

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

POLİSTİRENİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ  
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ

M. Hamdi KARAGÖZ  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü

Yönetici : Doç.Dr. Eyüp ÖZDEMİR

VAN-1990

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

POLİSTİRENİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNVERS GAZ  
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ

M. Hamdi KARAGÖZ

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Tezi

JÜRİ ÜYELERİ

Başkan

Üye

Üye

TEZ KABUL TARİHİ

...../...../1990

## ÖNSÖZ

Polimerlerin kimyasal etkileşmeleri 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 metotta polimerlerin özelliği katı halde incelendiğinden uygulama alanına yönelik bilgiler elde edilmektedir. Metod bilinen çözücülerde çözünmeyen polimerlerde uygulanabilmektedir. Ayrıca normal gaz kromatografisi kullanıldığı için fazladan bir masraf gerektirmez. Metod oldukça basit olup, zaman ve emek israfı minimum düzeydedir.

Bugüne kadar invers gaz kromatografisi ile pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda farklı polimerlerin çözücü olan ve çözücü olmayan problemlerle ilişkilerinden , -polimerlerin- termodinamik özellikleri tayin edilmiştir.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
TABLoların Listesi .....	IV
Şekillerin Listesi .....	VI
ÖZ .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
SİMGELER .....	IX
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Gaz Kromatografisi .....	1
1.1.1. Genel Bilgiler .....	1
1.1.2. Kromatografide Geçen Terimler .....	3
1.1.3. Örneğin Kolona Verilmesi .....	4
2. GAZ KROMATOGRAFİSİNİN POLİMERLERE UYGULANMASI ..	7
2.1.A. Sorbsiyona Ait Parametreler .....	10
2.1.B. Sonsuz Seyrellik Duruma Ait Parametreler .....	10
3. İNVERS GAZ KROMATOGRAFİSİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.	13
4. MATERYAL VE METOD .....	23
4.1. Deneyde Kullanılan Aletler .....	23
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	23
4.3. Kolon Dolgu Maddesinin Hazırlanması .....	24
4.4. Kolonun Hazırlanışı .....	24
4.5. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı .....	24
4.6. Kolonun Stabil Hale Getirilmesi .....	25
4.7. Enjeksiyonların Yapılması .....	25



5. BULGULAR .....	26
6. TARTIŞMA .....	36
ÖZET .....	41
SUMMARY .....	43
TEŞEKKÜR .....	45
7. KAYNAKLAR .....	46

## TABLULARIN LİSTESİ

### Sayfa No

Tablo 3.1. P(PAA) için 200°C de elde edilen termodinamik veriler .....	13
Tablo 3.2. İzotermik polipropilenin çeşitli probalar için karışım entalpileri ( $\Delta H_1^\infty$ ) ve adsorpsiyon entalpi ( $\Delta H_a$ ) değerler...	15
Tablo 3.3. Alıkonma hacminin polimer miktarı ve probun cinsine göre değişimi .....	16
Tablo 3.4. 120°C de polivinil esetat-poli(n-butil metakrilat) farklı bileşimlerinde çeşitli probalar için $\alpha_{2,3}$ değerleri.....	17
Tablo 3.5. Polimetil metakrilat-klorlanmış polietilen için $\alpha_{2,3}$ değerleri .....	18
Tablo 3.6. Bazı problemlerin polimerler üzerinde sonsuz seyreltikteki molar ısıları .....	20
Tablo 3.7. -(Polistiren -n-hekzadekan) sistemi için aktiflik katsayıları .....	21
Tablo 3.8. 193 ve 100°C de polistiren ve polimetilmetakrilatın farklı parametrelerden hesaplanan öz değerleri .....	22
Tablo 5.1. Polistiren üzerinde etil alkol, n-propil alkol n-butil alkol enjeksiyonunda gözlenen alıkonma süreleri, kolon giriş basınçları ve akış hızları.....	26
Tablo 5.2. Farklı sıcaklıklarda yapılan enjeksiyonlardaki çeşitli probalar için alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri .....	27

Tablo 5.3. Probların polistiren üzerindeki adsorpsiyon ısıları.	29
Tablo 5.4. Polistiren üzerinde probların sorbsiyonuna ait $\Delta H_1^S$ , $\Delta G_1^S$ ve $\Delta S_1^S$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi..	30
Tablo 5.5. Polistiren üzerinde (403-473 K) sıcaklıkları arasında hesaplanan $\ln(q_1/w_1)^\infty$ ve X değerleri .....	30
Tablo 5.6. Sonsuz seyreltikteki karışımaların kısmi molar ısıları .....	31
Tablo 5.7. $\Delta H_1^\infty$ ve $\Delta H_1^S$ değerlerinden bulunan $\Delta H_V$ değerleri	32
Tablo 5.8. (383-420 K) sıcaklıkları arasında problar için hesaplanan çözünlülük parametreleri $x_1$ ve $[(d/RT)-(x/v_1)]$ değerleri .....	32
Tablo 5.9. Polistirenin farklı sıcaklıklardaki çözünlülük parametreleri.....	35

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Gaz kromatografisi sistemi .....	2
Şekil 2.1. Farklı sıcaklıklarda elde edilen $(1/T; \ln V_g^0)$ grafığı.....	9
Şekil 5.1. Etil alkolün prob olarak kullanıldığı PS kolon için 323-473 K arası $(1/T; \ln V_g^0)$ grafığı.....	28
Şekil 5.2. Propil alkolün prob olarak kullanıldığı PS, kolon için 323-473 K arası $(1/T; \ln V_g^0)$ grafığı .....	28
Şekil 5.3. n-Butil alkolün prob olarak kullanıldığı PS, kolon için 323-473 K arası $(1/T; \ln V_g^0)$ grafığı .....	29
Şekil 5.4. 423-473 K sıcaklıkları arasında problemin PS. kolon için $[1/T(\ln a_1/w_1^\infty)]$ grafığı .....	31
Şekil 5.5. 363 K de PS kolon için $\delta_1, [(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafığı	33
Şekil 5.6. 393 K de PS kolon için $\delta_1, [(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafığı	33
Şekil 5.7. 403 K de PS kolon için $\delta_1, [(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafığı	34
Şekil 5.8. 413 K de PS kolon için $\delta_1, [(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafığı	34
Şekil 5.9. 423 K de PS kolon için $\delta_1, [(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafığı	35

## ÖZ

Bu çalışmada (polistiren-n-alkol) sistemlerinin termodinamik özellikleri, invers gaz kromatografisi tekniği ile incelendi.

Bu amaçla, destek olarak kullanılan Chromosorb W üzerine kaplanan polistiren, bakır kolon içine doldurularak değişik sıcaklıklarda üzerine alkoller enjekte edildi ve spesifik alıkonma hacimleri tayin edildi.  $(1/T; \ln V_g^0)$  grafiğinden polistirenin camsı geçiş sıcaklığı 373 K bulundu. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda polistiren üzerinde alkollerin adsorpsiyon ısılarının etil alkol<n-propil alkol<n-butil alkol sırasına göre arttığı tesbit edildi.

$T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı) üzerinde sorbsiyon için problemlerin  $\Delta G_1^S$ ,  $\Delta S_1^S$  ve  $\Delta H_1^S$  değerleri tayin edildi.

Sonsuz seyreltik hal için problemlerin ağırlıkça aktiflik kesri  $(a_1/w_1)^\infty$ , flory-huggins parametresi  $X$ , kısmi molar serbest enerji  $\Delta G_1^\infty$  ve kısmi molar ısı  $\Delta H_1^\infty$  değerleri bulundu. Bu değerler (polimer-nonsolvent) sistemleri için bulunan değerlerle uygunluk gösterdi.

Flory-huggins  $X$  değerinden faydalanılarak polistirenin çözünürlük parametresi  $\delta_2$  bulundu. Çözünürlük parametresinin sıcaklıkla azaldığı görüldü.

## ABSTRACT

In this study, the thermodynamic parameters of (polystyrene-n-alcohol) systems were examined by using inverse gas chromatography technique.

For this purpose, the Chromosorb W coated polystyrene used as a support- was filled into a copper column. Alcohol with different temperatures has been injected into the column and their retention volume has been determined. The glass transition temperature from  $(1/T, \ln V_g^0)$  graphic was found as 373 K. At temperatures below the glass transition temperature, it was seen that the adsorption heats of alcohols were increased in the order of Ethyl alcohol < propyl alcohol < n-butyl alcohol.

Above the glass transition temperature ( $T_g$ ) the values of probes of sorption were determined as  $\Delta G_1^S$ ,  $\Delta S_1^S$  and  $\Delta H_1^S$ .

The values of probes at infinite dilution were computed that the weight fraction activity coefficients  $(a_1/w_1)^\infty$ , Flory-huggins parameters  $\chi$ , partial molar free energies  $\Delta G_1^\infty$  and partial molar heats  $\Delta H_1^\infty$ .

The solubility parameter of polystyrene found with aid of  $\chi$  values. It was seen that with the increasing temperature, the solubility parameter decreased.

## SİMGELER

- T : Enjeksiyonun yapıldığı fırın sıcaklığı ( $^{\circ}\text{K}$ )
- $t_p$  : Probun kolon içerisindeki alıkonma süresi (dak.)
- $t_g$  : Metan gazının kolon içerisindeki alıkonma süresi (dak.)
- $P_1$  : "U" manometresinin A kolonundeki civa sütununun yüksekliği (cm)
- $P_2$  : "U" manometresinin B kolonundeki civa sütununun yüksekliği (cm)
- $P_1$  : Kolon giriş basıncı (mm-Hg)
- $P_0$  : Kolon çıkış basıncı (mm-Hg)
- f : Taşıyıcı gazın  $273^{\circ}\text{C}$  deki akış hızı (ml/dk.)
- $t_r$  : Net alıkonma süresi
- W : Kolon içerisindeki dolgu maddesi üzerine kaplanmış polimer miktarı (gr)
- $V_g^0$  : Alıkonma hacmi
- $M_1$  : Probun molar kütlesi (gr/mol)
- $\Delta H_1^S$  : Sorpsiyonun molar entalpisi (cal./mol)
- $\Delta H_1^{\infty}$  : Sonsuz seyrellikteki kısmi molar ısı (cal./mol)
- $\Delta G_1^S$  : Sorpsiyonun kısmi molar serbest enerjisi (cal./mol)
- $\Delta G_1^{\infty}$  : Sonsuz seyrellikte karışımın kısmi molar serbest enerjisi (cal./mol)
- X : Flory-Huggins etkileşim parametresi
- $\delta_1$  : Probun çözünürlük parametresi (cal./cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>
- $\delta_2$  : Polimerin çözünürlük parametresi (cal./cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>
- $P_1^0$  : Probun buhar basıncı (mm-Hg)
- $B_{11}$  : İkinci viryal katsayısı

