

**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**STİREN AKRİLONİTRİL KOPOLİMERLERİNİN FİZİKSEL
VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**



Mustafa Hamdi KARAGÖZ

Doktora Tezi

Yoneticisi : Prof. Dr. Hasan CEYLAN

VAN-1996

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

STİREN AKRILONİTRİL KOPOLİMERLERİNİN FİZİKSEL
VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa Hamdi KARAGÖZ

Doktora Tezi

JÜRİ ÜYELERİ

BAŞKAN

Prof. Dr. Hasan CEVLAKI

ÜYE

Prof. Dr. Ahmet SEVER

ÜYE

Prof. Dr. Misir AHMEDZADE

TEZ KABUL TARİHİ

09 / 10 /1996

ÖZET

Bu çalışmada, farklı monomer yüzdelerinde radikalik yolla hazırlanan Poli (Stiren-ko-akrilonitril) polimerlerinin, invers gaz kromatografisi tekniği kullanılarak çözücü olmayan problemlerle bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri incelendi.

Bu amaçla hazırlanan kopolimerlerin önce IR, ^1H ve ^{13}C -NMR ile yapıları, GPC ile ortalama molekül ağırlıkları, titrasyon yöntemiyle çözünürlük parametreleri ve Ubbelohde viskozimetresiyle limit viskozite sayıları tayin edildi. Kopolimerler, Chromosorb W (45-60 mesh) destek katısı üzerine kaplandı ve bakır kolonlara dolduruldu. Herbir kolonun içerisinden 130°C 'de 24 saat süreyle taşıyıcı gaz (N_2) geçirilerek safsızlıklardan arındırıldı. 100 - 130°C arası 5°C 'de bir olmak üzere, 60°C 'den 200°C 'ye kadar her 10°C 'de bir etil alkol, n-propil alkol, n-bütil alkol, n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan ve n-nonan organik çözücüler prob olarak enjekte edildi. Her prob için alıkonma zamanlarından (t_r) spesifik alıkonma hacimleri (V_g^0) hesaplandı. Bu değerlerden yararlanılarak 1, 2, 3 ve 4 nolu kopolimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) 108 , 115 , 110 ve 106°C olarak belirlendi. Camısı geçiş sıcaklığı altında herbir prob için adsorpsiyon ısıları, camısı geçiş sıcaklığı üzerinde ise sorpsiyona ait molar ısı (ΔH_1^S), serbest enerji (ΔG_1^S) ve entropi (ΔS_1^S) değerleri hesaplandı. Sonsuz seyreltik hal için problemlerin kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞), kısmi molar serbest enerjileri (ΔG_1^∞), Flory-Huggins etkileşim parametreleri (χ) ve ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1) $^\infty$ değerleri herbir kopolimer için hesaplandı. Her kopolimer için kısmi molar serbest enerji değerlerinden faydalanılarak hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri problemlerin çözünürlük parametresi δ_1 'e karşı grafiğe alındı ve bu doğruların eğimlerinden kopolimerlerin çözünürlük parametresi hesaplandı. Elde edilen değerler, (polimer-prob) sistemler için literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

Ayrıca kopolimerlerin termal kararlılıkları araştırıldı. Bu kapsamda TGA ile parçalanma ile ilgili aktivasyon enerjileri belirlendi.

Anahtar Kelimeler : (Stiren-ko-Akrilonitril), İvers Gaz Kromatografisi, Kopolimer, Fiziksel ve Termodinamik Özellikler

II

SUMMARY

In this work, poly(styrene-co-acrylonitrile) polymers with the different monomer ratio were synthesised by radicalic mechanism and then physical and some thermodynamic properties were investigated by using inverse gas chromatography method using non solvents as probes.

For this purpose, the structure of these copolymers were investigated using IR, ^1H , ^{13}C NMR. Average molecular weights were determined by GPC, solubility parameters and limit viscosity were determined by Ubbelohde viscometer. These copolymers were supported on Chromosorb W (45-60 mesh) then filled to copper columns. Each column then purged with carrier gas N_2 for 24 hours at 130°C to remove any impurities present. And followed by the injection of organic probes (ethyl, n-propyl and n-butyl alcohol and n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane and n-nonane) the temperature range starting from 60 to 200°C with the 10°C intervals, except the temperature range between 100 - 130°C at which the interval temperature was 5°C as the isotherm column temperature. For each column, the adjusted retention time (t_r), and the specific retention volumes (V_g) were determined. Based on these data, the glass transition temperatures, (T_g), found to be 108, 115, 110 and 106°C for the column 1, 2, 3, and 4 respectively. The molar heat (ΔH_1^S), free enthalpy (ΔG_1^S) and entropy (ΔS_1^S) of the sorption were determined for every probe under the glass transition temperature. Weight fraction activity coefficient $(a_1/W_1)^\infty$, partial molar heats (ΔH_1^∞), partial molar free energies (ΔG_1^∞) and Flory Huggins solubility parameters (χ) were calculated for the infinite dilute solutions for each copolymer. By employing partial molar free energies, ΔG_1^∞ , $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ values were calculated and graphed versus the solubility parameters of the probes and straight lines were obtained, respectively. On the basis of the slope and intercept of the lines, the solubility parameters of the polymers were calculated. The results are found to be in accord with the values given in literature for the (polymer-probe) systems.

In addition, thermal stability of copolymers were investigated and activation energies of degradation products were calculated by the use of TGA.

Keywords: Styrene-co-Acrylonitrile, Inverse Gas Chromatography, Copolymer, Physical and Thermodynamic Properties.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yardım ve yakın ilgisini esirgemeyen Hocam Sayın Prof. Dr. Hasan CEYLAN'a, Elazığ Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında çalışma imkanı sağlayan ve bilgilerinden yararlandığım başta Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR olmak üzere Prof. Dr. Mehmet COŞKUN ve Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye, Cam Teknisyeni Bekir ÇINAR'a ve bölümümüz laboratuvar teknisyeni Mahmut ERDOĞAN'a yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazım ve çizim işlerini büyük bir titizlikle yürüten Uzman Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Projemizi mali açıdan destekleyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa Hamdi KARAGÖZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
SUMMARY.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Polimerleştirme Türleri.....	1
1.2.1. Kondenzasyon yolu ile polimerleşme.....	1
1.2.2. Katılma polimerleşmesi.....	2
1.2.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu.....	2
1.3. Kopolimerler	3
1.4. Serbest Radikalik Kopolimerizasyon Eşitliği.....	4
1.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları.....	5
1.5.1. Ortalama molekül ağırlığı tayin metotları	5
1.6. Polimerlerde Isısal Geçişler	7
1.7. Gaz Kromatografisi	8
1.8. Gaz Kromatografisinin Polimerlere Uygulanması.....	11
1.8.1. Sorpsiyona ait parametreler.....	13
1.8.2. Sonsuz seyreltik duruma ait parametreler.....	14
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ.....	18
2.1. İnvers Gaz Kromatografisi İle Yapılan Çalışmalar.....	18
3. MATERYAL ve METOD.....	23
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	23
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması	23
3.3. Kopolimerlerin Sentezi	24
3.4. Kolon Dolgu Maddelerinin Hazırlanması ve Kolonlara Doldurulması.....	24
3.5. Kolonların Saflaştırılması	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	27
4.1. IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Spektrumları ve Element Analizi Sonuçları.....	27
4.2. Kopolimerlerin Yüzde Bileşimleri.....	33
4.3. Kopolimerlerin Ortalama Molekül Ağırlıkları	33

4.4. Kopolimerlerin Ağırlık Azalmasıyla İlgili Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması.....	34
4.5. Kopolimerlerin Limit Viskozite Sayılarının Bulunması	40
4.6. Titrasyon Yöntemiyle Polimerlerin Çözünürlük Parametrelerinin Belirlenmesi.....	42
4.7. Gaz Kromatografisi Sonuçları.....	43
5. TARTIŞMA	83
6. SONUÇLAR.....	89
KAYNAKLAR.....	91
EKLER.....	93
ÖZGEÇMİŞ	100



ŞEKİLLERİN DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Polimerlerde ısı geçişler.....	7
Şekil 1.2. Gaz kromatografisi çalışma prensibi.....	8
Şekil 1.3. $1/T$; $\ln V_g^0$ grafiği	12
Şekil 3.1. Polimerin elde edildiği düzenek.....	24
Şekil 4.1. 1 No'lu kopolimerin IR spektrumu.....	26
Şekil 4.2. 2 No'lu kopolimerin IR spektrumu.....	27
Şekil 4.3. 3 No'lu kopolimerin IR spektrumu.....	27
Şekil 4.4. 4 No'lu kopolimerin IR spektrumu.....	28
Şekil 4.5. 1 No'lu kopolimerin 1H -NMR spektrumu (Çözücü : $CDCl_3$).....	29
Şekil 4.6. 2 No'lu kopolimerin 1H -NMR spektrumu (Çözücü : $CDCl_3$).....	29
Şekil 4.7. 3 No'lu kopolimerin 1H -NMR spektrumu (Çözücü : $CDCl_3$).....	30
Şekil 4.8. 4 No'lu kopolimerin 1H -NMR spektrumu (Çözücü : $CDCl_3$).....	30
Şekil 4.9. 3 No'lu kopolimerin ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü : $CDCl_3$).....	31
Şekil 4.10. 1 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı.....	33
Şekil 4.11. 2 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı.....	34
Şekil 4.12. 3 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı.....	34
Şekil 4.13. 4 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı.....	35
Şekil 4.14. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerlere ait DSC eğrileri.....	35
Şekil 4.15. 1 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği.....	37
Şekil 4.16. 2 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği.....	37
Şekil 4.17. 3 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği.....	38
Şekil 4.18. 4 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği.....	38
Şekil 4.19. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerlerin $30^\circ C$ 'de dimetil formamid'de η_{sp} / C 'nin C ile değişimi	41
Şekil 4.20. 1 No'lu kolona ait (333-383) K aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği.....	51
Şekil 4.21. 2. No'lu kolona ait (333-388) K aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği.....	52
Şekil 4.22. 3. No'lu kolona ait (333-378) K aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği.....	52
Şekil 4.23. 4 No'lu kolona ait (333-378) K aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği.....	53
Şekil 4.24. 1 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası $[\ln V_g^0$; $1/T$] grafiği.....	56
Şekil 4.25. 2 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası $[\ln V_g^0$; $1/T$] grafiği.....	56
Şekil 4.26. 3 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası $[\ln V_g^0$; $1/T$] grafiği.....	57

VII

Şekil 4.27. 4 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası $[\ln V_g^0; 1/T]$ grafiği.....	67
Şekil 4.28. 1 No'lu kolon için $\ln (a_1/w_1)^\infty ; 1/T$ grafiği.....	60
Şekil 4.29. 2 No'lu kolon için $\ln (a_1/w_1)^\infty ; 1/T$ grafiği.....	61
Şekil 4.30. 3 No'lu kolon için $\ln (a_1/w_1)^\infty ; 1/T$ grafiği.....	62
Şekil 4.31. 4 No'lu kolon için $\ln (a_1/w_1)^\infty ; 1/T$ grafiği.....	63
Şekil 4.32. 403 K'de 1 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	72
Şekil 4.33. 413 K'de 2 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	72
Şekil 4.34. 423 K'de 1 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	73
Şekil 4.35. 433 K'de 1 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	73
Şekil 4.36. 403 K'de 2 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	74
Şekil 4.37. 413 K'de 2 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	74
Şekil 4.38. 423 K'de 2 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	75
Şekil 4.39. 433 K'de 2 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	75
Şekil 4.40. 403 K'de 3 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	76
Şekil 4.41. 413 K'de 3 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	76
Şekil 4.42. 423 K'de 3 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	77
Şekil 4.43. 433 K'de 3 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	77
Şekil 4.44. 403 K'de 4 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	78
Şekil 4.45. 413 K'de 4 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	78
Şekil 4.46. 423 K'de 4 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	79
Şekil 4.47. 433 K'de 4 No'lu kolon için $\delta_1; [\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.....	79

ÇİZELGELERİN DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1.	Poli (stiren-ko-divinil benzen) polimerlerinin adsorbsiyon ısıları ve camısı geçiş sıcaklıkları.....	18
Çizelge 2.2.	Alıkonma hacminin polimer miktarı ve probun cinsine göre değişimi.....	19
Çizelge 2.3.	193 ve 100°C'de polistiren ve polimetil metakrilatın farklı parametrelerden hesaplanan çözünürlük parametreleri (δ_2)	20
Çizelge 2.4.	175-195°C'de (hidrokarbon-pema) sistemi için flory-huggins parametreleri χ , ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri.....	21
Çizelge 3.4.	Kolonlardaki polimer ve destek katısı miktarları.....	25
Çizelge 4.1.	Elementel analiz ve $^1\text{H-NMR}$ 'dan hesaplanan yüzde bileşimler.....	32
Çizelge 4.2.	Kopolimerlere ait ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri.....	32
Çizelge 4.3.	Kopolimerlerin termogramlarından elde edilen $\ln dw/dt$, $1/T \times 10^3$ (K) değerleri.....	36
Çizelge 4.4.	Kopolimerlerin ağırlık azalmasıyla ilgili aktivasyon enerjileri (kJ/mol).....	39
Çizelge 4.5.	Kopolimerlerin 30°C'deki DMF'de η_{sp} ve η_{sp}/C 'nin derişimle değişimi ve Huggins Sabiti (K_H) değerleri	40
Çizelge 4.6.	Polimerlerin titrasyon yöntemiyle belirlenen çözünürlük parametreleri, karışımın alt ve üst sınır çözünürlük parametreleri ($(\text{kal/cm}^3)^{1/2}$).....	42
Çizelge 4.7.	1 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg)..	43
Çizelge 4.8.	2 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg).	44
Çizelge 4.9.	3 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg).	45
Çizelge 4.10.	4 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg).	46

IX

Çizelge 4.11. 1 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm^3/gr)) değerleri.....	47
Çizelge 4.12. 2 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm^3/gr)) değerleri.....	48
Çizelge 4.13. 3 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm^3/gr)) değerleri.....	49
Çizelge 4.14. 4 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm^3/gr)) değerleri.....	50
Çizelge 4.15. Problemlerin kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları (ΔH_a (kkal/mol)).....	51
Çizelge 4.16. 1 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T \Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri.....	53
Çizelge 4.17. 2 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T \Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri.....	54
Çizelge 4.18. 3 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T \Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri.....	54
Çizelge 4.19. 4 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T \Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri.....	55
Çizelge 4.20. 1, 2, 3, 4 No'lu kolonlar için sorpsiyona ait ΔH_1^S (kkal/mol) değerleri.....	55
Çizelge 4.21. Kopolimerlerin ($\ln V_g^0$; $1/T$) grafiklerinden ve DSC eğrilerinden bulunan camı geçiş sıcaklıkları (T_g)	58
Çizelge 4.22.1 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1) $^\infty$ değerleri.....	58
Çizelge 4.23. 2 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1) $^\infty$ değerleri.....	59
Çizelge 4.24. 3 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1) $^\infty$ değerleri.....	59
Çizelge 4.25.4 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1) $^\infty$ değerleri.....	60
Çizelge 4.26. Problemlerin kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞ (kkal/mol)).....	63
Çizelge 4.27. 1 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri.....	64

