

T.C  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİ(2-SİKLOPENTİLİDEN-1,3-DİOKSALAN-4-İL-METİL  
METAKRİLAT-CO-STİREN) POLİMERİNİN FİZİKSEL VE  
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ  
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan:  
**Adnan KALKAN**

Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ

Anabilim Dalı: Kimya

VAN  
2011

T.C  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİ(2-SİKLOPENTİLİDEN-1,3-DİOKSALAN-4-İL-METİL  
METAKRİLAT-CO-STİREN) POLİMERİNİN FİZİKSEL VE  
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ  
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan:  
**Adnan KALKAN**

Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ

Anabilim Dalı: Kimya

VAN  
2011

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda, Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ danışmanlığında, Adnan KALKAN tarafından sunulan “Poli (2-Siklopentiliden-1,3-Dioksalan-4-il-Metil Metakrilat-ko-Stiren) Polimerinin Fiziksel ve Termodinamik Özelliklerinin İnvers Gaz Kromatografisi ile İncelenmesi” isimli bu çalışma “Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği” ve “Fen Bilimleri Enstitüsü Yönergesi”nin ilgili hükümleri gereğince ...../...../..... Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:

İmza:

Üye: .....

İmza:

Üye: .....

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..../...../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

## ÖZET

# POLİ(2-SİKLOPENTİLİDEN-1,3-DİOKSALAN-4-İL-METİL METAKRİLAT-KO-STİREN) POLİMERİNİN FİZİKSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ

KALKAN, Adnan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hamdi KARAGÖZ

Eylül 2011, 59 Sayfa

Bu çalışmada, poli(2-siklopentiliden-1,3-dioksalan-4-il-metil metakrilat-ko-stiren) İvers Gaz Kromatografisi ile termodinamik özellikleri incelendi. Kromosorb W katısı üzerine kaplanmış kopolimer kolon içine doldurularak 313-473 K aralığında proplar enjekte edilerek spesifik alıkonma hacimleri ( $Vg^0$ ) tayin edildi.

$1/T$ ;  $\ln Vg$  grafiğinden polimerin camısı geçiş sıcaklığı ( $Tg$ ) 110 °C dolaylarında bulundu.  $Tg$  altındaki sıcaklıklarda polimer üzerinde propların adsorpsiyon ısıları bulundu.  $Tg$  üzerinde sorpsiyon için propların  $\Delta H_1^s$ ,  $\Delta S_1^s$  ve  $\Delta G_1^s$  değerleri tayin edildi.

Sonsuz seyreltik hale ait propların ağırlıkça aktiflik katsayısı  $(a_1/w_1)^\infty$ , Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ), kısmi molar serbest enerji ( $\Delta G_1^\infty$ ) ve kısmi molar ısı ( $\Delta H_1^\infty$ ) değerleri bulundu. Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerinden faydalanılarak polimerlerin çözünürlük parametresi ( $\delta_2$ ) tayin edildi. Çözünürlük parametresinin sıcaklık arttıkça azaldığı gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler :** [2-(siklopentiliden)-1,3-dioksalan-4-il] metil metakrilat-ko-stiren, İvers Gaz Kromatografisi, fiziksel ve termodinamik özellikler.

## ABSTRACT

### ANALYSIS OF PHYSICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF POLY(2-CYCLOPENTYLIDENE-1,3-DIOXOLAN-4-YL-METHYL- METHACRYLATE-CO-STYRENE) COPOLYMER WITH INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

KALKAN, Adnan

M. Sc. Thesis, Chemistry Department

Supervisor : Asst. Prof. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ

September 2011, 59 Pages

In this work, the thermodynamic parameters of poly [2-cyclopentylidene-1,3-dioxolan-4-yl-methyl-methacrylate-co-styrene] were investigated by using Inverse Gas Chromatography. Polymer was covered by the Chromosorb W and was packed within column, then the probes were injected at different temperatures (313-473 K) and the specific retention volumes were obtained.

The glass transition temperature ( $T_g$ ) of polymer were found about 110 °C from the plot of  $\ln V_g^0$  versus  $1/T$ . The heats of the adsorption of probes on the polymer at the temperatures below the glass transition temperature were found. Above the glass transition temperature  $\Delta H_1^s$ ,  $\Delta S_1^s$  and  $\Delta G_1^s$  values of probes for sorption were determined.

The weight activity coefficients  $(a_1/w_1)^\infty$ , Flory-Huggins interaction parameters ( $\chi$ ), partial molar free energies ( $\Delta G_1^\infty$ ) and partial molar heats ( $\Delta H_1^\infty$ ) values of probes were obtained for infinite dilution state. The solubility parameters ( $\delta_2$ ) of polymer was determined by values of Flory-Huggins interaction parameters. It was observed that the solubility parameters decreased with the increasing temperature.

**Keywords:**[2-cyclopentylidene-1,3-dioxolan-4-yl-methyl-methacrylate-co-styrene], Inverse Gas Chromatography, physical and thermodynamic properties.

## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının yapılmasında ve yürütülmesinde her türlü yardımı esirgemeyen, bilgisinden ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca çalışmaların sırasında bana destek olan aileme ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma da teşekkür ederim

Adnan KALKAN

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	1
1.2. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları.....	3
1.3. Polimerlerin Sentezi.....	5
1.3.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi.....	5
1.3.2. İyonik Polimerizasyon.....	7
1.3.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	7
1.4. Polimerlerin Çözelti Özellikleri.....	7
1.4.1. Polimerlerin Çözünürlüğü.....	7
1.4.2. Polimerlerin Çözünme Koşulu.....	8
1.4.3. Kohezif Enerji Yoğunluğu.....	8
1.4.4. Termodinamik Fonksiyonlar.....	8
1.5. Gaz Kromatografisi.....	10
1.5.1. Genel Bilgiler.....	10
1.5.2. Kromatografide Geçen Terimler.....	12
1.5.3. Örneğin Kolona Verilmesi.....	12
1.5.4. Kolon Verimliliği.....	15

1.5.5. Çözücü Verimliliği.....	15
1.6. Gaz Kromatografisinin Polimerlere Uygulanması.....	15
1.6.1. Sorpsiyona Ait Parametreler.....	18
1.6.2. Sonsuz Seyreltik Duruma Ait Parametreler.....	18
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ.....	21
3. MATERYAL VE METOT.....	25
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	26
3.3. Kolonun Hazırlanışı.....	26
3.4. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı.....	26
3.5. Enjeksiyon Yapılması.....	27
4. BULGULAR.....	28
4.1. İners Gaz Kromatografisi ile termodinamik özelliklerinin incelenmesi.....	28
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1.1. Aynı monomer birimlerinden homopolimer eldesi.....	2
Şekil 1.2. Serbest radikal eldesi.....	5
Şekil 1.3. Polimerizasyon reaksiyonu.....	6
Şekil 1.4. Polimer zincirinin büyümesi.....	6
Şekil 1.5. Ortamdaki radikallerin sönümlenmesi.....	6
Şekil 1.6. Kromatografi çeşitleri.....	10
Şekil 1.7. Gaz kromatografisi sistemi.....	11
Şekil 1.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln Vg^0$ , $1/T$ grafiği.....	17
Şekil 4.1. Kolona ait 313-473 K sıcaklıklar arası $\ln Vg^0$ , $1/T$ (alkoller) grafiği.....	35
Şekil 4.2. Kolona ait 313-473 K sıcaklıkları arası $\ln Vg^0$ , $1/T$ (alkanlar) grafiği.....	35
Şekil 4.3. Kolona ait 313-383 K aralığı için $\ln Vg^0$ , $1/T$ grafiği (alkoller).....	36
Şekil 4.4. Kolona ait 313-383 K aralığı için $\ln Vg^0$ , $1/T$ grafiği (alkanlar).....	37
Şekil 4.5. Kolona ait $\ln (a_1/w_1)^\infty$ , $1/T$ grafiği (alkoller).....	39
Şekil 4.6. Kolona ait $\ln (a_1/w_1)^\infty$ , $1/T$ grafiği (alkanlar).....	40
Şekil 4.7. 433 K'de kolon için $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ , $\delta_1$ grafiği.....	46
Şekil 4.8. 423 K'de kolon için $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ , $\delta_1$ grafiği.....	47
Şekil 4.9. 413 K'de kolon için $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ , $\delta_1$ grafiği.....	47
Şekil 4.10. 403 K'de kolon için $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ , $\delta_1$ grafiği.....	48
Şekil 4.11. 393 K'de kolon için $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ , $\delta_1$ grafiği.....	48

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Alıkonma Hacminin polimer ve probun cinsine göre değişimi.....	22
Çizelge 2.2. Poli (Stiren-ko-izobütil metakrilat) polimeri için sonsuz seyreltik halde bulunan ağırlıkça aktiflik katsayısı ( $a_1/w_1$ ) <sup>∞</sup> ve Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	23
Çizelge 2.3. Probların poli(stiren-ko-n-bütil metakrilat) polimeri üzerinde (120-150 °C) arasındaki adsorpsiyon ısıları .....	23
Çizelge 2.4. Poli(stiren-ko-divinil benzen) polimerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorpsiyon ısıları.....	24
Çizelge 4.1. Kolon için problemlerin polimer üzerindeki alıkonma süreleri (dak.).....	28
Çizelge 4.2. Kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkoller).....	29
Çizelge 4.3. Kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkanlar).....	30
Çizelge 4.4. Kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkoller) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^0$ (cm <sup>3</sup> /g)).....	31
Çizelge 4.5. Kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkanlar) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^0$ (cm <sup>3</sup> /g)).....	32
Çizelge 4.6. Kolon için 1/T; lnVg <sup>0</sup> (alkoller) değerleri.....	33
Çizelge 4.7. Kolon için 1/T; lnVg <sup>0</sup> (alkanlar) değerleri.....	34
Çizelge 4.8. Problemlerin polimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları ( $\Delta H_a$ (kkal/mol)).....	36
Çizelge 4.9. Kolonlar için (1.3) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan $\Delta G_1^s$ (kkal/mol) değerleri.....	37
Çizelge 4.10. Kolon için (1.5) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan $\Delta S_1^s$ (kkal/mol) değerleri.....	38

Çizelge 4.11. Kolon için sorbsiyona ait (1.4) no'lu denklemden hesaplanan $\Delta H_1^s$ (kcal/mol) değerleri.....	38
Çizelge 4.12. Kolona ait sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı ( $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ) değerleri.....	39
Çizelge 4.13. Problemlerin kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları ( $\Delta H_1^\infty$ (kcal/mol)).....	41
Çizelge 4.14. Kolon için kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$ (kcal/mol)).....	41
Çizelge 4.15. Kolona ait problemlerin (alkoller) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ) .....	42
Çizelge 4.16. Kolona ait problemlerin (alkanlar) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ).....	43
Çizelge 4.17. Problemlerin polimer üzerindeki buharlaşma ısıları ( $\Delta H_v$ (kcal/mol)).....	44
Çizelge 4.18. Kolon için hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri.....	44
Çizelge 4.19. Problemlerin 393 – 433 K sıcaklıkları arasındaki çözünürlük parametreleri ( $\delta_1$ (kcal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ).....	45
Çizelge 4.20. 393-433 K arasında kopolimerlerin çözünürlük parametreleri ( $\delta_2$ (kcal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ).....	46
Çizelge 5.1. Kolon için problemlerin molar buharlaşma entalpileri ( $\Delta H_v$ (kcal/mol)).....	50
Çizelge 5.2. Kolon için hesaplanan $\Delta G_1^s$ (kcal/mol) değerleri.....	51
Çizelge 5.3. Kolon için hesaplanan $\Delta S_1^s$ (kcal/mol) değerleri.....	51
Çizelge 5.4. Problemlerin polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları ( $\Delta H_v$ (kcal/mol)) .....	52
Çizelge 5.5. Problemlerin kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları ( $\Delta H_1^\infty$ (kcal/mol)).....	52

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$B_{11}$	: İkinci virial katsayısı	
$F$	: Taşıyıcı gazın akış hızı	(mL/dak.)
$\Delta G_1^s$	: Sorpsiyon kısmi molar serbest enerjisi	(cal/mol)
$\Delta G_1^\infty$	: Sonsuz seyreltik halde karışımın kısmi molar serbest enerjisi	(cal/mol)
$\Delta H_1^s$	: Sorpsiyona ait molar entalpi	(cal/mol)
$\Delta H_1^\infty$	: Sonsuz seyreltik hale ait karışımın kısmi molar ısı	(cal/mol)
$\Delta S_1^s$	: Sorpsiyona ait entropi	(cal/mol)
$\Delta S_1^\infty$	: Sonsuz hale ait entropi	(cal/mol)
$\Delta H_v$	: Proben molar buharlaşma entalpisi	(cal/mol)
$M_1$	: Proben molar kütlesi	(g/mol)
$P_1$	: Kolon giriş basıncı	(mmHg)
$P_0$	: Kolon çıkış basıncı	(mmHg)
$P_1^0$	: Proben buhar basıncı	(mmHg)
$\delta_1$	: Proben çözünürlük parametresi	$((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$
$\delta_2$	: Polimerin çözünürlük parametresi	$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$
$T$	: Sıcaklık	(K)
$t_r$	: Net alıkonma süresi	(dak.)
$t_g$	: Metan gazının veya havanın kolon içerisindeki alıkonma süresi	(dak.)
$t_p$	: Proben kolon içerisindeki alıkonma süresi	(dak.)
$V_g$	: Alıkonma hacmi	(mL)
$W$	: Dolgu maddesi ile kaplanmış polimer miktarı	(g)
$X$	: Flory-Huggins etkileşim parametresi	

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

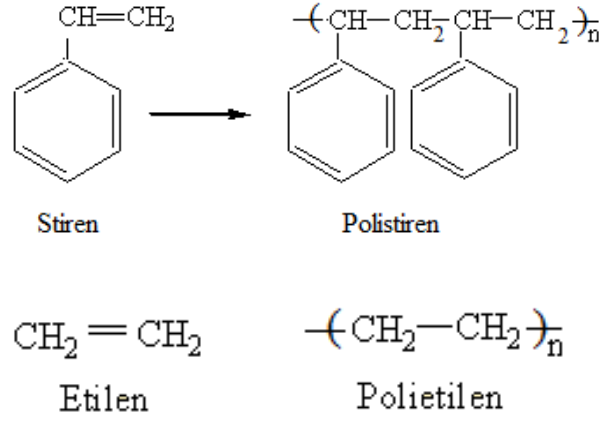
Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük molekülü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekülü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz. Ayrıca, genç bir bilim dalı olan polimer kimyası alanında geleneksel kimya kitaplarında bulunmayan yeni kavramlarla da karşılaşılır. Polimer, Latince iki sözcüğün birleşmesinden meydana gelen bir kelimedir. Poli; Latince çok sayıda anlamını taşır. Polimerler çok sayıda monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Makro molekül denilen bir polimer molekülünde bu monomer yapı birimlerinden yüzlerce binlerce bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle 5000 – 250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur.

Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer bu malzemelerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli (metil metakrilat) ile yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding' dir. Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding, kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek

işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers Naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer, laboratuarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır.

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna homopolimer denir. Örnek olarak; etilenden elde edilen polietilen ve stirenden elde edilen polistiren verilebilir.



Şekil 1.1. Aynı monomer birimlerinden homopolimer eldesi

Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna kopolimer denir. Kopolimerlerin çeşitlerini üçe ayırabiliriz:

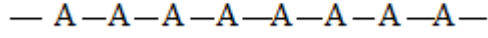
**I. Ardışık kopolimer** : -A-B-A-B-A-B-A-B-

**II. Blok kopolimer** : -B-B-B-A-A-A-

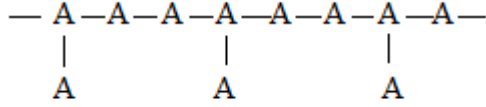
**III. Düzensiz Kopolimer** : -A-B-B-B-A-B-A-

Polimer zincirler ister homopolimer ister kopolimer olsun, üç farklı formda bulunabilirler. Bunlar:

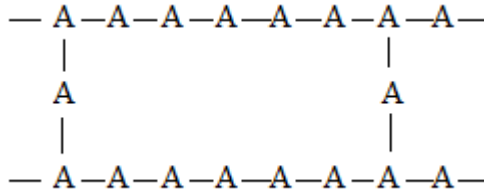
## I. Doğrusal



## II. Dallanmış



## III. Çapraz Bağlı (krosling)



### 1.2. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Bir polimerin molekül ağırlığı polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Molekül ağırlığı 5000- 10000' in altında ise polimerde mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı molekül ağırlığı ile artar.

