

**BENZOFURAN HALKASI İÇEREN
KOPOLİMERLERİN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah DEMİR

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zülfiye İLTER

HAZİRAN-2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZOFURAN HALKASI İÇEREN KOPOLİMERLERİN İNVERS GAZ
KROMATOĞRAFİSİ İLE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah DEMİR

HAZİRAN-2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZOFURAN HALKASI İÇEREN KOPOLİMERLERİN İNVERS GAZ
KROMATOĞRAFİSİ İLE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Abdullah DEMİR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Mayıs 2015

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2015

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Zülfiye İLTER (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES (F.Ü)
Yrd. Doç. Dr. Gülben TORGUT (T.Ü)



HAZİRAN-2015

TEŞEKKÜRLER

Bu araştırmanın planlamasın da ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Doç. Dr. Zülfiye İLTER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi'nde çalışmalarım sırasında gaz kromatografisi cihazını öğrenmemde benden bilgilerini esirgemeyen Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M.Hamdi KARAGÖZ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu dünyaya ve bu duruma gelmemi sağlayan canım annem Gülayşe DEMİR ve canım babam Adil DEMİR'e sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım. Ve Yüksek Lisans Tezimi yazmamda büyük emekleri olan sevgili arkadaşlarım Semra DOĞAN ve Emrullah ÇATALDAŞ'a ayrıca Fiziko Kimya Laboratuvarı hocalarıma ve arkadaşlarıma sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Abdullah DEMİR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜRLER.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VII
SİMGELER.....	IX
ÖZET.....	X
ABSTRACT.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer ve Genel Bilgileri.....	1
1.2. Polimerlerin Sentezi.....	1
1.3. Camısı Geçiş Sıcaklığı.....	2
1.4. Zincir Polimerleşmesi.....	2
1.4.1. Zincir Polimerleşmesinin Termodinamiğı.....	3
1.4.2. Serbest Radikal Zincir Termodinamiğı.....	6
1.5. Gaz Kromatografisi.....	7
1.5.1 Gaz Kromatografisi ile Genel Bilgiler.....	7
1.5.2. Kromotografide Geçen Terimler.....	9
1.5.3. Örneğın Kolona Verilmesi.....	9
1.5.4. Kolon Verimliliğı.....	11
1.5.5. Çözücü Verimliliğı.....	11
1.6. Gaz Kromatografisinin Polimere Uygulanması.....	11
1.6.1. Sorpsiyon Ait Parametreler.....	14
1.6.2. Sonsuz Seyrelik Duruma Ait parametreler.....	15
1.7. Poli(MABMM) Ve Poli(ABMM)’nın Sentezi.....	16
1.8. İnvers Gaz Kromatografisi ile ilgili Çalışmalar.....	17
2. MATERİYAL ve METOT.....	20
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
2.2. Kullanılan Cihazlar:.....	20
2.3. Kolonun dolgu Maddesinin hazırlanması.....	21

2.3.1. Kolonun Hazırlanışı	21
2.3.2. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı	21
2.3.3 Kolonun Kararlı Hale getirilmesi.....	22
2.3.4. Enjeksiyon Yapılması.....	22
3. SONUÇLAR.....	23
3.1. İnvers Gaz Kromatografisi ile Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi.....	23
4. TARTIŞMA.....	46
KAYNAKLAR.....	52

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil.1. Bir gaz kromatografisi sistemi ve şematik olarak gösterimi.	8
Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen ($1/T; \ln V_{g0}$) grafiği.....	13
Şekil 3.1. (Et. Al. Pro. Al. Büt. Al. Pent. Al.) – Poli(MABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.....	31
Şekil 3.2. (Hekzan-Heptan-Oktan-Nonan) – Poli(MABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.....	32
Şekil 3.3. (Et. Al. Pro. Al. Büt. Al. Pent. Al.) – Poli(ABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.....	32
Şekil 3.4. (Hekzan-Heptan-Oktan-Nonan) – Poli(ABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.....	33
Şekil.3.5. [Alkol-poli(MABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.	40
Şekil.3.6. [Hidrokarban-poli(MABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.	40
Şekil.3.7. [Alkol-poli(ABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.	41
Şekil.3.8. [Hidrokarban-poli(ABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.	41
Şekil 3.9. (493-433) K sıcaklıkları arasında poli (MABMM) için çözünürlük parametrelerine (δ_1)'e karşı (δ_1^2) – ($\Delta G_1^\infty / V_1$) değerlerinin değişimi.	44
Şekil 3.10. (493-453) K sıcaklıkları arasında poli (ABMM) için çözünürlük parametrelerine (δ_1)'e karşı (δ_1^2) – ($\Delta G_1^\infty / V_1$) değerlerinin değişimi	44

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Alkollerin poli(MABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)	23
Tablo 3.2. Hidrokarbonların poli(MABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)	24
Tablo 3.3. Alkollerin poli(ABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)	25
Tablo 3.4. Hidrokarbonların poli(ABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)	26
Tablo 3.5. Poli(MABMM) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^0 (cm ³ /gr) değerleri.	27
Tablo 3.6. Poli(MABMM) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^0 (cm ³ /gr) değerleri.	28
Tablo 3.7. Poli(ABMM) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^0 (cm ³ /gr) değerleri.	29
Tablo 3.8. Poli (ABMM) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^0 (cm ³ /gr) değerleri.	30
Tablo3.9. Propların poli(MABMM) üzerinde 353-390 K arasındaki ΔH_a adsorpsiyon ısıları.	33
Tablo3.10. Propların poli(ABMM) üzerinde 353-413 K arasındaki ΔH_a adsorpsiyon ısıları.	34
Tablo 3.11. Alkol propların poli(MABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	34
Tablo 3.12. Alkol propların poli(MABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	35
Tablo 3.13. Hidrokarbon propların poli(MABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	35
Tablo 3.14. Hidrokarbon propların poli(MABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	35
Tablo 3.15. Alkol propların poli(ABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	36

Tablo 3.16. Alkol propların poli(ABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	36
Tablo 3.17. Hidrokarbon propların poli(ABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	37
Tablo 3.18. Hidrokarbon propların poli(ABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	37
Tablo 3.19. Sonsuz seyreltik halde propların poli(MABMM) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi $(X_{1,2})$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	38
Tablo 3.20. Sonsuz seyreltik halde propların poli(ABMM) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi $(X_{1,2})$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	39
Tablo 3.21. Sonsuz seyreltik halde propların poli(MABMM) üzerinde kimsi molar entalpi (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjisi (ΔG_1^∞) 'nin sıcaklıkla değişimi.	42
Tablo 3.22. Sonsuz seyreltik halde propların poli(ABMM) üzerinde kimsi molar entalpi (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjisi (ΔG_1^∞) 'nin sıcaklıkla değişimi.	42
Tablo 3.23. Poli(MABMM)'nin (433-493) K deki $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ değerleri.	43
Tablo 3.24. Poli (ABMM)'nin (453-493) K deki $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ değerleri.	43
Tablo 3.25. Poli(MABMM)'nin (433-493) K arasında değişen çözünürlük parametreleri $((\text{kal}/\text{cm}^3)^{1/2})$	45
Tablo 3.26. Poli(ABMM)'nin (453-493) K arasında değişen çözünürlük parametreleri $((\text{kal}/\text{cm}^3)^{1/2})$	45
Tablo 4.1. Poli(MABMM)'nin formülünden ve el kitaplarından alınan buharlaşma ısısı (ΔH_v) değerleri.	47
Tablo 4.2. Poli(ABMM)'nin formülünden ve el kitaplarından alınan buharlaşma ısısı (ΔH_v) değerleri.	48
Tablo 4.3. Hidrokarbon ve alkollerin Poli(MABMM) sistemi için çözünürlük parametreleri (δ_1) sıcaklıkla değişimi.	50
Tablo 4.4. Hidrokarbon ve alkollerin Poli(ABMM) sistemi için çözünürlük parametreleri (δ_1) sıcaklıkla değişimi.	50

SİMGELER

B_{11}	:İkinci virial katsayısı	
f	: Taşıyıcı gazın akış hızı	(mL/dak.)
ΔG_1^s	: Sorpsiyon kısmi molar serbest enerjisi	(cal/mol)
ΔG_1^∞	: Sonsuz seyreltik halde karışımın kısmi molar serbest enerjisi	(cal/mol)
ΔH_1^s	: Sorpsiyona ait molar entalpi	(cal/mol)
ΔH_1^∞	: Sonsuz seyreltik hale ait karışımın kısmi molar ısıısı	(cal/mol)
ΔS_1^s	: Sorpsiyona ait entropi	(cal/mol)
ΔS_1^∞	: Sonsuz hale ait entropi	(cal/mol)
ΔH_v	: Probun molar buharlaşma entalpisi	(cal/mol)
M_1	: Probun molar kütlesi	(g/mol)
P_1	: Kolon giriş basıncı	(mmHg)
P^0	: Kolon çıkış basıncı	(mmHg)
P_1^0	: Probun buhar basıncı	(mmHg)
δ_1	: Probun çözünürlük parametresi	$((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$
δ_2	: Polimerin çözünürlük parametresi	$((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$
T	: Sıcaklık	(K)
tr	: Net alıkonma süresi	(dak.)
tg	: Metan gazının veya havanın kolon içerisindeki alıkonma süresi	(dak.)
tp	: Probun kolon içerisindeki alıkonma süresi	(dak.)
V_g	: Alıkonma hacmi	(mL)
W	: Dolgu maddesi ile kaplanmış polimer miktarı	(gr)
X	: Flory-Huggins etkileşim parametresi	

ÖZET

Bu çalışmada, poli (7-Metoksi-2-Asetil Benzofuran Metilmetakrilat-co-stiren) Poli(MABMM) ve poli(2-Asetil Benzofuran Metilmetakrilat-co-stiren) Poli(ABMM)'nın Invers Gaz Kromatografisi (IGC) ile termodinamik parametreleri incelendi. Bu amaçla Chromosb W üzerine kaplanan Poli(MABMM) ve Poli(ABMM) kopolimerleri çelik kolon içine dolduruldu daha sonra üzerinden değişik sıcaklıklarda hidrokarbon ve alkoller enjekte edildi, spesifik alıkonma hacimleri tayin edildi.

$(1/T; \ln Vg)$ grafiğinden Poli(MABMM) ve Poli(ABMM) polimerlerinin T_g değerleri sırasıyla 120°C , 140°C bulundu. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda poli(MABMM) ve poli(ABMM) üzerinde problemlerin adsorpsiyon ısıları bulundu. T_g üzerinde sorpsiyon için problemlerin ΔH_1^s , ΔS_1^s , ΔG_1^s değerleri tayin edildi.

Sonsuz seyreltik hal için problemlerin ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi ($X_{1,2}$), kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) ve kısmi molar ısısı (ΔH_1^∞) değerleri bulundu. Bu değerler polimer-nonsolvent sistemleri için bulunan değerlerle uygunluk gösterdi. Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerinden faydalanılarak P(MABMM) ve P(ABMM) polimerlerin çözünürlük parametresi (δ) tayin edildi. Çözünürlük parametresinin sıcaklıkla azaldığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Sentez, 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuran Metilmetakrilat-co-Stiren, 2-Asetil Benzofuran Metilmetakrilat-co-Stiren, Invers Gaz Kromatografisi (IGC), Ağırlıkça Aktiflik Katsayısı, Flory-Huggins Etkileşim Parametresi, Çözünürlük Parametresi

ABSTRACT

Investigation of Thermodynamic Properties with the Inverse Gas Chromatography of Copolymers Containing Benzofuran Hing

In this work, of thermodynamics parameters poly (7-Methoxy-2-acetyl benzofuran methyl methacrylate-co-styrene) Poly(MABMM) and poly (2-acetyl benzofuran methyl methacrylate-co-styrene) Poly(ABMM) were investigated by using Inverse Gas Chromatography (IGC) . For this purpose poly (MABMM) and poly(ABMM) copolymers were covered by the Chromosorb W were packed within filled steel columns, then the hydrocarbons and alcohols were injected determined at different temperatures and the specific retention volume were obtained.

The glass transition temperatures poly(MABMM) and poly (ABMM) were found respectively 120°C and 140°C from the plot of $\ln V_g$ versus $1/T$. The heats of the adsorption of probes on the poly(MABMM) and poly(ABMM) at the temperatures below the glass transition temperatures were found. Above the glass transition temperatures ΔH_1^s , ΔS_1^s , ΔG_1^s values of probes for sorption were determined.

The weight activity coefficient $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins interaction parameter ($X_{1,2}$), partial molar free energy (ΔG_1^∞) and partial molar heat (ΔH_1^∞) values of probes were obtained for infinite dilution state. These values showed well agreement with the values of polymer-nonsolvent systems. The solubility parameters (δ_2) of poly(MABMM) poly(ABMM) were determined by values of Flory-Huggins interaction parameters. It was observed that the solubility parameter decreases with temperature.

Key words: Synthesis, 7-Methoxy-2-acetyl benzofuran methyl methacrylate-co-styrene, 2-acetyl benzofuran methyl methacrylate-co-styrene, Inverse Gas Chromatography(IGC), Weight Activity Coefficients, Flory-Huggins Interaction Parameters, Solubility Parameters.

1. GİRİŞ

1.1. Polimer ve Genel Bilgileri.

1953 yılında Nobel Kimya ödülünü alan Staudinger, Yunanca'da geniş ya da uzun anlamına gelen macros sözcüğünü molekül sözcüğü ile birleştirerek çok büyük molekül anlamına gelen makro molekül sözcüğünü türetmiştir. Bunun yanında yunanca'da çok anlamına gelen poly sözcüğü ile parça anlamına gelen meros sözcüğünü birleştiren İsveçli Kimyacı Baron Jons Jacop Berzelius (1779-1848) çok parçalı anlamına gelen polimer sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur. Günümüzde eşanlamlı olan makro molekül ve polimer sözcüklerinin ikisi de kullanılmaktadır[1].

Monomer; birbirlerine kovalent bağlarla bağlanılarak büyük moleküller oluşturulabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer; monomer moleküllerin, birbirlerine kovalent bağlarla tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan çok uzun zincirli moleküllerdir. Aynı monomerlerin oluşturduğu polimerlere homopolimer, en az iki farklı tip monomerden oluşan polimere ise kopolimer denir. Bir kimyasal tepkimede polimer oluşumuna, polimerleşme denir.

Doğada kendiliğinden oluşan kauçuk, selüloz, protein gibi polimerik yapıda bazı doğal polimerler bulunmaktadır. Doğal polimerler insanların ilk kez kullandığı ve günümüze kadar da kullanımı sürdürdükleri polimerlerdir.

1.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- ✓ Kondenzasyon polimeri (basamaklı polimerizasyonu)
- ✓ Katılma polimeri

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanır[2].

1.3. Camsı Geçiş Sıcaklığı

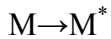
Doğrusal ve dallanmış zincirden oluşan amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtma sürdürülürse yarı-kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler; amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır. Bu ısı geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim (cm^3/g), özgül ısınma ısı (cal/g K) gibi bazı özellikleri değişir.

Camsı geçiş sıcaklığının anlamı, ayrıca serbest hacim kavramı üzerinden de yorumlanmaktadır. Polimerin kırılğan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etraflarında eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacme gereksinimleri vardır. Serbest hacim, toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanılabilecekleri diğer boş yerlerin tamamı anlamındadır. Bir başka tanımı, toplam polimer hacmi içerisinde polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacim şeklinde yapılabilir[3].

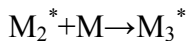
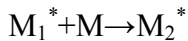
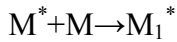
1.4. Zincir Polimerleşmesi

Genellikle, çok miktarda monomer moleküllerinin birbirleri ile birleşerek polimer moleküllerini oluşturma tepkimelerine polimerleşme denir. Oluşan polimer molekülleri monomer molekülü ile aynı kimyasal yapıya sahiptir. Monomer moleküllerinden, polimer moleküllerinin oluşma aşaması aşağıdaki gibidir;

Aktif merkezin oluşması:



Zincirin büyümesi:



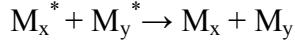
.....



Zincirin sonlanması: Birleşme ile sonlanma



ve ayrı ayrı sonlanma



olmak üzere iki şekilde olabilir.

Burada, M monomer molekülü; M^* aktif merkez; M_1^* , M_2^* , M_3^* , M_x^* , M_y^* büyüyen aktif zincirler; M_x , M_y ve M_{x+y} ise polimer molekülleridir.

