

**T.C**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YAN ZİNCİRDE KLOR 1,3-DİOKSALAN GRUBU İÇEREN AKRİLAT**  
**KOPOLİMERLERİNİN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE**  
**TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İlbey ÖNCÜ**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Fizikokimya**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr Zülfiye İLTER**

**ŞUBAT-2010**

**T.C**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YAN ZİNCİRDE KLOR 1,3-DİOKSALAN GRUBU İÇEREN AKRİLAT**  
**KOPOLİMERLERİNİN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE**  
**TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İlbey ÖNCÜ**

**(01117110)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27/01/2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 09/02/2010**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet COŞKUN**

**Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN**

**ŞUBAT-2010**

## ÖNSÖZ

Bu araştırmanın yapılmasında ve yürütülmesinde yakın ilgisini esirgemeyen, her tür imkânı sağlayan ve vaktini ayıran saygıdeğer Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca Y.Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan ve engin bilgisini esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. M. Hamdi KARAGÖZ'e ve Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümündeki saygıdeğer hocalarıma teşekkür ederim.

**İlbey ÖNCÜ**  
**Elazığ-2010**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>II</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>III</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>V</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>VI</b>
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÇİZELGELERİN LİSTESİ</b> .....	<b>VIII</b>
<b>SİMGELER</b> .....	<b>XI</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....	1
1.2 Polimerlerin Molekül Ağırlıkları .....	3
1.3 Polimerlerin Sentezi.....	3
1.3.1 Serbest Radikal Polimerleşmesi .....	3
1.3.2 İyonik Polimerizasyon.....	5
1.3.3 Kondenzasyon Polimerizasyonu .....	5
1.4 Polimerlerin Çözelti Özellikleri .....	5
1.4.1 Polimerlerin Çözünürlüğü .....	6
1.4.2 Polimerlerin Çözünme Koşulu .....	6
1.4.3 Kohezif Enerji Yoğunluğu .....	6
1.4.4 Termodinamik Fonksiyonlar .....	7
1.5 Gaz Kromatografisi .....	8
1.5.1 Genel Bilgiler.....	8
1.5.2 Kromatografide Geçen Terimler.....	10
1.5.3 Örneğin Kolona Verilmesi.....	10
1.5.4 Kolon Verimliliği.....	12
1.5.5 Çözücü Verimliliği .....	12

<b>1.6</b>	Gaz Kromatografisinin Polimerlere Uygulanması .....	13
<b>1.6.1</b>	Sorpsiyona Ait Parametreler .....	15
<b>1.6.2</b>	Sonsuz Seyreltik Duruma Ait Parametreler .....	15
<b>1.7</b>	İnvers Gaz Kromatografisi İle İlgili Çalışmalar .....	17
<b>2.</b>	<b>MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1</b>	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	21
<b>2.2</b>	Kullanılan Cihazlar .....	21
<b>2.3</b>	Kolonun Hazırlanışı .....	21
<b>2.4</b>	Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı .....	22
<b>2.5</b>	Enjeksiyon Yapılması .....	22
<b>3.</b>	<b>SONUÇLAR</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1</b>	İnvers Gaz Kromatografisi ile termodinamik özelliklerinin incelenmesi.....	23
<b>4.</b>	<b>TARTIŞMA</b> .....	<b>61</b>
	<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>65</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>68</b>

## ÖZET

Bu çalışmada, poli [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren ve poli [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril'in İvers Gaz Kromatografisi ile termodinamik özellikleri incelendi. Chromosorb W katısı üzerine kaplanmış kopolimerler kolon içine doldurularak 323-453 <sup>0</sup>K aralığında problemler enjekte edilerek spesifik alıkonma hacimleri (V<sub>g</sub>) tayin edildi.

1/T; lnV<sub>g</sub> grafiğinden polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) sırasıyla 90 <sup>0</sup>C ve 80 <sup>0</sup>C olarak bulundu. T<sub>g</sub> altındaki sıcaklıklarda polimerler üzerinde problemlerin adsorpsiyon ısıları bulundu. T<sub>g</sub> üzerinde sorpsiyon için problemlerin ΔH<sub>1</sub><sup>s</sup>, ΔS<sub>1</sub><sup>s</sup> ve ΔG<sub>1</sub><sup>s</sup> değerleri tayin edildi.

Sonsuz seyreltik hale ait problemlerin ağırlıkça aktiflik katsayısı (a<sub>1</sub>/w<sub>1</sub>)<sup>∞</sup>, Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ), kısmi molar serbest enerji (ΔG<sub>1</sub><sup>∞</sup>) ve kısmi molar ısı (ΔH<sub>1</sub><sup>∞</sup>) değerleri bulundu. Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerinde faydalanılarak polimerlerin çözünürlük parametresi (δ<sub>2</sub>) tayin edildi. Çözünürlük parametresinin sıcaklık arttıkça azaldığı gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler :** Sentez, [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren, [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril, İvers Gaz Kromatografisi, Ağırlıkça Aktiflik Katsayısı, Flory-Huggins Etkileşim Parametresi, Çözünürlük Parametresi.

## SUMMARY

### **Investigation of Thermodynamic Properties of Copolymers Containing Chlore-1,3-Dioxalane Group As Side Chain By Inverse Gas Chromatography**

In this work, the thermodynamic parameters of poly [2-(p-chloro phenyl)-1,3-dioxalane-4-yl] methyl acrylate-co-styrene and poly [2-(p-chloro phenyl)-1,3-dioxalane-4-yl] methyl acrylate-co-acrylonitrile were investigated by using Inverse Gas Chromatography. Polymers were covered by the Chromosorb W and were packed within column, then the probes were injected at different temperatures (323-453 K) and the specific retention volumes were obtained.

The glass transition temperature ( $T_g$ ) of polymers were found respectively 90 °C and 80 °C from the plot of  $\ln V_g^0$  versus  $1/T$ . The heats of the adsorption of probes on the polymers at the temperatures below the glass transition temperature were found. Above the glass transition temperature  $\Delta H_1^s$ ,  $\Delta S_1^s$  and  $\Delta G_1^s$  values of probes for sorption were determined.

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

**Keywords:** Synthesis, [2-(p-chloro phenyl)-1,3-dioxalane-4-yl] methyl acrylate-co-styrene, [2-(p-chloro phenyl)-1,3-dioxalane-4-yl] methyl acrylate-co-acrylonitrile, Inverse Gas Chromatography, Weight Activity Coefficients, Flory-Huggins Interaction Parameters, Solubility Parameters.

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Gaz kromatografisi sistemi.....	9
Şekil 1.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen $1/T; \ln Vg$ grafiği .....	14
Şekil 3.1. 1 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıklar arası $1/T; \ln Vg^0$ (alkoller) grafiği ....	37
Şekil 3.2. 1 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıkları arası $1/T; \ln Vg^0$ (alkanlar) grafiği .	37
Şekil 3.3. 2 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıkları arası $1/T; \ln Vg^0$ (alkoller) grafiği ....	38
Şekil 3.4. 2 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıkları arası $1/T; \ln Vg^0$ (alkanlar) grafiği ..	38
Şekil 3.5. 1 no'lu kopolimerin Dsc Eğrisi .....	39
Şekil 3.6. 1 no'lu kolona ait 323-363 K aralığı için $\ln Vg^0; 1/T$ grafiği (alkoller) .....	40
Şekil 3.7. 1 no'lu kolona ait 323-363 K aralığı için $\ln Vg^0; 1/T$ grafiği (alkanlar) .....	41
Şekil 3.8. 2 no'lu kolona ait 323-353 K aralığı için $\ln Vg^0; 1/T$ grafiği (alkoller) .....	41
Şekil 3.9. 2 no'lu kolona ait 323-353 K aralığı için $\ln Vg^0; 1/T$ grafiği (alkanlar) .....	42
Şekil 3.10. 1 no'lu kolona ait $\ln (a_1/w_1)^\infty; 1/T$ grafiği (alkoller) .....	45
Şekil 3.11. 1 no'lu kolona ait $\ln (a_1/w_1)^\infty; 1/T$ grafiği (alkanlar) .....	45
Şekil 3.12. 2 no'lu kolona ait $\ln (a_1/w_1)^\infty; 1/T$ grafiği (alkoller) .....	46
Şekil 3.13. 2 no'lu kolona ait $\ln (a_1/w_1)^\infty; 1/T$ grafiği (alkanlar) .....	46
Şekil 3.14. 423 K'de 1 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	55
Şekil 3.15. 413 K'de 1 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	55
Şekil 3.16. 403 K'de 1 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	56
Şekil 3.17. 393 K'de 1 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	56
Şekil 3.18. 383 K'de 1 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	57
Şekil 3.19. 373 K'de 1 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	57
Şekil 3.20. 423 K'de 2 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	58
Şekil 3.21. 413 K'de 2 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	58
Şekil 3.22. 403 K'de 2 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	59
Şekil 3.23. 393 K'de 2 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	59
Şekil 3.24. 383 K'de 2 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	60
Şekil 3.25. 373 K'de 2 no'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği .....	60

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

### Sayfa No

Çizelge 1.1.	Alıkonma Hacminin polimer ve probun cinsine göre değişimi .....	18
Çizelge 1.2.	Poli (Stiren-ko-izobütil metakrilat) polimeri için sonsuz seyreltik halde bulunan ağırlıkça aktiflik katsayısı ( $a_1/w_1$ ) <sup>∞</sup> ve Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	19
Çizelge 1.3.	Probların poli(stiren-ko-n-bütil metakrilat) polimeri üzerinde (120-150 °C) arasındaki adsorpsiyon ısıları .....	19
Çizelge 1.4.	Poli(stiren-ko-divinil benzen) polimerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorpsiyon ısıları .....	19
Çizelge 3.1.	1 no'lu kolon için problemlerin polimer üzerindeki alıkonma süreleri (dak.)...	24
Çizelge 3.2.	2 no'lu kolon için problemlerin polimer üzerindeki alıkonma süreleri (dak.)...	24
Çizelge 3.3.	1 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkoller) .....	25
Çizelge 3.4.	1 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkanlar) .....	26
Çizelge 3.5.	2 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkoller) .....	27
Çizelge 3.6.	2 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkanlar) .....	28
Çizelge 3.7.	1 no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkoller) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $V_g^0$ (cm <sup>3</sup> /g)) .....	29
Çizelge 3.8.	1 no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkanlar) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $V_g^0$ (cm <sup>3</sup> /g)) .....	30

Çizelge 3.9.	2 no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkoller) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^0$ ( $cm^3/g$ )) .....	31
Çizelge 3.10.	2 no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkanlar) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^0$ ( $cm^3/g$ )) .....	32
Çizelge 3.11.	1 no'lu kolon için $1/T$ ; $\ln Vg^0$ (alkoller) değerleri.....	33
Çizelge 3.12.	1 no'lu kolon için $1/T$ ; $\ln Vg^0$ (alkanlar) değerleri .....	34
Çizelge 3.13.	2 no'lu kolon için $1/T$ ; $\ln Vg^0$ (alkoller) değerleri .....	35
Çizelge 3.14.	2 no'lu kolon için $1/T$ ; $\ln Vg^0$ (alkanlar) değerleri .....	36
Çizelge 3.15.	Polimerlerin $1/T$ ; $\ln Vg^0$ grafiklerinden ve DSC eğrilerinden bulunan camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) .....	39
Çizelge 3.16.	Problemlerin polimerler üzerindeki adsorbsiyon ısıları ( $\Delta H_a$ (kkal/mol)).....	40
Çizelge 3.17.	Kolonlar için (1.3) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan $\Delta G_1^s$ (kkal/mol) değerleri .....	42
Çizelge 3.18.	Kolonlar için (1.5) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan $\Delta S_1^s$ (kkal/mol) değerleri .....	43
Çizelge 3.19.	Kolonlar için sorbsiyona ait (1.4) no'lu denklemden hesaplanan $\Delta H_1^s$ (kkal/mol) değerleri .....	43
Çizelge 3.20.	1 no'lu kolona ait sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı ( $\ln (a_1/w_1)^\infty$ ) değerleri.....	44
Çizelge 3.21.	2 no'lu kolona ait sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı ( $\ln (a_1/w_1)^\infty$ ) değerleri.....	44
Çizelge 3.22.	Problemlerin kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları ( $\Delta H_1^\infty$ (kkal/mol)) .....	47
Çizelge 3.23.	1 no'lu kolona ait kolon için kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$ (kkal/mol)) .....	47
Çizelge 3.24.	2 no'lu kolon için kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$ (kkal/mol)).....	48
Çizelge 3.25.	1 no'lu kolona ait problemlerin (alkoller) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ) ...	48
Çizelge 3.26.	1 no'lu kolona ait problemlerin (alkanlar) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ) ...	49
Çizelge 3.27.	2 no'lu kolon için problemlerin (alkoller) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ) ..	50
Çizelge 3.28.	2 no'lu kolon için problemlerin (alkanlar) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ ) .	51
Çizelge 3.29.	Problemlerin polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları ( $\Delta H_v$ (kkal/mol)) .....	52

Çizelge 3.30. 1 no'lu kolon için hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri .....	52
Çizelge 3.31. 2 no'lu kolon için hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri .....	53
Çizelge 3.32. Problemlerin 373 – 423 K sıcaklıkları arasındaki çözünürlük parametreleri ( $\delta_1(\text{kal/cm}^3)^{1/2}$ ) .....	53
Çizelge 3.33. 373-423 K arasında kopolimerlerin çözünürlük parametreleri ( $\delta_2(\text{kal/cm}^3)^{1/2}$ ) .....	54
Çizelge 4.1. Kolonlar için problemlerin molar buharlaşma entalpileri ( $\Delta H_v$ (kkal/mol) .....	62
Çizelge 4.2. Kolonlar için ağırlık kesri aktiflik katsayıları ( $a_1/w_1$ ) $^\infty$ .....	63
Çizelge 4.3. Kolonlara ait çözünürlük parametreleri farkı ( $\delta_1 - \delta_2$ ) değerleri .....	64

## SİMGELER

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

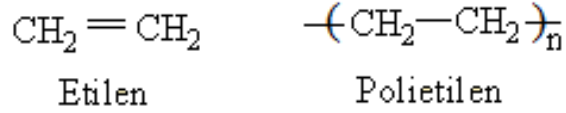
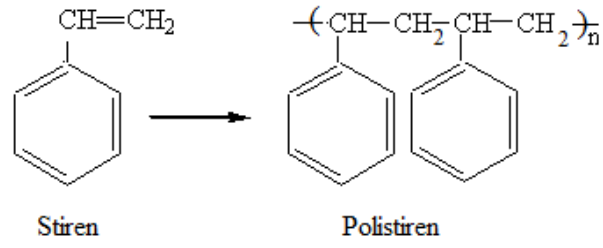
# 1. GİRİŞ

## 1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar yada kavramlarla her zaman açıklanamaz. Ayrıca, genç bir bilim dalı olan polimer kimyası alanında geleneksel kimya kitaplarında bulunmayan yeni kavramlarla da karşılaşılır [1]. Poli; Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler monomer denilen birimlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması ile oluşmaktadır.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding. Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding, kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers Naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer, laboratuarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır [2].

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



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

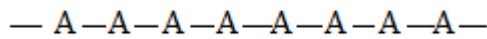
**I. Ardışık kopolimer** : -A-B-A-B-A-B-A-B-

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

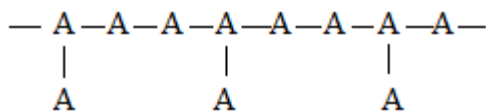
**III. Düzensiz kopolimer** : -A-B-B-B-A-B-A-

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

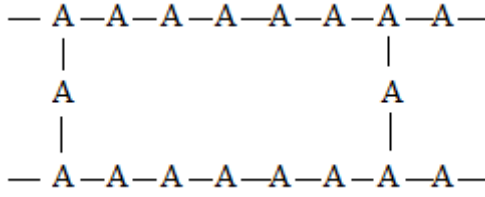
**I. Doğrusal**



**II. Dallanmış**



### III. Çapraz Bağlı (krosling)



#### 1.2. Polimerlerin Molekül Ağırkları

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir [2].

Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi, viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

#### 1.3. Polimerlerin Sentezi

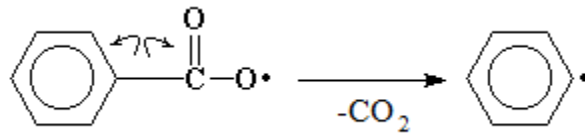
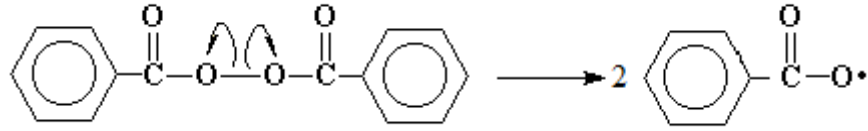
Polimerler değişik polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenirler. Bunlar:

##### 1.3.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi

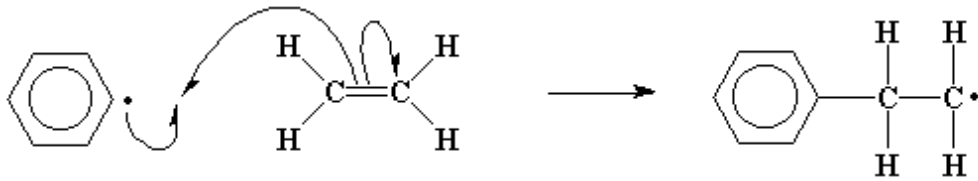
Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur:

Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikler ve redoks çiftleri kullanılır [2].

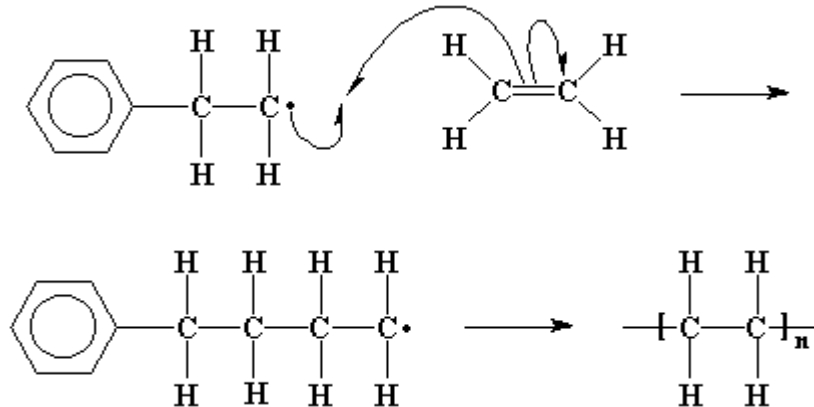
Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzoil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Aşağıdaki şekilde benzoil peroksit ısı etkisi ile parçalanarak iki tane serbest radikale dönüşmektedir.