Genellikle bir polimerin molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griftlik ve molekül arası çekim kuvveti artar ki bu da polimerik yapının mekanik ve ısı özelliklerinin başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerinin büyük ölçüde değiştirir.

Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarında fazla bir değişme görülmez.

Bir polimerin molekül ağırlığı cümlesinden, küçük bileşiklerinkinden büsbütün değişik bir incelik anlaşılmalıdır. Polimerik maddelerde, makro molekül zincirleri

molekül ağırlığı bakımından heterojendir (polidispers). En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmiştir:

a) Molekül ağırlığı sayı ortalaması ( $M_n$ ) : Donma noktası alçalması( Kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (Ebüliyoskopi), osmotik basınç buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Her boydaki polimer zincirlerin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile bulunur.

b) Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ( $M_w$ ): Işığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımında büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

c) Molekül ağırlığı viskozite ortalaması ( $M_v$ ) :Viskozite ölçümlerinden elde edilir. Molekül ağırlığı ile viskozite arasındaki ilişki ilk defa Stouinger tarafından ileri sürülmüştür. Bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$[\eta] = [\eta] = K M_v^\alpha \quad (1.1)$$

Bu ifadede K ve  $\alpha$ ; sabit  $[\eta]$ ; limit viskozite sayısı,  $M_v$  ise viskozite ortalama molekül ağırlığı.

Heterojen (polidispers) bir polimer için;

$$M_w > M_v > M_n$$

Olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki fark büyür.



### 1.3. Polimerlerin Sentezi

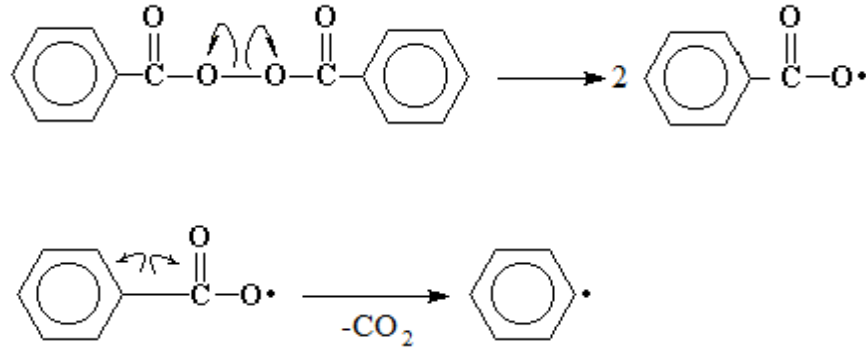
Polimerler değişik polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenirler. Bunlar:

#### 1.3.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur:

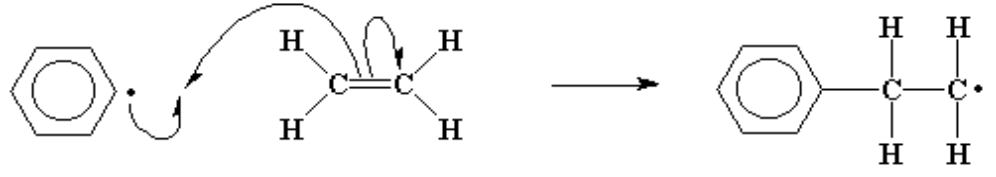
Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır.

Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzoil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Aşağıdaki şekilde benzoil peroksit ısı etkisi ile parçalanarak iki tane serbest radikale dönüşmektedir.



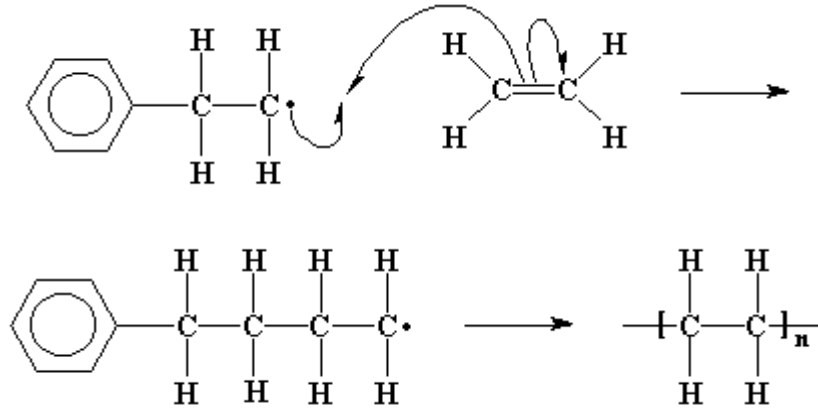
Şekil 1.2. Serbest radikal eldesi

Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Şekilde başlatıcıdan oluşan radikaller etilen molekülündeki  $\pi$  bağlarını homolitik olarak kırıp yeni bir radikal oluştururken polimerizasyon reaksiyonunu da başlatmış olmaktadır.



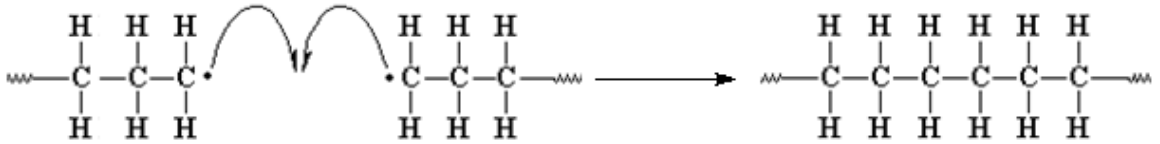
Şekil 1.3. Polimerizasyon reaksiyonu.

Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.



Şekil 1.4. Polimer zincirinin büyümesi.

Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve ortalama molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmölenmeye başlar.



Şekil 1.5. Ortamdaki radikallerin sönmölenmesi.

Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma, yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmölenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır.

### 1.3.2. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinde artı ya da eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. Aktif merkezlerin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise katyonik katılma polimerizasyonu olarak tanımlanır.

### 1.3.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül ( $H_2O$  ve  $CO_2$  gibi) çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur.  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

## 1.4. Polimerlerin Çözelti Özellikleri

Molekül ağırlığını tayin etme yöntemlerinde polimerlerin çözünürlüğü önemlidir. Aşağıda polimerlerin çözünürlüğüne yönelik bazı önbilgiler verilmiştir.

### 1.4.1. Polimerlerin Çözünürlüğü

Genelde şeker, tuz gibi küçük moleküllu maddelerin suda veya başka bir sıvıda çözünmesi hızla gerçekleşir. Kristal yapıdaki yerlerini terk eden küçük örgü birimleri, çözücü içerisinde çok kısa zamanda dağılırlar. Polimer zincirleri; iri yapıları, zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetleri ve zincir dolaşmaları nedeniyle birbirlerine küçük moleküllerden daha sıkı tutunurlar.

Polimerlerin çözünmesi iki aşamalıdır. Önce, çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenerak onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisine dağılır.

### 1.4.2. Polimerlerin Çözünme Koşulu

Bir polimer örneği, sabit sıcaklık (T) ve basınçta bir çözücü içerisine konulduğunda, karışımın Gibbs serbest enerji değişimi,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  bağıntısına eşittir. Termodinamik açıdan polimerin çözünebilmesi için  $\Delta G$ 'nin işaretinin eksi olması gerekir.

Yapılan değerlendirmelerden, polimer çözeltilerinde  $\Delta G$  üzerine  $\Delta S$ 'nin fazla etki yapmadığı anlaşılmaktadır. Polimerlerin çözünebilirliğini belirleyecek temel faktör  $\Delta H$ 'ın değeridir. Polimer ve çözücü türüne bağlı olarak  $\Delta H$  değeri artı ya da eksi işaretli olabilmektedir. Artı işaretli  $\Delta H$ , polimer ve çözücünün ayrı ayrı bulunurken daha düşük enerji düzeyinde olduğu; eksi işaretli  $\Delta H$ , polimer ve çözücünün çözeltili vermeleri halinde daha yüksek enerji düzeyinde oldukları anlamına gelir. Bir başka yaklaşımla ekzotermik çözünmede polimer-çözücü etkileşimleri, çözücü-çözücü ve polimer-polimer etkileşimlerinden daha güçlüdür.

### 1.4.3. Kohezif Enerji Yoğunluğu

Kohezif kuvvet, sıvı veya katılarda içindeki bir molekülü bulunduğu yerde tutan bütün etkileşimlere verilen addır. Böyle bir molekülü bulunduğu çevreden koparıp yeterince uzağa götürmek için verilmesi gereken enerjiye kohezif enerji, kohezif enerjinin birim hacim başına değerine kohezif enerji yoğunluğu ( $\delta^2$ ) denir.

Kohezif enerji yoğunluğunun sayısal büyüklüğü, V hacmine sahip bir maddenin buharlaşma entalpisi  $\Delta H_b$  olmak üzere,  $\delta^2 = \Delta H_b / V$  bağıntısına eşit olacaktır. Burada kohezif enerji yoğunluğunun karekökü alınırsa çözünebilirlik parametresine geçilir.

### 1.4.4. Termodinamik Fonksiyonlar

Fiziksel ve kimyasal olaylardaki denge durumu termodinamik ile incelenir. Olay sırasındaki her türden enerji alışverişi ve olayların kendiliğinden olma eğilimi termodinamik ile belirlenir. Termodinamiğin deneyler sonucu ortaya çıkan dört temel yasası vardır. Bunlar:

a) Termodinamiğin sıfıncı yasası: En basiti olmasına karşın en sonra kabul edilen sıfıncı yasanın getirdiği termal denge, sistem ve ortam sıcaklıklarının eşit olması ve net ısı akışının ortadan kalkması ile kurulur. Eğer bir ısı deposu farklı iki ısı deposu ile ayrı ayrı termal dengede ise bu iki ısı deposu da birbiriyle termal dengededir.

b) Termodinamiğin birinci yasası: Enerji yoktan var edilemez, var iken yok edilemez ancak bir halden başka bir hale dönüştürülebilir. Enerjinin yaratılamayacağı ve yok edilemeyeceği düşünülerek tüm fiziksel ve kimyasal olaylar için enerji denklileri yazılır. Bunlar göz önüne alınarak evrendeki enerji sabittir şeklinde özetlenen birinci yasa kabul edilmiştir.

c) Termodinamiğin ikinci yasası: Isıyı işe dönüştürmek için yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Diğer enerji türleri kendiliğinden ısıya dönüştüğü halde, ısının diğer enerji türlerinden herhangi birine kendiliğinden dönüştüğü hiç görülmemiştir.

d) Termodinamiğin üçüncü yasası (mutlak entropi) : Üçüncü yasaya göre element ya da her türden bileşiğin saf ve hatasız kristallerinin mutlak sıfırdaki mutlak entropileri sıfırdır.

1854 yılında Clausius tarafından entropi;

$ds \equiv dq/T$  olarak tanımlanmıştır. Burada  $dq$ , ısı ve  $T$  sıcaklıktır. Bu denklem termodinamiğin ikinci yasasının matematiksel tanımıdır.

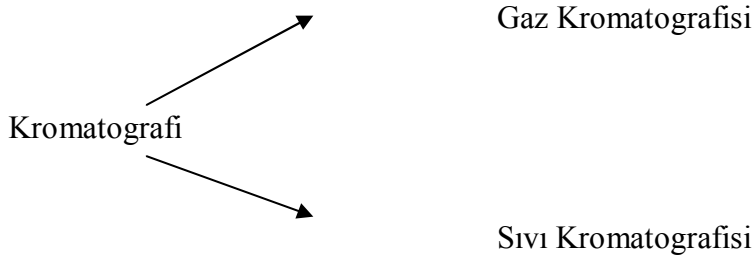
Serbest entalpi fonksiyonu (Gibbs Enerjisi) ; Amerikalı matematiksel fizikçi Josiah Williard Gibbs (1839–1903) tarafından tanımlandığı için serbest entalpi fonksiyonuna Gibbs fonksiyonu da denilmektedir.

Sabit basınçta yürüyen olaylardaki ısı alışverişi termodinamiğin birinci yasasına göre entalpi değişimine eşit olduğu için  $dS_{evren} = dS - \delta q_p/T = dS - dH/T$  eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik evrendeki entropi değişimini sistemdeki entropi değişimi, entalpi değişimi ve mutlak sıcaklığa bağlı olarak verir. Sistemin entalpisi, sıcaklığı ve entropisine bağlı olarak verilen ve  $G \equiv H - TS$  şeklinde matematiksel olarak tanımlanan bu niceliğe serbest entalpi fonksiyonu adı verilmiştir. Gibbs tarafından tanımlandığından dolayı  $G$  ile simgelenen bu hal fonksiyonuna Gibbs enerjisi de denilmektedir.

## 1.5. Gaz Kromatografisi

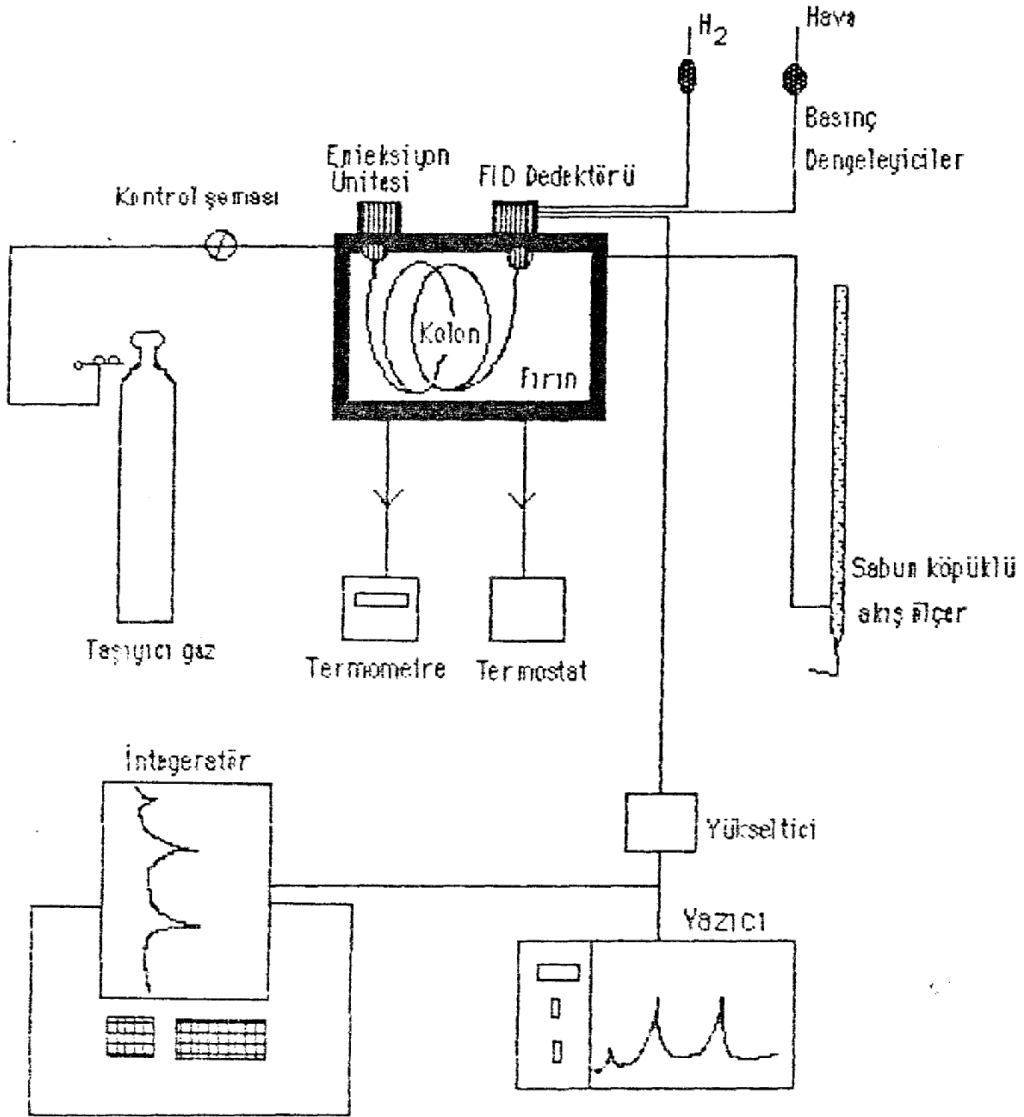
### 1.5.1. Genel Bilgiler

“Kromatografi” sözcüğü ayırma bilimini kapsamaktadır. Daha doğrusu fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu, yüzeyi geniş katı bir destek üzerinde hareketsiz duran faz ile bu faz üzerinde hareket eden faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak yapılır. Hareketsiz fazı üzerinde taşıyan katıya destek katısı, hareketsiz faza sabit faz ve hareketli faza taşıyıcı faz denir. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz; sıvı kromatografisinde ise sıvıdır. Her iki kromatografide de ayrılması istenen karışım, üzeri sabit fazla kaplanmış destek katısı ile doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucundan farklı zamanda çıkar ve uygun bir dedektör ile tespit edilip miktarı ile orantılı olarak kaydedilirler.