Oluşan aktif merkezlerin serbest radikal veya iyon olmasına göre iki tip zincir polimerleşmesi vardır.

1. Serbest radikal zincir polimerleşmesi.
2. İyonik zincir polimerleşmesi.

1.4.1. Zincir Polimerleşmesinin Termodinamiği

Termodinamik fonksiyonlar belirli koşullarda polimerleşme tepkimesinin mümkün olup olmayacağını ve meydana gelen enerji değişimlerini; kinetik faktörler ise tepkime hızını ve tepkimenin yürümesi için gereken enerji miktarını belirlerler. Termodinamik fonksiyonlar, sistemin başlangıç ve son halinin fonksiyonu olup, tepkimenin mekanizmasına, kullanılan katalizörün doğasına bağlı değildirler.

Genel olarak doğada meydana gelen tüm olaylar sistemin serbest enerjisini veya serbest entalpisini azaltacak yönde yürür. Termodinamiğin birinci ve ikinci yasasından serbest enerji değişimi;

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

Serbest entalpi değişimi ise

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

eşitlikleri ile verilir. Burada ΔU , enerji değişimi; ΔH , entalpi değişimi; ΔS ise entropi değişimidir. $\Delta G < 0$ elde edilirse zincir polimerleşmesi gerçekleşir. $\Delta G = 0$ hali termodinamik denge olacağını, $\Delta G > 0$ hali ise tepkimenin termodinamik olarak mümkün olmayacağını gösterir. Monomer moleküllerinden polimer molekülleri oluşurken sistemin serbestlik derecelerinin sayısının azalması nedeni ile polimerleşme tepkimelerinde

entropinin azalması gerekmektedir. Sabit basınç altında $\Delta H = Q_p$ olduğundan polimerleşmenin gerçekleşmesi yani $\Delta G < 0$ olması, tepkime ısisına bağılıdır.

Vinil monomerlerinin polimerleşmesinde, iki vinil monomeri birleşirken bir π -bağı kırılmakta ve iki σ -sigma bağı oluşmaktadır. Ancak, oluşan iki σ -sigma bağı, söz konusu tekrarlanan birim ile meydana gelen polimer zincirindeki diğeri iki komşu tekrarlanan birim tarafından paylaşılmaktadır. Bu nedenle, vinil monomerlerinin mol başına zincir polimerleşme ısisı yani entalpi değışimi, bir π -bağının kırılma enerjisi ile bir σ -sigma bağının oluşma enerjisinin farkına eşittir. Çok sayıda vinil monomeri için polimerleşme ısisının değeri onun kuramsal değeriinden daha küçük olmaktadır. Bu azalmanın iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi, monomer molekülünün π -bağının herhangi bir elektronlar sistemi ile konjuge olmasıdır. Bu durumda, π -bağının kırılması için gereken enerji miktarı artar. Buda polimerleşme ısisının azalmasına neden olur. Polimerleşme ısisındaki bu azalmaya konjugasyon azalması denir. İkinci neden ise, monomer molekülünde büyük hacimli gruplar olmasıdır. Bu durumda, polimer molekülündeki birimleri bağlayan ve π -bağının kırılması ile meydana gelen yeni σ -sigma bağının kararlılığı, yani oluşma enerjisi azalacaktır. Bu monomer molekülündeki büyük hacimli grupların varlığından kaynaklanan sterik engelin sonucu olarak değılendirmektedir. Polimerleşme ısisındaki bu azalmaya sterik etki azalması denir.

Termodinamikte entalpi ve entropi değışiminin Sıcaklığa bağılılığı şu şekilde verilmektedir.

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \text{ ve } \Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p / T dT$$

Bu eşitliklere göre yapılan hesaplamalar, sıcaklığın 10 °C yükselmesi ile entalpinin 0.08 kJ/mol, entropinin ise 0.24 kJ/mol artığını göstermektedir. Bu artışların çok küçük olması nedeni ile termodinamik fonksiyonlarının sıcaklığa bağılılığının pek dikkate almamak gerekir. Böylece, polimerleşmenin sıcaklıkla değışimini izlemek mümkün olabilir. ΔH ve ΔS in mümkün olabilen belli değıerlerinde bu değışimin çeşitli halleri şunlar olabilir.

1) $\Delta H < 0$ ve $\Delta S < 0$

Bu hal, tüm vinil monomerlerinin enerji vererek polimerleştiği sistemleri kapsar. ΔH ve ΔS in bu işaretleri formülde yerine konulursa;

$$\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$$

Şeklini alır. Oda sıcaklığının üstündeki pek yüksek olmayan sıcaklıklarda $I\Delta H > I\Delta S$ ve $\Delta G < 0$ olur. Yani sıcaklığın çok yüksek olmadığı hallerde, monomerin polimere dönüşmesi için termodinamik olarak bir engel yoktur. Sıcaklığın yükselmesi ile $I\Delta S$ in değeri artar, belli bir sıcaklıkta $I\Delta H = I\Delta S$ ve $\Delta G = 0$ olur ve termodinamik denge kurulur. Sıcaklığın daha çok artması halinde ise $I\Delta H < I\Delta S$ ve $\Delta G > 0$ olur. Bu durumda monomerin polimere dönüşmesi termodinamik olarak mümkün olmaz.

$\Delta G = 0$ koşulunu sağlayan ve sistemin termodinamik olarak dengede olduğu sıcaklığa monomerin polimerleşebildiği üst sınır sıcaklığı denir.

$$\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = 0 \text{ ve } T_{\text{üs}} = \Delta H / \Delta S$$

Üst sınır sıcaklığının anlamı, bu sıcaklığın altında bulunan sıcaklıklarda polimerleşebildiği bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda polimerleşemediğidir termodinamik olarak.

2) $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$

Entropi artışı olan ve ısı alan polimerleşme tepkimeleri için karakteristik bu halde.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

şeklini alır. Burada, ΔG 'nin negatif veya pozitif olması sıcaklığın büyüklüğüne bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda, $I\Delta H > I\Delta S$ ve $\Delta G < 0$ koşullarını sağlar. Bu koşullarda, monomerin polimere dönüşmesi için hiçbir termodinamik engel yoktur. Bu halde de monomerlerin polimerlere dönüşmeleri için sınır sıcaklıklarına sahip oldukları görülmektedir. Ancak, bu sınır sıcaklığı yukarıda adı geçen üst sınır sıcaklığından farklı olarak polimerleşmenin alt sınır sıcaklığı denir. Çünkü bu sıcaklık bu termodinamik koşullarda monomerlerin polimerleşebildikleri en düşük sıcaklık sınırını göstermektedir.

3) $\Delta H > 0$ ve $\Delta S < 0$

Entalpi artışı ve entropi azalması olan bu koşullardaki monomer sistemlerinde hiçbir sıcaklıkta polimerleşme olmaz.

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S$$

şeklini alır ve tüm sıcaklıklarda $\Delta G > 0$ olur. Bu sistemlere karboksilik asitler ve onların esterlerinde bulunan karbonil gruplarındaki çift bağların kopması ile polimerleşmeleri örnek olarak gösterilebilir.

4) $\Delta H < 0$ ve $\Delta S > 0$

Bu koşulları sağlayan monomer sistemlerinin polimerleşmelerinde termodinamik olarak sıcaklık engeli de yoktur. Bu tür monomerler her sıcaklıkta polimerleşebilirler. Çünkü her sıcaklıkta bu sistemler için $\Delta G < 0$ olur. Yedi ve daha fazla üyeli halkaların açılması ile gerçekleşen polimerleşme tepkimeleri bu termodinamik koşullara uygun sistemlerdir.

1.4.2. Serbest Radikal Zincir Termodinamiği

Serbest radikal zincir polimerleşmesinde aktif merkezler, tek elektronlara sahip olan serbest radikallerdir. Serbest radikal zincir polimerleşmesinde, serbest radikallerin tepkimenin başından sonuna kadar varlığını sürdürdüğü deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu da, başlama basamağında oluşan serbest radikallerin monomer molekülüne bağlanarak yeni serbest radikaller meydana getirdiklerini göstermektedir. Serbest radikal zincir polimerleşmesi üç aşamada meydana gelir;

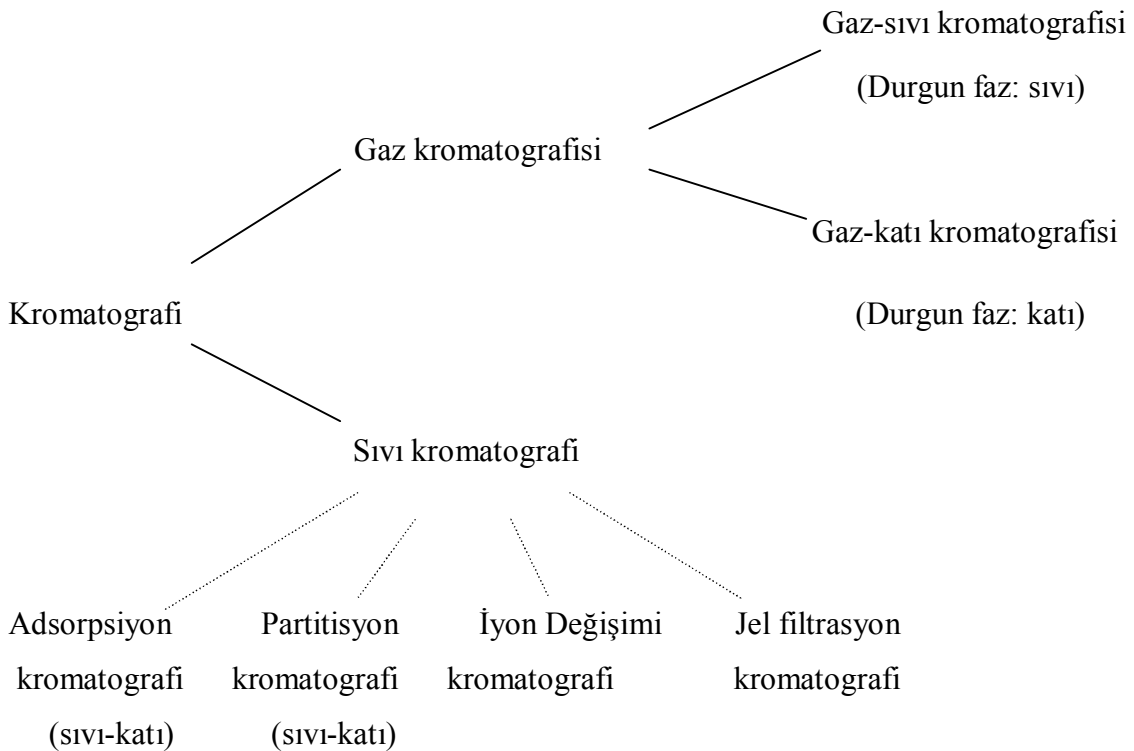
- I. **Başlama basamağı;** bu basamakta önce başlatıcı molekülü parçalanarak serbest radikali meydana getirir sonra oda bir monomer katarak ilk aktif merkezi oluşturur.
- II. **Büyüme basamağı;** oluşan aktif merkez kendine diğer monamerleri katarak makro serbest radikalleri oluşturarak büyür.
- III. **Zincir sonlanması;** Sonlanma, temel olarak birleşme ile ve ayrı ayrı sonlanma olmak üzere iki temel mekanizma ile olur. Birleşme ile sonlanmada iki makro radikal birleşerek radikalik özelliklerini kaybederler ve daha uzun polimer molekülü meydana getirirler. Ayrı ayrı sonlanma ise iki makro radikal birinden diğerine bir hidrojenin transfer olması ile radikalik özelliklerini kaybeder. Böylece, birinin ucunda çift bağ olan nispeten küçük polimer molekülü meydana gelir[4].

1.5. Gaz Kromatografisi

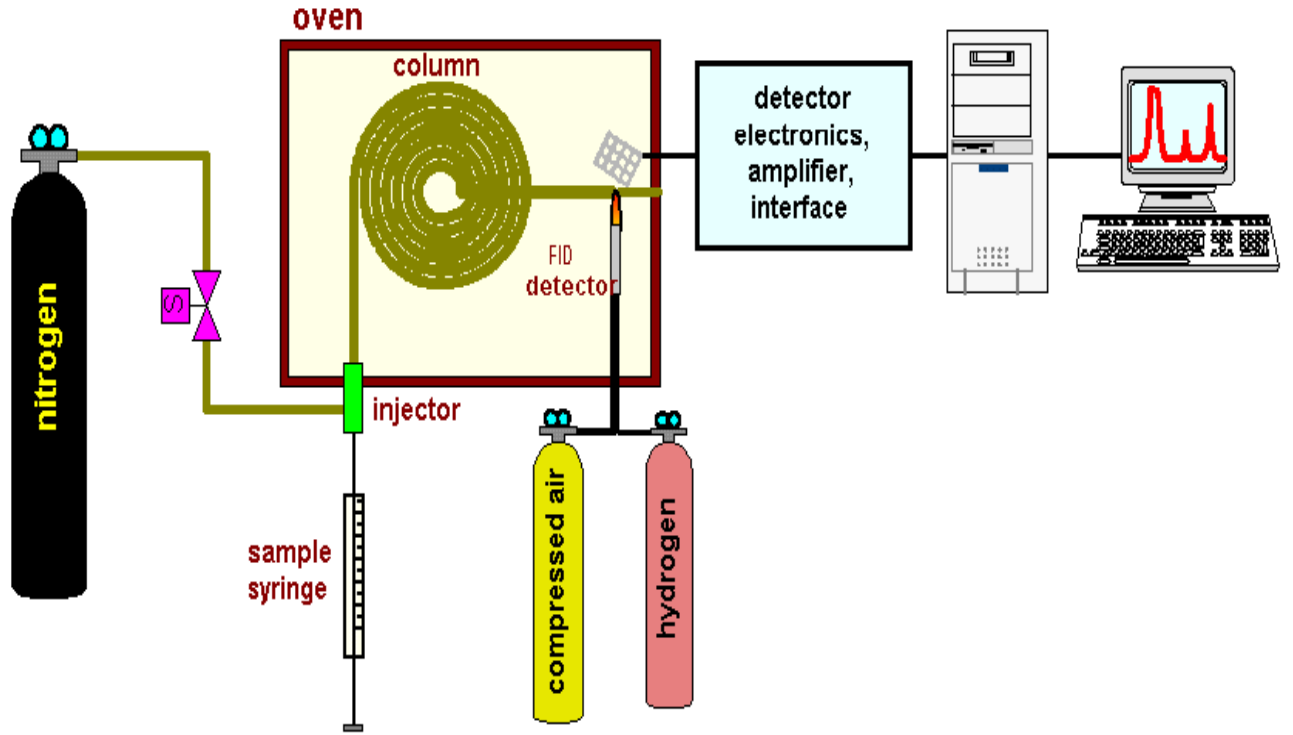
1.5.1 Gaz Kromatografisi ile Genel Bilgiler

Kromatografi sözcüğü ayırma bilimini kapsamaktadır. Daha doğrusu fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farkından yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu yüzeyi geniş katı bir destek üzerinde hareketsiz duran bir faz ile bu faz üzerinde hareket eden faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak yapılır.

Hareketsiz faz üzerinde taşıyan katıya destek katısı, hareketsiz faza durucu (sabit) faz ve hareketli faza taşıyıcı faz denir. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz; sıvı kromatografisinde ise sıvıdır. Her iki kromatografi de ayrılması istenen karışım, üzerine durdurucu fazla kaplanmış destek katısı ile doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucundan farklı zamanda çıkar ve uygun bir dedektör ile tespit edilip miktarı ile orantılı olarak kaydedilir. Ayrılmanın gerçekleştiği kolondan çıkan akışkanın toplamına kolon eluent'i; bunun hareketli kısmına eluent ve ayrılmış bileşene eluant denir.



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



Şekil.1. Bir gaz kromatografisi sistemi ve şematik olarak gösterimi.

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

Sistem başlıca şu kısımlardan oluşur;

- ✓ Taşıyıcı gaz bulunduran silindir.
- ✓ Enjeksiyon kısmı.

- ✓ Kolon.
- ✓ Gaz akışını kontrol eden basınç ayarlayıcılar.
- ✓ Dedektör.
- ✓ Kaydediciler.
- ✓ Enjektör, kolon ve dedektör için sıcaklık kontrolü[5].

