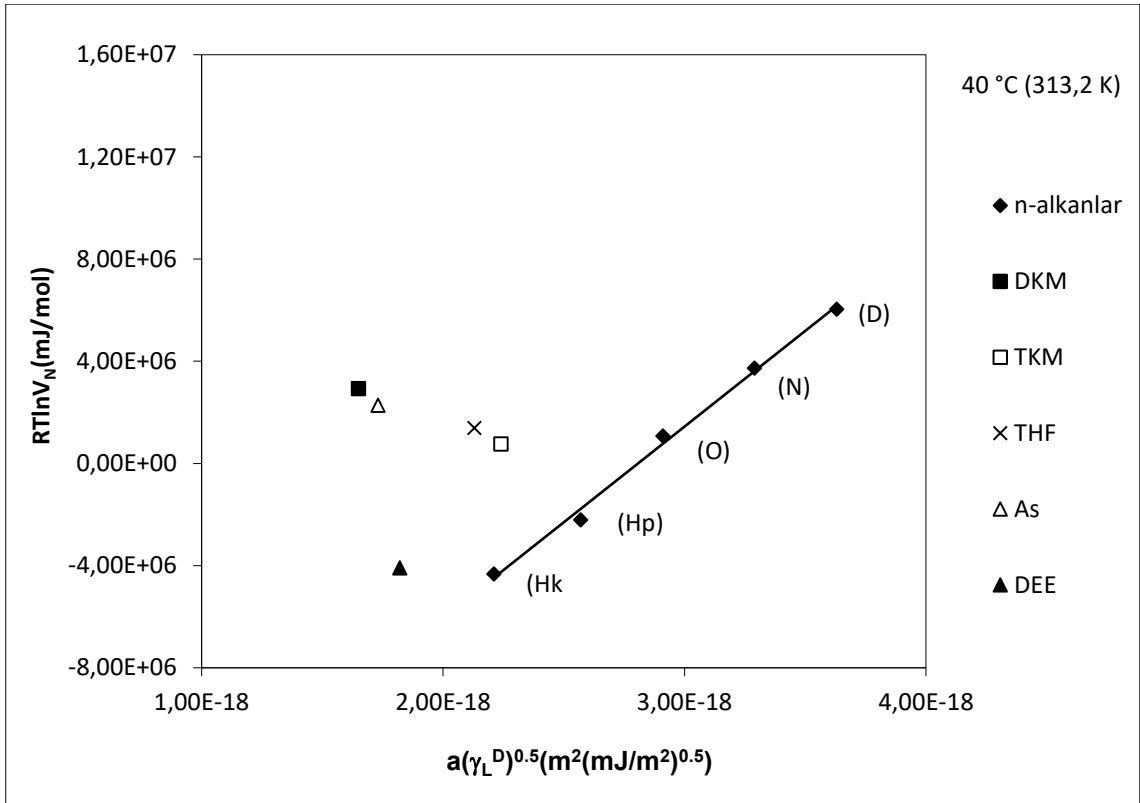
γ_S^D değerleri Dorris-Gray yaklaşımına göre 38,69 ile 40,62 (mj/m^2) aralığında değişirken Schultz yaklaşımına göre 36,94 ile 40,40 (mj/m^2) aralığında değişti. Bu iki yöntemle göre de 30 ile 55 °C (308,2-328,2 K) aralığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