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Gaz Kromatografisi

#### 1.1.1. Genel Bilgiler

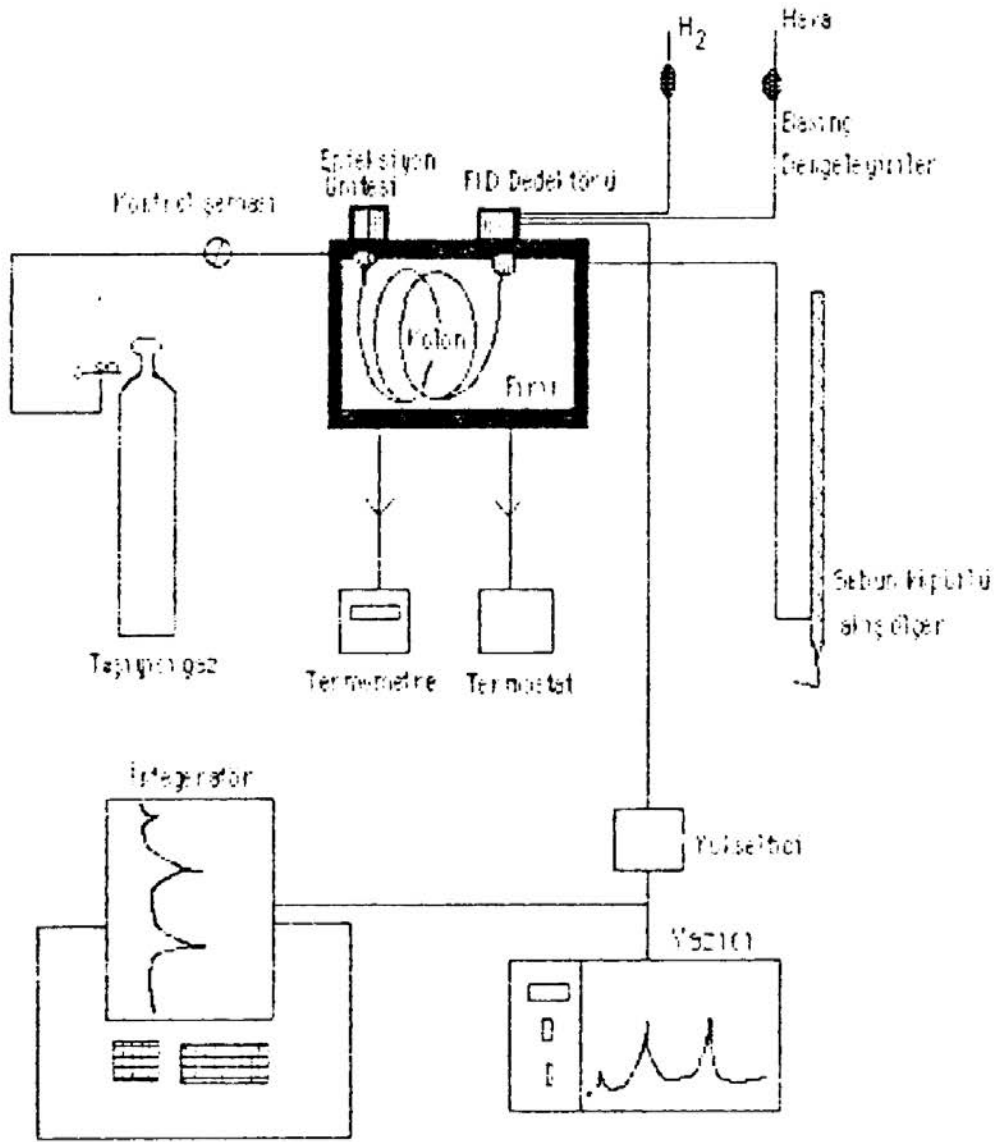
Kromatografi sözcüğü, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılardan yararlanılarak bir karışımı meydana getiren bileşiklerin birbirinden ayrılması için kullanılır. Bu işlem, yüzeyi geniş katı bir destek üzerine kaplanan hareketsiz bir faz ile bu faz üzerinde taşıyıcı gaz vasıtasıyla sürüklenen hareketli faz arasında ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılır. Hareketsiz fazla kaplanan katıya destek katısı, hareketli faza sabit faz, ve hareketli faza taşıyıcı faz adı verilir.

Gaz kromatografisinde taşıyıcı faz, gaz; sıvı kromatografisinde ise sıvıdır. Gaz ve sıvı kromatografisinde, cam veya metal kolon içerisine sabit faz ile kaplanmış destek katısı doldurulur ve taşıyıcı gaz vasıtasıyla ayrılması istenen bileşikler kolon içinden geçirilir. Bileşiği oluşturan komponentlerin, farklı ahkonme süreleri uygun bir dedektörle tesbit edilerek, ayırma işlemi gerçekleştirilir.

Bugün için 500°C'ye kadar dayanabilecek sabit fazlar geliştirilebildiğinden, gaz kromatografisinde ancak kaynama noktası bu sıcaklığa kadar olan bileşikler ayrılabilir.

Gaz kromatografisinin çalışma prensibi şekil 1 de gösterilmiştir.





Şekil 1.1. Gaz Kromatografisi Sistemi

Sistem belli başlı şu kısımlardan oluşur.

1. Taşıyıcı gaz bulunan silindir ( $N_2, He \dots$ )
2. Enjeksiyon kısmı (Numune girişi)
3. Kolon

4. Gaz akışını kontrol eden basınç ayarlayıcıları
5. Dedektör
6. Kaydedici
7. Enjektör, kolon ve dedektör için sıcaklık kontrolü

Besit olarak gaz kromatografisinin çalışma prensibi, kolon girişinde yerleştirilmiş durumda olan enjeksiyon kısmında, ayrılabilecek karışım bir enjektör ile kolonun ön kısmına verilir. Karışım bu bölgede hemen buharlaşır ve silindirden gönderilen taşıyıcı gaz vasıtasıyla kolona girer. Kolonda her bileşik taşıyıcı fazdan sabit faza ve sabit fazdan taşıyıcı faza farklı hızlara geçerek devamlı taşınırlar ve böylece birbirlerinden ayrılarak farklı zamanlarda kolonlar çıkarılır. Kolon sonuna tesbit edilen uygun bir dedektörle elikasyon süreleri, miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilir.

### 1.1.2. Kromatografide Geçen Terimler

#### Taşıyıcı Gaz

Regülatör yardımıyla basıncı düşürülen taşıyıcı gaz sabit akış hızında 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. Değişik akış hızında ısı iletken dedektörler kullanılmaz. Bu durumda diferansiyel akış hızı kontrol ediciler kullanılır.

Uygun bir taşıyıcı gazla aşağıdaki şartlar aranır.

- a) Enjekte edilen bileşik ve sabit fazla reaksiyona girmemeli
- b) Gaz difüzyonu en düşük düzeyde tutulabilmeli
- c) Saf olmalı

- d) Kolay bulunabilmeli ve ucuz olmalı  
e) Kullanılan dedektörlere uygun olmalıdır.

Azot, helyum ve hidrojen en çok kullanılan taşıyıcı gazlardır.

### 1.1.3. Örneğin Kolona Verilmesi

Ayrılacak bileşikler kolon girişine bir seferde verilir. Gazlar, gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları kullanılarak, sıvılar şırınga kullanılarak, katılar 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 kolona verilir. Septumun zamanla deforme olması gaz kaçaqlarına sebebiyet verdiği için belli bir miktar enjeksiyon sonunda yenisiyle değiştirilmesi sağlıklı sonuçlar için zaruridir. Kullanılan septumun enjektör kısmının sıcaklığına dayanacak cinsten olması gereklidir.

**Kolonlar:** Ayırma işleminin gerçekleştiği kolon bölgesi gaz kromatografisi sisteminin en önemli kısmıdır. Ayırmanın başarılı olması, uygun kolon seçimi ile gerçekleştirilir. Yapılan çalışmanın şartlarına göre kolonlar bakırdan, alüminyumdan, paslanmaz çelikten, camdan veya plastikten olabilir. En çok tercih edilen cam kolonun dezavantajı kırılma olması ve sisteme bağlama zorluğundan dolayı kullanımı sınırlıdır. En çok kullanılan kolonlar paslanmaz çelikten olanlardır.

**Sabit Faz:** Sabit faz seçimi için belirtilen herhangi bir yöntem yoktur. İstenen ayırma için en iyi sabit faz denenerek bulunur. İyi bir sabit faz aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- a) Ayrılacak bileşenler için iyi bir çözücü olmalıdır.
- b) Bileşenlerin hepsini çözemiyorsa 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 üzerine kaplanır. Destek katısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

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

Gaz kromatografisi destek katılarının büyük bölümü, sular da yaşayan diatome denen alglerin silis kabuklarından yapılır. Buna diatome toprağı da denir. Çok gözenekli ve yüzeyi geniş amorf silika yapısındadırlar. Ticari adları Chromosorb A, P, G, W ve T dir.

**Dedektörler:** Kolon içindeki bileşiklerin miktarını saptamak uygun bir dedektörle yapılır. İyi bir dedektörde aranan şartlar aşağıdaki gibidir.

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

Bütün bu şartları sağlayan ideal bir dedektör yoktur. Ancak iki tip

dedektörün bu şartlara yaklaşan verileri vardır. Bunlar ısı iletken dedektör (Thermal Conductivity, TCB) ve alev iyonlaşmalı dedektördür (Flame Ionization dedektör, FID).

**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, direncinin düşmesini gerektirir. Telin sıcaklığının düşmesi üzerinden geçen gazın ısı iletkenliği ile orantılıdır.

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

## 2. GAZ KROMATOGRAFİSİNİN POLİMERLERE UYGULANMASI

Klasik gaz kromatografisi uçucu bileşiklerin sabit faz üzerinden farklı hızda göç etmeleri esasına dayanarak birbirlerinden ayrılması için kullanılır. Polimerik maddelerin uçucu olmaması nedeniyle bu maddelerin özelliklerinin gaz kromatografisi ile incelenmesi sınırlıdır. 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen invers gaz kromatografisi tekniği ile polimerlerin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin tayini mümkün olmuştur. Bu teknik moleküler prob tekniği olarak da adlandırılır(1).

Invers gaz kromatografisinde enjekte edilen bileşikten ziyade sabit fazın özellikleri incelenir. Bu nedenle gaz kromatografisinde invers kelimesi kullanılır. Bu metotta sabit faz, özellikleri incelenecek polimerle kaplanmış olan destek katıdır. Uygulamada metodun avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

a) Polimerler hakkındaki bilgilerin pek çoğu seyreltik çözeltilerdeki fizikokimyasal araştırmalardan elde edilmiştir. Bununla birlikte bu maddeler sanayi ve diğer uygulama alanlarında çoğunlukla katı olarak kullanılmaktadırlar. Bu metotta polimerlerin özelliği katı halde incelendiğinde uygulama alanına yönelik bilgiler elde edilmektedir.

b) Metod, bilinen çözücülerde çözünmeyen polimerlere de uygulanabilmektedir.

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

d) Yöntemin uygulanması basit, zaman ve emek israfı minimum düzeydedir.

Bu metodla polimerlerin camısı geçiş sıcaklığı, adsorpsiyon ısısı, ağırlıkça aktiflik kesri, serbest enerji ve entropi değişimi gibi termodinamik özellikler, znrlk parametresi, Flory-Huggins etkileşim parametresi, diffüzyon katsayısı ve yüzey alanı gibi diğer özellikler de hesaplanabilmektedir (2).

Metodun esası, özellikleri incelenecek olan polimerlerin bir destek katısı ile kaplanıp kolona doldurulması ve zamanın bir fonksiyonu olarak kolona enjekte edilen probun (zc veya üzücü olmayan) alıkonma süresini ölçmektir.