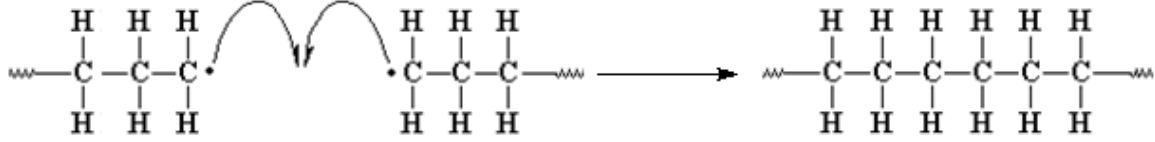
Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Şekilde başlatıcıdan oluşan radikaller etilen molekülündeki  $\pi$  bağlarını homolitik olarak kırıp yeni bir radikal oluştururken polimerizasyon reaksiyonunu da başlatmış olmaktadır.



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



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



Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma, yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmelenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır [2].

### 1.3.2. İyonik Polimerizasyon

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

### 1.3.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül ( $H_2O$  ve  $CO_2$  gibi) çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur.  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar [2].

## 1.4. Polimerlerin Çözelti Özellikleri

Molekül ağırlığını tayin etme yöntemlerinde polimerlerin çözünürlüğü önemlidir. Aşağıda polimerlerin çözünürlüğüne yönelik bazı ön bilgiler verilmiştir [1].

### 1.4.1. Polimerlerin Çözünürlüğü

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

Polimerlerin çözünmesi iki aşamalıdır. Önce, çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenerak onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisine dağılır [1].

### 1.4.2. Polimerlerin Çözünme Koşulu

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

Yapılan değerlendirmelerden, polimer çözeltilerinde  $\Delta G$  üzerine  $\Delta S$ 'nin fazla etki yapmadığı anlaşılmaktadır. Polimerlerin çözünürlüğünü belirleyecek temel faktör  $\Delta H$ 'ın değeridir. Polimer ve çözücü türüne bağlı olarak  $\Delta H$  değeri artı ya da eksi işaretli olabilmektedir. Artı işaretli  $\Delta H$ , polimer ve çözücünün ayrı ayrı bulunurken daha düşük enerji düzeyinde olduğu; eksi işaretli  $\Delta H$ , polimer ve çözücünün çözelti vermeleri halinde daha yüksek enerji düzeyinde oldukları anlamına gelir. Bir başka yaklaşımla ekzotermik çözünmede polimer-çözücü etkileşimleri, çözücü-çözücü ve polimer-polimer etkileşimlerinden daha güçlüdür [1].

### 1.4.3. Kohezif Enerji Yoğunluğu

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

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

kohezif enerji yoğunluğunun karekökü alınırsa çözünürlük parametresine geçilir [1].

#### 1.4.4. Termodinamik Fonksiyonlar

Yoktan enerji üretmek ve ısıyı işe dönüştürmek için yapılan çalışmalar sonucu termodinamik bilim dalı ortaya çıkmıştır [3]. Fiziksel ve kimyasal olaylardaki denge konumu termodinamik ile incelenir. Olay sırasındaki her türden enerji alışverişi ve olayların kendiliğinden olma eğilimi termodinamik ile belirlenir. Termodinamiğin deneyler sonucu ortaya çıkan dört temel yasası vardır. Bunlar:

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

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

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

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

1854 yılında Clausius tarafından Yunanca'da yol gösterici anlamına gelen entropi;  $ds \equiv \delta q_{tr}/T$  şeklinde s ile simgelenmiştir. Bu denklem termodinamiğin ikinci yasasının matematiksel tanımı olup  $\int ds = \int \delta q_{tr}/T = 0$  şeklinde de yazılabilir [3].

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

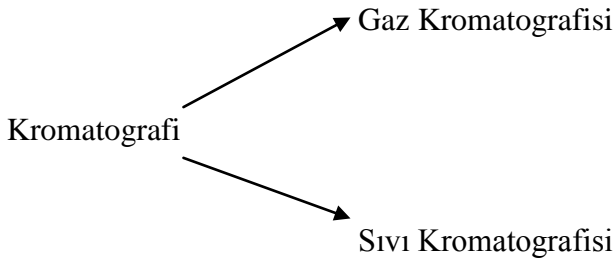
Sabit basınçta yürüyen olaylardaki ısı alışverişi termodinamiğin birinci yasasına göre entalpi değişimine eşit olduğu için  $dS_{evren} = dS - \delta q_p/T = dS - dH/T$  eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik evrendeki entropi değişimini sistemdeki entropi değişimi, entalpi değişimi ve mutlak

sıcaklığa bağlı olarak verir. Sistemin entalpisi, sıcaklığı ve entropisine bağlı olarak verilen ve  $G \equiv H - TS$  şeklinde matematiksel olarak tanımlanan bu niceliğe serbest entalpi fonksiyonu adı verilmiştir. Gibbs tarafından tanımlandığından dolayı G ile simgelenen bu hal fonksiyonuna Gibbs enerjisi de denilmektedir [3].

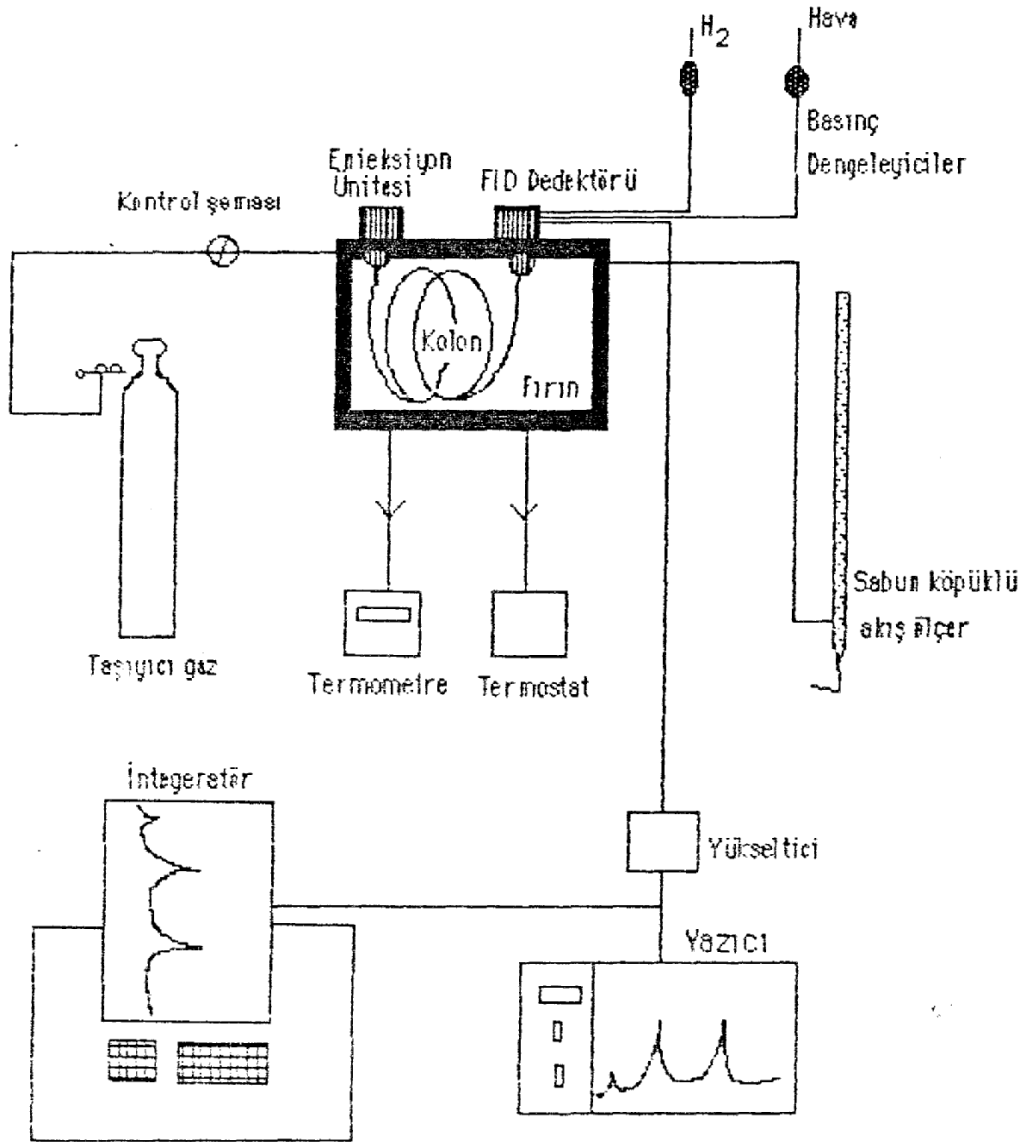
## 1.5. Gaz Kromatografisi

### 1.5.1. Genel Bilgiler

“Kromatografi” sözcüğü ayırma bilimini kapsamaktadır. Daha doğrusu fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu, yüzeyi geniş katı bir destek üzerinde hareketsiz duran faz ile bu faz üzerinde hareket eden faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılır. Hareketsiz fazı 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 kromatografide de ayrılması istenen karışım, üzeri durucu fazla kaplanmış destek katısı ile doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucundan farklı zamanda çıkar ve uygun bir dedektör ile tespit edilip miktarı ile orantılı olarak kaydedilirler. Ayrılmanın gerçekleştiği kolondan çıkan akışkanın toplamına kolon efluent’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 dayanabilecek sabit fazlar geliştirilebilmiştir.



**Şekil 1.1. Gaz Kromatografisi Sistemi**

Gaz kromatografisinin çalışma prensibi basitçe, kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmında ayrılacak karışım bir enjektör yardımıyla kolonun ön kısmına verilir. Burası ısıtılmış durumdadır. Karışım burada hemen buharlaşır ve bir silindirden alınan taşıyıcı gaz yardımıyla kolona girer. Kolonda her bileşik sabit fazdan taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan sabit faza farklı hızlarda geçerek devamlı taşınırlar ve böylece birbirlerinden ayrılarak farklı zamanlarda kolondan çıkarlar. Kolonun sonuna konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilirler. Gaz kromatografisi işlemi şematik olarak Şekil 1.1’de gösterilmiştir [4].

Sistem başlıca şu kısımlardan oluşur:

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

### 1.5.2. Kromatografide Geçen Terimler

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

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

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

### 1.5.3. Örneğin Kolona Verilmesi

Ayrılacak bileşikler kolon girişine bir seferde verilir. Gazlar, gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları kullanılarak, sıvılar şırınga kullanılarak, katılar önce inert bir çözücüde çözülüp sonra şırınga kullanılarak sisteme verilir. Sistemin örnek verme yerinde küçük bir lastik tıpa bulunur, buna septum denir. Şırınga septuma batırılarak sisteme girilir ve örnek verilir. Bu septum zamanla eskir ve buradan gaz kaçakları olur. Bu durumda yenisi ile değiştirilir. Kullanılan septum enjektör kısmının sıcaklığına dayanacak cinsten olmalıdır.

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

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

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

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

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

Gaz kromatografisi destek katılarının büyük bölümü, sularda yaşayan diatome denilen alglerin silis kabuklarından yapılır. Buna diatome toprağı da denir. Çok gözenekli ve yüzeyi geniş amorf silika yapısındadırlar, çok az metal aktifleri safsızlık olarak bulunur. Ticari adları Chromosorb A,P,G,W ve T'dir.

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

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

Bütün bu şartları sağlayan uygun bir dedektör yoktur ancak iki tip dedektörün bu şartlara yaklaşan verileri vardır. Bunlar; ısı iletken dedektör (İng; Thermal Conductivity Dedector, TCD) ve alev iyonlaşmalı dedektördür (İng; Flame Ionization Dedector, 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 yararlanılır. Telin sıcaklığının düşmesi, üzerinden geçen gazın ısı iletkenliği ile orantılıdır.

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

Bu dedektör suya ve havaya karşı duyarlı olmadığından hava kirliliği ve sulu örneklerin analizinde çok kullanılır. Alev iyonlaşmalı dedektörün duyarlılığının madde miktarıyla artması geniş bir aralıkta doğrusal olduğundan, nicel analizlerde tercih edilir [5].

#### **1.5.4. Kolon Verimliliği**

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

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

#### **1.5.5. Çözücü Verimliliği**

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

## 1.6. Gaz Kromatografisinin Polimelere Uygulanması

Polimerik maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle özelliklerin araştırılmasında gaz kromatografisinin uygulanması sınırlı kalmıştır. Termal bozulma ürünlerinin incelenmesi (Pirroliz Gaz Kromatografisi) veya polimerdeki monomerik zayıflıkların araştırılması gibi alanlarda gaz kromatografisi tekniği uygulanabilmiştir. Ancak sonradan geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak da adlandırılan invers gaz kromatografisi tekniği, polimerik maddelerin fiziksel, fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır [6].

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

- a) Polimerlerin kimyasal etkileşimleri ve yapısı hakkındaki bilgilerin pek çoğu, seyreltik çözeltilerdeki fizikokimyasal araştırmalardan elde edilmiştir. Buna rağmen bu maddeler, sanayi ve diğer uygulama alanlarında daha ziyade katı halde kullanılmaktadır. Bu yöntemde polimerlerin özelliği katı halde inceleneceğinden uygulama alanına yönelik bilgiler elde edilmektedir.
- b) Yöntem, bilinen çözücülerde çözünmeyen polimerlere de uygulanabilmektedir.
- c) Normal gaz kromatografisi kullanıldığı için fazladan bir masraf gerektirmez.
- d) Yöntem uygulanması basit, zaman ve emek israfını minimum düzeye indirgemektedir.

Bu yöntemin uygulanmasıyla polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, adsorpsiyon ısısı, ağırlıkça aktiflik kesri, serbest enerji ve entalpi değişimi gibi termodinamik özellikler, çözünürlük parametresi, Flory-Huggins etkileşim parametresi, difüzyon katsayısı ve yüzey alanı gibi diğer özellikler de hesaplanabilmektedir [7].

Yöntemin esası, özellikleri incelenecek olan polimerin bir destek katısı ile kaplanıp kolona doldurulması ve zamanın bir fonksiyonu olarak kolona enjekte edilen probun (çözücü veya çözücü olmayan) alıkonma süresini ölçmektedir. Proba ait alıkonma süresinden alıkonma hacmi  $V_g^0$  '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,

$$t_r = t_p - t_g \quad (1.1)$$

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

$$V_g^0 = (t_r \cdot 273 \cdot F / T \cdot W) \cdot 3/2 [(P_1/P_0)^2 - 1] / [(P_1/P_0)^3 - 1] \quad (1.2)$$

Bu denklemde:

T : Kolon sıcaklığı (Kelvin cinsinden)

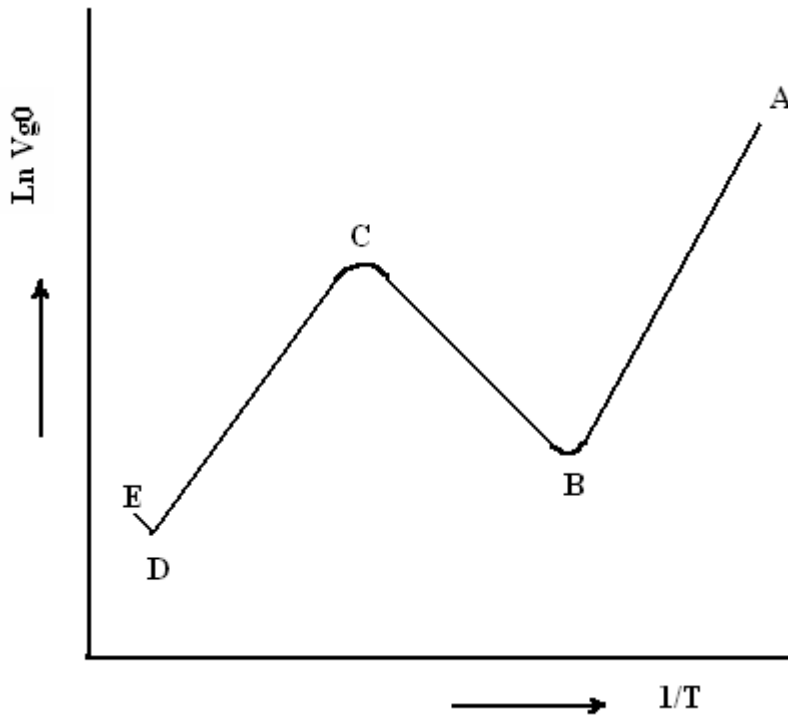
F : Taşıyıcı gazın akış hızı

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 biçimli bir eğri elde edilir (Şekil 1.2)



Şekil 1.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen  $(1/T; \ln V_g^0)$  grafiği

Şekil 1.2’de gösterilen eğrinin A-B kısmı polimerin camsı geçiş sıcaklığından 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 üzerine gönderilen probun içine girmesi için gerekli yumuşaklığa sahip değildir. A-B

kısımında prob sadece polimer yüzeyinde tutunmaktadır. Burada adsorpsiyon ısısı hesaplanabilir.  $\Delta H_v$  değeri el kitaplarından ya da Antonie denklemine göre  $\log P_1^0$  değerleri hesaplanır, daha sonra  $\log P_1^0$ 'a karşı  $1/T$  değerleri grafiğe alındığında  $(\Delta H_v - \Delta H_a)/R$  doğrunun eğimine eşittir. Adsorpsiyon ısısı ( $\Delta H_a$ ) buradan hesaplanır. B noktasında polimer katı halden yumuşak hale geçmektedir. 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 E'ye kadar olan bölge sonsuz seyreltik hali gösterir. Polimerin seyreltik haldeki davranışları genellikle camsı geçiş sıcaklığının  $40^\circ\text{C}$  üzerindeki kısmına girer.

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

### 1.6.1. Sorpsiyona Ait Parametreler

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

$$\Delta G_1^s = -RT \ln(M_1 V_g / 273.R) \quad (1.3)$$

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

$$\Delta H_1^s = -R(\ln V_g / \ln(1/T)) \quad (1.4)$$

$$\Delta S_1^s = (\Delta H_1^s - \Delta G_1^s) / T \quad (1.5)$$

denklemden hesaplanır.

Probların buhar basınçları Antonie denklemini kullanarak bulunur.

$$\ln P_1^0 = A - (B/T + C) \quad (1.6)$$

Denklemde  $P_1^0$  probun buhar basıncı, T sıcaklık, A, B ve C ise proba ait sabit değerler olup, el kitaplarından bulunabilir.

### 1.6.2. Sonsuz Seyreltik Duruma Ait Parametreler

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

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln(273.2R/P_1^0 \cdot V_1 \cdot M_1) - P_1^0(B_{11} - V_1)/RT \quad (1.7)$$

denkleminde bulunur. Denklemdaki  $B_{11}$  proba ait ikinci virial katsayısı olup aşağıdaki denklemden bulunur.

$$B_{11}/V_c = 0.430 - 0.886(T_c/T - 0.694(T_c/T)^2 - 0.0375(n-1)(T_c/T)^{4.5}) \quad (1.8)$$

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

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

$$\chi = (\ln(273.2RV_2/P_1^0V_gV_1) - P_1^0((B_{11}-V_1)/RT) - 1) \quad (1.9)$$

denkleminde hesaplanır.  $V_2$  polimerin hacim kesridir ve  $1/d$  ( $d$ :yoğunluğu)'ye eşittir.