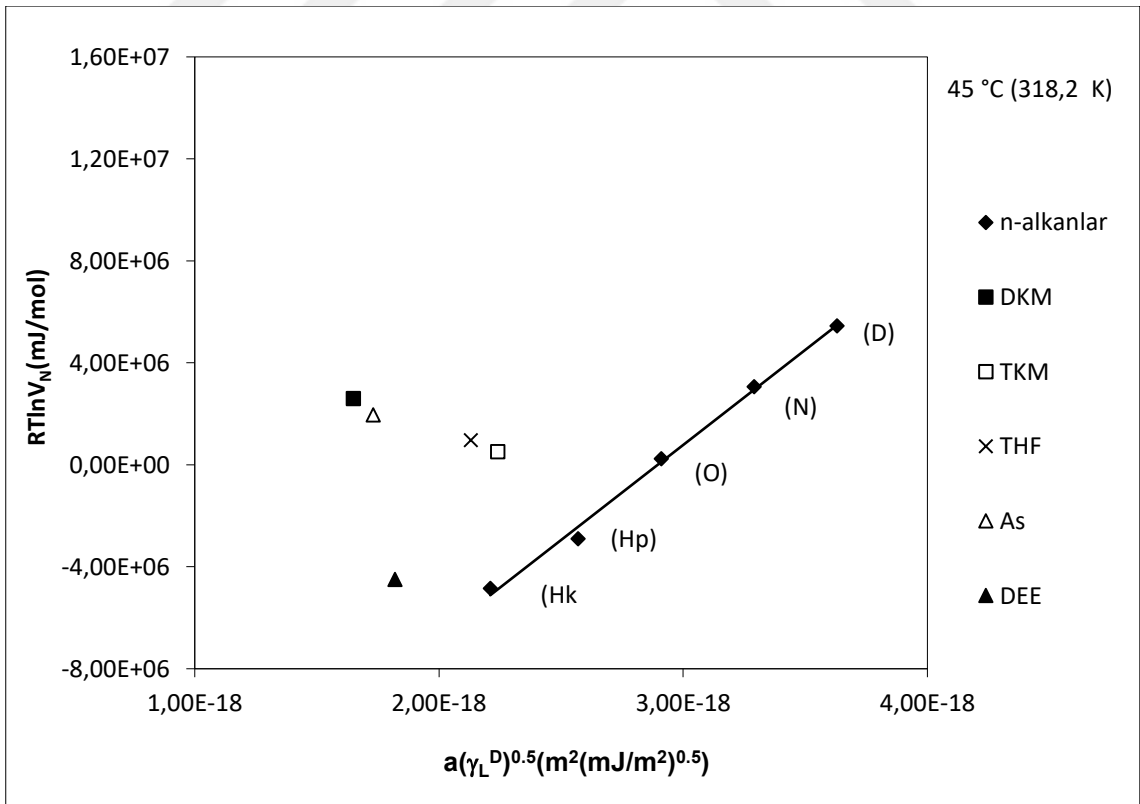
Şekil 5. 11 PVBC'nin 30 °C (303,2 K)'deki TGK datası



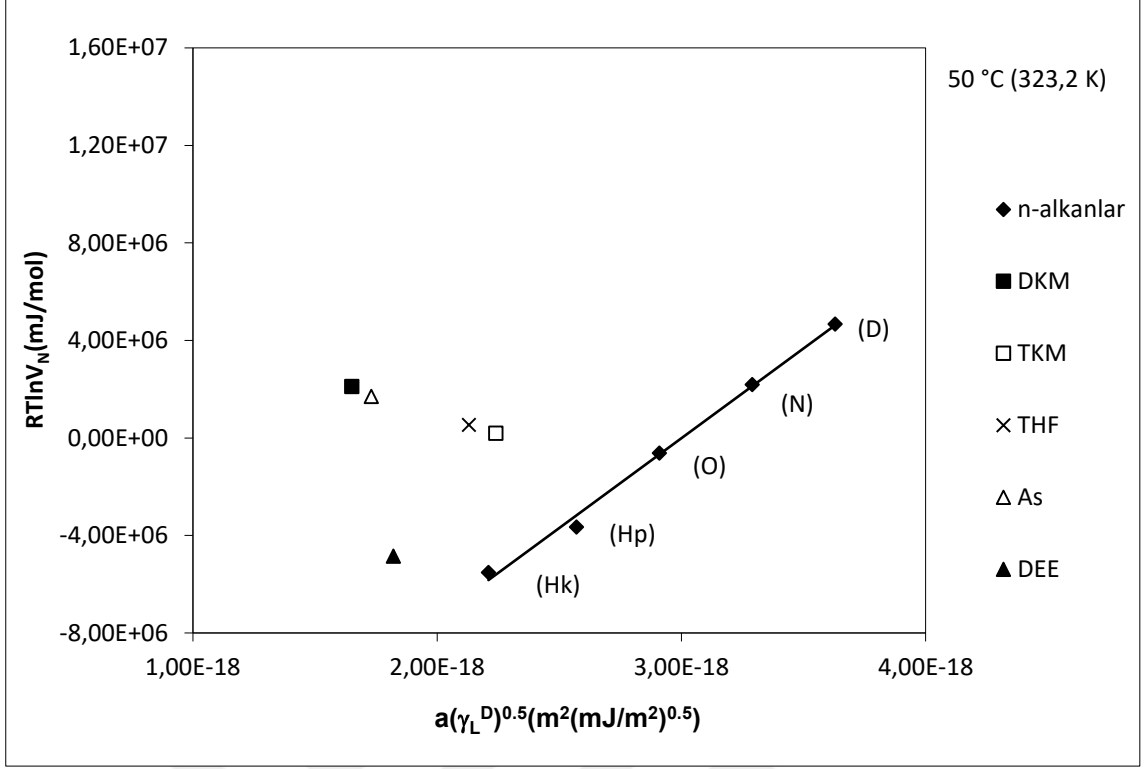
Şekil 5. 12 PVBC'nin 35 °C (308,2 K)'deki TGK datası