Proba ait alıkonma sresinden alıkonma hacmini bulmak için net alıkonma sresinin ( $t_r$ ) tayin edilmesi gerekir.  $t_r$  net alıkonma süresi,  $t_p$  probun ve  $t_g$  metan veya havanın alıkonma süresini göstermek üzere,

$$t_r = t_p - t_g \quad (1)$$

denkleminde bulunur. Metan ve hava l hacmi bulmak için kullanılır. Belli bir sıcaklıkta bulunan net alıkonma sresinden spesifik alıkonma hacmi ( $V_g^0$ ) eşağıdaki denklem yardımıyla bulunur.

$$V_g^0 = (t_r \times 273.12 \times F) / (T \cdot W) \times 3/2 [((P_i/P_0)^2 - 1) / ((P_i/P_0)^3 - 1)] \quad (2)$$

Bu denklemde,

T : Kolon sıcaklığı (Kelvin cinsinden)

F : Taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak.)

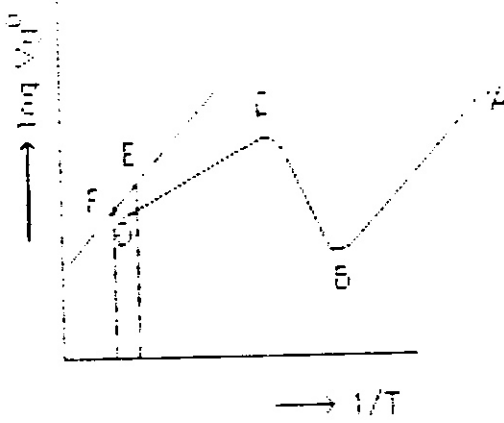
W : Polimerin ağırlığı (gr)

$P_i$  : Taşıyıcı gazın giriş basıncı (mm-Hg)

$P_0$  : Taşıyıcı gazın kolondan çıkış basıncı olup genellikle atmosfer basıncı olarak alınır (mm-Hg)

Taşıyıcı gaz olarak  $N_2$ , He gibi gazlar kullanılabilir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen  $V_g^0$  değerlerinin logaritması  $1/T$  değerlerine karşı grafiğe alındığında Z biçimi bir eğri elde edilir.



Şekil 2.1:  $1/T - \log V_g^0$  grafiği

Bu şekilde görülen eğrinin AB kısmı polimerin camı geçiş sıcaklığından önceki durumu gösterir. Bu bölgede prob, polimer kütlesi içine dâfûzlenememekte, probun alıkonma özelliği polimer yüzeyine olan adsorpsiyonundan ileri gelmektedir.

AB doğrusunun eğimi  $(\Delta H_v - \Delta H_a)/2,3xR$ 'ye eşit olup,  $\Delta H_v$  probun buharlaşma ısısı,  $\Delta H_a$  ise adsorpsiyon ısısıdır. BC kısmı denge halinde olmayan adsorpsiyonun, CD kısmı ise polimerle prob arasındaki denge adsorpsiyonunu göstermektedir.

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



### 2.1.A. Sorbsiyona Ait Parametreler

Sorbsiyonun kısmi molar serbest enerjisi  $\Delta G_1^S$  aşağıdaki denklemden hesaplanır

$$\Delta G_1^S = -R \times T (M_1 \times V_g^0 / 273 \times R) \quad (3)$$

Bu denklemden  $M_1$  probun molekül ağırlığı,  $R$  ideal gaz sabitidir.

$$\Delta H_1^S = -R [\ln V_g^0 / 6 \sqrt{1/T}] \quad (4)$$

$$\Delta S_1^S = (\Delta H_1^S - \Delta G_1^S) / T \quad (5)$$

denkleminden hesaplanır.

Probların buhar basınçları Antoine denkleminde hesaplanır.

$$\ln P_1^0 = A - (B/T + C) \quad (6)$$

Denklemden  $P_1^0$  probun buhar basıncı,  $T$  sıcaklık,  $A, B$  ve  $C$  ise proba ait sabit değerler olup referans kitaplardan bulunabilir (3).

### 2.1.B. Sonsuz Seyreltik Duruma Ait Parametreler

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

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln(273 \times 2 \times R / P_1^0 \times V_g^0 \times M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1) / R \times T \quad (7)$$

denkleminde bulunur (4).  $B_{11}$  proba ait ikinci viryal katsayısı olup aşağıdaki denklemden bulunur.

$$B_{11}/V_c = 0.430 - 0.686 \times T_c/T - 0.694 (T_c/T)^2 - 0.0375(n-1)(T_c/T)^{4.5} \quad (8)$$

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

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

$$\chi = \ln(273.2 \times R \times V_2 / P_1^0 \times V_0 \times V_1) - P_1^0 [(B_{11} - V_1) / R \times T] - 1 \quad (9)$$

denkleminde hesaplanır. Burada  $V_2$  polimerin hacim kesridir.

Seyreltik çözeltide karışımın kısmi molar ısı  $\Delta H_1^\infty$  ve kısmi molar serbest enerjisi  $\Delta G_1^\infty$  aşağıdaki denklemlerden bulunur.

$$\Delta H_1^\infty = R [\delta \ln(a_1/w_1)^\infty / \delta(1/T)] \quad (10)$$

$$\Delta G_1^\infty = R \times T \times \ln(a_1/w_1)^\infty \quad (11)$$

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

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s \quad (12)$$

şeklinde bir bağıntı vardır.

Kromatografik deneylerde polimer ile probun karışmasıyla hacim ve basınç değişimi olmadığı kabul edildiğinde,

$$\Delta H_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (13)$$

ve

$$\Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (14)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu denklemde  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  sırasıyla prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. (13) nolu denklem Hildebrand Scatchard teorisi olarak bilinir. Hildebrand Scatchard ve Flory-Huggins teorileri birleştirildiğinde,

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

veya

$$\delta_1^2/RxT-X/V_1 = 2x\delta_2x\delta_1/RxT-\delta_2^2/RxT \quad (16)$$

denklemleri elde edilir.

Polimerin çözünürlük parametresi  $\delta_2$ , (14) nolu denkleme göre  $\delta_1$  karşı ( $\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1$ ) değerlerinin grafiğe alınmasında veya (16) nolu denkleme göre  $\delta_1$  'e karşı ( $\delta_1^2/RxT-X/V_1$ )'in grafiğe alınmasıyla bulunabilir.

### 3. İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bunda önceki bölümde teorisi verilen invers gaz kromatografisi ile bugüne kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemle ilk çalışmalar 1968 yılında Q. Smidsrod ve J.E. Guillet tarafından yapılmış ve sonuçlar bir makalede yayınlanmıştır (1). Destek maddesi olarak kullanılan Chromosorb G üzerine poly (N-izopropilakrilamid) kaplanmış ve polimerin asetik asit, butil alkol,  $\alpha$ -kloronaftalin ve heksadekan ile etkileşimleri incelenmiştir. 100°C de sadece asetik asit ve butil alkolün polimer kütlesi tarafından adsorbe edildiği ve polimer ile çok zayıf etkileşen problemler (heksadekan, naftalin ve  $\alpha$ -kloronaftalin) kullanıldığında differansiyel Scanning kalorimetresi ile aynı değeri verecek şekilde polimerlerin camısı geçiş sıcaklığı bulunmuştur. Camısı geçiş sıcaklığı üzerinde bütün problemlerin polimer ile girişim yaptığı ve polimer ile hidrojen bağı oluşumu nedeniyle, çok kuvvetli etkileşen problemler durumunda camısı geçiş sıcaklığı altında bile karışımın kısmi molar serbest enerjisi ve entropisinin tayin edilebileceği belirtilmiştir. Deneyde poli (N-izopropilakrilamid)'in camısı geçiş sıcaklığı 130°C olarak bulunmuştur. 200°C de karışıma ait  $\Delta G_1^\infty$ ,  $\Delta H_1^\infty$ ,  $\Delta S_1^\infty$  değerleri için eşşğıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 3.1)

Tablo 3.1. P(IPAA) için 200°C de elde edilen termodinamik veriler

Prob	$\Delta G_1^\infty$ (cal./mol)	$\Delta H_1^\infty$ (cal./mol)	$\Delta S_1^\infty$ (cal./mol)
Asetik asit	-6740	-2400	9.2
Butil alkol	-5390	1100	13.7
Naftalin	-4360	3900	17.5
Kloronaftalin	-4010	3600	11.3
Heksadekan	-1760	2200	8.4

Bu değerler karşılaştırıldığında, karşımın serbest enerjisini kullanılan polimer ile probun çözünürlüğüne bağlı olduğu görülür. Mesalâ karşım için daha düşük serbest enerjiye sahip problemler (heksadeko,  $\alpha$ -kloronaftalin ve naftalin) polimer için çözücü olmayan problemlerdir. Butil alkol ve asetik asit ise polimer için çözücü problemler olup daha serbest enerjiye sahiptirler.

Karşım entalpi değerleri hem pozitif hem de negatif değerlere sahiptir. Poli (N-izopropilakrilamid) sadece hidrojen bağı yapabileceği çözücülerde özünür. Bu durum, polimerin amid grupları arasındaki hidrojen bağları yardımıyla bir arada tutulabileceğini göstermektedir.

Entalpi değerlerindeki değişim problemlerin amid gruplarıyla hidrojen bağı yapabilme eğilimi ile açıklanabilir. Asetik asit, kuvvetli hidrojen bağı yapabileceğinden karşımın entalpi değeri negatiftir. n-butil alkolün çok az miktardaki pozitif entalpisi bu şekilde açıklanabilir. Başka bir çalışmada ise, moleküler prob-invers gaz kromatografisi tekniği, polipropilenin üç izomeri (izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik) için uygulanmıştır (5). Deneyde 2,6,10 trimetil dodekan, siklododekan, dodekan, naftalin, 1-dodekan, heptan ve heksan prob olarak kullanıldığında, invers gaz kromatografisi ile polimerlerin farklı özelliklerinin tayin etmenin ancak moleküler problemlerin dikkatli olarak seçildiğinde mümkün olabileceği gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda camı geçiş sıcaklığını tayin etmek için polimeri çözen problemlerin seçilmesi uygunken, yüksek sıcaklıklardaki camı geçiş sıcaklığının tayin için polimeri çok az çözen veya onunla hiç etkileşmeyen bir probun seçilmesinin uygun olacağı bulunmuştur. Ayrıca, erime noktası,

kristallik oranı ve erime ısısının fazla olduğu durumlarda çözünmeyen polimerler için camsı geçiş sıcaklığının moleküler prob tekniği ile kolaylıkla tayin edilemeyeceği açıklanmaktadır. Elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H_g$ ) ve karışımın entalpi değerleri daha önce bulunan veya tahmin edilen değerle uyuşum halindedir.

Çalışmada çeşitli problemler için bulunan değerler Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2. İzotektik polipropilenin çeşitli problemler için karışım entalpileri ( $\Delta H_1^\infty$ ) ve adsorpsiyon entalpileri ( $\Delta H_g$ ) değerleri

Prob	$\Delta H_g$ (kcal./mol)	$\Delta H_1^\infty$ (kcal./mol)
Nonar	-0.3	1.3
Dodekan	-1.6	1.3
1-Dodekan	-0.4	2.1
Naftalin	1.6	2.8
1,2-Etandiol	2.6	6.3

Cheng ve Bonner sabit faz olarak polietilen oksidi olarak spesifik alıkonma hacmini prob ve sıcaklığa göre değişimini incelemişlerdir (6). Deney sonucunda sıcaklık arttıkça alıkonma hacminin azaldığı ve alıkonma hacminin probunun cinsine göre değiştiğini gözlenmiştir.