Şekil 1.6. Kromatografi çeşitleri.

Gaz kromatografisinde kolon yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline getirildiğinden kaynama noktası 500 °C'ye kadar olan bileşikler ayrılabilir. Çünkü bugün için ancak bu sıcaklığa dayanabilecek sabit fazlar geliştirilebilmiştir.



Şekil 1.7. Gaz Kromatografisi Sistemi

Gaz kromatografisinin çalışma ilkesi basitçe, kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmında ayrılacak karışım bir enjektör yardımıyla kolonun ön kısmına verilir. Burası ısıtılmış durumdadır. Karışım burada hemen buharlaşır ve bir silindirden alınan taşıyıcı gaz yardımıyla kolona girer. Kolonda her bileşik sabit fazdan taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan sabit faza farklı hızlarda geçerek devamlı taşınırlar ve böylece birbirlerinden ayrılarak farklı zamanlarda kolondan çıkarlar. Kolonun sonuna konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilirler. Gaz kromatografisi işlemi şematik olarak Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

Sistem başlıca şu kısımlardan oluşur:

1. Taşıyıcı gaz bulunduran silindir
2. Enjeksiyon kısmı
3. Kolon
4. Gaz akışını kontrol eden basınç ayarlayıcılar
5. Dedektör
6. Kaydediciler
7. Enjektör, kolon ve dedektör için sıcaklık kontrolü

### 1.5.2. Kromatografide Geçen Terimler

**Taşıyıcı Gaz:** İçinde basınçlı gaz bulunan silindirden regülatör yardımıyla basınç düşürülerek, sabit akış hızında taşıyıcı gaz kolon sistemine gönderilir. İzoterm çalışmalarda kolonun geçirgenliği ayırma süresince değişmez. Fakat ısı programlanması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından gaz akış hızı azalır. Değişen akış hızında ısı iletken dedektörler kullanılmaz. Bu durumda diferansiyel akış kontrol ediciler kullanılır. Uygun bir taşıyıcı gazda aşağıdaki şartlar aranır.

- a) Ayrılacak bileşik sabit fazla reaksiyona girmemelidir.
- b) Gaz difüzyonu en düşük düzeyde tutulabilmelidir.
- c) Saf, kolay bulunabilmeli ve ucuz olmalıdır.
- d) Kullanılan dedektörlere uygun olmalıdır

En çok kullanılan taşıyıcı gazlar; azot, helyum ve hidrojen'dir.

### 1.5.3. Örneğin Kolona Verilmesi

Ayrılacak bileşikler kolon girişine bir seferde verilir. Gazlar, gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları kullanılarak, sıvılar şırınga kullanılarak, katılar önce inert bir çözücüde çözülüp sonra şırınga kullanılarak sisteme verilir. Sistemin örnek verme yerinde küçük bir lastik tıpa bulunur, buna septum denir. Şırınga septuma



batırılarak sisteme girilir ve örnek verilir. Bu septum zamanla eskir ve buradan gaz kaçakları olur. Bu durumda yenisi ile değiştirilir. Kullanılan septum enjektör kısmının sıcaklığına dayanacak cinsten olmalıdır.

**Kolonlar:** Kolon sistemin en önemli kısmıdır. Ayırma işlemi burada gerçekleşir. Bu ayırmanın başarılı olması büyük ölçüde uygun kolon seçimine bağlıdır. Kolonlar bakırdan, alüminyumdan, paslanmaz çelikten, camdan veya plastikten olabilir. Cam kolon en çok seçilendir, ancak kırılabilirliği ve sisteme bağlanma zorluğu kullanılmasını sınırlar. En çok kullanılanlar paslanmaz çelikten yapılan kolonlardır.

**Sabit Fazlar:** İstenen ayırma için hangi sabit faz seçileceğini kesin belirten bir yöntem yoktur, en iyisi deneyerek bulunur. Uygun bir sabit faz aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- a) Ayrılacak bileşenler için iyi çözücü olmalıdır.
- b) Ayrılacak bileşenlerin hepsini çözmüyorsa bir kısmını iyi çözmelidir.
- c) Uçucu olmamalıdır.
- d) Termal kararlılığı olmalıdır.
- e) Ayrılacak bileşenlerle reaksiyona girmemelidir.

**Destek Katısı:** Sabit faz bir film tabakası halinde destek katısı taşır. Destek katısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- a) Geniş bir yüzey alanı olmalıdır.
- b) Gözenekli yapıda, gözeneklerin çapı homojen ve küçük olmalıdır.
- c) Ayrılacak bileşenlerle hiçbir reaksiyon vermemelidir.
- d) Tanecik şekil ve büyüklüğü düzgün olmalıdır.
- e) Mekanik dayanıklılığı olmalıdır.

Gaz kromatografisi destek katılarının büyük bölümü, sulara yaşayan diatome denilen alglerin silis kabuklarından yapılır. Buna diatom toprağı da denir. Çok gözenekli

ve yüzeyi geniş amorf silika yapısındadırlar, çok az metal aktifleri safsızlık olarak bulunur. Ticari adları Kromosorb A,P,G,W ve T'dir.

**Dedektörler:** Kolon içindeki bileşiklerin miktarını saptamak uygun bir dedektörle yapılır. Bir dedektörde aşağıdaki özellikler aranır:

- a) Duyarlılığı yüksek olmalıdır.
- b) Duyarlılığı geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalıdır.
- c) Her çeşit bileşiğe duyarlı olmalıdır.
- d) Gaz akış hızı ve sıcaklık değişmelerinden etkilenmemelidir.
- e) Sağlam olmalıdır.

Bütün bu şartları sağlayan uygun bir dedektör yoktur ancak iki tip dedektörün bu şartlara yaklaşan verileri vardır. Bunlar; ısı iletken dedektör ve alev iyonlaşmalı dedektördür.

**Isı İletken Dedektörü:** En çok kullanılan dedektörlerdir. Bunlar çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanır. Böyle bir dedektörde sabit bir akımla ısıtılmış Wolfram bir telden yararlanır. Telin sıcaklığının düşmesi, üzerinden geçen gazın ısı iletkenliği ile orantılıdır.

**Alev İyonlaşmalı Dedektörler:** Alev iyonlaşmalı dedektörler, organik maddelerin hidrojen-oksijen alevinde yakıldıkları zaman ara ürün olarak negatif yüklü iyonlar vermesine dayanır. Meydana gelen negatif iyonlar özel bir düzenekte sinyallere çevrilir. Karbonil, karboksil, alkol ve amin grubu ihtiva eden yükseltgenmiş karbonlar ya çok az negatif iyon verirler ya da hiç vermezler.

Bu dedektör suya ve havaya karşı duyarlı olmadığından hava kirliliği ve sulu örneklerin analizinde çok kullanılır. Alev iyonlaşmalı dedektörün duyarlılığının madde miktarıyla artması geniş bir aralıkta doğrusal olduğundan, nicel analizlerde tercih edilir.

#### 1.5.4. Kolon Verimliliği

Kromatografide karışım halinde bulunan iki bileşiğin birbirinden tamamen ayrılabilmesi iki etkene bağlıdır. Bunlar, kolon verimliliği ve çözücü verimliliğidir.

Kolon verimliliği, ayrımsal damıtma sistemine benzer şekilde teorik plaka sayısı ile ölçülür. İki kolonun verimliliğinin karşılaştırılması ancak çözücü (sıvı faz) çözünen (ayrılan bileşik), sıcaklık ve akış hızı belirtilerek yapılabilir. Teorik plaka sayısı kromatogramdan ölçülebilir.

#### 1.5.5. Çözücü Verimliliği

Sabit faz ayrılacak bileşiği çözücü olarak etkir. Bu nedenle gaz kromatografisinde kaynama noktaları aynı olan iki bileşik, uygun sabit faz seçilerek kolayca ayrılabilir. Sabit fazın seçiminde ayrılacak bileşik ile sabit faz molekülleri arasındaki bir takım etkileşmelerden söz etmek gerekir.

#### 1.6. Gaz Kromatografisinin Polimelere Uygulanması

Polimerik maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle özelliklerin araştırılmasında gaz kromatografisinin uygulanması sınırlı kalmıştır. Termal bozulma ürünlerinin incelenmesi (Pirroliz Gaz Kromatografisi) veya polimerdeki monomerik zayıflıkların araştırılması gibi alanlarda gaz kromatografisi tekniği uygulanabilmiştir. Ancak sonradan geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak da adlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği, polimerik maddelerin fiziksel, fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır.

İnvers terimi kromatografide incelenen kısmın enjekte edilen uçucu maddeden ziyade sabit fazın olduğunu belirtmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemde sabit faz özellikleri incelenecek polimerle kaplanmış olan destek katıdır. Yöntemin uygulanma avantajları şöyle sıralanabilir:

a) Polimerlerin kimyasal etkileşimleri ve yapısı hakkındaki bilgilerin pek çoğu, seyreltik çözeltilerdeki fizikokimyasal araştırmalardan elde edilmiştir. Buna rağmen bu maddeler, sanayi ve diğer uygulama alanlarında daha ziyade katı halde kullanılmaktadır. Bu yöntemde polimerlerin özelliği katı halde inceleneceğinden uygulama alanına yönelik bilgiler elde edilmektedir.

b) Yöntem, bilinen çözücülerde çözünmeyen polimerlere de uygulanabilmektedir.

c) Normal gaz kromatografisi kullanıldığı için fazladan bir masraf gerektirmez.

d) Yöntem uygulanması basit, zaman ve emek israfını minimum düzeye indirmektedir.

Bu yöntemin uygulanmasıyla polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, adsorpsiyon ısısı, ağırlıkça aktiflik kesri, serbest enerji ve entalpi değişimi gibi termodinamik özellikler, çözünürlük parametresi, Flory-Huggins etkileşim parametresi, difüzyon katsayısı ve yüzey alanı gibi diğer özellikler de hesaplanabilmektedir.

Yöntemin esası, özellikleri incelenecek olan polimerin bir destek katısı ile kaplanıp kolona doldurulması ve zamanın bir fonksiyonu olarak kolona enjekte edilen probun (çözücü veya çözücü olmayan) alıkonma süresini ölçmektedir. Proba ait alıkonma süresinden alıkonma hacmi  $Vg^0$  'yi bulmak için  $t_r$  net alıkonma süresinin tayin edilmesi gerekir.  $t_r$  net alıkonma süresi,  $t_p$  probun ve  $t_g$  metan veya havanın alıkonma süresini göstermek üzere,

$$t_r = t_p - t_g \quad (1.2)$$

denkleminde bulunur. Metan veya hava, ölü zamanı bulmak için kullanılır. Belli bir sıcaklıkta bulunan net alıkonma süresinden spesifik alıkonma hacmi  $Vg^0$ , aşağıdaki gibidir.

$$Vg^0 = (t_r \cdot 273 \cdot F/T \cdot W) \cdot 3/2 [(P_1/P_0)^2 - 1] / [(P_1/P_0)^3 - 1] \quad (1.3)$$

Bu denklemde:

T: Kolon sıcaklığı (Kelvin cinsinden)

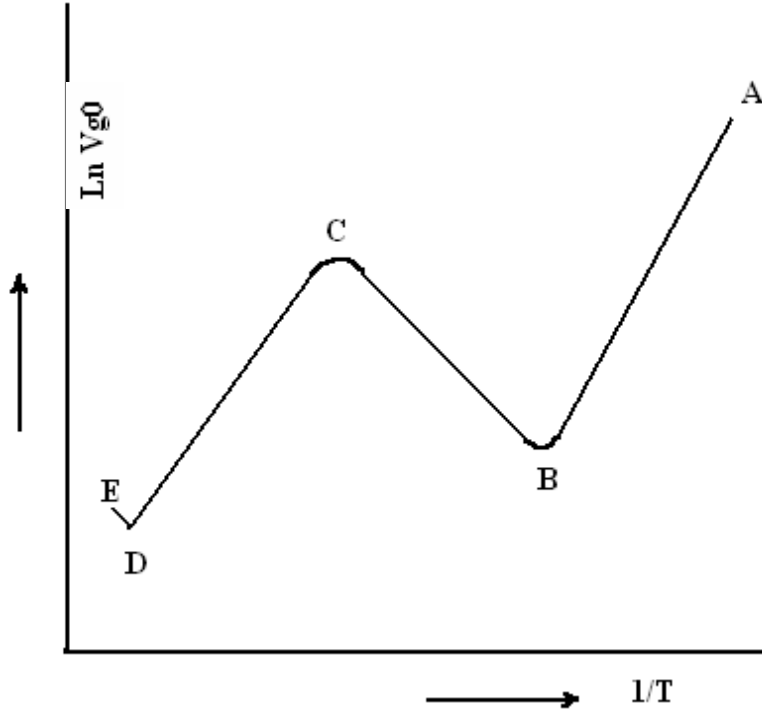
F: Taşıyıcı gazın akış hızı

W: Polimerin ağırlığı

P<sub>1</sub>: Taşıyıcı gazın giriş basıncı

P<sub>0</sub>: Taşıyıcı gazın kolondan çıkış basıncı olup genellikle atmosfer basıncı olarak alınır. Taşıyıcı gaz olarak N<sub>2</sub>, He gibi gazlar kullanılır.

Farklı sıcaklıkta elde edilen  $V_g^0$  değerlerinin logaritması  $1/T$  değerlerine karşı grafiğe alındığında Z biçimli bir eğri elde edilir (Şekil 1.8)



Şekil 1.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen ( $\ln V_g^0$  ;  $1/T$ ) grafiği

Şekil 1.8'de gösterilen eğrinin A-B kısmı polimerin camsı geçiş sıcaklığından önceki durumunu gösterir. Bu bölgede prob, polimer içine difüzenemediğinden probun alıkonma özelliği polimer yüzeyine olan adsorpsiyondan ileri gelmektedir.

A-B doğrusunun eğimi  $(H_v - \Delta H_a)/R$  eşit olup  $\Delta H_v$  probun buharlaşma ısısı,  $(\Delta H_a)$  ise adsorpsiyon ısısıdır. BC kısmı denge halinde olmayan adsorpsiyonu, CD kısmı ise polimerle prob arasındaki denge adsorpsiyonunu göstermektedir.

Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen  $V_g^0$  değerlerinde (polimer-prob) sistemi için sorpsiyon ve sonsuz seyreltik durumlara ait pek çok termodinamik parametreler hesaplanabilir.