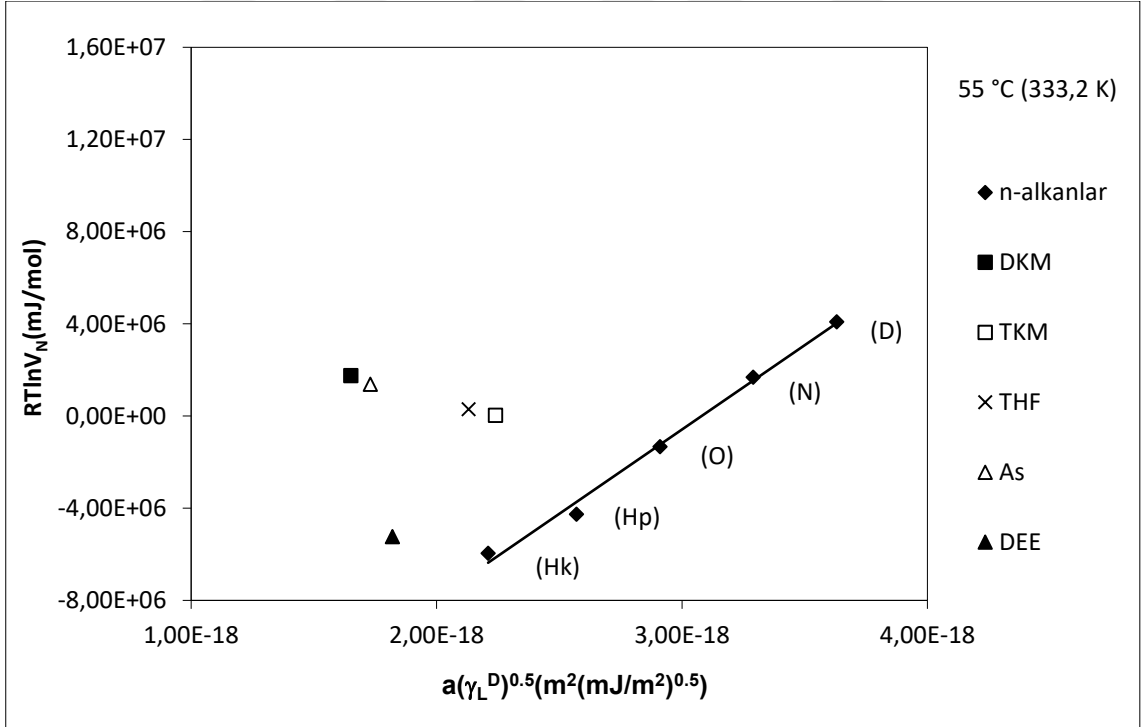
Şekil 5. 13 PVBC'nin 40 °C (313,2 K)'deki TGK datası



Şekil 5. 14 PVBC'nin 45 °C (318,2 K)'deki TGK datası



Şekil 5. 15 PVBC'nin 50 °C (323,2 K)'deki TGK datası



Şekil 5. 16 PVBC'nin 55 °C (328,2 K)'deki TGK datası

Çalışılan sıcaklıklar için PVBC ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, ΔG_A^S , Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5. 12 30-55 °C aralığında PVBC ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, $-\Delta G_A^S$ (kj/mol)