Poliizobutilen ve polimetilmetakrilat ile kaplanmış veya kaplanmamış kolonlar üzerinde polar olmayan n-hekzan, orta derecede polar olan etil

asetat ve oldukça polar olan etanolün enjekte edilen miktarlarını alıkonma hacmi üzerine etkisi incelenmiş ve alıkonma hacminin enjekte edilen prob miktarından bağımsız olmadığı gözlenmiştir (7).

Deneyde poliizobutilenin farklı miktarlarına karşı n-hekzan için alıkonma hacminde fazla bir değişiklik gözlenmemesine rağmen etil asetot ve etanolün alıkonma sürelerinde değişiklik gözlenmiştir (Tablo 3.3)

Tablo 3.3. Alıkonma hacminin polimer miktarı ve probun cinsine göre değişimi

Prob	%Poliizobutilen	Vg	
		0.01 ml	0.1ml
n-Hekzan	3	74.5	74.4
	7	72.4	72.5
	12	69.5	69.3
Etil Asetot	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

Invers gaz kromatografisi ile (polimer-prob) sisteminin bir çok termodinamik özelliği tayin edilebilir. Bunlar arasında Flory-Huggins etkileşim parametresi ve çözünürlük parametresi sayılabilir. Yöntem polimer

blendlerine de uygulanabilir. Ölçülen alıkonma hacminden prob-polimer ( $X_{1,2}$ ) prob-polimer-polimer ( $X_{1,2,3}$ ) ve polimer-polimer ( $X_{2,3}$ ) etkileşim parametreleri tayin edilebilir.

Böyle bir çalışmada yöntem, 100 ve 120°C de polivinil asetat-poli (n-butil-metakrilat); 70°C de polivinil asetat-polivinil izobütileter ve 70°C de poli (n-butilmetakrilat)-ataktik polivinilizobütileter ikili sistemlerinin polimer-polimer etkileşim parametreleri ( $X_{2,3}$ ) tayin etmek için kullanıldı (8). Bu çalışmada ( $X_{2,3}$ ) polimer-polimer etkileşim parametresinin, kullanılan probun tabiatına ve sabit fazın bileşimine bağlı olduğu bulundu. Polivinil asetat-poli(n-butilmetakrilat)'ın farklı bileşimleri için bulunan değerler Tablo 3.4 de gösterilmiştir.

Tablo 3.4 120°C de polivinil asetat-poli(n-butilmetakrilat)'ın farklı

bileşimlerinde çeşitli problar için ( $X_{2,3}$ ) değerleri

Prob	P(n-BMA)%					
	0	20	40	60	80	100
Hekzan	1.74	1.23	1.08	0.88	0.70	0.75
Heptan	1.85	1.33	1.10	0.90	0.74	0.74
Okten	1.98	1.37	1.13	0.94	0.75	0.75
İzookten	1.90	-	1.06	0.88	-	0.73
Kloroform	0.03	-0.12	-0.12	-0.13	-0.15	-0.05
Karbondioksit	0.67	0.47	0.37	0.28	0.19	0.26
Benzen	0.36	0.25	0.22	0.17	0.12	0.19
Toluen	0.50	0.33	0.28	0.22	0.14	0.19



Tablodan görüldüğü gibi ( $X_{2,3}$ ) değerleri blendin bileşimine ve probun cinsine göre değişmektedir. Kloroform, karbontetraklorür, benzen ve toluen prob olarak kullanıldığında en küçük ( $X_{2,3}$ ) değerleri elde edildiğinden blend, bu problemlerde daha iyi karışmaktadır. Yüksek ( $X_{2,3}$ ) değerlerinin elde edildiği alkanlarda PVAC ve PnBMA'nın karışmadığı anlaşılır.

Polivinil asetat-polivinilizobutileter blendi için kloroform, benzen ve toluende küçük ( $X_{2,3}$ ) değerleri elde edilirken diğer problemlerde bu değer yüksektir.

Zhikuan ve Walsh, bu yöntemi tek ve iki fazlı polimer karışımlarına uyguladıklarında klorlanmış polietilen ve polimetilmetakrilat blendi için negatif ( $X_{1,2}$ ) değerlerini buldular (9). Bu değerler probun cinsine göre (kloroform veya metiletiketone) değişiyordu. ( $X_{1,2}$ )'nin negatif olması bu iki polimerin kolayca karışabileceğini gösterir. Sıcaklığın artmasıyla ( $X_{2,3}$ ) değeri azalmaktadır (Tablo 3.5).

Tablo 3.5 Polimetilmetakrilat-klorlanmış polietilen için ( $X_{2,3}$ ) değerleri.

	% Klorlanmış polietilen		
	0.2547	0.5011	0.7451
Sıcaklık Prob	$X_{2,3}$	$X_{2,3}$	$X_{2,3}$
80°C kloroform	-1.25	-0.99	-1.58
M.E.K.	-0.64	0.88	-1.65
100°C kloroform	-0.50	-0.60	-1.00
M.E.K.	-0.24	-0.53	-0.74
120°C kloroform	0.81	-0.41	-0.37
M.E.K.	-0.31	-0.49	-0.41

Polimetildimetilsiklooksen-polikarbonat kopolimeri ve blendi üzerinde yapılan bir çalışmada sıcaklık arttıkça kopolimeri için ( $X_{2,3}$ ) değerinin azaldığı görülmüştür (10).

Sabit faz olarak polimerin kullanıldığı invers gaz kromatografisinde deneysel olarak ölçülen alıkonma hacminin büyüklüğü hem probun uçuculuğu hem de daha önemlisi prob-polimer etkileşmesiyle ilgilidir. Gaz kromatografisi ile alıkonma hacmi kolaylıkla ölçülebildiği için sonsuz seyreltikte karışımın molar ısı ve ağırlıkça aktiflik kesirleri ölçülebilir ve aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi bulunabilir.

Dipeola ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bir kaç sentetik polimerin problemlerle olan kısmi molar ısıları ve ağırlıkça aktiflik kesirleri tayin edilmiştir (11).

Tablo 3.6'dan görüldüğü gibi polietilen, polipropilen ve poli (1-buten) 'in alkanlarla olan kısmi molar ısılarının büyüklüğü, diğer polimer-çözücü sistemleriyle uyum halindedir ve değerleri 0.400 kcal/mol civarındadır. Polistiren, poli(n-izopropilakrilamid) gibi oldukça polar substratlara sahip polimerler için  $\Delta H_1^\infty$  değeri daha büyüktür. n-butilalkol-poli (n-izopropilakrilamid) sistemi için elde edilen +1.8 kcal/mol değeri süpriz bir değerdir. Endotermik karışma ısı, polimer-nonsolvent sistemleri için karakteristik bir değerken, polimer-iyi çözücü sistemleri için ekzotermiktir. Yani polimer çözücü etkileşmeleri kuvvetli olduğu durumlarda negatif bir karışma ısı beklenmelidir. Hidrojen bağı oluşumu sırasında hem alıcı hem de verici olarak davranan alkoller, sıvılarla kuvvetli olarak etkileşirler. Buna göre elde edilen pozitif karışma ısı,

hidrojen bağının sıvı çözeltide polimer-prob çözeltisine göre daha kuvvetli olduğunu gösterir.

Tablo 3.6. Bazı problemlerin polimerler üzerinde sonsuz seyreltikteki molar ısıları

Polimer	Prob	Sıcaklık Aralığı <sup>o</sup> C	$\Delta H_f^{\infty}$ cal./mol
LD Polietilen	n-oktan	110-143	325±30
Polietilenma- ni asetat	n-oktan	92-120	390±15
Polipropilen	n-dekan	175-210	-145±40
HD Polietilen	n-tetradekan	180-210	324±60
Poli (1-buten)	n-tetradekan	180-210	145±50
PVC	n-dodekan	130-160	340±76
Polietiren	n-dekan	168-218	966±150
	n-dodekan	168-218	1000±64
	n-Hekzadekan	168-218	1370±36
Polimetilme- tekrilat	n-oktan	88-112	2676±88
	n-dekan	78-108	3215±60
	n-dodekan	88-112	3379±35
	n-tetradekan	88-112	4120±39
Poli(n-izopro- pilsakrilamid)	n-butilalkol	139-176	1800±200

Tablo 3.7. (Polistiren-n-hekzadekan) sistemi için aktiflik katsayıları

T(°C)	$V_g \text{ cm}^3/\text{gr}$	$P_1^0 \text{ mm-Hg}$	$(a_1/w_1)^\infty$	$(P_1/RT)/(B_{11}-V_1)$
167.85	273.08	22.37	14.28	0.006
172.87	197.32	27.34	14.05	0.007
177.90	165.89	83.22	13.77	0.008
182.92	139.54	40.13	13.58	0.010
192.97	100.45	57.60	13.18	0.013
203.06	74.20	81.12	12.72	0.017
218.20	48.78	130.96	12.19	0.024

Yani n-butilalkol- n-butilalkol hidrojen bağıını koparmak için gerekli ısı miktarı, n-butilalkol-poli (n-izopropilakrilamid) hidrojen bağıını koparmaktan daha fazladır.

Polimerlerin buhar basınçları fazla olmadığından ve molar hacimleri tam olarak bilinmediğinden bir polimer için  $\delta_2$  değeri, deneysel yoldan tam olarak ~~tam olarak~~ bulunamaz. Bundan dolayı bu değer, şişme, çözünürlük, viskosite veya uygun bir 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  $\Delta H_1^\infty$ ,  $\Delta G_1^\infty$  ve X değerlerine tayin etmek için kullanıldığından, bu değerler yardımıyla  $\delta_2$  değerleri (13), (14) ve (16) nolu denklemlerin yardımıyla bulunabilir.

Böyle bir çalışmada kısmi molar karışma ısı ( $\Delta H_1^\infty$ ), karışım için kısmi molar serbest enerji ( $\Delta G_1^\infty$ ) ve Flory-Huggins etkileşim parametresi  $\chi$  değerleri, 178 ve 209°C de polistiren, 88 ve 112°C de polimetilmetakrilat ile çeşitli hidrokarbonlar için invers gaz kromatografisi uygulanarak bulunmuştur. Bu termodinamik verileri kullanarak seyreltik durumda çözünürlük parametreleri hesaplanmış ve  $\chi$  parametresi ile 193°C de polistiren için  $\delta_2 = 7.6 \pm 0.2$  ; polimetilmetakrilat için 100°C de  $\delta_2 = 8.7 \pm 0.3$  değerleri elde edilmiştir (12).

Polistiren ve polimetilmetakrilat için  $\chi$ ,  $\Delta G_1^\infty$  ve  $\Delta H_1^\infty$  değerlerinden hesaplanan  $\delta_2$  değerleri Tablo 3.8 de verilmiştir.

Tablo 3.8. 193 ve 100°C de polistiren ve polimetilmetakrilatın farklı parametrelerden hesaplanan  $\delta_2$  değerleri

Polimerler	$\delta_2$	$\Delta G_1^\infty$	$\Delta H_1^\infty$
Polistiren 193°C	$7.6 \pm 0.2$	$7.1 \pm 0.5$	$8.0 \pm 0.6$
Polimetilmetakrilat	$8.5 \pm 0.3$	$8.4 \pm 0.4$	$10.4 \pm 0.6$

## 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Deneyde Kullanılan Aletler

-Etüv

-Gaz kromatografisi PACKARD model 430, FID dedektör

-SHIMADZU integratör

-Cıvalı "U" manometresi

-Macintosh ED bilgisayar

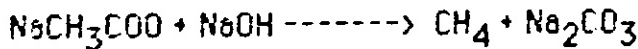
### 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**Polistiren:** Deneyde kullanılan polistiren, YARPET ürünü olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı.