### 1.6.1. Sorpsiyona Ait Parametreler

Sorpsiyonda kısmi molar serbest enerjisi  $\Delta G_1^s$  aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$\Delta G_1^s = -RT \ln(M_1 V_g / 273.R) \quad (1.4)$$

Bu denklemden  $M_1$  probun molekül ağırlığı,  $R$  ideal gaz sabitidir. Sorpsiyonda probun kısmi molar entalpisi  $\Delta H_1^s$  ve entropi  $\Delta S_1^s$  değerleri

$$\Delta H_1^s = -R(\ln V_g / \ln(1/T)) \quad (1.5)$$

$$\Delta S_1^s = (\Delta H_1^s - \Delta G_1^s) / T \quad (1.6)$$

denklemden hesaplanır.

Probların buhar basınçları Antonie denklemi kullanılarak bulunur:

$$\ln P_1^0 = A - (B/T + C) \quad (1.7)$$

denklemden  $P_1^0$  probun buhar basıncı,  $T$  sıcaklık,  $A$ ,  $B$  ve  $C$  ise proba ait sabit değerlerdir.

### 1.6.2. Sonsuz Seyreltik Duruma Ait Parametreler

$V_1$  molar hacmi göstermek üzere sonsuz seyreltik durumdaki probun ağırlıkça aktiflik kesri  $(a_1/w_1)^\infty$

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln(273.2R/P_1^0 \cdot V_1 \cdot M_1) - P_1^0(B_{11} - V_1)/RT \quad (1.8)$$

denklemden bulunur. Denklemden  $B_{11}$  proba ait ikinci virial katsayısı olup aşağıdaki denklemden bulunur:

$$B_{11}/V_c = 0.430 - 0.886(T_c/T) - 0.694(T_c/T)^2 - 0.0375(n-1)(T_c/T)^{4.5} \quad (1.9)$$

$T_c$  ve  $V_c$  proba ait kritik sıcaklık, kritik hacim değerleri ve  $n$  ise probtaki karbon sayısıdır.

Polimerle prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-Huggins parametresi  $\chi$

$$\chi = (\ln(273.2RV_2/P_1^0V_gV_1)-P_1^0((B_{11}-V_1)/RT)-1) \quad (1.10)$$

denkleminden hesaplanır.  $V_2$  polimerin hacim kesridir ve  $1/d'$  ye eşittir.

Seyreltik çözeltide karışımın kısmi molar ısısı  $\Delta H_1^\infty$  ve kısmi molar serbest enerji  $\Delta G_1^\infty$  değerleri aşağıdaki denklemden bulunur.

$$\Delta H_1^\infty = R(\delta \ln(a_1/w_1)^\infty / \delta \ln(1/T)) \quad (1.11)$$

$$\Delta G_1^\infty = RT \ln(a_1/w_1)^\infty \quad (1.12)$$

Probun molar buharlaşma entalpisi  $\Delta H_v$  ile  $\Delta H_1^\infty$  ve  $\Delta H_1^s$  arasında,

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s \quad (1.13)$$

şeklinde bir bağıntı vardır.

Kromatografik deneylerde polimer ile probun karışmasıyla hacim ve basınç değişimi olmadığı kabul edildiğinde,  $\Delta H_1^\infty$  ve  $\Delta G_1^\infty$  değerleri birbirine eşit olarak alınabilir ve bu özellik göz önüne alındığında,

$$\Delta H_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.14)$$

$$\Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.15)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu denklemden  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  ayrı ayrı prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. Yukarıdaki denklemler Hildebrand Scatchard denklemi olarak bilinir.

Hildebrand Scatchard ve Flory-Huggins teorileri birleştirdiğinde;

$$\chi = (V_1/RT) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.16)$$

veya

$$(\delta_1^2/RT) - (\chi/V_1) = 2(\delta_2\delta_1/RT) - (\delta_2^2/RT) \quad (1.17)$$

denklemleri elde edilir.

$$\delta_1 = (\Delta H_v - RT/V_1)^{1/2} \quad (1.18)$$

$\delta_2$ : Polimerin çözünürlük parametresi

$\delta_2$ ,  $(\delta_1^2/RT) - \chi/V_1 = 2(\delta_2\delta_1/RT) - (\delta_2^2/RT)$  denklemine göre;  $\delta_1$ 'e karşı  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1]$  'in grafiğinin çizilmesiyle bulunabilir.

## 2.LİTERATÜR BİLDİRİŞİ

### 2.1. İners Gaz Kromatografisi ile İlgili Çalışmalar

Araştırılan birçok makale ve yayınlanmış olan tezlerin incelenmesi sonucu, invers gaz kromatografisi ile ilgili pek çok çalışma yapıldığı görülmüştür. 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından yapılan çalışma sonucu polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenip tayin edilmiştir. Bu çalışmada camsı geçiş sıcaklığı üzerinde polimer ile bütün problemler arasında hidrojen bağı oluşumu nedeniyle çok kuvvetli etkileşen problemler için camsı geçiş sıcaklığı altında bile karışımın kısmi molar serbest enerjisi ve entropisinin tayin edilebileceği belirlenmiştir.

Cheng ve Banner (1974) sabit faz olarak polietilen oksidi alarak spesifik alıkonma hacminin prob ve sıcaklığa göre değişimini incelemiştir. Deney sonucunda gözlenen sıcaklığının artması ile alıkonma hacminin azaldığı ve problemlerinin cinsine göre değişkenlik gösterdiği gözlenmiştir.

Ito ve ark. (1980) metil metakrilat (MMA) ve stearil metakrilat (SMA) monomer bileşiklerin radikalik kopolimerizasyonu sonucu hazırlanan graft kopolimerinin yapısı ve bileşimi incelenip tayin edilmiştir. Invers Gaz Kromatografisi ile camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorpsiyon ısıları bulunmuştur.

İlter ve ark. (2002) poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat polimerinin termodinamik özellikleri invers gaz kromatografisi ile incelemiştir. Bu çalışmada polimerin alkoller, aminler, benzen ve n-alkanlar ile etkileşimiyle sorpsiyon entalpisi,  $\Delta H_1^s$ , sorpsiyon serbest enerjisi,  $\Delta G_1^s$ , sorpsiyon entropisi  $\Delta S_1^s$ , serbest kısmi molar enerjisi,  $\Delta G_1^\infty$ , karışımın kısmi molar ısı,  $\Delta H_1^\infty$  gibi bazı termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Bununla beraber polimer ve çözücüler arasındaki spesifik alıkonma hacmi, ağırlıkça aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve çözünürlük parametreleri bulunmuştur.

Kaya ve ark. (2002) aynı çalışmayı, poli[(glisidil metakrilat-ko-metil, etil, bütül) metakrilat] polimeri üzerinde n-alkanlar, aromatikler,  $CCl_4$ , 1-kloro-propan, 1-klor-bütan ve 1,4-dioksan kullanılarak yapmışlardır.



İlter ve ark. (2003) yaptıkları bir başka çalışmada ise poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat-ko-bütül metakrilat] polimeri üzerinde sadece alkoller kullanılarak invers gaz kromatografisi ile polimerin termodinamik özelliklerini incelemişlerdir.

Huang (2004) tarafından yapılan çalışmada çözünürlük parametresi değerlerindeki ( $\chi$ ) düzeltmenin,  $\chi$  üzerindeki etkisi metodu üzerine çalışılmıştır. Düzeltme yapılmadığında buhar fazının entalpisinde prob ve polimerlerin çözünürlük parametreleri düşük tahmin değerine yönelir ve kritik sıcaklık yükselirken hata artar. Düzeltmenin prob ve polimerlerin çözünürlük parametreleri üzerindeki analitik dilde türetilmiştir. Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin her iki tarafı üzerinde problemlerin bir dizi çözünürlük parametreleri kullanılmasıyla, polimerlerin parametrelerinin arasındaki korelasyonunun düştüğü gösterilmiştir.

Munk ve ark. (1985) Poliizobütülen ve polimetil metakrilat ile kaplanmış kolonlar üzerinde polar olmayan n-Hekzan, orta derecede polar olan etil asetat ve oldukça polar olan etanol enjekte edilerek enjeksiyon miktarının, alıkonma hacmi üzerindeki etkisi incelenmiş ve alıkonma hacminin enjekte edilen prob miktarından bağımsız olduğu gözlenmiştir (Çizelge 2.1) .

Çizelge 2.1. Alıkonma Hacminin polimer ve probun cinsine göre değişimi.

Prob	%Poliizobütülen	Vg (ml/g)	
		0.01 $\mu$ l	0.1 $\mu$ l
n-Hekzan	3	74.5	74.4
	7	72.4	72.5
	12	69.5	69.3
Etil Asetat	3	72.2	61.6
	7	59.2	54.6
	12	53.9	51.3
Etanol	3	40.6	21.8
	7	22.2	14.3
	12	16.8	12.3

Hu ve ark. (1987) tarafından gerçekleştirilen çalışmada İvers gaz kromatografisi ile (stiren-n-bütülmetakrilat) (%50 stiren), stiren-izobütülmetakrilat) (%50 stiren) kopolimerleri ve homopolimerlerinin polar ve apolar çözücüler kullanılarak ağırlıkça aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve kısmi molar ısıları gibi bazı termodinamik özellikleri tayin edilmiştir. Bulunan değerler Çizelge 2.2-2.3’de görülmektedir.

Çizelge 2.2. Poli (Stiren-ko-izobütülmetakrilat) polimeri için sonsuz seyreltik halde bulunan ağırlıkça aktiflik katsayısı  $(a_1/w_1)^\infty$  ve Flory-Huggins etkileşim parametresi( $\chi$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Çözücü	150 °C		160 °C		170 °C		180 °C	
	$(a_1/w_1)^\infty$	$\chi$	$(a_1/w_1)^\infty$	$\chi$	$(a_1/w_1)^\infty$	$\chi$	$(a_1/w_1)^\infty$	$\chi$
n-Dekan	11.60	0.991	11.39	0.958	11.06	0.919	10.85	0.889
Sikloheksan	7.56	0.592	7.46	0.567	7.49	0.558	7.31	0.521
Benzen	4.89	0.279	4.91	0.271	4.94	0.265	4.96	0.256
CCl4	2.93	0.364	2.93	0.351	2.92	0.336	2.92	0.324
Kloroform	2.71	0.287	2.73	0.177	2.79	0.183	2.81	0.170

Çizelge 2.3. Probların poli(stiren-ko-n-bütülmetakrilat) polimeri üzerinde (120-150 °C) arasındaki adsorpsiyon ısıları.

Çözücü	$\Delta H_a$ (kkal/mol)
n-Dekan	1.13
Sikloheksan	0.57
Benzen	-0.06
CCl4	0.02
Kloroform	-0.94

Sanetra ve ark.(1987) tarafından poli(stiren-ko-divinil benzen) polimerinin invers gaz kromatografisi ile camsı geçiş sıcaklığı ve adsorpsiyon ısıları tayin edilmiştir. Bu çalışma sonucunda kopolimerlerde divinil benzen miktarı artıkça camsı geçiş sıcaklığında artışı gözlenmiştir. (Çizelge 2.4 )

Çizelge 2.4. Poli(stiren-ko-divinil benzen) polimerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorpsiyon ısıları.

Çözücü	DVB, T <sub>g</sub> (°C)			DVB, ΔH <sub>a</sub> (kkal/mol)		
	%5	%10	%15	%5	%10	%15
Metil Alkol	117	125	-	13.3	14.3	11.7
Etil Alkol	110	123	129	12.0	10.3	8.0
Propil Alkol	102	121	-	9.1	7.9	6.5
Bütil Alkol	101	116	133	7.0	6.7	6.5
Pentil Alkol	92	105	-	9.4	7.2	6.4

Choi ve ark. (1996) İners gaz kromatografisi kullanılarak nonil fenol etoksilatların üç boyutlu çözünürlük parametrelerinin ölçümleri yapılmıştır. Bu çözünürlük parametreleri yağ ve su eğilimlerine bağlı olarak karakterize edilmiştir.

Saraç ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada Polikaprolaktonun ter-bütül asetat için alıkonma diyagramı 40-140 °C arası invers gaz kromatografisi ile tayin edilmiştir. 70 ve 130 °C arasında siklopentan, sikloheksan, tetrahidrofuran ve 1,4-dioksan ile polikaprolakton için termodinamik etkileşim parametreleri bulunmuştur.

İlter ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat] polimerinin alkol ve n-alkanlarla etkileşimi invers gaz kromatografisi tekniği kullanılarak termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Karagöz ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada Poli (2-fenil-1,3-dioxolane-4-il-metil-metakrilat-ko-stiren)'nin (PDMMA-ST) fiziksel ve termodinamik özellikleri inversgaz kromatografisi tekniği ile incelenmiştir. Farklı kimyasal yapıya sahip alkanlar ve alkollerin 333-473 K aralığında polimer ile etkileşimleri incelenmiş ve polimerin alıkonma hacmi ( $Vg^0$ ), sorpsiyon molar entalpisi ( $\Delta H_1^s$ ), sorpsiyona ait kısmi molar serbest enerji ( $\Delta G_1^s$ ), sorpsiyona ait entropi ( $\Delta S_1^s$ ), sonsuz seyreltildiğinde çözünen prob kesir etkinliği ağırlık katsayıları ( $\Omega_1^\infty$ ) ve Flory-Huggins etkileşim parametreleri ( $\chi$ ) PDMMA-ST ve problemlerin sonsuz seyreltik haldeki çözünürlük parametreleri [ $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ ], ( $\delta_1$ ) hesaplanmıştır.

Karagöz ve Ceylan (1996) tarafından yapılan çalışmada farklı monomer yüzeylerinde hazırlanan poli(stiren-ko-akrilonitril) polimeri için prob olarak etil alkol, propil alkol, bütil alkol, heksan, heptan, oktan ve nonan kullanılmış ve kopolimer için

problara ait Flory-Huggins etkileşim parametreleri değerleri bulunmuştur. Bu değerler sonucunda kullanılan problemlerin kopolimer için oda sıcaklığında kötü çözücü olduğu sonucuna varılmıştır.

İlter ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada 1,3-dioksalan halkaları ile bazı polimetakrilatların termal davranışları incelenmiştir. Glisidil metakrilatın sikloheksanon ve siklopentanonla reaksiyonu sonucu oluşan (2-Sikloheksiliden-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat ve (2-Siklopentiliden-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat benzoil peroksit ile polimerize edilmiştir. Monomerlerin ve onların homopolimerlerinin spektroskopik karakterizasyonu FT-IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin Termal degradasyonu (sıcaklık bozunumu) termogravimetrik analizi ve FT-IR ile çalışılmıştır. Degradasyonun uçucu bileşenleri FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi ile incelenmiştir. Polimerlerin 450 derecede toplam degradasyonu aşırı monomer üretimine özellikle de (2-Sikloheksiliden-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilatın neden olduğu görülmüştür.

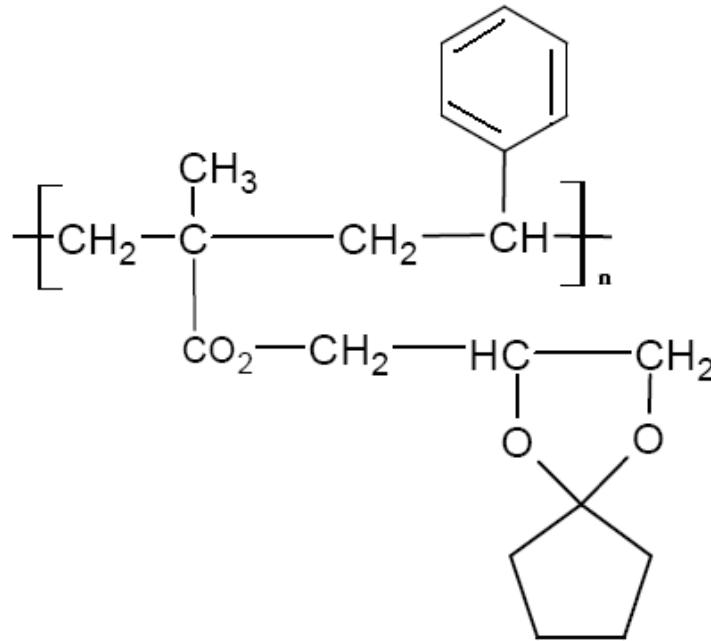
### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**3.1.1. Problar :** Merck firmasından temin edilen n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, etil alkol, propil alkol, bütül alkol ve pentil alkol prob olarak kullanıldı.