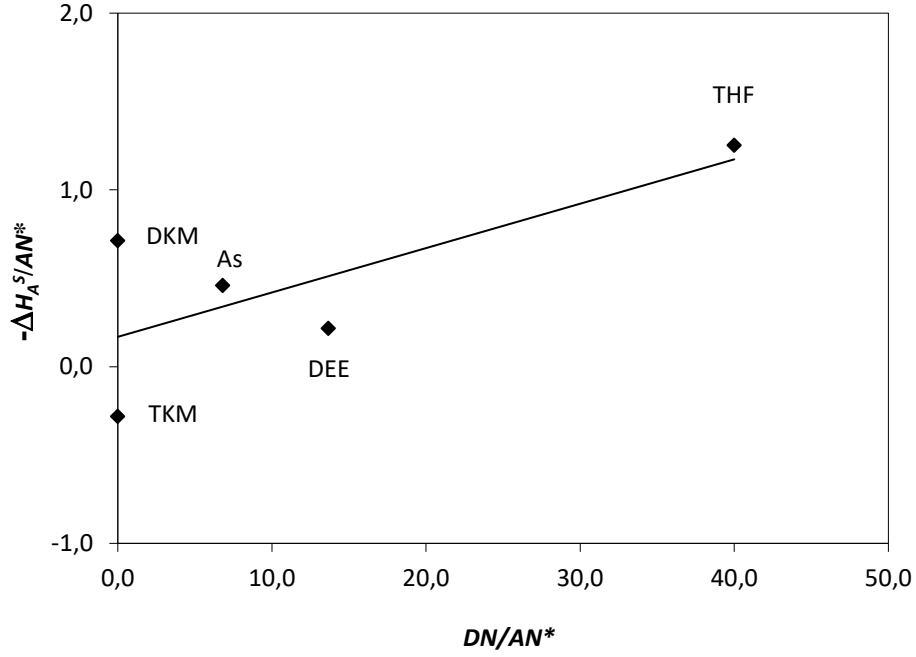
T(°C)	DKM	TKM	THF	As	DEE
30	11,16	4,12	5,87	9,82	2,78
35	13,89	7,19	8,56	1,25	5,53
40	11,60	5,01	6,46	10,35	3,31
45	11,89	5,40	6,67	10,65	3,53
50	12,07	5,80	6,96	1,11	3,85
55	12,21	6,18	7,24	1,13	3,99

PVBC’de polar çözücüler için bulunan adsorbsiyon entalpileri, $-\Delta H_A^S$ ve adsorbsiyon entropileri, ΔS_A^S , Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5. 13 PVBC’de polar çözücüler için bulunan $-\Delta H_A^S$ ve ΔS_A^S değerleri

Çözücüler	$-\Delta H_A^S$ (kj/mol)	$\Delta S_A^S 10^3$ (kj/molK)
DKM	11,68	2,79
TKM	6,38	3,26
DEE	1,28	3,16
THF	2,63	3,11
As	4,81	3,00

ΔH_A^S değeri, çözücü ve PVBC yüzeyi arasındaki etkileşim derecesini belirtir. Buna göre çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri küçükten büyüğe; DKM < TKM < As < THF < DEE şeklinde yazılabilir. K_A ve K_D değerleri 3.35 Eşitliğine göre hesaplanmıştır. $-\Delta H_A^S/AN^*$ değerine karşılık DN/AN^* değeriyle çizilen Şekil 5.17’deki grafiğin eğiminden K_A değeri 0,156 olarak, kesim noktasından K_D değeri 0,107 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak PVBC polimerinin yüzeyinin bazik özellik gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 5. 17 $-\Delta H_A^S/AN^*$ 'ın DN/AN^* 'a karşılık grafiği

5.5 Genel Sonuçlar

- PVBC polimerinin T_g sıcaklığı DSC ve TGK yöntemleri ile belirlendi. DSC yönteminde net bir T_g sıcaklığı belirlenemezken TGK yöntemi ile 70 °C civarında T_g sıcaklığı belirlenmiştir. Literatürde Cao ve arkadaşlarının [81] DSC termogramından T_g değeri 85°C civarı görülmektedir. Bu sonuç TGK metodunun polimerler için T_g sıcaklığının belirlenmesinde iyi bir metod olduğunu göstermektedir.
- PVBC polimerinin seçilen izomerler; asetatlar ve alkoller çalışılan sıcaklıklarda ayırabildiği görüldü.
- PVBC-çözücü etkileşim parametrelerine göre de UD, DD, TD, nBAs ve IPB etkileşim parametrelerinin artan sıcaklıkla azaldığı, geri kalan çözücüler için ise artışı görüldü.
- $\Delta \bar{H}_1^\infty$ değerlerine bakıldığında Hk, Hp, O, IBAs, T, EB ve EAs'da çözünürlüğün ekzotermik olduğu görüldü.

- Dorris-Gray ve Fowkes yaklaşımlarına göre bulunan parametrelerinin birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.
- PVBC polimerinin yüzeyinin bazı karaktere sahip olduğu belirlendi.