Çizelge 4.28. 2 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri.....	64
Çizelge 4.29. 3 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri.....	63
Çizelge 4.30. 4 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri.....	65
Çizelge 4.31. 1 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (χ)	66
Çizelge 4.32. 2 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (χ)	67
Çizelge 4.33. 3 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (χ)	68
Çizelge 4.34. 4 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (χ)	69
Çizelge 4.35. Problemlerin polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları (ΔH_v (kkal/mol)).....	69
Çizelge 4.36. 1 ve 2 No'lu kolon için hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri	70
Çizelge 4.37.3 ve 4 No'lu kolon için hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri	70
Çizelge 4.38. Problemlerin 403-433 K sıcaklıkları arasındaki çözünürlük parametreleri ($(\text{kal/cm}^3)^{1/2}$).....	71
Çizelge 4.39. 403-433 K arasında kopolimerlerin çözünürlük parametreleri ($(\text{kal/cm}^3)^{1/2}$)	71
Çizelge 6.1. Kopolimerlerin ($\ln V_g^0; 1/T$) grafiklerinden ve DSC eğrilerinden bulunan camı geçiş sıcaklıkları (T_g)	85
Çizelge 6.2. Kopolimerlere ait ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri.....	85
Çizelge 6.3. Kopolimerlere ait limit viskozite sayıları ve Huggins sabitleri.....	86

XI

SİMGELERİN LİSTESİ

ΔG_1^∞	: Karışımın Kısmi Molar Serbest Enerjisi
ΔH_1^∞	: Karışımın Kısmi Molar ısısı
δ_2	: Polimerin Çözünürlük Parametresi
δ_1	: Probun Çözünürlük parametresi
V_g^0	: Probun Spesifik Hacmi
T_f^R	: Referans İndirgenmiş Sıcaklık
ΔH_1^S	: Sorpsiyona Ait Entalpi (kal/mol)
ΔS_1^S	: Sorpsiyona Ait Entropi (kal/mol)
ΔG_1^S	: Sorpsiyona Ait Kısmi Molar Serbest Enerji (kal/mol)
$(a_1/w_1)^\infty$	: Probun Ağırlık Kesri Aktivite Katsayısı
AN	: Akrilonitril
B_{11}	: Probun İkinci Virial Katsayısı
χ	: Flory-Huggins Etkileşim Parametresi
d	: Polimerin Yoğunluğu
DSC	: Diferansiyel Scanning (Taramalı) Kalorimetre
F	: Taşıyıcı Gazın Akış Hızı (ml/dk)
GC	: Gaz Kromatografisi
H_a	: Adsorpsiyon ısısı (kal/mol)
η_r	: Bağıl Viskozite
η_{sp}	: Spesifik Viskozite
H_v	: Buharlaştırma ısısı (kal/mol)
H_{vb}	: Kaynama Noktasındaki Buharlaştırma Entalpisi
K_H	: Huggins Sabiti
P_1	: Probun Buhar Basıncı
P_i	: Taşıyıcı Gazın Biriş Basıncı (mm Hg)
P_o	: Taşıyıcı Gazın Çıkış Basıncı (mm Hg)
R	: Gaz Sabiti
r, V_r^0	: İndirgenmiş Sıcaklık Fonksiyonları
St	: Stiren
T	: Sıcaklık (K)
t_1	: Saf Çözücünün Akış Süresi (sn)
t_2	: Polimer Çözeltisinin Akış Süresi (sn)
T_b	: Kaynama Noktası Sıcaklığı
T_{br}	: İndirgenmiş Kaynama Noktası Sıcaklığı
T_c, V_c	: Proba Ait Kritik Sıcaklık ve Hacim
T_g	: Polimerin Camı Geçiş Sıcaklığı

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

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

1.2. Polimerleştirme Türleri

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

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

1.2.1. Kondenzasyon yolu ile polimerleşme

İki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin, genellikle aralarından küçük bir molekül ayrılmasıyla yürüyen polimerizasyon türüdür. Burada en önemli şart monomerlerin poli fonksiyonel olmasıdır. -OH, -COOH ve -NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlarla, genellikle aralarından H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Reaksiyon süresince polimerlerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar. Molekül ağırlığı arttıkça fonksiyonel grup konsantrasyonu azalacağından yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun sürelere ihtiyaç görülür. Polimerizasyonun devam edebilmesi için kondenzasyon ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Bu tür polimerleşmeler genellikle fazla ekzotermik değildir. Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarının hızları ve yürüyüş şekli birbirine benzer.

1.2.2. Katılma polimerleşmesi

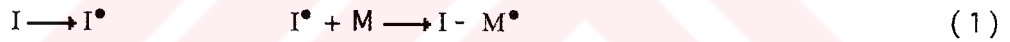
Bu tür polimerizasyonlarda monomerler doğrudan birbirine katılarak makro molekül zincirini oluştururlar. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi dien ve vinil monomerlerinin polimerizasyonu sözkonusudur.

Katılma polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemleri üzerinden yürüyebilir. Zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği polimer zincirini çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşmasıdır.

1.2.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Radikal zincir polimerizasyonunda monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir. Polimerizasyon basamakları üç basamaktan meydana gelir.

a. **Başlangıç Basamağı** : Reaksiyonun başlayabilmesi için monomerlerin etken hale gelmesi gerekir. Bu sebeple reaksiyon ortamına radikalik oluşturucu bileşikler konur. Kimyasal başlatıcı olarak genellikle peroksit ve azo bileşikleri kullanılır. Başlangıç reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi yazılabilir.



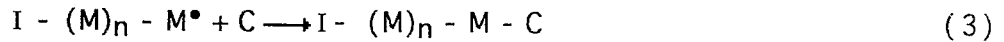
Burada I, başlatıcı molekülü; $I^{\bullet}$, aktif haldeki başlatıcı; M, Monomer; $M^{\bullet}$, aktif monomeri gösterir.

Başlatıcı molekülü ısı veya ışık yardımıyla radikalleştirilir. Bu radikaller monomerle reaksiyona girerek radikalik özellik monomere aktarılır.

b. **Büyüme Basamağı** : Aktiflik monomerden monomere aktarılarak polimer zincirinin büyümesini sağlar.

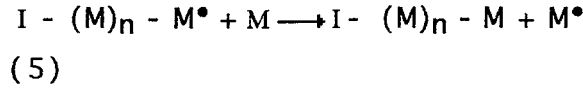
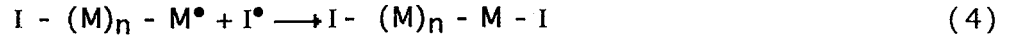


c. **Sonlanma Basamağı** : Polimerizasyon, aktif polimer zincirinin üçüncü bir molekülle reaksiyona girmesiyle son bulur.



Bu moleküle inhibitör denir.

Reaksiyona göre inhibitör, başlatıcı veya monomerden olabilir.



Bu son reaksiyona transfer reaksiyonu adı verilir. Bu reaksiyonda polimer zinciri aktifliğini diğer bir monomere verir, fakat onunla birleşmez. Aktif hale gelen monomer üzerinden yeni bir polimer zinciri oluşur.

1.3. Kopolimerler

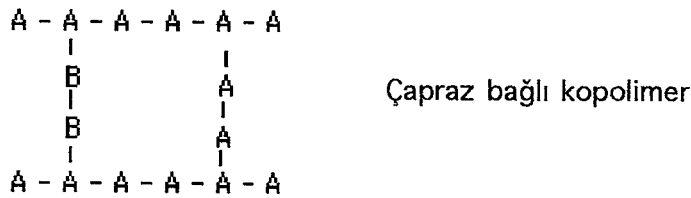
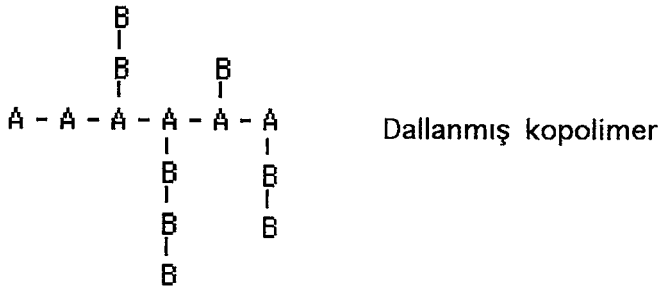
İki veya daha çok monomerin polimerizasyonundan elde edilen polimerler kopolimer olarak adlandırılır. Bu işleme kopolimerizasyon denir. Kopolimerler kendi aralarında çeşitli sınıflara ayrılır.

A ve B iki farklı monomeri göstermek üzere;

A - B - A - A - B - B - B Gelişigüzel kopolimer (Random)

A - B - A - B - A - B Alternatif kopolimer

A - A - A - B - B - B Blok kopolimer

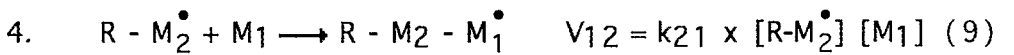
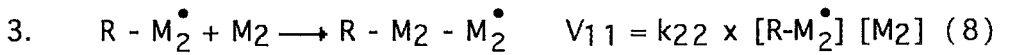
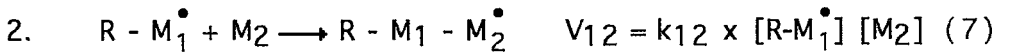
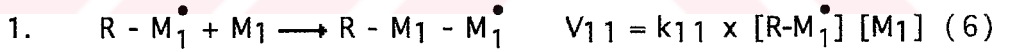


Son zamanlarda kullanım alanına uygun polimerik maddeler elde etmede kopolimerizasyon büyük önem kazanmıştır. Bazı monomerler tek başlarına polimerize olmadıkları halde, bu monomerlerin kopolimerleri mümkün olmaktadır. İki

monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özellikte kopolimerler elde edilebilir. Bu nedenle kopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi amaca uygun polimerlerin eldesi için zorunludur. Aynı iki monomerin polimerizasyonlarından elde edilen kopolimerler, aynı monomerin polimerleşmesiyle meydana getirilen homopolimerlerden çok farklı fiziksel ve kimyasal özellik göstermektedirler. Örneğin polistiren, genellikle 90 ile 100°C arasında yumuşamaya başlayan, şeffaf, sert, kolay kırılabilen, tamamen amorf bir polimerdir. Hemen hemen bütün organik çözücülerde çözünür veya kabırır. Bu nedenle polistiren, genellikle polimer blendleri veya kopolimerleri halinde kullanılır. Poliakrilonitril yüksek sıcaklıklarda eriyen, her cins çözücü ve aside dayanıklı, yüksek mekanik sağlamlığa sahip bir polimerdir. Poliakrilonitril genellikle tekstil sanayiinde çok sağlam iplik (DRALON) olarak kullanılır. Stiren ve akrilonitril monomerlerinden elde edilen Poli (Stiren-ko-Akrilonitril) polimerleri, ısıya daha az dayanıklı, buna karşılık daha sert, zor kırılan ve çözücülere karşı daha dayanıklıdır (Bağda, 1976).

1.4. Serbest Radikalik Kopolimerizasyon Eşitliği

İki veya daha fazla monomerin reaksiyona katıldığı bir radikalik polimerizasyon şeklidir. Kopolimerizasyonda 4 ayrı büyüme sözkonusudur.



Bu polimer zincirinde M_1 ve M_2 monomerlerinin oranı ve sıralanışı yukarıda gösterilen 4 reaksiyon sabit sayısına ve monomerlerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu tür polimerleşmede M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları şu şekilde verilir.

$$- \frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^{\bullet}] [M_1] + k_{21} [M_2^{\bullet}] [M_1] \quad (10)$$

$$- \frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [M_2^{\bullet}] [M_2] + k_{12} [M_1^{\bullet}] [M_2] \quad (11)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (12)$$

göstermek üzere; kopolimerizasyon denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1]^2 \cdot r_1 + [M_2][M_1]}{[M_2]^2 \cdot r_2 + [M_2][M_1]} \quad (13)$$

Bu denklemde $\frac{dM_1}{dM_2}$ monomerlerinin reaksiyon ortamından ayrılma oranı, dolayısı ile makro moleküle bağlanma oranını vermektedir.

1.5. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Bir polimeri oluşturan makro molekül her ne kadar aynı cins temel moleküllerden oluşmaktaysa da, bir makro molekül zinciri üzerinde bulunan temel molekülün sayısı, dolayısıyla polimerizasyon derecesi ve molekül ağırlığı çok değişik olabilir. Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimerik malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle, molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griftlik ve molekül arası çekim kuvvetleri artar, ki bu da polimerik yapının mekanik ve ısı özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir.

1.5.1. Ortalama molekül ağırlığı tayin metotları

Polimerlerde ortalama molekül ağırlıklarından söz edilir. Polimerlerin molekül ağırlıklarını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı polimer için farklı molekül ağırlığı değerleri verir. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmiştir.

a. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$) : Bu ortalama değer her boyağı polimer zincirleri sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı molekülün sayılarının toplamına bölünmesiyle elde edilir. $\overline{M}_n$ değerinin bulunması için son grup analizi ve kolligatif özelliklerin değişiminin ölçülmesi esasına dayalı yöntemler kullanılır.

b. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$) : Bu ortalama değer her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp, elde edilen değerlerin

toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesiyle bulunur. $\overline{M}_w$ değerinin ölçülmesi için ışık saçılması ve ultrasantrifigasyon gibi yöntemler kullanılır.

c. Viskozite ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$) : Polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesi için genellikle Ostwald veya Ubbelohde gibi kapiler viskozimetreler kullanılır. Bu viskozimetrelerde uzunluğu ve yarıçapı belli, ölçülendirilmiş bir kapiler boru bulunur. Polimer çözeltisi, kapiler içinden akıtılarak, sıvının iki işaretli nokta arasında akış süresi ölçülür. Bunun için kapiler çapının sıvı viskozitesine uygun olarak seçilmesi gerekir. Polimer çözeltileri için viskozimetre seçilirken, saf çözücü akış süresinin 80-120 saniye veya daha büyük olması istenir.

Polimer çözeltisinin ve saf çözücünün, aynı viskozimetrede, tamamen aynı şartlarda akış süresi ölçüldüğünden aşağıdaki bağıntıdan bağıl viskozitesi hesaplanır.

$$\eta_r = \eta / \eta_s = (t_1 / t_2) / (\rho_1 / \rho_2) \quad (14)$$

Burada, t_1 ve t_2 ; sırasıyla polimer çözeltisi ve çözücünün akış süreleri; ρ_1 ve ρ_2 ; sırasıyla polimer çözeltisi ve çözücünün yoğunluklarıdır.