**3.1.2. Kromosorb W :** Kolona destek dolgu maddesi olarak kullanılan Kromosorb W (80-100 mesh) Sigma firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı.

**3.1.3. Polimer :** Poli(2-siklopentiliden-1,3-dioksalan-4-il-metil metakrilat-co-stiren) . kullanılan %50 stiren ve %50 SPMMA kopolimerin açık formülü aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1. SPMMA-KO-STİREN' in açık formülü.

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

1. Cam malzeme olarak; havan, beher, mezür, tek ağızlı rodajlı konik balon kullanıldı.
2. Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 Etüv kullanıldı.
3. Tartımlar için Elektronik Terazi Chyo J. L 180 model kullanıldı.
4. Polimerlerin termodinamik özelliklerini incelemek için SHIMADZU GA-14A model Gaz Kromatografisi, enjeksiyon için enjektör, SHIMADZU C-R6A marka integratör kullanıldı.

### 3.3. Kolonun Hazırlanışı

Kolon önce su ile sonra aseton ile yıkanıp bir gün boyunca kurutulmaya bırakıldı. Kolonun bir ucu cam pamuğu ile kapatıldı, açık olan diğer ucundan kaplanmış polimer huni yardımı ile titreşim cihazı bağlanarak içerisine dolduruldu. Kolonun diğer ucu cam pamuğu ile kapatıldı, cihaza monte edilecek hale getirildi. Kolonun her iki ucu aletin dedektör ve enjektör ünitelerine dikkatli bir şekilde monte edildi. Sıcaklıklar şu şekilde ayarlandı:

Kolon sıcaklığı : 180 °C

Enjeksiyon sıcaklığı : 200 °C

Dedektör sıcaklığı : 200 °C

48 saat N<sub>2</sub> gazı geçirilerek rejenere edildi.

### 3.4. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı

Bu çalışma yapılırken SHIMADZU GA-14A gaz kromatografisi aleti, FID (alev iyonlaşmalı dedektör), Shimadzu C-R6A integratör kullanıldı.

Taşıyıcı gazın hızı sabit tutuldu. Çalışma süresince sabit tutulan değerler:

Taşıyıcı gazın akış hızı : 115,3846 mL/dak.

Dedektör sıcaklığı : 200°C

Enjeksiyon sıcaklığı : 200 °C

### 3.5. Enjeksiyon Yapılması

Cihaz 48 saat rejenere olduktan sonra enjektör uygun bir çözücü ile temizlendi. Enjekte edilecek prob ile bir iki defa temizlendi. 40-200 °C arasında her 10 °C'de her bir prob için 0.3 µL enjekte edilerek alıkonma süreleri bulundu. Kolona Poli(2-siklopentiliden-1,3-dioksalan-4-il-metil metakrilat-co-stiren) polimeri dolduruldu.

### 3. BULGULAR

Farklı sıcaklıklarda destek katısı üzerine kaplanmış polimer ihtiva eden kolona yapılan etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-pentil alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan enjeksiyonları sonucu elde edilen değerler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kolon için problemlerin polimer üzerindeki alıkonma süreleri (dak.).

Sıcaklık (°C)	Etil alkol	Propil alkol	Bütül alkol	Pentil Alkol	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
200	1,085	1,037	1,095	1,147	1,03	0,938	0,889	1,008
190	1,07	1,04	1,112	1,225	1,016	0,928	0,896	0,988
180	1,083	1,077	1,135	1,243	1,01	0,917	0,899	0,975
170	1,06	1,077	1,167	1,31	0,99	0,902	0,904	0,983
160	1,075	1,108	1,213	1,353	0,97	0,89	0,91	0,973
150	1,063	1,105	1,233	1,358	0,975	0,888	0,921	0,963
140	1,103	1,118	1,247	1,43	0,953	0,878	0,936	0,973
130	1,1	1,135	1,228	1,43	0,922	0,845	0,959	0,955
120	1,127	1,13	1,233	1,373	0,963	0,865	0,977	0,973
110	1,135	1,1	1,175	1,33	0,925	0,875	0,991	0,987
100	1,038	1,018	1,083	1,217	0,89	0,857	0,938	1,017
90	1,092	1,025	1,128	1,317	0,922	0,883	0,984	1,082
80	1,158	1,042	1,193	1,48	0,903	0,903	0,991	1,158
70	1,263	1,095	1,283	1,808	0,93	0,922	0,994	1,285
60	1,258	1,197	1,49	2,352	0,87	0,942	1,009	1,533
50	1,432	1,308	1,875	3,283	0,9	0,983	1,016	2,067
40	1,482	1,405	2,368	5,052	0,93	1,023	1,123	2,887



Çizelge 4.2. Kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.) taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkoller).

Sıcaklık (°C)	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Pentil Alkol	Pi(mmHg)	Po(mmHg)	F
200	1,085	1,037	1,095	1,147	960,699	764,313	66,974
190	1,07	1,04	1,112	1,225	960,699	764,313	68,421
180	1,083	1,077	1,135	1,243	959,961	764,313	69,931
170	1,06	1,077	1,167	1,31	959,961	764,313	71,51
160	1,075	1,108	1,213	1,353	959,223	764,313	73,161
150	1,063	1,105	1,233	1,358	959,223	764,313	74,891
140	1,103	1,118	1,247	1,43	959,223	764,313	76,704
130	1,1	1,135	1,228	1,43	906,835	764,313	78,608
120	1,127	1,13	1,233	1,373	906,835	764,313	80,608
110	1,135	1,1	1,175	1,33	906,835	764,313	82,712
100	1,038	1,018	1,083	1,217	906,835	764,313	84,93
90	1,092	1,025	1,128	1,317	906,835	764,313	87,27
80	1,158	1,042	1,193	1,48	906,835	764,313	89,742
70	1,263	1,095	1,283	1,808	906,835	764,313	92,359
60	1,258	1,197	1,49	2,352	906,835	764,313	95,132
50	1,432	1,308	1,875	3,283	906,835	764,313	98,077
40	1,482	1,405	2,368	5,052	906,835	764,313	101,21

Çizelge 4.3. Kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkanlar).

Sıcaklık(°C)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Pi(mmHg)	Po(mmHg)	F
200	1,03	0,938	0,889	1,008	960,699	764,313	66,974
190	1,016	0,928	0,896	0,988	960,699	764,313	68,421
180	1,01	0,917	0,899	0,975	959,961	764,313	69,931
170	0,99	0,902	0,904	0,983	959,961	764,313	71,51
160	0,97	0,89	0,91	0,973	959,223	764,313	73,161
150	0,975	0,888	0,921	0,963	959,223	764,313	74,891
140	0,953	0,878	0,936	0,973	959,223	764,313	76,704
130	0,922	0,845	0,959	0,955	906,835	764,313	78,608
120	0,963	0,865	0,977	0,973	906,835	764,313	80,608
110	0,925	0,875	0,991	0,987	906,835	764,313	82,712
100	0,89	0,857	0,938	1,017	906,835	764,313	84,93
90	0,922	0,883	0,984	1,082	906,835	764,313	87,27
80	0,903	0,903	0,991	1,158	906,835	764,313	89,742
70	0,93	0,922	0,994	1,285	906,835	764,313	92,359
60	0,87	0,942	1,009	1,533	906,835	764,313	95,132
50	0,9	0,983	1,016	2,067	906,835	764,313	98,077
40	0,93	1,023	1,123	2,887	906,835	764,313	101,21

(1.2) no'lu denklem yardımıyla her kopolimer için hesaplanan alıkonma hacmi ( $Vg^0$ ) değerleri çizelge 4.4'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kolon için farklı sıcaklıklarda propların (alkoller) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^0$  ( $cm^3/g$ )).

Sıcaklık(K)	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Pentil alkol
473	18,683	17,857	18,855	19,751
463	19,229	18,69	19,984	22,015
453	20,341	20,228	21,318	23,346
443	20,818	21,152	22,92	25,728
433	22,109	22,788	24,947	27,827
423	22,908	23,813	26,572	29,266
413	24,935	25,274	28,191	32,328
403	26,985	27,844	30,125	35,081
393	29,072	29,15	31,807	35,418
383	30,828	29,877	31,914	36,124
373	29,725	29,152	31,014	34,851
363	33,018	30,992	34,107	39,821
353	37,026	33,317	38,145	47,321
343	42,772	37,083	43,449	61,229
333	45,2	43,008	53,535	84,507
323	54,686	49,951	71,604	125,37
313	60,27	57,139	96,302	205,45

Çizelge 4.5. Kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkanlar) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^0$ ) ( $cm^3/g$ ).

Sıcaklık(K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
473	17,736	16,152	15,308	17,357
463	18,259	16,677	16,102	17,756
453	18,97	17,223	16,885	18,313
443	19,443	17,715	17,754	19,306
433	19,941	18,296	18,707	20,002
423	21,002	19,128	19,839	20,744
413	21,535	19,84	21,15	21,986
403	22,618	20,729	23,526	23,428
393	24,842	22,314	25,203	25,1
383	25,124	23,766	26,916	26,808
373	25,487	24,542	26,861	29,124
363	27,878	26,699	29,753	32,716
353	28,872	28,872	31,686	37,026
343	31,495	31,224	33,662	43,517
333	31,259	33,846	36,253	55,08
323	34,37	37,54	38,8	78,936
313	37,821	41,603	45,67	117,41

Çizelge 4.4-5'da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için  $\ln Vg^0$ ;  $1/T$  değerleri bulundu (Çizelge 4.6-7). Bu değerler grafik olarak çizildi. (Şekil 4.1-2).

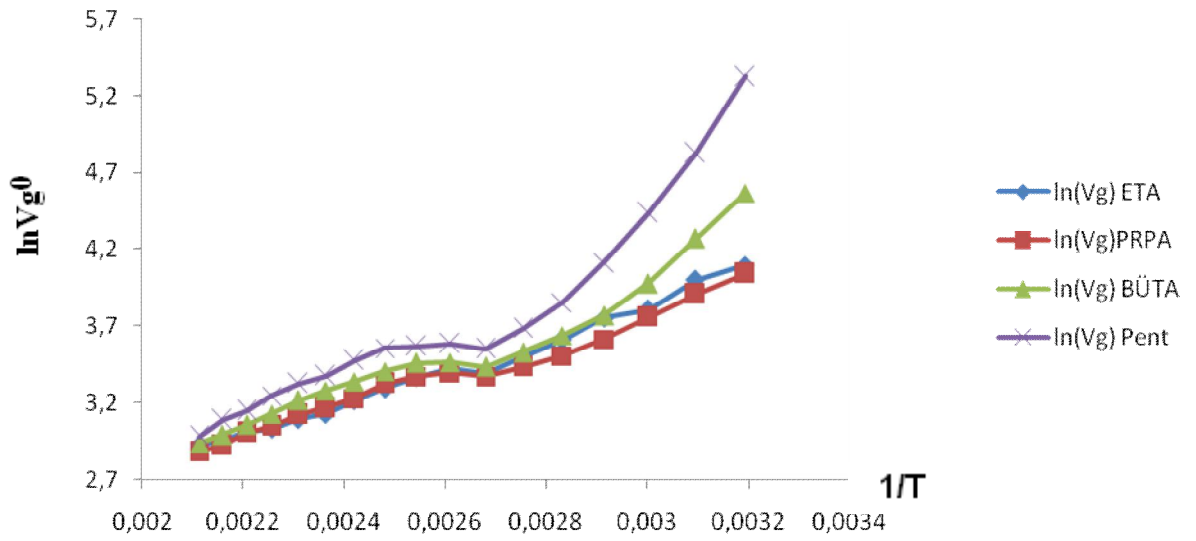
Çizelge 4.6. Kolon için  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkoller) değerleri.

Sıcaklık( $1/T$ ) $\times 10^{-3}$	$\ln Vg^0$			
	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Pentil alkol
2,114	2,928	2,882	2,937	2,983
2,16	2,956	2,928	2,995	3,092
2,208	3,013	3,007	3,06	3,15
2,257	3,036	3,052	3,132	3,248
2,309	3,096	3,126	3,217	3,326
2,364	3,131	3,17	3,28	3,376
2,421	3,216	3,23	3,339	3,476
2,481	3,295	3,327	3,405	3,558
2,545	3,37	3,372	3,46	3,567
2,611	3,428	3,397	3,463	3,587
2,681	3,392	3,373	3,434	3,551
2,755	3,497	3,434	3,529	3,684
2,833	3,612	3,506	3,641	3,857
2,915	3,756	3,613	3,772	4,115
3,003	3,811	3,761	3,98	4,437
3,096	4,002	3,911	4,271	4,831
3,195	4,099	4,045	4,567	5,325

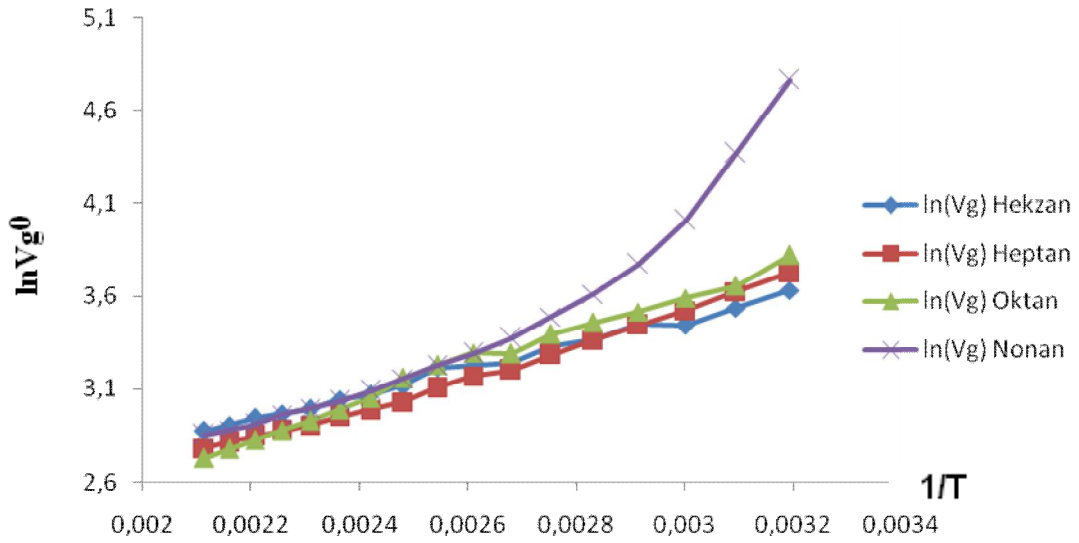
Çizelge 4.7. Kolon için  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkanlar) değerleri.

Sıcaklık( $1/T$ ) $\times 10^{-3}$	$\ln Vg^0$			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
2,114	2,876	2,782	2,728	2,854
2,16	2,905	2,814	2,779	2,877
2,208	2,943	2,846	2,826	2,908
2,257	2,968	2,874	2,877	2,96
2,309	2,993	2,907	2,929	2,996
2,364	3,045	2,951	2,988	3,032
2,421	3,07	2,988	3,052	3,09
2,481	3,119	3,032	3,158	3,154
2,545	3,213	3,105	3,227	3,223
2,611	3,224	3,168	3,293	3,289
2,681	3,238	3,2	3,291	3,372
2,755	3,328	3,285	3,393	3,488
2,833	3,363	3,363	3,456	3,612
2,915	3,45	3,441	3,516	3,773
3,003	3,442	3,522	3,591	4,009
3,096	3,537	3,625	3,658	4,369
3,195	3,633	3,728	3,821	4,766

Çizelge 4.6'de bulunan değerler camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için grafikte çizildi (Şekil 4.1-2).