KAYNAKLAR

- [1] James, L., (1993). Nobel Laureates in Chemistry, 1901-1992, Wiley-VCH.
- [2] Kiselev, A.V. ve Yashin, Y.L., (1969). Gas-Adsorption Chromatography, First Edition, Springer, New York.
- [3] Conder, J.R. ve Young, C.L., (1979). Physicochemical Measurement by Gas Chromatography, First Edition, Wiley, New York.
- [4] Shcherbakova, K.D. ve Yashin, Y.L., (1989). "Andrej V. Kiselev's Contributions to the Science of Adsorption, Molecular Interaction and Chromatography", Pure and Applied Chemistry, 61:1829-1834.
- [5] Davis, T.C., Petersen, J.C. ve Haines, W.E., (1966). "Inverse Gas-Liquid Chromatography. A New Approach for Studying Petroleum Asphalts", Analytical Chemistry, 38:241-243.
- [6] Lavoie A. ve Guillet, J., (1969). "Estimation of Glass Transition on Temperatures from Gas Chromatographic Studies on Polymers", Macromolecules, 2:443-446.
- [7] Smidsrød, O. ve Guillet, J., (1969). "Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography", Macromolecules, 2:272-277.
- [8] Conder, J.R., Locke, D.C. ve Purnell, J.H., (1969). "Concurrent Solution and Adsorption Phenomena in Chromatography", Physical Chemistry, 73:700-708.
- [9] Conder, J.R. ve Purnell, J.H., (1968). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 2- A Generalised Retention Theory", Transactions of the Faraday Society, 64:3100-3111.
- [10] Conder, J.R. ve Purnell, J.H., (1969). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 3-Theory of Frontal and Elution Techniques of Thermodynamic Measurement", Transactions of the Faraday Society, 65:824-838.
- [11] Conder, J.R. ve Punell, J.H., (1969). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 4- Experimental Evaluation of Methods for Thermodynamic Study of Solutions", Transactions of The Faraday Society, 65:839-848.

- [12] Conder, J.R. ve Purnell, J.H., (1968). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 1- Effect of Gas Imperfection on Calculation of the Activity Coefficient in Solution From Experimental Data", Transactions of The Faraday Society, 64:1505-1512.
- [13] Guillet, J.E., (1970). "Molecular Probes in the Study of Polymer Structure", Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry, 4:1969-1974.
- [14] Ito, K. Ve Guillet, J.E., (1979). "Estimation of Solubility Parameters for some Olefin Polymers and Copolymers by the Inverse Gas Chromatography", Macromolecules, 12:1163-1167.
- [15] Ito, K., Usami, N. ve Yamashita, Y., (1980). "Synthesis of Methyl Methacrylate-Stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography", Macromolecules, 13:216-221.
- [16] Dipola-Baranyi, G., (1981). "Thermodynamic Miscibility of Various Solutes with Styrene-Butyl Methacrylate Polymers and Copolymers", Macromolecules, 17:683-687.
- [17] Ward, T.C., Sheehy, D.P., McGrath, J.I. ve Riffle, J.S., (1981). "Inverse Gas Chromatography Studies of Poly (dimethylsiloxane)-Polycarbonate Copolymers and Blends", Macromolecules, 14:1791-1797.
- [18] Al-Saigh, Z.Y. ve Munk, P., (1984). "Study of Polymer-Polymer Interaction Coeficients in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography", Macromolecules, 17: 803-809.
- [19] Nandi, A.K., Mandal, B.M. ve Bhattacharyya, S.N., (1985). "Miscibility of Poly (methyl acrylate) and Poly (vinyl acetate) : Incompatibility in Solution and Thermodynamic Characterization by Inverse Gas Chromatography", Macromolecules, 18: 1454-1460.
- [20] Chen, C.T. ve Al-Saigh, Z.Y., (1989). "Characterization of Semicrystalline Polymers by Inverse Gas Chromatography. 1. Poly (vinylidene fluoride).", Macromolecules, 22: 2974-2981.
- [21] Guillet, J.E., Romansky, M., Price, G.J., ve Van Der Mark, R., (1989). "Studies of Polymer Structure and Interactions by Automated Inverse Gas Chromatography", Washington, DC: Characterization ofnPolymers and Other Materials, American Chemical Society Symphosium Series, Chapter 3.
- [22] Schuster, R.H., Gräter, H. ve Cantow, H.J., (1984). "Thermodynamic Studies on Polystyrene-Solvent Systems by Gas Chromatography", Macromolecules, 17: 619-625.
- [23] Öner, M. ve Dincer, S., (1987). "Thermophysical Properties of Polymer-Probe Pairs by Gas Chromatography", Polymer, 28: 279-282.
- [24] Litster, J. ve Ennis, B., (2004). "Wetting, Nucleation and Binder Distribution, Chapter3- The Science and Engineering of Granulation Process", Springer, 34-37.