Polimer çözeltileri yüksek viskoziteye sahiptirler. Bu nedenle doğru ölçüm yapabilmek için en derişğı 1gr/100 ml olan çözeltilerle çalışılır. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılmalıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (15)$$

Burada, η_{sp} spesifik viskoziteyi; η_r , bağıl viskoziteyi göstermektedir. Huggins tarafından ileri sürülen bağıntıda spesifik viskozite ile konsantrasyon arasında, aşağıdaki gibi bir ilişki vardır.

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + K_H [\eta]^2 \cdot C \quad (16)$$

$[\eta]$: Limit viskozite sayısı

K_H : Huggins sabiti

C ; η_{sp} / C değerleri grafiğe alındığında doğrunun ordinatı kestiğı noktadan polimerin limit viskozite sayıları okunur.

K_H , Huggins sabiti, doğrunun eğiminden hesaplanır.

$$\text{Eğim} = K_H \cdot [\eta]^2 \quad (17)$$

$$K_H = \text{Eğim} / [\eta]^2$$

Molekül ağırlığı ile viskozite arasındaki ilişki ilk defa Stoudinger tarafından ileri sürülmüştür. Bu ilişki birçok araştırmacı tarafından geliştirilerek aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

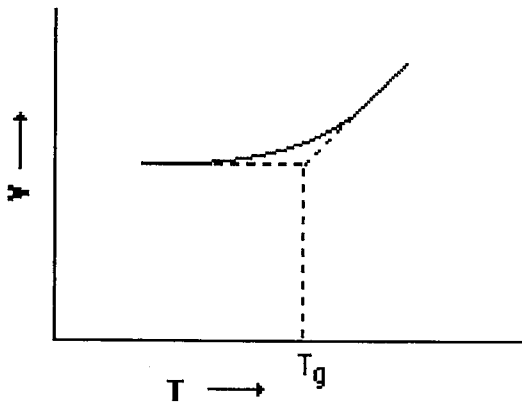
$$[\eta] = K \cdot M_V^\alpha \quad (18)$$

Kuhn-Mark-Houwink-Sakura eşitliği olarak bilinen bu ifadede K ve α : sabitler; M_V ise viskozite ortalama molekül ağırlıdır.

1.6. Polimerlerde Isısal Geçişler

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

Polimerik yapılar yaygın olarak, amorf ve yarı kristalin halde bulunurlar. Amorf bir polimer sıcaklığa bağlı olarak camsı, kauçuğumsu veya akıcı hallerde bulunabilir. Düşük sıcaklıklarda camsı halde bulunan amorf yapıda serbest hacim oranı çok düşüktür ve polimer molekülünde ısı Brownian hareketler tamamen kısıtlanmıştır. Böyle bir yapı ısıtıldığında (Bkz. Şekil 1.1.) spesifik hacim (V)-sıcaklık (T) grafiğinde görüldüğü gibi spesifik hacimde çok az bir artma gözlenir. Belli bir sıcaklıkta eğrilerin dönüm noktasına ulaşılır ve eğrilerin eğimleri önemli oranda artar. İşte bu değişimin gözlemlendiği sıcaklık, camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g). Bir başka ifade ile polimerlerin % 2.5 serbest hacme ulaştığı sıcaklık, onların T_g değerlerini verir (Pişkin, 1987).



Şekil 1.1. Polimerlerde ısısal geçişler

Sıcaklığın artmasıyla serbest hacim ve buna bağlı olarak segmentel hareketler artar. Belli bir sıcaklığa ulaşınca da ısı enerjileri birbiri üzerinden akmaya yetecek değerlere ulaşır. Bu sıcaklıkta amorf bir polimer viskoz bir akışkan şeklini alır.

Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığını etkileyen en önemli faktörlerden biri molekül ağırlığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı molekül ağırlığı ile önce artar, daha sonra belli bir molekül ağırlığından itibaren sabit hale gelir. T_g 'nin molekül ağırlığına bağlılığını veren en yaygın bağıntı aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$T_g = T_{g\infty} - (K / M) \quad (19)$$

Burada; T_g : molekül ağırlığı M olan polimerin camsı geçiş sıcaklığı; $T_{g\infty}$: sonsuz uzun polimer zinciri için camsı geçiş sıcaklığının değeri ve K ise bir sabittir.

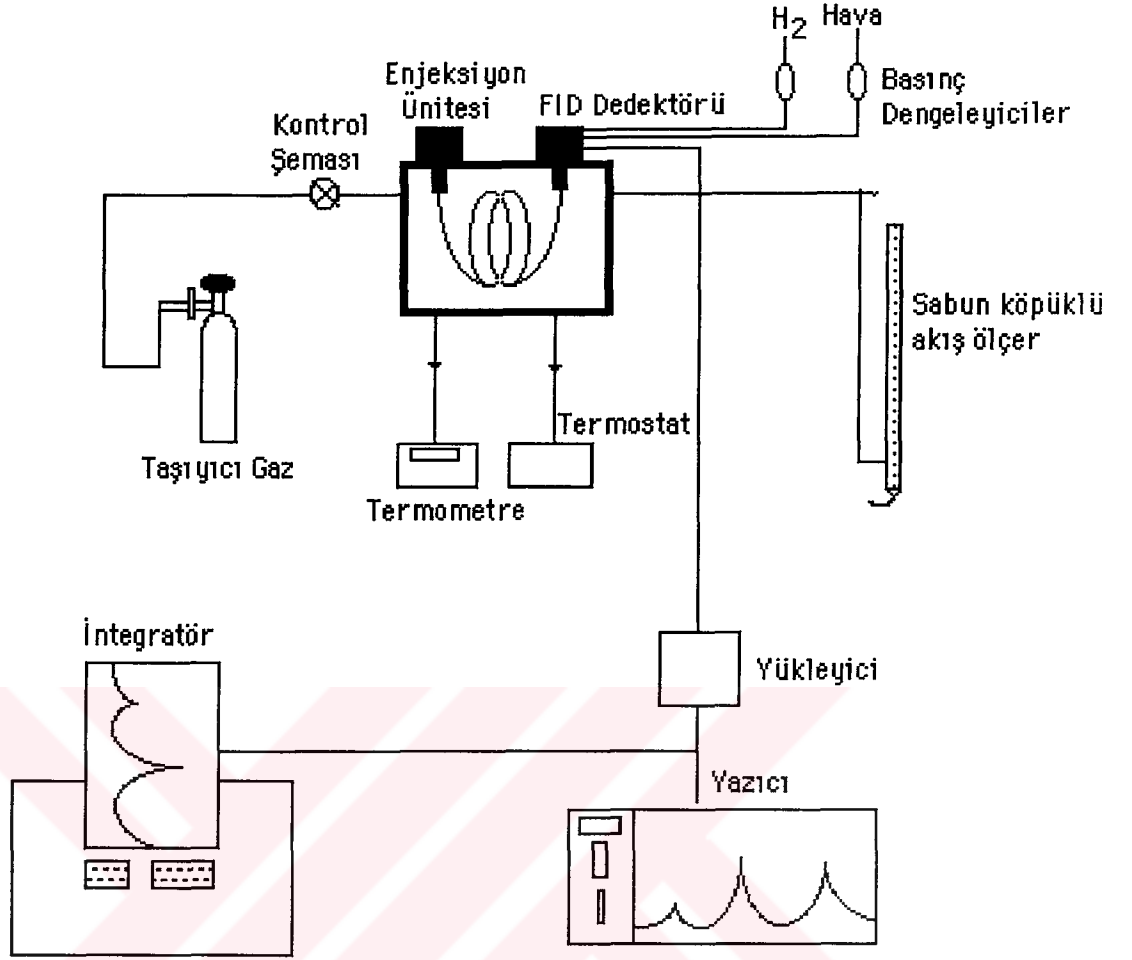
Yarı kristalin polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının dışında bir geçiş daha gözlenir. Bu ise T_m ile gösterilen erime sıcaklığıdır. Kristalizasyon derecesi ne olursa olsun bütün yarı kristalin polimerlerde bu iki geçiş sıcaklığı gözlenir. Küçük molekül ağırlıklı bileşiklerden farklı olarak polimerlerde T_m sabit bir sıcaklık değildir. Bu nedenle polimerlerde bir erime sıcaklık aralığından söz edilir.

1.7. Gaz Kromatografisi

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

Gaz kromatografisinde, destek katısı üzerine kaplanmış sabit faz, cam veya metal kolon içerisine doldurulur. Ayrılması istenen bileşik bir şırınga ile enjekte edilerek taşıyıcı gaz vasıtasıyla belli bir sıcaklıkta kolon içerisinden geçirilir. Bileşik içindeki komponentlerin alıkonma süreleri, uygun bir dedektörle tesbit edilerek ayırma işlemi gerçekleştirilir.

Gaz kromatografisinin çalışma prensibi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Gaz kromatografisi çalışma prensibi

Sistem şu kısımlardan oluşur.

- Taşıyıcı gaz tankı
- Enjeksiyon kısmı
- Kolon ve fırın
- Gaz akışını kontrol birimi
- Dedektör
- Kaydedici
- Enjektör, kolon ve dedektör için sıcaklık kontrolü

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

- Saf ve kuru olmalı,
- Enjekte edilen bileşikler ve sabit fazla reaksiyon vermemeli,
- Kullanılan dedektöre uygun olmalı gibi özelliklerdir.

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

Enjeksiyon Kısımı : Bileşikler gaz ise, gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları, sıvı ise şırınga, katı ise inert bir çözücüde çözülüp şırıngayla kolona enjekte edildiği, sıcaklığı ayarlanabilen bir bloktur. Bileşikler kolona bir seferde enjekte edilir. Özellikle bu blokta gaz kaçakları iyi kontrol edilip önlenmelidir.

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

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

Sabit fazın üzerine kaplandığı destek katısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

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

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

Dedektörler : Sıcaklığı ayarlanabilen bir sistem içerisine yerleştirilen dedektörler, analizi yapılan bileşiklerin miktarı ve sayısını saptamak amacına uygun olmalıdır. İyi bir dedektörde aşağıda belirtilen şartlar aranır.

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

En çok kullanılan dedektörler :

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

Isıl İletkenlik Dedektörü (TCD) : Çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi temeline dayanır. Böyle bir dedektörde sabit bir akımla ısıtılmış wolfram bir telden yararlanılır. Telin sıcaklığının düşmesi üzerinden geçen gazın ısı iletkenliği ile orantılıdır.

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

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

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

1.8. Gaz Kromatografisinin Polimerlere Uygulanması

Gaz kromatografisi uçucu bileşiklerin sabit faz üzerinden farklı hızda göç etmeleri esasına dayanarak birbirinden ayrılması için kullanılır. 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen İnvers Gaz Kromatografisi tekniği ile uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin tayini mümkün olmuştur.

Moleküler prob tekniği olarak da adlandırılan bu metotda sabit fazın özellikleri incelenir. Sabit faz incelenecek polimerle kaplanmış olan destek katısıdır. Bu metodun getirdiği avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

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

b. çözünen veya bilinen çözücülerde çözünmeyen tüm polimerlere uygulanabilmektedir.

c. Basit ve ekonomiktir.

Bu metodla polimerin camsı geçiş sıcaklığı yanında problemlerin polimer üzerindeki çözünürlük parametresi, diffüzyon katsayısı ve yüzey alanı, absorpsiyon ısı, ağırlıkça aktiflik kesri, serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi termodinamik özellikler ve Flory-Huggins etkileşim parametresi gibi özellikler hesaplanabilmektedir (Hu ve ark., 1987).

Özellikleri incelenecek olan polimerler bir destek katısı üzerine kaplanıp kolona doldurulur. Zamanın bir fonksiyonu olarak kolona enjekte edilen probun alıkonma süresi ölçülür. Belli bir sıcaklıkta bulunan alıkonma süresinden spesifik alıkonma hacmi (V_G^0) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunur.

$$V_G^0 = \left(\frac{tr \cdot 273.12 \cdot F}{T \cdot W} \right) \times \frac{3}{2} \left[\frac{[(P_i / P_0)^2 - 1]}{[(P_i / P_0)^3 - 1]} \right] \quad (20)$$

Bu denklemde;

T : Kolon sıcaklığı (Kelvin)

F : Taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk)

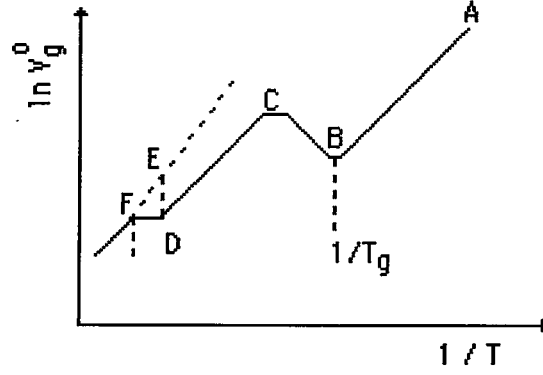
W : Polimerin ağırlığı (gr)

P_i : Taşıyıcı gazın giriş basıncı (mm-Hg)

P_0 : Taşıyıcı gazın kolondan çıkış basıncı olup genellikle

açık hava basıncı olarak alınır (mm-Hg) (Caccamese vd., 1977; Galin vd., 1978). Taşıyıcı gaz olarak N_2 , He gibi inert gazlar kullanılır.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln V_G^0$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe alındığında ters Z şeklinde bir eğri elde edilir (Bkz. Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. $1/T; \ln V_g^0$ grafiği

Bu şekilde görülen eğrinin AB kısmı polimerin camsı geçiş sıcaklığından önceki durumunu gösterir. Bu bölgede prob, polimer içine difüzlenemediğinden, probun alıkonma özelliği polimer yüzeyine olan adsorbsiyonundan ileri gelmektedir.

AB doğrusunun eğimi $(\Delta H_v - \Delta H_a) / 2.303xR$ 'ye eşit olup, ΔH_v probun buharlaşma ısı, ΔH_a ise adsorbsiyon ısıdır. BC kısmı denge halinde olmayan sorpsiyonu, CD kısmı ise polimerle prob arasındaki denge absorpsiyonunu göstermektedir.

Polimer-prob sistemi için sorpsiyona ve sonsuz seyreltik durumlara ait pekçok termodinamik parametreler, çeşitli sıcaklıklarda elde edilen spesifik hacim (V_g^0) değerlerinden hesaplanabilir.

1.8.1. Sorpsiyona ait parametreler

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

$$\Delta G_1^S = - RT (M_1 V_g / 273 R) \quad (21)$$

Bu denklemde M_1 probun molekül ağırlığı, R ideal gaz sabitidir.

Sorpsiyonun molar entalpisi ΔH_1^S ve entropi ΔS_1^S değerleri;

$$\Delta H_1^S = -(R \delta \ln V_g / \delta \ln (1/T)) \quad (22)$$

$$\Delta S_1^S = - (\Delta H_1^S - \Delta G_1^S) / T \quad (23)$$

denklemlerinden hesaplanır.