Şekil 4.1. Kolona ait 313-473 K sıcaklıklar arası  $\ln Vg^0$  ;  $1/T$  (alkoller) grafiği

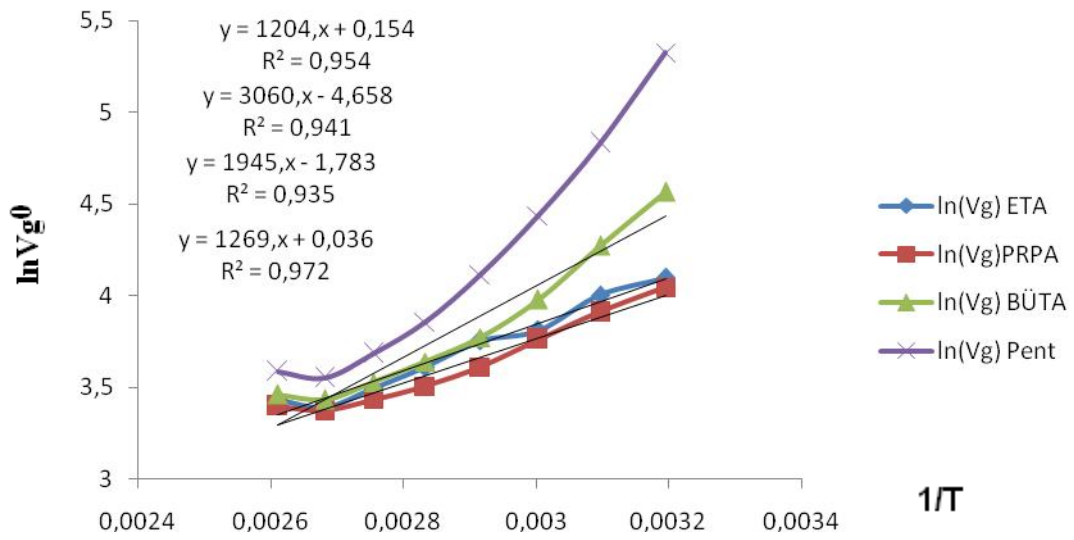


Şekil 4.2. Kolona ait 313-473 K sıcaklıkları arası  $\ln Vg^0$  ;  $1/T$  (alkanlar) grafiği

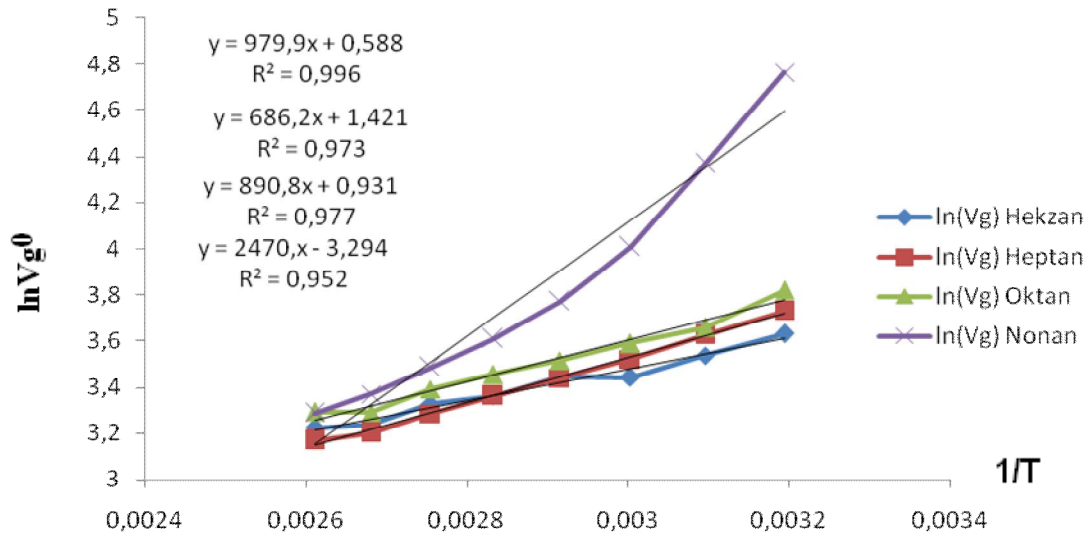
Camsı geçiş sıcaklığı altında problemlerin kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları ( $\Delta H_a$ ), camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda  $\ln Vg^0$ ;  $1/T$  grafiğinin eğiminden bulundu. Doğrunun eğimi  $(\Delta H_v - \Delta H_a)/R$  değerine eşittir (bkz. Şekil 4.3-4). Bu değerler çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Probların polimerler üzerindeki adsorbsiyon ısıları ( $\Delta H_a$ (kkal/mol)).

problar	$\Delta H_a$
etil alkol	6,74
propil alkol	7,59
bütil alkol	6,44
pentil alkol	5,37
hekzan	5,53
heptan	5,63
oktan	6,45
nonan	3,92

Şekil 4.3. Kolona ait 313-383 K aralığı için  $\ln V_{g0}$ ;  $1/T$  grafiği (alkoller).





Şekil 4.4. Kolona ait 313-383 K aralığı için  $\ln Vg^0$ ;  $1/T$  grafiği (alkanlar).

Kopolimerler için (1.3) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan camsı geçiş sıcaklığının üstünde sorpsiyona ait  $\Delta G_1^s$ ,  $\Delta S_1^s$ ,  $\Delta H_1^s$  değerleri çizelge 4.9-11'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Kolon için (1.3) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan  $\Delta G_1^s$  (kkal/mol) değerleri.

	$\Delta G_1^s$			
Sıcaklık(K)	413	403	393	383
etil alkol	2,437	2,315	2,199	2,099
propil alkol	2,208	2,077	1,99	1,92
bütil alkol	1,946	1,846	1,758	1,71
pentil alkol	1,856	1,745	1,695	1,637
hekzan	2,043	1,955	1,833	1,778
heptan	1,987	1,904	1,799	1,705
oktan	1,827	1,697	1,602	1,511
nonan	1,7	1,608	1,514	1,426

Çizelge 4.10. Kolon için (1.5) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan  $\Delta S_1^s$  (kkal/mol) değerleri.

Sıcaklık(K)	$\Delta S_1^s$			
	413	403	393	383
etil alkol	-11,299	-11,28	-11,269	-11,3
propil alkol	-9,485	-9,395	-9,4121	-9,477
bütil alkol	-7,918	-7,865	-7,8411	-7,922
pentil alkol	-7,076	-6,978	-7,0268	-7,058
hekzan	-9,164	-9,171	-9,095	-9,188
heptan	-9,499	-9,528	-9,5041	-9,507
oktan	-10,433	-10,37	-10,39	-10,42
nonan	-9,163	-9,162	-9,1571	-9,165

Çizelge 4.11. Kolon için sorbsiyona ait (1.4) no'lu denklemden hesaplanan  $\Delta H_1^s$  (kkal/mol) değerleri.

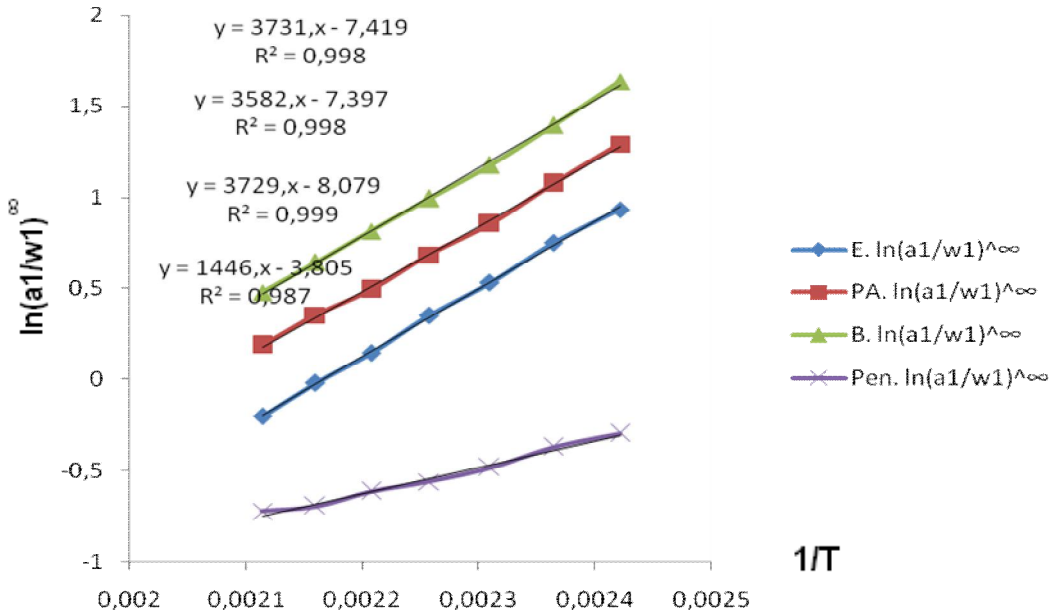
Problar	$\Delta H_1^s$
etil alkol	-2,229
propil alkol	-1,709
bütil alkol	-1,324
pentil alkol	-1,067
hekzan	-1,741
heptan	-1,936
oktan	-2,482
nonan	-2,084

Sonsuz seyreltik halde polimer-prob sistemleri için (1.7) no'lu denklem ile hesaplanan ağırlıkça aktiflik katsayısı  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  Çizelge 4.12'de verilmiştir.

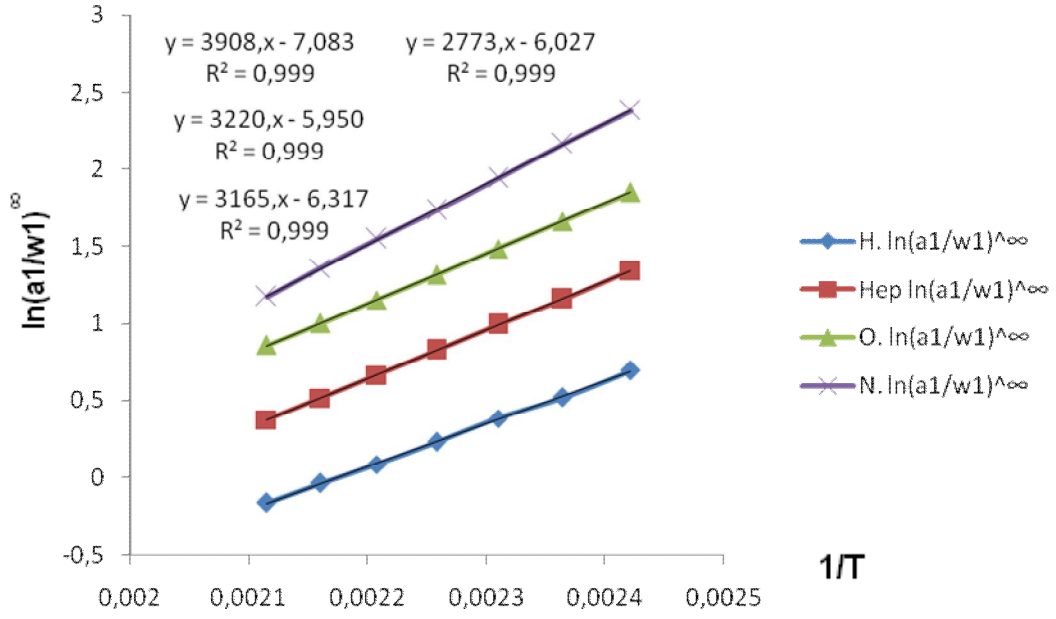
Çizelge 4.12. Kolona ait sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı ( $\ln (a_1/w_1)^\infty$ ) değerleri.

PROBLAR	$\ln (a_1/w_1)^\infty / T(K)$						
	473	463	453	443	433	423	413
etil alkol	-0,2	-0,02	0,144	0,351	0,533	0,752	0,936
propilalkol	0,188	0,353	0,496	0,685	0,858	1,076	1,293
bütil alkol	0,478	0,645	0,818	0,996	1,177	1,396	1,637
pentil alkol	0,722	-0,7	-0,61	-0,56	-0,483	-0,37	-0,29
hekzan	-0,16	-0,04	0,088	0,232	0,385	0,521	0,694
heptan	0,377	0,517	0,666	0,828	0,995	1,162	1,348
oktan	0,863	1,003	1,157	1,318	1,488	1,664	1,849
nonan	1,177	1,363	1,552	1,732	1,941	2,163	2,379

Sonsuz seyreltik haldeki karışımın kısmi molar ısılarını ( $\Delta H_1^\infty$ ) bulmak üzere her kopolimer için  $1/T$  değerlerine karşı  $\ln (a_1/w_1)^\infty$  değerleri grafiğe alındı (bkz. Şekil 4.5-6).



Şekil 4.5. Kolona ait  $\ln (a_1/w_1)^\infty$  ;  $1/T$  grafiği (alkoller).



Şekil 4.6. Kolona ait  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  ;  $1/T$  grafiği (alkanlar).

$\ln(a_1/w_1)^\infty$  Değerleri  $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak, grafiklerin eğimlerinden bulunan sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları ( $\Delta H_1^\infty/R = \text{Eğim}$ ) Çizelge 4.13'de görülmektedir.

Çizelge 4.13. Probların kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları ( $\Delta H_1^\infty$  (kkal/mol)).

<b>problar</b>	$\Delta H_1^\infty$
etil alkol	7,41
propil alkol	7,412
bütil alkol	7,413
pentil alkol	2,873
hekzan	5,51
heptan	6,289
oktan	6,398
nonan	7,765

Denklem (1.11)'de hesaplanan sonsuz seyreltik hale ait karışımın kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$  (kkal/mol)) değerleri Çizelge 4.14'de görülmektedir.

Çizelge 4.14. Kolona ait kolon için kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$ ) (kkal/mol).

<b>PROBLAR</b>	$(\Delta G_1^\infty)$						
	<b>473</b>	<b>463</b>	<b>453</b>	<b>443</b>	<b>433</b>	<b>423</b>	<b>413</b>
etil alkol	-0,188	-0,018	0,129	0,309	0,459	0,632	0,768
propil alkol	0,177	0,325	0,446	0,603	0,738	0,904	1,061
bütil alkol	0,449	0,593	0,736	0,877	1,013	1,173	1,343
pentil alkol	-0,678	-0,64	-0,55	-0,493	-0,415	-0,31	-0,24
hekzan	-0,15	-0,032	0,079	0,205	0,331	0,438	0,569
heptan	0,355	0,476	0,599	0,728	0,856	0,977	1,106
oktan	0,811	0,923	1,041	1,16	1,28	1,399	1,517
nonan	1,106	1,254	1,397	1,524	1,67	1,818	1,952

Polimerler için denklem (1.9) 'dan faydalanılarak polimer-prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-Huggins( $\chi$ ) etkileşim parametreleri bulundu. Bulunan değerler Çizelge 4.15-16'de görülmektedir.

Çizelge 4.15. Kolona ait problemlerin (alkoller) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ).

Sıcaklık(K)	X			
	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Pentil alkol
473	-1,589	-1,214	-0,912	-2,209
463	-1,418	-1,053	-0,748	-2,186
453	-1,262	-0,911	-0,576	-2,105
443	-1,058	-0,722	-0,397	-2,055
433	-0,877	-0,547	-0,213	-1,978
423	-0,656	-0,326	0,01	-1,865
413	-0,469	-0,103	0,256	-1,792
403	-0,26	0,1012	0,515	-1,692
393	-0,028	0,3764	0,809	-1,508
383	0,239	0,6947	1,178	-1,324
373	0,621	1,0859	1,607	-1,07
363	0,884	1,4175	1,941	-0,972
353	1,161	1,7667	2,292	-0,898
343	1,435	2,1129	2,661	-0,893
333	1,825	2,4534	2,993	-0,933
323	2,112	2,8321	3,29	-1,025
313	2,527	3,2705	3,634	-1,193

Çizelge 4.16. Kolona ait problemlerin (alkanlar) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ).