1.5.2. Kromatografide Geçen Terimler

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

- ✓ Ayrılacak bileşik sabit fazda reaksiyona girmemeli.
- ✓ Gaz difüzyonu en düşük düzeyde tutulabilmeli.
- ✓ Saf, kolay bulunabilmeli ve ucuz olmalı.
- ✓ Kullanılan dedektörlere uygun olmalı.

Not: En çok kullanılan taşıyıcı gazlar azot, hidrojen ve helyumdur.

1.5.3. Örneğin Kolona Verilmesi

Ayrılacak bileşikler kolon girişine bir seferde verilir. Gazlar, gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları ile sıvılar şırınga ile katılar önce inert bir çözücünde çözülüp sonra şırınga kullanılarak sisteme verilir. Sistemin örnek verme yerine küçük bir lastik tıpa (septum) takılır. Bu septumlar zamanla aşınır ve gaz kaçırmaları olur bu yüzden aşınan septumları yenisi ile değiştirmek gerekir. Kullanılan septumlar enjektör sıcaklığına dayanıklı olması lazımdır.

Kolonlar: Kromatografik kolon cihazın kalbidir. Gaz kromatografisinin gaz analizlerine, buharlaşabilen likidlere ve buharlaşabilen solidlere geniş miktarda uygulanmasından dolayı, değişik tip numuneleri analiz etmek için değişik kolonlara ihtiyaç vardır. Muayyen bir numune ile çalışmak için, kolon boyutlarını, kolon temperaturünü, kolondan geçen taşıyıcı gazın akış hızını, numune miktarını, kolon dolgusunu ve kolon tertibini uygun şekilde seçerek tatmin edici bir kolon veya kolon kombinasyonu

geliştirmek kabildir. Kullanılan kolonlar ise cam, paslanmaz çelik, bakır, alimünyum ve plastikten yapılmış olabilir.

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

- ✓ Ayırarak bileşenler için iyi çözücü olmalıdır.
- ✓ Ayrılacak bileşenlerin hepsini çözmüyorsa bir kısmını iyi çözmeli.
- ✓ Ayrılacak bileşenlerle reaksiyona girmemelidir.
- ✓ Termal kararlılığı olmalıdır.
- ✓ Uçucu olmamalıdır.

Destek katısı: Sabit faz bir flim tabakası halinde destek katısını taşır. Destek katısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- ✓ Mekanik dayanıklı olmalı.
- ✓ Tanecik şekil ve büyüklüğü düzgün olmalı.
- ✓ Geniş bir yüzey alanı olmalı.
- ✓ Ayrılacak bileşenlerle hiçbir zaman reaksiyona girmemelidir.
- ✓ Gözenekli yapıda, gözeneklerin çapı homojen ve küçük olmalıdır.

Dedektörler: Kromatografik kolonla elde edilen ayrılmayı bir buhar dedektörü takip eder. Gazlar kolondan dedektöre geçerek atık kısımdan çıkarlar. Dedektörden çıkış sinyali kromatogramı çizen kaydediciye iletilir. Kromatogram ayrılmış olan numune bileşenlerine tekabül eden bir seri pikten ibarettir. Bir dedektörde arzu edilen karakteristik özellikler şunlardır: stabilite, hassasiyet, çabuk, lineer ve aynı derecede tekrarlanabilen sonuç. Kolon içindeki bileşiklerin miktarını saptamak uygun bir dedektörle yapılır. Bir dedektörde aşağıdaki özellikler aranır.

- ✓ Duyarlılığı geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalıdır.
- ✓ Duyarlılığı geniş olmalıdır.
- ✓ Her çeşit bileşiğe duyarlı olmalıdır.
- ✓ Sağlam olmalıdır.
- ✓ Gaz akış hızı Sıcaklık değişimlerinden etkilenmelidir[6].

1.5.4. Kolon Verimliliği

Kromatografi de karışım halinde bulunan iki bileşiğin birbirinden tamamen ayrılabilmesi iki etkene bağlıdır. Bunlar; kolon verimliliği ve çözücü verimliliğidir.

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

$$n=16(x/y)^2$$

$$TPEX=h=L/n$$

bağlantısı ile bulunabilir. Burada L kromatografi kolonunun uzunluğudur.

1.5.5. Çözücü Verimliliği

Durdurucu faz ayrılacak bileşiğe çözücü olarak etkir. Bu nedenle gaz kromatografisinde kaynama noktaları aynı olan iki bileşik, uygun durdurucu faz seçilerek kolayca ayrılabilir. Durdurucu fazın seçiminde ayrılacak bileşik ile durdurucu faz molekülleri arasındaki bir takım etkileşimlerinden söz etmek gerekir[5].

1.6. Gaz Kromatografisinin Polimere Uygulanması

Polimer ve çözücülerin arasındaki etkileşim bilgisi çözeltilerin karışabilirlik ve termodinamik özellikleri açısından önemli bir yere sahiptir. Bu yüzden İnvers gaz kromatografisi (IGC) polimerde, sıvı (prob) buharlarının termodinamik özelliklerinin ölçülmesi için etkileyici bir alet olduğu doğrulanmıştır [6].

Polimerik maddelerin uçuculuk göstermesi nedeniyle özelliklerin araştırılmasında gaz kromatografisinin uygulanması sınırlı kalmıştır. Termal bozunma ürünlerinin incelenmesi veya polimerdeki monomerik zayıflıkların araştırılması gibi alanlarda gaz kromatografisi tekniği kullanılabilmektedir. Ancak sonradan geliştirilen ve moleküller prob tekniği olarak da anlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği, polimerik maddelerin fiziksel, fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli teknik olarak ortaya sürülmüştür [7].

Yüzey enerjisi alanında yapılan çalışmalarda gaz kromatografisinin tercih edilmesinin nedeni sonsuz seyreltik haldeki en duyarlı, yüzey enerjisi ve dolgu-lastik ve dolgu-dolgu etkileşimleri çalışmada güvenilir bir metot olmasıdır.

IGC adı çalışmada öznenin, probdan çok sabit faz olmasından dolayı kullanılır. IGC ölçümünde bilinen miktardaki uçucu olmayan sabit faz bir çözücünde çözülerek ve geçirgen inert bir destek ile kaplanır. Sıvı prob kolona enjekte edildiğinde prob buharlaşır ve taşıyıcı gaz ile akar ve karakteristik spesifik alıkonma hacmi ölçülebilir. Eğer sabit fazın molekül ağırlığı biliniyorsa probun sabit fazdaki aktiflik katsayısı bulunabilir.

İnvers terimi kromatografide incelenen kısmın enjekte edilen uçucu maddeden ziyade sabit fazın olduğunu belirlemek için kullanılır. Bu yöntemde sabit faz özellikleri incelenecek polimerle kaplanmış olan destek katısıdır. Yöntemin uygulanma avantajları şunlardır;

- ✓ Polimerlerin kimyasal etkileşimleri ve yapısı hakkındaki bilgilerin pek çoğu, seyreltik çözeltilerdeki fizikokimyasal araştırmalardan elde edilmiştir. Buna rağmen bu maddeler, sanayi ve diğer uygulama alanlarında daha ziyade katı halde kullanılmaktadır. Bu yöntemde polimerin özelliği katı halde incelendiğinden uygulama alanına yönelik bilgiler elde edilmektedir.
- ✓ Yöntem, bilim çözücülerde çözünmeyen polimerlere de uygulanabilmektedir.
- ✓ Normal gaz kromatografisi kullanıldığı için fazladan bir masraf gerektirmez.
- ✓ Yöntem uygulaması basit, zaman ve emek israfı minimum düzeye indirgemektedir.

Bu yöntemin uygulanmasıyla polimerin camsı geçiş sıcaklığı, adsorpsiyon ısısı, ağırlıkça aktiflik kesri, serbest enerji ve entalpi değişimi gibi termodinamik özellikler, çözünürlük parametresi, Flory-Huggins etkileşim parametresi, difüzyon katsayısı ve yüzey alanı gibi diğer özelliklerde hesaplanabilmektedir[6].

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

$$t_r = t_p - t_g$$

denkleminde bulunur. Metan veya hava, ölü zamanı bulmak için kullanılır. Belli bir sıcaklıkta bulunan net alıkonma süresiden spesifik alıkonma hacmi V_g^0 , aşağıdaki gibidir;[8].

$$V_g^0 = (t_r \cdot 273 \cdot F / T \cdot W) \cdot 3/2 [(p_1/p_0)^2 - 1] / [(p_1/p_0)^3 - 1]$$

Bu deklemdede:

T: Kolon sıcaklığı (Kelvin cinsinden)

F: Taşıyıcı gazın akış hızı

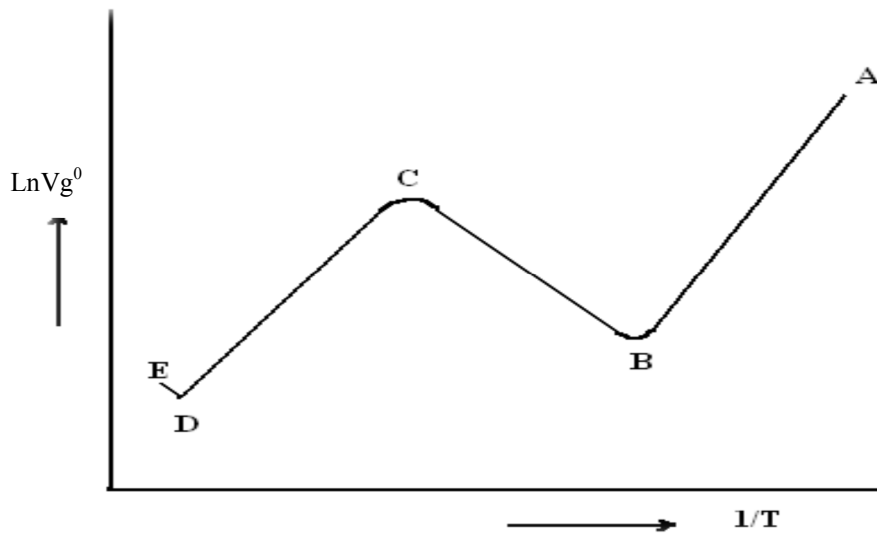
W: Polimerin ağırlığı

P_1 : taşıyıcı gazın giriş basıncı

P_0 : Taşıyıcı gazın kolondan çıkış basıncı olup genellikle atmosfer basıncı olarak alınır.

Taşıyıcı gaz olarak N_2 , He gibi gazlar kullanılır.

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



Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen $(1/T; \text{Ln } V_g^0)$ grafiği

Arkadaki şekilde gösterilen eğrinin A-B kısmı polimerin camsı geçiş sıcaklığın önceki durumunu gösterir. Bu bölgede polimer katı haldedir. 1/T ekseninde sağ taraf düşük sıcaklık, sol taraf yüksek sıcaklık durumunu gösterir.

A-B’de polimer katı olduğundan kolon içine gönderilen probun içine girmesi için gerekli yumuşaklığa sahip değildir. A-B kısmında prob sadece polimer yüzeyinde tutunmaktadır. Burada adsorpsiyon ısısı hesaplanabilir. ΔH_v değeri el kitaplarından ya da Antoniye denkleminde göre $\log P_1^0$ değerlerinden hesaplanır, daha sonra 1/T değerine karşılık gelen $\ln Vg^0$ değerleri grafiğe alındığında $(\Delta H_v - \Delta H_a)/R$ doğrunun eğimine eşittir. Adsorpsiyon ısısı (ΔH_a), buradan hesaplanabilir. B noktasında polimer katı halden yumuşak hale geçiyor. Burada gönderilen prob polimerin içine girmeye başlayacaktır. A’ dan B’ye gelirken alıkonma hacmi azalır.

B’den C’ye kadar alıkonma hacmi artar. Bu bölgede prob hem absorbe hem de adsorbe olmuştur. Bu kısma sorpsiyon bölgesi denir. D noktası erime noktasıdır. C’den F’ e kadar olan bölge sonsuz seyreltik hali gösterir. Polimerin seyreltik haldeki davranışları genellikle camsı geçiş sıcaklığının 40 °C üzerindeki sıcaklığa girer.

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

1.6.1. Sorpsiyon Ait Parametreler

Sorpsiyonda kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^s aşağıdaki denklemden hesaplanır.

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

Bu denklemde M_1 probun moleköl ağırlığı, R idael gaz sabitidir(kal). Sorpsiyonda probun kısmi molar entalpisi ΔH_1^s ve entropi ΔS_1^s değerleri

$$\Delta H_1^s = -R(\ln Vg / (1/T))$$

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

denklemden hesaplanır.

Probların buhar basınçları Antonie denklemini kullanarak bulunur.

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

Denkleminde P_1^0 probun buhar basıncı, T sıcaklık, A, B ve C ise proba ait sabit değerler olup, el kitaplarından bulunabilir.[9]

1.6.2. Sonsuz Seyreltik Duruma Ait parametreler

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

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln(273.2.R / P_1^0 \cdot V_g^0.M_1) \exp[-P_1^0 (B_{11} - V_1)/RT]$$

denklemden bulunur[7]. Denklemindeki B_{11} proba ait 2. Virial katsayısı olup aşağıdaki denklemden bulunur.

$$B_{11}/V_c = 0,430 - 0,886 T_c/T - 0,694(T_c/T)^2 - 0,0375(n-1)(T_c/T)^{4.5}$$

T_c ve V_c proba ait kiritik sıcaklık, kritik hacim değerleri ve n ise probdaki karbon sayısıdır.

Polimer ile prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-huggins parametresi X ,

$$X = (\ln 273.2 R V_2 / P_1^0 V_g^0 V_1) - ((B_{11} - V_1)/RT) - 1$$

denklemden hesaplanır. V_2 polimer hacim kesridir ve $1/d$ (d ;yoğunluğu)'ye eşittir.

Seyreltik çözeltide karışımın kısmi molar ısı ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ değerleri aşağıdaki denklemden bulunur.

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

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

Probun molar buharlaşma entalpisi ΔH_v ile ΔH_1^∞ ve ΔH_1^s arasında,

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

şeklinde bir bağıntı vardır.

Kromotografik deneylerde polimer ile probun karışmasıyla hacimle basınç değişimi olmadığı kabul edildiğinde, ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri birbirine eşit olarak alınabilir ve bu özellik göz önüne alındığında,

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

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

bağıntıları yazılabilir. Bu denklemde δ_1 ve δ_2 ayrı ayrı prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. Yukarıdaki denklemler Hildebrand Scantchard denklemi olarak bilinir.

Hildebrand Scantchard ve Flory-Huggins teorileri birleştirildiğinde;

$$X = (V_1/RT) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Veya

$$(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty/V_1) = 2(\delta_1\delta_2/RT) - (\delta_2^2/RT)$$

Denklemleri elde edilir[10].

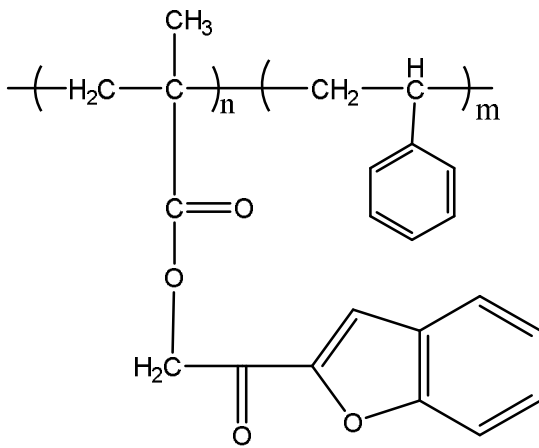
δ_2 : polimerin çözünürlük parametresi

δ_2 , $(\delta_1^2/RT) - (X/V_1) = 2(\delta_1\delta_2/RT) - (\delta_2^2/RT)$ denklemine göre;

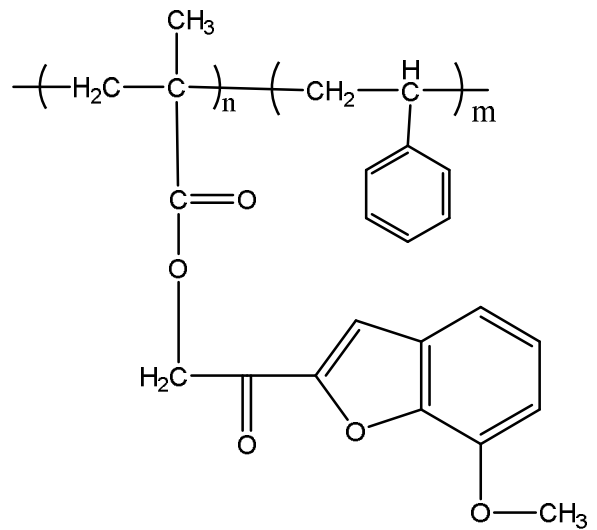
δ_1 'e karşı $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty/V_1)$ ' in grafiğe alınmasıyla bulunabilir.