Probların buhar basınçları Antonie denkleminde hesaplanır.

$$\log P_1^0 = A - (B / T + C) \quad (24)$$

Denklemden, P_1^0 probun buhar basıncı; T, sıcaklık; A, B ve C ise proba ait sabit değerler olup, referans kitaplardan bulunabilir (Reid, vd., 1977)

1.8.2. Sonsuz seyreltik duruma ait parametreler

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

$$\ln (a_1 / w_1)^\infty = \ln (273.2 R / P_1^0 V_g^0 M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1) / RT \quad (25)$$

denklemden bulunur (Cheng, vd., 1974; Hammers, vd., 1975).

B_{11} , proba ait ikinci virial katsayı olup aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$B_{11}/V_c = 0.430 - 0.886 T_c/T - 0.694 (T_c/T)^2 - 0.0375 (n-1)(T_c/T)^{4.5} \quad (26)$$

T_c ve V_c sırasıyla proba ait kritik sıcaklık, kritik hacim; n ise probdaki karbon sayısıdır.

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

$$\chi = \ln (273.2 \cdot R \cdot V_2 / P_1^0 V_g V_1) - P_1^0 ((B_{11} - V_1) / RT) - 1 \quad (27)$$

denklemden hesaplanır. Burada V_2 , polimerin hacim kesri, V_1 ise probun molar hacmini gösterir.

Seyreltik çözeltide karışımın kısmi molar ısı, ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır.

$$\Delta H_1^\infty = R (\delta \ln (a_1 / w_1)^\infty / \delta (1/T)) \quad (28)$$

$$\Delta G_1^\infty = RT \ln (a_1 / w_1)^\infty \quad (29)$$

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

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s \quad (30)$$

şeklinde bir ilişki vardır.

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

$$\Delta H_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (31)$$

ve

$$\Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (32)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu denklemde δ_1 ve δ_2 sırasıyla prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. (31) No'lu denklem Hildebrand Scatchard teorisi olarak bilinir. Hildebrand Scatchard ve Flory-Huggins teorileri birleştirildiğinde;

$$\chi = (V_1 / RT) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (33)$$

veya

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi}{V_1} = (2\delta_2 / RT)\delta_1 - \delta_2^2 / RT \quad (34)$$

denklemleri elde edilir (Sanetra, vd., 1987).

Probların değişik sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulunur.

$$\delta_1 = (\Delta H_V - RT / V_1)^{1/2} \quad (35)$$

ΔH_V , probun belli bir sıcaklıktaki buharlaşma entalpisidir. Değişik sıcaklıklardaki buharlaşma entalpisi değerleri literatürde verilen kaynama noktasındaki buharlaşma entalpisi referans alınarak aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$\Delta H_V = \Delta H_{Vb}(T_r / T_{br})^q + \chi^q / 1 + \chi^p \quad (36)$$

q ve p parametrelerinin inorganik ve organik sıvılar için değerleri aşağıda verilmiştir.

$$q = 0.35298 \quad p = 0.13856$$

İndirgenmiş kaynama noktası (T_{br}),

$$T_{br} = T_b / T_c \quad (37)$$

denklemleri yardımıyla hesaplanır.

Burada ΔH_{vb} , kaynama noktasındaki buharlaşma entalpisi, ΔH_v , çalışma sıcaklığındaki buharlaşma entalpisi, T_{br} , indirgenmiş kaynama noktası, T_r , indirgenmiş sıcaklık ve T_c , kritik sıcaklık değerleridir (Reid, vd., 1977).

Polimerlerin çözünürlük parametresi δ_2 (32) No'lu denkleme göre δ_1 'e karşı $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerlerinin grafiğe alınmasından veya (34) No'lu denkleme göre δ_1 'e karşı $\delta_1^2 / RT - \chi / V_1$ 'in grafiğe alınmasıyla bulunur. Bu yöntem izlenerek çeşitli polimerlerin bazı termodinamik parametreleri tayin edilmiştir (DiPaola-Baranyii ve Guillet, 1978).

Problar için kitaplarda sadece tek bir sıcaklıktaki yoğunlukları verildiğinden, değişik sıcaklıklardaki molar hacimleri aşağıdaki denklemden hesaplamak mümkündür.

$$V_1^R = V_f^{(o)}(T_r) [1 - w \eta(T_r)] V_f^{(o)}(T_r^R) [1 - w \eta(T_r^R)] \quad (38)$$

V_1 : İstenilen sıcaklıktaki molar hacim,

w : Pitzers'in asentrik faktörü

V^R : Referans molar hacim olup aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$V^R = M_1 / d \quad (39)$$

d : Probun yoğunluğu

T_r : İndirgenmiş çalışma sıcaklığı olup aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanır.

$$T_r = T / T_c \quad (40)$$

T_r^R : İndirgenmiş referans sıcaklıktır ve aşağıdaki eşitlikten bulunur.

$$T_r^R = T^R / T_c \quad (41)$$

T^R : Probun yoğunluğunun verildiği sıcaklık

$0.2 \leq T_r \leq 0.8$ arasındaki indirgenmiş sıcaklık değerleri için;

$$V_f^{(o)} = 0.33593 - 0.33953 T_r + 1.51941 T_r^2 - 2.02512 T_r^3 + 1.11422 T_r^4 \quad (42)$$

$0.8 < T_r < 1$ arasındaki indirgenmiş sıcaklık değerleri için;

$$V_r^{(o)} = 1.0 + 1.3 (1 - T_r) - \log(1 - T_r) - 0.50879 (1 - T_r) - 0.91534 (1 - T_r)^2 \quad (43)$$

0.2 < T_r < 1 arasındaki indirgenmiş sıcaklık değerleri için;

$$\eta = 0.29607 - 0.09045 T_r - 0.04842 T_r^2 \quad (44)$$

denklemleri kullanılır.

Polimerlerin kristalizasyon yüzdelerini belirlemek için polimer örneğinin kristallik derecesi ile genelleştirilmiş alıkonma diyagramı arasında bir bağıntı kurulmalıdır.

Bu diyagramda polimerik maddenin kristallik derecesini elde etmek için, prob molekülünün polimerin sadece amorf kısmı ile etkileşmesi varsayımından yararlanılır. Kristal bölgelerin prob molekülü ile etkileşmediği kabul edilir. Bu sebeple alıkonma süresi, kolondaki amorf polimer miktarına bağlıdır.

Polimerlerin % kristallik oranı aşağıdaki eşitlikten bulunur :

$$\% \text{ Kristallik} = 100 \left[1 - V_g^b / V_g^1 \right] \quad (45)$$

Burada; V_g^1 verilen bir sıcaklıkta birim tutunma hacminin ölçülmüş değeri, V_g^b ise aynı sıcaklıkta ekstrapole edilmiş değeridir (Etxeberria, vd., 1992).

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

2.1. İnvers Gaz Kromatografisi İle Yapılan Çalışmalar

Q. Smidsrod ve J.E. Guillet (1969) tarafından geliştirilen invers gaz kromatografisi metodu ile bugüne kadar pekçok çalışma yapılmıştır. Çoğunlukla homopolimerler üzerinde çalışılmış olup, kopolimerlerle ilgili çalışmalar sınırlı kalmıştır.

S. Gallassi ve G. Audisiu (1974) tarafından yapılan bir çalışmada Poli propilenin üç izomeri (izotaktik, sindiotaktik ve ataktik) için prob olarak 2, 6, 10 trimetil dodekan, siklodekan, dodekan, naftalin, 1-dodekan, heptan ve hekzan kullanılarak invers gaz kromatografisi metodu uygulanmıştır. Polimerlerin farklı özelliklerini tayin etmenin problemlerin dikkatli seçildiğinde mümkün olabileceği gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için polimeri çözen problemlerin seçilmesi uygunken, yüksek sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklığının tayini için polimeri çok az çözen veya onunla hiç etkileşmeyen bir probun seçilmesinin uygun olacağı gözlenmiştir.

Homopolimerler gibi kopolimerlerin de camsı geçiş sıcaklıkları invers gaz kromatografisi metodu ile incelenebilir. Stiren-metil metakrilat kopolimerinde, metil metakrilat miktarı arttıkça Tg değerinin arttığı gözlenmiştir. Çünkü polimetil metakrilatın camsı geçiş sıcaklığı polistirenden daha yüksektir. % 100 polistiren durumunda 95°C olarak bulunan Tg değeri, kopolimerdeki stiren miktarı % 23.3 olduğunda Tg değeri 122°C olarak bulunmuştur. Ayrıca kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının molekül ağırlığının azalmasıyla düştüğü görülmüştür (Beldie, vd., 1977).

$\overline{M}_n$	Tg (°C)
110500	110
20900	82

Sanetra ve arkadaşları (1985) tarafından poli (stiren-ko-divinil benzen) polimerinin İnvers Gaz Kromatografisi ile camsı geçiş sıcaklığı ve adsorbsiyon ısıları tayin edilmiştir. Çalışmada prob olarak alkoller kullanılarak % 5, 10, 20 divinil benzen içeren poli (stiren-ko-divinil benzen) polimerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve adsorbsiyon ısıları bulunmuştur (Bkz. Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Poli (stiren-ko-divinil benzen) polimerlerinin adsorbsiyon ısıları ve camsı geçiş sıcaklıkları

Prob	T _g (°C)			ΔH _a (kJ/mol)		
	% 5	% 10	% 15	% 5	% 10	% 15
CH ₃ OH	117	125	-	13.3	14.3	11.7
C ₂ H ₅ OH	110	123	129	12.0	10.3	8.0
C ₃ H ₇ OH	102	121	-	9.1	7.9	6.5
C ₄ H ₉ OH	101	116	133	7.0	6.7	6.5
C ₅ H ₁₁ OH	92	105	-	9.4	7.2	6.4
C ₆ H ₁₃ OH	85	-	-	14.2	13.0	8.1

Çizelgeden görüldüğü gibi kopolimerde divinil benzen miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığında bir artış gözlenmiştir. Adsorpsiyon ısıları düşük karbonlu alkollerde C₁ > C₂ > C₃ > C₄ sırasıyla azalma görülmesine rağmen C₄'den sonra bir artış gözlenmiştir. Metanolün poli (Stiren-ko-divinil benzen) ile çok zayıf etkileştiği ve bu nedenle alıkonma diyagramlarında tüm sıcaklıklarda lineer bir ilişki görüldüğü ifade edilmiştir. Benzer ilişkinin polistiren-hekzadekan sisteminde de görüldüğü belirtilmiştir.

Poliizobütilen ve polimetil metakrilat ile kaplanmış ve kaplanmamış kolonlar üzerinde polar olmayan n-hekzan, orta derecede polar olan etil asetat ve oldukça polar olan etanolün enjekte edilen miktarının alıkonma hacmi (V_g^0) üzerinde etkisi incelenmiş ve alıkonma hacminin enjekte edilen probun miktarından bağımsız olduğu gözlenmiştir (Card vd., 1985). Deneyde Poliizobütilenin farklı miktarlarına karşı n-hekzan için alıkonma hacminde fazla bir değişiklik gözlenmemesine rağmen etil asetat ve etanolün alıkonma süresinde değişiklikler gözlenmiştir (Bkz. Çizelge 2.2.)

Çizelge 2.2. Alıkonma hacminin polimer miktarı ve probun cinsine göre değişimi

Prob	% Poliizobütilen	V_g^0 (ml/gr)	
		0.01 μ l	0.1 μ l
n-Hekzan	3	74.5	74.4
	7	72.4	72.5
	12	69.5	69.3
Etil Asetat	3	72.2	61.6
	7	59.2	54.6
	12	53.9	51.3
Etil Alkol	3	40.6	21.8
	7	22.2	14.3
	12	16.8	12.3

Dipaola ve arkadaşları (1978) tarafından yapılan çalışmada değişik problemler kullanılarak (polimer-prob) sistemleri için kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞) ve ağırlık kesri aktiflik katsayıları $(a_1/W_1)^\infty$ gibi termodinamik parametreler bulunmuştur. Bulunan sonuçlara göre; yüksek ve düşük yoğunluklu polietilen, poli (etilen-kovinilaseton), poli (asetilen-ko-propilen) ve poli (1-büten)'in alkanlarla olan kısmi molar ısılarının büyüklüğü birbirine yakındır. Polistiren, polivinil klorür, polimetilakrilat ve poli (N-izopropil akrilamid) gibi kısmen polar yapılara sahip polimerleri durumunda ΔH_1^∞ değerleri daha büyük bulunmuştur. Polimer-çözücü olmayan sistemler için karışma ısı endotermik olup polimer-çözücü sistemleri için ezotermiktir.

Coşkun ve arkadaşları (1992), değişik monomer oranlarına sahip bir seri poli (stiren-ko-etilakrilat) polimerleri hazırlayarak, bu kopolimerlerin termodinamik özelliklerini invers gaz kromatografisi ile incelemişlerdir. Prob olarak n-hekzan, n-nonan ve n-dekanın kullanıldığı çalışmada, sorpsiyonun molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) değerlerinin her kopolimer için problemlardaki hidrokarbon sayısı arttıkça azalma ve sıcaklığın artışıyla artma eğiliminde olduğu ifade etmişlerdir. Ekzotermik sorpsiyon entalpisi (ΔH_1^s), kopolimerle hidrokarbon problemler arasındaki etkileşmenin Van der Waals türünden olduğunu ve hidrokarbonlardaki karbon sayısı ile birlikte arttığını bildirilmiştir (Coşkun vd., 1992).

Bir başka araştırmada, poli (etil metakrilat)'ın çözücü ve çözücü olmayan problemlerle etkileşimleri invers gaz kromatografisi metodu kullanılarak incelenmiştir.

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

Polimerlerin buhar basınçları fazla olmadığından ve molar hacimleri tam olarak bilinmediğinden polimerlerin çözünürlük parametreleri (δ_2), deneysel yoldan tam olarak bulunamaz. Bundan dolayı bu değer, şişme, çözünürlük, viskozite veya başka bir uygun yöntemle hesaplanabilir. Fakat bu yöntemlerin uygulanması oldukça zaman alır. Buna karşılık invers gaz kromatografisi polimerlerin çözünürlük parametrelerini daha kolay bir şekilde tayin etmek için uygulanabilir. Çünkü yöntem polimer-prob sistemlerinin ΔG_1^∞ , ΔH_1^∞ ve χ değerlerini tayin etmek için kullanıldığından, bu değerler yardımıyla polimerlerin çözünürlük parametreleri hesaplanabilir.

Polimerlerin invers gaz kromatografisi ile çözünürlük parametrelerini tayin etmek amacıyla yapılan bir çalışmada, polistiren ve polimetil metakrilat üzerinde hidrokarbonlar prob olarak kullanılmışlardır. Sonsuz seyreltik hal için kısmi molar karışma ısı ΔH_1^∞ , kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ ve Flory Huggins etkileşim parametresi değerleri bulunarak, bu değerlerden polistiren için 193°C, polimetil metakrilat için ise 100°C'deki çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 2.3.) (Dipaola-Baranyi vd., 1978).