Sıcaklık(K)	X			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
473	-1,654	-1,11	-0,63	-0,34
463	-1,532	-0,97	-0,49	-0,15
453	-1,411	-0,83	-0,34	0,039
443	-1,268	-0,67	-0,17	0,221
433	-1,116	-0,5	-0,0015	0,433
423	-0,982	-0,33	0,177	0,66
413	-0,809	-0,14	0,364	0,881
403	-0,649	0,051	0,525	1,113
393	-0,521	0,229	0,739	1,359
383	-0,296	0,435	0,975	1,628
373	-0,06	0,688	1,299	1,903
363	0,118	0,909	1,541	2,169
353	0,369	1,157	1,845	2,455
343	0,588	1,428	2,179	2,733
333	0,923	1,722	2,528	2,97
323	1,181	2,022	2,916	3,12
313	1,465	2,354	3,245	3,274

Problemlerin polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları ( $\Delta H_v$  (kkal/mol)) denklem (1.12)'den faydalanılarak hesaplandı. Bu değerler Çizelge 4.17'de görülmektedir.

Çizelge 4.17. Probların polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları ( $\Delta H_v$ ) (kkal/mol).

<b>problar</b>	<b>(<math>\Delta H_v</math>)</b>
etil alkol	9,639
propil alkol	9,121
bütil alkol	8,737
pentil alkol	3,94
hekzan	7,251
heptan	8,225
oktan	8,88
nonan	9,85

(1.16) no'lu denkleme göre polimerlerin çözünürlük parametreleri( $\delta_2$ ) hesaplamada her kopolimer için ( $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ )değerleri bulundu (bkz. Çizelge 4.18-19).

Çizelge 4.18. Kolon için hesaplanan ( $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ )değerleri.

<b>PROBLAR</b>	<b>(<math>\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1</math>)</b>				
	<b>433</b>	<b>423</b>	<b>413</b>	<b>403</b>	<b>393</b>
etil alkol	74,34	78,809	83,615	88,129	92,369
propil alkol	68,918	72,466	75,979	79,65	82,68
bütil alkol	64,229	66,904	69,404	71,81	73,972
pentil alkol	18,711	21,017	23,42	25,583	27,213
hekzan	22,013	23,676	25,117	26,6	28,229
heptan	24,806	26,139	27,369	28,568	29,839
oktan	26,94	28,141	29,306	30,592	31,654
nonan	25,905	26,763	27,657	28,519	29,347

Çeşitli sıcaklıklarda probların hesaplamalarda kullanılan çözünürlük parametreleri( $\delta_1$ ) denklem (1.17) 'yegöre bulundu (bkz. Çizelge 4.19).



Çizelge 4.19. Probların 393-433 K sıcaklıkları arasındaki çözünürlük parametreleri ( $\delta_1$  (kal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>).

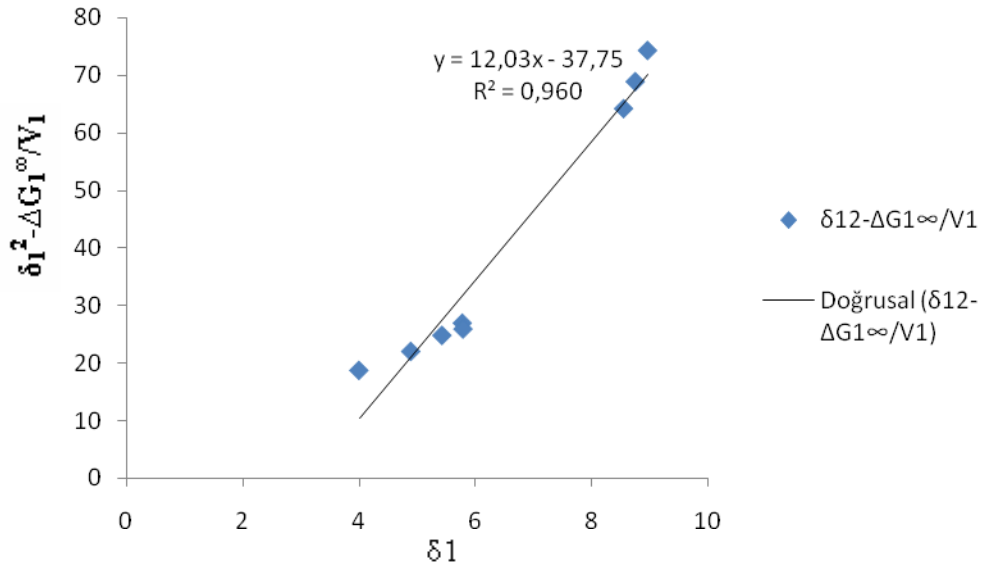
PROBLAR	$(\delta_1 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2})$				
	433	423	413	403	393
etil alkol	8,969	9,351	9,713	10,06	10,39
propil alkol	8,759	9,068	9,364	9,648	9,921
bütül alkol	8,558	8,806	9,045	9,275	9,498
pentil alkol	4,004	4,354	4,665	4,949	5,211
hekzan	4,897	5,132	5,353	5,563	5,762
heptan	5,433	5,624	5,806	5,981	6,148
oktan	5,783	5,948	6,106	6,259	6,407
nonan	5,795	5,937	6,076	6,21	6,34

Bulunan ( $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ ) değerleri farklı sıcaklıklarda probların çözünürlük parametrelerine ( $\delta_1$ ) karşı grafiğe alınarak (bkz. Şekil 4.7-11) her bir kopolimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri ( $\delta_2$ ), doğruların eğim ve kaymalarından bulundu.

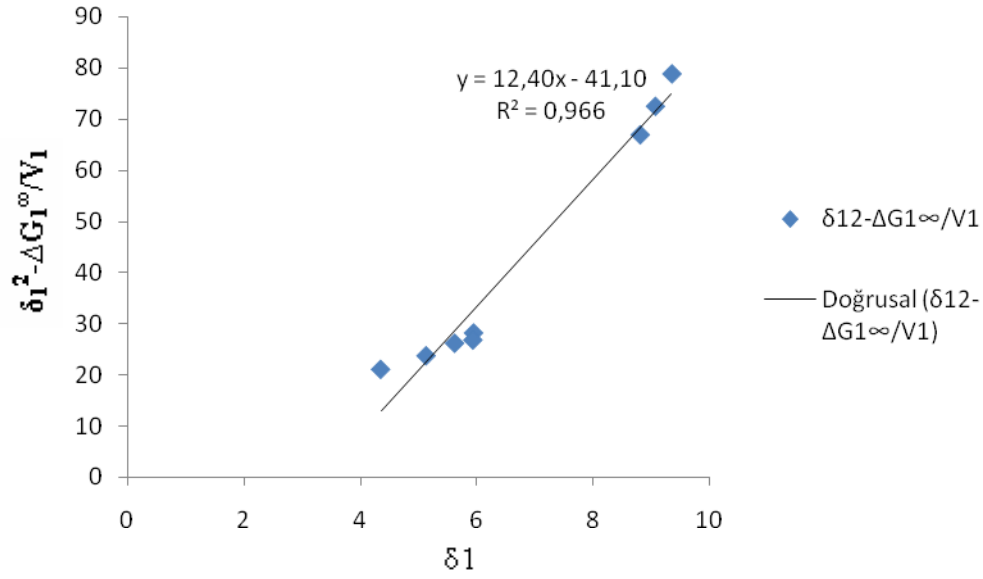
Eğimin yarısı ya da kaymanın mutlak değerinin karekökü  $\delta_2$  değerini verir. Eğim ve kaymadan bulunan değerler Çizelge 4.20.'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. 393-433 K arasında kopolimerlerin çözünürlük parametreleri ( $\delta_2$ ) (kal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>).

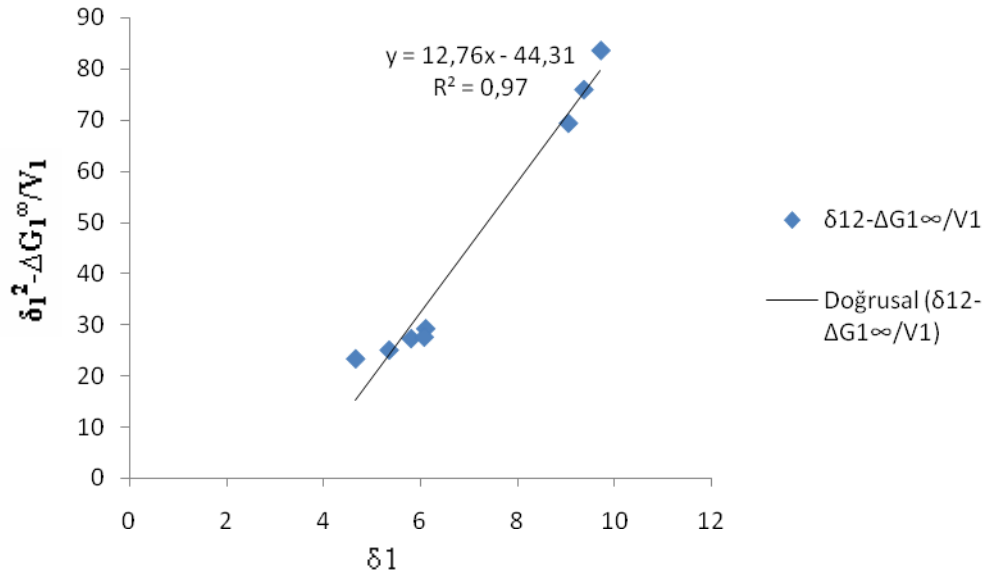
T(K)	Eğim	Kayma	$(\delta_2 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2})$	
			Eğimden	Kaymadan
433	12,03	37,75	6,02	6,14
423	12,4	41,1	6,2	6,41
413	12,76	44,31	6,38	6,66
403	13,08	47,32	6,54	6,88
393	13,32	49,96	6,66	7,07



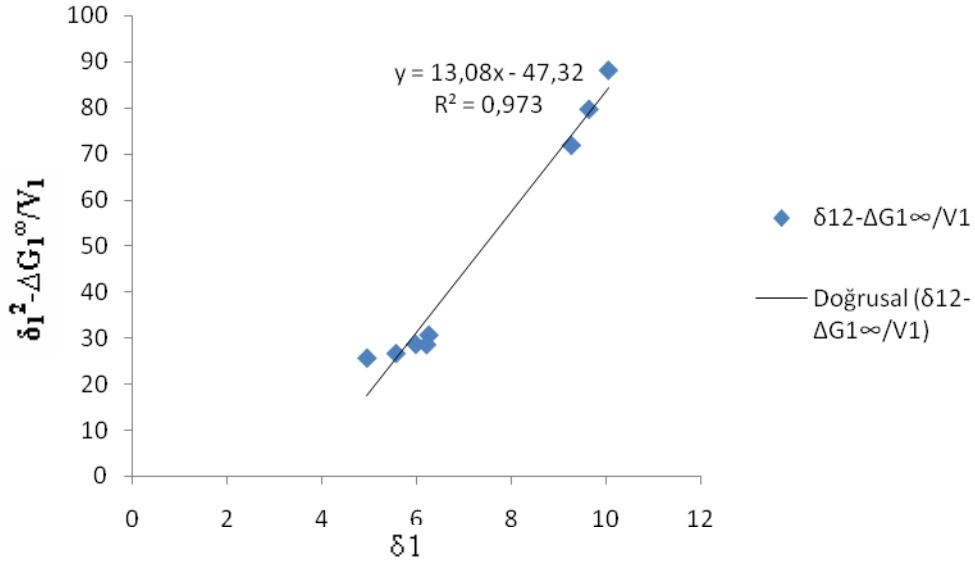
Şekil 4.7. 433 K'de kolon için  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ ;  $\delta_1$  grafiği



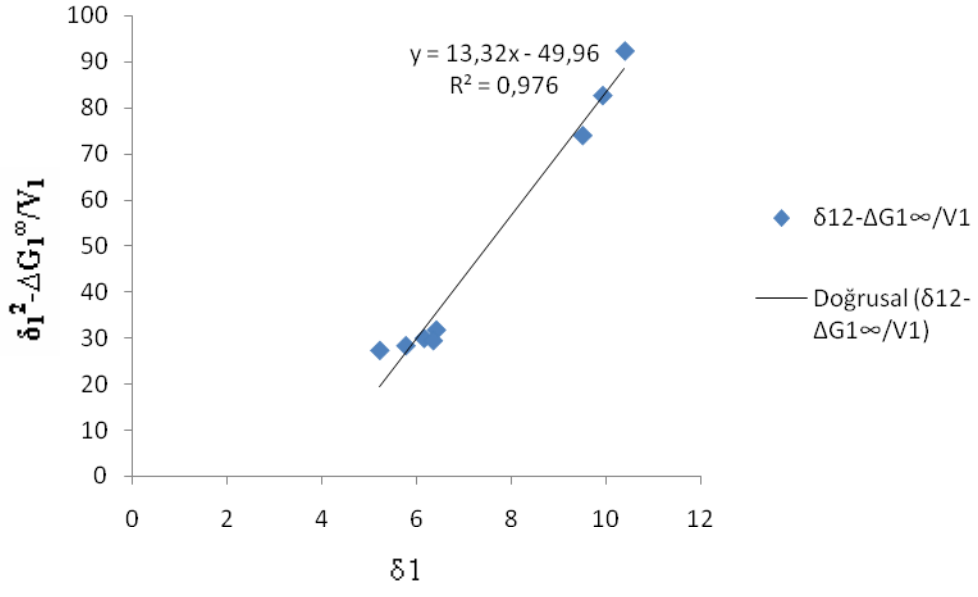
Şekil 4.8. 423 K'de kolon için  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ ;  $\delta_1$  grafiği



Şekil 4.9. 413 K'de kolon için  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ ;  $\delta_1$  grafiği



Şekil 4.10. 403 K de kolon için  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ ;  $\delta_1$  grafiği



Şekil 4.11. 393 K’ de kolon için  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ ;  $\delta_1$  grafiği

## 5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Gaz kromatografisi tekniği uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin özelliklerinin araştırılmasında sınırlı bir uygulama alanına sahip olmuştur. Termal bozunma ürünlerinin incelenmesi ve monomerik safsızlıkların incelenmesi gibi alanlarda gaz kromatografisi tekniği çok önceden de kullanılmıştır.

Uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini Smidsort ve Guillet tarafından 1969 yılında ortaya atılan invers gaz kromatografisi tekniği ile tayin etmek mümkün olmuştur.

Bu çalışmada da Chromosorb W destek katısı üzerine kaplanan polimerin İnvers Gaz Kromatografisi Tekniği ile fiziksel ve termodinamik özellikleri belirlendi. Prob olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan alkol ve alkan serileri kullanıldı. Çalışma sonucunda farklı sıcaklıklarda problemlerin polimer üzerindeki alıkonma süreleri ölçüldü. İnvers Gaz Kromatografisi Tekniđinden elde edilen sonuçlarda kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları  $T_g$ , çözünürlük parametreleri  $\delta_2$ , polimer-prob sisteminde problemlerin kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları  $\Delta H_a$ , sorpsiyona ait entalpi  $\Delta H_1^s$ , serbest enerji  $\Delta G_1^s$ , entropi  $\Delta S_1^s$  ve sonsuz seyreltik durumdaki entalpi  $\Delta H_1^\infty$ , ağırlık kesri aktiflik katsayısı  $(a_1/w_1)^\infty$ , kısmi molar serbest enerji  $\Delta G_1^\infty$  ve Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) gibi termodinamik özellikler belirlendi.

Problemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olmasından dolayı problemlerin kopolimer üzerindeki spesifik alıkonma hacminde ( $Vg^0$ ) farklı olduğu görüldü. Gözlenen sonuçlar doğrultusunda tüm problemler için sıcaklık artıka ( $Vg^0$ ) değerinin azaldığı görüldü. Daha önce yapılan çalışmalarda da elde edilen sonuçlarla benzerlik gösterdiği belirlendi (Özdemir ve ark., 1992).