**Problarlar:** Etil alkol, n-propilalkol ve n-butilalkol prob olarak kullanıldı. Bu maddeler Merck marka olup üzerlerinde saflaştırma işlemi yapılmadı.

**Metan:** (13) nolu referansa göre metan gazı, laboratuvar şartlarında elde edildi. Cam bir havanda sodyum asetat, sodyum hidroksit ve kalsiyum oksit homojen bir şekle gelinceye kadar öğütüldü. Bu homojen karışım bir balona alınıp, balonunun ağzı delik bir tıpa ile kapatılarak içinden ince bir boru geçirildi. Bek sevi ile ısınan balonun ağzındaki borudan bir süre sonra metan gazı çıkmaya başladı. Çıkan gaz yakılıp yanıcı olduğu görüldü. Bu gazın metan gazı olduğuna karar verildi.

CaO



Isı

**Chromosorb W:** Kolonda destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W (80-100 mesh), Sigma firmasına ait olup üzerinde saflaştırma işlemi uygulanmadı.

### **4.3. Kolon Dolgu Maddesinin Hazırlanması**

0.3424 gram polistiren büyük bir hassasiyetle tartıldı. Üzerine 100 ml benzen ilave edildi. Polimer çözününceye kadar magnetik karıştırıcıda ısıtılmadan karıştırıldı. Üzerine 3.4176 gram Chromosorb W ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında kuruluğa kadar buharlaştıktan sonra toz haline getirilerek etüvde 60°C sıcaklıkta zaman zaman karıştırılarak sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. 80 mesh'lik elekten geçirilip tartılarak bir desikatörde saklandı.

### **4.4. Kolonun Hazırlanışı**

İç çapı 3.2 mm, boyu 1 m olan bakır boru benzen ile yıkayıp kurutuldu. Borunun her iki ucu da aletin dedektör ve enjektör kısımlarına sızdırmaz bir şekilde monte edilecek hale getirildi. Kolonun bir ucu cam pamuğu ile tılandı. Açılan diğer ucundan hazırlanan dolgu maddesi kolon içerisine dolduruldu. Kolonun bu ucu da yine cam pamuğu ile kapatıldıktan sonra kolon bir silindir üzerinde kıvrılarak cihaza monte edilecek hale getirildi.

### **4.5. Gaz Kromatografisinin Analize Hazırlanması**

Bu çalışmada Packard 430 model gaz kromatografisi aleti, FID (alev iyonlaşmalı) dedektör, Shimadzu integratör kullanıldı. Aletin taşıyıcı gaz girişine diyal bir "U" manometresi takıldı.

Taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanıldı. Taşıyıcı gazın hızı çalışma boyunca sabit tutuldu. Çalışma süresince sabit kalan değerler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen akış hızı : 15 ml/dk.

Hava akış hızı : 150 ml/dk.

Taşıyıcı gaz akış hızı : 30.33 ml/dk.

**Enjeksiyonlar:** Her prob için aynı sıcaklıklarda enjeksiyonlar yapıldı.

#### **4.6. Kolonun Stabil Hale Getirilmesi**

Kolonun bir ucu enjeksiyon kısmına bağlanıp diğer ucu açıkta olacak şekilde 200°C sıcaklıkta 48 saat süre ile içerisinde taşıyıcı gaz geçirilerek kolon içerisindeki safsızlıklar uzaklaştırıldı. Safsızlıklardan temizlenmiş kolonun diğer ucu, aletin dedektör ünitesine monte edildi. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları uygun çalışma sıcaklığına getirildi. Hidrojen, hava ve taşıyıcı gaz hızları ayarlandı. Cihazın bu sıcaklığa erişmesi için bir süre beklendi. Dedektör sıcaklığı 120°C üzerine çıkınca hava ve hidrojen gazları açılarak dedektörün yanması sağlandı. Bu arada integratör de çalışmak istediğimiz programa ayarlandı.

#### **4.7. 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 belirlenerek prob enjekte edildi ve aynı anda integratörün start düğmesine basıldı. Aynı zamanda taşıyıcı gazın giriş ve çıkış basınçları kaydedildi. Bir müddet sonra integratörden probun dedektöre ulaştığı sinyal gözlenerek olukonma süreleri kaydedildi. Bu işlemler 50°C ile 200°C arasında her bir prob için 0.3 µl alınarak tekrar edildi.



## 5.BULGULAR

Farklı sıcaklıklarda destek katısı üzerine kaplanmış polistiren ihtiva eden kolona yapılan etilalkol, n-propilalkol, n-butilalkol ve metan enjeksiyonları sonucu gözlenen alıkonma süreleri ve kolon giriş basınçları Tablo 5.1 de verilmiştir.

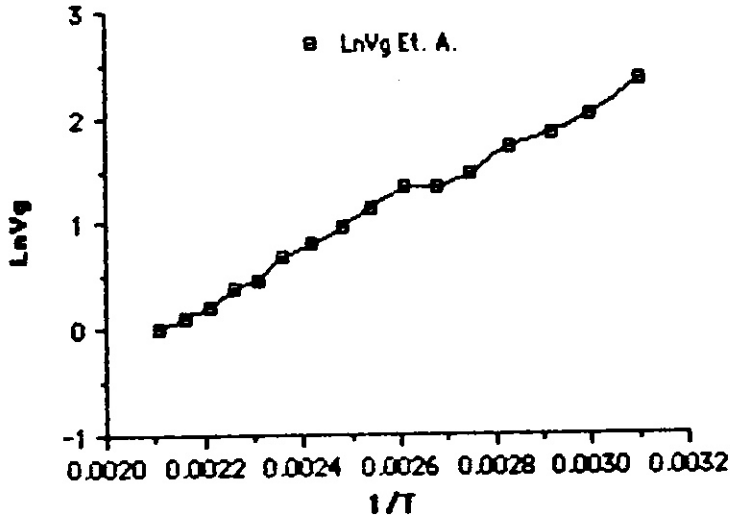
Tablo 5.1 Polistiren üzerinde etilalkol, n-propilalkol, n-butilalkol ve metan gazı enjeksiyonunda gözlenen alıkonma süreleri, kolon giriş basınçları ve akış hızları.

Sıcaklık(K)	etil alkol $t_p$ (dk.)	n-propil alkol $t_p$ (dk.)	n-butil alkol $t_p$ (dk.)	metan $t_g$ (dk.)	$P_1$ (mm-Hg)	F(ml/dk.)
323	0.983	1.033	1.15	0.720	1208	22.99
333	0.838	0.860	0.918	0.635	1222	22.30
343	0.725	0.757	0.793	0.542	1235	21.65
353	0.669	0.685	0.715	0.497	1247	21.04
363	0.621	0.641	0.658	0.479	1257	20.46
373	0.596	0.604	0.617	0.465	1271	19.91
383	0.587	0.596	0.610	0.447	1283	19.39
393	0.568	0.573	0.590	0.445	1297	18.90
403	0.549	0.548	0.565	0.441	1310	18.43
413	0.534	0.535	0.542	0.436	1323	17.98
423	0.522	0.523	0.534	0.431	1336	17.56
433	0.502	0.510	0.529	0.424	1353	17.15
443	0.490	0.499	0.514	0.415	1370	16.76
453	0.478	0.487	0.500	0.411	1383	16.39
463	0.469	0.476	0.488	0.403	1396	16.04
473	0.455	0.465	0.477	0.395	1406	15.70

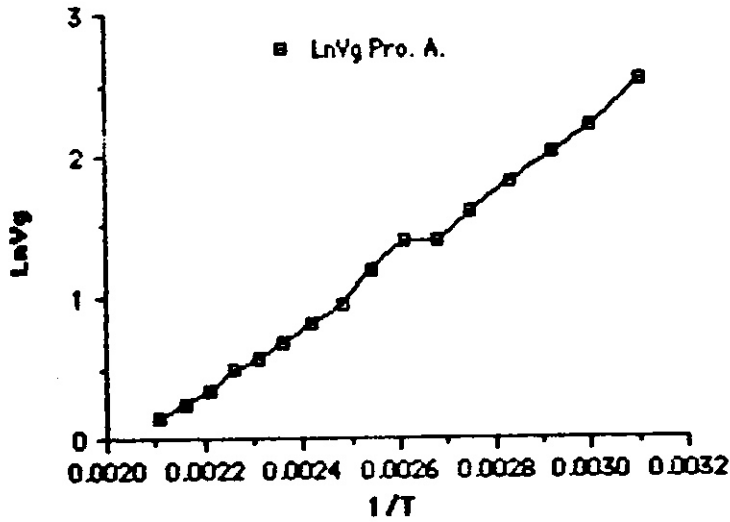
Tablo 5.2. Farklı sıcaklıklarda yapılan enjeksiyonlardaki çeşitli problemler için alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri

Sıcaklık(K)	Etil alkol Vg(cm <sup>3</sup> /gr)	n-propil alkol Vg(cm <sup>3</sup> /gr)	n-butil alkol Vg(cm <sup>3</sup> /gr)
323	10.500	12.496	17.163
333	7.566	9.132	10.548
343	6.376	7.492	8.746
353	5.619	6.142	7.122
363	4.364	4.793	5.506
373	3.781	4.011	4.386
383	3.805	4.049	4.430
393	3.152	3.277	3.725
403	2.625	2.586	2.998
413	2.232	2.261	2.223
423	1.964	1.989	2.223
433	1.594	1.757	2.145
443	1.450	1.624	1.914
453	1.230	1.395	1.634
463	1.116	1.273	1.483
473	0.998	1.164	1.363

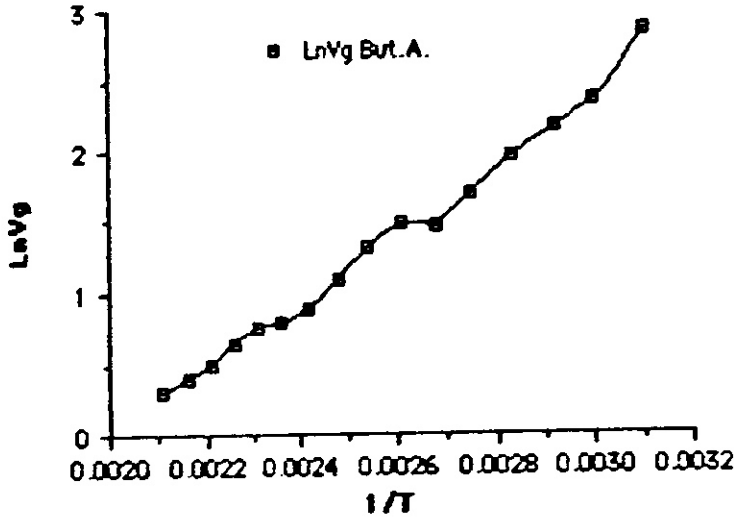
Tablo 5.2 de verilen spesifik hacmi değerlerinden camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için  $(1/T; \ln V_g^0)$  değerleri grafiğe alındı (şekil 5.1, 5.2, 5.3) grafiklerden her u prob için polistirenin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 373 K civarında bulunmuştur.