Çizelge 2.3. 193 ve 100°C'de polistiren ve polimetil metakrilatın farklı parametrelerden hesaplanan çözünürlük parametreleri (δ_2)

Polimer	δ_2		
	χ 'dan	ΔG_1^∞ 'den	ΔH_1^∞ 'den
Polistiren (193°C)	7.6±0.2	7.1±0.5	8.0±0.6
Polimetil Metakrilat (100°C)	8.5±0.3	8.4±0.4	10.4±0.6

Chen ve Al-Saigh (1990) tarafından, 175-195°C sıcaklıkları arasında farklı problar kullanılarak, poli etilmetakrilat homopolimeri için Flory-Huggins etkileşim parametresi χ , ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ gibi termodinamik özellikleri incelenmiştir (Bkz. Çizelge 2.4.).

Çizelge 2.4. 175-195°C'de (hidrokarbon-pema) sistemi için flory-huggins parametreleri χ , ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri

Prob	°C /	χ			ΔG_1^∞			$(a_1/w_1)^\infty$		
		175	185	195	175	185	195	175	185	195
n-Heptan		1.43	1.55	1.67	22.29	25.71	29.66	2.77	2.96	3.16
n-Oktan		1.39	1.45	1.49	20.22	22.03	23.38	2.68	2.82	2.93
n-Nonan		1.37	1.34	1.37	19.05	18.85	19.63	2.63	2.67	2.77
n-Dekan		1.47	1.37	1.33	19.94	18.76	18.26	2.67	2.67	2.70
n-Undekan		1.41	1.35	1.34	18.71	17.97	18.02	2.61	2.63	2.69
n-Dodekan		1.43	1.35	1.31	18.75	17.56	16.93	2.61	2.61	2.63

Bulunan sonuçlar (hidrokarbon-PEMA) için (polimer-nonsolvent) sistemlerinden beklenen değerlerdir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- IR Spektrofotometresi (MATTSON 100 FT-IR), Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Elementel Analiz Cihazı, TÜBİTAK, Ankara.
- NMR Spektrofotometresi (^1H -NMR, 200 MHz), Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- TG (SHIMADZU), Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- DSC 50 (SHIMADZU), Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Gaz Kromatografisi (PACKARD Marka 439 Model), FID dedektörü ve UNICAM İntegratör, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- GPC (Waters 510 HPLC Pump-RI, Waters 410 Model Dedektör, Waters 746 İntegratör), TÜBİTAK, Gebze.
- Döner buharlaştırıcı (BIBBY Rotay Evaporatör RE-100), Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Elektronik Terazı (METTLER 431 AR Model).
- Cıvalı U manometresi.
- Uhbellohde Viskozimetresi.
- Vakumlu destilasyon düzeneği.
- Sabit sıcaklık termostadı.
- Cam malzeme olarak; Geri soğutucu, Ayırma Hunisi, Mezür, Huni, Erlen, Beher, Büret, Rodajlı balon, Pipet.
- Verilerin hesaplanmasında Macintosh Quarda 660 AV bilgisayar kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması

Stiren Monomeri : Petkim'den temin edilen stiren, % 15'lik NaOH çözeltisiyle muamale edildi. Nötürleşinceye kadar su ile yıkanan stiren, eter fazına alınarak 24 saat süreyle MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Eter fazı uzaklaştırıldıktan sonra vakumda destillendi.

Akrilonitril Monomeri : Akrilik sanayi tesislerinden alınan akrilonitril, % 15'lik NaOH çözeltisiyle muamale edildi. Nötürleşinceye kadar su ile yıkandı ve vakumda destillendi.

Başlatıcı olarak kullanılan Azobis izobütironitril (AIBN), kloroformda çözülüp metanolde çöktürüldü.

Problar : Kullanılan problemlerin hepsi Merck firmasına ait olup, üzerlerinde herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı.

Çözücüler : Çözücü olarak kullanılan Dimetil Sülfoksit, Dimetil Formamid, Aseton, Metanol, Hekzan, Karbon Tetraklorür, Merck firmasına ait olup saflaştırma işlemine tabi tutulmadılar.

Chromosorb W : Kolonda destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W (45-60 mesh), Sigma Chemical Co. firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı.

3.3. Kopolimerlerin Sentezi

Farklı monomer oranlarına sahip olan bir seri (Stiren-ko-Akrilonitril) polimeri eldesi için, Pyrex camdan yapılmış reaksiyon tüpleri hazırlandı.

I. reaksiyon tüpüne 1.7073 gr stiren, 2.7544 gr akrilonitril monomerleri konulduktan sonra, 16 ml dimetil sülfoksit içerisine 0.01264 gr (% 0.028) AIBN eklenerek çözüldü ve reaksiyon tüpü içerisine ilave edildi.

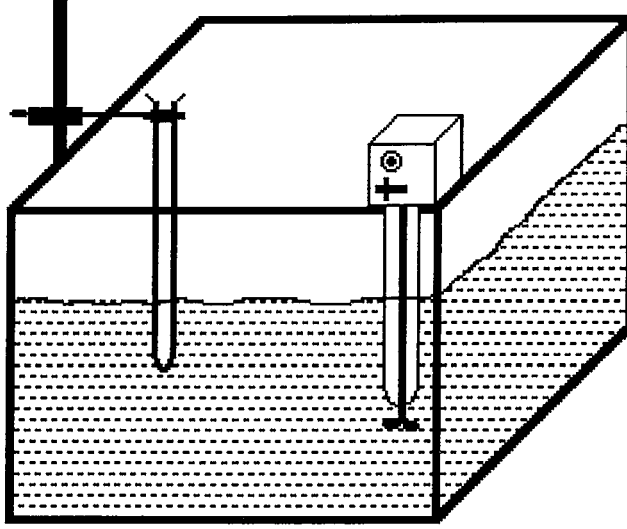
II. reaksiyon tüpüne 3.4146 gr stiren, 2.0658 gr akrilonitril monomerleri konulduktan sonra, 19 ml dimetil sülfoksit içerisine 0.01468 gr (% 0.027) AIBN eklenerek çözüldü ve reaksiyon tüpü içerisine ilave edildi.

III. reaksiyon tüpüne 5.122 gr stiren, 1.377 gr akrilonitril monomerleri konulduktan sonra, 22 ml dimetil sülfoksit içerisine 0.01672 gr (% 0.026) AIBN eklenerek çözüldü ve reaksiyon tüpü içerisine ilave edildi.

IV. reaksiyon tüpüne 6.8293 gr stiren, 0.6885 gr akrilonitril monomerleri konulduktan sonra, 25 ml dimetil sülfoksit içerisine 0.01876 gr (% 0.025) AIBN eklenerek çözüldü ve reaksiyon tüpü içerisine ilave edildi.

Reaksiyon tüpleri argon atmosferine alınarak ağızları kapatıldı. Tüpler önceden 60°C'de sabit sıcaklığa getirilen yağ banyosuna konarak polimerizasyon reaksiyonları başlatıldı ve reaksiyon süresince kontrol edilerek ortamın viskozitesi gözlendi. I No'lu tüp 7 saat, II No'lu tüp 13 saat, III No'lu tüp 14 saat 40 dakika ve IV No'lu tüp 17 saat süreyle polimerizasyona tabi tutuldu.

Reaksiyon sonunda tüpler açılarak, polimerler dimetil sülfoksitte çözüldü ve metanolde karıştırılmak suretiyle tüpten damla damla akıtılarak çöktürüldü. Polimerler 2 gün süreyle açık havada kurutulduktan sonra asetonda çözülerek, petrol eterinde yeniden çöktürüldü. Öncelikle açık havada daha sonra 70°C'de vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 3.1. Polimerin elde edildiği düzenek

3.4. Kolon Dolgu Maddelerinin Hazırlanması ve Kolonlara Doldurulması

Farklı monomer oranlarına sahip 4 ayrı polimerden 0.317'şer gr alınarak 100'er ml asetonda çözüldü. Herbir polimer için 3 gram Chromosorb W destek katısı alınarak çözülmüş polimerle birlikte evaporatör balonuna konuldu. Evaporatörde ısıtıcı kullanmadan 30 dakika süreyle, polimerlerle destek maddesinin iyice karışması sağlandı. Evaporatör balonları 50°C'deki su banyosuna alındı ve böylece ortamdaki çözücü uzaklaşmaya kadar karıştırılmak suretiyle kontrol edildi.

Destek katısına kaplanan polimerler, vakum pompasına alındı ve numunede kalması muhtemel çözücü ortamdan uzaklaştırıldı. Polimerle kaplanmış destek maddesi, vakumlu etüvde 70°C'de iyice kurutulduktan sonra sabit tartıma getirildi.

İç çapı 32 mm, boyu 105 cm olan bakır kolonlar, sırasıyla su, benzen ve asetonla yıkandıktan sonra kurutuldu. Bir ucu cam pamuğu ile kapatılan bakır kolonlara polimerle kaplanmış destek katıları doldurulduktan sonra diğer ucu da cam pamuğu ile kapatılıp, gaz kromatografisine monte edilecek hale getirildi. Dolumdan sonra arta kalan numuneler tartıldıktan sonra asetonla çözülüp kaplama yüzdeleri hesaplandı. (Bkz. Çizelge 3.4).

Bundan böyle kopolimerlerden aşağıdaki gibi bahsedilecektir.

- (% 62 AN - % 38 St) için ; 1 No'lu kolon veya 1 No'lu kopolimer
- (% 53 AN - % 47 St) için ; 2 No'lu kolon veya 2 No'lu kopolimer
- (% 45 AN - % 55 St) için ; 3 No'lu kolon veya 3 No'lu kopolimer
- (% 33 AN - % 67 St) için ; 4 No'lu kolon veya 4 No'lu kopolimer

Çizelge 3.4. Kolonlardaki polimer ve destek katısı miktarları

Kolon	Polimer Miktarı (gr)	Kolon Dolgu Maddesi Miktarı (gr)	% Kaplama
1 No'lu	0.24253	2.4253	10.00
2 No'lu	0.23695	2.4786	9.56
3 No'lu	0.23148	2.4163	9.58
4 No'lu	0.24930	2.5284	9.86

3.5. Kolonların Saflaştırılması

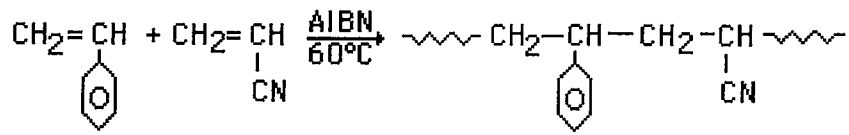
Kolonlar gaz kromatografisine takıldıktan sonra 130°C sıcaklıkta 24 saat süreyle içerilerinden taşıyıcı gaz (N₂) geçirilerek kararlı hale getirildi. Dedektör ve enjeksiyon kısmı çalışma şartlarına uygun sıcaklıklara ayarlandı. Taşıyıcı gaz, hava ve hidrojen akış hızları belli bir değere ayarlandı. Tüm üniteler hazır hale getirilerek, probalar 1 μ 'lık enjektöre 0.1 μ çekilerek enjekte edildiler. Taşıyıcı gazın giriş basınçları her enjeksiyon sıcaklıkları için U manometresinden okunarak kaydedildi. Enjeksiyonlar 100-130°C arası 5°C'de bir olmak üzere 60°C'den 200°C'ye kadar her 10°C'de bir yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

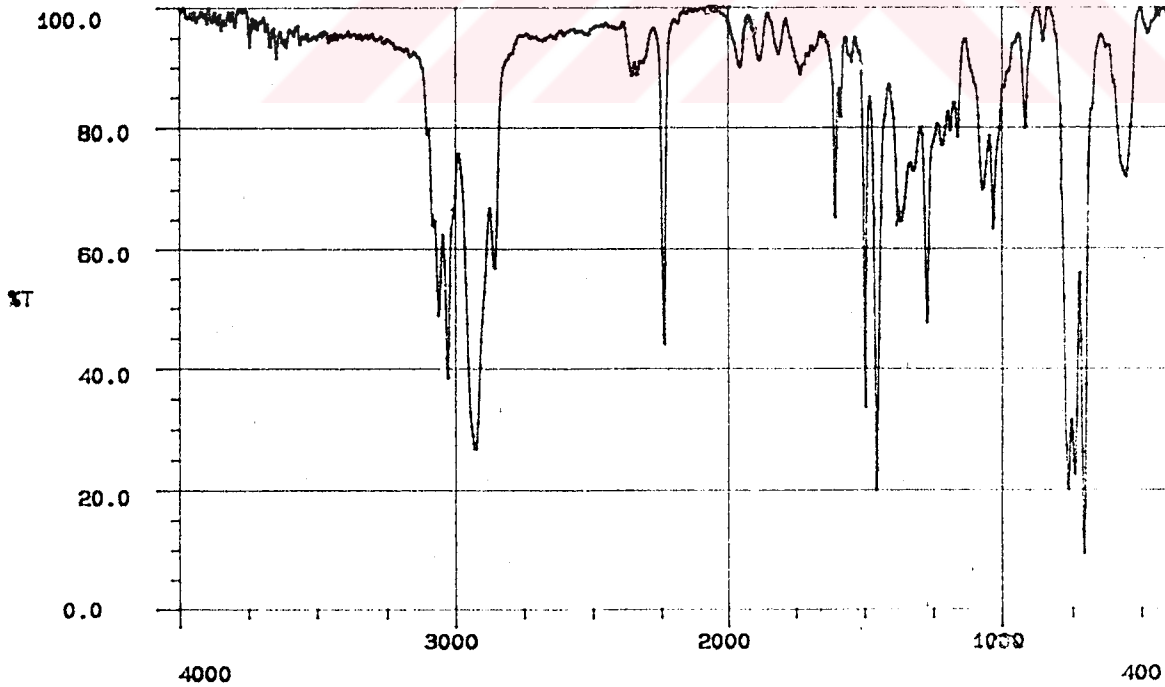
4.1. IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR Spektrumları ve Element Analizi

Sonuçları

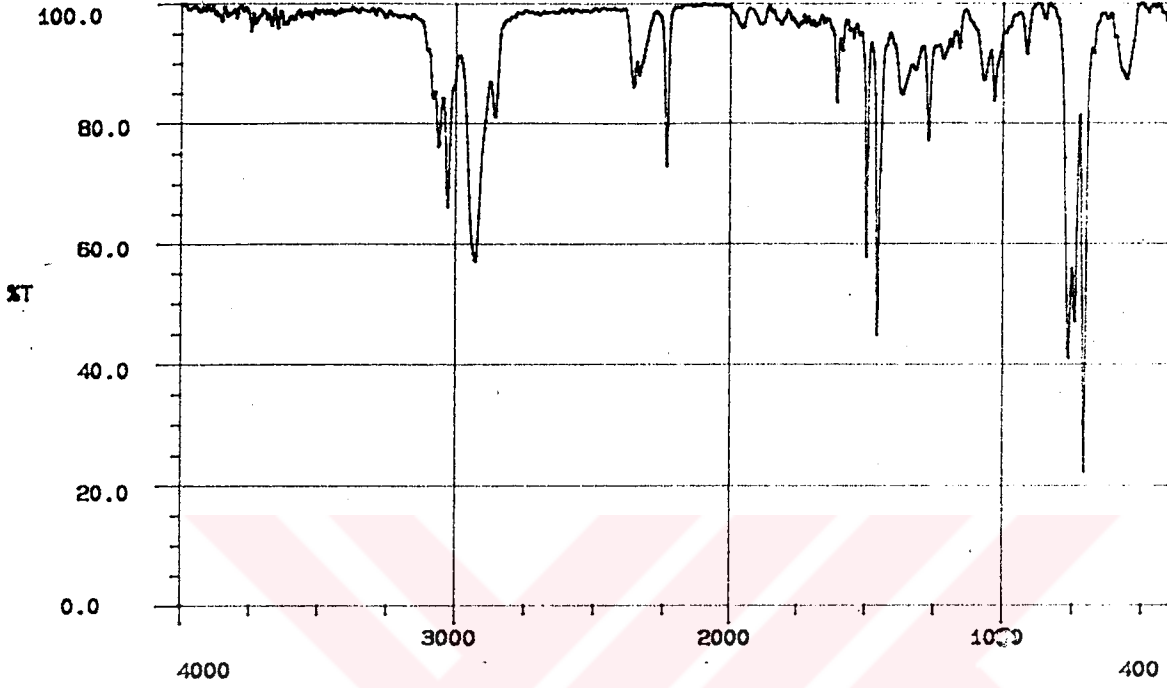
Sentezlenen kopolimerleri karakterize etmek ve yüzde bileşimlerini hesaplamak amacıyla IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR Spektrumlarının alınmasının yanısıra element analizleri yapıldı.