1.7. Poli(MABMM) Ve Poli(ABMM)'nın Sentezi

Poli(MABMM) ve poli(ABMM) polimeri, kimya labaratuvarında serbest radikalik yoldan sentezlenmiştir [11], [12].



2-Asetilbenzofuranmetilmetakrilat-ko-stiren



7-Metoksi-2-asetilbenzofuranmetilmetakrilat-ko-stiren

1.8. İnvers Gaz Kromatografisi ile ilgili Çalışmalar

Yapılan araştırmalar sonucunda IGC ile ilgili birçok çalışma yapıldı görüldü. Araştırmalar sonucunda, IGC ile yapılan ilk çalışma Smidsrod ve Guillet tarafından 1968 yılında geliştirilmiştir ve birçok polimerik sistemlere uygulanmıştır[7]. Bu çalışmalardan, bizim tez çalışmamıza yakın bazı makalelerin özetleri aşağıda verilmiştir.

Cheng ve Benner, sabit faz olarak polietilen oksidi alarak spesifik alıkonma hacminin prob ve sıcaklığa karşı değişimini incelemiş ve sonuç olarak sıcaklık arttıkça alıkonma hacminin azaldığını gözlemlemiştir[13].

Karmaşık polimer sistemleri için ters gaz kromatografisinin(IGC) kullanışlılığı incelenmiştir. IGC tekniği nihai ürünün kalitesini etkileyen en önemli kriterlerden birisi karakterize etmek uygulanmıştır. Reçine ve aşındırıcı tanelerinin arasındaki yapışma büyüklüğü yapışma işin değeri ile ifade edilmiştir. Bu yöntemin en önemli avantajı, ham maddelerin kalite ve test ürününün imalatının gerek olmadan nihai ürünün kalitesi üzerindeki etkisini kontrol etmek olmuştur[14].

IGC tarafından kitin yüzey özelliklerinin incelenmesi: Bu çalışmada kitinin yüzey özellikleri IGC tarafından miktar analizi yapılmış. Serbest enerjinin dağıtıcı bileşen özellikleri araştırmak için 4 tane n-alkan, polar olarakta CHCl_3 , aseton, eter ve THF seçilmiş. Bunlar lewis asit-baz parametrelerinin belirlenmesini araştırmak için seçilmiştir. Sırasıyla 40, 50, 60, 70°C’de serbest enerjinin dağıtıcı bileşeni 37.58, 42.12, 45.70 ve 51.69 mJ/m^2 bulunmuş. $K_a=0,0793$ ve $K_b=0,7936$ bu sonuçlara göre kitinin lewis bazik polimeri olduğunu bulunmuştur.

Tartışma sonuç bölümünde ise: Polar ve alkanlar için $1/T$ ’ye karşılık $\text{Ln}V_n$ grafiğe çizilmiş. Sonuç olarak alıkonma süresinden kitinin yüzey özellikleri belirlenmiştir. Kitinin yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni γ_s^d , n-alkanların her sıcaklığı için ΔG_a hesaplanmış. Sonuç olarak artan sıcaklıklarla birlikte yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni artmıştır. Genellikle katı bir maddenin yüzey serbest enerjisi sıcaklık arttıkça, azalır. Toplam serbest enerjinin yerine, dağıtıcı bileşenin toplamı ve lewis asit-baz bileşenlerinin toplamı alınır. Toplam serbest enerjiye bağlı, IGC metotları tarafından prop çözücüler seçilmiş. Kitinin K_a ve K_b ’si sonuç olarak sıcaklığın artışı ile lewis asit-baz etkileşimleri tarafından adsorpsiyonun serbest enerjisi (ΔG_1^s) artar. Sentezlenen bu kitin

türü bir lewis baz polimeridir ve asitliği çok zayıf olarak bulunmuş. Yüzey özellikleri, dağıtıcı bileşenin serbest yüzey enerjisi ve kitinin lewis asit-baz miktarları IGC ile hesaplanmış ve spesifik etkileşimin en düşük entalpisi triklormetanın bulunmuş.

Sonuç yüzey özellikleri, kitinin lewis asit-bazlığı ve yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni IGC metodu tarafından ölçülerek belirlenmiştir. 313,2 K'de 37,58 mj/m^2 den 343,2 K'de 51,69 mj/m^2 'e yükselmiştir. $K_a=0,0798$ ve $K_b=0,7936$ olarak bulunmuştur. Buradan da kitinin lewis baz polimeri olduğu anlaşılmıştır[15].

IGC'si PLN ve PLC'nin yüzey özelliklerini karakterize etmede kullanıldı. Yüzey enerjinin dağılımlı bileşeni (γ_s^d) ikisi içinde çok küçük bulundu. PLC için 40 mj/m^2 ve PLA 30 mj/m^2 bulundu. Yüzey enerjinin dağılımlı bileşeni hesaplamak için gerekli n-alkanın tutma zamanı maximum, yarım yükseklikte merkezi ve kromatografik pikin merkezi kitlesi elde edildi. Bu iki parametreler kullanılan değer olarak elde edilirken asimetrik pikler tarafından etkilenen olmadı, polimerin camsı geçiş sıcaklığı daha çok çıkmasına karşın değerler güvenilir bulunmadı ikinci değerler elde edildi. Çok küçük alıkonma süresine sahip olan n-alkenin kullanılmasında sakıncaları tartışılmıştır. Sonuçta iki biyopolimerin asit baz özellikleri araştırıldı kullanılan yöntem nötral olan PLA ve PLC'nin yüzeylerini incelemekle birlikte K_A , K_D S_C parametreleri arasındaki farklarda gösterilmiştir.

Sonuç olarak ise; PLA ve PLC'nin yüzeyleri kapalı sıcak ortamda, bir dizi sıcaklıkta başarılı bir şekilde karakterize edildi, her iki bileşen için yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenleri küçük bulunmuş (PLA, PLC)[16].

Bu çalışmada, bazı termodinamik propların invers gaz kromatografisi ile polisiklo metakrilat üzerinde çalışılmış. Aşağıda verilen proplar için; polimerik madde, kromosorp W ile kaplanarak cam kolonun içine doldurulmuştur. IGC tekniği ile, n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-dekan, metanol, etanol, 2-propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, toluen ve o-ksilen proplarının tutma(alıkonma) süreleri t_r hesaplanmış. Her prop molekülü için spesifik hacmi hesaplanmıştır. $1/T; \ln Vg^0$ grafiğinde poli sikloheksil metakrilatın camsı geçiş sıcaklığı 373 K olarak bulunmuş. Bu camsı geçiş sıcaklığının altında adsorpsiyon ısı ΔH_a , camsı geçiş sıcaklığının yukarısında kimsi molar ısı ΔH_1^s , sorpsiyon kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^s ve sorpsiyon kısmi molar entropi ΔS_1^s her prop için hesaplanmış. Polimer-çözücü sistemi için farklı kolon sıcaklıklarında karışımın sonsuz

seyreltik kısmi molar ısı ΔH_1^s , karışımın sonsuz seyreltik kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^s , Flory-huggins etkileşim parametresi X_{12}^∞ ve ağırlıkça aktivite katsayısı (a_1/w_1) değerleri hesaplanmış. Sonra IGC tekniği ile polimerin çözünürlük parametresi δ_2 bulunmuştur[17].

Poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat] polimerinin alkol ve n-alkanlarla etkileşimi ile gaz kromatografisi kullanılarak termodinamik özellikleri incelenmiştir[18].

IGC'si polipirol ile kaplanmış poli(vinil klorid) toz tanelerinin yüzey enerjisinin karakterizasyonunda kullanılmış[19].

Bu çalışmada polivinilklorürle polietilenoksitin blent karışımı sentezlenip invers gaz kromatografisi ile çalışılmıştır[20].

Bu çalışmada ikili toz sistemlerine invers gaz kromatografisinin uygulabilirliğini araştırılmış. Yüzey heterojen bir uygulama tercihlili, prob-yüzey etkileşimleri anlamak için profiller kullanılmış[21].

Ters gaz kromatografisi ile poli(p-fenilen tereftalamid) fiber yüzey temizliği belirlenmesi[22].

Attapulgate yüzey özellikleri evrimi üzerine asit tedavisinin etkisi, ters gaz kromatografisi uygulanarak incelenmesi[23].

Bir oksijen plazma ile yüksek performanslı polimerik elyaf yüzey modifikasyonu. Poli(p-fenilen tereftalamid) ve poli(p-fenilen benzobisoxazole) karşılaştırmalı çalışma[24].

2. MATERYAL ve METOT

2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çözücüler: Polimerin çözünmesinde 1,4-dioksan (Merck)

Propolar: Merck firmasından temin edilen n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, metil alkol, etil alkol, propil alkol, bütül alkol ve pentil alkol prop olarak kullanıldı.

Chromosorp W: Kolona destek dolgu maddesi olarak kullanılan Chromosorp W (80-100 mesh) Sigma firmasından temin edilmiş olup her hangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı.

Polimerler: Poli(PABMM) ve poli(PMABMM) Fırat Üniversitesi Kimya bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar:

- ✓ Cam malzeme olarak; havan, beher, mezür, tek ağızlı rodajlı konik balon kullanıldı.
- ✓ Kurutma için Elektro-Mag M 50 etüv kullanıldı.
- ✓ Model VA304-1AAZM13AAE serial 69025760.
- ✓ Polimerin termodinamik özelliklerini incelemek için GC-2010AF,23 OV gaz kromatografisine dolgulu kolon aparatı takılarak kullanıldı. FID dedektörü ve SHIMADZU marka kaydecidi (Yüzüncü yıl Üni. Van) ile değerler ölçüldü.
- ✓ Kolon dolgu maddesi hazırlamak için BIBBY-RE 100 model döner buharlaştırıcı (Yüzüncü yıl Üni., Van) kullanıldı.
- ✓ Bilgisayar.

2.3. Kolonun dolgu Maddesinin hazırlanması

Daha önce, sentezlenmiş olan poli(MABMM) ve poli (ABMM) maddelerinden sırasıyla 0,3'er gr alındı. Üzerine 50 ml 1,4-dioksan ilave edilerek çözüldü. Daha sonra 3 gr Cromomosorb W ile karıştırıldı. Kaplama işleminden sonra döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırılıp 40°C' de vakumlu etüvde kurutuldu. Kaplanmış polimerler havanda ufaltılıp 80 mesh'lik elekten geçirilerek tartılıp saklandı.

Poli (MABMM) : 3,36

Poli (ABMM) : 2,47

2.3.1. Kolonun Hazırlanışı

İç çapı 3,2 mm, boyu 1 m olan çelik borular önce su ile sonra aseton ile yıkanıp bir gün boyunca kurutulmaya bırakıldı. Kolonun bir ucu cam pamuğu ile kapatıldı, açık olan diğer ucundan dolgu maddesi kolonun içerisine dolduruldu. Kolonun ucu campamuğu ile kapatıldı. Sonra kolon bir silindir üzerinde kıvrılarak cihaza monte edilecek hale getirildi. Borunun her iki ucu aletin dedektör ve enjektör ünitelerine dikkatli bir şekilde monte edildi.

2.3.2. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı

Bu çalışma yapılırken GC -2010AF, 23 OV model gaz kromatografisine dolgulu kolon aparatı takılarak kullanıldı, FID (alev iyonlaşmalı dedektör), shimadzu integratör ile değerler ölçüldü.

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

- Hidrojen akış hızı :40 ml/dak.
- Havanın akış hızı :400 ml/dak.
- Taşıyıcı gazın akış hızı :30 ml/dak.

Enjeksiyonlar :

- a. Farklı problemler için
- b. Farklı sıcaklıklarda 0.3 µl enjeksiyon yapıldı.

2.3.3 Kolonun Kararlı Hale getirilmesi

Kolonun bir ucu enjeksiyon kısmına bağlanıp diğer ucu açıkta olacak şekilde 220 °C sıcaklıkta bir gün boyunca içerisinden taşıyıcı gaz geçirilerek kolonun içerisindeki safsızlıklar uzaklaştırıldı. Sonra kolonun açık ucu aletin dedektör ünitesine monte edildi. Dedektör ve enjeksiyon sıcaklıkları uygun çalışma sıcaklıklarına getirildi. Hidrojen, hava ve taşıyıcı gaz hızları ayarlandı. Cihazın bu sıcaklığa erişmesi için bir süre beklendi. Dedektör sıcaklığı 120°C'nin üzerine çıkınca dedektörün yanması sağlandı. Bu arada integratörde çalışmak istediğimiz program ayarlandı.

2.3.4. Enjeksiyon Yapılması

Fırın sıcaklığı ayarlanınca enjektör uygun bir çözücü ile temizlendi. Enjekte edilecek prob ile bir iki defa temizlendi. 80 ile 220 °C arasında her 10 °C'de her bir prob için en az 3 defa 0.3 µl enjekte edilerek alıkonma süreleri bulundu.

Elde edilen bu ürünler ve kullanılan bazı kimyasal maddeler bundan böyle aşağıda belirtildiği şekilde bahsedilecektir.

MABMM : 0,3 - 7-Metoksi-2-Asetil Benzofuran Metil Metakrilat-co-stiren

ABMM : 0,5 - 2-Asetil Benzofuran Metil Metakrilat-co-stiren.

Met. Al. : Metil alkol

Et. Al. : Etil alkol

Pro. Al. : Propil alkol

Büt. Al. : Bütil alkol

Pen. Al. : Pentil alkol

3. SONUÇLAR

3.1. İnvers Gaz Kromatografisi ile Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı sıcaklıklarda poli(MABMM) ve poli(ABMM) polimerleri ile kaplı dolgu maddesi içeren kolona yapılan metil alkol, etil alkol, propil alkol, bütıl alkol, pentil alkol, hekzan, heptan, oktan ve nonan enjeksiyonları sonucu gözlenen alıkonma süreleri ve kolon basınçları;

Tablo 3.1. ve Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Alkollerin poli(MABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)

tr Değerleri						
Sıcaklık (K)	Etil alkol	Propil alkol	Bütıl alkol	Pentil alkol	Pi (mmHg)	F (hız)
353	0,410	0,397	0,477	0,624	1072,588206	23,177
363	0,391	0,389	0,419	0,534	1132,593141	22,670
373	0,382	0,383	0,410	0,484	1167,095978	22,060
383	0,376	0,378	0,393	0,438	1205,349124	21,490
393	0,361	0,363	0,378	0,415	1245,852455	20,943
403	0,379	0,382	0,399	0,445	1288,605971	20,420
413	0,383	0,387	0,417	0,470	1332,109548	19,929
423	0,390	0,401	0,432	0,492	1377,863311	19,458
433	0,377	0,400	0,435	0,507	1431,867752	19,036
443	0,387	0,401	0,434	0,506	1487,372317	18,607
453	0,388	0,403	0,436	0,495	1536,876388	18,196
463	0,387	0,401	0,433	0,489	1578,12978	17,803
473	0,380	0,400	0,434	0,482	1619,383173	17,426
483	0,372	0,378	0,423	0,451	1650,135702	16,810
493	0,371	0,375	0,410	0,444	1689,888971	16,250

Tablo 3.2. Hidrokarbonların poli(MABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)

tr Değerleri						
Sıcaklık (K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Pi (mmHg)	F (hız)
353	0,395	0,395	0,463	0,625	1072,588	23,177
363	0,378	0,388	0,435	0,540	1132,593	22,67
373	0,376	0,380	0,420	0,484	1167,095	22,06
383	0,372	0,368	0,397	0,447	1205,349	21,49
393	0,366	0,359	0,383	0,410	1245,852	20,943
403	0,388	0,379	0,399	0,415	1288,606	20,42
413	0,397	0,366	0,389	0,409	1332,110	19,929
423	0,406	0,367	0,389	0,408	1377,863	19,458
433	0,408	0,370	0,390	0,411	1431,868	19,036
443	0,419	0,381	0,395	0,417	1487,372	18,607
453	0,424	0,384	0,394	0,418	1536,876	18,196
463	0,423	0,375	0,393	0,415	1578,130	17,803
473	0,418	0,375	0,395	0,412	1619,383	17,426
483	0,414	0,373	0,390	0,408	1650,136	16,81
493	0,407	0,372	0,384	0,401	1689,889	16,25