- [25] Chawla, K.K., (2012). Composite Materials Science and Engineering, Third Edition, Springer, New York.
- [26] Berezkin, V.G., (1989). "Biography of Mikhail Semenovich Tswett and Translation of Tswett's Preliminary Communication on a New Category of Adsorption phenomena", Chemical Reviews, 89: 279-285.
- [27] Ettre, L.S. ve Sakodinskii, K.I., (1993). "M. S. Tswett and the Discovery of Chromatography I: Early Work (1899–1903)", Chromatographia, 35: 223-231.
- [28] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., (1998). Enstrümental Analiz, Altıncı Baskı, Bilim Yayınları, Ankara.
- [29] Mohammadi-Jam, S. ve Waters, K.E., (2014). "Inverse Gas Chromatography Applications: A Review", Advances in Colloid and Interface Science, 212: 21-44.
- [30] Beşergil, B., Kromatografi Dedektörleri, http://www.bayar.edu.tr/besergil/3_kromatografi_dedektorleri.pdf, 22 Ocak 2015.
- [31] Santos, J., Gil, M., Portugal, A. ve Guthrie, J., (2001). "Characterisation of the Surface of a Cellulosic Multi-Purpose Office Paper by Inverse Gas Chromatography", Cellulose, 8: 217-224.
- [32] Planinšek, O., Zadnik, J., Rozman, Š., Kunaver, M., Dreu, R. ve Srčič, S., (2003). "Influence of Inverse Gas Chromatography Measurement Conditions on Surface Energy Parameters of lactose Monohydrate", International Journal of Pharmaceutics, 256:17-23
- [33] Jallo, L. J., Chen, Y., Bowen, J., Etzler, F., ve Dave, R., (2011). "Prediction of Inter-particle Adhesion Force from Surface Energy and Surface Roughness", Journal of Adhesion Science and Technology, 25: 367-384.
- [34] Papirer, E., Brendlé, E., Balard, H. ve Dentzer, J., (2000). "Variation of the Surface Properties of Nickel Oxide upon Heat Treatment Evidenced by Temperature Programmed Desorption and Inverse Gas Chromatography Studies", Springer Link, 35:3573-3577.
- [35] Milczewska, K., Voelkel, A. ve Piędzia, K., (2014). "Interactions in PEG/Aerosil® and PLA/Aerosil® Composites Described by IGC-Determined Flory-Huggins Parameter", Springer Link, 21:1-7.
- [36] Stapley, J., Buckton, G. ve Merrifield, D., (2006). "Investigation to find a Suitable Reference Material for use as an Inverse Gas Chromatography System Suitability Test", Internal Journal of Pharmaceutics, 318:22-27.
- [37] Voelkel, A., (2012). "Physicochemical Measurements (Inverse Gas chromatography)", In: Poole, C.F., (Ed), Gas Chromatography, Chapter 20, Elsevier, Detroit.
- [38] Newell, H.E., Buckton, G., Butler, D.A., Thielmann, F. ve Williams, D.R., (2001). "The Use of Inverse Phase Gas Chromatography to Measure the

- Surface Energy of Crystalline, Amorphous, and Recently Milled Lactose”, *Pharmaceutical Research*, 18:662-666.
- [39] Wang, W., Hua, Q., Sha, Y., Wu, D., Zheng, SiveLiu, B., (2013). “Surface Properties of Solid Materials Measured by Modified Inverse Gas Chromatography”, *Talanta*, 112:69-72.
- [40] Thielmann, F., Butler, D.A., Williams, D. ve Baumgarten, E., (2000). “Characterisation of Microporous Matreials by Dynamic Sorption Methods”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 129:633-638.
- [41] Thielmann, F., (2004). “Introduction into the Characterization of Porous Materials by Inverse Gas Chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 1037:115-123.
- [42] Mukhopadyay, P. ve Schreiber, H.P., (1995). “Aspects of Acid-Base Interactions and use of Inverse Gas Chromatography”, *Collloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 100:47-71.
- [43] Voelkel, A., (1991). “Inverse Gas Chromatography : Characterization of Polymers, Fibers, Modified Silicas and Surfactants”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 22:411-439.
- [44] Thielmann, F. ve Baumgarten, E., (2000). “Characteriation of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229:418-422.
- [45] Papirer, E., Balard, H. ve Vidal, A., (1988). “Inverse Gas Chromatography: A Valuable Method for the Surface Characterization of Fillers for Polymers (glass fibres and Silicas)”, *European Polymer Journal*, 24: 783-790.
- [46] Chehimi, M.M., Abel, M.L., Perruchot, C., Delamar, M., Lascelles, S.F. ve Armes, S.P., (1999). “The Determination of the Surface Energy of Conducting Polymers by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution”, *Synthetic Metals*, 104:51-59.
- [47] Papirer, E., Brendle, E., Ozil, F. ve Balard, H., (1999). “Comparison of the Surface Pproperties of Graphite, Crabon Black and Fullerene Samples, Measures by Inverse Gas Chromatography”, *Carbon*, 37: 1265-1274.
- [48] Donnet, J.B., Park, S.J. ve Balard, H., (1991). “Evaluation of Spesific Interactions of Solid Surfaces by Inverse Gas Chromatography”, *Chromatographia*, 31:434-440.
- [49] Hamieh, T., Fadlallah, M.B. ve Schultz, F., (2002). “New Approach to Characterise Physicochemical Properties of Solid Substrates by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution: III. Determination of the Acid-Base Properties of Some Solid Substrates (Polymers, Oxides and Carbon Fibres) : a New Model”, *Journal of Chromatography A*, 969:37-47.
- [50] Badosz, T.J., Jagiello, J., Andersen, B. ve Schwarz, J.A., (1992). “Inverse Gas Chromatography Study of Modified Smectic Surfaces”, *Clays and Clay Minerals*, 40:306-310.