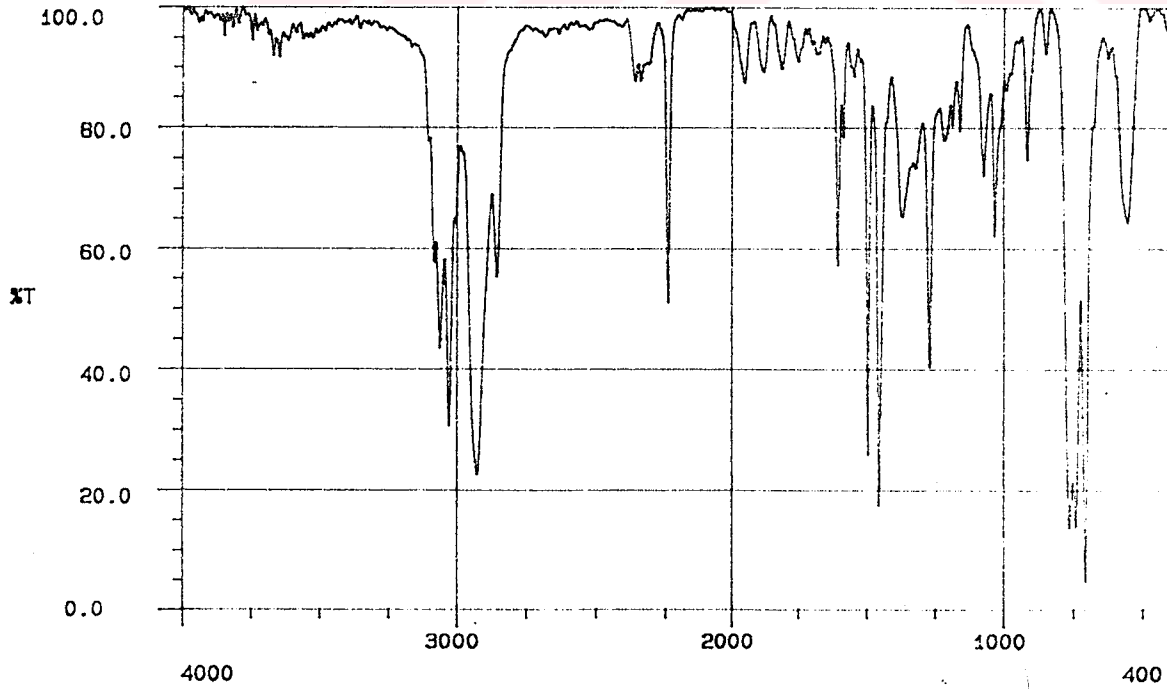
Farklı monomer oranlarına sahip kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 4.1.-4.4.'de görülmektedir.



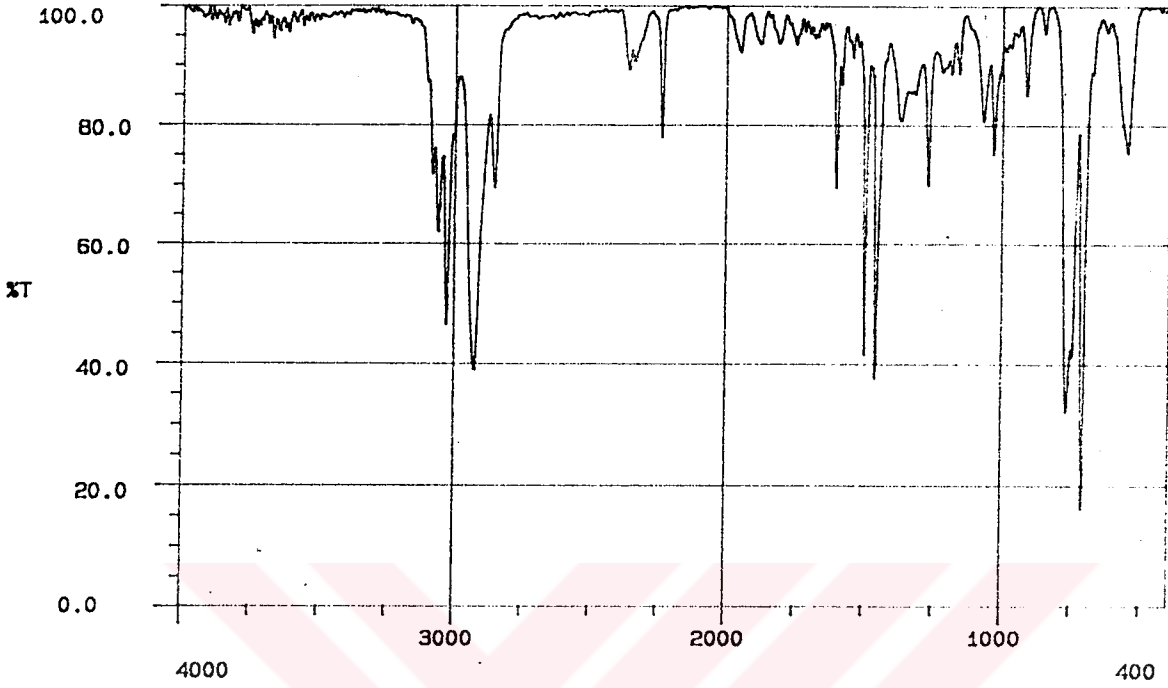
Şekil 4.1. 1 No'lu kopolimerin IR spektrumu



Şekil 4.2. 2 No'lu kopolimerin IR spektrumu



Şekil 4.3. 3 No'lu kopolimerin IR spektrumu



Şekil 4.4. 4 No'lu kopolimerin IR spektrumu

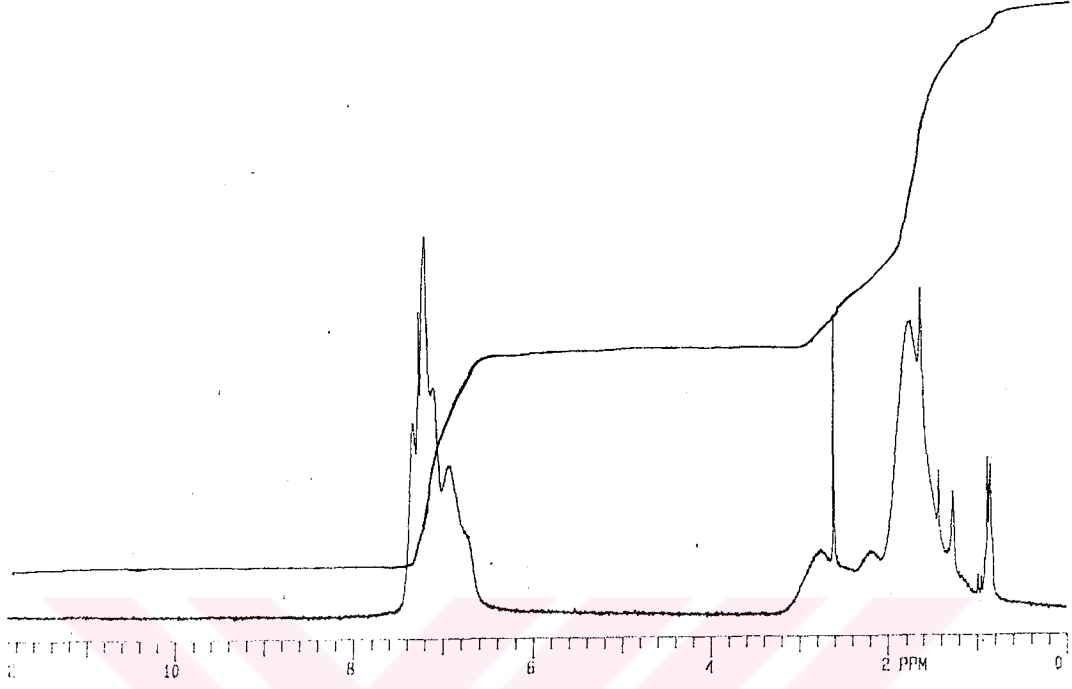
IR Spektrumu;

3000-3100	cm ⁻¹ 'de	Aromatik C-H gerilmesi
2960-2870	cm ⁻¹ 'de	Alifatik C -H gerilmesi
2250-2200	cm ⁻¹ 'de	C≡N gerilmesi
2000-1600	cm ⁻¹ 'de	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları
1600-1500-1450	cm ⁻¹ 'de	Aromatik C = C gerilmesi
761-689	cm ⁻¹ 'de	Aromatik -H düzlem dışı eğilmesini (Monosubstitue benzen halkası için)

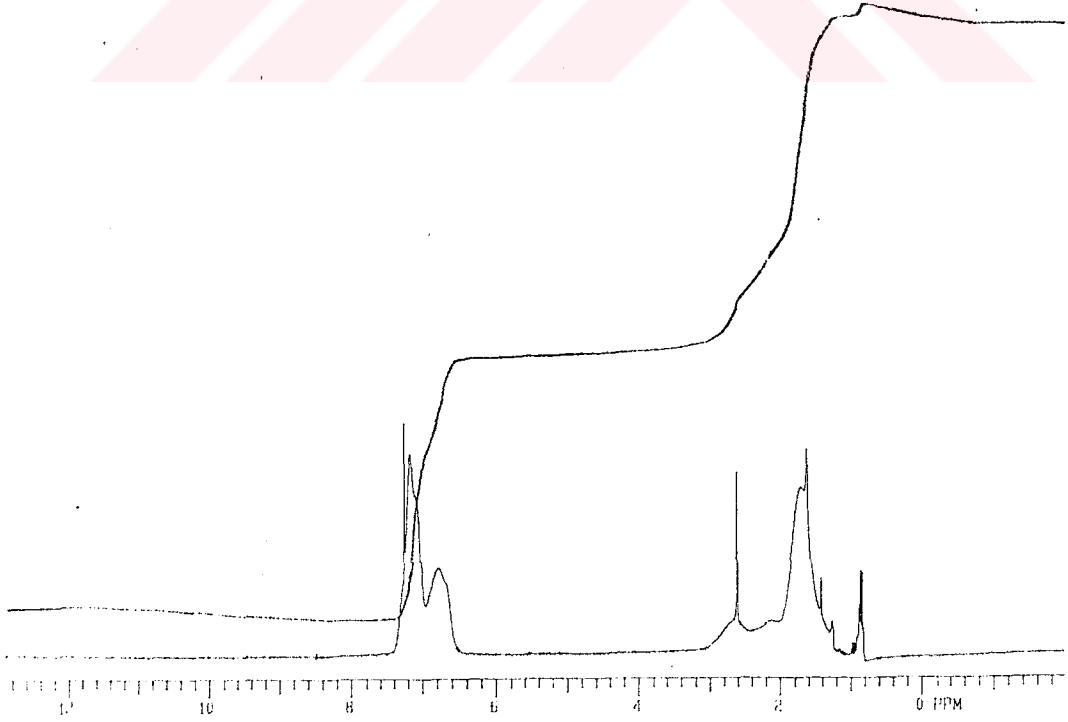
gösterir.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

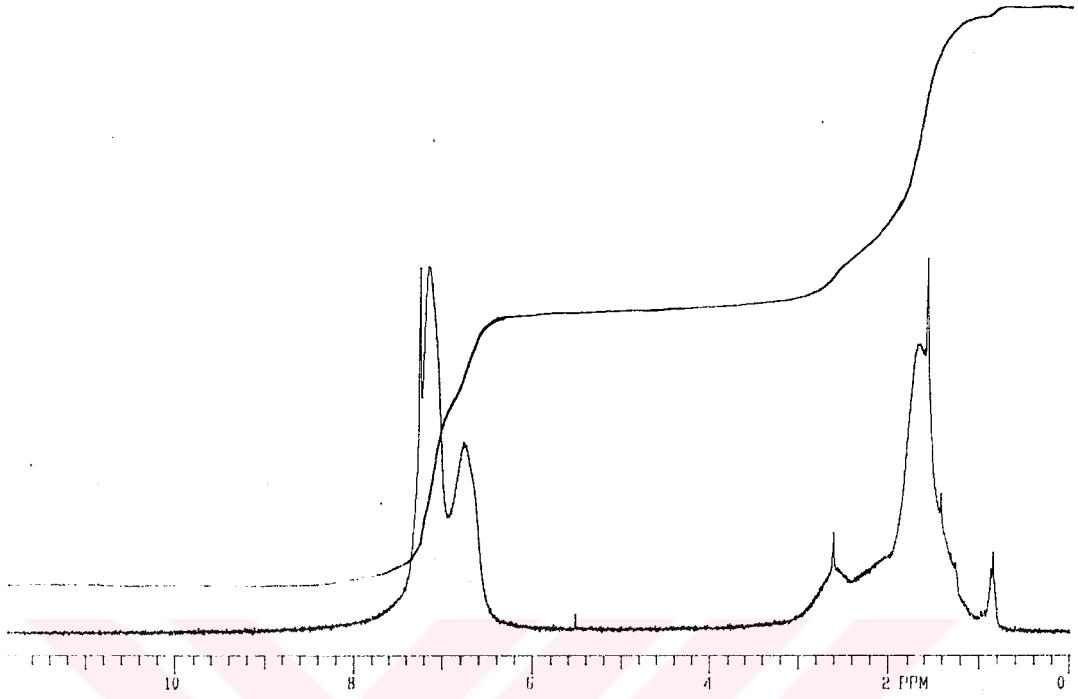
Farklı monomer oranlarına sahip kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.1.5.-3.1.8 ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 3.1.9.'da görülmektedir.