şekil 5.1. Etil alkolün prob olarak kullanıldığı polistiren kolon için 323-473 K arası  $(1/T; \ln V_g^0)$  grafiği



şekil 5.2. Propil alkolün prob olarak kullanıldığı polistiren kolon için 323-473 K arası  $(1/T; \ln V_g^0)$  grafiği



Şekil 5.3. Butilalkolün prob olarak kullanıldığı polistiren kolon için 323-473 K arası ( $1/T$ ;  $\ln V_g^0$ ) grafiği

Camsı geçiş sıcaklığı altında problemlerin polistiren üzerindeki adsorpsiyon ısıları, doğrunun eğiminden faydalanılarak bulundu. Bu değerler Tablo 5.3 de verilmiştir.

Tablo 5.3. Problemlerin polistiren üzerindeki adsorpsiyon ısıları

<u>Problemler</u>	<u>Eğim</u>	<u><math>\Delta H_a</math> (kal./mol)</u>
Etil alkol	2366.10	-1365
n-propil alkol	2575.98	-1669
n-butil alkol	3083.11	-3566

Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde (3), (4), (5) nolu denklemlerinden hesaplanan sorpsiyona ait  $\Delta G_1^S$ ,  $\Delta H_1^S$  ve  $\Delta S_1^S$  değerleri Tablo 5.4'de görülmektedir.

Tablo 5.4. Polistiren üzerinde problemlerin sorbsiyonuna ait  $\Delta H_1^S$ ,  $\Delta G_1^S$  ve  $\Delta S_1^S$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi

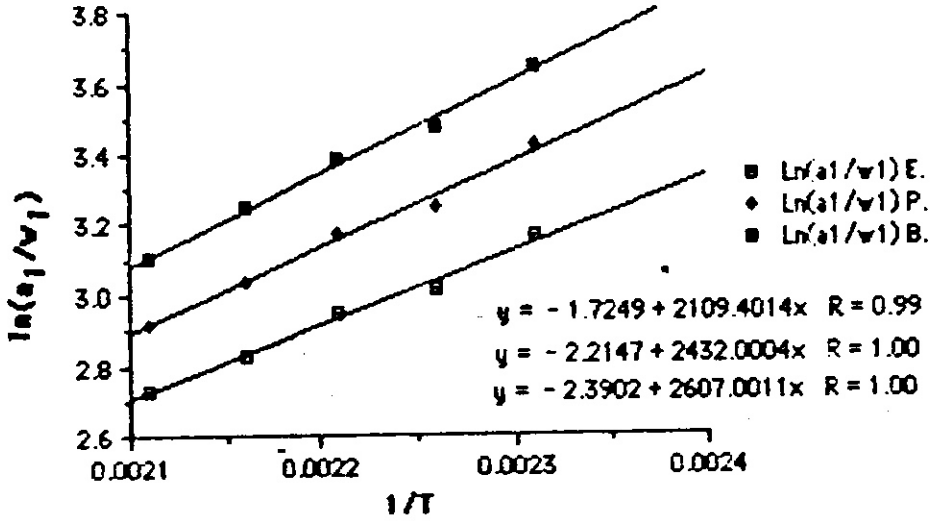
Prob	$\Delta H_1^S$	T	$\Delta S_1^S$			$\Delta G_1^S$		
			Etil alkol	n-propil alkol	n-butil alkol	Etil alkol	n-propil alkol	n-butil alkol
Etil alkol	-5236							
n-prop.al.	-5401	393	-23.33	-23.14	-23.56	3934	3696	3432
n-but. al.	-5831	403	-23.36	-23.27	-23.63	4180	3979	3693
		413	-23.37	-23.22	-23.70	4417	4188	3959
		423	-23.32	-23.54	-23.54	4632	4397	4128

Sonsuz seyreltik halde (403-473 K) arası her üç prob için (7) ve (9) denklemlerinden hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins etkileşim parametre değerleri Tablo 5.5 de verilmiştir.

Tablo 5.5. Polistiren üzerinde (403-473 K) sıcaklıkları arası hesaplanan  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  ve X değerleri.

T	$\ln(a_1/w_1)^\infty$			X		
	Etil alkol	n-propil alkol	n-bütıl akol	Etil alkol	n-propil alkol	n-bütıl alkol
403	3.47	3.87	4.20	2.06	2.47	2.79
413	3.35	3.71	4.09	1.93	2.31	2.68
423	3.21	3.56	3.88	1.79	2.15	2.46
433	3.16	3.42	3.64	1.74	2.01	2.22
443	3.02	3.25	3.48	1.60	1.84	2.05
453	2.95	3.17	3.39	1.54	1.76	1.96
463	2.83	3.04	3.25	1.42	1.63	1.82
473	2.73	2.92	3.11	1.33	1.51	1.68

433-473 K sıcaklıkları arasındaki  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  değerleri yardımıyla çizilen  $(1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty)$  grafiğinden (şekil 5.4) elde edilen doğruların eğimlerinden sonsuz seyreltikte karışımların kısmi molar ısıları hesaplandı.



Şekil 5.4. (433-473 K) sıcaklıkları arasında probların polistiren kolonu için  $(1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty)$  grafiği.

Şekil 5.4 grafiğinden problar için elde edilen doğruların eğiminden bulunan sonsuz seyreltikteki karışımların kısmi molar ısıları Tablo 5.6 da verilmiştir.

Tablo 5.6. Sonsuz seyreltikteki karışımların kısmi molar ısıları

Prob	$\Delta H_1^\infty$ (kal/mol)
Etil alkol	4191
n-propil alkol	4832
n-butil alkol	5180

Ayrıca sorbsiyona ait molar ısı  $\Delta H_1^S$  ve sonsuz seyreltikteki  $\Delta H_1^\infty$  arasında,

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

şeklinde bir bağıntı vardır. Tablo 5.7 de  $\Delta H_1^\infty$  ve  $\Delta H_1^S$  değerlerinden bulunan  $\Delta H_v$  değerleri verilmiştir.

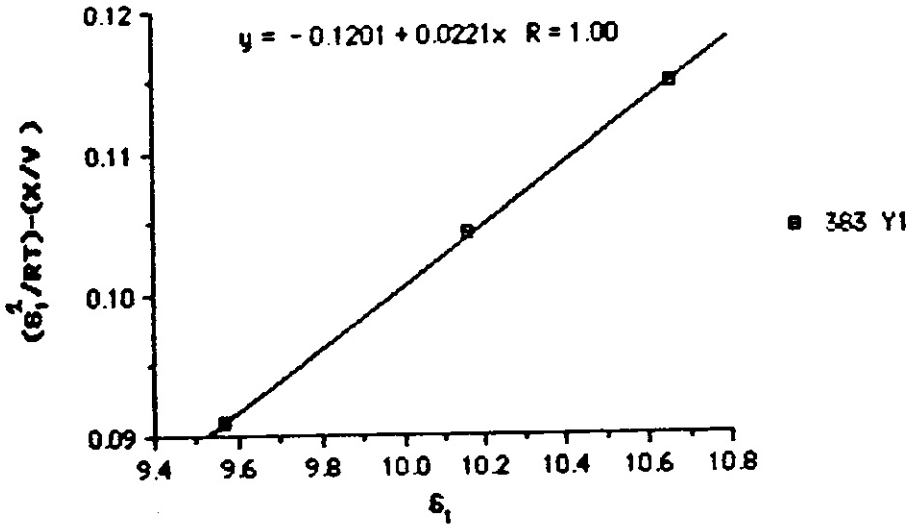
Tablo 5.7.  $\Delta H_1^\infty$  ve  $\Delta H_1^S$  değerlerinden bulunan  $\Delta H_v$  değerleri.

Prob	$\Delta H_1^\infty$ (kal./mol)	$\Delta H_1^S$ (kal./mol)	$\Delta H_v$ (kal./mol)
Etil alkol	4191	-5236	9427
n-propil alkol	4832	-5401	10233
n-butil alkol	5180	-5831	11011

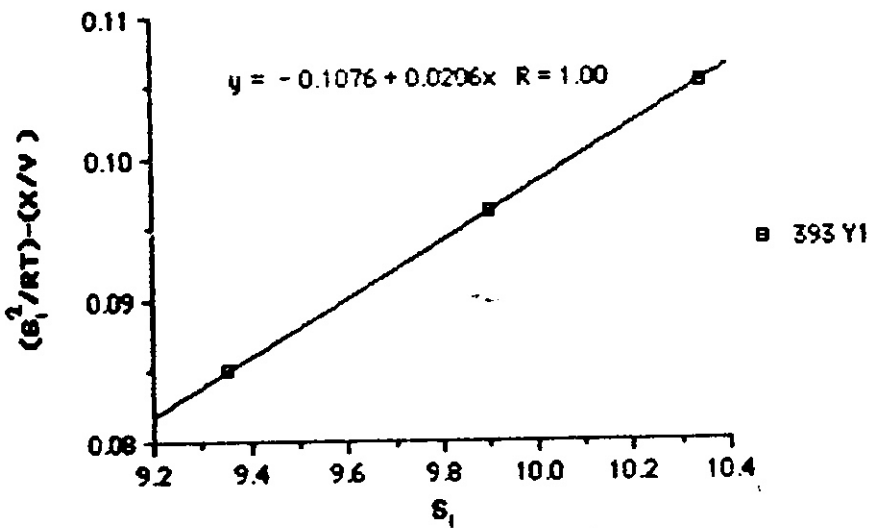
Tablo 5.8. (383-423 K) sıcaklıkları arasında problemler için hesaplanan çözünürlük parametreleri  $\delta_1$  ve  $(\delta_1^2/RT) - (X/V_1)$  değerleri

	$\delta_1$			$(\delta_1^2/RT) - (X/V_1)$		
T	Etil alkol	n-propil alkol	n-bütül ekol	Etil alkol	n-propil alkol	n-bütül alkol
383	10.655	10.159	9.567	0.115	0.104	0.091
393	10.339	9.896	9.353	0.105	0.096	0.085
403	10.011	9.623	9.134	0.096	0.088	0.079
413	9.666	9.339	8.910	0.087	0.081	0.073
423	9.306	9.044	8.671	0.079	0.074	0.068

Tablo 5.8 deki değerlerden 383-423 K arasındaki sıcaklıklarda her kolon için  $\delta_1$  değerlerine karşı  $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$  değerleri grafiğe alınmıştır. Şekil 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 daki grafiklerden elde edilen doğrunun eğim ve kaymalarından polistiren farklı sıcaklıklardaki çözünelülük parametreleri  $\delta_2$  hesaplandı.