Tablo 3.3. Akollerin poli(ABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)

tr Değerleri						
Sıcaklık (K)	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Pentil alkol	Pi (mmHg)	F (hız)
353	0,316	0,321	0,371	0,480	768,063	23,177
363	0,311	0,314	0,336	0,405	798,816	22,67
373	0,300	0,299	0,318	0,360	825,068	22,06
383	0,298	0,296	0,303	0,328	851,320	21,49
393	0,290	0,290	0,292	0,304	879,823	20,943
403	0,285	0,286	0,288	0,295	906,825	20,42
413	0,275	0,278	0,275	0,275	936,077	19,929
423	0,290	0,291	0,286	0,301	966,830	19,458
433	0,283	0,287	0,291	0,302	999,833	19,036
443	0,284	0,285	0,293	0,312	1035,086	18,607
453	0,285	0,290	0,294	0,312	1068,088	18,196
463	0,284	0,290	0,299	0,316	1099,590	17,803
473	0,283	0,289	0,302	0,323	1128,093	17,426
483	0,282	0,283	0,294	0,317	1152,095	16,81
493	0,274	0,279	0,290	0,314	1173,096	16,25

Tablo 3.4. Hidrokarbonların poli(ABMM) üzerinde alıkonma süreleri (dak), kolon giriş basınçları (mmHg) ve akış hızları (ml/dak)'nın sıcaklıkla değişimi.(Enjeksiyon hacmi 0.3µl)

tr Değerleri						
Sıcaklık (K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Pi (mmHg)	F (hız)
353	0,315	0,316	0,357	0,458	768,063	23,177
363	0,308	0,305	0,325	0,389	798,8157	22,670
373	0,302	0,301	0,314	0,353	825,068	22,060
383	0,297	0,293	0,303	0,326	851,320	21,490
393	0,294	0,290	0,302	0,315	879,823	20,943
403	0,292	0,288	0,299	0,310	906,825	20,420
413	0,281	0,282	0,286	0,302	936,077	19,929
423	0,293	0,285	0,288	0,305	966,830	19,458
433	0,290	0,282	0,290	0,304	999,833	19,036
443	0,291	0,282	0,289	0,300	1035,086	18,607
453	0,290	0,281	0,288	0,298	1068,088	18,196
463	0,292	0,279	0,288	0,296	1099,590	17,803
473	0,294	0,283	0,285	0,295	1128,093	17,426
483	0,295	0,280	0,281	0,295	1152,095	16,810
493	0,294	0,274	0,61	0,291	1173,096	16,250

Tablo 3.5. Poli(MABMM) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^0 (cm³/gr) değerleri.

V_g^0 Değerleri				
Sıcaklık (K)	Etil alkol V_g^0	Propil alkol V_g^0	Bütil alkol V_g^0	Pentil alkol V_g^0
353	18,087	17,513	21,043	27,528
363	15,839	15,758	16,973	21,632
373	14,366	14,403	15,419	18,202
383	13,127	13,196	13,72	15,291
393	11,701	11,905	12,252	13,451
403	11,203	11,499	12,011	13,395
413	10,719	10,831	11,671	13,12
423	10,191	10,479	11,289	12,857
433	9,613	9,67	10,516	12,257
443	8,688	8,98	9,743	11,36
453	8,126	8,44	9,131	10,367
463	7,603	7,878	8,506	9,607
473	7,011	7,38	8,007	8,893
483	6,372	6,492	7,265	7,746
493	5,923	5,986	6,545	7,088

Tablo 3.6. Poli(MABMM) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^0 (cm³/gr) değerleri.

V_g^0 Değerleri				
Sıcaklık (K)	Hekzan V_g^0	Heptan V_g^0	Oktan V_g^0	Nonan V_g^0
353	17,425	17,425	20,425	27,572
363	15,312	15,718	17,5	21,875
373	14,14	14,291	15,795	18,202
383	12,987	12,847	13,86	15,605
393	11,863	11,904	12,414	13,256
403	11,68	11,409	12,011	12,46
413	11,111	10,216	10,887	11,447
423	10,609	9,59	10,165	10,661
433	9,863	8,945	9,428	9,936
443	9,406	8,553	8,868	9,362
453	8,88	8,042	8,252	8,754
463	8,271	7,367	7,72	8,153
473	7,712	6,919	7,251	7,601
483	7,11	6,406	6,698	7,007
493	6,497	5,938	6,13	6,401

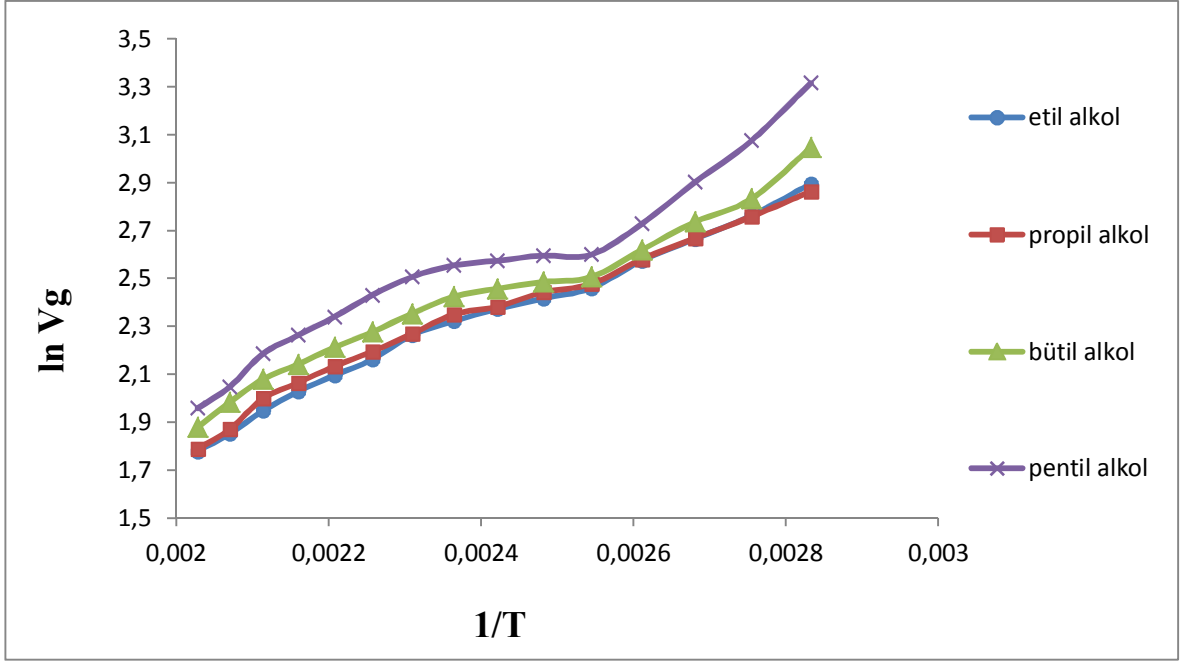
Tablo 3.7. Poli(ABMM) için farklı sıcaklıklarda alkollerin alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^0 (cm³/gr) değerleri.

V_g^0 Değerleri				
Sıcaklık (K)	Etil alkol V_g^0	Propil alkol V_g^0	Bütil alkol V_g^0	Pentil alkol V_g^0
353	22,9	23,262	26,885	34,785
363	21,012	21,215	22,701	27,363
373	18,872	18,809	20,004	22,647
383	17,488	17,488	17,781	19,248
393	15,873	15,873	15,982	16,639
403	14,581	14,632	14,735	15,093
413	13,156	13,299	13,156	13,299
423	12,975	13,02	12,796	13,244
433	11,859	12,027	12,194	12,655
443	11,13	11,169	11,482	12,227
453	10,472	10,656	10,803	11,764
463	9,852	10,06	10,372	10,962
473	9,251	9,447	9,872	10,559
483	8,589	8,619	8,954	9,563
493	7,813	7,956	8,27	8,954

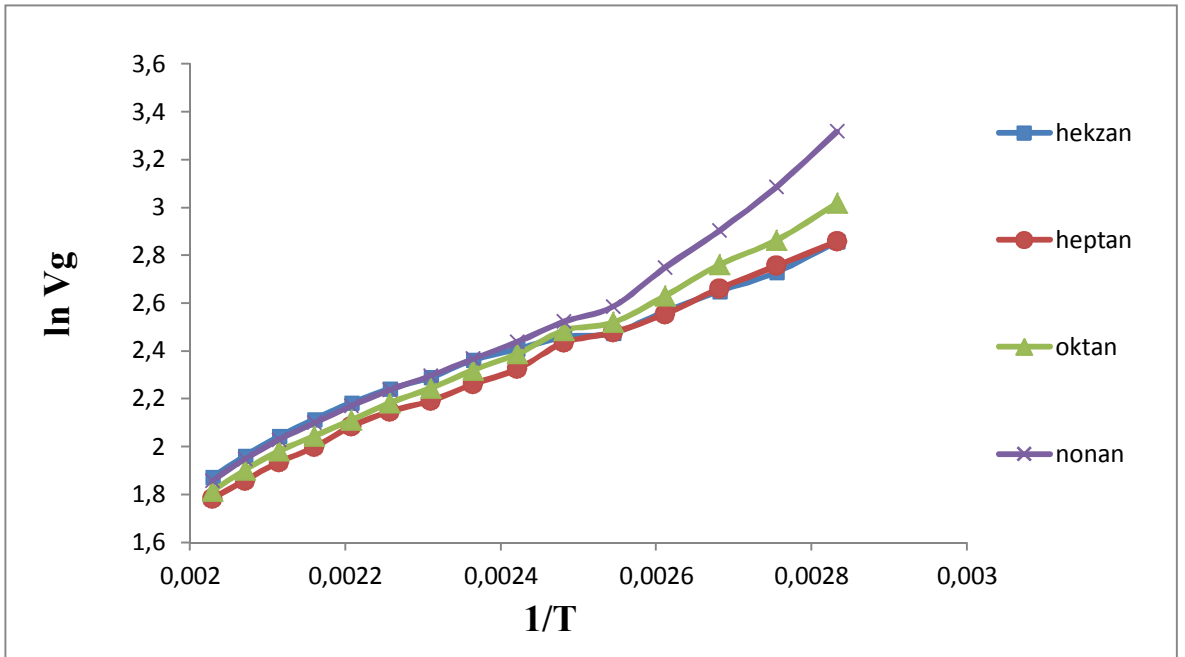
Tablo 3.8. Poli (ABMM) için farklı sıcaklıklarda hidrokarbonların alıkonma sürelerinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g (cm³/gr) değerleri.

V_g^0 Değerleri				
Sıcaklık (K)	Hekzan V_g^0	Heptan V_g^0	Oktan V_g^0	Nonan V_g^0
353	22,827	22,09	25,871	33,19
363	20,81	20,657	21,958	26,282
373	19,003	18,94	19,758	22,212
383	17,429	17,194	17,781	19,131
393	16,091	15,873	16,529	17,241
403	14,381	14,632	14,735	15,86
413	13,347	13,49	13,682	14,11
423	13,11	12,752	12,886	13,646
433	12,152	11,857	12,152	12,739
443	11,404	11,051	11,326	11,757
453	10,64	10,31	10,567	10,963
463	10,129	9,678	9,991	10,268
473	9,611	9,251	9,317	9,644
483	8,985	8,528	8,558	8,985
493	8,384	7,814	7,671	8,298

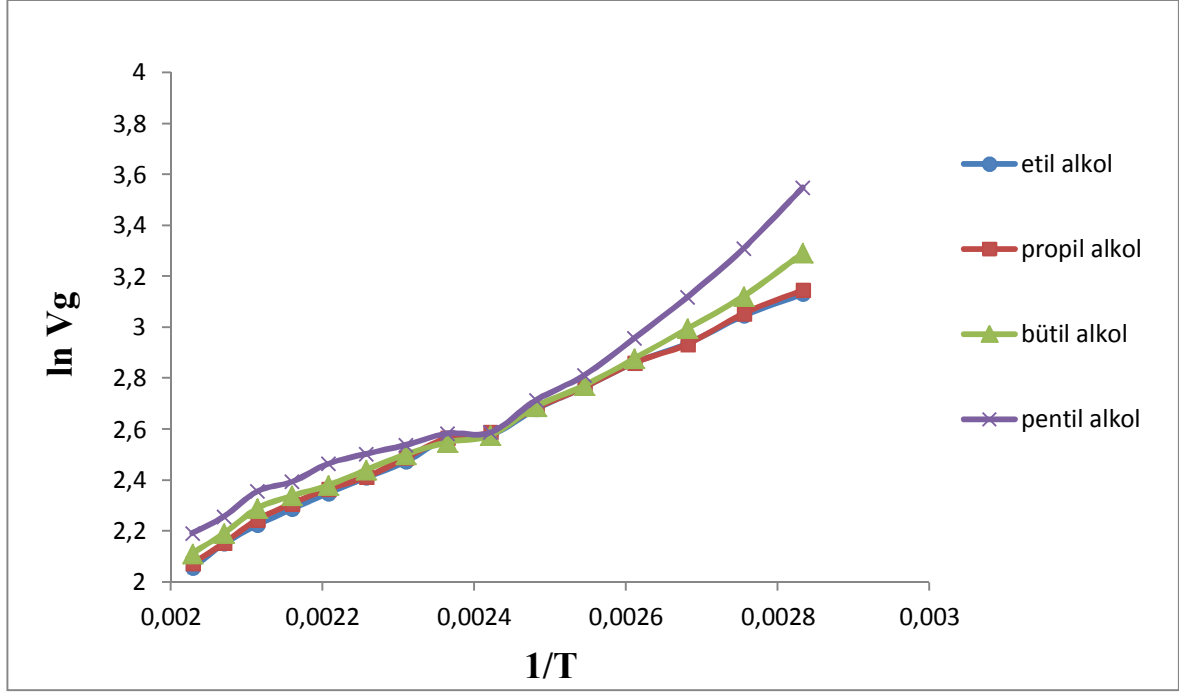
Tablo 3.5, 3.6, 3.7, 3.8’de sıcaklığın foksiyonu olarak verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden camısı geçiş sıcaklığını tayin etmek için ($1/T; \ln Vg^0$) değeri grafiğ’e alındı. (Şekiller 3.1, 3.2, 3.3, 3.4,)



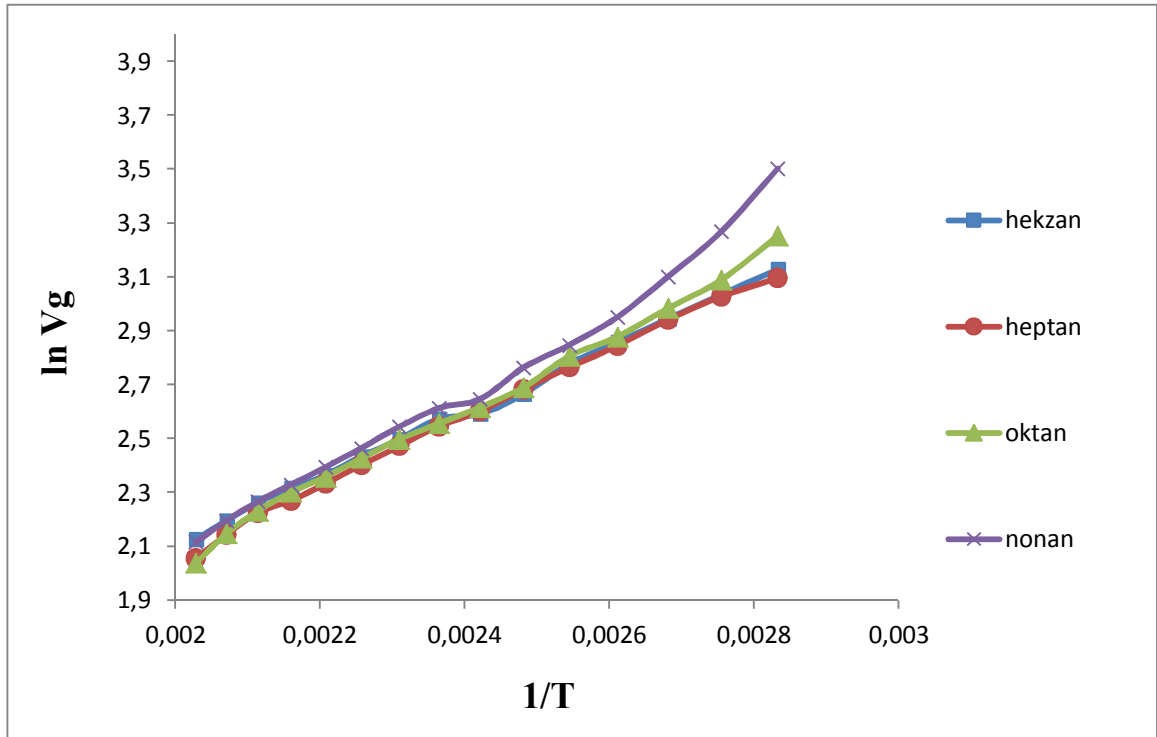
Şekil 3.1. (Et. Al. Pro. Al. Büt. Al. Pent. Al.) – Poli(MABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.