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

$$\Delta H_1^\infty = R(\delta \ln(a_1/w_1)^\infty / \delta \ln(1/T)) \quad (1.10)$$

$$\Delta G_1^\infty = RT \ln(a_1/w_1)^\infty \quad (1.11)$$

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

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s \quad (1.12)$$

şeklinde bir bağıntı vardır.

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

$$\Delta H_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.13)$$

$$\Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.14)$$

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

Hildebrand Scatchard ve Flory-Huggins teorileri birleştirdiğinde;

$$\chi = (V_1/RT) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.15)$$

veya

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

denklemleri elde edilir.

$$\delta_1 = (\Delta H_v - RT/V_1)^{1/2} \quad (1.17)$$

$\delta_2$ : Polimerin çözünürlük parametresi

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

## 1.7. İners Gaz Kromatografisi İle İlgili Çalışmalar

Yapılan makale taraması ve yayınlanmış olan tezlerden de anlaşılacağı gibi iners gaz kromatografisi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. IGC ile ilk çalışmalar 1968 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından yapılmıştır. Son zamanlarda gaz kromatografisi ile yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Cheng ve Banner [8] sabit faz olarak polietilen oksidi alarak spesifik alıkonma hacminin prob ve sıcaklığa göre değişimini incelemişlerdir. Deney boyunca sıcaklık arttıkça alıkonma hacminin azaldığı gözlenmiştir.

Metil metakrilat(MMA) ve stearil metakrilat(SMA) monomerlerinin radikalik kopolimerizasyonu ile hazırlanan graft kopolimerinin yapısı ve bileşimi tayin edilmiş, IGC ile camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorpsiyon ısıları bulunmuştur [9].

2002 yılında poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat polimerini termodinamik özellikleri iners gaz kromatografisi ile incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada polimerin alkoller, aminler, benzen ve n-alkanlar ile etkileşimiyle 363-453°K sıcaklık değerlerinde sorpsiyon entalpisi,  $\Delta H_1^s$ , sorpsiyon serbest enerjisi,  $\Delta G_1^s$ , sorpsiyon entropisi  $\Delta S_1^s$ , serbest kısmi molar enerjisi,  $\Delta G_1^\infty$ , karışımın kısmi molar ısı,  $\Delta H_1^\infty$  gibi bazı termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Bunun dışında polimer ve çözücüler arasındaki spesifik alıkonma hacmi, ağırlıkça aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve çözünürlük parametreleri bulunmuştur [10].

2002 yılında aynı çalışmalar, poli[(glisidil metakrilat-ko-metil, etil, bütül) metakrilat] polimeri üzerinde n-alkanlar, aromatikler,  $CCl_4$ , 1-kloro-propan, 1-klor-bütan ve 1,4-dioksan kullanılarak [11].

2003 yılında ise poli[(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)metil metakrilat-ko-bütül metakrilat] polimeri üzerinde sadece alkoller kullanılarak gerçekleştirilmiştir [12].

Polimerler ve proplar arasındaki Flory-Huggins etkileşim parametreleri ( $\chi$ ), sıcaklıkla Di Paola-Baranyi ve Guillet metodu ile polimerlerin çözünürlük parametreleri genellikle buharlaşma ısısının kullanılmasıyla hesaplanır.  $\chi$ , propların kritik sıcaklıklarının yakınındaki bir sıcaklıkta ölçüldüğünde ve polimerlerin çözünürlük parametrelerinin bulunmasında kullanıldığında, prob buhar entalpisinin ideal gaz sabitinden sapması dikkate alınmalıdır.

Bu çalışmada çözünürlük parametresi değerlerindeki ( $\chi$ ) düzeltmenin,  $\chi$  üzerindeki etkisi metodu üzerine çalışılmıştır. Düzeltme yapılmadığında buhar fazının entalpisinde

prob ve polimerlerin çözünürlük parametreleri düşük tahmin değerine yönelir ve kritik sıcaklık yükselirken hata artar. Düzeltmenin prob ve polimerlerin çözünürlük parametreleri üzerindeki analitik dilde türetilmiştir. Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin her iki tarafı üzerinde problemlerin bir dizi çözünürlük parametreleri kullanılmasıyla, polimerlerin parametrelerinin arasındaki korelasyonunun düştüğü gösterilmiştir [13].

Poliizobütülen ile kaplanmış kolon polar olmayan n-Hekzan, orta derecede polar olan etil asetat ve oldukça polar olan etanol enjekte edilerek enjeksiyon miktarının, alıkonma hacmi üzerindeki etkisi incelenmiştir (Çizelge 1.1) [14].

**Çizelge 1.1.** Alıkonma Hacminin polimer ve probun cinsine göre değişimi

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

İnvers gaz kromatografisi ile (stiren-n-bütülmetakrilat) (%50 stiren), stiren-izobütülmetakrilat) (%50 stiren) kopolimerleri ve homopolimerlerinin polar ve apolar çözücüler kullanılarak ağırlıkça aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve kısmi molar ısıları gibi bazı termodinamik özellikleri bulunmuştur. Bulunan değerler Çizelge 1.2-1.3’de görülmektedir [15].

**Çizelge 1.2.** Poli (Stiren-ko-izobütil metakrilat) polimeri için sonsuz seyreltik halde bulunan ağırlıkça aktiflik katsayısı  $(a_1/w_1)^\infty$  ve Flory-Huggins etkileşim parametresi( $\chi$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi

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

**Çizelge 1.3.** Probların poli(stiren-ko-n-bütil metakrilat) polimeri üzerinde (120-150 °C) arasındaki adsorpsiyon ısıları

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

Poli(stiren-ko-divinil benzen) polimerinin invers gaz kromatografisi ile camsı geçiş sıcaklığı ve adsorpsiyon ısıları tayin edilmiştir (Çizelge 1.4 ) [16].

**Çizelge 1.4.** Poli(stiren-ko-divinil benzen) polimerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorpsiyon ısıları

Çözücü	DVB, Tg (°C)			DVB, $\Delta H_a$ (kkal/mol)		
	%5	%10	%15	%5	%10	%15
Metil Alkol	117	125	-	13.3	14.3	11.7
Etil Alkol	110	123	129	12.0	10.3	8.0
Propil Alkol	102	121	-	9.1	7.9	6.5
Bütil Alkol	101	116	133	7.0	6.7	6.5
Pentil Alkol	92	105	-	9.4	7.2	6.4

İnvers gaz kromatografisi kullanılarak nonil fenol etoksilatların üç boyutlu çözünürlük parametrelerinin ölçümleri yapılmıştır. Bu çözünürlük parametreleri yağ ve su eğilimlerine bağlı olarak karakterize edilmiştir [17].

Polikaprolaktonun kristalik oranı ve bazı çözücüler ile termodinamik etkileşim parametreleri gaz kromatografisi ile bulunmuştur [18]. Polikaprolaktonun ter-bütül asetat için alıkonma diyagramı 40-140 °C arası invers gaz kromatografisi ile tayin edilmiştir. 70 ve 130 °C arasında siklopentan, sikloheksan, tetrahidrofuran ve 1,4-dioksan ile polikaprolakton için termodinamik etkileşim parametreleri bulunmuştur [19].

İnvers gaz kromatografisi, polipirol ile kaplanmış poli(vinil klorid) toz tanelerinin yüzey enerjilerinin karakterizasyonunda kullanılmıştır [20].

Yine benzer bir çalışmada bis-trietoksilipropiltetrasülfan(TESPT)'ın yüzey enerjisi invers gaz kromatografisi ile belirlenmiştir [21].

PMHPM Homopolimerinin invers gaz kromatografisi ile prob olarak bir seri hidrokarbon ve alkoller kullanılarak termodinamik özellikleri araştırılmıştır [22].

2004 yılında 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 çalışılmıştır [23].

2006 yılında yapılan çalışmada Poli (2-fenil-1 ,3 dioxolane-4-il-metil-metakrilat-ko-stiren)'nin (PDMMA-ST) fiziksel ve termodinamik özellikleri invers gaz kromatografisi tekniği ile incelenmiştir. Farklı kimyasal yapıya sahip alkanlar ve alkollerin 333-473 K aralığında polimer ile etkileşimleri incelenmiş ve polimerin alıkonma hacmi ( $Vg^0$ ), sorpsiyon molar entalpisi ( $\Delta H_1^s$ ), sorpsiyona ait kısmi molar serbest enerji ( $\Delta G_1^s$ ), sorpsiyona ait entropi ( $\Delta S_1^s$ ), sonsuz seyreltildiğinde çözünen prob kesir etkinliği ağırlık katsayıları ( $\Omega_1^\infty$ ) ve Flory-Huggins etkileşim parametreleri ( $\chi$ ) PDMMA-ST ve problemlerin sonsuz seyreltik haldeki çözünürlük parametreleri [ $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ ], ( $\delta_1$ ) hesaplanmıştır [24].

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

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

**Polimerler** : Poli[2-(p-klor fenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren ve Poli[2-(p-klor fenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril polimerleri Fırat Üniversitesi Kimya bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.[25,26]

1 no'lu kolon için 1.3958 g Poli[2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren,

2 no'lu kolon için 2.1223 g Poli[2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril kullanıldı.

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

- ✓ Cam malzeme olarak; havan, beher, mezür, tek ağızlı rodajlı konik balon kullanıldı.
- ✓ Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 Etöv kullanıldı.
- ✓ Tartımlar için Elektronik Terazı Chyo J. L 180 model kullanıldı.
- ✓ Polimerlerin termodinamik özelliklerini incelemek için SHIMADZU GA-14A model Gaz Kromatografisi, enjeksiyon için enjektör, SHIMADZU C-R6A marka integratör ( Y.Yıl Ünı., Van ) kullanıldı.

### 2.3. Kolonun Hazırlanışı

Kolon önce su ile sonra aseton ile yıkanıp bir gün boyunca kurutulmaya bırakıldı. Kolonun bir ucu cam pamuğu ile kapatıldı, açık olan diğer ucundan kaplanmış polimer huni yardımcı ile titreşim cihazı bağlanarak içerisine dolduruldu. Kolonun diğer ucu cam pamuğu ile kapatıldı, cihaza monte edilecek hale getirildi. Kolonun her iki ucu aletin

dedektör ve enjektör ünitelerine dikkatli bir şekilde monte edildi. Sıcaklıklar şu şekilde ayarlandı:

Kolon sıcaklığı : 180 °C

Enjeksiyon sıcaklığı : 200 °C

Dedektör sıcaklığı : 200 °C

24 saat N<sub>2</sub> gazı geçirilerek dejenere edildi.

#### **2.4. Gaz Kromatografisinin Hazırlanışı**

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

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

✓ Taşıyıcı gazın akış hızı : 33,33 mL/dak.

✓ Dedektör sıcaklığı : 200°C

✓ Enjeksiyon sıcaklığı : 200 °C

#### **2.5. Enjeksiyon Yapılması**

Cihaz 24 saat dejenere olduktan sonra enjektör uygun bir çözücü ile temizlendi. Enjekte edilecek prob ile bir iki defa temizlendi. 50-180°C arasında her 10°C'de her bir prob için 0.3 µL enjekte edilerek alıkonma süreleri bulundu.

Kolonlara aşağıdaki polimerler dolduruldu.

1 No'lu kolon : Poli[2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren

2 No'lu kolon : Poli[2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril

### 3. SONUÇLAR

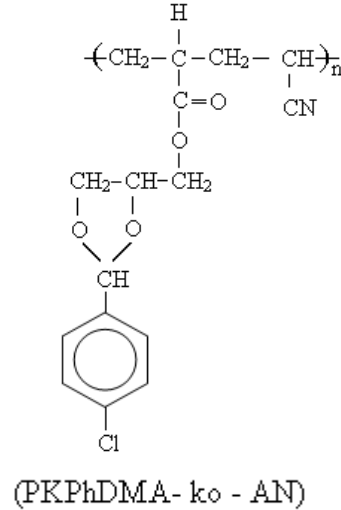
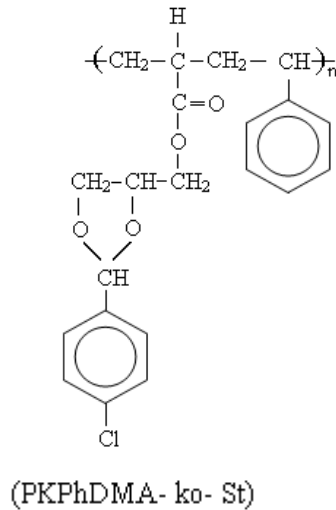
#### 3.1. İvers Gaz Kromatografisi ile Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

Daha önce sentezlenen farklı monomer oranlarına sahip Poli[2-(p-klor fenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren (%50 PKPhDMA-%50 Stiren) ve Poli[2-(p-klor fenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril (%30 PKPhDMA-%70 Akirilonitril) polimerlerinin termodinamik özelliklerini inceleme amacıyla doldurulan kolonlara farklı sıcaklıklarda farklı iki grup (alkol-hidrokarbon) prob enjekte edildi. Her bir prob için net alıkonma süreleri kaydedildi ve alıkonma hacimleri hesaplandı.

$1/T^3$ 'ye karşı  $\ln Vg^0$  değerleri grafiğe alınarak kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) Poli[2-(p-klor fenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren için  $90^\circ\text{C}$ , Poli[2-(p-klor fenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril için  $80^\circ\text{C}$  olarak bulundu. Bu değerlerin DSC eğrilerinden bulunan değerler ile uyum içerisinde olduğu görüldü (bkz. Çizelge 3.15).

Ayrıca her iki kolon için  $T_g$  altındaki sıcaklıklarda polimerler üzerinde problemlerin adsorpsiyon ısıları bulundu.  $T_g$  üzerinde sorpsiyon için problemlerin  $\Delta H_1^s$ ,  $\Delta S_1^s$  ve  $\Delta G_1^s$  değerleri tayin edildi.

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



**Çizelge 3.1.** 1 no'lu kolon için problemlerin polimer üzerindeki alıkonma süreleri (dak.)

Sıcaklık(°C)	Etil alkol	Propil alkol	Bütül alkol	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
180	0,348	0,360	0,391	0,354	0,360	0,370	0,392
170	0,371	0,383	0,419	0,378	0,365	0,373	0,384
160	0,369	0,385	0,414	0,370	0,350	0,369	0,396
150	0,361	0,365	0,413	0,360	0,339	0,365	0,385
140	0,354	0,373	0,410	0,355	0,343	0,362	0,384
130	0,339	0,373	0,392	0,342	0,332	0,353	0,375
120	0,345	0,357	0,406	0,347	0,334	0,356	0,370
110	0,343	0,370	0,398	0,337	0,327	0,338	0,371
100	0,331	0,348	0,383	0,314	0,311	0,348	0,382
90	0,320	0,335	0,376	0,316	0,316	0,344	0,385
80	0,328	0,343	0,376	0,307	0,318	0,353	0,407
70	0,332	0,349	0,402	0,321	0,324	0,360	0,452
60	0,332	0,350	0,428	0,328	0,320	0,387	0,502
50	0,347	0,378	0,526	0,334	0,342	0,422	0,629

**Çizelge 3.2.** 2 no'lu kolon için problemlerin polimer üzerindeki alıkonma süreleri(dak.)

Sıcaklık(°C)	Etil alkol	Propil alkol	Bütül alkol	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
180	0,37	0,383	0,394	0,36	0,354	0,366	0,372
170	0,362	0,385	0,399	0,378	0,356	0,363	0,38
160	0,364	0,375	0,399	0,369	0,354	0,362	0,378
150	0,352	0,371	0,389	0,347	0,343	0,35	0,356
140	0,345	0,37	0,371	0,386	0,335	0,35	0,364
130	0,337	0,355	0,384	0,336	0,333	0,347	0,361
120	0,338	0,342	0,378	0,337	0,329	0,341	0,357
110	0,329	0,327	0,358	0,331	0,332	0,34	0,365
100	0,317	0,334	0,354	0,311	0,323	0,346	0,377
90	0,313	0,332	0,347	0,312	0,331	0,346	0,388
80	0,321	0,332	0,348	0,305	0,323	0,349	0,408
70	0,309	0,33	0,379	0,3	0,325	0,356	0,444
60	0,315	0,347	0,42	0,303	0,33	0,386	0,519
50	0,333	0,366	0,482	0,317	0,331	0,414	0,62

**Çizelge 3.3.** 1 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri(dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları(mmHg) (alkoller)

Sıcaklık( <sup>o</sup> C)	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Pi(mmHg)	Po(mmHg)	F
180	0,348	0,360	0,391	882,671	760,561	20,103
170	0,371	0,383	0,419	882,671	760,561	20,557
160	0,369	0,385	0,414	875,315	760,561	21,032
150	0,361	0,365	0,413	867,960	760,561	21,529
140	0,354	0,373	0,410	860,604	760,561	22,050
130	0,339	0,373	0,392	853,249	760,561	22,597
120	0,345	0,357	0,406	823,826	760,561	23,172
110	0,343	0,370	0,398	816,471	761,311	24,439
100	0,331	0,348	0,383	809,115	761,311	25,112
90	0,320	0,335	0,376	801,759	761,311	25,824
80	0,328	0,343	0,376	794,404	761,311	26,576
70	0,332	0,349	0,402	787,048	761,311	27,374
60	0,332	0,350	0,428	779,693	761,311	28,222
50	0,347	0,378	0,526	772,337	761,311	29,124

**Çizelge 3.4.** 1 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri(dak), taşıyıcı gazın akış hızı(mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkanlar)

Sıcaklık(°C)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Pi(mmHg)	Po(mmHg)	F
180	0,354	0,360	0,370	0,392	882,671	760,561	20,103
170	0,378	0,365	0,373	0,384	882,671	760,561	20,557
160	0,370	0,350	0,369	0,396	875,315	760,561	21,032
150	0,360	0,339	0,365	0,385	867,960	760,561	21,529
140	0,355	0,343	0,362	0,384	860,604	760,561	22,050
130	0,342	0,332	0,353	0,375	853,249	760,561	22,597
120	0,347	0,334	0,356	0,370	823,826	761,311	23,801
110	0,337	0,327	0,338	0,371	816,471	761,311	24,439
100	0,314	0,311	0,348	0,382	809,115	761,311	25,112
90	0,316	0,316	0,344	0,385	801,759	761,311	25,824
80	0,307	0,318	0,353	0,407	794,404	761,311	26,576
70	0,321	0,324	0,360	0,452	787,048	761,311	27,374
60	0,328	0,320	0,387	0,502	779,693	761,311	28,222
50	0,334	0,342	0,422	0,629	772,337	761,311	29,124

**Çizelge 3.5.** 2 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları(mmHg) (alkoller)

Sıcaklık (°C)	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Pi(mmHg)	Po(mmHg)	F
180	0,370	0,383	0,394	919,448	753,062	21,201
170	0,362	0,385	0,399	897,381	753,062	21,679
160	0,364	0,375	0,399	882,670	753,062	22,180
150	0,352	0,371	0,389	875,314	753,062	22,704
140	0,345	0,370	0,371	867,959	753,062	23,254
130	0,337	0,355	0,384	853,248	753,062	23,831
120	0,338	0,342	0,378	845,892	753,062	24,437
110	0,329	0,327	0,358	823,825	762,813	25,075
100	0,317	0,334	0,354	816,470	762,813	25,748
90	0,313	0,332	0,347	809,114	762,813	26,457
80	0,321	0,332	0,348	845,892	762,813	27,206
70	0,309	0,330	0,379	823,825	762,813	27,999
60	0,315	0,347	0,420	816,470	762,813	28,840
50	0,333	0,366	0,482	809,114	762,813	29,733

**Çizelge 3.6.** 2 no'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alıkonma süreleri (dak.), taşıyıcı gazın akış hızı (mL/dak.), kolon giriş ve çıkış basınçları (mmHg) (alkanlar)

Sıcaklık(°C)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	Pi(mmHg)	Po(mmHg)	F
180	0,360	0,354	0,366	0,372	919,448	753,062	21,201
170	0,378	0,356	0,363	0,380	897,381	753,062	21,679
160	0,369	0,354	0,362	0,378	882,670	753,062	22,180
150	0,347	0,343	0,350	0,356	875,314	753,062	22,704
140	0,386	0,335	0,350	0,364	867,959	753,062	23,254
130	0,336	0,333	0,347	0,361	853,248	753,062	23,831
120	0,337	0,329	0,341	0,357	845,892	753,062	24,437
110	0,331	0,332	0,340	0,365	823,825	762,813	25,075
100	0,311	0,323	0,346	0,377	816,470	762,813	25,748
90	0,312	0,331	0,346	0,388	809,114	762,813	26,457
80	0,305	0,323	0,349	0,408	845,892	762,813	27,206
70	0,300	0,325	0,356	0,444	823,825	762,813	27,999
60	0,303	0,330	0,386	0,519	816,470	762,813	28,840
50	0,317	0,331	0,414	0,620	809,114	762,813	29,733

(1.2) no'lu denklem yardımıyla her kopolimer için hesaplanan alıkonma hacmi ( $Vg^0$ ) değerleri çizelge 3.7-10'da verilmiştir.

**Çizelge 3.7.** 1 no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda propların (alkoller) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^0$  ( $cm^3/g$ ))

Sıcaklık(K)	Etil alkol	Propil alkol	Bütıl alkol
453	27,91	28,87	31,36
443	31,11	32,12	35,14
433	32,54	33,95	36,51
423	33,52	33,89	38,35
413	34,64	36,50	40,12
403	35,00	38,51	40,48
393	38,18	39,50	44,93
383	41,29	44,54	47,92
373	42,25	44,42	48,88
363	43,36	45,40	50,95
353	47,26	49,42	54,18
343	50,96	53,57	61,70
333	54,37	57,32	70,10
323	60,75	66,18	92,09

**Çizelge 3.8.** 1 no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda propların (alkanlar) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^{\circ}$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ))

Sıcaklık(K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
453	28,39	28,87	29,67	31,44
443	31,70	30,61	31,28	32,20
433	32,63	30,87	32,54	34,92
423	33,42	31,47	33,89	35,75
413	34,74	33,56	35,42	37,58
403	35,31	34,28	36,45	38,72
393	39,46	37,98	40,48	42,08
383	40,57	39,37	40,69	44,66
373	40,08	39,69	44,42	48,75
363	42,82	42,82	46,62	52,17
353	44,24	45,82	50,87	58,65
343	49,27	49,73	55,25	69,37
333	53,72	52,41	63,38	82,22
323	58,48	59,88	73,89	110,13

**Çizelge 3.9.** 2 no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin (alkoller) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $V_{g^{\circ}}$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ))

Sıcaklık(K)	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol
453	19,99	20,70	21,29
443	20,74	22,06	22,86
433	22,04	22,70	24,16
423	22,44	23,65	24,79
413	23,18	24,86	24,92
403	24,00	25,29	27,35
393	25,44	25,74	28,45
383	26,63	26,47	28,98
373	27,18	28,64	30,35
363	28,47	30,20	31,57
353	30,15	31,19	32,69
343	31,18	33,30	38,25
333	33,89	37,33	45,18
323	38,26	42,05	55,38

**Çizelge 3.10. 2** no'lu kolon için farklı sıcaklıklarda propların (alkanlar) alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri ( $Vg^o$  ( $cm^3/g$ ))

Sıcaklık(K)	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
453	19,45	19,13	19,78	20,10
443	21,66	20,40	20,80	21,77
433	22,34	21,43	21,92	22,89
423	22,12	21,86	22,31	22,69
413	25,93	22,51	23,51	24,45
403	23,93	23,72	24,72	25,71
393	25,36	24,76	25,66	26,87
383	26,79	26,87	27,52	29,54
373	26,67	27,70	29,67	32,33
363	28,38	30,11	31,47	35,29
353	28,65	30,34	32,78	38,33
343	30,27	32,80	35,93	44,81
333	32,60	35,50	41,53	55,83
323	36,42	38,03	47,56	71,23

Çizelge 3.7-10'da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için  $\ln Vg^o$ ;  $1/T$  değerleri bulundu (Çizelge 3.11-14). Bu değerler grafiğe alındı (Şekil 3.1-4).

**Çizelge 3.11.** 1 no'lu kolon için  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkoller) değerleri

Sıcaklık( $1/T$ ) $\times 10^{-3}$	$\ln Vg^0$		
	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol
2.21	3,33	3,36	3,45
2.26	3,44	3,47	3,56
2.31	3,48	3,53	3,60
2.36	3,51	3,52	3,65
2.42	3,55	3,60	3,69
2.48	3,56	3,65	3,70
2.54	3,64	3,68	3,81
2.61	3,72	3,80	3,87
2.68	3,74	3,79	3,89
2.75	3,77	3,82	3,93
2.83	3,86	3,90	3,99
2.92	3,93	3,98	4,12
3.00	4,00	4,05	4,25
3.10	4,11	4,19	4,52

**Çizelge 3.12.** 1 no'lu kolon için  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkanlar) değerleri

Sıcaklık( $1/T$ ) $\times 10^{-3}$	$\ln Vg^0$			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
2.21	3,35	3,36	3,39	3,45
2.26	3,46	3,42	3,44	3,47
2.31	3,49	3,43	3,48	3,55
2.36	3,51	3,45	3,52	3,58
2.42	3,55	3,51	3,57	3,63
2.48	3,56	3,53	3,60	3,66
2.54	3,68	3,64	3,70	3,74
2.61	3,70	3,67	3,71	3,80
2.68	3,69	3,68	3,79	3,89
2.75	3,76	3,76	3,84	3,95
2.83	3,79	3,82	3,93	4,07
2.92	3,90	3,91	4,01	4,24
3.00	3,98	3,96	4,15	4,41
3.10	4,07	4,09	4,30	4,70

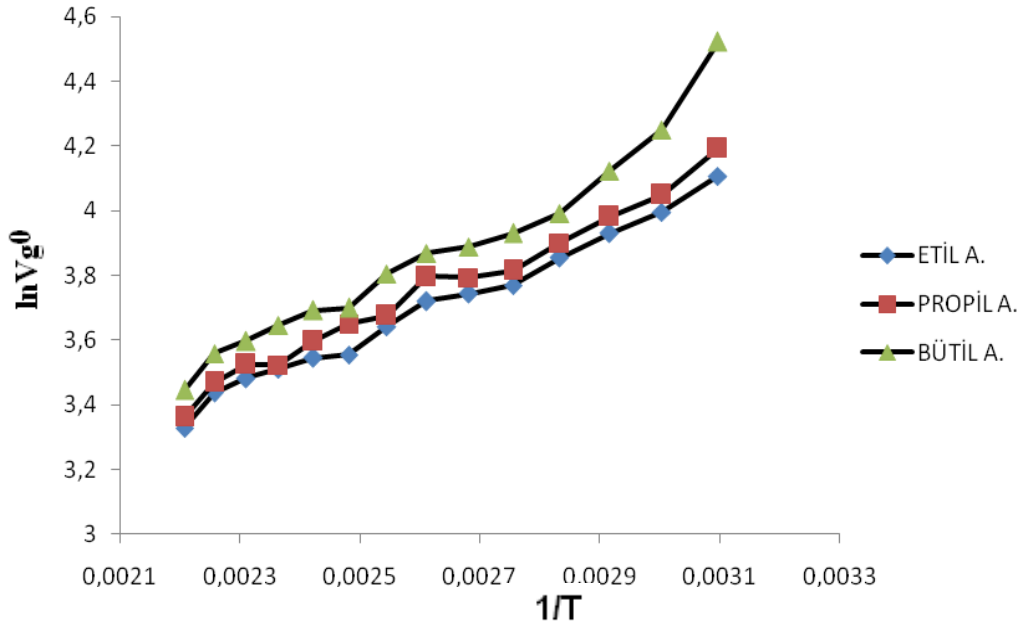
**Çizelge 3.13.** 2 no'lu kolon için  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkoller) değerleri

<b>Sıcaklık(<math>1/T</math>) <math>\times 10^{-3}</math></b>	<b><math>\ln Vg^0</math></b>		
	<b>Etil alkol</b>	<b>Propil alkol</b>	<b>Bütil alkol</b>
2.21	3,00	3,03	3,06
2.26	3,03	3,09	3,13
2.31	3,09	3,12	3,18
2.36	3,11	3,16	3,21
2.42	3,14	3,21	3,22
2.48	3,18	3,23	3,31
2.54	3,24	3,25	3,35
2.61	3,28	3,28	3,37
2.68	3,30	3,35	3,41
2.75	3,35	3,41	3,45
2.83	3,41	3,44	3,49
2.92	3,44	3,51	3,64
3.00	3,52	3,62	3,81
3.10	3,64	3,74	4,01

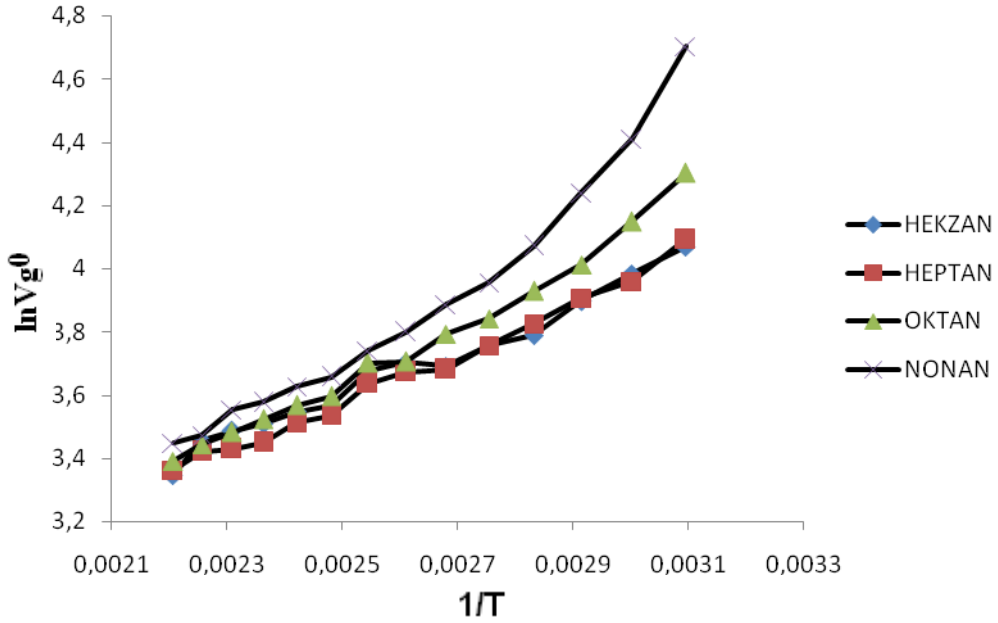
Çizelge 3.14. 2 no'lu kolon için  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkanlar) değerleri

Sıcaklık( $1/T$ ) $\times 10^{-3}$	$\ln Vg^0$			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
2.21	2,97	2,95	2,98	3,00
2.26	3,08	3,02	3,03	3,08
2.31	3,11	3,06	3,09	3,13
2.36	3,10	3,08	3,10	3,12
2.42	3,26	3,11	3,16	3,20
2.48	3,18	3,17	3,21	3,25
2.54	3,23	3,21	3,25	3,29
2.61	3,29	3,29	3,31	3,39
2.68	3,28	3,32	3,39	3,48
2.75	3,35	3,40	3,45	3,56
2.83	3,36	3,41	3,49	3,65
2.92	3,41	3,49	3,58	3,80
3.00	3,48	3,57	3,73	4,02
3.10	3,60	3,64	3,86	4,27

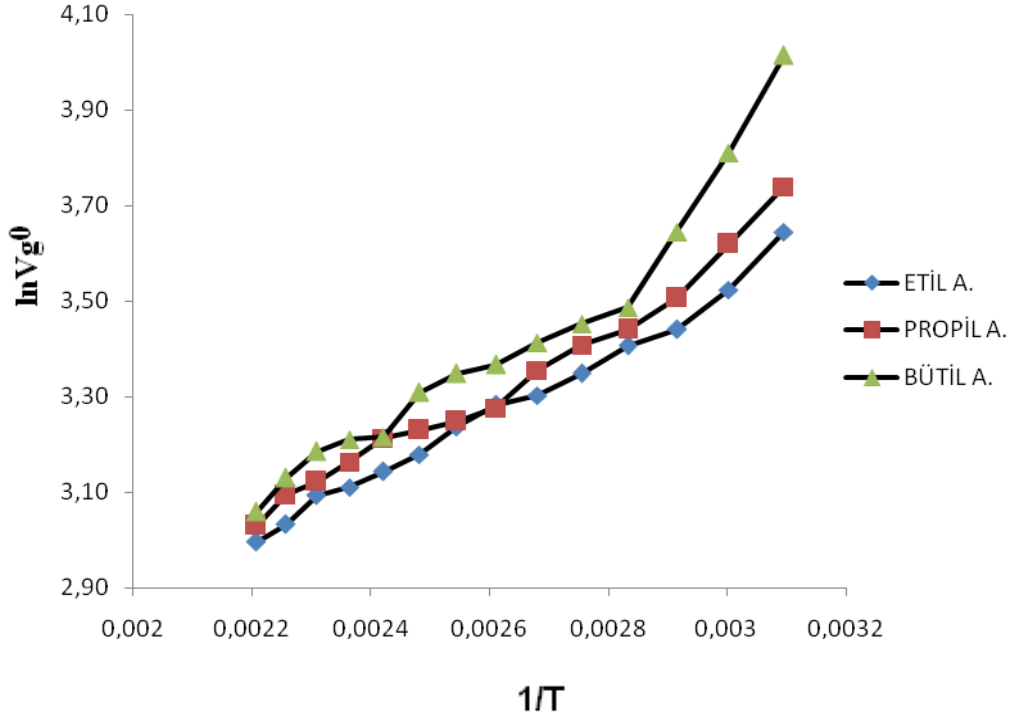
Çizelge 3.11-14'de bulunan değerler camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için grafiğe alındı (Şekil 3.1-4).



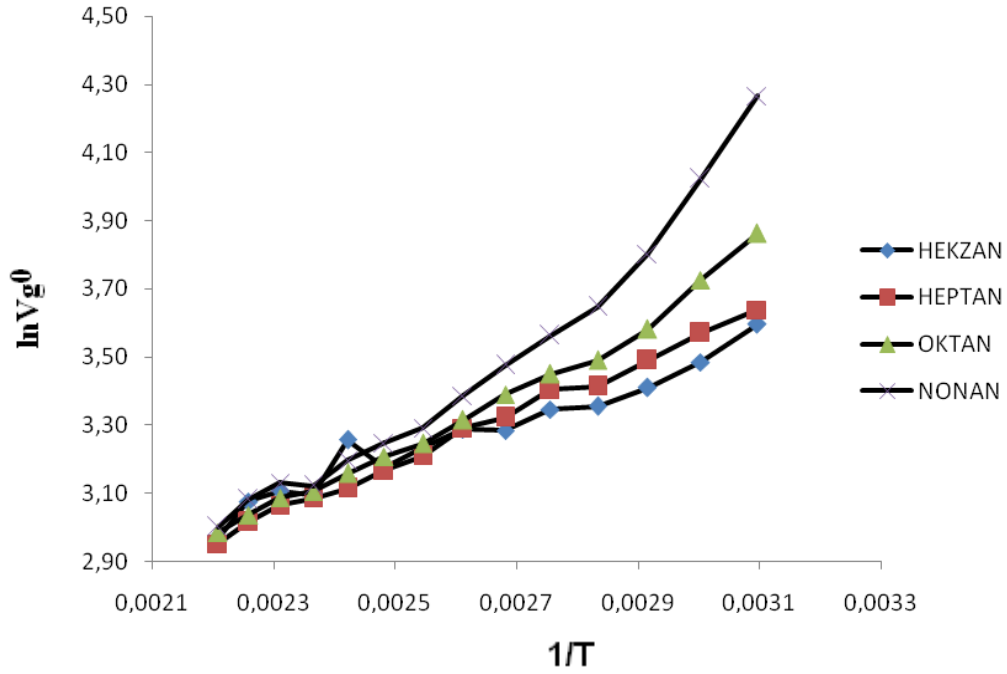
Şekil 3.1. 1 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıklar arası  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkoller) grafiği



Şekil 3.2. 1 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıkları arası  $1/T$ ;  $\ln Vg^0$  (alkanlar) grafiği

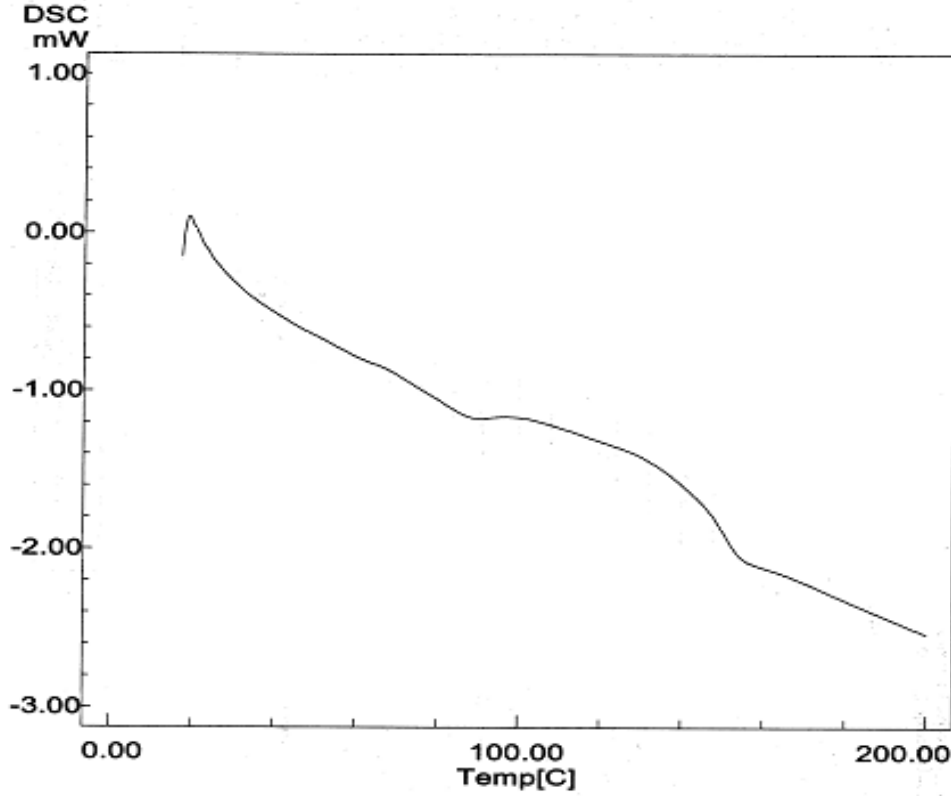


Şekil 3.3. 2 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıkları arası  $1/T$ ;  $\ln V_g^0$  (alkoller) grafiği



Şekil 3.4. 2 no'lu kolona ait 323-453 K sıcaklıkları arası  $1/T$ ;  $\ln V_g^0$  (alkanlar) grafiği

Poli(PKPhDMA-ko-St)'e ait camısı geçiş sıcaklığını tayin etmek amacı ile çizilen DSC grafiği Şekil 3.5'de görülmektedir.



**Şekil 3.5.** Poli[2-(p-klor fenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stirene ait DSC Grafiği

Poli(PKPhDMA-ko-St)'in  $1/T; \ln Vg^0$  grafiğinde ve DSC grafiğinden bulunan camısı geçiş sıcaklıkları izelge 3.15'de görülmektedir.

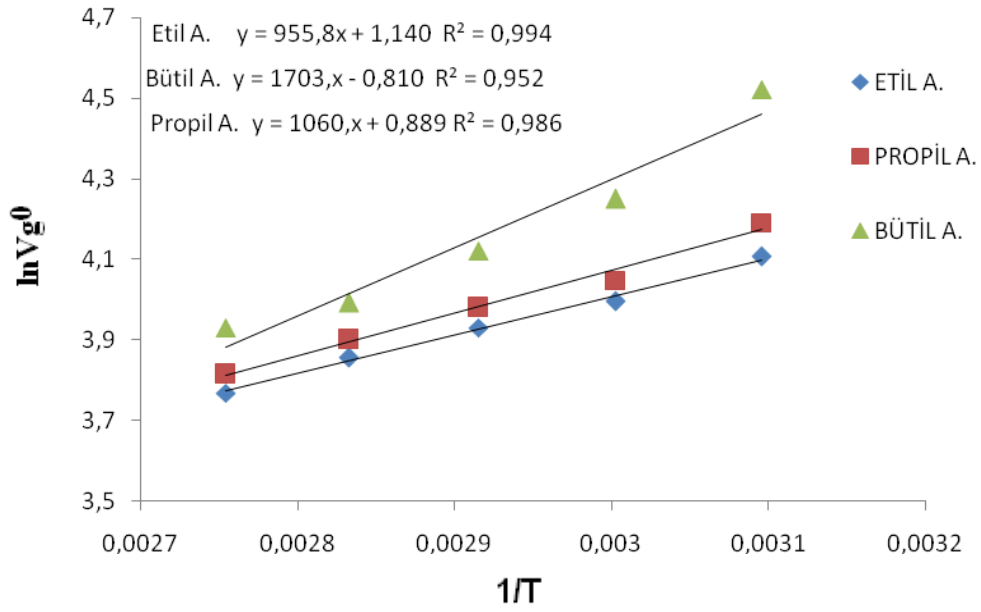
**Çizelge 3.15.** Poli(PKPhDMA-ko-St)'in  $1/T; \ln Vg^0$  grafiğlerinden ve DSC eğrilerinden bulunan camısı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ )

Polimer	$1/T; \ln Vg^0, T_g$ ( $^{\circ}C$ )	DSC, $T_g$ ( $^{\circ}C$ )
Poli(PKFDMA-ko-St)	90	90

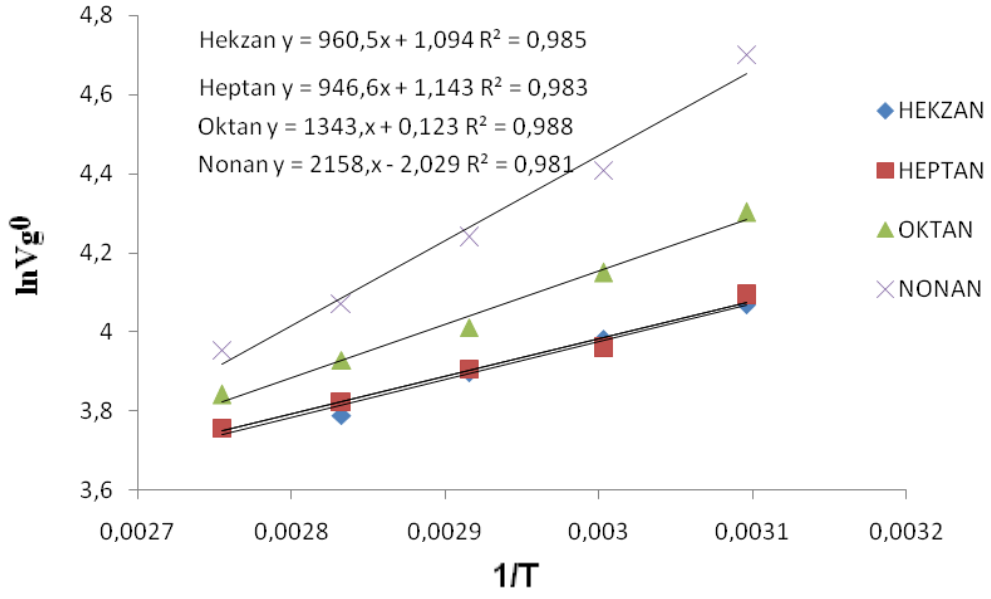
Camısı geçiş sıcaklığı altında problemlerin 1 ve 2 no'lu kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları ( $\Delta H_a$ ), camısı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda  $\ln Vg^0; 1/T$  grafiğinin eğiminden bulundu. Doğrunun eğimi  $(\Delta H_v - \Delta H_a)/R$  değerine eğittir (bkz. Şekil 3.6-9). Bu değerler izelge 3. 16'da verilmiştir.

**Çizelge 3.16.** Probların polimerler üzerindeki adsorbsiyon ısıları ( $\Delta H_a$  (kkal/mol))

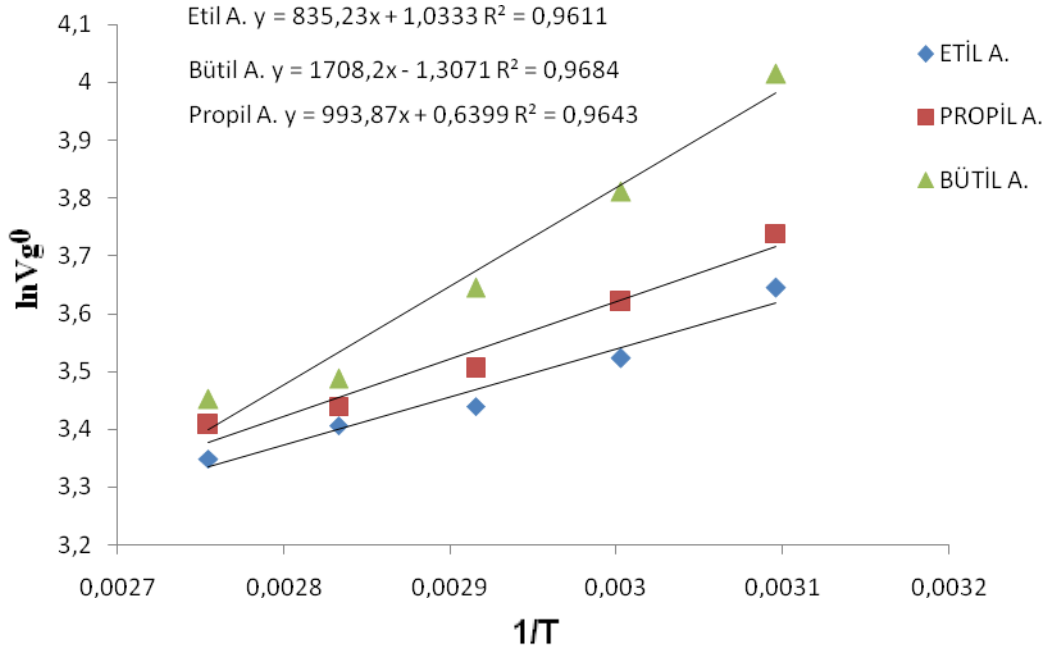
Problar	1 no'lu kolon için $\Delta H_a$	2 no'lu kolon için $\Delta H_a$
Etil alkol	7,00	7,32
Propil alkol	6,92	7,94
Bütil alkol	6,27	6,40
Hekzan	4,01	4,89
Heptan	5,44	6,59
Oktan	5,71	6,55
Nonan	5,61	6,28



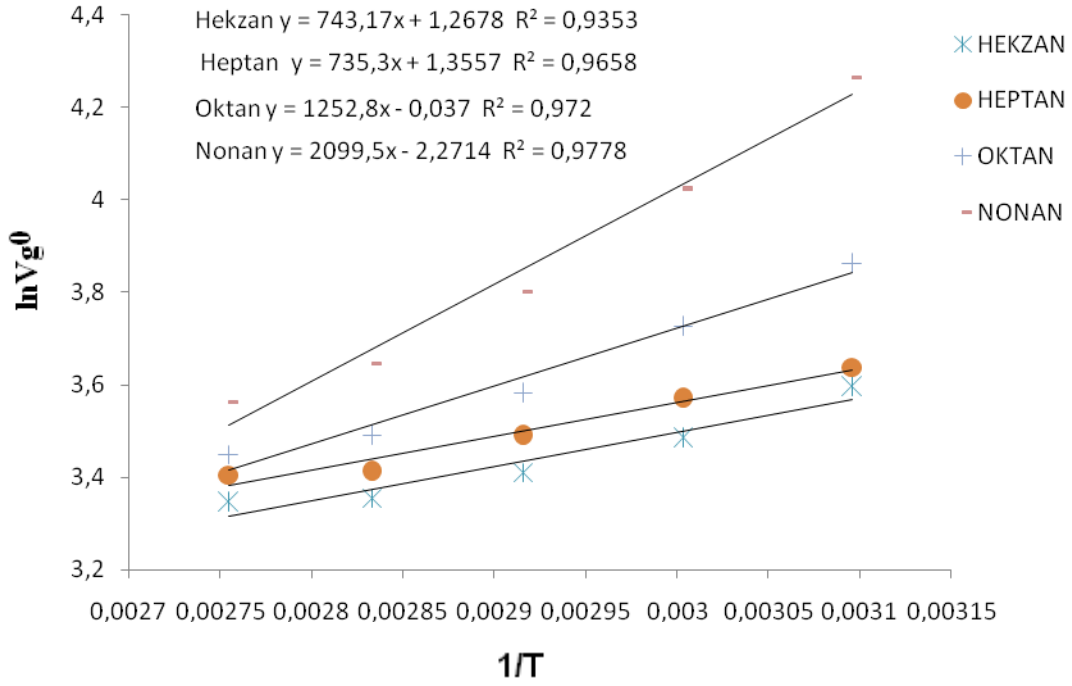
**Şekil 3.6.** 1 no'lu kolona ait 323-363 K aralığı için  $\ln V_g^0$ ;  $1/T$  grafiği (alkoller)



Şekil 3.7. 1 no'lu kolona ait 323-363 K aralığı için  $\ln Vg^0$ ;  $1/T$  grafiği (alkanlar)



Şekil 3.8. 2 no'lu kolona ait 323-353 K aralığı için  $\ln Vg^0$ ;  $1/T$  grafiği (alkoller)



**Şekil 3.9.** 2 no'lu kolona ait 323-353 K aralığı için  $\ln Vg^0$ ;  $1/T$  grafiği (alkanlar)

Kopolimerler için (1.3) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan camsı geçiş sıcaklığının üstünde sorpsiyona ait  $\Delta G_1^s$ ,  $\Delta S_1^s$ ,  $\Delta H_1^s$  değerleri çizelge 3.17-19'da verilmiştir.

**Çizelge 3.17.** Kolonlar için (1.3) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan  $\Delta G_1^s$  (kkal/mol) değerleri

Sıcaklık(K)	1 no'lu kolon için $\Delta G_1^s$				2 no'lu kolon için $\Delta G_1^s$			
	393	383	373	363	393	383	373	363
Etil alkol	1,99	1,88	1,81	1,74	2,3	2,21	2,14	2,05
Propil alkol	1,75	1,62	1,58	1,52	2,09	2,01	1,9	1,81
Bütil alkol	1,49	1,4	1,35	1,28	1,84	1,78	1,7	1,63
Hekzan	1,47	1,41	1,39	1,3	1,82	1,73	1,69	1,6
Heptan	1,38	1,32	1,28	1,19	1,72	1,61	1,55	1,45
Oktan	1,23	1,2	1,1	1,04	1,59	1,49	1,4	1,32
Nonan	1,11	1,04	0,95	0,87	1,46	1,35	1,25	1,15

**Çizelge 3.18.** Kolonlar için (1.5) no'lu denklem yardımıyla hesaplanan  $\Delta S_1^s$  (kkal/mol) değerleri

Sıcaklık(K)	1 no'lu kolon için $\Delta S_1^s$				2 no'lu kolon için $\Delta S_1^s$			
	393	383	373	363	393	383	373	363
Etil alkol	-7,95	-7,87	-7,91	-7,94	-8,45	-8,42	-8,46	-8,44
Propil alkol	-7,41	-7,25	-7,33	-7,37	-9,35	-9,40	-9,35	-9,36
Bütil alkol	-6,64	-6,59	-6,63	-6,63	-7,29	-7,32	-7,30	-7,29
Hekzan	-5,44	-5,43	-5,50	-5,42	-7,03	-6,98	-7,06	-7,00
Heptan	-6,19	-6,19	-6,24	-6,17	-8,82	-8,77	-8,84	-8,80
Oktan	-6,83	-6,92	-6,84	-6,86	-8,99	-8,98	-8,97	-9,00
Nonan	-8,11	-8,13	-8,10	-8,12	-10,27	-10,25	-10,25	-10,27

**Çizelge 3.19.** Kolonlar için sorbsiyona ait (1.4) no'lu denklemden hesaplanan  $\Delta H_1^s$  (kkal/mol) değerleri

Problar	1 no'lu kolon için $\Delta H_1^s$ (kkal/mol)	2 no'lu kolon için $\Delta H_1^s$ (kkal/mol)
Etil alkol	-1,14	-1,02
Propil alkol	-1,16	-1,59
Bütil alkol	-1,12	-1,02
Hekzan	-0,67	-0,94
Heptan	-1,05	-1,75
Oktan	-1,45	-1,95
Nonan	-2,08	-2,57

Sonsuz seyreltik halde polimer-prob sistemleri için (1.7) no'lu denklem ile hesaplanan ağırlıkça aktiflik katsayısı  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  Çizelge 3.20-21'de verilmiştir.

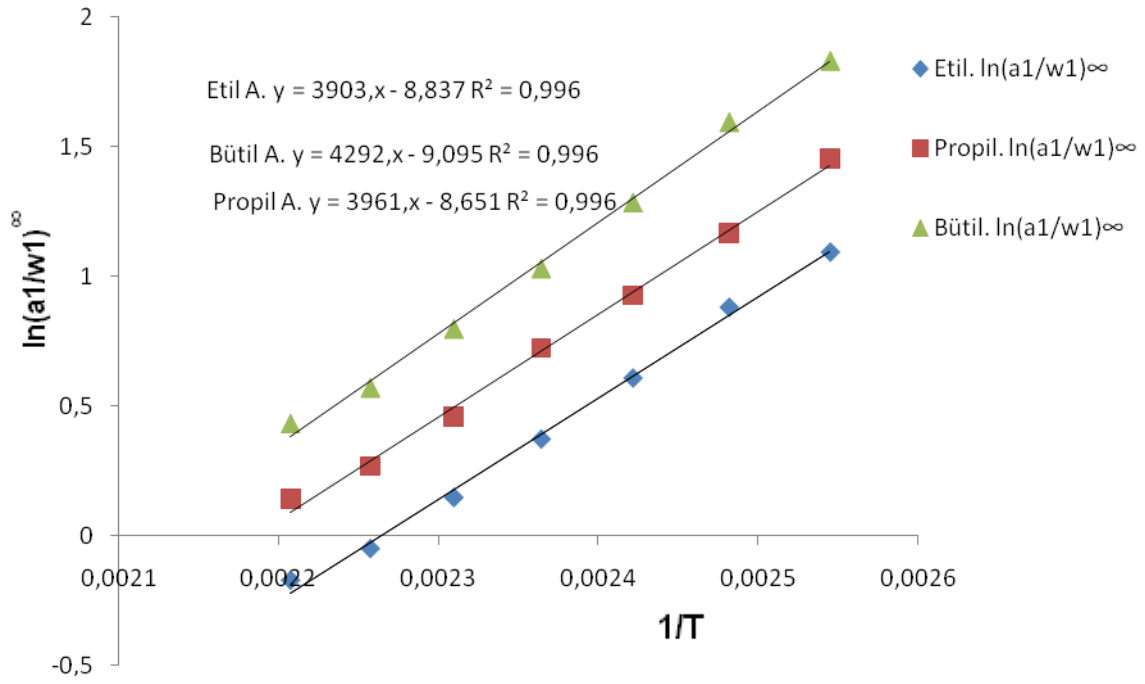
**Çizelge 3.20.** 1 no'lu kolona ait sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı ( $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ) değerleri

Problar	$\ln(a_1/w_1)^\infty / T(K)$						
	453	443	433	423	413	403	393
Etil alkol	-0,17	-0,05	0,15	0,37	0,61	0,88	1,09
Propil alkol	0,14	0,27	0,46	0,72	0,93	1,17	1,46
Bütül alkol	0,43	0,57	0,80	1,03	1,28	1,59	1,83
Hekzan	-0,32	-0,26	-0,11	0,06	0,22	0,41	0,52
Heptan	0,15	0,28	0,47	0,66	0,82	1,04	1,18
Oktan	0,59	0,75	0,93	1,13	1,33	1,57	1,74
Nonan	1,01	1,22	1,38	1,62	1,84	2,10	2,33

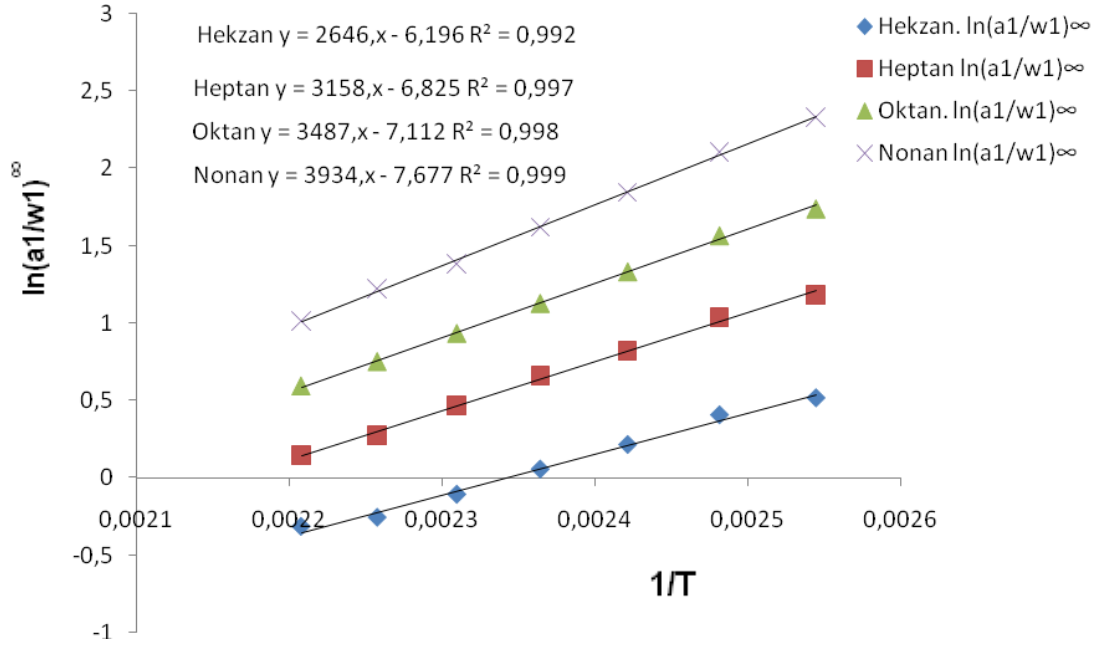
**Çizelge 3.21.** 2 no'lu kolona ait sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı ( $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ) değerleri

Problar	$\ln(a_1/w_1)^\infty / T(K)$						
	453	443	433	423	413	403	393
Etil alkol	0,16	0,35	0,54	0,77	1,01	1,26	1,50
Propil alkol	0,47	0,64	0,86	1,08	1,31	1,59	1,88
Bütül alkol	0,82	1,00	1,21	1,47	1,76	1,99	2,29
Hekzan	0,06	0,12	0,27	0,47	0,51	0,80	0,96
Heptan	0,56	0,69	0,84	1,03	1,22	1,41	1,61
Oktan	1,00	1,16	1,33	1,55	1,74	1,96	2,20
Nonan	1,46	1,61	1,81	2,07	2,27	2,51	2,78

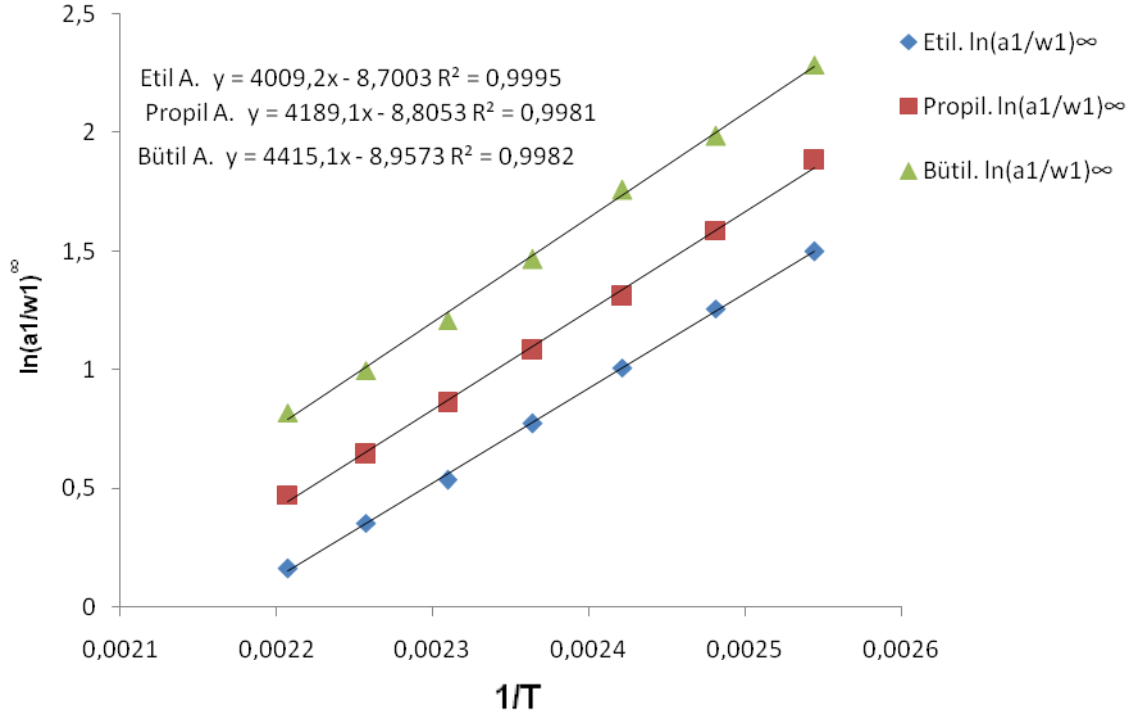
Sonsuz seyreltik haldeki karışımın kısmi molar ısılarını ( $\Delta H_1^\infty$ ) bulmak üzere her kopolimer için  $1/T$  değerlerine karşı  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  değerleri grafiğe alındı (bkz. Şekil 3.10-13).



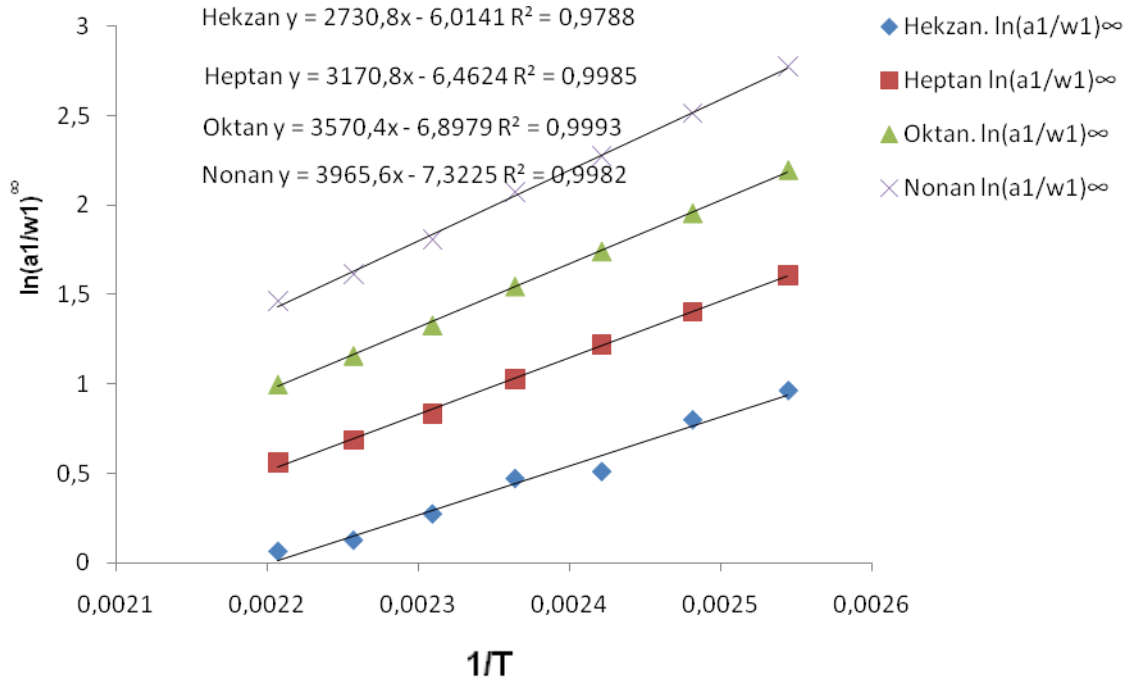
Şekil 3.10. 1 no'lu kolona ait  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  ;  $1/T$  grafiği (alkoller)



Şekil 3.11. 1 no'lu kolona ait  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  ;  $1/T$  grafiği (alkanlar)



Şekil 3.12. 2 no'lu kolona ait  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  ;  $1/T$  grafiği (alkoller)



Şekil 3.13. 2 no'lu kolona ait  $\ln(a_1/w_1)^\infty$  ;  $1/T$  grafiği (alkanlar)

$\ln(a_1/w_1)^\infty$  Değerleri  $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak, grafiklerin eğimlerinden bulunan sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları ( $\Delta H_1^\infty/R$ =Eğim) Çizelge 3.22'de görülmektedir.

**Çizelge 3.22.** Probların kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları ( $\Delta H_1^\infty$  (kkal/mol))

Problar	$(\Delta H_1^\infty$ (kkal/mol))	
	1 no'lu kolon	2 no'lu kolon
Etil alkol	7,76	7,97
Propil alkol	7,87	8,32
Bütil alkol	8,53	8,77
Hekzan	5,26	5,42
Heptan	6,27	6,30
Oktan	6,93	7,09
Nonan	7,82	7,88

Denklem (1.11)'de hesaplanan sonsuz seyreltik hale ait karışımın kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$  (kkal/mol)) değerleri Çizelge 3.23-24'de görülmektedir.

**Çizelge 3.23.** 1 no'lu kolona ait kolon için kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$  (kkal/mol))

Problar	1 no'lu kolona ait ( $\Delta G_1^\infty$ (kkal/mol);T(K))						
	453	443	433	423	413	403	393
Etil alkol	-0,16	-0,04	0,13	0,31	0,50	0,71	0,85
Propil alkol	0,13	0,24	0,39	0,61	0,76	0,93	1,14
Bütil alkol	0,39	0,50	0,69	0,87	1,05	1,28	1,43
Hekzan	-0,28	-0,23	-0,09	0,05	0,18	0,33	0,40
Heptan	0,13	0,25	0,41	0,56	0,67	0,83	0,92
Oktan	0,53	0,66	0,80	0,95	1,09	1,26	1,36
Nonan	0,91	1,07	1,19	1,36	1,51	1,68	1,82

**Çizelge 3.24.** 2 no'lu kolon için kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$  (kkal/mol))

	<b>2 no'lu kolona ait (<math>\Delta G_1^\infty</math> (kkal/mol);T(K))</b>						
<b>Problar</b>	<b>453</b>	<b>443</b>	<b>433</b>	<b>423</b>	<b>413</b>	<b>403</b>	<b>393</b>
Etil alkol	0,14	0,31	0,46	0,65	0,83	1,01	1,17
Propil alkol	0,43	0,57	0,74	0,91	1,08	1,27	1,47
Bütül alkol	0,74	0,88	1,04	1,23	1,44	1,59	1,79
Hekzan	0,06	0,11	0,23	0,39	0,42	0,64	0,75
Heptan	0,50	0,60	0,72	0,86	1,00	1,13	1,26
Oktan	0,90	1,02	1,14	1,30	1,43	1,57	1,72
Nonan	1,31	1,42	1,55	1,74	1,87	2,01	2,17

Polimerler için denklem (1.9) 'dan faydalanılarak polimer-prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-Huggins ( $\chi$ ) etkileşim parametreleri bulundu. Bulunan değerler Çizelge 3.25-28'de görülmektedir.

**Çizelge 3.25.** 1 no'lu kolona ait problemlerin (alkoller) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ )

<b>Sıcaklık(K)</b>	<b><math>\chi</math></b>		
	<b>Etil alkol</b>	<b>Propil alkol</b>	<b>Bütül alkol</b>
453	-1,58	-1,27	-0,96
443	-1,46	-1,14	-0,82
433	-1,26	-0,95	-0,59
423	-1,04	-0,68	-0,36
413	-0,80	-0,47	-0,10
403	-0,52	-0,22	0,22
393	-0,30	0,07	0,46
383	-0,05	0,30	0,77
373	0,27	0,66	1,15
363	0,61	1,04	1,54
353	0,92	1,37	1,94
343	1,26	1,75	2,31
333	1,64	2,17	2,72
323	2,01	2,55	3,04

**Çizelge 3.26.** 1 no'lu kolona ait problemlerin (alkanlar) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ )

Sıcaklık(K)	$\chi$			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
453	-1,81	-1,34	-0,90	-0,50
443	-1,76	-1,21	-0,74	-0,29
433	-1,61	-1,02	-0,56	-0,12
423	-1,45	-0,83	-0,36	0,12
413	-1,29	-0,67	-0,15	0,34
403	-1,09	-0,45	0,09	0,61
393	-0,98	-0,30	0,27	0,84
383	-0,78	-0,07	0,56	1,12
373	-0,51	0,21	0,80	1,39
363	-0,31	0,44	1,09	1,70
353	-0,06	0,70	1,37	1,99
343	0,14	0,96	1,68	2,27
333	0,38	1,28	1,97	2,57
323	0,65	1,55	2,27	2,79

**Çizelge 3.27.** 2 no'lu kolon için problemlerin (alkoller) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ )

Sıcaklık(K)	$\chi$		
	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol
453	-1,24	-0,93	-0,57
443	-1,05	-0,76	-0,39
433	-0,87	-0,54	-0,18
423	-0,64	-0,32	0,08
413	-0,40	-0,09	0,38
403	-0,14	0,20	0,61
393	0,11	0,50	0,92
383	0,39	0,82	1,27
373	0,71	1,10	1,63
363	1,03	1,44	2,02
353	1,37	1,83	2,45
343	1,75	2,22	2,79
333	2,11	2,59	3,16
323	2,47	3,00	3,55

**Çizelge 3.28.** 2 no'lu kolon için problemlerin (alkanlar) Flory-Huggins parametreleri ( $\chi$ )

Sıcaklık(K)	$\chi$			
	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
453	-1,44	-0,93	-0,49	-0,05
443	-1,38	-0,81	-0,33	0,10
433	-1,23	-0,66	-0,16	0,30
423	-1,03	-0,46	0,06	0,57
413	-0,99	-0,27	0,26	0,77
403	-0,71	-0,08	0,48	1,02
393	-0,54	0,13	0,72	1,29
383	-0,36	0,31	0,95	1,53
373	-0,10	0,57	1,20	1,80
363	0,10	0,79	1,48	2,09
353	0,38	1,11	1,81	2,42
343	0,63	1,38	2,11	2,70
333	0,88	1,67	2,39	2,96
323	1,12	2,01	2,71	3,22

Probların polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları ( $\Delta H_v$  (kkal/mol)) denklem (1.12)'den faydalanılarak hesaplandı. Bu değerler Çizelge 3.29'da görülmektedir.

**Çizelge 3.29.** Probların polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları ( $\Delta H_v$  (kkal/mol))

Problar	$(\Delta H_v \text{ (kkal/mol)})$	
	1 no'lu kolon	2 no'lu kolon
Etil alkol	8,89	8,98
Propil alkol	9,03	9,91
Bütil alkol	9,65	9,79
Hekzan	5,92	6,37
Heptan	7,32	8,05
Oktan	8,38	9,04
Nonan	9,89	10,45

(1.16) no'lu denkleme göre polimerlerin çözünürlük parametreleri ( $\delta_2$ ) hesaplamada her kopolimer için ( $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ ) değerleri bulundu (bkz. Çizelge 3.30-31).

**Çizelge 3.30.** 1 no'lu kolon için hesaplanan ( $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ ) değerleri

Problar/Sıcaklık	$(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$					
	423	413	403	393	383	373
Etil alkol	83,17	87,38	91,11	95,47	99,52	102,70
Propil alkol	75,67	79,30	82,57	85,40	88,89	91,08
Bütil alkol	69,70	72,08	74,03	76,55	78,60	80,17
Hekzan	26,05	27,56	28,87	30,58	31,78	32,69
Heptan	28,49	29,84	30,92	32,31	33,31	34,12
Oktan	30,47	31,53	32,47	33,66	34,37	35,36
Nonan	28,90	29,74	30,45	31,32	32,03	32,79

**Çizelge 3.31.** 2 no'lu kolon için hesaplanan ( $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ ) değerleri

	$(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$					
<b>Problar/Sıcaklık</b>	<b>423</b>	<b>413</b>	<b>403</b>	<b>393</b>	<b>383</b>	<b>373</b>
Etil alkol	78,57	82,78	86,79	90,85	94,54	97,74
Propil alkol	72,40	75,83	78,78	81,57	84,26	87,22
Bütil alkol	66,38	68,47	71,08	73,14	74,89	76,68
Hekzan	23,94	26,07	26,89	28,33	29,68	30,65
Heptan	26,77	27,96	29,20	30,32	31,56	32,48
Oktan	28,65	29,76	30,80	31,73	32,73	33,69
Nonan	27,12	28,07	28,88	29,61	30,47	31,26

Çeşitli sıcaklıklarda probların hesaplamalarda kullanılan çözünürlük parametreleri( $\delta_1$ ) denklem (1.17) 'ye göre bulundu (bkz. Çizelge 3.32).

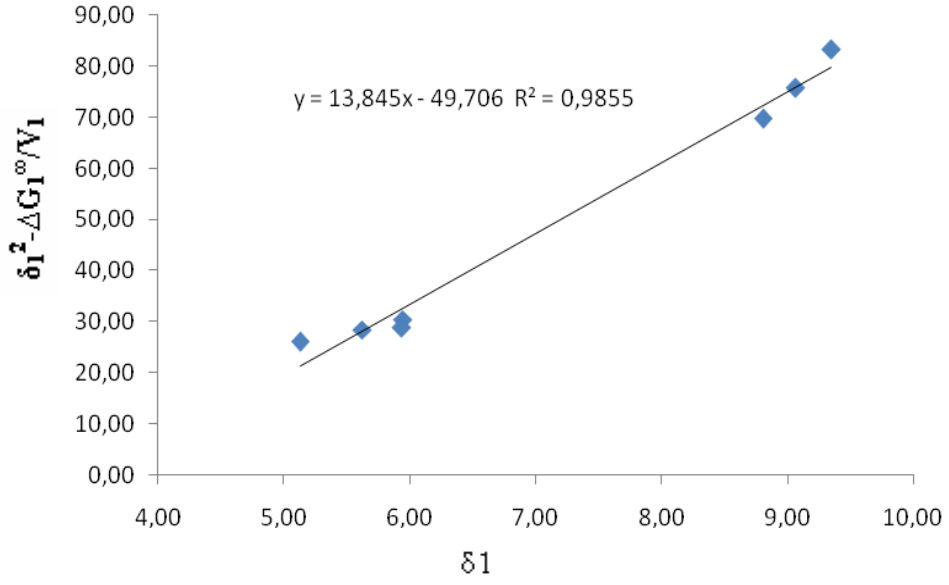
**Çizelge 3.32.** Probların 373-423 K sıcaklıkları arasındaki çözünürlük parametreleri ( $\delta_1$  ( $\text{kal/cm}^3$ )<sup>1/2</sup>)

	$\delta_1 (\text{kal/cm}^3)^{1/2}$					
<b>Problar / Sıcaklık</b>	<b>423</b>	<b>413</b>	<b>403</b>	<b>393</b>	<b>383</b>	<b>373</b>
Etil alkol	9,35	9,71	10,06	10,39	10,71	11,01
Propil alkol	9,07	9,36	9,65	9,92	10,18	10,44
Bütil alkol	8,81	9,04	9,28	9,50	9,71	9,92
Hekzan	5,13	5,35	5,56	5,76	5,95	6,13
Heptan	5,62	5,81	5,98	6,15	6,31	6,47
Oktan	5,95	6,11	6,26	6,41	6,55	6,69
Nonan	5,94	6,08	6,21	6,34	6,47	6,59

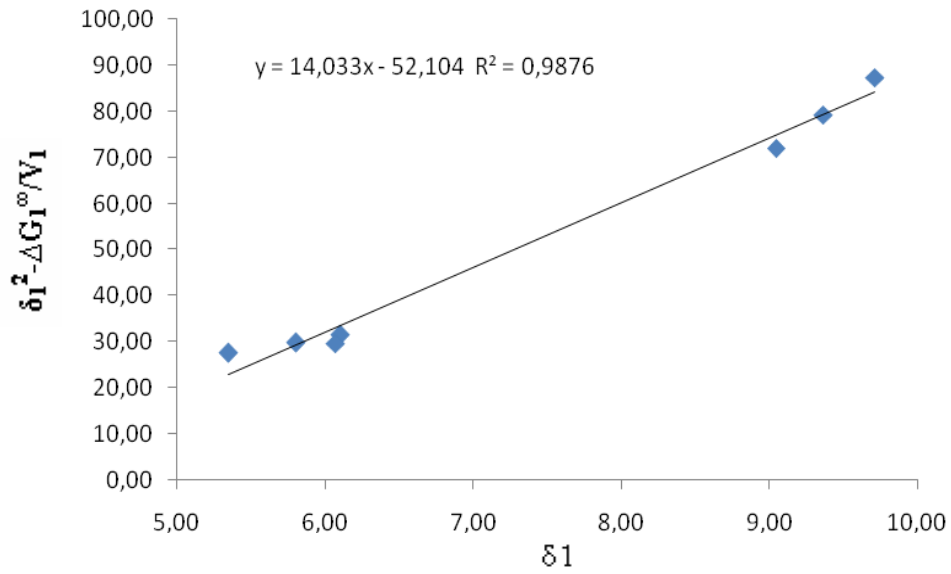
Bulunan  $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$  değerleri farklı sıcaklıklarda problemlerin çözümlülük parametrelerine ( $\delta_1$ ) karşı grafiğe alınarak (bkz. Şekil 3.14-25) her bir kopolimerin farklı sıcaklıklardaki çözümlülük parametreleri ( $\delta_2$ ), doğruların eğim ve kaymalarından bulundu. Eğimin yarısı yada kaymanın mutlak değerinin karekökü  $\delta_2$  değerini verir. Eğim ve kaymadan bulunan değerler Çizelge 3.33’de verilmiştir.