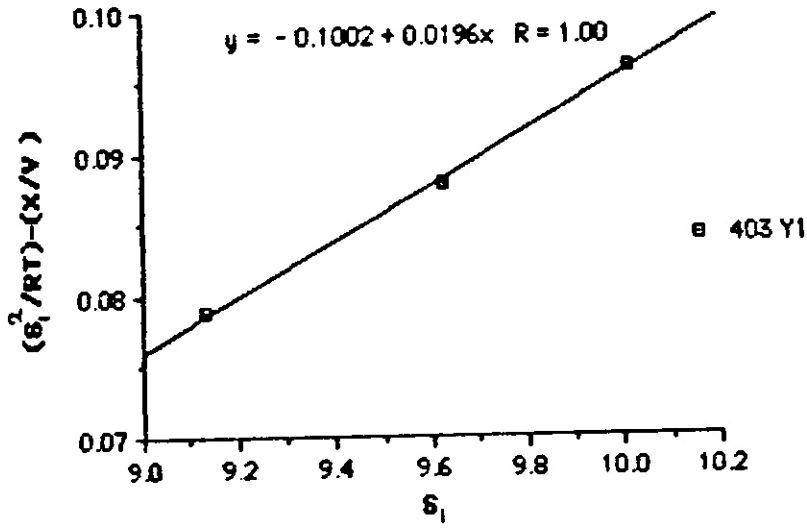


Şekil 5.5. 383 K de polistiren kolon için  $\delta_1;[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$  grafiği

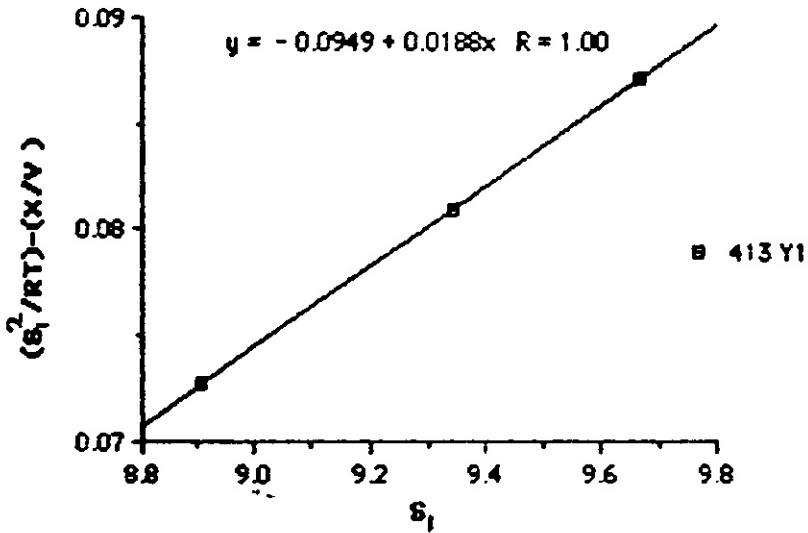


Şekil 5.6. 393 K de polistiren kolon için  $\delta_1;[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$  grafiği

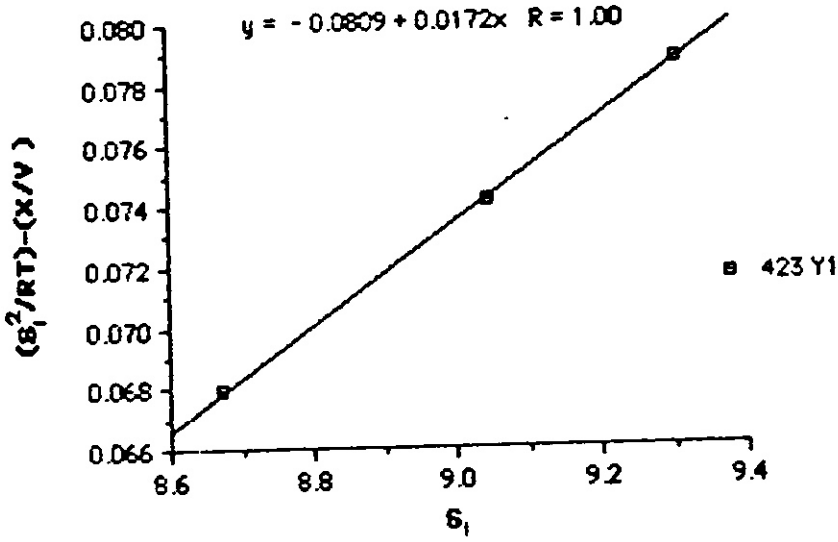




Şekil 5.7. 403 K de polistiren kolon için  $\delta_1;[(\delta_1^2/RT) - (X/V_1)]$  grafiği



Şekil 5.8.413 K de polistiren kolon için  $\delta_1;[(\delta_1^2/RT) - (X/V_1)]$  grafiği



Şekil 5.9. 423 K de polistiren kolon için  $\delta_1; [(\delta_1^2/RT) - (X/V_1)]$  grafiği

Şekil 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 'dan elde edilen doğrunun eğim ve kaymalarından faydalanarak polistiren polistirenin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri hesaplanmış ve Tablo 5.9 da verilmiştir.

Tablo 5.9. Polistirenin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri

T	Kayma	Eğim	Kaymadan	Eğimden
383	-0.1201	0.0221	8.41	9.56
393	-0.1076	0.0206	8.04	9.16
403	-0.1002	0.0196	7.84	8.95
413	-0.0949	0.0188	7.71	8.82
423	-0.0809	0.0172	7.23	8.25

## 6. TARTIŞMA

Polimerik maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle özelliklerin araştırılmasında gaz kromatografisinin uygulanması sınırlı kalmıştır. Termal bozulma ürünlerinin incelenmesi (piroliz gaz kromatografisi) veya polimerlerdeki monomerik safsızlıkların araştırılması gibi alanlarda gaz kromatografisi tekniği uygulanagelmıştır. Ancak, 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak da adlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği polimerik maddelerin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır (1). Bu çalışmada, invers gaz kromatografisi tekniği uygulanarak polistirenin camsı geçiş sıcaklığı, düz zincirli n-alkollerin polistiren üzerindeki adsorbsiyon ısıları, sorbsiyona ait  $\Delta H_1^S$ ,  $\Delta G_1^S$  ve  $\Delta S_1^S$  değerleri ve sonsuz seyreltik durumu için  $\Delta H_1^\infty$ ,  $(a_1/w_1)^\infty$ ,  $\chi$  gibi termodinamik parametreler ile polistirenin çözünürlük parametreleri tayin edilmiştir.

Daha önce yapılan çalışmada, deneyde kullanılan polistirenin viskozite ortalama molekül ağırlığı 145.000 olarak verilmektedir(14). Bu çalışmada, bu polimer için camsı geçiş sıcaklığı  $(1/T; \ln V_g)$  grafiğinden 373 K bulunmuştu ki, molekül ağırlığı bu büyüklükte olan polistiren için bu değer, literatür değerleri ile uyuşum halindedir (15). Kaynaklarda polistirenin camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  için molekül ağırlığa göre 353-383 K arasında verilmektedir.

Deneyde alıkonma hacimlerinin probun cinsi ve sıcaklıkla değiştiği gözlemlendi ve alıkonma hacminin sıcaklıkla azaldığı tesbit edildi.

Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda alkollerin polistiren üzerindeki adsorpsiyon için eŐađıdaki değerler bulunmuştur.

<u>Prob</u>	<u><math>\Delta H_g</math> (kal./mol)</u>
Etil alkol	-1365
n-propil alkol	-1669
n-butil alkol	-3566

Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda problemler polimer içine diffzlenemediğinden, prob-polimer iliŐkisi zayıf van der Waals kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Probu polimer üzerindeki adsorpsiyonun bu kuvvetlerden ileri geldiği, elde edilen sonuçlardan anlaŐılmaktadır. Adsorpsiyon ısılarının etil alkol<n-propil alkol<n-butil alkol sırasına göre arttığı gözlendi. Bu sonuçlar, probun etkileşim yüzeyi arttıka problemler polimer arasındaki etkileŐmenin arttığını gösterir. Başka bir polimer-problem sistemi için de benzer sonuçlar bulunmuştur (16).

Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda sorbsiyona ait  $\Delta H_1^S$ ,  $\Delta G_1^S$  ve  $\Delta S_1^S$  değerleri hesaplandığında  $\Delta G_1^{\infty}$  değerlerinin pozitif,  $\Delta S_1^S$  değerlerinin ise negatif olduğu görüldü. Bu değerler (polimer-nonsolvent) sistemleri için olması gereken değerler cinsindedir. Kendiliğinden oluŐmayan olaylarda  $\Delta G > 0$  ve  $\Delta S < 0$  ; kendiliğinden oluŐan olaylarda ise  $\Delta G < 0$  ve  $\Delta S > 0$  olması gerekir. Bu çalışmada prob olarak kullanılan alkollerin tümü için  $\Delta G_1^S > 0$  ve  $\Delta S_1^S < 0$  olarak bulunduğundan, polistirenle alkoller arasındaki etkileŐmelerin çok az olduğu söylenbilir.

Probların sorbsiyona ait molar ısıları  $\Delta H_1^S$  etil alkol < n-propil alkol < n-butil alkol sırasına göre değişmektedir.

Sonsuz seyrellik halde (polistiren-n-alkol) sistemleri için  $\Delta H_1^\infty$ ,  $(a_1/w_1)^\infty$ ,  $\chi$  ve  $\Delta G_1^\infty$  termodinamik parametreleri ile polistirenin çözünlük parametresi bulundu.

Deneyde her üç prob için bulunan  $\Delta H_1^\infty$  değerleri aşığıdaki gibidir.

Prob	$\Delta H_1^\infty$ (kal/mol)
Etil alkol	4191
n-propil alkol	4632
n-butil alkol	5180

Polimer-solvent sistemleri için  $\Delta H_1^\infty$  değerlerinin negatif; polimer-nonsolvent sistemleri için ise pozitif olması gerekmektedir (11). Tesbit edilen  $\Delta H_1^\infty$  değerlerinin işareti ve büyüklüğü polimer-nonsolvent sistemleri için bulunması gerekenlerle uygunluk göstermektedir.

Probların polimer için çözücü olup olmayacağı hakkındaki bilgiler, Guillet tarafından geliştirilen aşığıdaki bağıntı yardımıyla da bulunabilir (17).

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

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

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

Yapılan deney sonucunda her üç prob için  $(a_1/w_1)^\infty$  değerlerinin 10'dan

büyük olduğu görülmektedir. Buna göre deneyde kullanılan her üç probun da polistiren için çözücü olmadığı anlaşılır. Tablo 5.5'den görüldüğü gibi sıcaklıkla arttıkça  $(\delta_1/w_1)^\infty$  değerleri azalmaktadır. Bu sonuç yüksek sıcaklıklarda problemlerin polimeri çözebileceğini göstermektedir. Bu karşılaştırma Flory- Huggins X parametreleri ile de gösterilebilir. Probu polimeri çözebilmesi için Flory-Huggins X değerlerinin 0.5 den küçük olması gerekmektedir(18). Tablo 5.5 de verilen Flory-Huggins değerlerinin 1 den büyük olması problemlerin polimer için çözücü olmadıklarını göstermektedir.

Flory-Huggins değerlerinden faydalanılarak polimerin çözünürlük parametresi hesaplandı. Problemlerin çözünürlük parametresine  $(\delta_1)$  karşı  $[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$  değerleri grafiğe alındı. 383-423 K sıcaklıkları arasında çizilen grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından polistirenin çözünürlük parametresinin 9.56'dan 7.23'e kadar değiştiği tesbit edildi. Bu değerler Dipola tarafından değişik problemlerle polistiren için elde edilen çözünürlük parametresi değerleri ile uygunluk göstermektedir (12). Sıcaklık arttıkça polistirenin çözünürlük parametresi değerleri azalmaktadır.

$\Delta H_1^\infty$  ve  $\Delta H_1^S$  değerlerinden bulunan  $\Delta H_V$  değerleri aşağıda verilmiştir.

Prob	$\Delta H_V$ (kal/mol)
Etil alkol	9427
n-propil alkol	10233
n-butil alkol	11011

Kullanılan problemlerin normal kaynama noktasındaki buharlaşma ısıları etil alkol, n-propil alkol ve n-butil alkol için sırasıyla 9260, 9980 ve 10300 kJ/mol dür (3). Bu  $\Delta H_v$  değerleri ile  $\Delta H_1^\infty$  ve  $\Delta H_1^S$  değerlerinden elde edilen  $\Delta H_v$  değerleri birbirine yakın değerlerdir. Dolayısıyla bu değerler deneyde bulunan  $\Delta H_1^\infty$  ve  $\Delta H_1^S$  değerlerinin doğruluğu hakkında bilgi vermektedir.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak yapılan araştırmada elde edilen termodinamik parametreler, literatürde verilen değerlerle uyum halinde olduğunda invers gaz kromatografisi tekniği polimerlerin termodinamik özelliklerini araştırmada rahatlıkla kullanılabilir. Kısa bir süre içinde deney bilgilerinin toplanması, zaman ve emek israfı açısından son derece önemlidir. IGC bize bunu sağlamaktadır. Ayrıca deneyde elde edilen değerlerin güvenilirliği de oldukça fazladır. Kısaca bu teknik sayesinde hatalar ve sıkıcılık ortadan kaldırılmış olup, sanayi ve diğer uygulama alanları için büyük bir kolaylık sağlanmıştır.

## ÖZET

Bu araştırmada invers gaz kromatografisi tekniği uygulanarak polistiren-n-alkol sistemlerinin termodinamik özellikleri incelendi.

1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak da adlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği, polimerlerin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır (1). Bu teknikle enjekte edilen hareketli fazdan ziyade sabit fazın özellikleri incelenir. Bu yöntemin uygulanmasıyla polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, adsorpsiyon ısısı, ağırlık kesri aktiflik katsayısı, serbest enerji ve entropi değişimi gibi termodinamik özellikler, çözünlük parametresi, Flory-Huggins parametresi, diffüzyon katsayısı ve yüzey alanı gibi diğer özelliklerde hesaplanabilmektedir (12).

Bu amaçla, destek olarak kullanılan Chromosorb W üzerine polistiren kaplanarak bakır kolon içerisine dolduruldu. Gaz kromatografisine kolon giriş ve çıkış basınçlarını hassasiyetle ölçebilmek için bir "U" manometresi monte edildi. Kolon içerisinden 200°C de 48 saat süreyle taşıyıcı gaz geçirilerek safsızlıklardan arındırıldı. Kolon içerisine prob olarak, 200°C'den başlamak üzere 50°C'ye kadar kademeli olarak her 10°C de bir 0.3 µl etil alkol, n-propil alkol ve n-butil alkol enjekte edildi. Kolon öğü hacmini tespit için, metan gazı kullanıldı. Her bir prob için net alıkonma sürelerinden spesifik alıkonma hacimleri tayin edildi.  $(1/T; \ln V_g^0)$  grafiğinden polistiren camsı geçiş sıcaklığı 373 K civarında



bulundu. Bulunan bu değer literatürde verilen değerler arasındadır (15).

Damsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda polistiren üzerinde alkollerin adsorpsiyon ısılarının etil alkolün-propil alkolün-butil alkol sırasına göre arttığı tesbit edildi.

Damsı geçiş sıcaklığı üzerinde sorbsiyona eit her bir prob için molar ısı  $\Delta H_1^S$ , serbest enerji  $\Delta G_1^S$  ve entropi  $\Delta S_1^S$  değerleri bulundu.

Sonsuz seyreltik hal için problemin eğirlik kesri aktiflik katsayısı,  $(a_1/w_1)^\infty$  hesaplandı.  $[1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty]$  grafiği çizilerek problemin sonsuz seyreltik haldeki kısmi molar ısıları  $\Delta H_1^\infty$  bulundu. Diğer taraftan hesaplanan Flory- Huggins parametresi X, kısmi molar serbest enerjisi  $\Delta G_1^\infty$  değerleri (polimer-nonsolvent) sistemleri için bulunan değerlerle uygunluk gösterdi.

Flory-Huggins X değerlerinden faydalanılarak hesaplanan  $(\delta_1^2/RT - X/V)$  değerleri problemin çözünlük parametresine karşı grafiğe alınarak farklı sıcaklıklardaki doğruların eğim ve kaymalarından polimerin çözünlük parametresi bulundu. Çözünlük parametresinin sıcaklıkla azaldığı görüldü.

Kısaca, bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar, invers gaz kromatografisinin polimerlerin özelliklerini araştırmada değerli ve faydalı bir alet olduğu anlaşılmıştır.

## SUMMARY

In this study the thermodynamic parameters of polystyrene/n-alcohol systems were examined by using inverse gas chromatography technique.

Inverse gas chromatography technique (also known as molecular probe technique) has been invented by Smidsrod and Guillet in 1969. This technique has been put forward as an important technique to examine the physical and thermodynamic properties of polymers. In this technique the properties of the stationary phase is examined more than the active phase that has been injected. By using this technique, the thermodynamic properties of polymers such as the glass transition temperature, adsorption heat, weight fraction activity, coefficient, free energy and entropy change, solubility parameter,  $\chi$  Flory Huggins parameter, diffusion coefficient and surface areas can be calculated.

For this purpose, Chromosorb W used as a support was coated with polystyrene and was put into a copper column. A "U" manometer has been assembled to the gas chromatography in order to measure the column inlet and outlet pressures in detail. The column has been cleaned from impurities by passing the carrier gas at 200°C during 48 hours.

Starting from 50°C at each 10°C 0.3  $\mu$ l ethyl alcohol, n-propyl alcohol and n-butyl alcohol has been injected into the column. Methane gas has been used to determine the dead volume.

The specific retention volumes for each probe has been calculated from the retention times of probes.  $\ln V_g^0$  values were plotted against

$1/T$ , and the glass transition temperature was found about 373 K. This value is in agreement with the literature data.

Below the glass transition temperature, it was seen that the adsorption heats of alcohols were increased in the order of ethyl alcohol < n-propyl alcohol < n-butyl alcohol. Above the glass transition temperature the molar heats  $\Delta H_1^S$ , the free energy  $\Delta G_1^S$  and entropy  $\Delta S_1$  values of probes for sorption were calculated by using the graphic.

The weight fraction activity coefficients  $(a_1/w_1)^\infty$  were calculated at infinite dilution. Partial molar heat  $\Delta H_1^\infty$  at infinite dilution were found by plotting  $(a_1/w_1)^\infty$  against  $1/T$ . On the other hand,  $\chi$  Flory Huggins parameters and  $\Delta G_1^\infty$  values calculated in this experiments were found in accordance with the values found for (polymer-nonsolvent) systems.

To find out the solubility parameters of polystyrene at different temperatures, the  $(\delta_1^2/RT - \chi/V_1)$  values were calculated and these values were plotted against  $\delta_1$  values of probes. The solubility parameters of polystyrene at different temperatures were found from both straight lines and the intercepts of the graph. These values show agreement with each other. Also it was seen that the solubility parameters are decreased with increasing temperature.

In briefly, the values which we have obtained in this study showed that inverse gas chromatography is a valuable, versatile tool for the characterization of polymers.

## TEŐEKKÖR

Yüksek lisans çalıőmalarımla süresince destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım kıymetli hocam sayın Doç Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalıőmalarımla esnasında gerekli kolaylığı sağlayan Kimya Bölümü Başkanı sayın Prof.Dr. Şeref KUNÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalıőmalarımla sırasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. Mehmet DOŐKUN'a Araőtırma Görevlileri Sinan SAYDAM'a, Sait ÇELİK'e ve AŐıőah AÇIKSES'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

## 7. KAYNAKLAR

1. Smidsrod, D., Guillet, J.E., "Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography", *Macromolecules*, 23, 272-276, 1969.
2. Hu, D.S., Daeltan, C. and Stiel, L.I., "Gas Chromatographic Measurements of Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Volatile in Amorphous Polymers at Elevated Temperatures" *Journ of Appl. Polym. Sci.* Vol.33, 551-576, 1987.
3. Robert, C., Reid, John M. Prausnitz, Thomas U, Sherwood, "The Properties of Gases and liquids," 3rd ed.Mc. Graw-Hill Book Comp. 1977.
4. Sanetra, R., Kolarz, B.N., and Wloachowicz, A,"Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of Aliphatic Alcohols with Poly (styrene-co-divinylbenzene) using inverse Gas Chromatography", *Polymer*, vol. 28, 1753-1757, 1987.
5. Galassi, S., Audisio, G., "The Application of Molecular Probes Gas Chromatographic Techique to the Study of Polypropylene Transitions", *Die Macromoleculare Chemie*, 175, 2975-2982, 1974.
6. Cheng, Y.L., Bonner, D.C., "Sorbtions of Solutes by Poly (ethylene oxide) Using Gas-liquid Chromatography", *Macromolecules*, vol. 5, 687-690, 1974.
7. Munk, P., Al-Saigh, Z.Y. and Card, T.W. "Inverse Gas Chromatography, 3. Dependence of Retention Volume on the Amount of Probe Injected", *Macromolecules*, vol.18, 2196-2201,1985.
8. Tyogi, D.S., Sajjed, S.M., and Husain, S. "Polymer-polymer Intraction Parameter Determined by Inverse Gas Chromatography", *Polymer*, vol.28,2329-2334, 1987.

9. Zhikuan, C. and Walsh, D.J., "Inverse Gas Chromatography for the Study of One Phase and Two Phase Polymer Mixture", *Eur. Polym.J.* vol.19, No.6, 516-524, 1983.
10. Ward, T.C., Sheehy, Riffle, J.S., and McGratt, J.E. "Inverse Gas Chromatography by Studies of Poly (dimethyl-Siloxane)-Poly Carbonate Copolymers and Blends". *Macromolecules*, 14, 1791-1797, 1981.
11. Dipola-Barany, C., Braun, J.M. and Guillet, J.E., "Partial Molar Heats of Mixing of Small Molecules with polymers by Gas Chromatography", *Macromolecules*, vol. 11, 1 224-227, 1978.
12. Dipola-Barany, C, Guillet, J.E., "Estimation of Solubility, Parameters by Gas Chromatography", *Macromolecular*, vol. 11, 1.228-235, 1978.
13. Erdik, E, ve arkadaşları, "Denel Organik Kimya", A Ü. Fen Fak. Yayınları NO.145, s.199, Ankara, 1987.
14. Cansız, A, Polistiren P-Toluen Sülfonil Klorür ile Aril Sülfon Türevinin Hazırlanması", Yüksek Lisans tezi, 1989.
15. Brandrup, J. Immergut, E.H., *Polymer Handbook* 2 nd. ed. John Wiley, and Sons; Inc. London, 1975.
16. Goetz, A.S. and Wergmann, H., "Surface Characterization of Intact Fibers by inverse Gas Chromatography *Journ of Appl. Polym Sci.* vol 29, 3979, 1984.
17. Guillet, J.E., "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation. Gas Chromatography", New York, 1973, vol.11.p.187.
18. Klein, J. Jeberien, H., "Chainlength Dependence of Thermodynamic Properties of Poly (ethylene glycol)", *Macromolecules. Chem.* 181, 1237-1249, 1980.