Şekil 3.2. (Hekzan-Heptan-Oktan-Nonan) – Poli (MABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.



Şekil 3.3. (Et. Al. Pro. Al. Büt. Al. Pent. Al.) – Poli (ABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.



Şekil 3.4. (Hekzan-Heptan-Oktan-Nonan) – Poli (ABMM) sistemleri için alıkonma diyagramları.

POLİMERLER	IGC'den Tg (°C)	DSC'den bulunan Tg (°C)
MABMM	120	125
ABMM	140	135

Camsı geçiş sıcaklığı altında propları, MABMM ve ABMM polimerleri üzerindeki adsorpsiyon ısıları doğrunun eğiminden faydalanılarak bulundu. Bu değerler Tablo 3.9. ve 3.10'de verildi. Aşağıdaki tabloda bulunan ΔH_a değerleri ($1/T; \ln Vg^0$) grafiğinin eğimden bulunmuştur. Doğrunun eğimi ($\Delta H_v - \Delta H_a$) / R değerine eşittir.

Tablo 3.9. Propların poli(MABMM) üzerinde 353-390 K arasındaki ΔH_a adsorpsiyon ısıları.

Proplar	ΔH_v (kal/mol)	Eğim	R	ΔH_a (kal/mol)
Etil alkol	9260	1469,7	1,99	2534,6
Propil alkol	9980	1348,4	1,99	3809,6
Bütil alkol	10300	1801,8	1,99	2054,8
Pentil alkol	10600	2475,2	1,99	-726,7
Hekzan	6896	1297,2	1,99	959,9
Heptan	7576	1337,8	1,99	1455,2
Oktan	8225	1706,4	1,99	416,1
Nonan	8823	2505,3	1,99	-2641,4

Tablo 3.10. Propların poli(ABMM) üzerinde 353-413 K arasındaki ΔH_a adsorpsiyon ısıları.

Prop	ΔH_v (kal/mol)	Eğim	R	ΔH_a (kal/mol)
Etil alkol	9260	1335,3	1,99	3149,6
Propil alkol	9980	1349,5	1,99	3801,5
Bütil alkol	10300	1689,4	1,99	2561,4
Pentil alkol	10600	2294,9	1,99	98,4
Hekan	6896	1298	1,99	956,3
Heptan	7576	1220,4	1,99	1991,4
Oktan	8225	1508,8	1,99	1320,6
Nonan	8823	2023,9	1,99	-438,5

Tablo 3.11. Alkol propların poli(MABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (K)	ΔS_1^s (kal/ mol)				ΔG_1^s (kal/mol)			
	Etil. Al.	Pro. Al.	Bütil. Al.	Pentil. Al.	Etil. Al.	Pro. Al.	Bütil. Al.	Pentil. Al.
393	-12,639	-10,996	-9,506	-7,779	2909,9	2688,8	2502,6	2294,3
403	-12,595	-10,962	-9,468	-7,739	3018,8	2785,1	2582,2	2356,1
413	-12,559	-10,983	-9,451	-7,734	3129,9	2903,3	2669,8	2431,5
423	-12,546	-10,955	-9,446	-7,731	3248,2	3001,3	2762,4	2507,4
433	-12,542	-11,025	-9,52	-7,784	3375,2	3141,4	2888,8	2607,8

Tablo 3.12. Alkol propların poli(MABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Prop	Eğim	R	ΔH_1^s
Etil alkol	828,2	1,99	-1645,6
Propil alkol	821,76	1,99	-1632,8
Bütil alkol	620,85	1,99	-1233,6
Pentil alkol	383,94	1,99	-762,9

Tablo 3.13. Hidrokarbon propların poli(MABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (K)	ΔS_1^s (kal/ mol)				ΔG_1^s (Kal/ mol)			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
393	-12,539	-9,805	-11,958	-11,277	2410,1	2289,6	2154,6	2012,9
403	-12,411	-9,79	-11,863	-11,247	2483,8	2381,9	2235,8	2113,7
413	-12,359	-9,916	-11,905	-11,27	2586,4	2531,7	2371,9	2235,7
423	-12,307	-9,952	-11,896	-11,273	2687,9	2646,1	2487,1	2349,7
433	-12,314	-10,005	-11,907	-11,281	2814,2	2768,6	2610,6	2465,8

Tablo 3.14. Hidrokarbon propların poli(MABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Prop	R	Eğim	ΔH_1^s
Hekzan	1,99	787,08	-1563,9
Heptan	1,99	1267,2	-2517,9
Oktan	1,99	1280,9	-2545,2
Nonan	1,99	1217,5	-2419,2

Tablo 3.15. Alkol propların poli(ABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (K)	ΔS_1^s (Kal/ mol)				ΔG_1^s (Kal/ mol)			
	Etil. Al.	Pro. Al.	Bütil. Al.	Pentil. Al.	Etil. Al.	Pro. Al.	Bütil. Al.	Pentil. Al.
413	-12,528	-11,979	-11,414	-9,739	2961,8	2734,8	2571,5	2420,4
423	-12,429	-11,894	-11,346	-9,655	3045,2	2818,8	2657,1	2482,5
433	-12,486	-11,931	-11,325	-9,658	3194,5	2953,7	2761,4	2580,3
443	-12,497	-11,962	-11,339	-9,643	3324,1	3087,1	2878,1	2670,2
453	-12,508	-11,945	-11,347	-9,641	3454,1	3199,1	2997,9	2765,2

Tablo 3.16. Alkol propların poli(ABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Problar	Eğim	R	ΔH_1^s
Etil alkol	1137,4	1,99	-2260,2
Propil alkol	1113,4	1,99	-2212,3
Bütil alkol	1078,2	1,99	-2142,4
Pentil alkol	806,2	1,99	-1601,9

Tablo 3.17. Hidrokarbon problemlerin poli(ABMM) üzerinde ΔS_1^s , ΔG_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (K)	ΔS_1^s (kal/ mol)				ΔG_1^s (kal/ mol)			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
413	-11,209	-11,697	-11,149	-10,811	2436,1	2303,5	2184,4	2064,1
423	-11,119	-11,664	-11,129	-10,729	2510,1	2406,6	2287,7	2142,2
433	-11,151	-11,671	-11,114	-10,735	2634,7	2526,1	2392,2	2251,9
443	-11,162	-11,679	-11,127	-10,769	2751,5	2646,4	2509,4	2374,6
453	-11,191	-11,691	-11,145	-10,789	2875,9	2768,6	2628,5	2491,2

Tablo 3.18. Hidrokarbon problemlerin poli(ABMM) üzerinde ΔH_1^s değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Problemler	R	Eğim	ΔH_1^s
Hekzan	1,99	1104	-2193,6
Heptan	1,99	1272	-2527,5
Oktan	1,99	1218	-2420,2
Nonan	1,99	1206	-2396,3

Sonsuz seyreltik halde polimer-prob sistemleri için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi (X) Tablo 3.19 ve Tablo 3.20.'de verilmiştir. Tablo 3.19 ve Tablo 3.20'de verilen ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimini veren tablolardan yararlanılarak, her bir sistem için $1/T; \ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri (Şekil 3.5., 3.6., 3.7., 3.8.) çizildi. Kısmi molar serbest enerjisi (ΔG^∞) ve çizilen bu grafiklerin eğimlerinden yararlanılarak sonsuz seyreltik halde karışımların kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞) hesaplandı. Bu hesaplamalar Tablo 3.21 ve Tablo 3.22'de verildi.

Tablo 3.19. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(MABMM) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi ($X_{1,2}$) değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

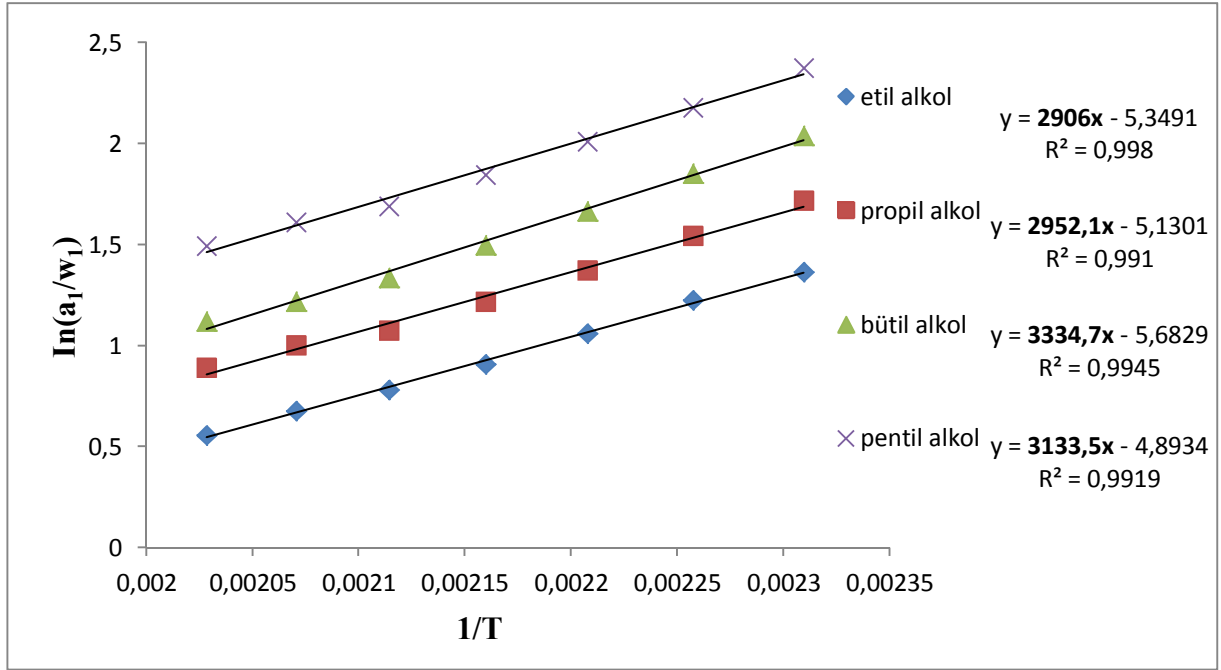
$(a_1/w_1)^\infty$								
Sıcaklık	Et.AL	Pro.AL	Büt.AL	Pent.AL	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
433	3,89	5,52	7,69	10,8	2,94	5,52	8,75	13,87
443	3,38	4,71	6,35	8,81	2,61	4,71	7,46	11,58
453	3,00	3,93	5,25	7,46	2,34	4,13	6,48	9,77
463	2,45	3,32	4,48	6,04	2,11	3,78	5,69	8,41
473	2,10	3,00	3,78	5,41	1,95	3,38	5,00	7,31
483	1,98	2,69	3,35	5,00	1,82	3,09	4,52	6,55
493	1,75	2,43	3,06	4,48	1,73	2,85	4,13	5,92

$X_{1,2}$								
Sıcaklık	Et.AL	Pro.AL	Büt.AL	Pent.AL	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
433	-0,0442	0,311	0,65072	0,9995	-0,4122	0,2182	0,6837	1,1265
443	-0,1841	0,135	0,45878	0,7968	-0,5415	0,0631	0,5208	0,9379
453	-0,3441	-0,0373	0,27175	0,6263	-0,6516	-0,0646	0,3808	0,7704
463	-0,4906	-0,1886	0,10601	0,4558	-0,7396	-0,1565	0,2467	0,6195
473	-0,6093	-0,3304	-0,0559	0,3006	-0,8206	-0,2641	0,1191	0,4792
483	-0,7006	-0,3968	-0,1677	0,2196	-0,8829	-0,3489	0,0177	0,361
493	-0,8017	-0,4985	-0,2597	0,1015	-0,9292	-0,4269	-0,0653	0,2621

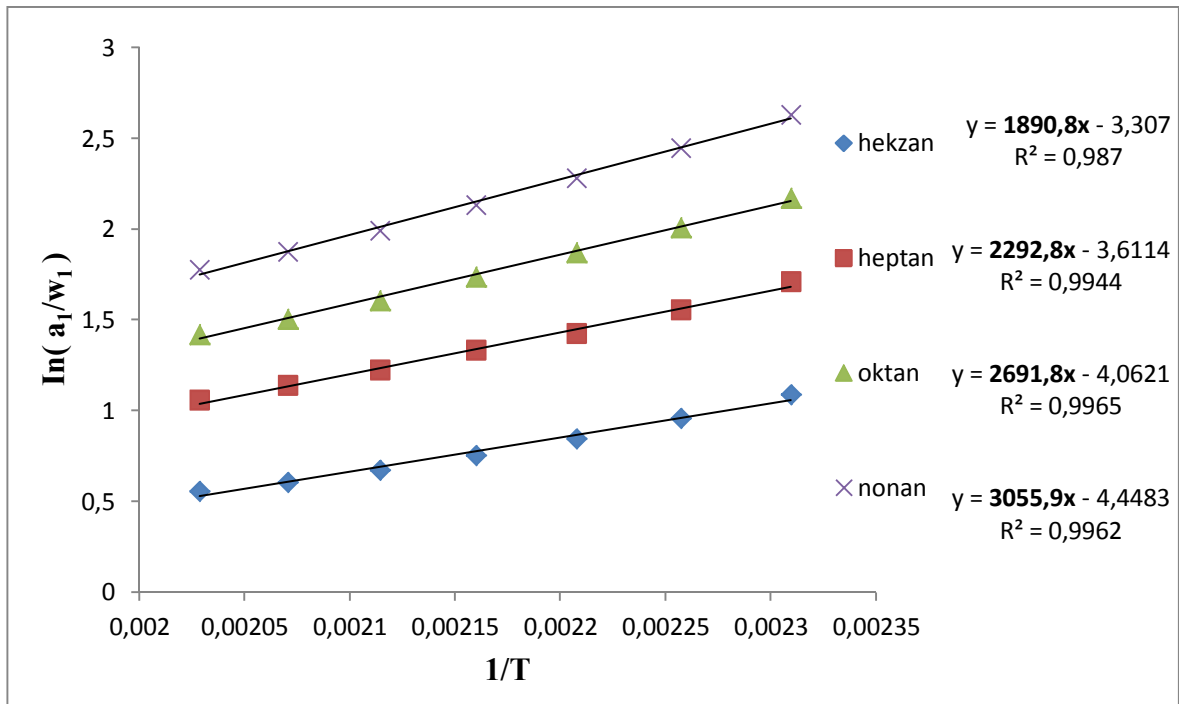
Tablo 3.20. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(ABMM) üzerinde ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi ($X_{1,2}$) değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

$(a_1/w_1)^\infty$								
Sıcaklık	Et.AL	Pro.AL	Büt.AL	Pent.AL	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
453	2,22	3,12	4,48	6,62	1,93	3,25	5,05	7,84
463	1,91	2,64	3,66	5,52	1,73	2,88	4,39	6,68
473	1,64	2,27	3,06	4,57	1,57	2,53	3,89	5,81
483	1,46	2,05	2,74	4,05	1,44	2,34	3,52	5,1
493	1,32	1,82	2,43	3,52	1,35	2,18	3,32	4,57