Problemlerin elde edilen alıkonma hacmi ve sıcaklıkları kullanılarak elde edilen  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle polimerin camsı geçiş sıcaklığı değeri bulundu. Elde edilen değerler sonucunda polimere ait camsı geçiş sıcaklığı 383 K (110 °C) dolaylarında bir değeri olduğu bulundu.

Tabloda gözüktüğü gibi camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, kopolimer üzerinde problemlerin adsorpsiyon ısıları bulunmuştur.

Çizelge 5.1. Kolon için problemlerin molar adsorpsiyon ısıları ( $\Delta H_a$  (kkal/mol)).

<b>problar</b>	<b><math>\Delta H_a</math></b>
etil alkol	6,74
propil alkol	7,59
bütil alkol	6,44
pentil alkol	5,37
hekzan	5,53
heptan	5,63
oktan	6,45
nonan	3,92

Camsı geçiş sıcaklıkları altındaki sıcaklıklarda hesaplanan adsorpsiyon ısıları ( $\Delta H_a$ ) incelendiğinde bulunan tüm değerlerin pozitif çıkması polimer-prob etkileşiminin olmadığını göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmada da Poli(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il-metil metakrilat-ko-etil metakrilat)'a ait  $\Delta H_a$  değerlerinin pozitif çıktığı görüldü (Karagöz ve ark.,2009). Bu etkileşimler alkollerde; fonksiyonel gruptan, alkanlarda ise düz zincirden kaynaklandığı söylenebilir. Alkoller ve alkanlar için çizilen  $1/T \ln Vg$  grafiğine bakıldığında alkollerin grafiğinin ters z şekline daha yakın olduğu ve bu nedenle alkollerin polimerlerle alkanlara göre daha çok etkileştiği söylenebilir.

Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait  $\Delta H_1^s$ ,  $\Delta G_1^s$  ve  $\Delta S_1^s$  değerleri tayin edildi. Sonuçlardan  $\Delta G_1^s$  değerlerinin pozitif,  $\Delta H_1^s$  ve  $\Delta S_1^s$  değerlerinin negatif olduğu bulundu. Bu sonuçlar polimer - nonsolvent sistemleri için olması gereken sonuçlardır.

Termodinamiğin kanunlarına göre kendiliğinden oluşmayan olaylarda  $\Delta G > 0$  ve  $\Delta S < 0$  olması gerekmektedir. Bu çalışmada da kopolimer için  $\Delta G > 0$  ve  $\Delta S < 0$  olduğu aşağıdaki görülmektedir.

Çizelge 5.2. Kolon için hesaplanan  $\Delta G_1^s$  (kkal/mol) değerleri.

	$\Delta G_1^s$	$\Delta G_1^s$	$\Delta G_1^s$	$\Delta G_1^s$
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>413</b>	<b>403</b>	<b>393</b>	<b>383</b>
etil alkol	2,437	2,315	2,199	2,099
propil alkol	2,208	2,077	1,99	1,92
bütil alkol	1,946	1,846	1,758	1,71
pentil alkol	1,856	1,745	1,695	1,637
hekzan	2,043	1,955	1,833	1,778
heptan	1,987	1,904	1,799	1,705
oktan	1,827	1,697	1,602	1,511
nonan	1,7	1,608	1,514	1,426

Çizelge 5.3. Kolon için hesaplanan  $\Delta S_1^s$  (kkal/mol) değerleri.

	$\Delta S_1^s$	$\Delta S_1^s$	$\Delta S_1^s$	$\Delta S_1^s$
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>413</b>	<b>403</b>	<b>393</b>	<b>383</b>
etil alkol	-11,299	-11,28	-11,269	-11,3
propil alkol	-9,485	-9,395	-9,4121	-9,477
bütil alkol	-7,918	-7,865	-7,8411	-7,922
pentil alkol	-7,076	-6,978	-7,0268	-7,058
hekzan	-9,164	-9,171	-9,095	-9,188
heptan	-9,499	-9,528	-9,5041	-9,507
oktan	-10,433	-10,37	-10,39	-10,42
nonan	-9,163	-9,162	-9,1571	-9,165

Yapılan çalışmada  $\Delta G > 0$  ve  $\Delta S < 0$  olması kopolimerle problar arasındaki etkileşimlerin çok zayıf olduğu söylebilir.

(1.12) no'lu denklemden hesaplanan, probların molar buharlaşma entalpileri ( $\Delta H_v$ ) değerleri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldı ve hesaplanan değerlerin literatürdeki değerlere yakın olduğu görüldü.

Pentil alkolün ( $\Delta H_v$ ) değerinin literatürdeki değeriyle çok fazla uyuşmaması pentil alkolde bulunan fonksiyonel grup kesrinin düşük karbonlu alkollerin kesrine

oranla az olmasından kaynaklandığı ve bu nedenle çalışmalarda düşük karbonlu alkollerin doğru sonuçlar için daha uygun olacağı görüşüne varıldı. Ayrıca özellikle camsı geçiş sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda pentil alkolün molekül büyüklüğü nedeniyle polimer içerisine difüzenemediğinden pentil alkole ait değerlerin diğer düşük karbonlu alkollere göre doğru sonuçların alınmasında daha etkisiz olduğu düşünülebilir.

Çizelge 5.4. Probların polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları  $\Delta H_v$  (kkal/mol).

<b>problar</b>	<b>(<math>\Delta H_v</math>)</b>
etil alkol	9,462
propil alkol	9,121
bütil alkol	9,393
pentil alkol	4,57
hekzan	7,152
heptan	8,138
oktan	8,773
nonan	9,784

Sonsuz seyreltik halde polimer-prob sistemleri için  $\Delta G_1^\infty$ ,  $\Delta H_1^\infty$ ,  $(a_1/w_1)^\infty$  ve  $\chi$  gibi parametreler ile kopolimerin çözünürlük parametresi ( $\delta_2$ ) tayin edildi.

Çizelge 5.4.'de gözüktüğü gibi yapılan çalışma sonucunda sonsuz seyreltik haldeki her bir prob için hesaplanan entalpi değeri aşağıdaki gibidir.



Çizelge 5.5. Probların kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları  $\Delta H_1^\infty$  (kkal/mol).

problar	$\Delta H_1^\infty$
etil alkol	7,233
propil alkol	7,412
bütil alkol	8,069
pentil alkol	3,503
hekzan	5,411
heptan	6,201
oktan	6,291
nonan	7,7

Polimer-solvent sistemleri için  $\Delta H_1^\infty$  değerinin negatif, polimer-non solvent sistemleri için ise pozitif olması olması (dipaola-baranyi ve ark., 1978) yaptıkları çalışmada bulunmuştur. Yaptığımız bu çalışmada bulunan  $\Delta H_1^\infty$  değerlerinin pozitif çıkması kullanılan sistemin polimer-non solvent olduğu sonucuna varılmıştır.

Polimer-prob sisteminde probların polimer için çözücü olup olmayacağı (Guillet 1973) tarafından yapılan bağıntılar yoluyla bulunabilir. Buna göre;

$$\begin{aligned} (a_1/w_1)^\infty < 5 & \quad \text{ise iyi çözücü,} \\ 5 < (a_1/w_1)^\infty < 10 & \quad \text{ise orta derece çözücü,} \\ (a_1/w_1)^\infty > 10 & \quad \text{ise kötü çözücü} \end{aligned}$$

olduğu söylenebilir. Yaptığımız çalışmada elde edilen sonuçlara göre alkoller ve hidrokarbonlar oda sıcaklığında kopolimerler için kötü çözücülerdir. Yine elde edilen sonuçlara bakıldığı zaman sıcaklık arttıkça alkoller ve hidrokarbonların ağırlık kesri aktiflik katsayılarının azaldığı gözükmemektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda yüksek sıcaklıkta her bir prob grubunun kopolimer için iyi çözücü olduğu ve kopolimeri çözdüğü söylenebilir.

Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) değerlerinden de probların kopolimer için çözücü olup olmadığı görülebilir. Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ), 0,5'den küçük ise kopolimerler için çözücü olabilir. Çizelge (4.15,16) gösterildiği gibi Flory-

Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) değerleri 40 - 200 °C sıcaklıkları arasında hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık yükseldikçe Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) değerlerinin küçüldüğü gözükmektedir. Bu sonuçlara göre oda sıcaklığında proplar kopolimer için kötü çözücüler olduğu yüksek sıcaklıklarda ise problemlerin kopolimer için iyi birer çözücü olduğu gözükmektedir. Yine sonuçlar doğrultusunda az karbonlu alkoller ve hidrokarbonların çok karbonlulara göre kopolimer için daha iyi çözücü olduğu söylenebilir. Bunun nedeni düşük karbonluların kopolimer içerisine rahatlıkla diffüzyonunun bir sonucu olabilir.

Yüksek sıcaklıklarda problemlerin çözünürlük parametreleri ( $\delta_1$ ) ile kopolimerin çözünürlük parametresi ( $\delta_2$ ) hesaplandı ve bu iki parametre arasındaki farklar hesaplandı. Bir problemin bir polimeri çözebilmesi için çözünürlük parametreleri arasındaki farkın ( $\delta_1 - \delta_2$ ) 2'den küçük olması gerekmektedir (Pişkin, 1987) .

Elde edilen değerler incelendiğinde problemlerin kopolimer için kötü çözücüler olduğu sonucuna varıldı. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu iki parametre arasındaki farkın azalması bu sıcaklıklarda problemlerin kopolimeri çözebileceği söylenebilir.

**KAYNAKLAR**

- Baysal, B., 1994. *Polimer Kimyası*, Genişletilmiş 2. Baskı, Ankara
- Card, T. W., Munk, P. And Al-Saigh, Z.Y., 1985. Inverse Gas Chromatography, 3-Depence of Retention Volume on the Amount of Probe Injected, *Macromolecular*, Vol. 18, 2196-2201.
- Castellano, M., Conzatti, L., Costa, G., Falqui, L., Tutturro, A., Valenti, B. and Negroni, F., 2005. *Surface modification of Silica: 1. Thermodynamic Aspects and Effect on Elastomer Reinforcement*, Polymer 46 695-703.
- Cheng, Y.L. and Banner, D.C., 1974, Sorption of Solutes by Poly(Ethylene Oxide) Using Gas Liquid Chromatography, *Macromolecular*, Vol.5,687-690
- Choi, P., Kavassails, T. and Rudin, A., 1996. Measurement of Three- Dimensional Solubility Parameters of Nonyl Phenol Ethoxylates Using Inverse Gas Chromatography, *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 1-8.
- Dipaola- Baranyi, G., Bravn, J.M., Guillet, J.E., 1978. Partial molar heats of Mixin Small molecules with polymers by gas chromatography. *Macromolecules* 11: 224-227.
- Hu, D.S., Daeltan, C. And Steil, L. I., 1987, "Gas Chromatographic Measurements of Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Volatile Liquids in Amorphous Polymers at Elevated Temperatures", *Journ. Of Appl. Polym. Sci.* Vol.33, 551-576.
- Hu, D.S., Daeltan, C. And Steil, L. I., 1987. "Gas Chromatographic Measurements of Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Volatile Liquids in Amorphous Polymers at Elevated Temperatures", *Journ. of Appl. Polym. Sci.* Vol.33, 551-576.
- Huang, J.C., 2004. Willey Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 94; 1547-1555.
- Ito, K., Usami, N. and Yamashita, Y., 1980. Synthesis of Methyl Methacrylate-Stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, 13, 216-221

- İlter, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A., 2002. Determination of thermodynamic properties of poly [(2-phenyl-1, 3-dioxolane-4-yl)methyl methacrylate] by inverse gas chromatography, *Journal of Polymer Engineering*, 22 (1), 45-57.
- İlter, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A., 2003. "Study of Some Thermodynamic Properties of Poly (2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl) Metyl Methacrylate-co- Butyl Methacrylate ) by İnverse Gas Chromatography." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.42. No. 3. 431-443.
- İlter, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A., 2004. Determination of poly [(2-phenyl-1,3-dioxolane-4-yl) methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate]-probe interactions by inverse gas chromatography, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43 (1), 229-243.
- İlter, Z., Coşkun, M. and Erol, İ., 2001. "Copolymers of (2-Cyclohexylidene-1,3-Dioxolane-4- yl) Methyl Methacrylate with Acrylonitrile and Styrene; Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 2326-2331.
- İlter, Z., Coskun, M., Erol, İ., Ünal, A., Ahmedzade, M., "Thermal- Behaviours Of Some Polymethacrylates with 1,3-Dioxolane Ring." *Polymer Degradation and Stability* 75, 501-508 2002.
- J. E. Guillet., 1973. "Study of Polymer Structure and Interactions by Inverse Gas Chromatography", in: *New Development in Gas Chromatography*, J.H. Purnel Ed Willey-Interscience, New York.
- Karagöz, M. H., Zorer, Ö. S. and İlter, Z., 2006. "Analysis of Physical and Thermodynamic Properties of Poly(2-Phenyl-1,3-Dioxalane-4-Yl-Metyl-Methacrylate-Co-Styrene) Polymer with Inverse Gas Chromatography" *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 45:7, 785-789.
- Karagöz, A. H., Erge, H. and İlter, Z., 2009. Physical and Thermodynamic Properties of Poly (2-phenyl-1,3-dioxolane-4-yl-methyl-methaerylate-co-ethylmethacrylate) Polymer with Inverse Gas Chromatography Author(s): Source: *Asian Journal Of Chemistry* Volume: 21 Issue: 5 Pages: 4032-4038

- Karagöz MH., Zorer ÖS., İlter Z., Analysis of physical and thermodynamic properties of poly(2-phenyl-1,3-dioxolane-4-yl-methyl-methacrylate-co-styrene) polymer with inverse gas chromatography *Polymer-Plastics Technology And Engineering* 45 (7): 785-789 (2006)
- Karagöz, M.H., Ceylan, H., 1996. *Stiren Akrlonitril Kopolimerinin Fiziksel ve Termodinamik özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Kaya, İ., İlter, Z. and Şenol, D., 2002. Thermodynamic interactions and characterization of poly [(glycidyl methacrylate-co-methyl, ethyl, butyl) methacrylate] by Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, 43 (24), 6455-6463.
- Öncü, İ., 2010. *Yan Zincirde Klor 1,3-Dioksalan Grubu İçeren Akrlat Ko Polimerlerinin İners Gas Kromatografisi ile Fiziksel ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Özdemir, E., Açıkses, A., Çoşkun, M., 1992. Determination of Polystyrene-Hydrocarbon Interaction Parameters and Solubility Parameter Using Inverse Gas Chromatography. *Macromolecular Reports*, A29: 63-70.
- Pişkin, E., 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi, İstanbul.
- Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sanetra, R., Kolearz, B.N. and Wica, W. A., 1987. Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of Alyphatic Alcohols with Poly(styren-co-divinyl) Using Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, Vol. 28.
- Saraç, A., Cankurtaran, Ö. and Yılmaz, F., 2004. Determination of Rate Cristalinity and Thermodynamical Interaction Parameters of Polycabrolactone with Some Solvents by Gas Chromatography, *Macromol. Symp.* 217, 301-306.
- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi. Ankara
- Slimane, A. B., Boukerma, K., Chabut, M. and Chehimi, M. M., 2004. An Inverse Gas Chromatographic Characterization of Polypyrole-coated Poly(vinyl Chloride) Powder Particles, Colloids and Surfaces A: *Physicochem. Eng. Aspects*, 240, 45-53.

Smidsrod, O. and Guillet. J. E., 1969. Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography, *Macromolecules*, 2,3,272-276. *Plastics Technology And Engineering* 45 (7): 785-789 (2006)

## **ÖZ GEÇMİŞ**

1983 yılında Bitlis'in Tatvan ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini Tatvan'da tamamladı. 2008 yılında Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı.