

**T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**[2-(P-BROM FENİL) 1,3-DİOKSALAN-4-İL] METİL AKRİLAT VE [2-(P-
KLOR FENİL) 1,3-DİOKSALAN-4-İL] METİL AKRİLAT POLİMERLERİNİN
FİZİKSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAZIRLAYAN
MURAT KAFLI**

VAN – 2010

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**[2-(P-BROM FENİL) 1,3-DİOKSALAN-4-İL] METİL AKRİLAT VE [2-(P-
KLOR FENİL) 1,3-DİOKSALAN-4-İL] METİL AKRİLAT POLİMERLERİNİN
FİZİKSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: MURAT KAFLI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. M. HAMDİ KARAGÖZ

VAN – 2010

KABUL VE ONAY SAYFASI

KİMYA Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ danışmanlığında, Murat KAFLI tarafından sunulan “ [2-p(-brom fenil) 1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat ve [2-p (-klor fenil) 1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat polimerlerinin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin invers gaz kromatografisi ile incelenmesi” isimli bu çalışma “Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği” ve “Fen Bilimleri Enstitüsü Yönergesi”nin ilgili hükümleri gereğince 08./01./2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Doç. Dr. İsa CAVİDOĞLU

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

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

ÖZET

[2-(P-BROM FENİL) 1,3-DİOKSALAN-4-İL] METİL AKRİLAT VE [2-(P-KLOR FENİL) 1,3-DİOKSALAN-4-İL] METİL AKRİLAT POLİMERLERİNİN FİZİKSEL VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ

KAFLLI, Murat

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

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

Ocak 2009,63 Sayfa

Yaptığımız çalışmada [2-p(-brom fenil) 1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat ve [2-p (-klor fenil) 1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat polimerlerinin fiziksel ve termodinamik özellikleri invers gaz kromatografisi ile incelendi.

Bu çalışmada, destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W üzerine kaplanan polimerik madde iç çapı 3.2 mm, boyu 1m olan bakır kolon içine dolduruldu. Kolon içerisinden 150 °C'de 48 saat süreyle taşıyıcı gaz (N₂) geçirilerek safsızlıklardan arındırıldı. Kolon içerisine 30 °C'den 150 °C'ye kadar her 10 °C'de bir alkol olarak: etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, alkan olarak ise: n-hekzan, n-heptan, n-oktan, enjekte edildi ve problemlerin her bir sıcaklıktaki alıkonma zamanları (t_r) tayin edildi. Bulunan alıkonma zamanı değerlerinden her bir proba ait spesifik alıkonma hacmi (V_g^o) değerleri hesaplandı. Bu değerlerden yararlanarak (1/T; ln V_g^o) grafiklerinden PPKFDMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığı 323 K ve PPBFDMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığı ise 333 K bulundu. Camsı geçiş sıcaklığının altında her bir prob için adsorpsiyon ısıları, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ise sorpsiyona ait molar ısı (ΔH₁^S), serbest enerji (ΔG₁^S) ve entropi (ΔS₁^S) değerleri hesaplandı. Sonsuz seyreltik hal için problemlerin kısmi molar ısıları (ΔH₁[∞]), kısmi molar serbest enerjileri (ΔG₁[∞]), Flory-Huggins etkileşim parametreleri (X) ve ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a₁ / w₁) değerleri polimerler için hesaplandı. Polimerler için kısmi molar serbest enerji değerlerinden faydalanılarak hesaplanan δ₁² - ΔG₁[∞] / V₁ değerleri problemlerin çözünürlük parametresi δ₁'e karşı grafiğe alındı ve bu doğruların eğimlerinden polimerlerin çözünürlük parametreleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Polimer,1,3-dioksalan, İvers Gaz Kromatografisi, fiziksel ve termodinamik özellikler.

ABSTRACT

ANALYSIS OF PHYSICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF [2-(P-BROM PHENYL) 1,3-DIOXOLANE-4-YL] METHYLACRYLATE AND [2-(P-KLOR PHENYL) 1,3-DIOXOLANE-4-YL] METHYLACRYLATE COPOLYMERS WITH INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

KAFLLI, Murat

Master Thesis, Chemistry Mainsciense Branch

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

January 2009, 63 pages

In this study the physical and thermodynamic properties of [2-(p-brom phenyl) 1,3-dioxolane- 4-yl] methylacrylate and [2-(p-chlorine phenyl) 1,3- dioxolane-4-yl] methylacrylate polymer have been analysed with Inverse Gas Chromatography.

In this study, the polymeric substance covering over Chromosorb W used as a supply additive was filled into a copper column which was 3.2 mm diameter and 1 m lenght. The carrier gas N₂ has been passed through the column for 48 hours at 150 °C so that it could be distilled from impurities. Within the temperature of 30 °C and 150 °C at every 10 °C ethyl alcohol, n-propyl alcohol, n-butyl alcohol as alcoholic substances and n-hexane, n-heptane, n-octane as alcanic substances have been injected into the column and the retention times (t_r) of probes at every temperatures have been determined. Then, the values of specific retention size belonging to each probe (V_g^o) have been determined among the values found for the retention time. By using, glass transition temperature of PPKFDMA was found to be 323 K and of PPBFDMA was found to be 333 K from (1/T; ln V_g^o). Under the glass transition temperatures adsorption heats and above the glass transition molar heats (ΔH₁^S), free energies (ΔG₁^S) and entrophies (ΔS₁^S) belonging to sorpsion for every probe were calculated. The partial molar heat (ΔH₁[∞]), partial molar free energy (ΔG₁[∞]), Flory-Huggins interaction parameter (X) and weight fraction activity coefficient (a₁/w₁)[∞] values for infinite dilute solutions have been calculated for copolymers. For copolymers, by employing partial molar free energies (ΔG₁[∞]), δ₁² - ΔG₁[∞] / V₁ values were drawn versus the solubility parameters of the probes (δ₁) and from the slope and intercept of the lines, the solubility parameters of the copolymers were calculated.

Key Words: 1,3- dioxolane, Inverse Gas Chromatography, physical and thermodynamic properties.

ÖN SÖZ

Bu çalışmada, polimerlerin fiziksel, kimyasal ve termodinamik özelliklerinin araştırılmasında genellikle maddelerin seyreltik çözeltileri kullanılmıştır. Fakat polimerik maddeler sanayi ve diğer uygulama alanlarında daha çok katı halde kullanılmaktadır. Gaz Kromatografisi ile polimerik maddeleri katı halde incelemek mümkün olmamıştır. Bu nedenle İnvers Gaz Kromatografisi tekniği kullanılarak maddelerin uygulama alanına yönelik bilgiler elde edilebilmektedir. Bu metod katı haldeki polimerlere uygulanabildiği gibi bilinen çözücülerde çözünmeyen polimerlere de uygulanabilmektedir. Aynı zamanda mevcut gaz kromatografisi cihazı kullanıldığı için masrafsız ve basittir.

Destek katısı üzerine kaplanan polimerik madde çelik kolona doldurularak bir seri alkol ve bir seri alkan enjekte edildi ve bu çalışma sonunda, daha önce yapılan birçok çalışma gibi, polimerin problemlerle ilişkilerinden faydalanılarak birçok fiziksel ve termodinamik özellikler tayin edildi.

Çalışmalarım süresince yardım ve yakın ilgisini esirgemeyen, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez yazım aşamasında beni hiç yalnız bırakmayan sevgili eşim Suzan'a teşekkür ederim.

Murat KAFLI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Polimerleştirme Türleri	1
1.2.1. Kondenzasyon yolu ile polimerleşme	1
1.2.2. Katılma veya ya zincir tepkimesi ile polimerleşme	1
1.3. kopolimerler	2
1.4. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları	3
1.5. Polimerlerde Isısal Geçişler	4
1.6. Gaz Kromatoğrafisi	6
1.7. Gaz Kromatoğrafisinin Polimerlere Uygulanması	9
1.7.1. Sorpsiyona ait parametreler	11
1.7.2. Sonsuz seyreltik duruma ait parametreler	11
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ	13
2.1. İnvers Gaz Kromatoğrafisi ile Yapılan Çalışmalar	13
3. MATERYAL VE METOD	16
3.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler	16
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
3.3. Kolonun Hazırlanışı	17
3.4. Gaz Kromatoğrafisinin Analize Hazırlanması	17
3.5. Kolonun Stabil Hale Getirilmesi	17
3.6. Enjeksiyonların Yapılması	17
4. BULGULAR	19
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	45
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Kristallenebilen polimerlerde hacim sıcaklık eğrileri.	5
Şekil 1.2. Gaz kromatografisi çalışma prensibi.	6
Şekil 1.3. $1/T ; \ln V_g^o$ grafiği.	10
Şekil 4.1. Alkollerin prob olarak kullanıldığı 303-423 Karsı ($1/T ; \ln V_g^o$) grafiği	20
Şekil 4.2. Alkanların prob olarak kullanıldığı 303-423 Karsı ($1/T ; \ln V_g^o$) grafiği	20
Şekil 4.3. Alkoller için 303-323 K aralığında $1/T ; \ln V_g^o$ grafiği	21
Şekil 4.4. Alkanlar için 303-323 K aralığında $1/T ; \ln V_g^o$ grafiği	21
Şekil 4.5. Alkoller için 343-393 K aralığında $1/T ; \ln V_g^o$ grafiği	22
Şekil 4.6. Alkanlar için 343-393 K aralığında $1/T ; \ln V_g^o$ grafiği	23
Şekil 4.7. Alkoller için 393-423 K sıcaklıkları arasında $1/T - \ln(a_1/w_1)^o$ grafiği	25
Şekil 4.8. Alkanlar için 393-423 K sıcaklıkları arasında çizilen $1/T ; \ln(a_1/w_1)^o$ grafiği	25
Şekil 4.9. Alkoller için 353 K polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^o/V_1)$ grafiği	27
Şekil 4.10. Alkoller için 363 K polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^o/V_1)$ grafiği	28
Şekil 4.11. Alkoller için 373 K polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^o/V_1)$ grafiği	28
Şekil 4.12. Alkoller için 383 K polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^o/V_1)$ grafiği	29
Şekil 4.13. Alkanlar için 353 K polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^o/V_1)$ grafiği	29
Şekil 4.14. Alkanlar için 363 K polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^o/V_1)$ grafiği	30
Şekil 4.15. Alkanlar için 373 K polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^o/V_1)$ grafiği	30

Şekil 4.16. Alkanlar için 383 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	31
Şekil 4.17. Alkollerin prob olarak kullanıldığı 303-423 K arası ($1/T ; \ln V_g^\circ$) grafiği	33
Şekil 4.18. Alkanların prob olarak kullanıldığı 303-423 K arası ($1/T ; \ln V_g^\circ$) grafiği	33
Şekil 4.19. Alkoller için 303-333 K aralığında $1/T ; \ln V_g^\circ$ grafiği	34
Şekil 4.20. Alkanlar için 303-333 K aralığında $1/T ; \ln V_g^\circ$ grafiği	34
Şekil 4.21. Alkoller için 353-393 K aralığında $1/T ; \ln V_g^\circ$ grafiği	35
Şekil 4.22. Alkanlar için 353-393 aralığında $1/T ; \ln V_g^\circ$ grafiği	35
Şekil 4.23. Alkoller için 393-423 K sıcaklıkları arasında çizilen $1/T ; \ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği	37
Şekil 4.24. Alkanlar için 393-423 K sıcaklıkları arasında $1/T ;$ $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği	38
Şekil 4.25. Alkoller için 363 K'de polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	40
Şekil 4.26. Alkoller için 373 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	40
Şekil 4.27. Alkoller için 383 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	41
Şekil 4.28. Alkoller için 393 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	41
Şekil 4.29. Alkanlar için 363 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	42
Şekil 4.30. Alkanlar için 373 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	42
Şekil 4.31. Alkanlar için 383 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	43
Şekil 4.32. Alkanlar için 393 K polimer kolonu için δ_1 ; ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) grafiği	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Polimer üzerinde etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan enjeksiyonunda gözlenen alıkonma süreleri, kolon giriş ve çıkış basınçları.	19
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda yapılan enjeksiyonlardaki etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan için alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri.	19
Çizelge 4.3. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda çizilen doğruların eğimleri ve problemlerin polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları.	22
Çizelge 4.4. Camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda hesaplanan ΔH_1^S değerleri	23
Çizelge 4.5. Sorpsiyona ait ΔG_1^S ve ΔS_1^S değerleri	24
Çizelge 4.6. Polimer üzerinde 353-423 K sıcaklıkları arasında hesaplanan $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve X Değerleri	24
Çizelge 4.7. Sonsuz seyreltikte alkoller ve alkanlar için hesaplanan kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞)	26
Çizelge 4.8. ΔH_1^∞ ve ΔH_1^S değerlerinden hesaplanan ΔH_v değerleri	26
Çizelge 4.9. Problemler için 353-393 K sıcaklıkları arasında hesaplanan çözünürlük parametreleri δ_1 ve $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri	27
Çizelge 4.10. Alkoller için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri	31
Çizelge 4.11. Alkanlar için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri	31
Çizelge 4.12. Polimer üzerinde etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan enjeksiyonunda gözlenen alıkonma süreleri, kolon giriş ve çıkış basınçları.	32
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda yapılan enjeksiyonlardaki etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan için alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri.	32
Çizelge 4.14. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda çizilen doğruların eğimleri ve problemlerin polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları.	34
Çizelge 4.15. Camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda hesaplanan ΔH_1^S değerleri	36

Çizelge 4.16. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde hesaplanan ΔG_1^S ve ΔS_1^S değerleri	36
Çizelge 4.17. Polimer üzerinde 363-423 K sıcaklıkları arasında hesaplanan $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve X değerleri	37
Çizelge 4.18. Sonsuz seyreltik alkoller ve alkanlar için hesaplanan kısmi molar ısılar (ΔH_1^∞)	38
Çizelge 4.19. ΔH_1^∞ ve ΔH_1^S değerlerinden bulunan ΔH_v değerleri	39
Çizelge 4.20. Problar için 363-403 K sıcaklıkları arasında hesaplanan çözünürlük parametreleri δ_1 ve $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri	39
Çizelge 4.21. Alkoller için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük Parametreleri	44
Çizelge 4.22. Alkanlar için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri	44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

PPBFDMA	[2-p(-brom fenil) 1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat
PPKFDMA	[2-p(-klor fenil) 1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat
$(a_1/w_1)^\infty$	Probenun ağırlık kesri aktiflik katsayısı
B_{11}	İkinci viryal katsayı
cal	Kalori
°C	Santigrad derece sıcaklığı
ΔG_1^S	Sorpsiyonun kısmi molar serbest enerjisi
ΔH_1^S	Sorpsiyonun molar entalpisi
ΔS_1^S	Sorpsiyonun kısmi molar entropisi
ΔH_a	Adsorpsiyon ısısı
ΔH_1^∞	Sonsuz seyreltikteki kısmi molar ısı
ΔH_v	Buharlaştırma entalpisi
ΔG_1^∞	Sonsuz seyreltikteki karışımın kısmi molar serbest enerjisi
dk	Dakika
gr	Gram
F	Taşıyıcı gazın 273 K'deki akış hızı
K	Kelvin sıcaklığı
m	Metre
μ l	Mikrolitre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mm-Hg	Milimetre civa
M_1	Probenun molar kütlesi
M_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M_v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
M_w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
η	Viskozite
P_o	Kolon çıkış basıncı

P_i	Kolon giriş basıncı
P_1^o	Probun buhar basıncı
R	İdeal gaz sabiti
δ_1	Probun çözünürlük parametresi
δ_2	Polimerin çözünürlük parametresi
T	Enjeksiyonun yapıldığı fırın sıcaklığı
T_c	Proba ait kırıttik sıcaklık
T_e	Kristal erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
t_r	Alıkonma süresi
V_c	Proba ait kritik hacim
V_g^o	Alıkonma hacmi
W	Kolon içindeki dolgu maddesi üzerine kaplanmış polimer miktarı
X	Flory-Huggins etkileşim parametresi
ECD	Elektron yakalama detektörü
FID	Alev iyonlaşmalı detektör
FTD	Alev termoiyonik detektör
TCD	Isıl iletkenlik detektörü

1.GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Her geçen gün geniş uygulama ve kullanım alanı bulan polimerler, monomer denilen ufak moleküllerin birbirine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturduğu büyük bir moleküldür. Eğer bir polimer zincirinin içerdiği monomerlerin cinsi bir ise homopolimer, iki ise kopolimer ve üç ise ter polimer adını alır.

1.2. Polimerleştirme Türleri

Monomerlerin polimerlere dönüştürme işlemine polimerleştirme denir. Polimerleştirme işlemi iki ana bölüme ayrılarak sınıflandırılır.

- a) Kondenzasyon yolu ile polimerleşme
- b) Katılma veya zincir tepkimesi ile polimerleşme

1.2.1. Kondenzasyon yolu ile polimerleşme

Bu tür polimerizasyona daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denilmektedir. İki ve ya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin genellikle aralarından küçük bir molokül ayrılmasıyla yürüyen polimerizasyon türüdür. Burada en önemli şart, monomerlerin poli fonksiyonel olmasıdır. -OH, -COOH ve -NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlarla genellikle aralarından H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerini oluştururlar. Polimerizasyon devam edebilmesi için kondenzasyon ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Reaksiyon süresince polimerlerin molekül ağırlığı sürekli artar. Molekül ağırlığı arttıkça fonksiyonel grup konsantrasyonu azalacağından yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun süreler gerekir. Kondenzasyon sonucunda oluşan temel molekül, monomerin kaba formülü ve yapısı ile aynı değildir.

1.2.2. Katılma veya zincir tepkimesi ile polimerleşme

Monomerlerin zincir reaksiyonları ile doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur.

Genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi dien ve vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Zincir polimerizasyon yöntemlerinin

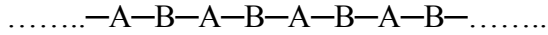
en önemli özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşmasıdır.

1.3. Kopolimerler

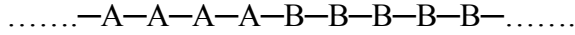
En basit polimer türü olan homopolimer bir tek monomerdan oluşur. Bu tür polimerde yinelenen birim aynıdır. İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir polimer zinciri içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Kopolimerler iki çeşit homopolimerin bir karışımı değildir ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmıştır. Kopolimerler kendi aralarında çeşitli sınıflara ayrılır:

A,B ve C farklı monomerleri göstermek üzere;

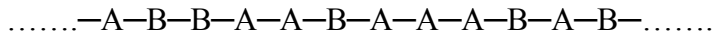
a) Ardı ardına (Alternatif) kopolimer:



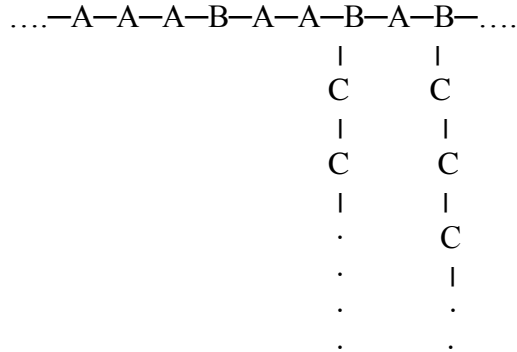
b) Blok kopolimer:



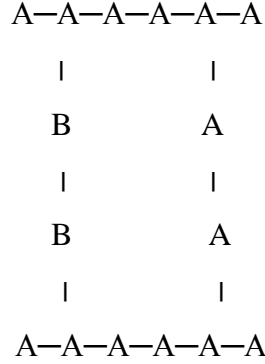
c) Rastgele (Random) kopolimer:



d) Dallanmış kopolimer:



e) Çapraz bağlı kopolimer:



Son zamanlarda kullanım alanına uygun polimerik maddeler elde etmede kopolimerizasyon önem kazanmıştır. Bazı monomerler tek başlarına polimerize olmadıkları halde bu monomerlerin kopolimerleri mümkün olmaktadır. İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak çok değişik özellikte kopolimerler elde edilebilir. Bu nedenle kopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi amaca uygun polimerlerin eldesi için zorunludur. Farklı iki monomerin polimerizasyonlarından elde edilen kopolimerler aynı monomerin polimerleşmesiyle meydana gelen homopolimerlerden çok farklı fiziksel ve kimyasal özellik göstermektedir.

1.4. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerlerin 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 hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez.

Bir polimerin molekül ağırlığı sözünden, küçük bileşiklerinkinden büsbütün değişik bir nicelik anlaşılmalıdır. Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojendir (polidispers). En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle

polimerlerde 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 zincirleri sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılır, 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 dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesiyle 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:

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha$$

Bu ifadede K ve α ; sabit, $[\eta]$; viskozite, M_v ise molekül ağırlığı viskozite ortalamasıdır.

Heterojen (polidispers) bir polimer için;

$$M_w > M_v > M_n$$

olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki farklar büyür.

1.5. Polimerlerde Isısal Geçişler

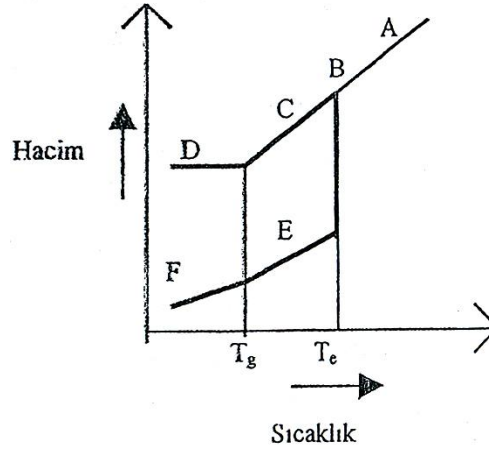
Düşük molekül ağırlığındaki maddeler belli sıcaklık derecelerinde katı halden sıvı hale geçerler. Polimerler için böyle kesin bir erime sıcaklığı verilemez.

Doğrusal bir polimer yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki

mekanizma ile katılaşılabılır. Bunlardan biri kristallenme, diğeri ise camsılaşımadır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu başlıca T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir.

Erimiş halde bulunan bir polimer soğutulursa T_e sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa polimerin çoğu kristallenmeksizin T_e sıcaklığının altına inilebilir. Bu durumda termodinamik bakımdan yarı-kararlı, aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönüp bükülme evinimleri gitgide yavaşlar camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında durur. Bu durumda polimer; sert, kırılğan, camsı bir katı durumunu alır.

T_g sıcaklığının üstünde ve altında kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise kristaller, yumuşak amorf bir ortamda bulunur (Şekil 1.1).



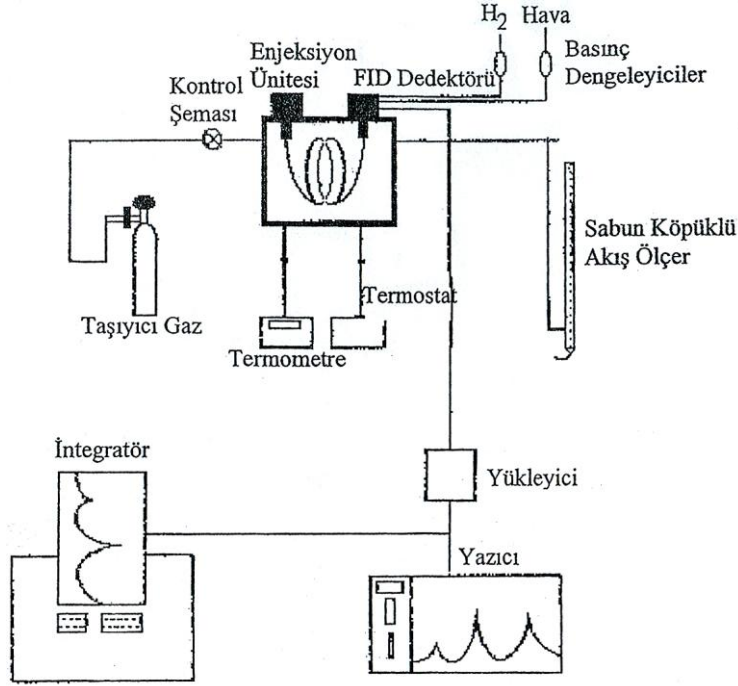
Şekil 1.1. Kristallenebilen polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. (A) sıvı bölgesi, (B) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (C) kauçuksu bölge, (D) camsı bölge, (E) kauçuk, (F) camsı bir katı içindeki kristaller.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi ya da bunlardan sadece birini göstermesi, polimerlerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_e geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir.

1.6. Gaz Kromatografisi

Bir karışımı oluşturan bileşiklerin fiziksel ve özelliklerindeki farklılıktan dolayı ayrılması kromatografi sözcüğüyle ifade edilir. Taşıyıcı fazın gaz olduğu kromatografiye gaz, sıvı olduğu kromatografiye sıvı kromatografisi denir.

Gaz kromatografisi'nde, destek katısı üzerine kaplanmış sabit faz, cam veya metal kolon içerisine doldurulur. Ayrılması istenen bileşik bir şırınga ile enjekte edilerek taşıyıcı gaz vasıtasıyla belli bir sıcaklıkta kolon içerisinden geçirilir. Bileşim içindeki komponentlerin alıkonma süreleri uygun bir detektörle tespit edilerek ayırma işlemi gerçekleştirilir. Gaz kromatografisi'nin çalışma prensibi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir(Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Gaz Kromatografisi'nin çalışma prensibi.

Sistem şu kısımlardan oluşur:

- Taşıyıcı gaz tankı,
- Enjeksiyon kısmı,
- Kolon ve fırın,
- Gaz akışı kontrol birimi,

- e) Dedektör,
- f) Kaydedici,
- g) Enjektör, kolon ve detektör için sıcaklık kontrolü.

Taşıyıcı Gaz: Kolon içerisine enjekte edilen numunenin sürüklenmesini sağlayan taşıyıcı gazın bir takım özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar;

- 1) Saf ve kuru olmalı.
- 2) Enjekte edilen bileşikler ve sabit fazla reaksiyon vermemeli.
- 3) Kullanılan dedektöre uygun olmalı gibi özelliklerdir.

En çok kullanılan gazlar azot, helyum ve argondur. Analiz süresince sabit kalması istenen taşıyıcı gazın hızı analiz şartlarına göre seçilmelidir. İzotermal çalışmalarda, kolonun geçirgenliği ayırma süresince değişmez ve dolayısıyla gaz akış hızı sabit kalır. Sıcaklık programlanması gereken şartlarda ise sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından gaz akış hızı kararlı halde tutmak için diferansiyel hız kontrol ediciler kullanılmalıdır.

Enjeksiyon kısmı: Bileşiklerin, gaz ise; gaz kaçırmayan şırıngalar ve ya özel gaz muslukları, sıvı ise; şırıngalar, katı ise; inert bir çözücüde çözülüp şırınga ile kolona enjekte edildiği, sıcaklığı ayarlanabilen bir bloktur. Bileşikler kolona bir seferde enjekte edilir. Özellikle bu blokta gaz kaçaqları iyi kontrol edilip önlenmelidir.

Kolon ve fırın: Gaz kromatografisinin en önemli bölgesi olup ayırma işlemi burada gerçekleştirilir. İyi bir ayırma için kolon seçimi itina ile yapılmalıdır. Çalışma şartlarına bağlı olarak bakır, alüminyum, paslanmaz çelik, cam veya plastik kolonlar kullanılabilir. Kolon dolgu maddeleri ve kolon boyutlarının seçimi ayırmanın sağlıklı olması açısından oldukça önemlidir.

Destek katısı üzerine kaplanmış sabit fazın seçiminde kesin bir metot mevcut değildir. Ayırmanın en iyi yapıldığı sabit faz denenerek bulunur. Sabit fazın seçiminde enjekte edilecek bileşiklerin yapısı uygun bir sabit faz için bir fikir verebilir. Sabit fazın ayrılacak bileşikler için iyi bir çözücü olmaması, termal kararlılığının olması ve örnek ile reaksiyona girmemesi istenir.

Sabit fazın üzerine kaplandığı destek katısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- a) Geniş bir yüzey alanı olmalı
- b) Gözenekli yapıda ve gözeneklerinin çapı homojen ve küçük olmalı
- c) Ayrılması istenen bileşiklerle reaksiyon vermemeli
- d) Tanecik şekli ve büyüklüğü düzgün olmalı
- e) Mekanik dayanıklılığı olmalı.

Gaz kromatografisinde kullanılan destek katılarının büyük bölümü, sularda yaşayan diatome denilen alglerin silis kabuklarından elde edilir. Çok gözenekli ve yüzey alanı geniş bir yapıya sahiptirler ve amorf silika yapısındadırlar. Ticari adları Chromosorb A,W,P,G ve T'dir

Dedektörler: Sıcaklığı ayarlanabilen bir sistem içerisine yerleştirilen dedektörler, analizi yapılan bileşiklerin miktarı ve sayısı saptamak amacıyla uygun olmalıdır. İyi bir dedektörde aşağıdaki şartlar aranır:

- f) Duyarlılığı yüksek olmalı
- g) Duyarlılığı geniş bir konsantrasyon alanında doğrusal olmalı
- h) Her çeşit bileşiğe duyarlı olmalı
- i) Gaz akış ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemeli
- j) Sağlam olmalı

En Çok Kullanılan Dedektörler Şunlardır:

Alev iyonlaşmalı dedektörler (FID): Hidrojen-oksijen alevinde yakılan organik maddelerin ara ürün olarak negatif iyonlar vermesi temeline dayanır. Oluşan negatif yüklü iyonlar özel bir düzenekte sinyallere çevrilir. Karbonil, karboksil, alkol ve amin gurubu bulunduran yükseltgenmiş karbonlar ya çok az negatif iyon verirler ya da hiç vermezler.

Isıl iletkenlik dedektörü (TCD): Çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi temeline dayanır. Böyle bir detektörde sabit bir akımla ısıtılmış Wolfram bir telden yararlanır. Telden sıcaklığının düşmesi, üzerinden geçen gazın ısıl iletkenliği ile orantılıdır.

Elektron yakalama dedektörü (ECD): Azot molekülleri, Tritiyum veya Ni^{63} kaynağı ile iyonlaştırılarak yavaş elektronlar oluşturulur. Bu elektronlar sabit bir hücre potansiyelindeki anoda geçerek bir akım geçmesine neden olurlar. Şayet ortamda elektron yakalayıcı bir molekül varsa oluşacak akım miktarı düşer. Bu düşme oranı bileşik ve miktarı ile ilgili olmalıdır.

Alev termoiyonik dedektör (FTD): Fosfor ve azot bileşiklerine karşı oldukça duyarlı olan bu dedektör daha çok organik fosforlu pestisitler, fosforlu iyonlaştırıcılar, akrilonitril ve diğer azot içeren bileşiklerin analizinde yüksek kararlılığa ve yüksek seçiciliğe sahiptir.

Alev fotomerik Dedektör: Sülfür ve fosforlu bileşikler için çok yüksek seçiciliğe ve duyarlılığa sahiptir. Bu dedektör fosforlu pestisit kalıntıları, fosforlu yoğunlaştırıcılar, diğer fosforlu bileşikler, atmosferdeki hidrojen sülfür, petrol ürünlerindeki tiofen ve merkaptanların analizinde çok kullanılır

1.7. Gaz Kromatografisinin Polimerlere Uygulanması

Gaz kromatografisi, uçucu bileşiklerin sabit bir faz üzerinden farklı hızda geçmeleri esasına dayanarak birbirinden ayrılması için kullanılır. Smidsord ve Guillet (1969) tarafından geliştirilen İvers Gaz Kromatografisi tekniği ile uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin tayini mümkün olmuştur. Moleküler prob tekniği olarak ta adlandırılan bu metotta sabit fazın özellikleri incelenir. Sabit faz, incelenecek polimerle kaplanmış olan destek katısıdır. Bu metodun getirdiği avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

a) Uygulama alanlarında çoğunlukla katı olarak kullanılan maddeler, katı fazda incelendiğinden elde edilen sonuçlar uygulama alanlarına yöneliktir.

b) Çözünen veya bilinen çözücülerde çözünmeyen tüm polimerlere uygulanabilmektedir.

c) Basit ve ekonomiktir.

Bu metotla polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı yanında problemlerin çözünürlük parametresi, difüzyon katsayısı, yüzey alanı, adsorpsiyon ısısı, ağırlıkça aktiflik kesri, serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik özellikler ve Flory-Huggins etkileşim parametresi hesaplanabilir (Hu ve ark., 1987).

Özellikleri incelenecek olan polimerler bir destek katısı üzerine kaplanıp kolona doldurulur. Zamanın bir fonksiyonu olarak kolona enjekte edilen probun alıkonma süresi (t_r) ölçülür. Belli bir sıcaklıkta bulunan alıkonma süresinden spesifik alıkonma hacmi (V_g) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunur:

$$V_g = (t_r \cdot 273,12 \cdot F / T \cdot W) \cdot 3 / 2 \cdot [[(P_i/P_o) - 1] / [P_i/P_o - 1]] \quad (1)$$

Bu denklemde;

T: Kolon sıcaklığı (Kelvin)

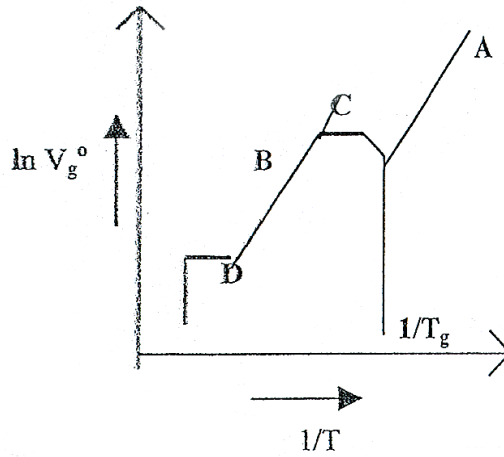
F: Taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk)

W: Polimerin ağırlığı (gr)

P_i : Taşıyıcı gazın giriş basıncı (mm-Hg)

P_o : Taşıyıcı gazın kolondan çıkış basıncı olup genellikle açık hava basıncı olarak alınır (mm-Hg).

Taşıyıcı gaz olarak N_2 , He gibi inert gazlar kullanılır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln V_g$ değerleri $1/T$ değerlerine karşı grafiğe alındığında aşağıdaki şekil elde edilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. $1/T, \ln V_g^\circ$ grafiği

Bu şekilde görülen eğrinin AB kısmı polimerin camsı geçiş sıcaklığından önceki durumunu gösterir. Bu bölgede prob, polimer içine difüzenemediğinden probun alıkonma özelliği polimer yüzeyine olan adsorpsiyondan ileri gelmektedir. AB doğrusunun eğimi $(\Delta H_v - \Delta H_a) / 2,303 \cdot R'$ 'ye eşit olup, ΔH_v probun buharlaşma ısısı, ΔH_a

ise adsorpsiyon ısıdır. BC kısmı denge halinde olmayan adsorpsiyonu, CD kısmı ise polimerle prob arasındaki denge adsorpsiyonunu göstermektedir.

Polimer-prob sistemi için sorpsiyona ve sonsuz seyreltik durumlara ait pek çok termodinamik parametreler, çeşitli sıcaklıklarda elde edilen spesifik hacim (V_g) değerlerinden hesaplanabilir.

1.7.1. Sorpsiyona ait parametreler

Sorpsiyonun kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^S aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$\Delta G_1^S = -RT \ln (M_1 \times V_g^0 / 273 \times R) \quad (2)$$

Bu denklemden M_1 ; probun molekül ağırlığı, R ; ideal gaz sabitidir. Sorpsiyona ait molar ısı ΔH_1^S ve molar entropi ΔS_1^S değeri de

$$\Delta H_1^S = -R [\delta \ln V_g^0 / \delta \ln (1/T)] \quad (3)$$

$$\Delta S_1^S = (\Delta H_1^S - \Delta G_1^S) / T \quad (4)$$

denklemlerinden hesaplanır.

Probların buhar basınçları Antonie denkleminde hesaplanır.

$$\ln P_1^0 = A - (B/T + C) \quad (5)$$

Denkleminde P_1^0 probun buhar basıncı, T sıcaklık, A, B ve C ise proba ait sabit değerler olup referans kitaplarından bulunabilir (Robert ve ark., 1977).

1.7.2. Sonsuz seyreltik duruma ait parametreler

V_1 molar hacmi göstermek üzere sonsuz seyreltik durumdaki probun ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1),

$$\ln (a_1 / w_1)^\infty = \ln (273.2 \times R / P_1^0 \times V_g^0 \times M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1) / RT \quad (6)$$

Denklemden bulunur (Sanetra ve ark., 1987). B_{11} proba ait ikinci viryal katsayı olup aşağıdaki denklemden bulunur.

$$B_{11} / V_c = 0.430 - 0.886 \times T_c / T - 0.694 (T_c / T)^2 - 0.0375 (n-1) (T_c / T)^{4.5} \quad (7)$$

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

Polimerle prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-Huggins parametresi ise,

$$X = \ln (273.2 \times R \times V_2 / P_1^0 \times V_g^0 \times V_1^0) - P_1 [(B_{11} - V_1) / R \times T] - 1 \quad (8)$$

denkleminde hesaplanır. Burada V_2 polimerin hacim kesridir.

Seyreltik çözeltilerde karışımın kısmi molar ısı ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ aşağıdaki denklemlerden bulunur.

$$\Delta H_1^\infty = R[\delta \ln (a_1/w_1)^\infty / \delta(1/T)] \quad (9)$$

$$\Delta G_1^\infty = R \times T \times \ln (a_1/w_1) \quad (10)$$

Probun molar buharlaşma entalpisi ΔH_v ile ΔH_1^∞ arasında

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s \quad (11)$$

Şeklinde bir bağıntı vardır.

Kromatografik deneylerde polimer ile prob karışmasıyla hacim ve basınç değişimi olmadığı kabul edildiğinde;

$$\Delta H_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (12)$$

ve

$$\Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (13)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu denklemlerde δ_1 ve δ_2 sırasıyla prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. (12) nolu denklemin Hildebrand- Scatchard teorisi olarak bilinir. Hildebrand- Scatchard ve Flory- Huggins teorileri birleştirildiğinde,

$$X = (V_1/R \times T) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (14)$$

ve ya

$$\delta_1^2 / R \times T - X / V_1 = 2 \times \delta_2 \times \delta_1 / R \times T - \delta_2^2 / R \times T \quad (15)$$

denklemleri elde edilir.

Polimerin çözünürlük parametresi δ_2 , (13) nolu denkleme göre δ_1 'e karşı $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ değerlerinin grafiğe alınmasıyla ve ya (15) nolu denkleme göre δ_1 'e karşı $(\delta_1^2 / R \times T - X / V_1)$ değerlerinin grafiğe alınması ile bulunabilir.

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ

2.1. İners Gaz Kromatografisi İle Yapılan Çalışmalar

Smidsrod ve Guillet (1969) tarafından geliştirilen iners gaz kromatografisi metodu ile bugüne kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Çoğunlukla homopolimerler üzerinde çalışılmış olup, kopolimerlerle ilgili çalışmalar sınırlı kalmıştır.

Sanetra ve ark., (1985) tarafından poli (stiren-ko-divinil benzen) polimerinin İners Gaz Kromatografisi ile camsı geçiş sıcaklığı ve adsorbsiyon ısıları tayin edilmiştir. Çalışmada prob olarak alkoller kullanılarak % 5, 10, 20 divinil benzen içeren poli (stiren-ko-divinil benzen) polimerininin camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorbsiyon ısıları bulunmuştur. Kopolimerde divinil benzen miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığında bir artış gözlenmiştir. Adsorpsiyon ısıları düşük karbonlu alkollerde $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ sırasıyla azalma görülmesine rağmen C_4 'den sonra bir artış gözlenmiştir. Metanolün poli (Stiren-ko-divinil benzen) ile çok zayıf etkileştiği ve bu nedenle alikonma diyagramlarında tüm sıcaklıklarda lineer bir ilişki görüldüğü ifade edilmiştir. Benzer ilişkinin polistiren-hekzadekan sisteminde de görüldüğü belirtilmiştir.

Poliizobütülen ve polimetil metakriat ile kaplanmış ve kaplanmamış kolonlar üzerinde polar olmayan n-hekzan, orta derecede polar olan etil asetat ve oldukça polar olan etanolün enjekte edilen miktarının alikonma hacmi üzerinde etkisi incelenmiş ve alikonma hacminin enjekte edilen probun miktarından bağımsız olduğu gözlenmiştir. (Card ve ark., 1985). Deneyde Poliizobütülenin farklı miktarlarına karşı n-hekzan için alikonma hacminde fazla bir değişiklik gözlenmemesine rağmen etil asetat ve etanolün alikonma süresinde değişiklikler gözlenmiştir.

Dipaola-Baranyi ve ark. (1978) tarafından yapılan çalışmada değişik problemler kullanılarak (polimer-prob) sistemleri için kısmi molar ısıları ve ağırlık kesri aktiflik katsayıları gibi termodinamik parametreler bulunmuştur. Bulunan sonuçlara göre; yüksek ve düşük yoğunluklu polietilen, poli (etilen-ko-vinilaseton), poli (asetilen-ko-propilen) ve poli (1-büten)'in alkanlarla olan kısmi molar ısılarının büyüklüğü birbirine yakındır. Polistiren, polivinil klorür, polimetilakrilat ve poli (N-izopropil akrilamid) gibi kısmen polar yapılara sahip polimerleri durumunda kısmi molar ısı değerleri daha büyük bulunmuştur. Polimer-çözücü olmayan sistemler için karışma ısı endotermik olup polimer-çözücü sistemleri için ekzotermiktir.

Coşkun ve ark. (1992), değişik monomer oranlarına sahip bir seri poli (stirenko-etilakrilat) polimerleri hazırlayarak, bu kopolimerlerin termodinamik özelliklerini invers gaz kromatografisi ile incelemişlerdir. Prob olarak n-hekzan, n-nonan ve n-dekanın kullanıldığı çalışmada, sorpsiyonun molar serbest enerjisi değerlerinin her kopolimer için problemlerdeki hidrokarbon sayısı arttıkça azalma ve sıcaklığın artışıyla artma eğiliminde olduğu ifade etmişlerdir. Ekzotermik sorpsiyon entalpisi, kopolimerle hidrokarbon problemler arasındaki etkileşimin Van der Waals türünden olduğunu ve hidrokarbonlardaki karbon sayısı ile birlikte arttığı bildirilmiştir (Coşkun ve ark., 1992).

Yapılan bir çalışmada PPKFDMA için Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı 10340, Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı 21600, Heterojenlik İndisi 2.09, Camısı geçiş sıcaklığı 63°C, PPBFDMA için Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı 633000, Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı 850470, Heterojenlik İndisi 1.34, Camısı geçiş sıcaklığı 68°C olarak belirtilmiştir (Alhanlı, 2004)

Bir başka araştırmada, poli (etil metakrilat)'ın çözücü ve çözücü olmayan problemlerle etkileşimleri invers gaz kromatografisi metodu kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada alıkonma hacimlerinin, sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. Polimer-çözücü olmayan sistemler için Flory-Huggins etkileşim parametreleri 0.5'den büyük, polimer-çözücü sistemleri için ise 0.5'ten küçük değerlere sahip olduğu ve benzer sonuçların ağırlık kesri aktiflik katsayısıyla da tespit edildiği belirtilmiştir. Bu değerlere göre poli (etil metakrilat) için alkanlar, metanol ve o-ksilen kötü çözücü, fakat asetat ve ketonlar orta derecede çözücü olarak tespit edilmiştir (Kaya ve Özdemir, 1995).

Polimerlerin buhar basınçları fazla olmadığından ve molar hacimleri tam olarak bilinmediğinden polimerlerin çözünürlük parametreleri, deneysel yoldan tam olarak bulunamaz. Bundan dolayı bu değer, şişme, çözünürlük, viskozite veya başka bir uygun yöntemle hesaplanabilir. Fakat bu yöntemlerin uygulanması oldukça zaman alır. Buna karşılık invers gaz kromatografisi polimerlerin çözünürlük parametrelerini daha kolay bir şekilde tayin etmek için uygulanabilir. Çünkü yöntem polimer-prob sistemlerinin kısmi molar serbest enerjisi, kısmi molar ısı, Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerini tayin etmek için kullanıldığından, bu değerler yardımıyla polimerlerin çözünürlük parametreleri hesaplanabilir.

Polimerlerin invers gaz kromatografisi ile çözünlük parametrelerini tayin etmek amacıyla yapılan bir çalışmada, polistiren ve poli (metil metakrilat) üzerinde hidrokarbonlar prob olarak kullanılmışlardır. Sonsuz seyreltik hal için kısmi molar karışma ısısı , kısmi molar serbest enerji ve Flory Huggins etkileşim parametresi değerleri bulunarak, bu değerlerden polistiren için 193°C, polimetil metakrilat için ise 100°C'deki çözünlük parametreleri hesaplanmıştır (Di Paola-Baranyi ve Guilet., 1978).

Chen ve Al-Saigh (1990) tarafından, 175 T ile 195 T sıcaklıkları arasında farklı problemler kullanılarak, poli etilmetakrilat homopolimeri için Flory-Huggins etkileşim parametresi, ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi gibi termodinamik özellikleri incelenmiştir.

3. METERYAL VE METOD

3.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler

Gaz Kromatografisi (Shimadzu GC-14A, Shimadzu C-R6A İntegratör, FID Detektör) .

Hassas Terazi(GEC Avery)

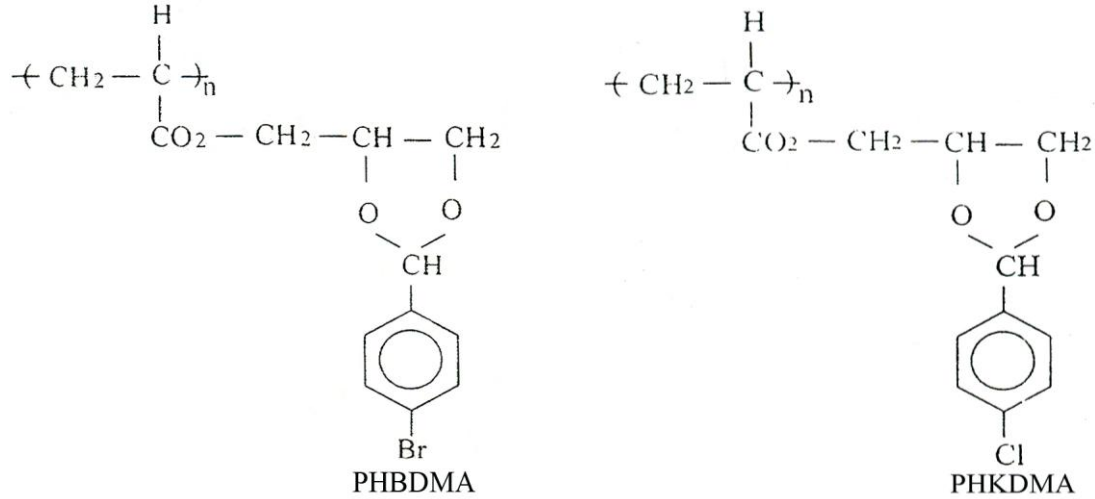
Standart Manometres

Cam malzeme olarak; erlen, beher.

Kolon doldurma aparatı

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polimerler: Deneyde kullanılan polimerler, Chromosorb W üzerine % 10 kaplanmış olarak Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nden temin edildi. PPKFDMA için Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı 10340, Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı 21600, Heterojenlik İndisi 2.09, Camsı geçiş sıcaklığı 63°C, PPBFDMA için Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı 633000, Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı 850470, Heterojenlik İndisi 1.34, Camsı geçiş sıcaklığı 68°C. Kullanılan polimerlerin açık formülleri aşağıda verilmiştir.



Problar: Alkol olarak; etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, alkan olarak; n-hekzan, n-heptan, n-oktan prob olarak kullanıldı. Bu maddeler kromatografik saflıkta, Merck marka olup üzerinde saflaştırma işlemi yapılmadı.

Chromosorb W: Kolonda destek katısı olarak Chromosorb W (80-100 mesh) kullanıldı.

3.3. Kolonun hazırlanışı

Boyu 1 m, iç çapı 3.2 mm olan çelik boru safsızlıklardan temizlenmesi için saf su ve ardından aseton ile yıkanıp kurutuldu. Borunun her iki ucu da aletin detektör ve enjektör kısımlarına sızdırmaz bir şekilde monte edilecek hale getirildi.

Kolonun bir ucu cam pamuğu ile tıklandı. Açık olan diğer ucundan hazırlanan dolgu maddesi kolon içerisine kolon doldurma aparatıyla dolduruldu. Kolonun açık ucu da cam pamuğu ile kapatılarak cihaza monte edilecek hale getirildi.

3.4. Gaz Kromatografisinin Analize Hazırlanması

Bu çalışmada Schimadzu GC-14A model gaz kromatografisi cihazı, FID (Alev iyonlaşmalı detektör), Schimadzu integratör kullanıldı. Aletin taşıyıcı gaz girişine bir manometre takıldı. Taşıyıcı gazın hızı çalışma boyunca sabit tutuldu. Çalışma süresince sabit kalan değerler aşağıda verilmiştir.

I. Kolona ait 30°C'deki taşıyıcı gaz akış hızı: 13.6 ml/dk

II. Kolona ait 20°C'edki taşıyıcı gaz akış hızı:34.60 ml/dk

3.5. Kolonun Stabil Hale Getirilmesi

Kolonun bir ucu enjeksiyon kısmına bağlanıp diğer ucu açıkta olacak şekilde 150 °C sıcaklıkta 48 saat süre ile içerisinden taşıyıcı gaz geçirilerek kolon içerisindeki safsızlıklar uzaklaştırıldı. Safsızlıklardan temizlenmiş kolonun diğer ucu, aletin detektör ünitesine monte edildi. Detektör ve enjektör sıcaklıkları uygun çalışma sıcaklığına getirildi. Hidrojen, hava ve taşıyıcı gaz hızları ayarlandı. Cihazın belirtilen sıcaklığa ulaşması için bir süre beklendi. Detektör sıcaklığı 120 °C'nin üstüne çıkınca hava ve hidrojen gazları açılarak detektörün yanması sağlandı. Bu arada integratör de çalışmak istediğimiz programa ayarlandı.

3.6. Enjeksiyonların Yapılması

Fırın sıcaklığı istenilen sıcaklığa gelince enjektör uygun bir çözücü ile temizlendi. Enjekte edilecek prob ile yıkandı. Enjekte edilecek miktardan biraz fazla

prob enjektör içerisine çekildi, enjektör dik tutularak enjekte edilecek miktardan fazlası dışarı atıldı. Enjektör, enjeksiyon kısmındaki septuma batırılarak prob enjekte edildi ve aynı anda integratörün start düğmesine basıldı. Aynı zamanda taşıyıcı gazın giriş ve çıkış basınçları kaydedildi. Bir süre sonra integratörden probun detektöre ulaştığı sinyal gözlenerek alıkonma süreleri kaydedildi. Bu işlemler 30 °C ile 150 °C arasında 10 °C’de bir, her bir prob için 0.3 µl alınarak tekrar edildi.

Kolon ıkış basınçları atm basıncı olarak alındı. Ölçümler meteorolojiden temin edildi.

4. BULGULAR

PPKFDMA için

Çizelge 4.1. Polimer üzerinde etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan enjeksiyonunda gözlenen alıkonma süreleri, kolon giriş ve çıkış basınçları.

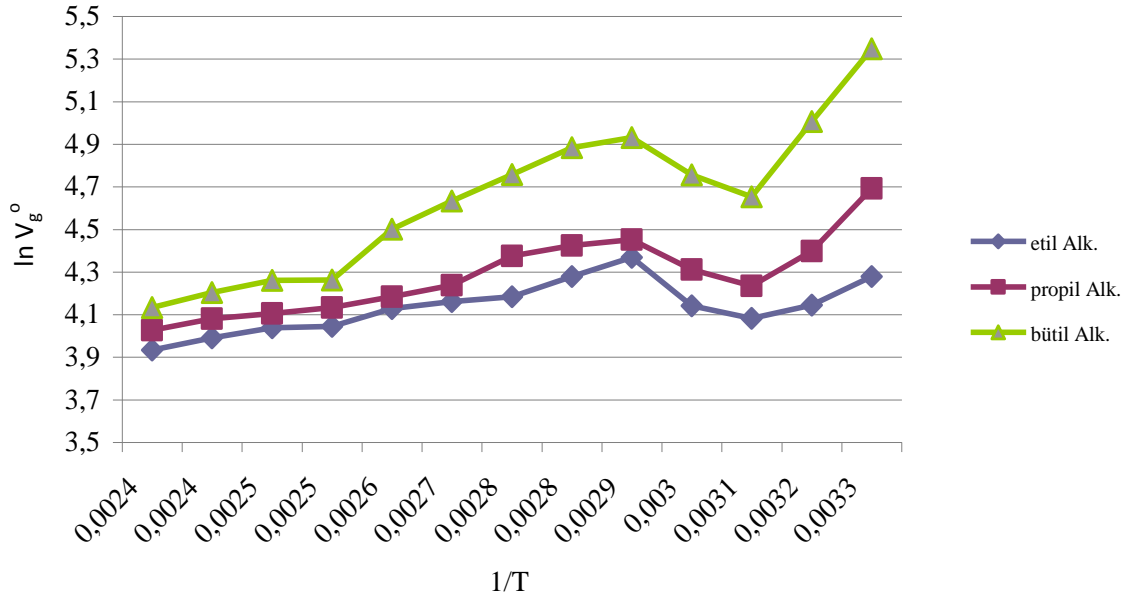
Sıcaklık (K)	etil alkol tg(dk)	n-propil alkol tg(dk)	n-bütül alkol tg(dk)	n-hekzan tg(dk)	n-heptan tg(dk)	n-oktan tg(dk)	P _i (mm-Hg)	P _o (mm-Hg)
303	1.230	1.628	3.137	0.760	0.900	1.150	478.1135	758.312
313	0.950	1.225	2.250	0.750	0.850	1.00	485.4690	758.312
323	0.885	1.042	1.583	0.675	0.783	0.890	489.1468	758.312
333	0.952	1.128	1.760	0.715	0.790	0.910	492.8246	758.312
343	1.20	1.325	2.108	0.850	0.840	0.990	500.1802	758.312
353	1.10	1.273	2.015	0.830	0.820	0.960	503.8580	758.312
363	1.00	1.208	1.772	0.800	0.820	0.950	507.5358	754.562
373	0.980	1.055	1.567	0.790	0.815	0.940	511.2136	754.562
383	0.950	1.003	1.378	0.780	0.800	0.920	514.8914	754.562
393	0.875	0.955	1.090	0.780	0.790	0.910	518.5692	754.562
403	0.872	0.932	1.088	0.773	0.79	0.910	522.2470	754.562
413	0.833	0.912	1.030	0.760	0.792	0.915	525.9248	754.562
423	0.790	0.867	0.965	0.740	0.772	0.815	529.6026	754.562

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda yapılan enjeksiyonlardaki etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan için alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri.

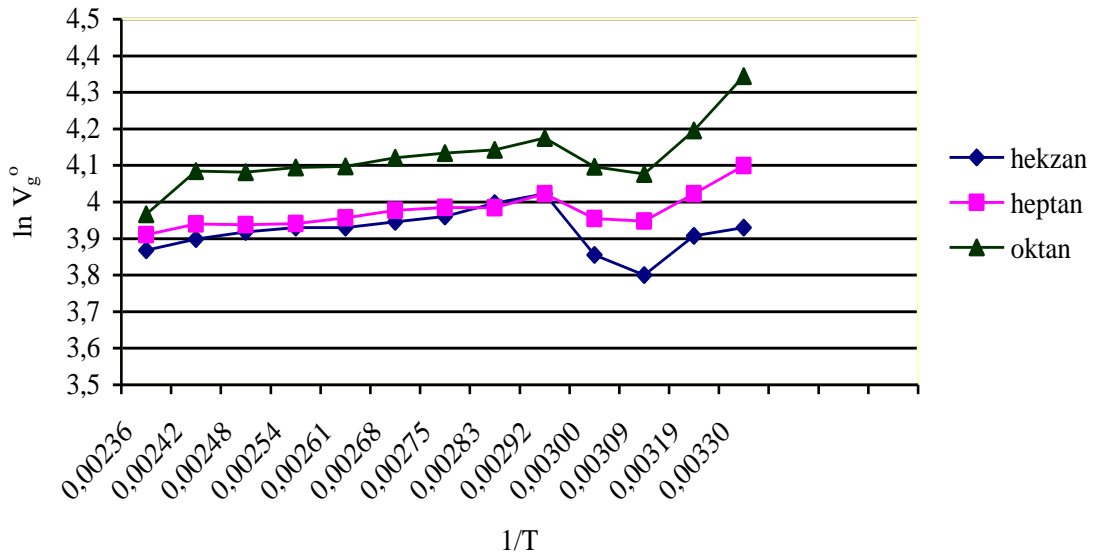
Sıcaklık (K)	etil alkol V _g ^o (cm ³ /gr)	n-propil alkol V _g ^o (cm ³ /gr)	n-bütül alkol V _g ^o (cm ³ /gr)	n-hekzan V _g ^o (cm ³ /gr)	n-heptan V _g ^o (cm ³ /gr)	n-oktan V _g ^o (cm ³ /gr)
303	82.419	109.088	210.203	50.926	60.337	77.0587
313	63.059	81.312	149.229	49.783	56.421	66.3775
323	58.600	68.996	104.809	44.699	51.846	58.9312
333	62.883	74.508	116.298	47.227	52.182	60.1082
343	78.876	85.778	138.562	55.871	55.871	65.0727
353	72.125	83.462	132.110	54.422	53.766	62.9457
363	65.622	79.405	116.475	52.498	53.810	62.4461
373	64.151	69.189	102.766	51.713	53.350	61.6367
383	62.033	65.583	90.102	50.932	52.288	60.1767
393	57.093	62.330	70.999	50.894	51.458	62.5309
403	56.757	60.662	70.816	50.313	51.330	59.2299
413	54.109	59.206	66.876	49.345	51.423	59.4089
423	51.076	56.055	62.391	47.844	49.913	52.7855

Çizelge 4.2’de verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için alkoller ve alkanlar için ayrı ayrı ($1/T ; \ln V_g^o$) değerleri

grafiğe alındı. Grafiklerden her iki prob gurubu için polimerin camsı geçiş sıcaklığı 323 K bulundu.



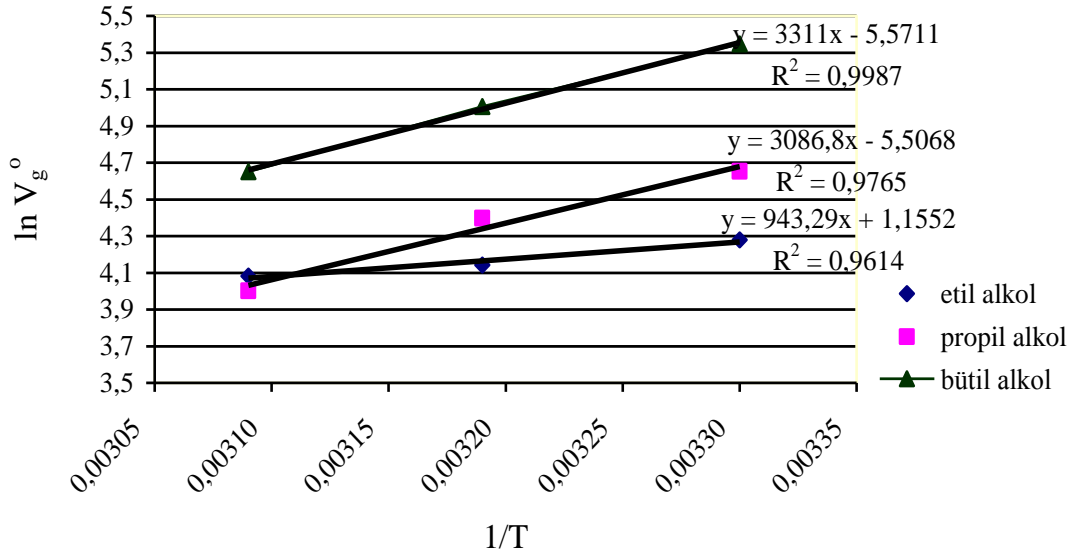
Şekil 4.1. Alkollerin prob olarak kullanıldığı 303-423 K arası (1/T ; ln Vg°) grafiği



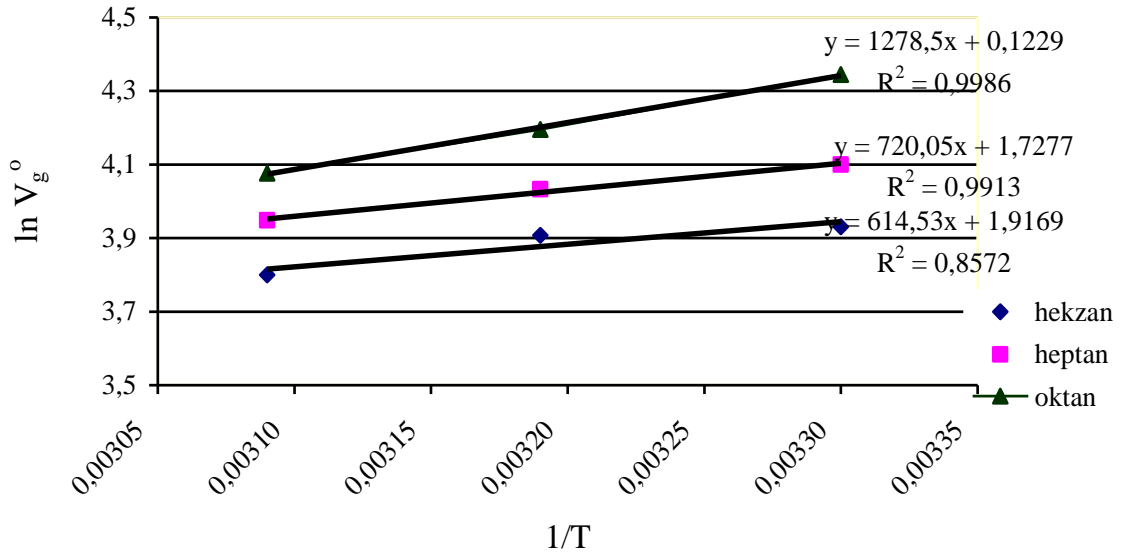
Şekil 4.2. Alkanların prob olarak kullanıldığı 303-423 K arası (1/T ; ln Vg°) grafiği

Probların polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları, camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda probların spesifik alıkonma hacim değeri (ln Vg°), 1/T' ye

karşı grafiğe alınmasıyla elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplandı. Alkoller ve alkanlar için çizilen ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafikleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Problemlerin polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları değerleri de Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Alkoller için 303-323 K aralığında $1/T$; $\ln V_g^0$ grafiği

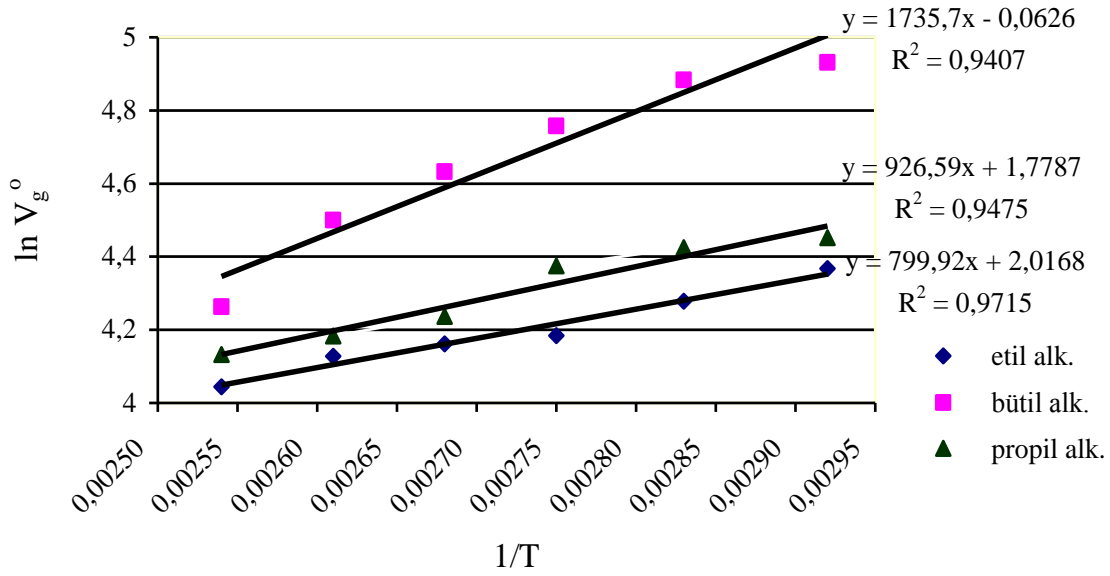


Şekil 4.4. Alkanlar için 303-323 K aralığında $1/T$; $\ln V_g^0$ grafiği

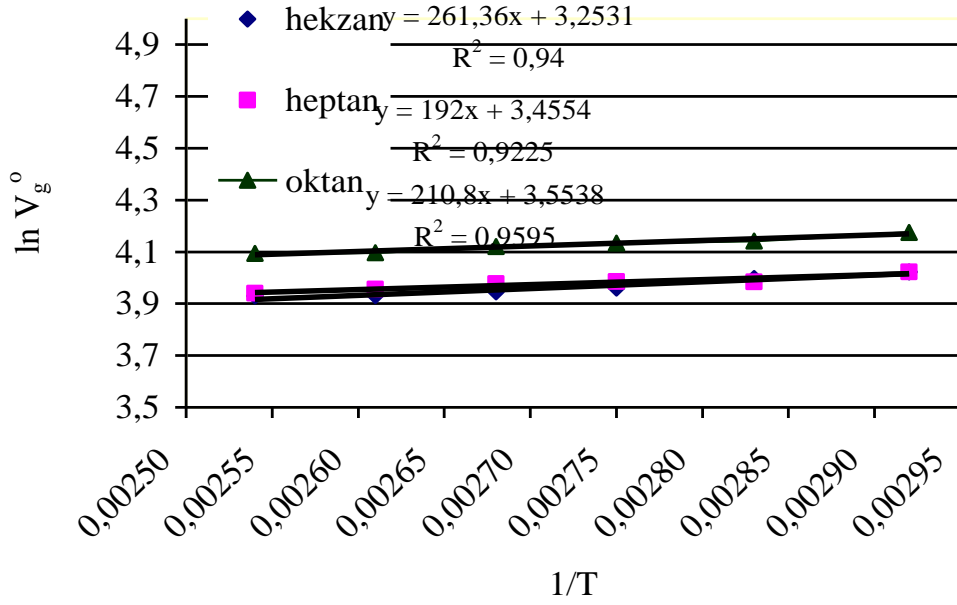
Çizelge 4.3. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda çizilen doğruların eğimleri ve problemlerin polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları.

Problemler	ΔH_a (cal/mol)
Etil alkol	4945
n-propil alkol	4145
n-bütül alkol	-4851
n-hekzan	4084
n-heptan	4281
n-oktan	6743

Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde 343-393 K aralığında (3) nolu denkleme göre $(1/T)$ ' ye karşı $\ln V_g^\circ$ değerlerinin grafiğe alınmasıyla molar ısı ΔH_1^S değerleri hesaplandı. Alkoller ve alkanlar için ayrı ayrı çizilen bu grafikler Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Alkoller için 343-393 K aralığında $1/T$; $\ln V_g^\circ$ grafiği



Şekil 4.6. Alkanlar için 343-393 K aralığında 1/T ;ln V_g⁰ grafiği

Grafiklerden hesaplanan ΔH_1^S Çizelge 4.4 ve (2) ve (4) nolu denklemlerden hesaplanan ΔG_1^S ve ΔS_1^S değerleri Çizelge 4.5'te görülmektedir.

Çizelge 4.4 Camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda hesaplanan ΔH_1^S (cal/mol) değerleri

Prob	Etil Alkol	n-Propil Alkol	n-Bütül Alkol	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan
ΔH_1^S	-1589,44	-1841,13	-3448,84	-519,32	-381,5	-418,86

Çizelge 4.5 Sorpsiyona ait ΔG_1^S (cal/mol) ve ΔS_1^S (cal/mol) değerleri

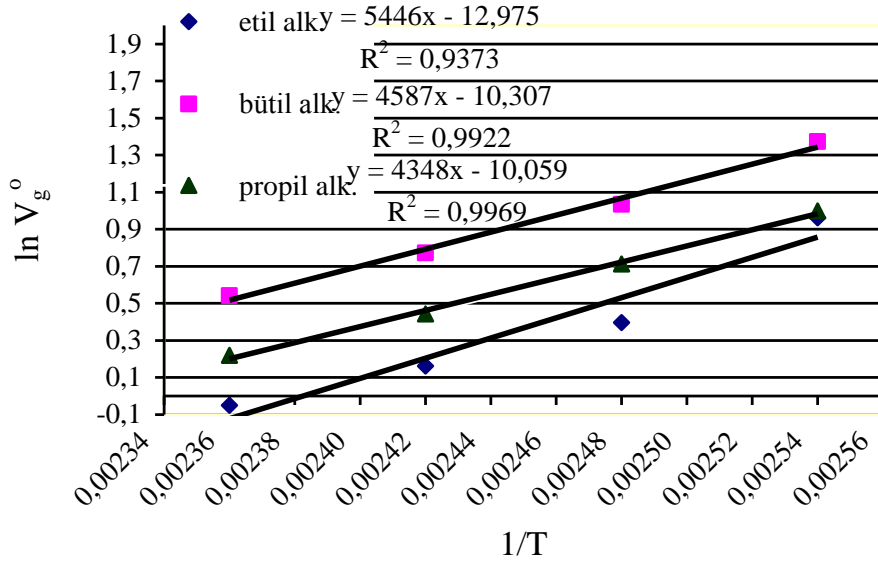
T(K)		353	363	373
ΔG_1^S	Etil alkol	1338.04	1444.10	1500.69
	n-Propil alkol	1049.21	1114.88	1247.67
	n-Bütil alkol	579.95	687.23	798.97
	n-Hekzan	1096.30	1153.32	1196.25
	n-Heptan	999.04	1026.75	1061.40
	n-Oktan	796.58	824.90	857.29
ΔS_1^S	Etil alkol	-8.29	-8.36	-8.28
	n-Propil alkol	-8.19	-8.14	-8.28
	n-Bütil alkol	-11.41	-11.39	-11.39
	n-Hekzan	-4.58	-4.61	-4.60
	n-Hetan	-3.91	-3.88	-3.87
	n-Oktan	-4.44	-4.43	-4.42

Sonsuz seyreltik halde 353-423 K arası alkoller ve alkanlar için (6) ve (8) denklemlerinden hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory Huggins etkileşim parametre değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

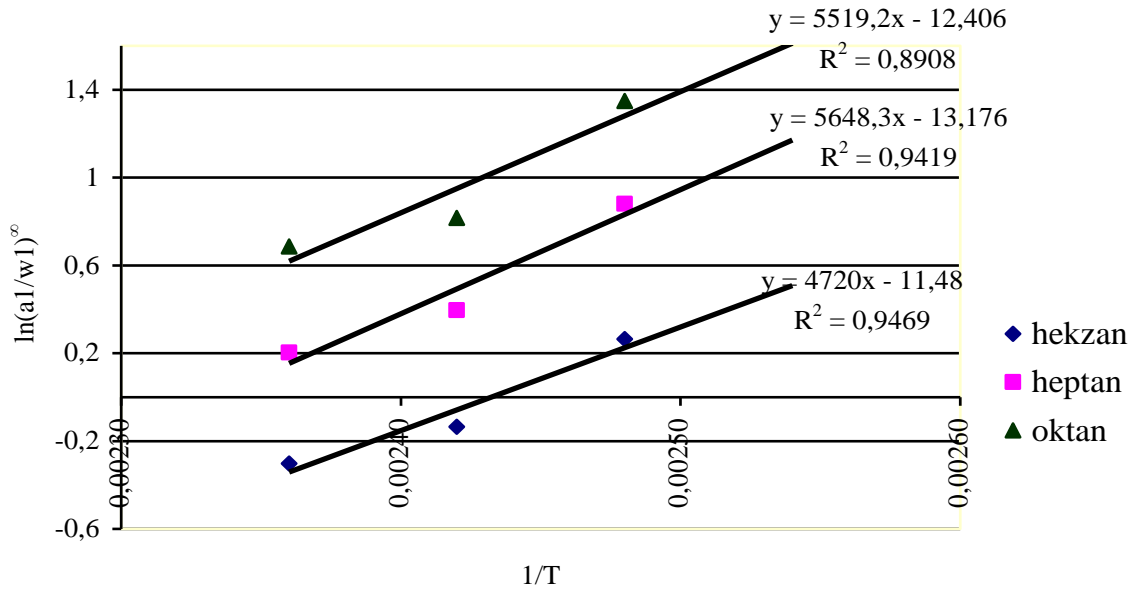
Çizelge 4.6. Polimer üzerinde 353-423 K sıcaklıkları arasında hesaplanan $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve X Değerleri

T (K)		353	363	373	383	393	403	413	423
$\ln(a_1/w_1)^\infty$	Etil alkol	1.8486	1.5628	1.2282	0.9254	0.6912	0.3974	0.1616	-0.0494
	n-Propil alkol	2.1908	1.8304	1.5858	1.2823	0.9990	0.7126	0.4423	0.2195
	n-Bütil alkol	2.3770	2.0513	1.7572	1.4984	1.3726	1.0347	0.7728	0.5425
	n-Hekzan	1.2275	0.9813	0.7316	0.4978	0.2641	0.0544	-0.1353	-0.3023
	n-Heptan	2.0039	1.6827	1.3911	1.1295	0.8805	0.6303	0.3958	0.2027
	n-Oktan	2.6101	2.2579	1.9341	1.6422	1.3481	1.0823	0.8161	0.6858
X	Etil alkol	0.4945	0.1973	-0.1478	-0.4601	-0.7025	-1.0031	-1.2440	-1.4582
	n-Propil alkol	0.8483	0.4766	0.2216	-0.0916	-0.3836	-0.6775	-0.9541	-1.1819
	n-Bütil alkol	1.0497	0.7130	0.4086	0.1403	0.0057	-0.3397	-0.6083	-0.8439
	n-Hekzan	-0.2649	-0.5147	-0.7673	-1.0030	-1.2381	-1.4485	-1.6383	-1.8049
	n-Heptan	0.5352	0.2083	-0.0882	-0.3540	-0.6063	-0.8560	-1.0954	-1.2895
	n-Oktan	1.1589	0.7992	0.4687	0.1709	-0.1285	-0.3986	-0.6685	-0.8016

393-423 K sıcaklıkları arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerleri yardımıyla alkoller ve alkanlar için ayrı ayrı çizilen $1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiğinden elde edilen doğruların eğimleri ile sonsuz seyreltikte karışımların kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ hesaplandı. Alkoller ve alkanlar için 393-423 K sıcaklıkları arasında çizilen $1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Alkoller için 393-423 K sıcaklıkları arasında $1/T-\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği



Şekil 4.8. Alkanlar için 393-423 K sıcaklıkları arasında çizilen $1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği

Sonsuz seyreltikteki karışımların, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 grafiklerinden alkoller ve alkanlar için elde edilen doğruların eğimlerinden bulunan kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞) Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Sonsuz seyreltikte alkoller ve alkanlar için hesaplanan kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞)

Problar	ΔH_1^∞ (cal/mol)
Etil alkol	8137,76
n-propil alkol	8693,67
n-bütül alkol	9114,17
n-hekzan	9378,64
n-heptan	11620,57
n-oktan	10966,65

Ayrıca sorpsiyona ait molar ısı ΔH_1^S ve sonsuz seyreltikteki kısmi molar ısı ΔH_1^∞ arasında,

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^S$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Şekil 4.8’de ΔH_1^∞ ve ΔH_1^S değerlerinden bulunan ΔH_v değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.8. ΔH_1^∞ ve ΔH_1^S değerlerinden hesaplanan ΔH_v değerleri

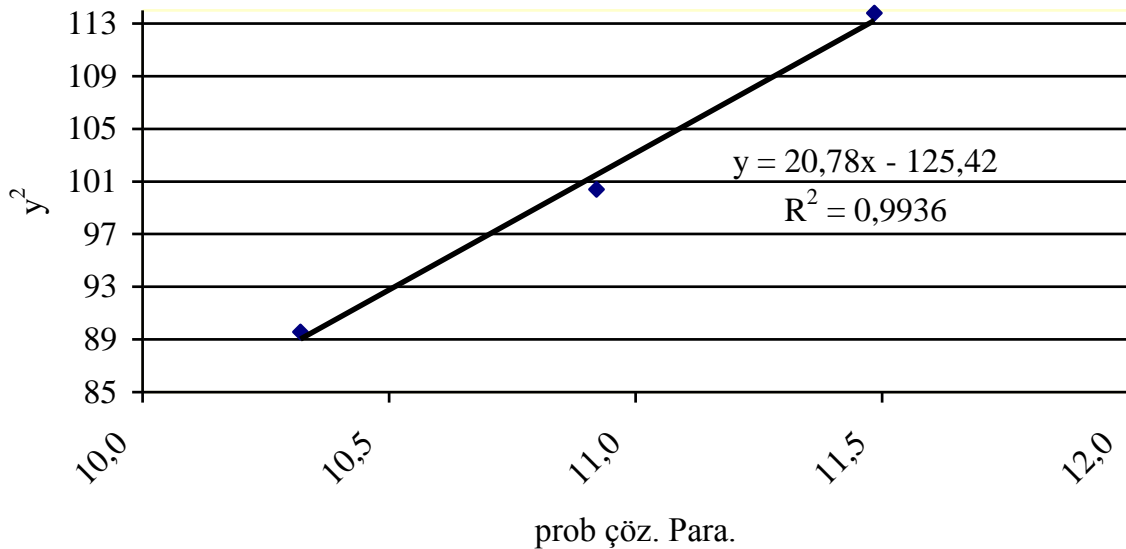
Problar	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^S (cal/mol)	ΔH_v cal/mol)
Etil alkol	8137,76	-1589,44	9727,2
n-propil alkol	8693,67	-1841,13	10480,8
n-bütül alkol	9114,17	-3448,84	12563,01
n-hekzan	9378,64	-519,32	9897,96
n-heptan	11620,57	-381,5	12002,07
n-oktan	10966,65	-418,86	11385,51

Çizelge 4.9’da 353-393 K sıcaklıkları arasında problar için hesaplanan çözünürlük parametreleri δ_1 ve $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri verilmiştir.

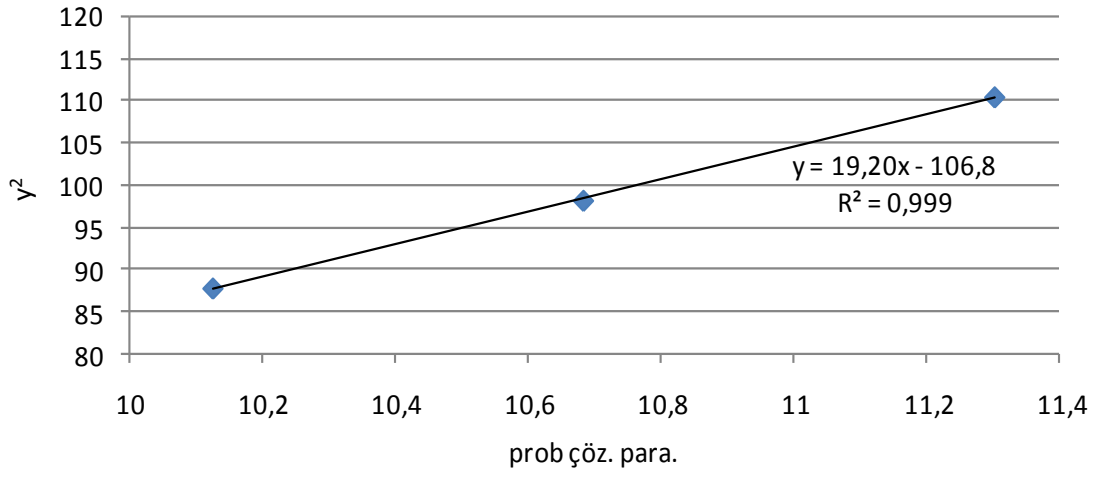
Çizelge 4.9. Problar için 353-393 K sıcaklıkları arasında hesaplanan çözünürlük parametreleri δ_1 ve $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri

T(K)		353	363	373	383	393
δ_1	Etil alkol	11.5856	11.3032	11.0103	10.7060	10.3893
	n-Ppropil alkol	10.9207	10.6832	10.4379	10.1840	9.9209
	n-Bütül alkol	10.3204	10.1239	9.9215	9.7129	9.4976
	n-Hekzan	6.4759	6.3086	6.1344	5.9526	5.7625
	n-Heptan	6.7607	6.6156	6.4654	6.3098	6.1484
	n-Oktan	6.9534	6.8228	6.6884	6.5498	6.4068
$(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$	Etil alkol	113.8058	110.3235	107.4036	104.1297	100.06
	n-Ppropil alkol	100.3929	98.1823	94.9875	92.3227	89.4829
	n-Bütül alkol	89.5792	87.6844	85.5952	83.2691	79.9630
	n-Hekzan	35.9133	34.9313	33.9691	32.9229	31.8664
	n-Heptan	36.8044	36.1922	35.4669	34.6179	33.7166
	n-Oktan	37.8296	37.3188	36.7216	36.0140	35.3332

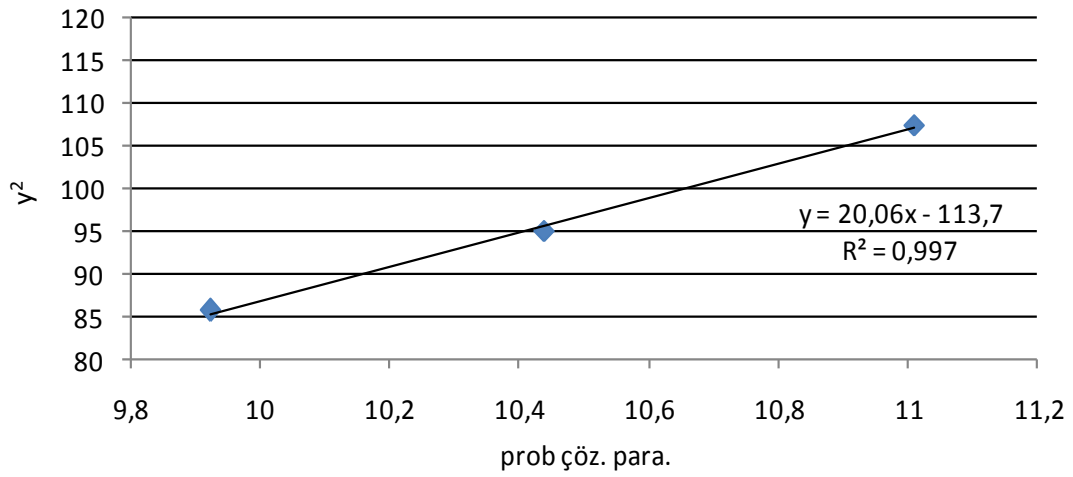
Çizelge 4.9’da verilen değerler yardımıyla δ_1 ’e karşılık $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri grafiğe alındı ve grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri δ_2 hesaplandı. Alkoller için farklı sıcaklıklarda çizilen grafikler Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, alkanlar için çizilen grafikler ise Şekil 4.13, 4.14, 4.15, 4.16’de gösterilmiştir.



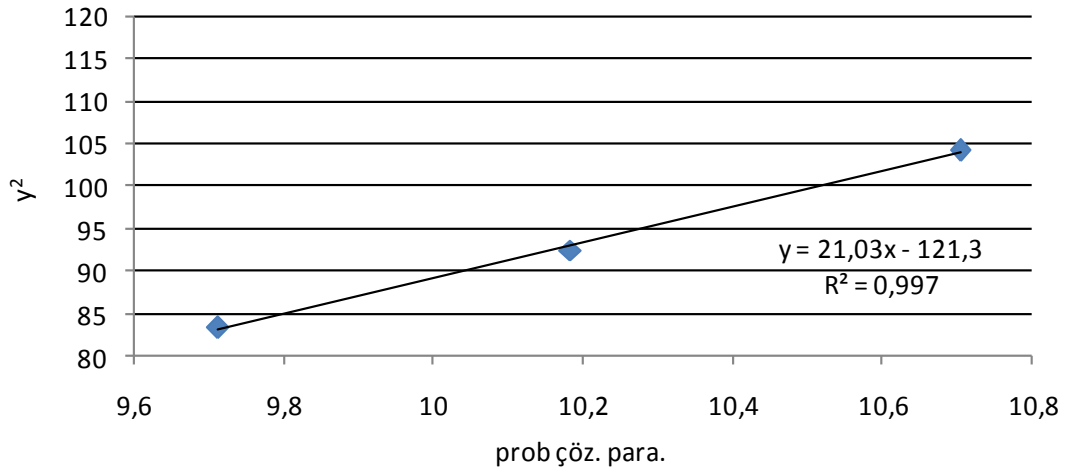
Şekil 4.9. Alkoller için 353 K’de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



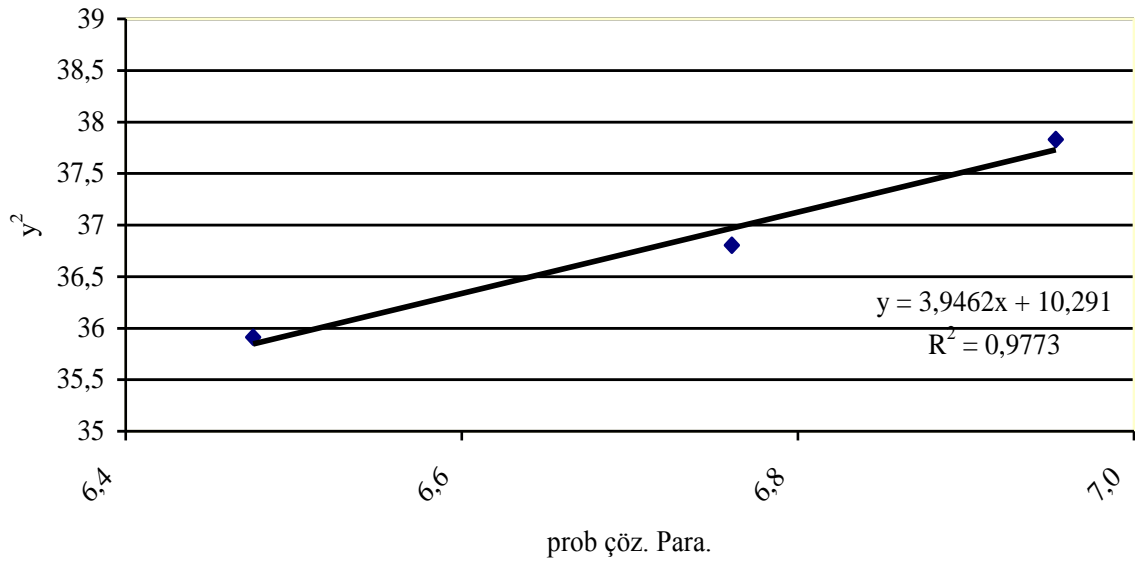
Şekil 4.10. Alkoller için 363 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



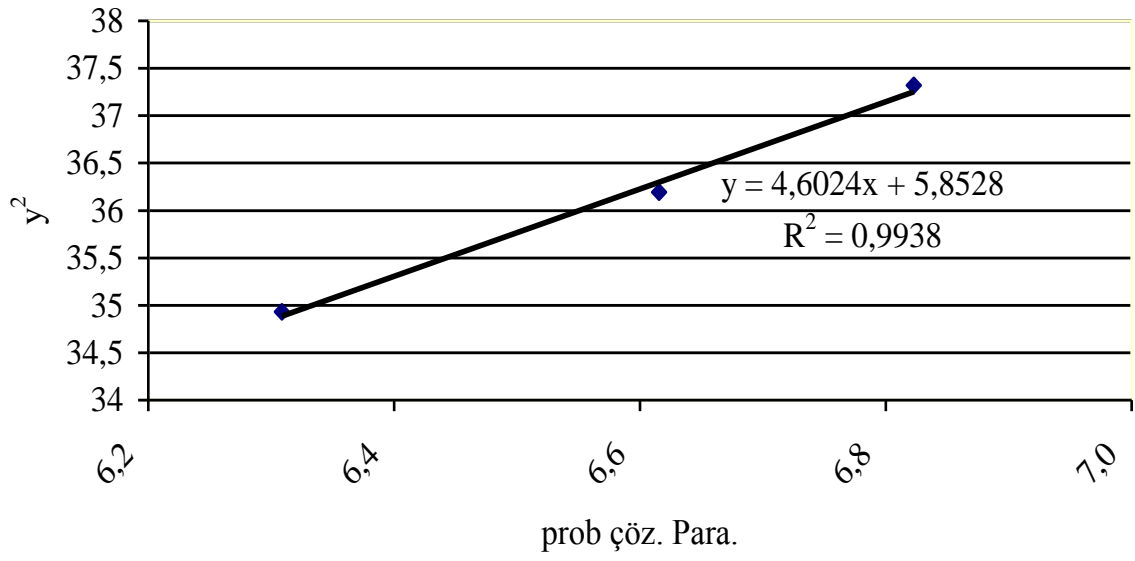
Şekil 4.11. Alkoller için 373 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



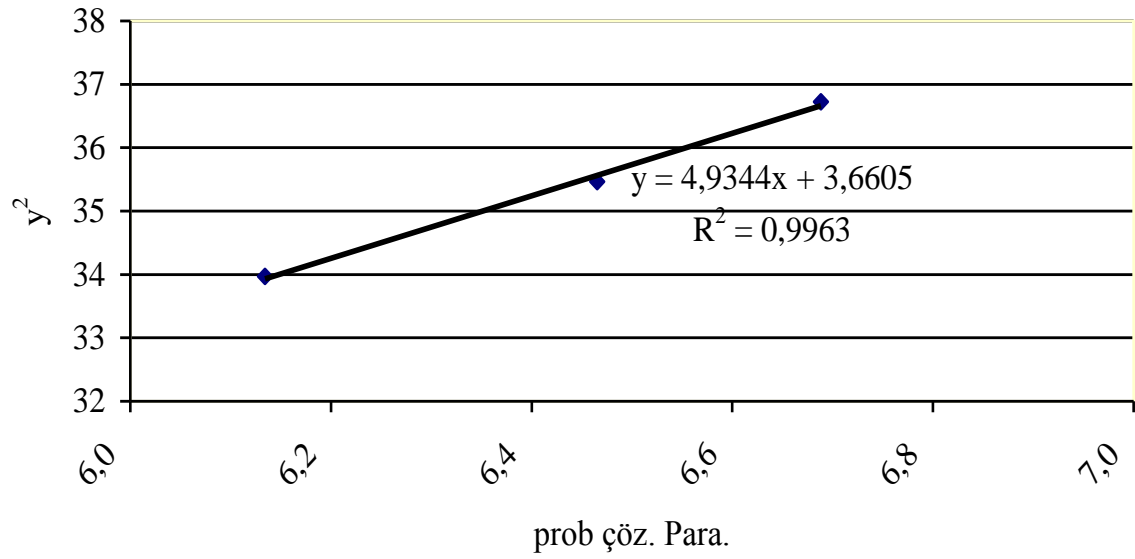
Şekil 4.12. Alkoller için 383 K’de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



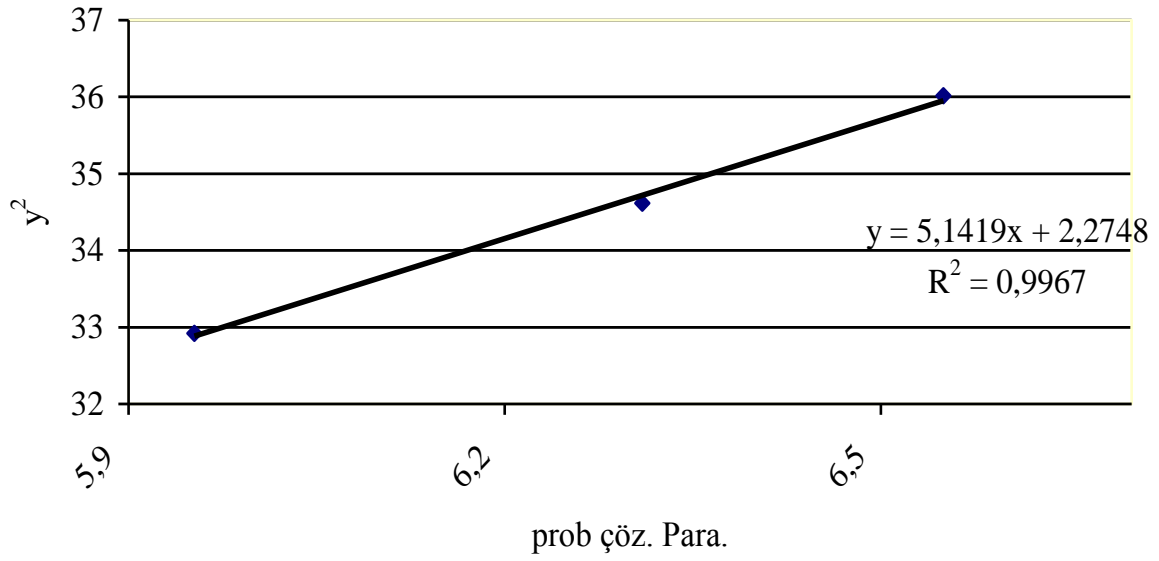
Şekil 4.13. Alkanlar için 353 K’de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



Şekil 4.14. Alkanlar için 363 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



Şekil 4.15. Alkanlar için 373 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



Şekil 4.16. Alkanlar için 383 K’de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği

Alkoller için çizilen Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12’den elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından faydalanarak polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri hesaplandı ve Çizelge 4.10’da gösterildi.