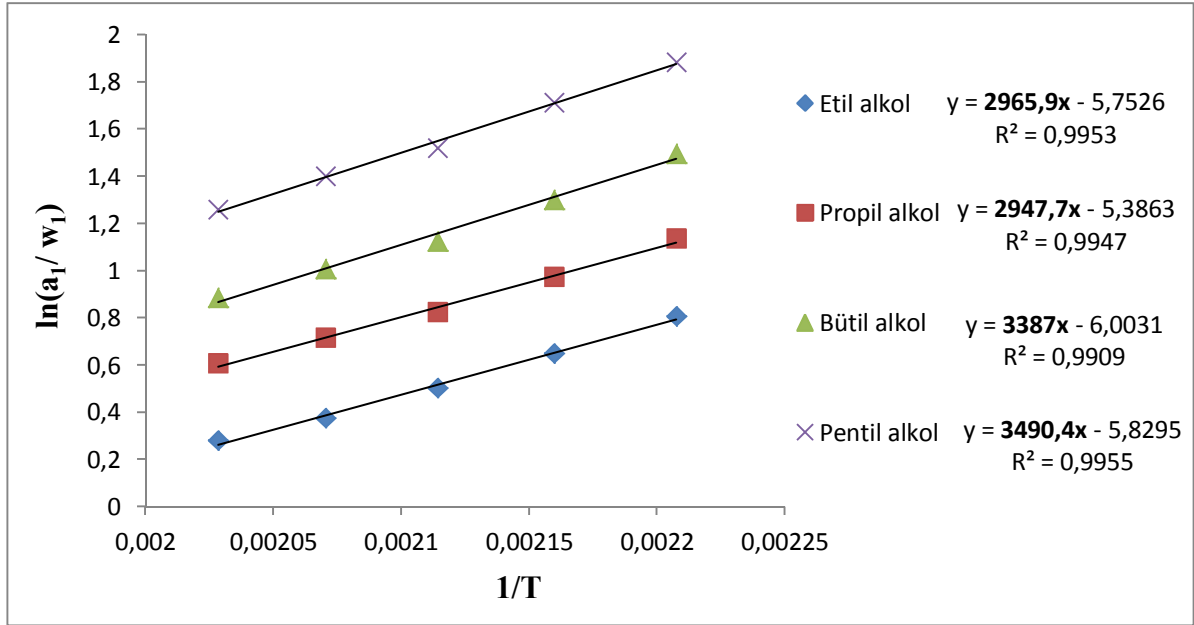
$X_{1,2}$								
Sıcaklık	Et.AL	Pro.AL	Büt.AL	Pent.AL	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
453	-0,5977	-0,2704	0,1036	0,4999	-0,8324	-0,3131	0,13356	0,54543
463	-0,7497	-0,4331	-0,0923	0,3238	-0,9422	-0,4293	-0,0112	0,38887
473	-0,8865	-0,5774	-0,2653	0,1289	-1,0408	-0,5545	-0,1317	0,24116
483	-0,9991	-0,6802	-0,3767	0,0089	-1,117	-0,635	-0,2273	0,11238
493	-1,0786	-0,783	-0,4936	-0,1321	-1,1842	-0,7014	-0,2895	0,00244



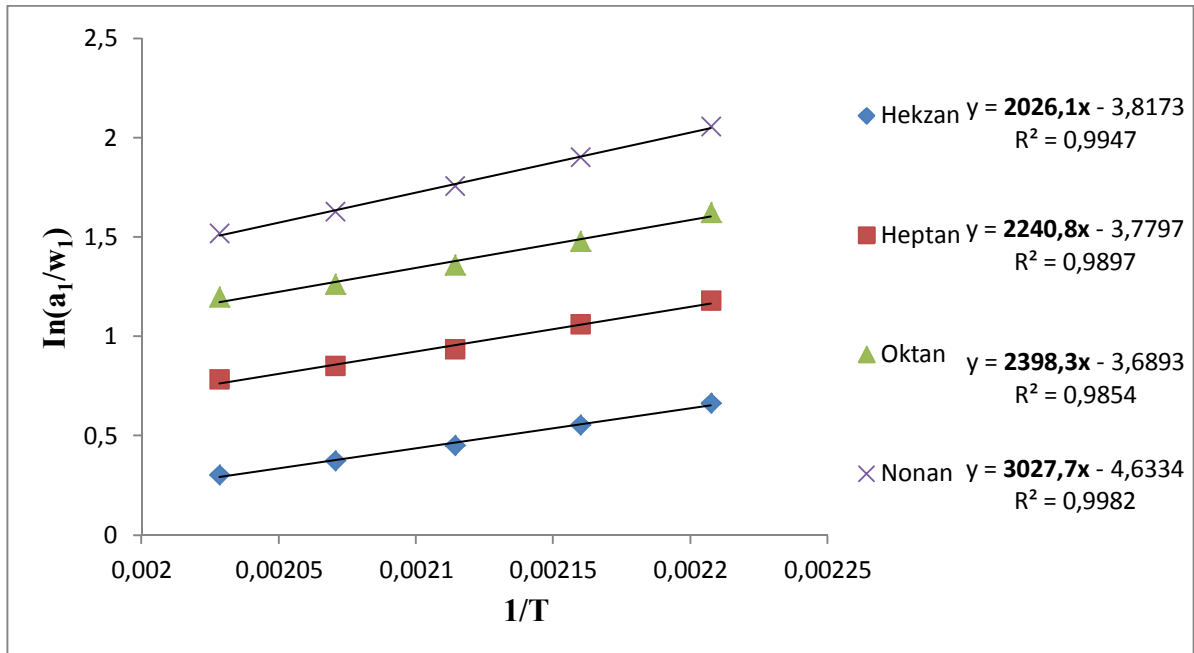
Şekil 3.5. [Alkol-poli(MABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.6. [Hidrokarban-poli(MABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.7. [Alkol-poli(ABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.8. [Hidrokarban-poli(ABMM)] sistemi için ağırlıkça aktiflik katsayısının sıcaklıkla değişimi.

Tablo 3.21. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(MABMM) üzerinde kimsi molar entalpi (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjisi (ΔG_1^∞)'nin sıcaklıkla değişimi.

Prop	ΔH_1^∞ (kal/mol)	ΔG_1^∞ (kal/mol)						
		433 K	443 K	453 K	463 K	473 K	483 K	493 K
Et. Al.	5774,2	1175,2	1078,2	955,3	835,6	733,1	648,6	546,5
Prop. Al.	5865,8	1475,6	1357,1	1232,9	1119,4	1007,1	959,4	872,3
Büt. Al.	6626,1	1756,1	1629,9	1499,1	1379,1	1254,4	1169,5	1097,6
Pent. Al.	6226,3	2043,8	1917,4	1811,1	1697,4	1590,5	1547,6	1464,2
Hakzan	3757,1	937,1	843,8	762,2	696,2	632,7	583,6	546,9
Heptan	4555,8	1472,1	1369,4	1284,7	1227,5	1151,4	1092,4	1036,1
Oktan	5348,6	1869,8	1770,9	1685,5	1599,5	1513,5	1447,2	1394,2
Nonan	6072,1	2265,9	2155,1	2055,3	1963,5	1875,2	1801,9	1742,1

Tablo 3.22. Sonsuz seyreltik halde problemlerin poli(ABMM) üzerinde kimsi molar entalpi (ΔH_1^∞) ile kısmi serbest enerjisi (ΔG_1^∞)'nin sıcaklıkla değişimi.

Prop	ΔH_1^∞ (kal/mol)	ΔG_1^∞ (kal/mol)				
		453 K	463 K	473 K	483 K	493 K
Et. Al.	5893,2	726,9	597,2	472,6	362,2	275,2
Prop. Al.	5857,1	1023,1	894,5	775,1	687,5	593,6
Büt. Al.	6729,9	1347,8	1196,6	1057,1	968,9	868,4
Pent. Al.	6935,4	1697,3	1576,1	1429,1	1345,6	1235,3
Hakzan	4025,9	599,5	509,8	425,8	358,9	297,2
Heptan	4452,5	1061,1	976,5	878,3	817,6	767,12
Oktan	4765,4	5963,1	1362,2	1277,9	1212,1	1174,6
Nonan	6016,4	1852,8	1751,3	1651,4	1563,2	1487,8

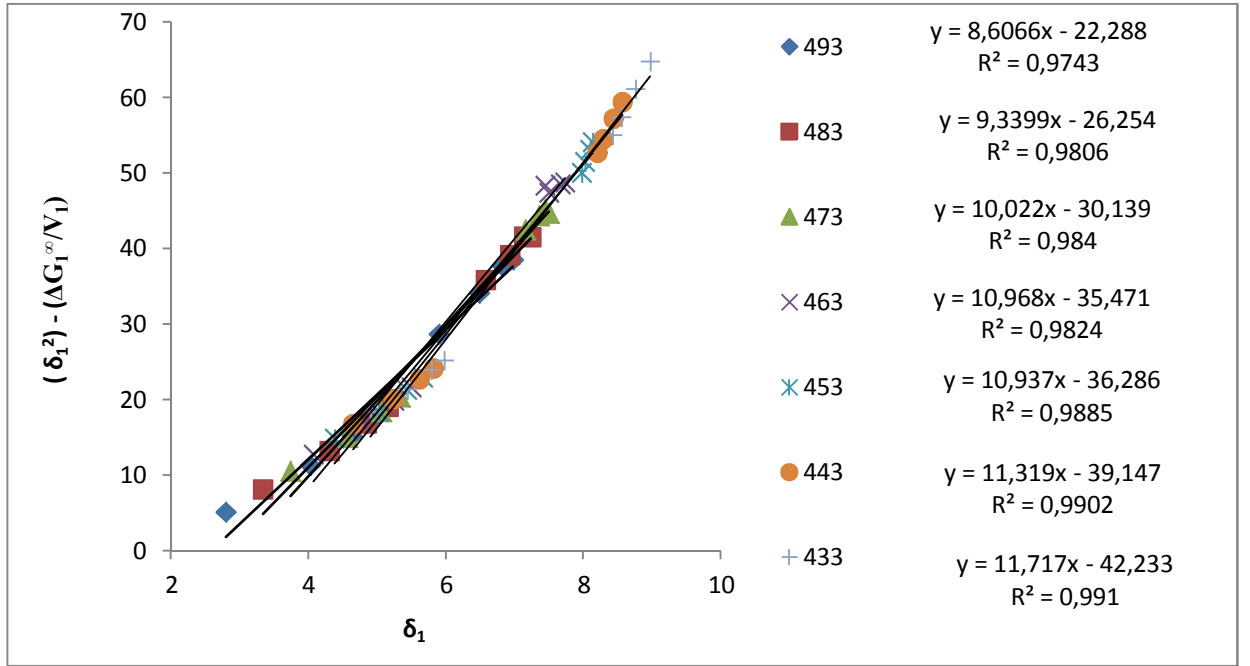
Elde edilen polimerin $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ değerleri Tablo 3.23. ve 3.24.'de verilmiştir. Bu değerden yararlanılarak (493K- 433K ve 493K-453K) arasında $\delta_1 \rightarrow (\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ grafiği çizildi. (şekil 3.9 ve 3.10.) Grafikten elde edilen doğruların eğimve kaymalarından kopolimerin çözünlülük parametreleri bulundu. (Tablo 3.25. ve 3.26.).

Tablo 3.23. Poli(MABMM)'nın (433-493) K deki $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ değerleri.

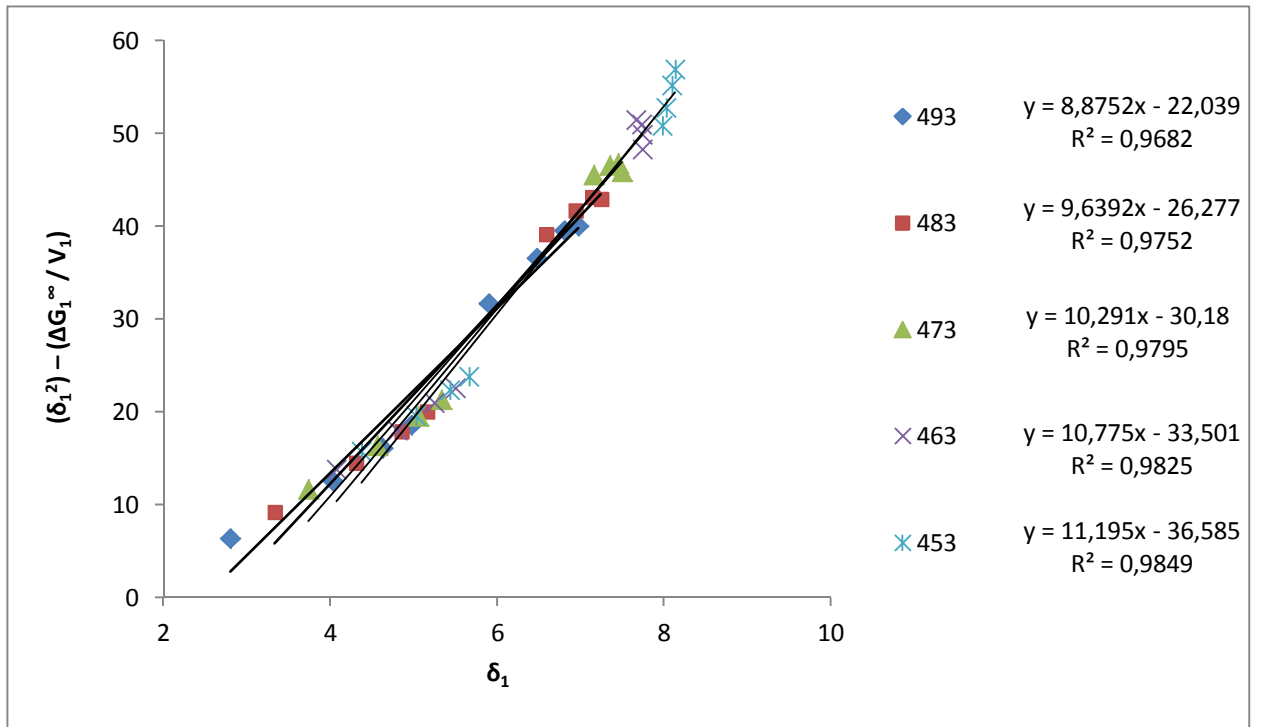
$(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$							
Problar	433 K	443 K	453 K	463 K	473 K	483 K	493 K
Et. Al.	64,8014	59,3718	54,0946	48,5456	42,4932	35,8181	28,6661
Pro. Al.	61,1278	57,1329	53,0821	48,7968	44,3579	39,1432	34,0893
Büt. Al.	57,428	54,499	51,528	48,3822	45,1876	41,5782	37,7755
Pent. Al.	55,068	52,6691	50,0575	47,444	44,721	41,4847	38,4827
Hekzan	18,423	16,7024	14,8347	12,7832	10,5829	8,0907	5,1114
Heptan	21,415	20,0089	18,4608	16,7246	15,0371	13,2038	11,2813
Oktan	23,945	22,6627	21,2802	19,8687	18,4222	16,8485	15,1779
Nonan	25,203	24,0955	22,9116	21,6661	20,3799	19,0042	17,5481

Tablo 3.24. Poli (ABMM)'nın (453-493) K deki $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ değerleri.

Sıcaklık (K)	$(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$				
	453 K	463 K	473 K	483 K	493 K
Et. Al.	56,9756	51,469	45,5937	39,1216	31,6923
Pro. Al.	55,1968	51,0068	46,5784	41,6742	36,6085
Büt. Al.	52,8217	49,9084	46,7968	43,1801	39,5605
Pent. Al.	50,9107	48,337	45,8846	42,9128	40,0644
Hekzan	15,7489	13,8006	11,6781	9,2424	6,3501
Heptan	19,6394	18,0165	16,4076	14,5467	12,561
Oktan	22,3691	21,0061	19,5281	17,9281	16,1303
Nonan	23,8115	22,592	21,338	20,0062	18,5941



Şekil 3.9. (493-433) K sıcaklıkları arasında poli (MABMM) için çözünürlük parametrelerine (δ_1) 'e karşı $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ değerlerinin değişimi.



Şekil 3.10. (493-453) K sıcaklıkları arasında poli (ABMM) için çözünürlük parametrelerine (δ_1) 'e karşı $(\delta_1^2) - (\Delta G_1^\infty / V_1)$ değerlerinin değişimi

Tablo 3.25. Poli(MABMM)’nin (433-493) K arasında değişen çözünürlük parametreleri ((kal/cm³)^{1/2})

T(K)	Eğim	Kayma	özünürlük parametresi δ_2	
			Eğimden	Kaymadan
433	11,72	42,23	5,9	6,5
443	11,32	39,15	5,6	6,3
453	10,94	36,29	5,4	6,1
463	10,97	35,48	5,4	5,9
473	10,02	30,14	5,1	5,5
483	9,34	26,25	4,7	5,1
493	8,61	22,29	4,3	4,7

Tablo 3.26. Poli(ABMM)’nin (453-493) K arasında değişen çözünürlük parametreleri ((kal/cm³)^{1/2})

T(K)	Eğim	Kayma	özünürlük parametresi δ_2	
			Eğimden	Kaymadan
453	11,2	36,59	5,6	6,1
463	10,78	33,50	5,4	5,8
473	10,3	30,18	5,1	5,5
483	9,64	26,28	4,8	5,1
493	8,88	22,04	4,4	4,7

4. TARTIŞMA

IGC tekniği, hızlı, basit ve güvenilir olduğundan; Bu teknikle, polimer-çözücü etkileşimlerini elde etmek için birçok yazar tarafından tercih edilmiştir. IGC çoğunlukla sonsuz seyreltik durumdaki polimerler çözeltileri için termodinamik özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır[24]. Polimerik maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle özelliklerinin araştırılmasında gaz kromatografisinin uygulanması sınırlı kalmıştır. Ancak 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak adlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği polimerik maddelerin fiziksel, fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır. Gaz kromatografisinde kolon yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline getirildiğinden kaynama noktası 500°C'ye kadar olan bileşikler ayrılabilir. Çünkü bugün için ancak bu sıcaklığa dayana bilecek sabit fazlar geliştirilebilmiştir.