- [51] Mutelet, F., Jaubert, J.N., Rogalski, M., Harmand, J., Sindt, M. ve Mieloszynski, J.L., (2008). "Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in 1-(Meth) acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium Bromide Using Inverse Gas Chromatography", *The Journal of Physical Chemistry*, 112:3773-3785.
- [52] Kozłowska, M.K., Domańska, U., Lempert, M. ve Rogalski, M., (2005). "Determination of Thermodynamic Properties of Isotactic Poly(1-Butene) at Infinite Dilution Using Density and Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1068:297-305.
- [53] Papirer, E., Vidal, A., Jiao, W.M. ve Donnet, J., (1987). "Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains. II-Characterization of Silica Surfaces by Inverse Gas-Solid Chromatography at Finite Concentrations", *Chromatographia*, 23:279-258.
- [54] Vidal, A., Papirer, E., Jiao, W.M. ve Donnet, J., (1987). "Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains. I-Characterization of Silica Surfaces by Inverse Gas-Solid Chromatography at Zero Surface Coverage", *Chromatographia*, 23:121-128.
- [55] Jagiello, J., Ligner, G. ve Papirer, E., (1990). "Characterization of Silicas by Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration : Determination of the Adsorption Energy Distribution Function", *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 137:128-136.
- [56] Tijburg, I., Jagiello, J., Vidal, A. ve Papirer, E., (1997). "Inverse Gas Chromatographic Studies on Silica : Infinite Dilution and Finite Concentration Measurements.", *Langmuir*, 7:2243-2247.
- [57] Balard, H., (1997). "Estimation of the Surface Energetic Heterogeneity of a Solid by Inverse Gas Chromatography", *Langmuir*, 13:1260-1269.
- [58] Thielmann, F., Butler, D. ve Williams, D., (2001). "Characterization of Porous Materials by Finite Concentration Inverse Gas Chromatography", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187: 267-272.
- [59] Sen. A., (2005). *Inverse Gas Chromatography*, First Edition, DESIDOC, New Delhi.
- [60] Charmas, B. ve Lebeda, R., (2000). "Effect of Surfaces Heterogeneity on Adsorption on Solid Surfaces : Application of Inverse Gas Chromatography in the Studies of Energetic Heterogeneity of Adsorbents", *Journal of Chromatography A*, 886: 133-152.
- [61] Yampolskii, Y. ve Nikolay B., (2015). "Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography", *Macromolecules*, 48 (19): 6751-6767.
- [62] Gajdosikova, R., Lapcikova, B. ve Lapcik, L., (2011). "Surface Phenomena and Wetting of Porous Solids", *Indian Journal of Physical Chemistry*, 6: 146-162.
- [63] Schultz, J., Lavielle, L. Ve Martin, C., (1987). "The Role of the Interface in Carbon Fiber-Epoxy Composites", *The Journal of Adhesion*, 23: 45-60.