**Çizelge 3.33.** 373-423 K arasında kopolimerlerin çözümlülük parametreleri ( $\delta_2$  (kal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>)

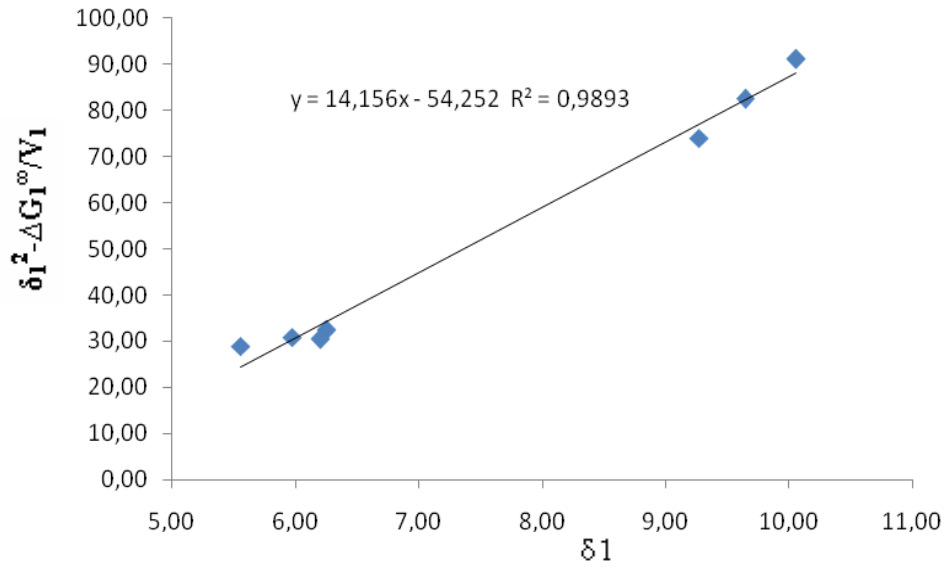
Polimer	T(K)	Eğim	Kayma	$(\delta_2$ (kal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> )	
				Eğimden	Kaymadan
1 no’lu kolon	423	13,85	-49,71	6,92	7,05
	413	14,03	-52,1	7,02	7,22
	403	14,16	-54,25	7,08	7,37
	393	14,28	-56,04	7,14	7,49
	383	14,49	-58,77	7,25	7,67
	373	14,5	-60,2	7,25	7,76
2 no’lu kolon	423	13,3	-48,5	6,65	6,96
	413	13,41	-50,16	6,7	7,08
	403	13,62	-52,77	6,81	7,26
	393	13,75	-54,75	6,87	7,4
	383	13,81	-56,19	6,9	7,5
	373	13,9	-57,99	6,95	7,61



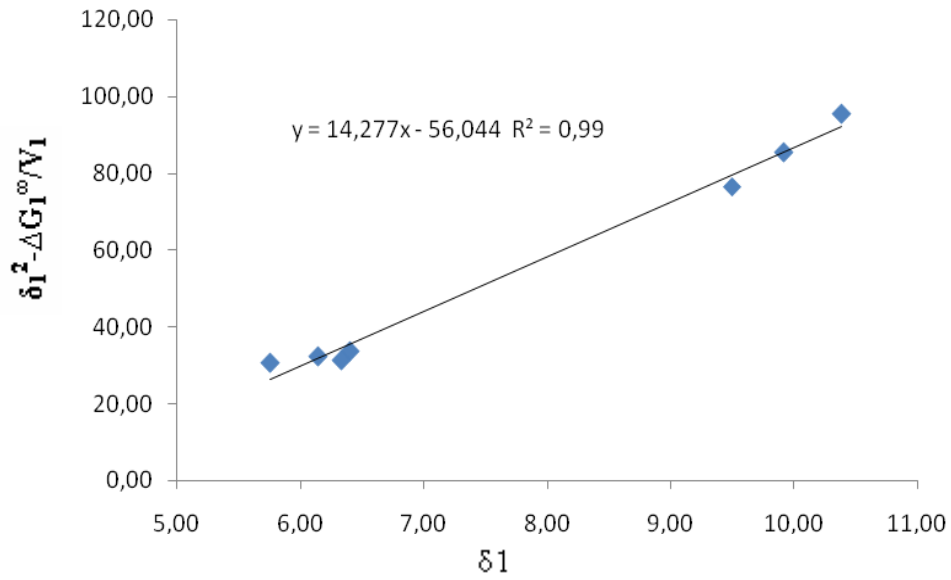
Şekil 3.14. 423 K’de 1 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



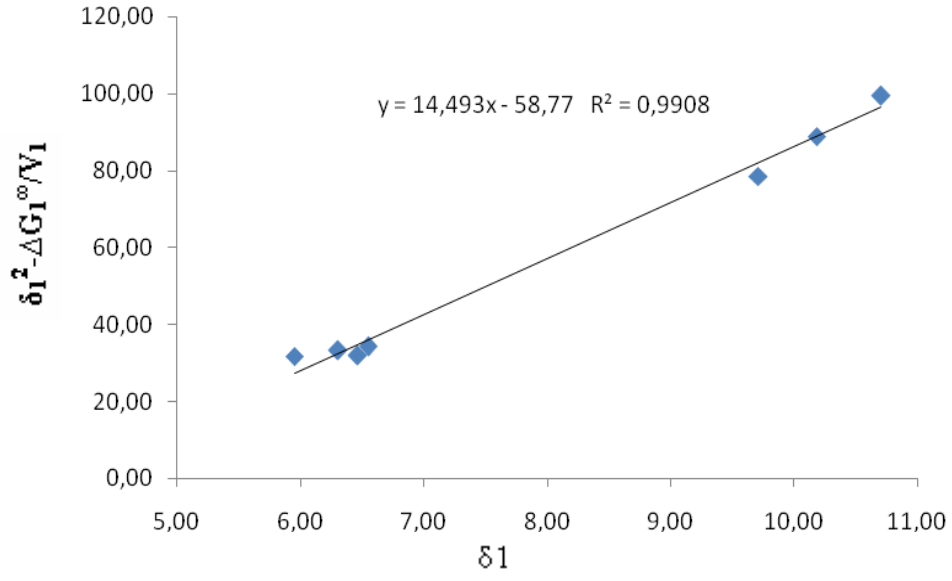
Şekil 3.15. 413 K’de 1 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



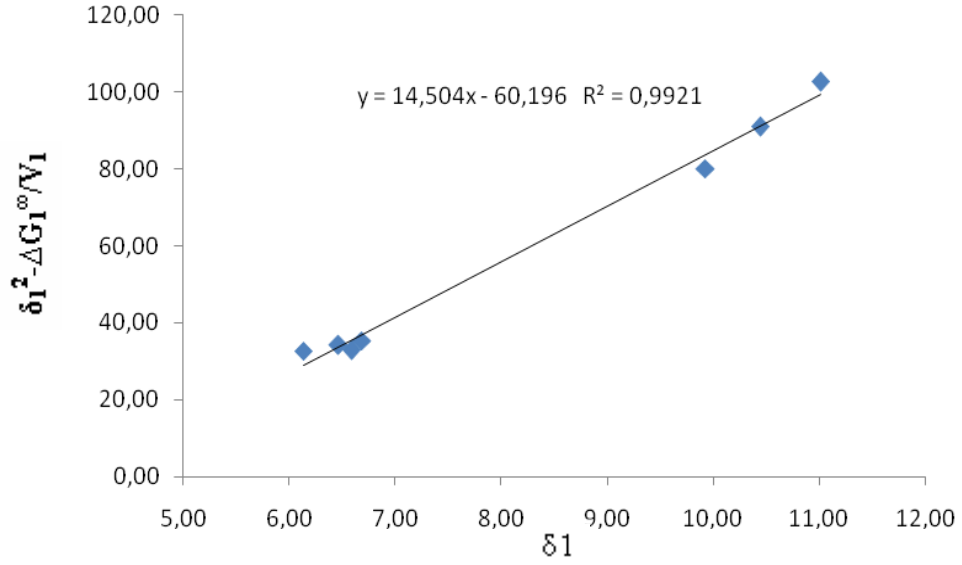
**Şekil 3.16.** 403 K’de 1 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



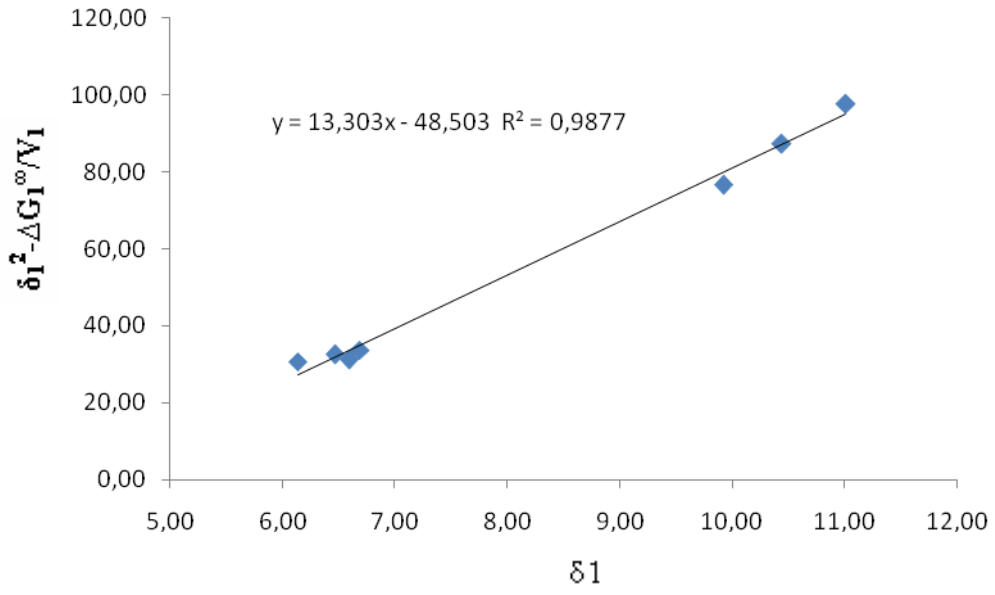
**Şekil 3.17.** 393 K’de 1 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



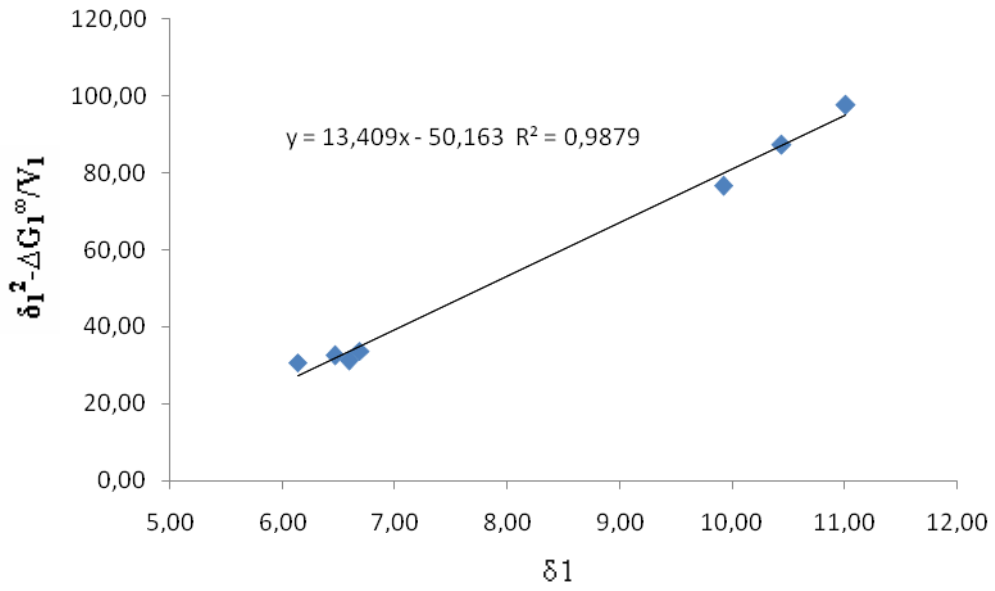
Şekil 3.18. 383 K'de 1 no'lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



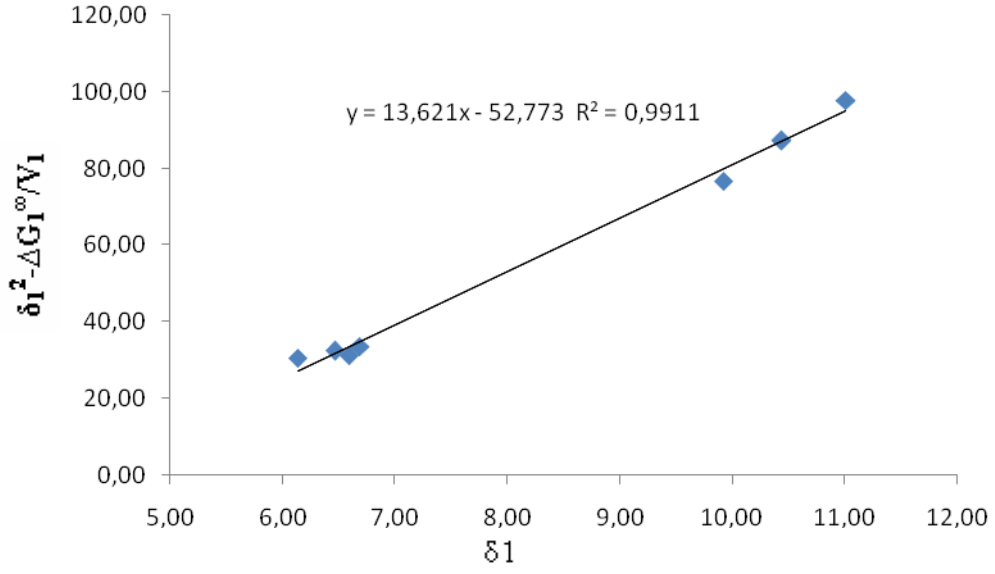
Şekil 3.19. 373 K'de 1 no'lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



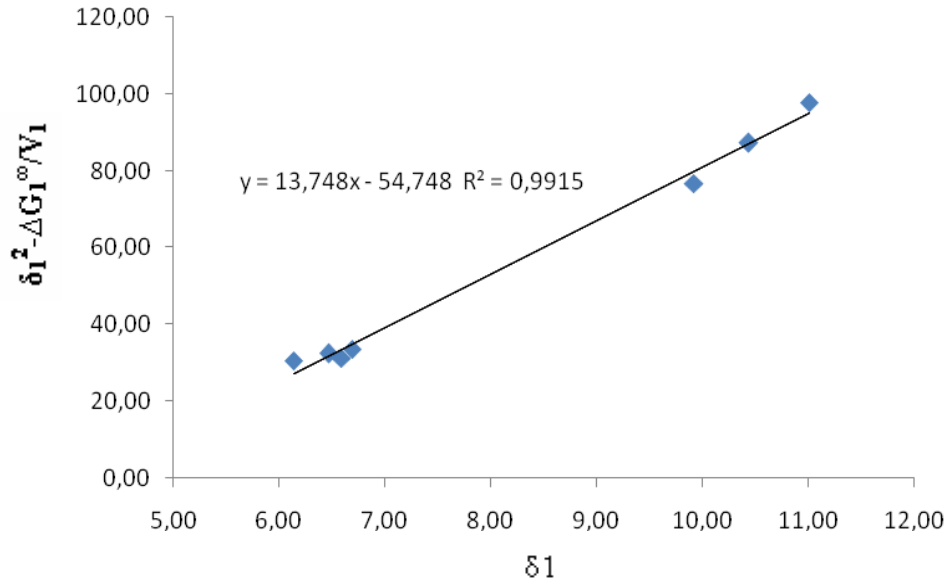
Şekil 3.20. 423 K’de 2 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



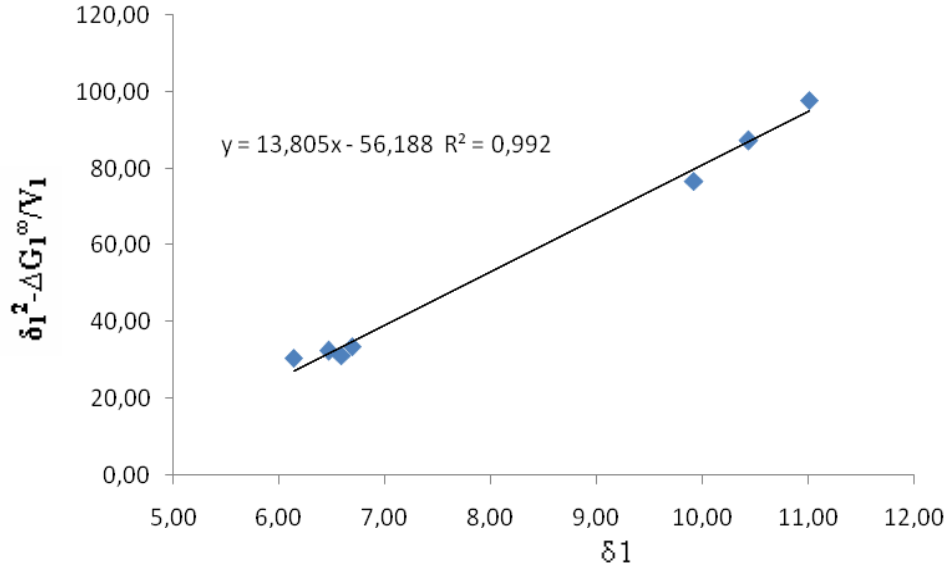
Şekil 3.21. 413 K’de 2 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