Çizelge 4.10. Alkoller için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri

T (K)	Kayma	Eğim	Kaymadan	Eğimden
353	-125,42	20,78	11,19	10,39
363	-106,81	19,203	10,33	9,60
373	-113,76	20,06	10,67	10,03
383	-121,33	21,035	11,01	10,52

Çizelge 4.11. Alkanlar için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri

T (K)	Kayma	Eğim	Kaymadan	Eğimden
353	10,291	3,9462	3,21	1,97
363	5,8528	4,6024	2,42	2,30
373	3,6605	4,9344	1,91	2,47
383	2,2748	5,1419	1,51	2,57

PPBFDMA için

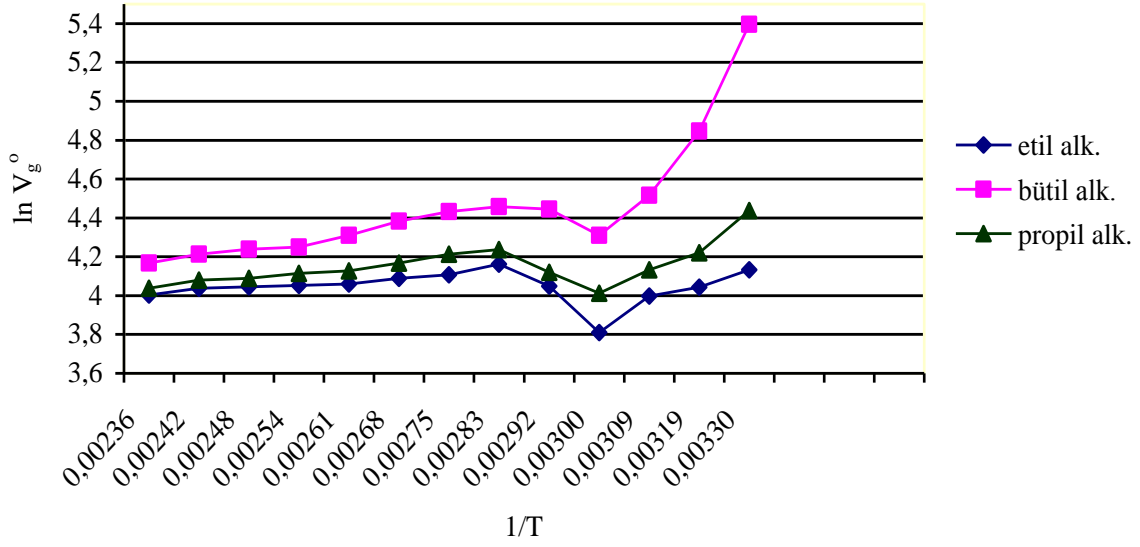
Çizelge 4.12. Polimer üzerinde etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan enjeksiyonunda gözlenen alıkonma süreleri, kolon giriş ve çıkış basınçları.

Sıcaklık (K)	etil alkol t_g (dk)	n-propil alkol t_g (dk)	n-bütül alkol t_g (dk)	n-hekzan t_g (dk)	n-heptan t_g (dk)	n-oktan t_g (dk)	P_i (mm-Hg)	P_o (mm-Hg)
303	0.365	0.495	1.290	0.350	0.407	0.615	794.4039	762.0627
313	0.335	0.400	0.748	0.315	0.358	0.503	801.7595	762.0627
323	0.322	0.368	0.540	0.292	0.338	0.435	809.1151	762.0627
333	0.268	0.328	0.442	0.295	0.300	0.375	816.4707	762.0627
343	0.342	0.367	0.508	0.318	0.323	0.383	823.8263	762.0627
353	0.358	0.415	0.518	0.368	0.355	0.398	831.1819	760.5625
363	0.368	0.409	0.510	0.363	0.350	0.390	845.893	760.5625
373	0.365	0.395	0.490	0.362	0.348	0.370	860.6042	760.5625
383	0.358	0.383	0.462	0.361	0.345	0.367	875.3154	760.5625
393	0.357	0.380	0.455	0.361	0.342	0.365	882.671	760.5625
403	0.357	0.372	0.432	0.360	0.344	0.365	890.0266	760.5625
413	0.355	0.370	0.423	0.363	0.345	0.365	897.3822	760.5625
423	0.348	0.360	0.410	0.351	0.332	0.352	919.449	760.5625

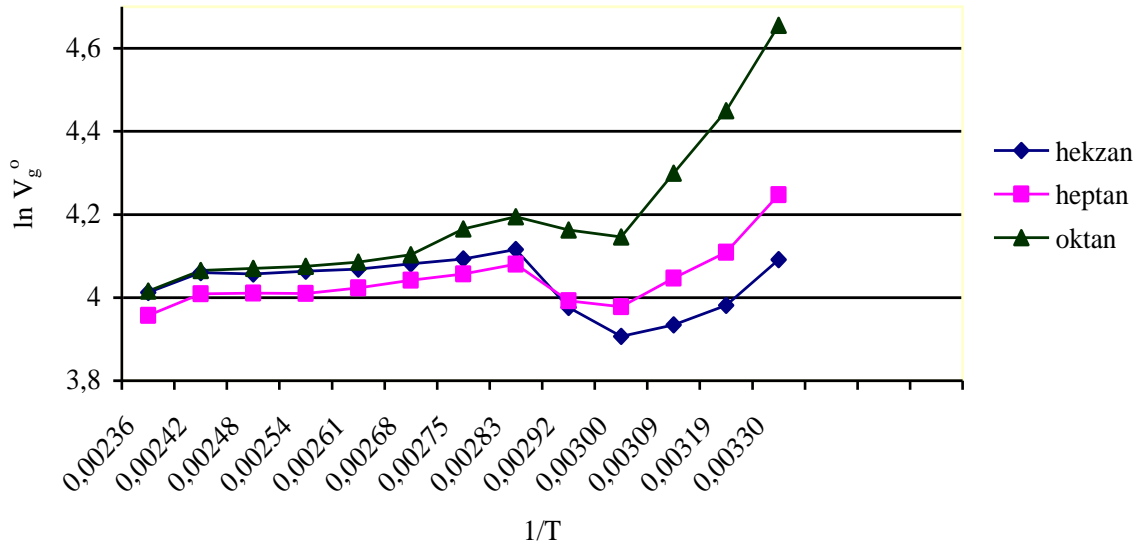
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda yapılan enjeksiyonlardaki etil alkol, n-propil alkol, n-bütül alkol, n-hekzan, n-heptan, n-oktan için alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri.

Sıcaklık (K)	etil alkol V_g^o (cm ³ /gr)	n-propil alkol V_g^o (cm ³ /gr)	n-bütül alkol V_g^o (cm ³ /gr)	n-hekzan V_g^o (cm ³ /gr)	n-heptan V_g^o (cm ³ /gr)	n-oktan V_g^o (cm ³ /gr)
303	62.394	84.617	220.485	59.830	69.924	105.1298
313	56.992	68.050	127.252	53.589	60.905	85.5725
323	54.518	62.307	91.428	51.132	57.227	73.6505
333	45.159	55.269	74.479	49.720	50.551	63.1892
343	57.354	61.547	85.248	53.330	54.168	64.2302
353	64.165	69.165	86.331	61.316	59.165	66.3314
363	60.752	67.521	84.195	59.927	57.781	64.384
373	59.690	64.596	80.132	59.199	56.910	60.5076
383	57.997	62.047	74.485	58.483	55.891	59.4547
393	57.559	61.272	70.148	58.209	55.145	58.8538
403	57.295	59.702	69.316	57.776	55.209	58.5788
413	56.708	59.105	67.571	57.986	55.111	58.3058
423	54.821	56.711	64.588	55.293	52.300	55.4509

Çizelge 4.13'de verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için alkoller ve alkanlar için ayrı ayrı ($1/T ; \ln V_g^o$) değerleri grafiğe alındı(Şekil 4.17, Şekil 4.18). Grafiklerden her iki prob gurubu için polimerin camsı geçiş sıcaklığı 333 K bulundu.

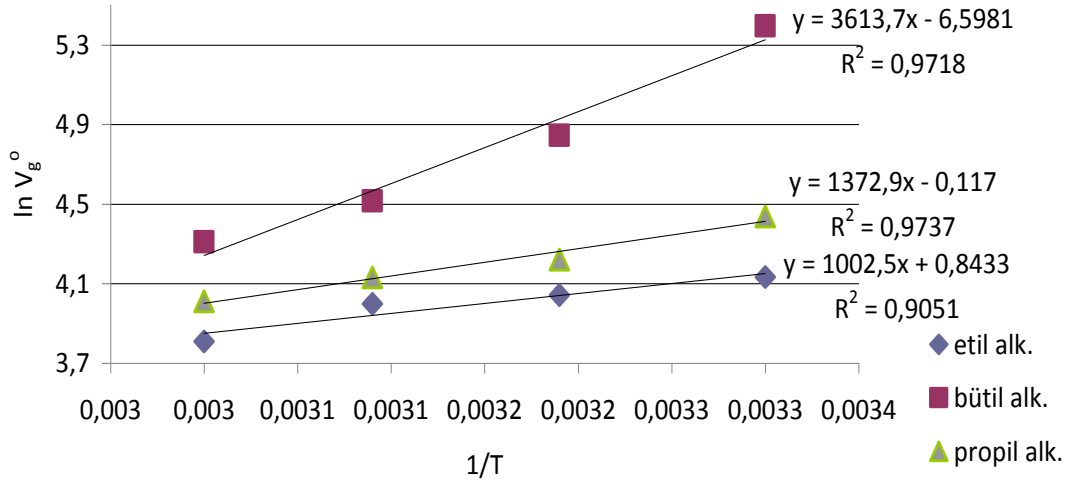


Şekil 4.17. Alkollerin prob olarak kullanıldığı 303-423 K arası ($1/T$; $\ln V_g^\circ$) grafiği

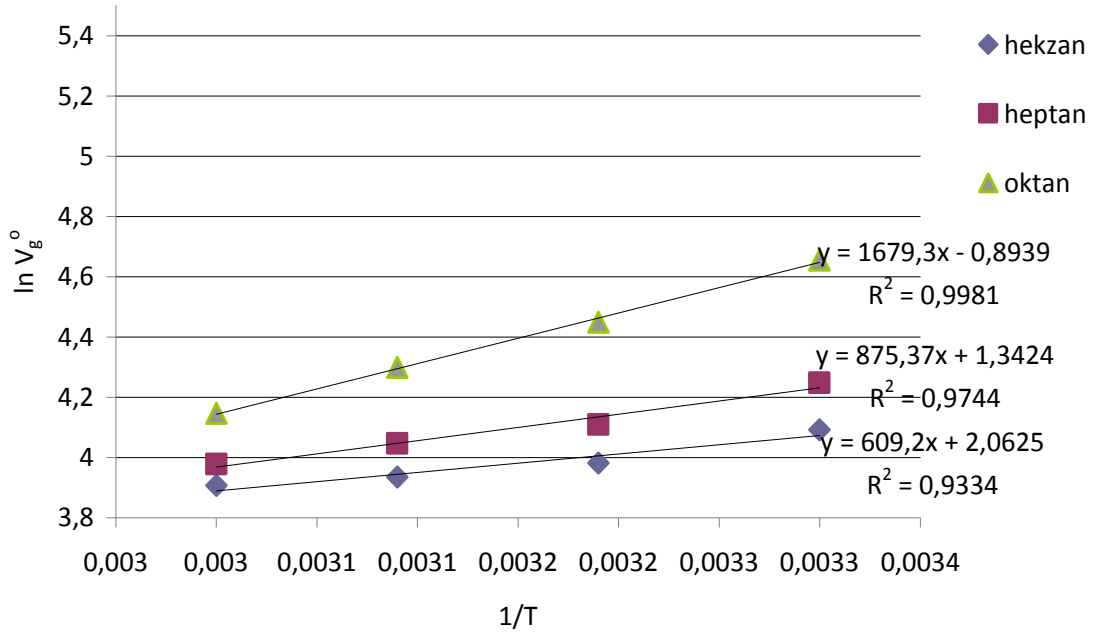


Şekil 4.18. Alkanların prob olarak kullanıldığı 303-423 K arası ($1/T$; $\ln V_g^\circ$) grafiği

Probların polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları, camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda probların spesifik alıkonma hacim değerlerinin ($\ln V_g^\circ$), $1/T$ ' ye karşı grafiğe alınmasıyla elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplandı. Alkoller ve alkanlar için çizilen ($1/T$; $\ln V_g^\circ$) grafikleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Probların polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları değerleri de Çizelge 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.19. Alkoller için 303-333 K aralığında 1/T ;ln Vg° grafiği

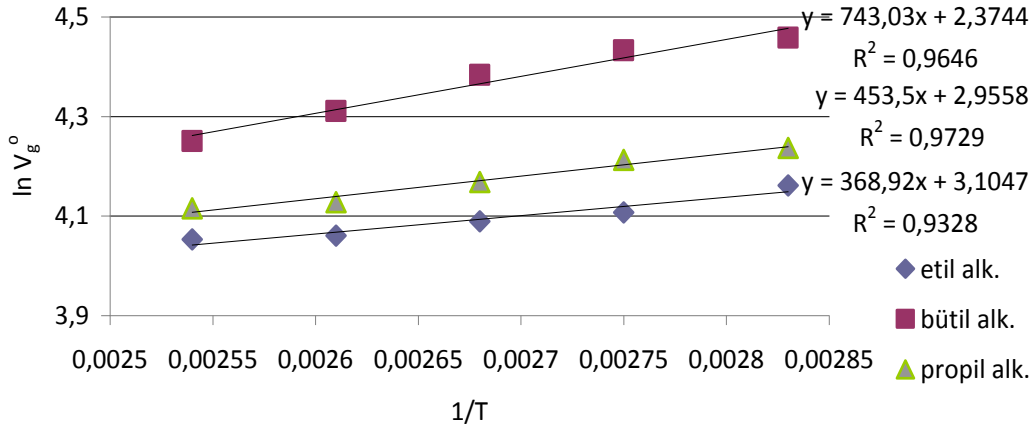


Şekil 4.20. Alkanlar için 303-333 K aralığında 1/T ;ln Vg° grafiği

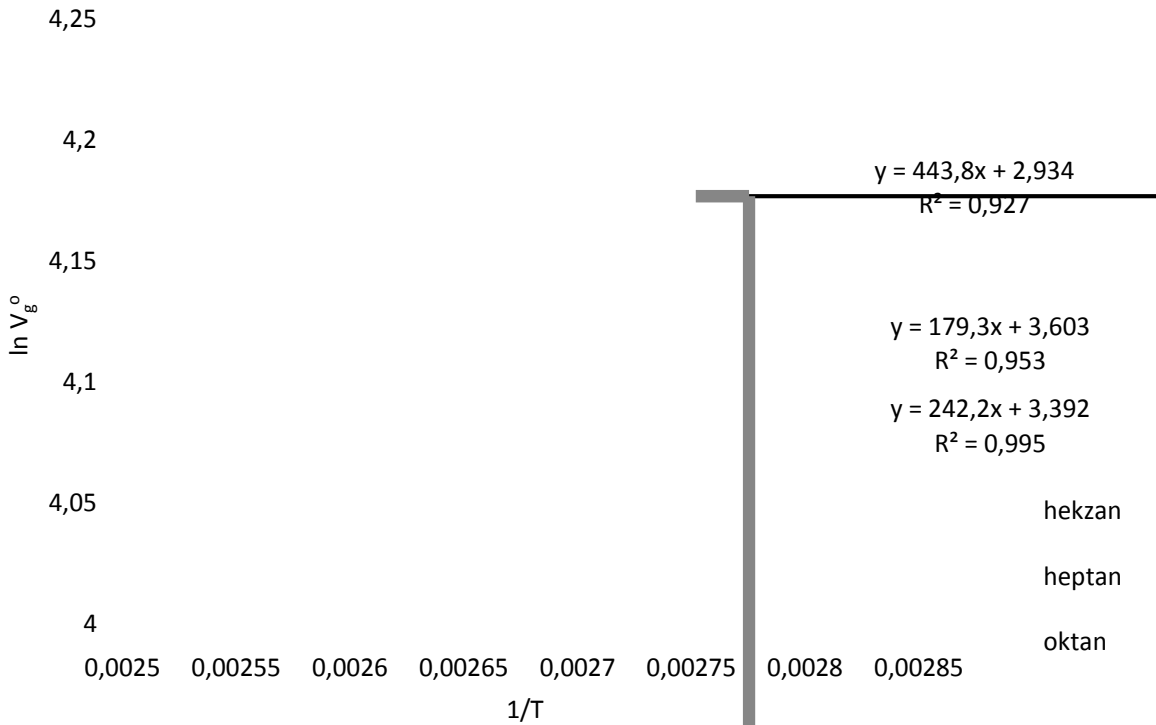
Çizelge 4.14. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda çizilen doğruların eğimleri ve problemlerin polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları.

Problar	ΔH_a (cal/mol)
Etül alkol	4672.50
n-propil alkol	3697.53
n-bütül alkol	-6236.51
n-hekzan	4108.26
n-heptan	3570.25
n-oktan	540.42

Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde 353-393 K aralığında (3) nolu denkleme göre $(1/T)$ ' ye karşı $\ln V_g^o$ değerlerinin grafiğe alınmasıyla molar ısı ΔH_1^S değerleri hesaplandı. Alkoller ve alkanlar için ayrı ayrı çizilen bu grafikler Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Alkoller için 353-393 K aralığında $1/T$; $\ln V_g^o$ grafiği



Şekil 4.22. Alkanlar için 353-393 K aralığında $1/T$; $\ln V_g^o$ grafiği

Grafiklerden hesaplanan ΔH_1^S değerleri Çizelge 4.15 ve (2) ve (4) nolu denklemlerden hesaplanan ΔG_1^S ve ΔS_1^S değerleri çizelge 4.16 verilmiştir.