Poli(MABMM) ve Poli(ABMM) polimerlerinin T_g değerleri sırasıyla 120°C, 140°C bulundu. Bu polimerlerinin camsı sıcaklıkları DSC'den poli(MABMM) için 125°C, poli(ABMM) için 135°C olarak bulunmuştur. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda poli(MABMM) ve Poli(ABMM) üzerinde hidrokarbon ve alkollerin adsorpsiyon ısıları bulundu. T_g üzerinde sorpsiyon için propların ΔH_1^s , ΔS_1^s , ΔG_1^s değerleri tayin edildi.

Sonsuz seyreltik hal için propların ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi ($X_{1,2}$), kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) ve kısmi molar ısı (ΔH_1^∞) değerleri bulundu. Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerinden faydalanılarak P(MABMM) ve P(ABMM) polimerlerin çözünürlük parametresi (δ_2) tayin edildi. Çözünürlük parametresinin sıcaklıkla azaldığı gözlemlendi. Propların polimer üzerindeki alıkonma süreleri bulundu. Farklı sıcaklıklarda bulunan spesifik alıkonma hacmi, Vg° değerlerinin enjekte edilen propların kimyasal yapısına bağlı olarak değişti, sıcaklık arttıkça Vg° değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bununla ilgili sonuçlar [25] belirtilmiştir.

Poli(MABMM) için bulunan alıkonma hacimleri poli(ABMM)'a göre daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni, poli(ABMM)'ın çözücüler ile daha güçlü hidrojen bağı oluşturmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Camsı geçiş sıcaklığının altında poli(MABMM) ve poli(ABMM) polimerleri üzerinde düz zincirli alkollerin ve hidrokarbonların adsorpsiyon ısıları Tablo 3.9. ve Tablo 3.10.'da gösterilmiştir.

Hidrokarbon ve alkollere göre bir genelleme yapılırsa, alkollerin adsorpsiyon ısılarının, hidrokarbonlara göre daha fazla çıkmasının sebebi alkollerin polimer ile hidrojen bağı oluşturmalarından kaynaklanmaktadır[26]. Adsorpsiyon ısılarına göre proplar-polimerler arasında zayıf Van der Waals etkileşiminin olduğu anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon ısıları genel olarak pozitif çıkmıştır buda propların polimer üzerinde adsorplanmadığı görülmüştür[27].

Daha önce belirtildiği gibi ΔH_1^∞ ile ΔH_1^s arasında $\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s$ şeklinde bir bağıntı mevcuttur. Bu bağıntıdan faydalanarak her bir polimer için ΔH_v değerleri hesaplandı. Bu değerler el kitaplarından bulunan ΔH_v değerleri ile mukayese edildiğinde (Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.), deneysel olarak bulunan ΔH_v değerlerinin teorik olarak bulunan değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. Poli(MABMM)'nın formülünden ve el kitaplarından alınan buharlaşma ısısı (ΔH_v) değerleri.

Proplar	Formülden ΔH_v (kal/mol)	ΔH_v (kal/mol)
Etil alkol	7419,84	9260
Propil alkol	7498,64	9980
Bütil alkol	7859,73	10300
Pentil alkol	6989,20	10600
Hekzan	6275,03	6896
Heptan	6119,53	7576
Oktan	7893,75	8225
Nonan	8491,27	8823

Tablo 4.2. Poli(ABMM)’nin formülünden ve el kitaplarından alınan buharlaşma ısısı (ΔH_v) değerleri.

Problar	Formülden ΔH_v (kal/mol)	ΔH_v (kal/mol)
Etil alkol	8153,21	9260
Propil alkol	8069,93	9980
Bütil alkol	8872,29	10300
Pentil alkol	8537,36	10600
Hekzan	5589,83	6896
Heptan	6970,43	7576
Oktan	7310,54	8225
Nonan	8435,59	8823

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔH_1^s , ΔG_1^s , ΔS_1^s , tayin edildiğinde ΔG_1^s değerlerinin pozitif, ΔH_1^s ve ΔS_1^s değerlerinin ise negatif bulunmuştur. (Tablo 3.11, Tablo 3.12, Tablo 3.13, Tablo 3.14, Tablo 3.15, Tablo 3.16, Tablo 3.17 ve Tablo 3.18,)

Kendiliğinden yürüyen sistemlerde $\Delta G < 0$, kendiliğinden yürümeyen sistemlerde $\Delta G > 0$ olması gerekir. Elde edilen sonuçlara göre bu değerler (polimer-çözücü olmayan) sistemler için beklenen değerlerdir. Çalışmada kullanılan bütün proplar için $\Delta G_1 > 0$ ve $\Delta S_1 < 0$ olarak bulundu. ΔH_1^s sorpsiyon değerleri hidrokarbon < alkol olarak değişmiştir. Zincir uzadıkça ΔG_1^s değerleri azalır, sıcaklık arttıkça artar.

Sonsuz seyreltik halde (camsı geçiş sıcaklığının 40°C üzerinde) polimer-prob sistemleri için $(a_1/w_1)^\infty$, ΔG_1^∞ , ΔH_1^∞ ve $X_{1,2}$ gibi termodinamik parametreler ve polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edildi.

Probların polimer için çözücü olup olmadığı, Guillet tarafından geliştirilen bağıntılar yardımıyla bulunabilir[28]. Bu bağıntılara göre;

$(a_1/w_1)^\infty < 5$ halinde çözücü “iyi”

$(a_1/w_1)^\infty < 10$ halinde çözücü “orta”

$(a_1/w_1)^\infty > 10$ halinde çözücü “kötü”

Poli(MABMM) ve poli(ABMM) polimerleri için yapılan çalışmada $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinin genelde 10'dan küçük çıktığı görülmüştür ve sıcaklık artışıyla bu değerlerin daha da düştüğü görülmüştür. Çözücü olmayan propların yüksek sıcaklıklarda polimer için çözücü pozisyonuna geçtiği görülmüştür. Buda literatürlerde bildirilmiştir[25], [27]. Tablo 3.19. ve tablo 3.20. gösterilmiştir.

Aynı sonuçlar Flory-Huggins etkileşim parametresi(X) değerleri için geçerlidir. Probun polimerleri çözebilmesi için X değerlerinin “0.5”ten küçük olması gerekir. X değerleri, Tablo 3.19. ve Tablo 3.20.’de bulunan ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinden çıkan sonuçları desteklemektedir. Yine yapılan bir çalışmada ΔH_1^∞ değerinin polimer-çözücü sistemleri için negatif, polimer-çözücü olmayan sistemler için pozitif olması gerekir. Elde edilen sonuçlara göre Tablo 3.21. ve Tablo 3.22.’dan da görüldüğü gibi ΔG_1^∞ değerleri sıcakları arttıkça düşmektedir. Bu değerler literatürdekiler ile uyum halindedir [25].

İnvers gaz kromatografisi ile Di Poala-Barany ve Guillet, çözünürlük parametresi değerlerini tayin ettiği yöntem uygulanarak $\delta \rightarrow [(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği yardımıyla poli(MABMM)’nin (433-493 K), poli(ABMM)’nin (453-493 K)’deki çözünürlük parametreleri tayin edildi. Örneğin; 473’deki poli(MABMM)’nin çözünürlük parametresi eğiminden $5,0 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$, kaymadan $5,5 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$ bulundu. Örneğin; 473’deki poli(ABMM)’nin çözünürlük parametresi eğiminden $5,2 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$, kaymadan $5,5 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$ bulundu. Sıcaklık arttıkça polimerlerin çözünürlük parametresi değerlerinin azaldığı görülmektedir (Tablo 3.25. ve Tablo 3.26.).

Problara ait poli(MABMM) ve poli(ABMM) için çözünürlük parametrelerinin değerleri (δ_1) aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.3. Hidrokarbon ve alkollerin Poli(MABMM) sistemi için çözünürlük parametreleri (δ_1) sıcaklıkla değişimi.

	$\delta_1 (\text{kal/cm}^3)^{1/2}$						
Proplar	433	443	453	463	473	483	493
Etıl Al.	8,9691	8,5648	8,1332	7,6676	7,1566	6,5799	5,8959
Pro. Al.	8,7586	8,4346	8,0936	7,7328	7,3481	6,9333	6,4787
Büt. Al.	8,5473	8,2898	8,0213	7,4461	7,4461	7,1356	6,8062
Pent. Al.	8,4234	8,2044	7,9774	7,4958	7,4959	7,2397	6,9713
Hekzan	4,8967	4,6448	4,3722	4,0722	3,7323	3,3291	2,7971
Heptan	5,4334	5,2336	5,0231	4,8002	4,5626	4,3065	4,0263
Oktan	5,7831	5,612	5,4338	5,2475	5,0523	4,8468	4,6293
Nonan	5,9678	5,8169	5,6606	5,4986	5,3301	5,1547	4,9714

Tablo 4.4. Hidrokarbon ve alkollerin Poli(ABMM) sistemi için çözünürlük parametreleri (δ_1) sıcaklıkla değişimi.

	$\delta_1 (\text{kal/cm}^3)^{1/2}$				
Proplar	453	463	473	483	493
Etıl Al.	8,1333	7,6676	7,1565	6,5799	5,8959
Pro. Al.	8,0936	7,7328	7,3481	6,9333	6,4787
Büt. Al.	8,0213	7,7406	7,4461	7,1356	6,8062
Pent. Al.	7,9773	7,7415	7,496	7,2397	6,9713
Hekzan	4,3722	4,0722	3,7325	3,3291	2,7971
Heptan	5,0231	4,8002	4,5626	4,3065	4,0263
Oktan	5,4338	5,2475	5,0524	4,8468	4,6293
Nonan	5,6606	5,4986	5,3301	5,1549	4,9714

Sonuç olarak sentez edilen poli(MABMM) ve poli(ABMM) polimerlerinin invers gaz kromatografisi ile termodinamik özellikleri araştırıldı. Tayin edilen termodinamik parametreler önceden yapılan çalışmalarla uygunluk gösterdiğinden invers gaz kromatografisi ile polimerlerin termodinamik özelliklerini tayin etmede rahatlıkla kullanabiliriz.

KAYNAKLAR

1. Sarıkaya Y., 2011. Fizikokimya genişletilmiş 10. Baskı 757.
2. Saçak. M., 2012. Polimer kimyası 6. Baskı, 2, 3, 15.
3. Saçak. M., 2012. Polimer Teknolojisi 2. Baskı, 73, 75.
4. Basan S., 2013. Polimer kimyası 1. Baskı, 56-62.
5. Doç. Dr. Ender Erdik, 1987, Denel organik kimya, 93-97.
6. Ercan. S., Yüksek Lisans Tezi. 2005. (Süklobütan halkalı polimerinin invers gaz kromatografisi ile termodinamik özelliklerinin incelenmesi.) T.C Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
7. Smidsrod, O., and Guillet, J. E., 1969, Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography, *Macromolecular.*, 2, 3, 272-276.
8. İlter, Z., 1991. T.C Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi
9. Reid, C. R., Prausnitz, J. M., and Sherwood, T.K., 1997. The Properties of Gases and Liquids, 3rd. Edition, Mc Grow-Hill Book Comp., New York.
10. Di Poalo-Baranyi, C., Gulliet, J. E., 1978, Estimation of Solubility Parameters by Gas Chromatography, *Macromolecular.*, Vol. 11, 228-235.
11. Karaçorlu Z., İlter Z., (2006) (Asetil benzofuran metakrilat, homo ve kopolimerlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi). T.C Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
12. Solmaz. A., İlter. Z.,(2008) (Benzofuran halkasında metoksi grubu içeren metakrilat monomer ve polimerlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi) T.C Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
13. Cheng, Y. L., Bommer. D. C., 1974. Sorbtion of Solutes by poly(ethyleneoxide) using Gas-Liquid Chromatography, *Macromolecular*, 5, 687-690.
14. Beata Strzemiescka, Adam Voelkel, 2012, Estimation of the work of adhesion by means of inverse gas chromatography for polymer complex systems, *International Journal of Adhesion ve Adhesives* 38(2012) 84-88.
15. Baoli Shi, Shu Zhao, Lina Jia ve Lili Wang, 2007, Surface characterization of chitin by inverse gas chromatography, *Carbohydrate Polymers* 67 (2007), 398-402.
16. D. Cava, R. Gavara, J.M. Lagaron ve A.Voelkel, 2007, Surface characterization of poly(lactic acid) and polycaprolactone by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1148 (2007), 86-91.

17. K. İsmet, Pala C.Y., (2014), Determination of thermodynamic properties of poly (cyclohexyl methacrylate) by inverse gas chromatography, Chinese Journal of Chromatography, Vol.32, 746-752.
18. İltir Z., Kaya İ., and Açıkse A., 2004, Determination of Poly[2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl) Methyl Methacrylate-co-Glycidyl Methacrylate]-Probe interactions by Inverse Gas Chromatography, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol.43, pp.229-243.
19. Slimane A. B., Bourkema K., Chabut M., Chehimi M. M., 2004, An Inverse Gas Chromatographic Characterization of Polypyrrole-coated Poly(vinyl chloride) Powder Particles, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 240, 45-53,.
20. A. Etxeberria, J.M. Elorza, J.J. Iruin, C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou, 1993 Miscibility of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends—II. An inverse gas chromatography study Original Research Article European Polymer Journal, Volume 29, Issue 11, November 1993, Pages 1483-1487.
21. John F. Gamble, Rajesh N. Davé, San Kiang, Michael M. Leane, Mike Tobyn, Steve S.Y. Wang, 2013, Investigating the applicability of inverse gas chromatography to binary powdered systems: An application of surface heterogeneity profiles to understanding preferential probe-surface interactions Original Research Article International Journal of Pharmaceutics, Volume 445, Issues 1–2, 10 March 2013, Pages 39-46.
22. P.J.C Chappell, D.R Williams, 1989, Determination of poly(p-phenylene terephthalamide) fiber surface cleanliness by inverse gas chromatography Original Research Article, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 128, Issue 2, 15 March 1989, Pages 450-457.
23. Lilya Boudriche, Rachel Calvet, Boualem Hamdi, Henri Balard, 2011, Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography Original Research Article, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 392, Issue 1, 5 December 2011, Pages 45-54.

24. K. Tamargo-Martínez, A. Martínez-Alonso, S. Villar-Rodil, J.I. Paredes, M.A. Montes-Morán, J.M.D. Tascón, 2011, Surface modification of high-performance polymeric fibers by an oxygen plasma. A comparative study of poly(p-phenylene terephthalamide) and poly(p-phenylene benzobisoxazole) Original Research Article, Journal of Chromatography A, Volume 1218, Issue 24, 17 June 2011, Pages 3781-3790.
25. Açıkse. A., Doktora Tezi. 1996. (Stiren-alkilmetakrilat kopolimerinin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi.) T.C Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
26. İlter Z., Kaya İ., and Açıkse A., 2002, Determination Thermodynamic Properties of Poly[2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl) by Inverse Gas Chromatography, Journal of Polymer Engineering, Vol.22, No:1.
27. Senatra, R., Kolarz B.N., and Wicz W. A., 1987, Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of Aliphatic Alcohols with Poly[(styren-co-divilyl)] Using Inverse Gas Chromatography, Polymer, Vol.28.
28. Guillet, J. E., and Purnel. J. H., 'Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography'', John Wiley and Sons, New York, 1973.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Kahramanmaraş ilinin Elbistan ilçesinde doğdum. İlkokulumu Doğan köy ilköğretim okulunda, ortaokulumu da Doğan köy ortaokulunda tamamladım, liseyi ise Doğansite Anadolu lisenin de tamamladıktan sonra, 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim dalını kazandım. 2012 yılında kimya bölümünü bitirdikten sonra yine aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans yapmaya başladım.