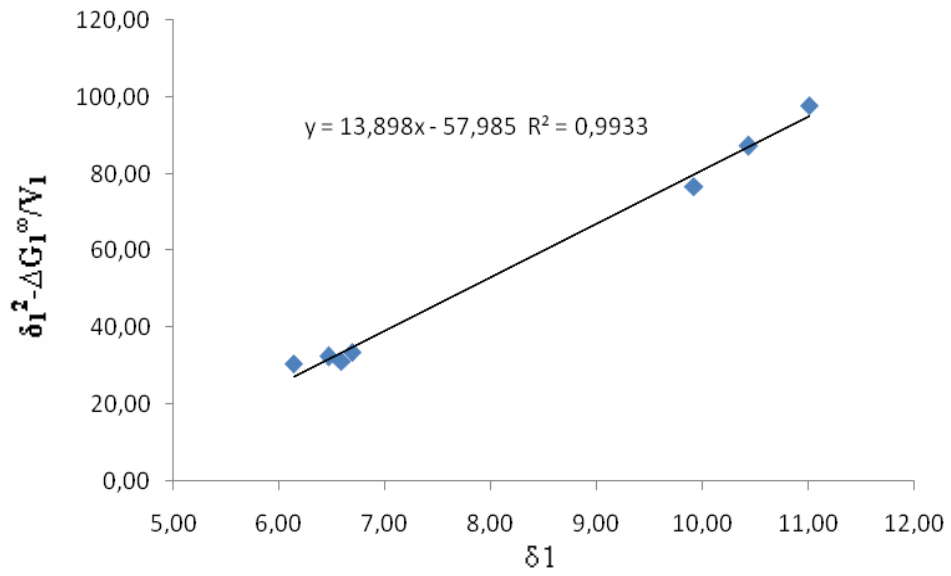
Şekil 3.22. 403 K’de 2 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



Şekil 3.23. 393 K’de 2 no’lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



Şekil 3.24.383 K'de 2 no'lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği



Şekil 3.25.373 K'de 2 no'lu kolon için  $\delta_1$ ;  $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$  grafiği

#### 4.TARTIŞMA

Polimerlerin özelliklerinin araştırılmasında gaz kromatografisi tekniği, bu tür maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle sınırlı uygulama alanına sahip olmuştur. Monomerik safsızlıkların araştırılması ve termal bozunma ürünlerinin incelenmesi gibi alanlarda gaz kromatografisi metodu çok öncelerde de uygulanmıştır.

Polimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olan "İnvers Gaz Kromatografisi Tekniği" 1969 yılında Smidrod ve Guillet tarafından ileri sürülmüştür [6].

Bu çalışmada [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren (%50 PKPhDMA-%50 Stiren) ve [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril (%30 PKPhDMA-%70 Akirilonitril) polimerleri %10 oranında Chromosorb W destek katısı ile kaplanarak İvers Gaz Kromatografisi Tekniği uygulandı. Prob olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı organik çözücüler (alkoller ve alkanlar) kullanıldı. Farklı sıcaklıklarda enjekte edilen problemlerin polimerler üzerindeki alıkonma süreleri bulundu.

Kromatografide ele edilen sonuçlardan kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları  $T_g$ , çözünürlük parametreleri  $\delta_2$ , polimer-prob sisteminde problemlerin kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları  $\Delta H_a$ , sorpsiyona ait entalpi  $\Delta H_1^s$ , serbest enerji  $\Delta G_1^s$ , entropi  $\Delta S_1^s$  ve sonsuz seyreltik durumdaki entalpi  $\Delta H_1^\infty$ , ağırlık kesri aktiflik katsayısı  $(a_1/w_1)^\infty$ , kısmi molar serbest enerji  $\Delta G_1^\infty$  ve Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) gibi termodinamik özellikler belirlendi.

Problemlerin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak spesifik alıkonma hacimlerinin ( $Vg^0$ ) değiştiği görüldü.  $Vg^0$  değerlerinin tüm problemler için sıcaklığın artmasıyla azaldığı görüldü. Bu ilişkinin daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içinde olduğu görüldü [4].

Problemlerin alıkonma hacminden elde edilen  $1/T; \ln Vg^0$  grafikleri, polimer-çözücü etkileşimi ve polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını gözleyebilmek için önemlidir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, prob moleküllerinin polimer içerisine diffüzenemediğinden polimer-prob ilişkisinin daha çok adsorpsiyondan kaynaklandığı düşünülebilir.

Alıkonma diyagramında doğruların lineerlikten ayrıldığı nokta, camsı geçiş sıcaklığı olarak bilinir. [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren ve [2-(p-

klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları sırası ile 90 °C ve 80 °C olarak bulundu. DSC ile yapılan analizlerde bulunan camsı geçiş sıcaklıkları ile bu değerlerin uyum içinde olduğu gözlemlendi.

[2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-stiren ve [2-(p-klorofenil)-1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat-ko-akrilonitril polimerleri üzerinde problemlerin, camsı geçiş sıcaklıkları altındaki sıcaklıklarda hesaplanan adsorpsiyon ısıları ( $\Delta H_a$ ) incelendiğinde bulunan değerlerin pozitif çıkması polimer-prob etkileşiminin olmadığını göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmada da Poli(2-fenil-1,3-dioksalan-4-il-metil metakrilat-ko-etil metakrilat)'a ait  $\Delta H_a$  değerlerinin pozitif çıktığı görüldü [27].

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait  $\Delta H_1^s$ ,  $\Delta G_1^s$  ve  $\Delta S_1^s$  değerleri tayin edildi. Sonuçlardan  $\Delta G_1^s$  değerlerinin pozitif,  $\Delta H_1^s$  ve  $\Delta S_1^s$  değerlerinin negatif olduğu görüldü. Bu değerler polimer-nonsolvent sistemleri için olması gereken değerlerdir. Termodinamiğin kanunlarına göre kendiliğinden yürümeyen olaylarda  $\Delta G > 0$  ve  $\Delta S < 0$  olması gerekmektedir. Bu çalışmada da her iki kopolimer için  $\Delta G > 0$  ve  $\Delta S < 0$  olduğu Çizelge 3.17-18'de görülmektedir. Problemlerin kopolimerler üzerindeki serbest enerji ve entropi değerleri göz önüne alındığında, çalışmada prob olarak kullanılan alkoller ve hidrokarbonların kopolimer ile etkileşimlerinin çok zayıf olduğu söylenebilir. Ekzotermik sorpsiyon ısıları, kopolimer ile problemlerin etkileşimlerinin çok zayıf olduğunun bir ifadesidir.

Problemlerin molar buharlaşma entalpileri ( $\Delta H_v$ ) (1.12) no'lu denklemden bulundu, bu değerlerin literatürdeki değerler ile uyum içinde olduğu gözlemlendi. Bu değerler çizelge 4.1'de görülmektedir.

**Çizelge 4.1.** Kolonlar için problemlerin molar buharlaşma entalpileri ( $\Delta H_v$  (kkal/mol))

Problar	$\Delta H_v$ (kkal/mol)		Literatür
	1 no'lu kolon	2 no'lu kolon	$\Delta H_v$
Etil alkol	8,89	8,98	9,26
Propil alkol	9,03	9,91	9,98
Bütil alkol	9,65	9,79	10,30
Hekzan	5,92	6,37	6,896
Heptan	7,32	8,05	7,576
Oktan	8,38	9,04	8,225
Nonan	9,89	10,45	8,823

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

Polimer-prob sisteminde problemlerin polimer için çözücü olup olmayacağı Guillet (1973) tarafından yapılan bağıntılar yardımıyla tespit edilebilir. Buna göre;

Eğer  $(a_1/w_1)^\infty < 5$  ise iyi çözücü,  
 $5 < (a_1/w_1)^\infty < 10$  ise orta derece çözücü,  
 $(a_1/w_1)^\infty > 10$  ise kötü çözücü olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada elde edilen verilere göre; alkoller ve hidrokarbonlar oda sıcaklığında kopolimerler için kötü çözücülerdir. Sıcaklık arttıkça ağırlık kesri aktiflik katsayılarının azaldığı görülmüştür. Bu değerler Çizelge 4.2'de görülmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda her iki çözücü serisinin kopolimeri çözdüğü söylenebilir.

**Çizelge 4.2.** Kolonlar için ağırlık kesri aktiflik katsayıları  $(a_1/w_1)^\infty$

1 no'lu kolon için $(a_1/w_1)^\infty / T(K)$							
Problar	453	443	433	423	413	403	393
Etil alkol	0,84	0,95	1,16	1,45	1,84	2,41	2,98
Propil alkol	1,15	1,31	1,58	2,06	2,52	3,21	4,28
Bütil alkol	1,54	1,77	2,22	2,8	3,61	4,92	6,24
Hekzan	0,73	0,77	0,9	1,06	1,24	1,5	1,68
Heptan	1,16	1,32	1,6	1,94	2,28	2,82	3,27
Oktan	1,81	2,12	2,55	3,09	3,79	4,8	5,71
Nonan	2,75	3,39	3,99	5,05	6,32	8,2	10,27
2 no'lu kolon için $(a_1/w_1)^\infty / T(K)$							
Problar	453	443	433	423	413	403	393
Etil alkol	1,17	1,43	1,71	2,17	2,74	3,52	4,48
Propil alkol	1,6	1,9	2,37	2,95	3,71	4,89	6,58
Bütil alkol	2,27	2,71	3,35	4,33	5,81	7,29	9,85
Hekzan	1,06	1,13	1,31	1,6	1,66	2,22	2,61
Heptan	1,75	1,99	2,31	2,8	3,39	4,08	5,01
Oktan	2,71	3,19	3,78	4,7	5,71	7,07	9,01
Nonan	4,3	5,01	6,09	7,95	9,71	12,34	16,08

Yine bu çözücü grubunun kopolimerleri çözdüğünü Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ) değerlerinden de görülebilir. Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ ), 0,5'den küçük ise kopolimerler için çözücü olabilir. Çizelge 3.25-28'de görüldüğü üzere Flory-Huggins etkileşim parametresi ( $\chi$ )'nin sıcaklık yükseldikçe küçüldüğü görülmektedir. Bu da yine yüksek sıcaklıklarda alkol ve hidrokarbonların kopolimerler için iyi birer çözücü olduğunu gösterir. Düşük karbonlu alkoller ve hidrokarbonların yüksek karbonlulara göre daha iyi çözücü olduğu görüldü. Bu da düşük karbonlu alkol ve hidrokarbonların polimer içerisine kolaylıkla diffüzenmesinin bir sonucu olarak ifade edilebilir.

Problara ait  $(a_1/w_1)^\infty$  değerlerinden sıcaklık yükseldikçe bu problemlerin kopolimer ile etkileşimlerinin arttığı görülmektedir. Bu sıcaklıklarda problemlerin çözünürlük parametreleri ( $\delta_1$ ) ile kopolimerlerin çözünürlük parametreleri ( $\delta_2$ ) arasındaki farkın küçük olduğu yapılan hesaplamalarda ortaya çıkmaktadır. Bu değerler Çizelge 4.3'de görülmektedir. Polimer-prob sisteminde probun polimeri çözebilmesi için çözünürlük parametreleri arasındaki farkın 2'den küçük olması gerekmektedir [28].

**Çizelge 4.3.** Kolonlara ait çözünürlük parametreleri farkı ( $\delta_1 - \delta_2$ ) değerleri

1 no'lu kolon için $\delta_1 - \delta_2$							
Problar	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
423	2,3	2,02	1,76	1,92	1,43	1,1	1,11
413	2,49	2,14	1,82	1,87	1,41	1,11	1,14
403	2,69	2,28	1,91	1,81	1,39	1,11	1,16
393	2,9	2,43	2,01	1,73	1,34	1,08	1,15
383	3,04	2,51	2,04	1,72	1,36	1,12	1,2
373	3,25	2,68	2,16	1,63	1,29	1,07	1,17
2 no'lu kolon için $\delta_1 - \delta_2$							
Problar	Etil alkol	Propil alkol	Bütil alkol	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
423	2,39	2,11	1,85	1,83	1,34	1,01	1,02
413	2,63	2,28	1,96	1,73	1,27	0,97	1
403	2,8	2,39	2,02	1,7	1,28	1	1,05
393	2,99	2,52	2,1	1,64	1,25	0,99	1,06
383	3,21	2,68	2,21	1,55	1,19	0,95	1,03
373	3,4	2,83	2,31	1,48	1,14	0,92	1,02

## KAYNAKLAR

- [1] **Saçak, M.**, 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2] [http://www.turkcebilgi.net/kimya/polimer-kimyasi/polimerler-kimyasi-0891\\_2.html](http://www.turkcebilgi.net/kimya/polimer-kimyasi/polimerler-kimyasi-0891_2.html)  
12 Kasım 2009.
- [3] **Sarıkaya, Y.**, 1993. Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi. Ankara
- [4] **Ercan, S.**, 2005. Siklobütan halkalı polimerlerin invers gaz kromatografisi ile termodinamik özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [5] **İlter, Z.**, 1991. *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [6] **Smidsrod, O. and Guillet. J. E.**, 1969. Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography, *Macromolecules*, 2,3,272-276.
- [7] **Hu, D.S., Daelan, C. And Steil, L. I.**, 1987, “Gas Chromatographic Measurements of Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Volatile Liquids in Amorphous Polymers at Elevated Temperatures”, *Journ. Of Appl. Polym. Sci. Vol.33*, 551-576.
- [8] **Cheng. Y.L. and Banner, D.C.**, 1974, Sorption of Solutes by Poly(Ethylene Oxide) Using Gas Liquid Chromatography, *Macromolecular*, **Vol.5**,687-690
- [9] **Ito, K., Usami, N. and Yamashita, Y.**, 1980. Synthesis of Methyl Methacrylate-Stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, 13, 216-221
- [10] **İlter, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A.**, 2002. Determination of thermodynamic properties of poly [(2-phenyl-1, 3-dioxolane-4-yl)methyl methacrylate] by inverse gas chromatography, *Journal of Polymer Engineering*, 22 (1), 45-57.
- [11] **Kaya, İ., İlter, Z. and Şenol, D.**, 2002. Thermodynamic interactions and characterization of poly [(glycidyl methacrylate-co-methyl, ethyl, butyl) methacrylate] by Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, 43 (24), 6455-6463.
- [12] **İlter, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A.**, 2003. “Study of Some Thermodynamic Properties of Poly (2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl) Methyl Methacrylate-co-Butyl Methacrylate ) by Inverse Gas Chromatography.” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **Vol.42**. No. 3. 431-443.
- [13] **Huang, J.C.**, 2004. Willey Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 94; 1547-1555.

- [14] **Card, T. W., Munk, P. And Al-Saigh, Z.Y.,** 1985. Inverse Gas Chromatography, 3-Depence of Retention Volume on the Amount of Probe Inverted, *Macromolecular*, **Vol. 18**, 2196-2201.
- [15] **Hu, D.S., Daeltan, C. And Steil, L. I.,** 1987. “Gas Chromatographic Measurements of Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Volatile Liquids in Amorphous Polymers at Elevated Temperatures”, *Journ. of Appl. Polym. Sci.* **Vol.33**, 551-576.
- [16] **Sanetra, R., Kolearz, B.N. and Wica, W. A.,** 1987. Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of Aliphatic Alcohols with Poly(styrene-co-divinyl) Using Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, **Vol. 28**.
- [17] **Choi, P., Kavassails, T. and Rudin, A.,** 1996. Measurement of Three-Dimensional Solubility Parameters of Nonyl Phenol Ethoxylates Using Inverse Gas Chromatography, *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 1-8.
- [18] **J. E. Guillet.,** 1973. “Study of Polymer Structure and Interactions by Inverse Gas Chromatography”, in: *New Development in Gas Chromatography*, J.H. Purnel Ed Willey-Interscience, New York.
- [19] **Saraç, A., Cankurtaran, Ö. and Yılmaz, F.,** 2004. Determination of Rate Crystallinity and Thermodynamical Interaction Parameters of Polycaprolactone with Some Solvents by Gas Chromatography, *Macromol. Symp.* 217, 301-306.
- [20] **Slimane, A. B., Boukerma, K., Chabut, M. and 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.
- [21] **Castellano, M., Conzatti, L., Costa, G., Falqui, L., Tutturro, A., Valenti, B. and Negroni, F.,** 2005. Surface modification of Silica: 1. Thermodynamic Aspects and Effect on Elastomer Reinforcement, *Polymer* 46 695-703.
- [22] **Horoz, G.,** 2002, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [23] **İlter, Z., Kaya, İ. and Açıkse, A.,** 2004. Determination of poly [(2-phenyl-1, 3-dioxolane-4-yl) methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate]-probe interactions by inverse gas chromatography, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43 (1), 229-243.

- [24] **Karagöz, M. H., Zorer, Ö. S. and İlter, Z.,** 2006. “Analysis of Physical and Thermodynamic Properties of Poly(2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-Yl-Methyl-Methacrylate-Co-Styrene) Polymer with Inverse Gas Chromatography” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45:7, 785-789.
- [25] **İlter, Z., Coşkun, M. and Erol, İ.,** 2001. “Copolymers of (2-Cyclohexylidene-1,3-Dioxolane-4-yl) Methyl Methacrylate with Acrylonitrile and Styrene; Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **Vol. 39**, 2326-2331.
- [26] **Alhanlı, F.,** 2004. Yan Zincirde Brom ve Klor 1,3 Dioksalan Grubu İçeren Akrilat Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [27] **Karagoz, A. H., Erge, H. and İlter, Z.,** 2009. Physical and Thermodynamic Properties of Poly(2-phenyl-1,3-dioxolane-4-yl-methyl-methacrylate-co-ethylmethacrylate) Polymer with Inverse Gas Chromatography Author(s): Source: *Asian Journal Of Chemistry* **Volume: 21** Issue: 5 Pages: 4032-4038
- [28] **Pişkin, E.,** 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Elazığ ili Karakoçan ilçesi Sağın köyünde doğdum. İlkokulu Sağın Köyü İlköğretim okulunda, orta okulu Karakoçan Yatılı İlköğretim Bölge Okulunda, liseyi Elazığ Mehmet Akif Ersoy Lisesinde 1997 yılında bitirdim. 2001 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladım. 2002 yılında Mardin’de öğretmenliğe başlamam nedeniyle yüksek lisans tez aşamasında bırakmak zorunda kaldım. 2009 yılında çıkan öğrenci affı ile tez çalışmamı devam ettirdim.