Çizelge 4.15. Camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda hesaplanan ΔH_1^S (cal/mol) değerleri

Prob	Etil Alkol	n-Propil Alkol	n-Bütül Alkol	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan
ΔH_1^S	-733,0440	-901,1045	-1476,4006	-356,2890	-481,2911	-881,8306

Çizelge 4.16. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde hesaplanan ΔG_1^S (cal/mol) ve ΔS_1^S (cal/mol)değerleri

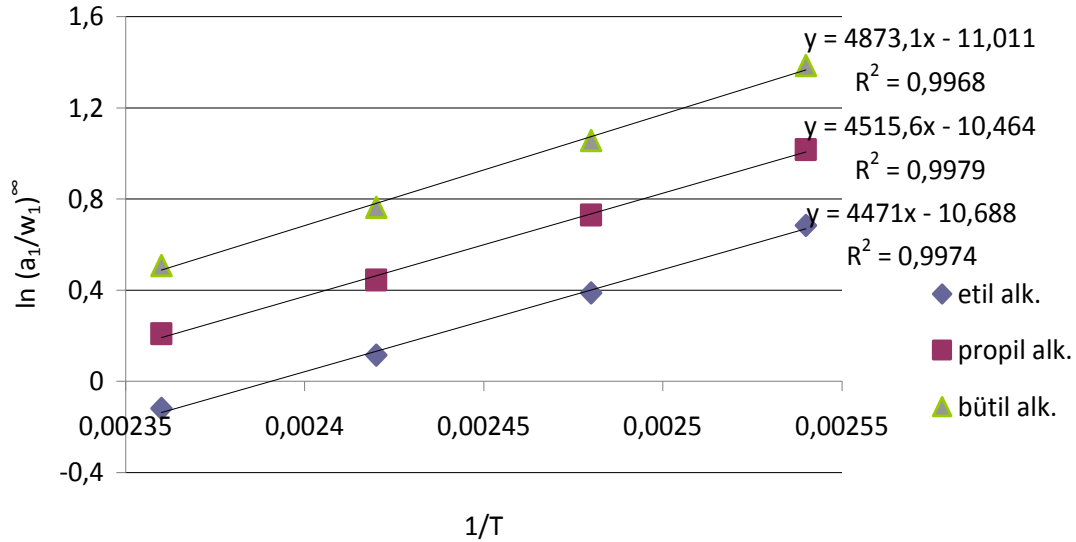
T(K)		363	373	383
ΔG_1^S	Etil alkol	1499.72	1554.11	1617.68
	n-Propil alkol	1231.81	1298.57	1364.02
	n-Bütül alkol	921.32	983.36	1065.33
	n-Hekzan	1057.85	1096.05	1134.70
	n-Heptan	975.40	1013.53	1054.45
	n-Oktan	802.85	870.99	907.70
	ΔS_1^S	Etil alkol	-6.15	-6.13
n-Propil alkol		-5.88	-5.90	-5.91
n-Bütül alkol		-6.61	-6.59	-6.64
n-Hekzan		-3.89	-3.89	-3.89
n-Hetan		-4.01	-4.01	-4.01
n-Oktan		-4.64	-4.70	-4.67

Sonsuz seyreltik halde 363-423_K arası alkoller ve alkanlar için (6) ve (8) denklemlerinden hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory Huggins etkileşim parametre değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

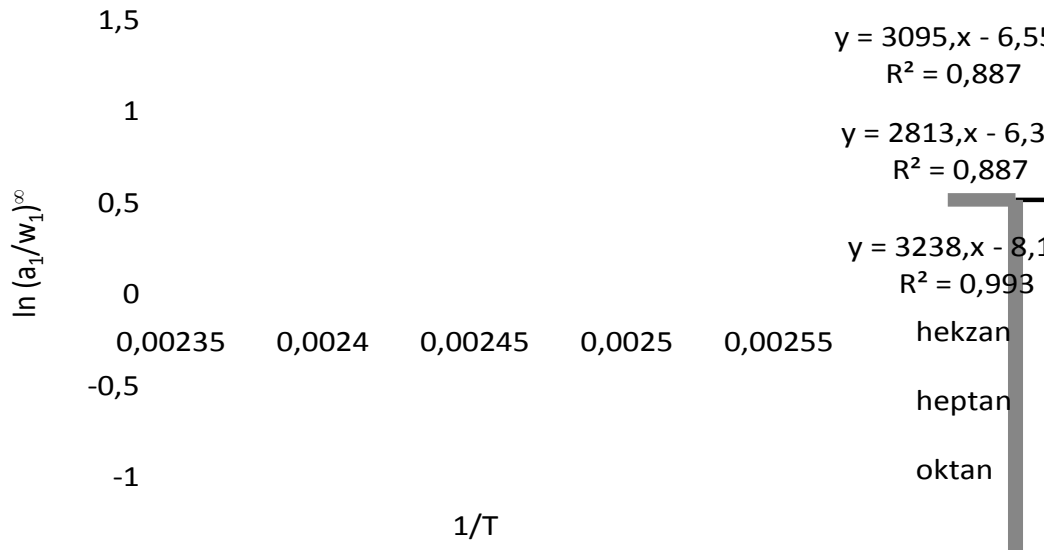
Çizelge 4.17. Polimer üzerinde 363-423 K sıcaklıkları arasında hesaplanan $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve X değerleri

T(K)		363	373	383	393	403	413	423
$\ln(a_1/w_1)^\infty$	Etil alkol	1.6399	1.3003	0.9927	0.6831	0.3879	0.1147	-0.1201
	n-Propil alkol	1.9925	1.6545	1.3377	1.0161	0.7286	0.4440	0.2078
	n-Bütül alkol	2.3758	2.0060	1.6888	1.3848	1.0561	0.7625	0.5079
	n-Hekzan	0.8489	0.5964	0.3596	0.1298	-0.0840	-0.2967	-0.4470
	n-Heptan	1.6115	1.3265	1.0629	0.8113	0.5604	0.3265	0.1560
	n-Oktan	2.2274	1.9526	1.6543	1.3678	1.0934	0.8349	0.6365
	X	Etil alkol	0.2744	-0.0758	-0.3928	-0.7107	-1.0125	-1.2990
n-Propil alkol	0.6388	0.2903	-0.0361	-0.3664	-0.6615	-0.9524	-1.1935	
n-Bütül alkol	1.0376	0.6574	0.3306	0.0178	-0.3185	-0.6186	-0.8785	
n-Hekzan	-0.6471	-0.9025	-1.1413	-1.3724	-1.5868	1.7997	-1.9496	
n-Heptan	0.1371	-0.1528	-0.4206	-0.6755	-0.9289	-1.1646	-1.3363	
n-Oktan	0.7687	0.4872	0.1830	-0.1087	-0.3876	-0.6497	-0.8509	

393-423 K sıcaklıkları arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerleri yardımıyla alkoller ve alkanlar için ayrı ayrı çizilen $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiğinden elde edilen doğruların eğimleri ile sonsuz seyreltikte karışımların kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ hesaplandı. Alkoller ve alkanlar için 393-423 K sıcaklıkları arasında çizilen $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği Şekil 4.23 ve 4.24'te gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Alkoller için 393-423 K sıcaklıkları arasında çizilen $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği



Şekil 4.24. Alkanlar için 393-423 K sıcaklıkları arasında $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafiği

Sonsuz seyreltikteki karışımların, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 grafiklerinden alkoller ve alkanlar için elde edilen doğruların eğimlerinden bulunan kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞) Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Sonsuz seyreltik hale ait alkoller ve alkanlar için hesaplanan kısmi molar ısılar (ΔH_1^∞)

Problar	ΔH_1^∞ (cal/mol)
Etil alkol	8883,877
n-propil alkol	8972,4972
n-bütül alkol	9682,8497
n-hekzan	6435,4956
n-heptan	5591,0206
n-oktan	6151,1559

Ayrıca sorpsiyona ait molar ısı ΔH_1^S ve sonsuz seyreltikteki kısmi molar ısı ΔH_1^∞ arasında,

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^S$$

Şeklinde bir bağıntı vardır. Çizelge 4.19’te ΔH_1^∞ ve ΔH_1^S değerlerinden bulunan ΔH_v değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.19. ΔH_1^∞ ve ΔH_1^S değerlerinden bulunan ΔH_v değerleri

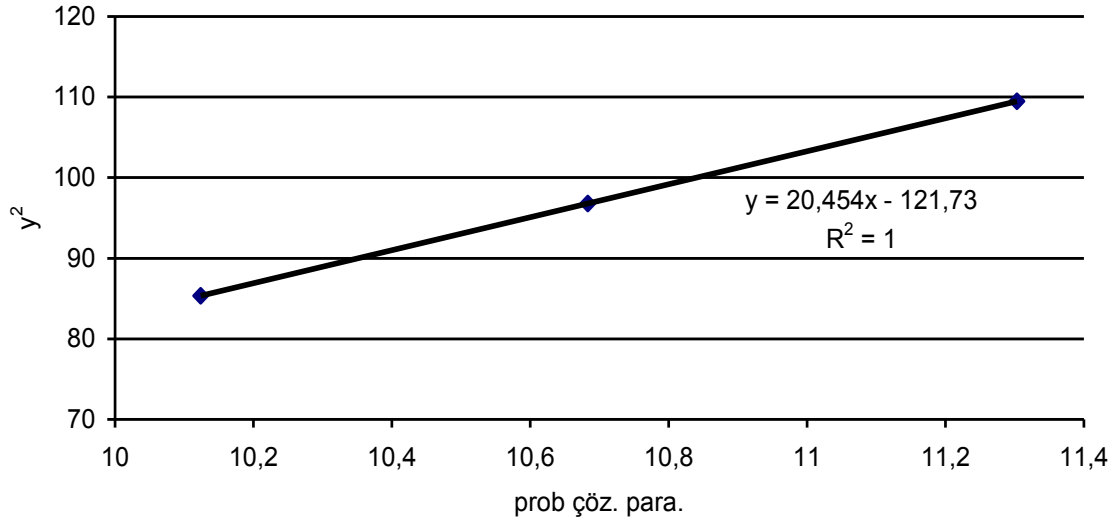
Problar	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^S (cal/mol)	ΔH_v (cal/mol)
Etil alkol	8883,877	-733,0440	9616,921
n-propil alkol	8972,4972	-901,1045	9873,6017
n-bütül alkol	9682,8497	-1476,4006	11159,2503
n-hekzan	6435,4956	-356,2890	6791,7846
n-heptan	5591,0206	-481,2911	6072,3117
n-oktan	6151,1559	-881,8306	7032,9865

Çizelge 4.20'da 363-403 K sıcaklıkları arasında hesaplanan çözünürlük parametreleri δ_1 ve $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri verilmiştir.

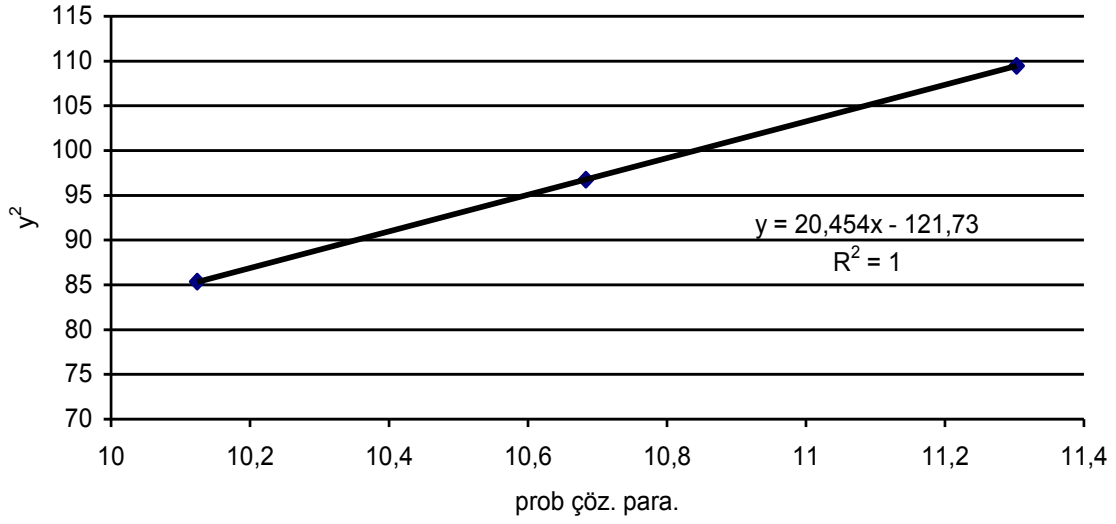
Çizelge 4.20. Problar için 363-403 K sıcaklıkları arasında hesaplanan çözünürlük parametreleri δ_1 ve $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri

T(K)		363	373	383	393	403
δ_1	Etil alkol	11.3032	11.0103	10.7060	10.3893	10.0589
	n-Ppropil alkol	10.6832	10.4379	10.1840	9.9209	9.6478
	n-Bütül alkol	10.1239	9.9215	9.7129	9.4976	9.2750
	n-Hekzan	6.3086	6.1344	5.9526	5.7625	5.5631
	n-Heptan	6.6156	6.4654	6.3098	6.1484	5.9807
	n-Oktan	6.8228	6.6884	6.5498	6.4068	6.2590
$(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$	Etil alkol	109.463	106.5924	103.3671	100.1527	96.7424
	n-Ppropil alkol	96.7695	94.3828	91.8303	89.3297	86.5193
	n-Bütül alkol	85.3415	83.7771	81.8627	79.8731	78.0799
	n-Hekzan	35.5878	34.6458	33.6199	32.5475	31.3756
	n-Heptan	36.5126	35.7610	34.9244	34.0378	33.1484
	n-Oktan	37.4437	36.6450	35.9634	35.2494	34.4963

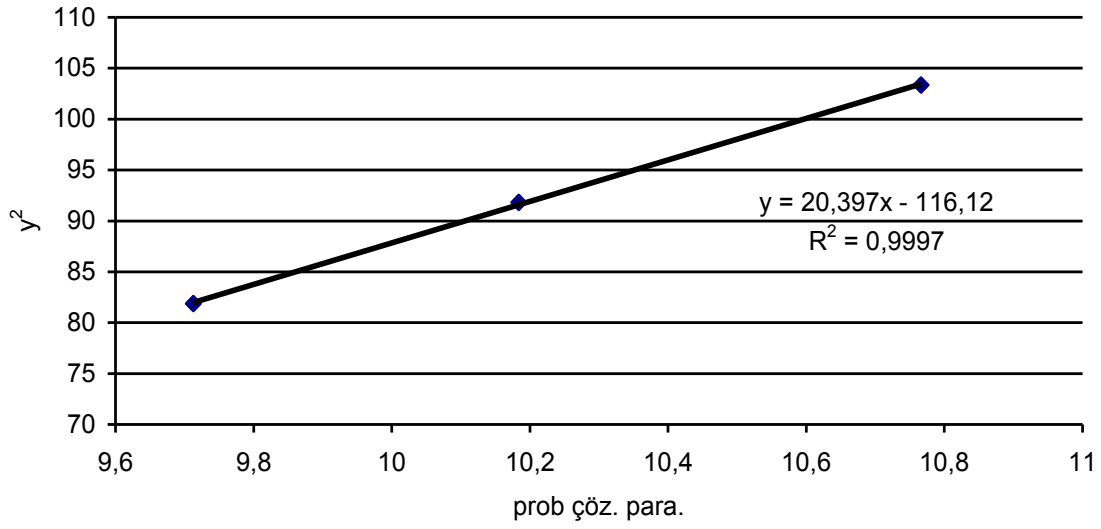
Çizelge 4.20'da verilen değerler yardımıyla δ_1 'e karşılık $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri grafiğe alındı ve grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri δ_2 hesaplandı. Alkoller için farklı sıcaklıklarda çizilen grafikler Şekil 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, alkanlar için çizilen grafikler Şekil 4.29, 4.30, 4.31, 4.32'de gösterilmiştir.



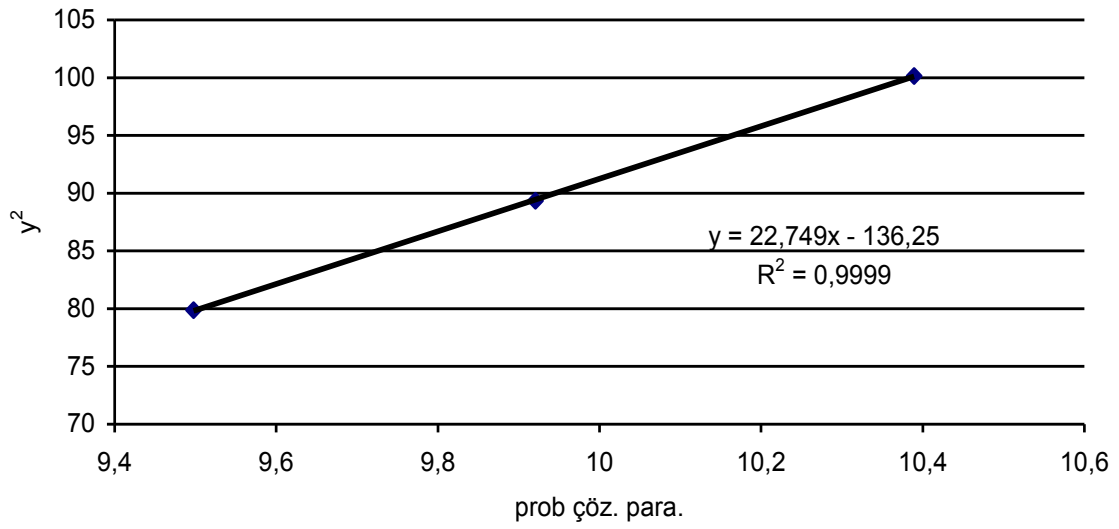
Şekil 4.25. Alkoller için 363 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



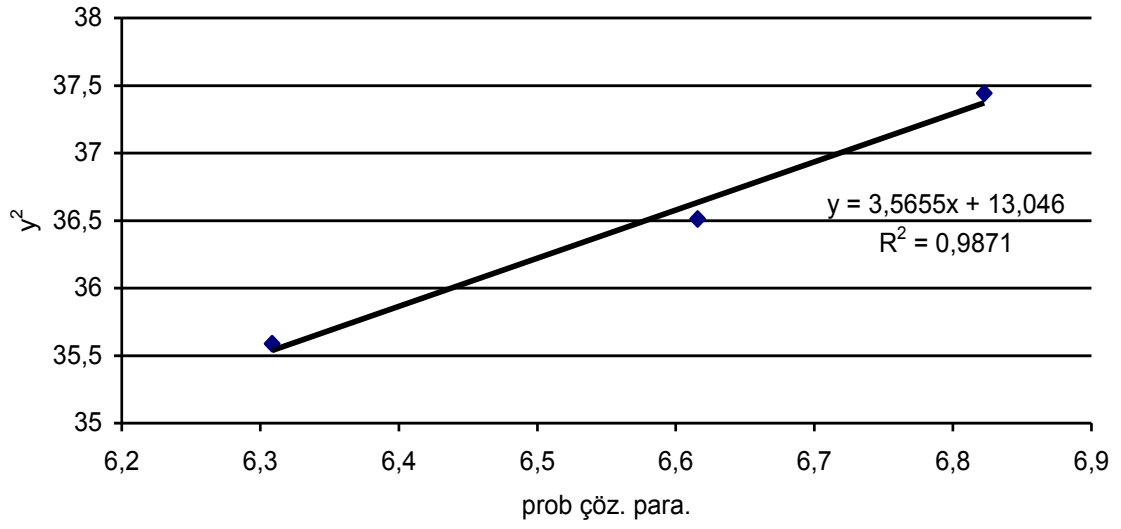
Şekil 4.26. Alkoller için 373 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