- [64] Schultz, J. ve Lavielle, L., (1989). "Interfacial Properties of Carbon Fiber-Epoxy Matrix Composites", ACS Symposium, 391 : 185-202.
- [65] Voelkel, A., (1996). "Inverse Gas Chromatography in the Examination of Acid-Base and some Other Properties of Solid Materials", Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents, 99 : 465-477.
- [66] Koloziejek, J., Voelkel, A. ve Heberger, K., (2013). "Characterization of Hybrid Materials by Means of Inverse Gas Chromatography and Chemometrics", Journal of Pharmaceutical Science, 102 :1524-1531.
- [67] Ho, R. ve Heng, J.Y.Y., (2013) "A Review of Inverse Gas Chromatography and Its Development as a tool to Characterize Anisotropic Surface Properties of Pharmaceutical Solids", KONA Powder and Particle Journal, 30 : 164-180.
- [68] Papadopoulou, S.K., Dritsas, G., Karapanagiotis, I., Zuburtikudis, I. ve Panayiotou, C., (2010). "Surface Characterization of Poly(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate) by Inverse Gas Chromatography and Contact Angle Measurements", European Polymer Journal, 46: 202-208.
- [69] Balard, H., Brendle, E. ve Papirer, E., (2000). "Determination of the acid-base properties of solid surfaces using Inverse Gas Chromatography : Advantages and limitations", Acid-Base Interactions, 2 : 299-316.
- [70] Fowkes, F.M., (1964). "Attractive forces at Interfaces", Industrial Engineering Chemistry, 56:40-52.
- [71] Dorris, G.M. ve Gray, D.G., (1980). "Adsorption of Normal-Alkanes at Zero Surface Coverage on Cellulose Paper and Wood Fibers", Journal of Colloid Interfaces Science, 77:353-362.
- [72] Vukov, A. ve Gray, D., (1988). "Adsorption of n-alkanes on carbon Fibers at Zero Surface Coverage", Langmiur, 4: 743-748.
- [73] Vukov, A. ve Gray, D., (1989). "Properties of Carbon-Fiber Surfaces", ACS Symposium Series, 391: 168-184.
- [74] Voelkel, A., (2004). "Inverse Gas Chromatography in Characterization of Surface", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 72:205-207.
- [75] Shi, B., Wang, Y. ve Jia, L., (2011). "Comparison of Dorris-Gray and Schultz Methods for the Calculation of Surface Dispersive Free Energy by Inverse Gas Chromatography", Journal of Chromatography A, 1218 : 860-862.
- [76] Yla-Maihaniemi, P., Herg, J.Y.Y., Thielmann, F. ve Williams, D.R., (2008). "Inverse Gas Chromatographic Method for Measuring the Dispersive Surface Energy Distribution for Particulates", Langmiur, 24:9551-9557.
- [77] Riddle, F.L. ve Fowkes, F.M., (1990). "Spectral Shifts in Acid-Base Chemistry. 1. van der Waals Contributions to Acceptor Numbers", Journal of the American Chemical Society, 112: 3259-3264.
- [78] Kamdem, D.P., Bose, S.K. ve Luner, P., (1993). "Inverse Gas Chromatography Characterization of Birch Wood Meal", Langmuir, 9: 3039-3044.

- [79] Santos, J.M.R.C.A. ve Guthrie, J.T., (2005). "Analysis of Interactions in Multicomponent Polymeric Systems: The Key-role of Inverse Gas Chromatography", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 50: 79-107.
- [80] Santos, J.M.R.C.A. ve Guthrie, J.T., (2005). "Study of a Core-shell Type Impact Modifier by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1070: 147-154.
- [81] Cao, Y.C., Wang, X., Mamlouk, M. ve Scott, K., (2011). "Preparation of alkaline anion exchange polymer membrane from methylated melamine grafted poly(vinylbenzyl chloride) and its fuel cell performance", *Journal of Materials Chemistry*, 21: 12910-12916.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Melek Kübra HABİPOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.01.1993
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mkhabipoglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Dede Korkut Anadolu Lisesi	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma	Görevi
2017-	Ali Raif İlaç Sanayi	Ar-Ge Araştırmacısı

YAYINLARI

Bildiri

1. HABİPOĞLU, K., ÇAKAR, F., ADIGÜZEL, A.Ç., ŞENKAL, B. F., CANKURTARAN, Ö., GÜRSEL, Y., KARAMAN, F., (2018). "Surface Characterization of Poly(vinyl benzyl chloride) by IGC Method", Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 09-12 Eylül 2018, Eskişehir
2. HABİPOĞLU, K., ÇAKAR, F., ADIGÜZEL, A.Ç., ŞENKAL, B. F., CANKURTARAN, Ö., GÜRSEL, Y., KARAMAN, F., (2019). "Thermodynamic Characterization of Poly(vinyl benzyl chloride) by IGC Method", 21st JCF Frühjahrssymposium & 2nd EYChem, 20-23 March 2019, Bremen

Proje

1. HABİPOĞLU, K., ÇAKAR, F., "Ters Gaz Kromatografisi Metodu ile Çeşitli Malzemelerin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü ((FYL-2019-3547), 2018