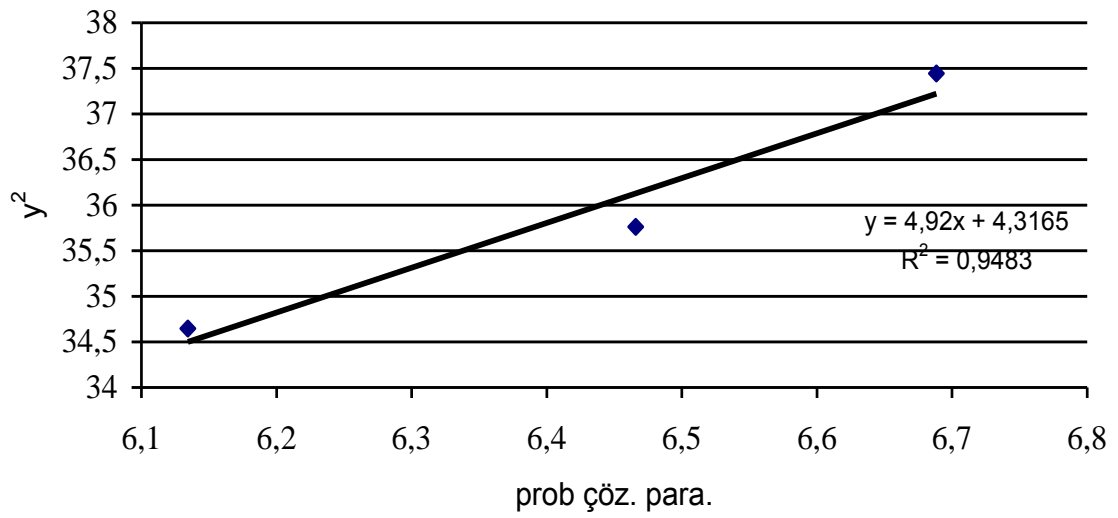
Şekil 4.27. Alkoller için 383 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



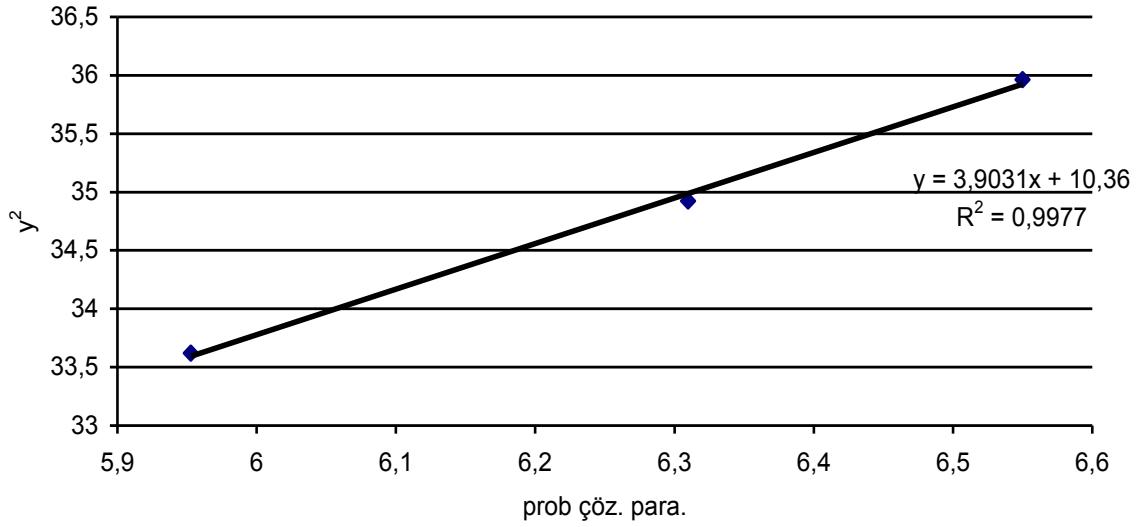
Şekil 4.28. Alkoller için 393 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



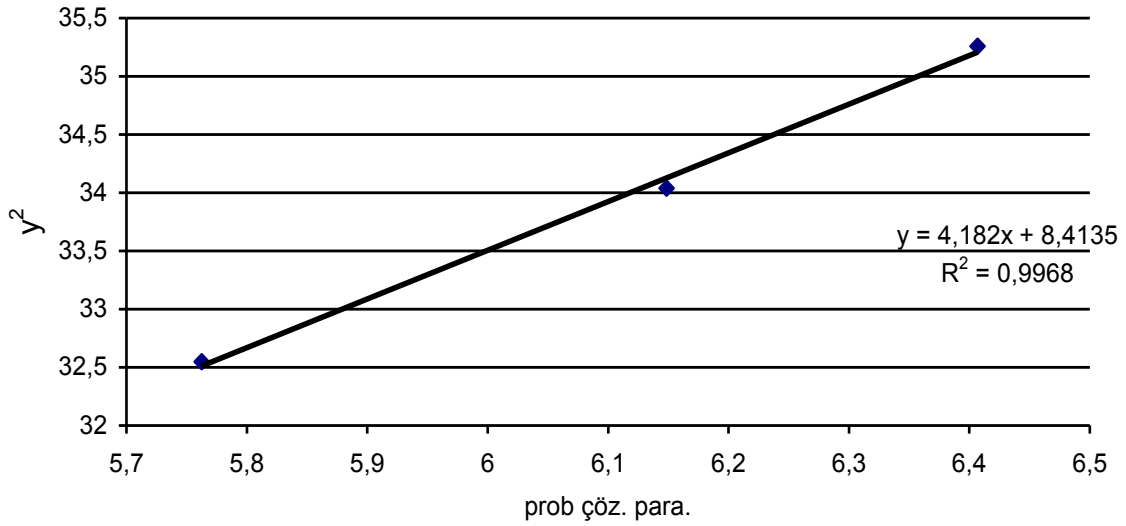
Şekil 4.29. Alkanlar için 363 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



Şekil 4.30. Alkanlar için 373 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



Şekil 4.31. Alkanlar için 383 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği



Şekil 4.32. Alkanlar için 393 K'de polimer kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği

Alkoller için çizilen Şekil 4.25, 4.26, 4.27, 4.28'den, alkanlar için ise Şekil 4.29, 4.30, 4.31, 4.32'den elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından faydalanarak polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri hesaplandı ve Çizelge 4.21'de alkoller için, Çizelge 4.22'de alkanlar için bulunan değerler gösterildi.

Çizelge 4.21. Alkoller için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri

T (K)	Kayma	Eğim	Kaymadan	Eğimden
363	-121,73	20,454	11,03	10,23
373	-121,73	20,454	11,03	10,23
383	-116,12	20,397	10,78	10,20
393	-136,25	22,749	11,67	11,37

Çizelge 4.22. Alkanlar için hesaplanan, polimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri

T (K)	Kayma	Eğim	Kaymadan	Eğimden
363	13,046	3,5655	3,61	1,78
373	4,3165	4,92	2,08	2,46
383	10,36	3,9031	3,22	1,95
393	8,4135	4,182	2,92	2,09

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gaz kromatografisi tekniği ile uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin özelliklerinin araştırılması oldukça sınırlıdır. Uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini tespit etmek Smidsord ve Guillet (1969) tarafından ortaya atılan İvers Gaz Kromatografisi tekniğiyle mümkün olmuştur. Yaptığımız çalışmada polimerin (Chromosorb W üzerine kaplanan polimerin) fiziksel ve termodinamik özelliklerini belirlemek için İvers Gaz kromatografisi tekniği kullanıldı. Prop olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan çözücüler (alkoller ve alkanlar) kullanıldı. Kromatografiden alınan sonuçlardan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları T_g , çözünürlük parametreleri δ_2 , propların polimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları ΔH_a , sorpsiyona ait entalpi ΔS_1^S , serbest enerji ΔG_1^S ve entropi ΔS_1^S değerleri ve sonsuz seyreltik durumlardaki ΔH_1^∞ , ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ ve Flory – Huggins etkileşim parametresi X gibi özellikleri belirlendi.

Propların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak alıkonma hacimleri (V_g°) farklı olduğu gözlemlendi. Sıcaklık arttıkça alıkonma hacmi değerlerinin azaldığı gözlemlendi. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda da aynı sonuçlar elde edilmiştir. (Özdemir ve ark. , 1992)

Alıkonma diyagramlarında doğruların linerlikten ayrıldığı nokta, camsı geçiş sıcaklığıdır. Propların alıkonma hacmi ile sıcaklık arasında çizilen $\ln V_g^\circ$; $1/T$ grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre PPKFDMA'nın camsı geçiş sıcaklığı 323 K ve PPBFDMA'nın camsı geçiş sıcaklığı ise 333 K olarak bulundu. PPKFDMA polimer zincirlerinin PPBFDMA polimerine göre daha polar olduğu ve bu nedenle aynı ortalama molekül ağırlığına sahip olması durumunda PPKFDMA'nın camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olması beklenir. Ancak PPBFDMA'nın ortalama molekül ağırlığı PPKFDMA'nın ortalama molekül ağırlığından oldukça büyük olması, PPBFDMA'nın camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olmasına neden olmuştur. Bu ise ortalama molekül ağırlığının camsı geçiş sıcaklığı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda polimerler üzerinde problemlerin adsorpsiyon ısıları aşağıda verilmiştir.

PPKFDMA için**PPBFDMA için**

Problar	ΔH_a (cal/mol)	Problar	ΔH_a (cal/mol)
Etil alkol	4945	Etil alkol	4672.50
n-propil alkol	4145	n-propil alkol	3697.53
n-bütül alkol	-4851	n-bütül alkol	-6236.51
n-hekzan	4084	n-hekzan	4108.26
n-heptan	4281	n-heptan	3570.25
n-oktan	6743	n-oktan	540.42

ΔH_a değerleri pozitif olarak bulunmuştur. Yapılan benzer çalışmalarda da ΔH_a değerleri pozitif bulunmuş ve problarla polimerin etkileşmediği belirtilmiştir (Karagöz ve ark., 2009). Yine benzer bir çalışmada da benzer sonuçlar gözlenmiştir (Karagöz ve Zorer, 2006). Sadece n-bütül alkolde ΔH_a değeri negatif çıkmıştır, bu durumda problarla polimerlerin camısı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda n-bütül alkolle etkileştiği söylenebilir. $1/T ; \ln V_g^\circ$ grafiklerinde (Şekil 4.1 ve Şekil 4.17) görüldüğü gibi n-bütül alkol grafiği ters Z şekline daha yakındır. Polimer prob etkileşimlerinde, $1/T ; \ln V_g^\circ$ grafiğinin ters Z şekline yakın olması polimerle probun etkileştiğini göstermektedir.

Polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔH_1^S , ΔG_1^S ve ΔS_1^S değerleri hesaplandı. ΔG_1^S değerleri pozitif, ΔH_1^S ve ΔS_1^S değerleri ise negatif olduğu görüldü. Bu durum polimer-non solvent sistemleri için olması gereken değerlerdir. Termodinamik kanunlarına göre kendiliğinden oluşan olaylarda $\Delta G_1^S < 0$ ve $\Delta S_1^S > 0$ kendiliğinden oluşmayan olaylarda ise $\Delta G_1^S > 0$ ve $\Delta S_1^S < 0$ olması gerekmektedir.

Probların sorpsiyona ait molar ısıları karşılaştırıldığında alkollerin molar ısılarının alkanlardan daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi ise alkollerdeki polar grupları (OH grupları) olduğu düşünülmektedir.

Sonsuz seyreklik hallerde polimer-prob sistemleri için ΔG_1^∞ , ΔH_1^∞ , $(a_1/w_1)^\infty$ ve X gibi parametreler ile polimerin çözünürlük parametreleri tayin edildi.

PPKFDMA için**PPBFDMA için**

Problar	ΔH_1^∞ (kkal/mol)	Problar-	ΔH_1^∞ (kkal/mol)
Etil alkol	8137,76	Etil alkol	8883,877
n-propil alkol	8693,67	n-propil alkol	8972,4972
n-bütül alkol	9114,17	n-bütül alkol	9682,8497
n-hekzan	9378,64	n-hekzan	6435,4956
n-heptan	11620,57	n-heptan	5591,0206
n-oktan	10966,65	n-oktan	6151,1559

Polimer-solvent sistemleri için ΔH_1^∞ değerlerinin negatif , polimer-non solvent sistemleri için ise pozitif olması gerektiği yapılan bir çalışmada bulunmuştur (Dipaola-Branyi ve ark., 1978). Bu çalışmada hesaplanan ΔH_1^∞ değerlerine göre kullanılan sistemin polimer-non solvent olduğu sonucuna varıldı.

Polimer-prob sisteminde problemlerin polimer için çözücü olup olmayacağı (Guillet , 1973) tarafından geliştirilen bağıntılar yardımıyla tespit edilebilir.

$(a_1/w_1)^\infty < 5$ ise iyi çözücüdür.

$5 < (a_1/w_1)^\infty < 10$ ise orta derecede çözücü

$(a_1/w_1)^\infty > 10$ ise kötü çözücü

Hesaplamalar sonucunda alkoller ve hidrokarbonlar oda sıcaklığında polimerler için kötü çözücülerdir. Sıcaklık arttıkça ağırlık kesri aktiflik katsayılarının azaldığı gözlenmiştir. Buradan, sıcaklık arttıkça her bir prob grubunun polimerler için çözücü olabileceği düşünülebilir. Alkoller arasında iyi çözücü olabilme sıralaması:

Etil alkol > n-propil alkol > n-bütül alkol

Alkanlar arasında iyi çözücü olabilme sıralaması:

n-hekzan > n-heptan > n-oktan şeklinde gösterilebilir.

Bu sıralamadan, düşük karbonlu alkol ve alkanların yüksek karbonlulara oranla çözme yeteneklerinin daha fazla olduğu anlaşılır. Bu sonuç aynı zamanda düşük karbonlu alkoller ve alkanların polimerlerin içine daha kolay difüzelebildiklerini gösterir.

Flory-Huggins parametreleri (X) ile problemlerin oda sıcaklığında polimerler için iyi ya da kötü çözücü olduğu anlaşılabilir. Problemin polimeri çözebilmesi için Flory-Huggins X değerlerinin 0.5 ' ten küçük olması gerekmektedir. (Klein ve Jeberien , 1980). Hesaplanan Flory-Huggins değerlerine dikkat edecek olursak (Çizerge 4.6 ve 4.17) oda sıcaklığına inildikçe Flory-Huggins X değerlerinin 0.5 ' ten büyük olacağı görülmektedir. Yani oda sıcaklıklarında, problemlerin polimerler için kötü çözücü olduğu anlaşılmaktadır. Ağırlık kesri aktiflik katsayısı değerlerine bakıldığında ise yüksek sıcaklıklarda, problemlerin polimerleri çözebileceği ifade edilebilir.

Flory-Huggins değerlerinden yararlanarak polimerlerin çözünürlük parametreleri hesaplandı. Probların özünürlük parametrelerine (δ_1) karşı ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$) değerleri grafiğe alındı. PPKFDMA için 353 – 383 K sıcaklıkları arasında, PPBFDMA için ise 363 – 393 K sıcaklıkları arasında çizilen grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından polimerlerin çözünürlük parametreleri tespit edildi. Polimer-prob sisteminde probun polimeri çözebilmesi için çözünürlük parametrelerinin farkı 2 ‘den küçük olması gerekir. (Pişkin, 1987). Yaptığımız çalışmada probların çözünürlük parametresi δ_1 ile polimerlerin çözünürlük parametresi δ_2 arasındaki fark incelendiğinde probların polimerler için iyi çözücü olmadığı anlaşıldı. Sıcaklık arttıkça probların çözünürlük parametreleri ile polimerlerin çözünürlük parametreleri arasındaki fark azalacağından yüksek sıcaklıklarda probların polimerleri çözebileceği söylenebilir.

KAYNAKÇA

- Alhanlı, F., 2004. Yan Zincirlerde Brom ve Klor 1.3 Dioksalan Grubu İçeren Akrilat Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi) Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Card W.T., Al-Sing, Z.Y., Munh, P., 1985 Estimation of Polymar Solubility arameters by Gas Chromotograph Macromolecular, 18, 10 30 -10 34
- Chen, C.T., Al-Saigh, Y.Z., 1990 Characterization of Poly (Ethyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography, Polymer, 31, 1170-1176.
- Coşkun, M., Özdemir, E., Benzer, R., Pulat, E., 1992. Stiren – etilakrilat Polimerlerinin Termodinamik Özelliklerinin İnvers Gaz Kromatografisi ile İncelenmesi. Doğa – Türk Kimya Dergisi, 16: 76-82.
- Dipaola-Baranyi, G., Brovn, J.M., Guillet, J.E., 1987, Partial Molar Heats of Mixing of Small Mokcules with Polymers by Gas Chromatography, Macromolecules, 11, 224-227
- Dipaola-Baranyi, G., Guillet, J.E., 1978. Estimation of Solubility Parameters by Gaz Chormatography. Macromolecules, 11: 187.
- Guillet, J.E., 1973. Advences, in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography John Wiley and Sons, New York.
- Hu, D.S., Daeltan, C., Stiel, L.I., 1987. Gas Chromatographic Measurements of Infinitive Dilution Diffüsun Coefficients of Volatile in Amorphous Poymers at Elavated Temperatures. Journ. Of Appl. Polym. Scit, 33: 551-576.
- Karagöz, H., Erge, H., İlter, Z., 2009. Physical and Thermodynamic Properties of Poly (2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-y1-Methyl-Methacrylate-Coethylmethaciylate) Polymer With Inverse Gas Chromatography. Asian Journal Of Chemistry, 21 (5): 4032-4038.
- Karagöz, H., Zorer, Ö.S., 2006. Analysis of Physical and Thermodynamic Properties of Poly (2 - Phenyl - 1,3 - Dioxolone - 4 - y1 - Methyl - Methacrylate – Co -

Styrene) Polymer With Inverse Gas Chromatography. Polymer – Plastics Technology and Engineering, 45: 785-789.

Kaya, İ., Özdemir, E., 1995. Thermodynamic Interactions and Characterization of Poly (ethyl-methacrylate) by Inverse Gas Chromatography Macromolecular Reports, A32: 377-383.

Klein, J., Jeberien, H., 1980. Chainlength Dependence of Thermodynamic Properties of (Poly (ethylene glycol)). Macromolecules Chem., 181: 1237-1249.

Özdemir, E., Açıkses, A., Coşkun, M., 1992. Determination of Polystyrene-Hydrocarbon Interaction Parameters and Solubility Parameter Using Inverse Gas Chromatography. Macromolecular Reports, A29: 63-70.

Pişkin, E., 1987. Polimer Çözeltileri ve Jel Hali, 4. Polimer Teknolojisine Giriş. İnkılap Kitapevi, 95, İstanbul 200s.

Robert C.R., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., 1977. The Properties of Gases and Liquids. 3rd. Ed. Mc. Graw – Hill Book Comp.

Sanetra, R., Kolarz, B.N., Wlochowicz, A., 1987. Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of Aliphatic Alcohols with Poly (styrene – co – divinyl benzene) Using Inverse Gas Chromatography. Polymer, 28: 1753 – 1757.

Sanetra, R., Kolarz, B.N., Wlochowicz, A., 1985. Determination of the Glass Inverse Gas Chromatography. Polymer, 26: 1181-1186.

Smidsord, O., Guillet, J.E., 1969. Study of Polymer Solute Interactions by Gas Chromatography. Macromolecules, 23: 272-276.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Ladik'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ladik'te tamamladı. 1995 yılında Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya öğretmenliği bölümünü kazandı. 1999 yılında mezun oldu. 1999 yılında Van'a öğretmen olarak atandı. Halen Van'da öğretmen olarak çalışmaktadır.