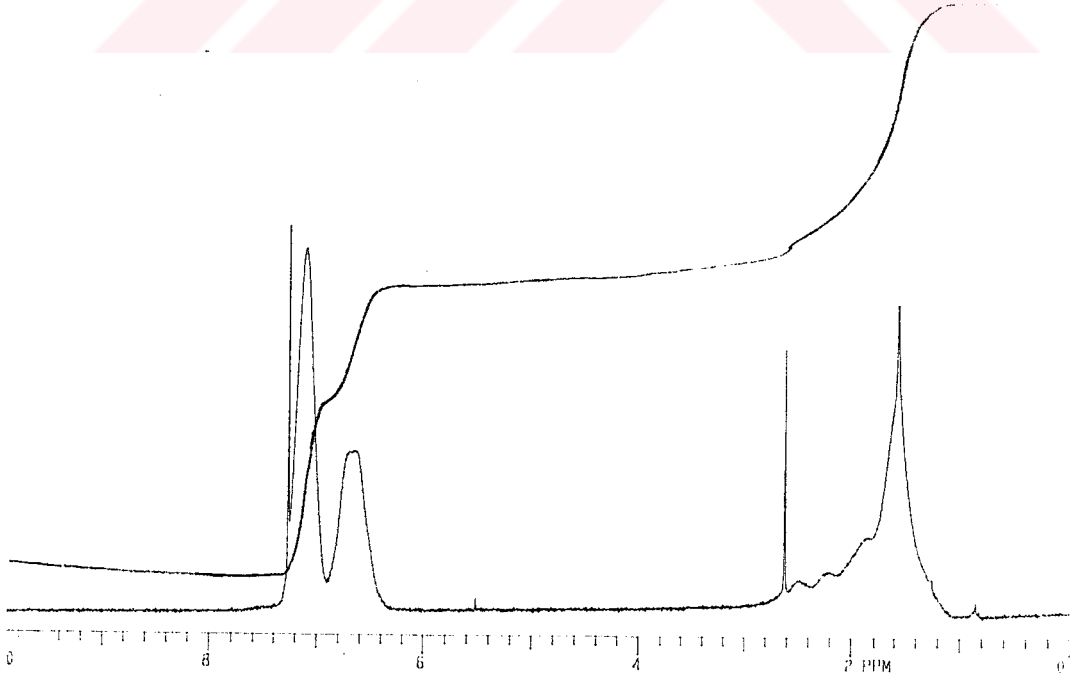
Şekil 4.5. 1 No'lu kopolimerin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)



Şekil 4.6. 2 No'lu kopolimerin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)



Şekil 4.7. 3 No'lu kopolimerin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)



Şekil 4.8. 4 No'lu kopolimerin ^1H -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)

^1H -NMR Spektrumunda;

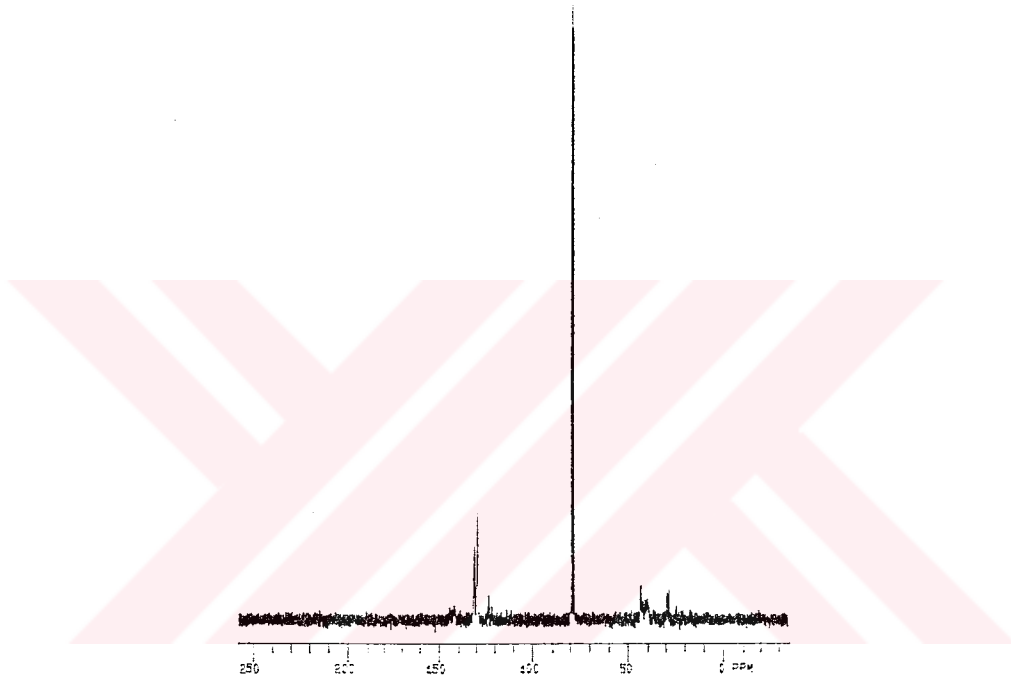
Kimyasal Kayma Değeri (δ , ppm)

6.4-7.5

Aromatik Protonlar

1.2-2.8

$-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-$ Alifatik Protonlar



Şekil 4.9. 3 No'lu kopolimerin ^{13}C -NMR spektrumu (Çözücü : CDCl_3)

^{13}C -NMR pektrumda;

Kimyasal Kayma Değeri (δ , ppm)

129-139

Aromatik karbonlar

24-45

Alifatik Karbonlar

123-125

Nitril Karbonu

142

Stirendeki Quaterner Karbon

4.2. Kopolimerlerin Yüzde Bileşimleri

Elementel analiz ve $^1\text{H-NMR}$ 'dan hesaplanan kopolimerlerin yüzde bileşimleri Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.1. Elementel analiz ve $^1\text{H-NMR}$ 'dan hesaplanan yüzde bileşimler

Kopolimer	Elementel Analiz Sonuçları (%)	Elementel Analizle Hesaplanan % Bileşim (% mol olarak)		$^1\text{H-NMR}$ 'dan Hesaplanan % Bileşim (% mol olarak)	
		St	AN	St	AN
1 No'lu	C : 81.13 H : 6.967 N : 11.903	39	61	39	61
2 No'lu	C : 82.89 H : 7.358 N : 9.752	47	53	47	53
3 No'lu	C : 85.43 H : 7.358 N : 7.802	55	45	57	43
4 No'lu	C : 86.92 H : 7.672 N : 5.408	67	33	68	32

4.3. Kopolimerlerin Ortalama Molekül Ağırlıkları

GPC ile yapılan analiz sonucunda elde edilen ortalama Molekül ağırlıkları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

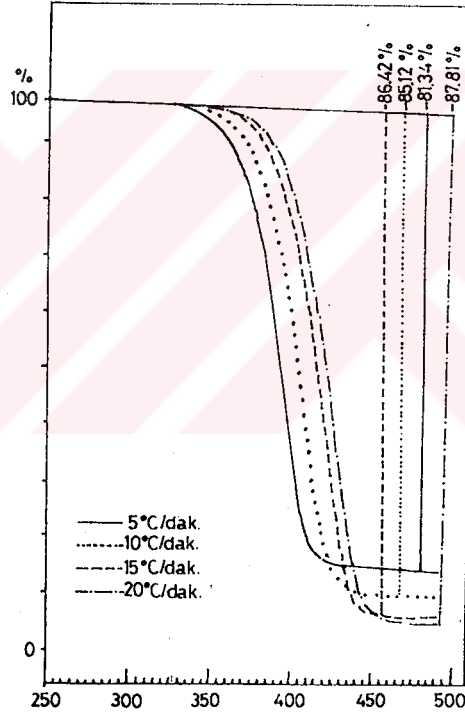
Çizelge 4.2. Kopolimerlere ait ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri

Kopolimer	Ortalama Molekül Ağırlığı		Heterojenlik Indisi
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	
1 No'lu	599929	292196	2.053
2 No'lu	541082	285121	1.898
3 No'lu	281199	147667	1.904
4 No'lu	271107	153222	1.769

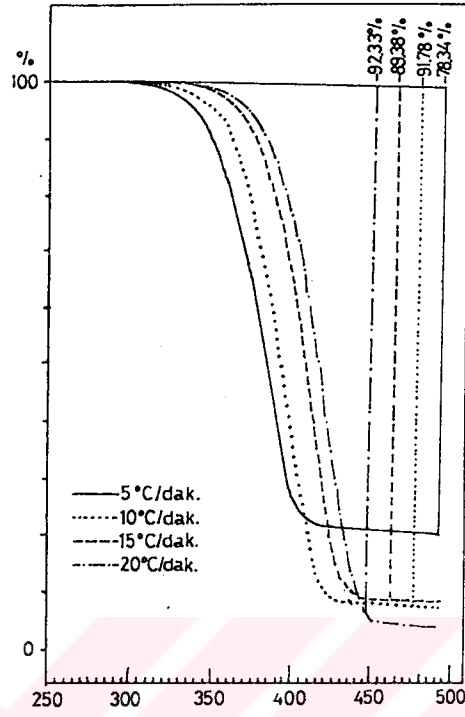
Polistirenin standart olarak kullanıldığı analiz, 40°C 'de THF'in çözücü olduğu şartlarda yapılmıştır (Çözücü akış hızı : 1.0 ml/dak.)

4.4. Kopolimerlerin Ağırlık Azalmasıyla İlgili Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

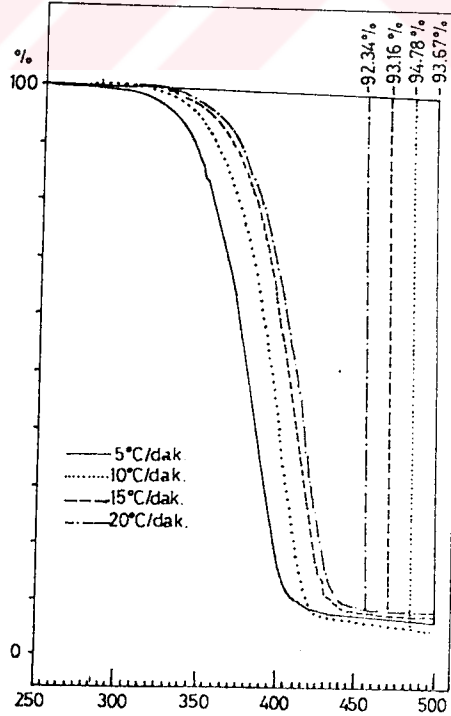
Kopolimerlerin farklı ısıtma hızlarındaki (5, 10, 15 ve 20°C/dak) termogramları alındı. Şekil 4.10'da görülen TG eğrilerine ait şekiller üzerinde farklı ağırlık azalmalarında teğetler çizilerek bu teğetlerin eğimleri olan dw/dt değerleri ve teğetlerin çizildiği noktalara karşı gelen sıcaklıklarda bulunan $1/T$ değerleri Çizelge 4.3.'de görülmektedir. In dw/dt değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe alındı (Bkz. Şekil 4.10-4.13.). Grafiklerin eğimlerinden polimerlerin ağırlık azalmasıyla ilgili aktivasyon enerjileri Rabek (1980)'in belirttiği şekilde hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.4.'de görülmektedir.



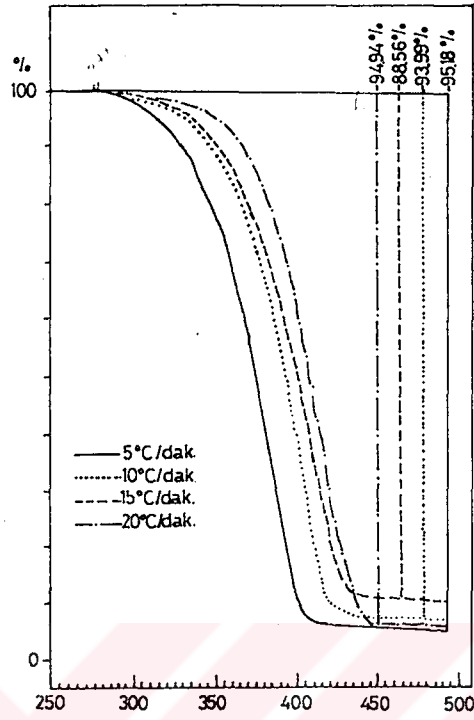
Şekil 4.10. 1 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı



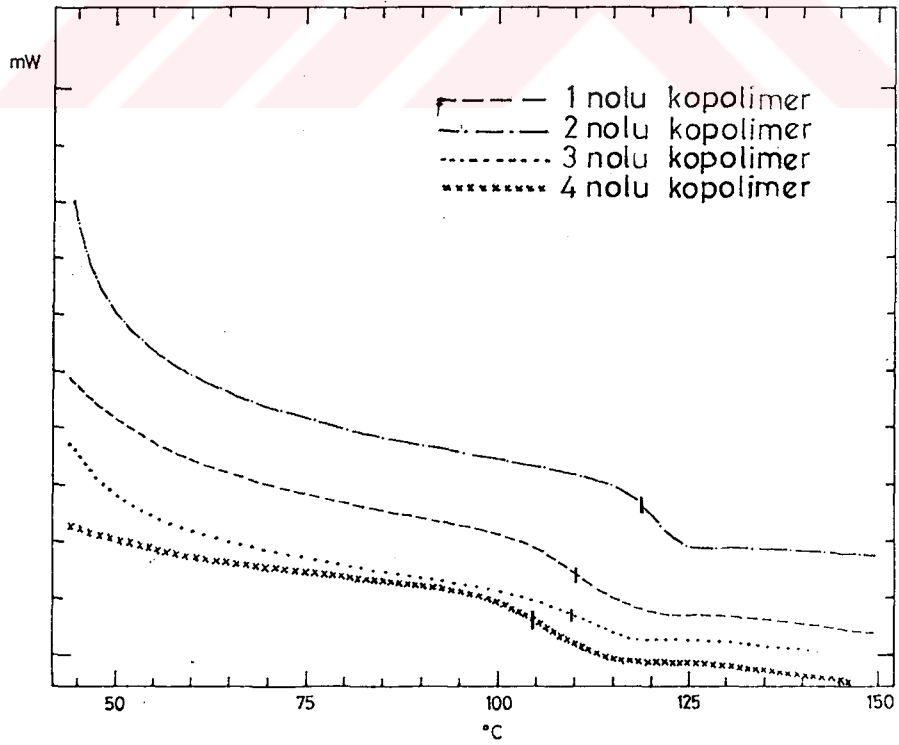
Şekil 4.11. 2 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı



Şekil 4.12. 3 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı



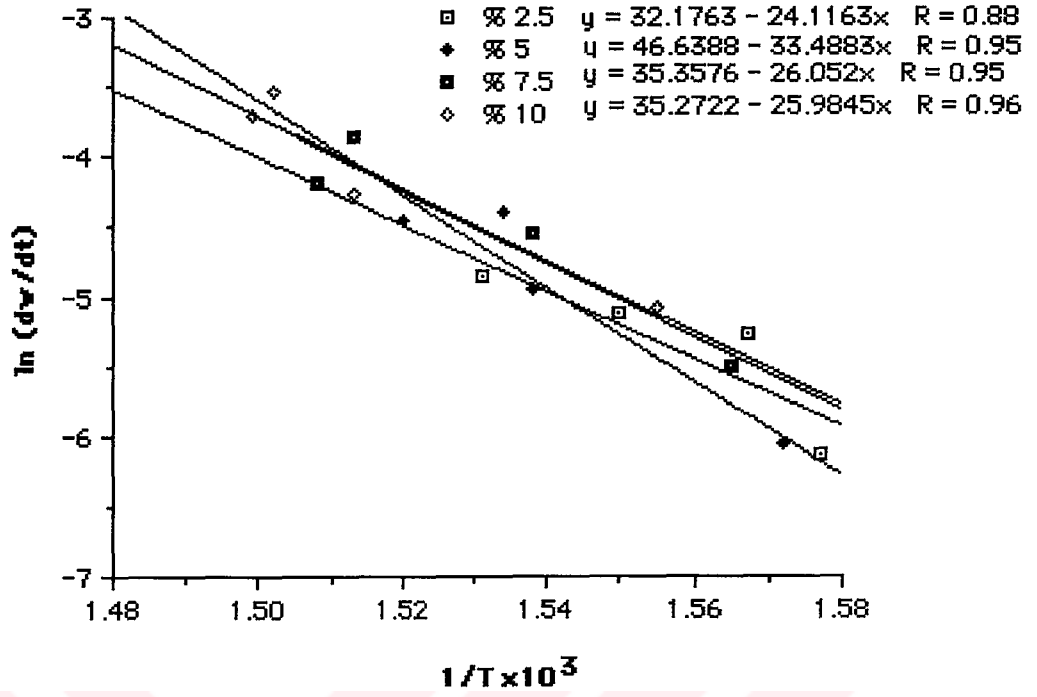
Şekil 4.13. 4 No'lu kopolimerin farklı ısıtma hızlarına ait termogramı



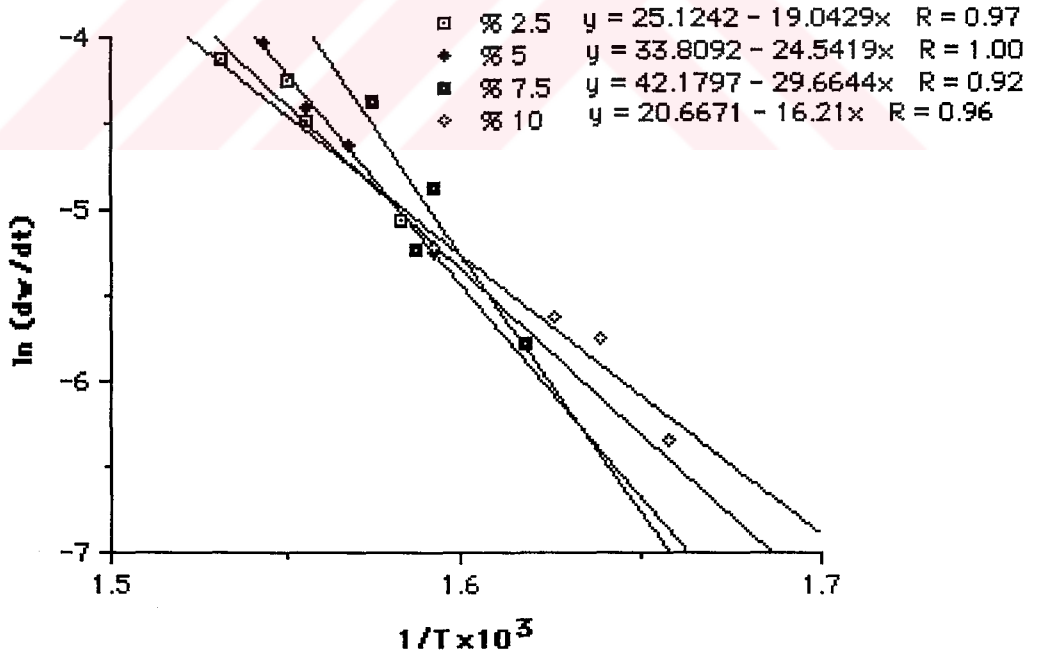
Şekil 4.14. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerlere ait DSC eğrileri

Çizelge 4.3. Kopolimerlerin termogramlarından elde edilen $\ln dw/dt$, $1/T \times 10^3$ (K) değerleri

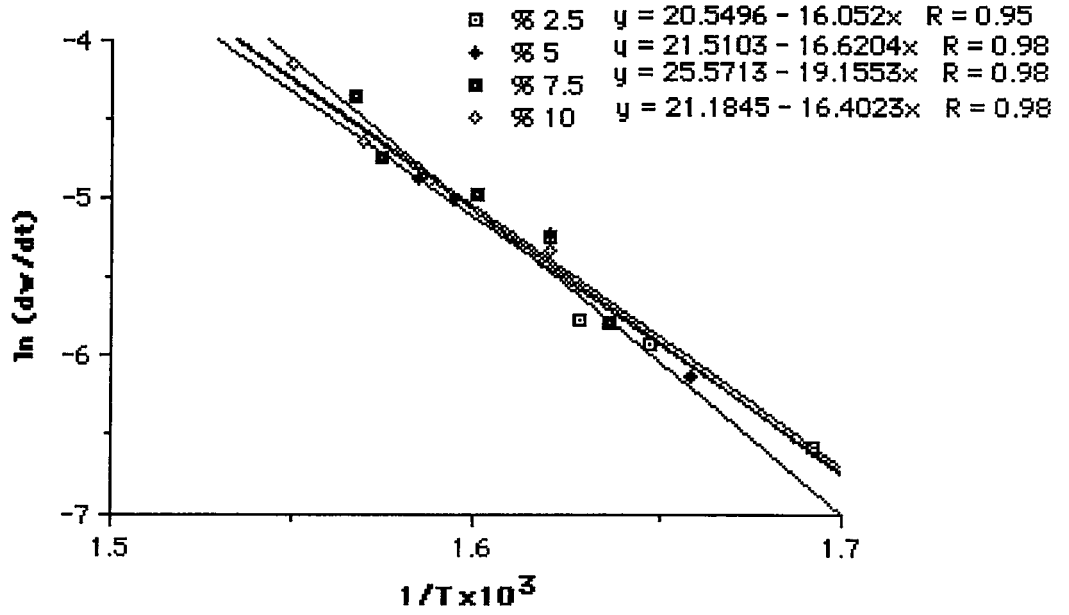
Kopolimer	%Kt-k (mg)	Isıtma hızı (°C/dak)							
		5		10		15		20	
		$\ln dw/dt$	$1/T$	$\ln dw/dt$	$1/T$	$\ln dw/dt$	$1/T$	$\ln dw/dt$	$1/T$
1 No'lu	2.5	-6.148	1.577	-6.068	1.572	-5.513	1.564	-5.089	1.555
	5.0	-5.281	1.567	-4.944	1.538	-4.556	1.538	-4.268	1.512
	7.5	-5.126	1.550	-4.398	1.533	-4.189	1.508	-3.717	1.499
	10.0	-4.864	1.531	-4.457	1.519	-3.854	1.512	-3.537	1.501
2 No'lu	2.5	-5.057	1.582	-4.585	1.555	-4.247	1.550	-4.123	1.531
	5.0	-5.257	1.592	-4.631	1.567	-4.406	1.555	-4.028	1.543
	7.5	-5.786	1.618	-5.232	1.587	-4.881	1.592	-4.374	1.574
	10.0	-6.347	1.658	-5.752	1.639	-5.629	1.626	-5.212	1.592
3 No'lu	2.5	-5.782	1.628	-5.934	1.647	-6.571	1.692	-5.249	1.620
	5.0	-5.010	1.594	-5.233	1.620	-6.131	1.658	-4.886	1.584
	7.5	-4.743	1.574	-4.977	1.600	-5.798	1.636	-4.350	1.567
	10.0	-4.644	1.569	-4.895	1.587	-5.336	1.620	-4.148	1.550
4 No'lu	2.5	-5.529	1.663	-6.133	1.694	-6.611	1.742	-5.770	1.647
	5.0	-5.140	1.644	-5.682	1.652	-6.169	1.700	-5.008	1.605
	7.5	-4.936	1.623	-5.369	1.636	-5.986	1.683	-4.474	1.579
	10.0	-4.752	1.605	-5.119	1.618	-5.753	1.658	-4.206	1.562



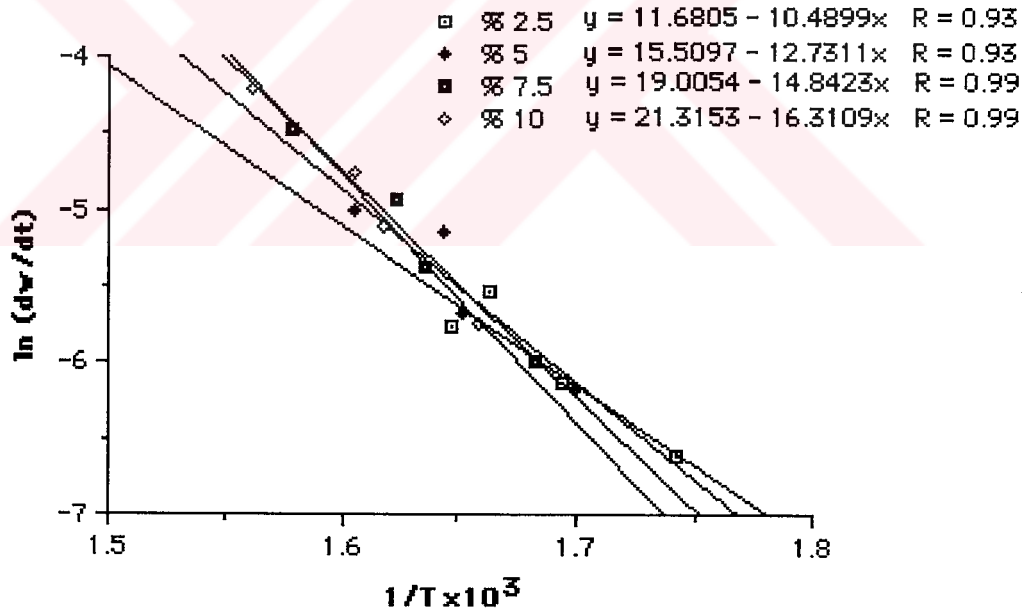
Şekil 4.15. 1 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.16. 2 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.17. 3 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.18. 4 No'lu kopolimer için $\ln dw/dt$; $1/T$ grafiği

Çizelge 4.4. Kopolimerlerin ağırlık azalmasıyla ilgili aktivasyon enerjileri (kj/mol)

Kopolimer / % Kütle Kaybı	Ea (kj/mol)			
	2.5	5	7.5	10
1. No'lu	200.33	278.15	216.36	215.78
2. No'lu	158.14	203.82	246.34	134.63
3. No'lu	133.30	138.04	159.14	136.21
4. No'lu	87.13	105.73	123.25	135.46

4.5. Kopolimerlerin Limit Viskozite Sayılarının Bulunması

Aşağıdaki işlemler sırasıyla takip edilerek kopolimerlerin limit viskozite sayıları ve Huggins Sabitleri (K_H) bulundu.

a. Sıcaklığı 30°C'ye ayarlanan su banyosu içerisine Ubbelohde viskozimetresi yerleştirildi.

b. Kopolimer için çözücü olarak kullanılan saf Dimetil Formamid'in viskozimetrede akış süreleri ölçüldü.

c. En derişiği 0.2/100 ml olacak şekilde 4 ayrı kopolimerin çözeltileri hazırlandı.

d. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin akış süreleri, viskozimetreden akıtılarak kronometreyle ölçüldü.

e. Viskozimetrede bulunan polimer çözeltisi üzerine çözücü ilave edilerek dört ayrı konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerin akış süreleri ölçüldü.

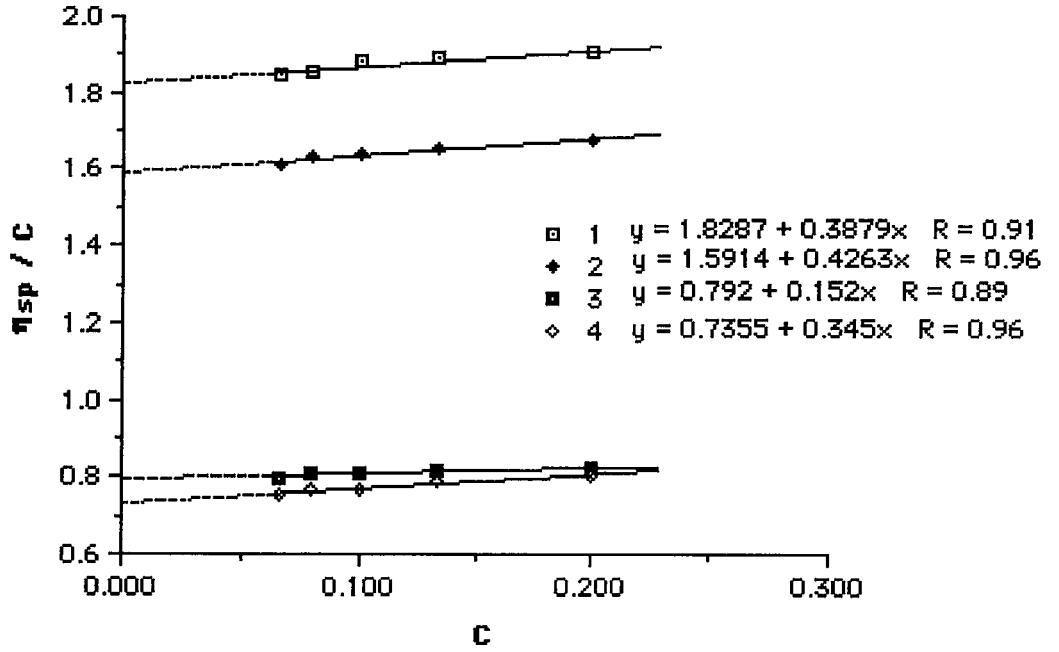
f. Akış sürelerinden spesifik viskozite (η_{sp}) ve (η_{sp}/C) değerleri hesaplandı.

g. (C ; η_{sp} / C) değerleri grafiğe alınıp sıfır konsantrasyonuna ekstrapole edilerek doğruların ordinatı kestiği noktadan limit viskozite sayıları bulundu. Doğruların eğiminden ise Huggins sabitleri (K_H) hesaplandı.

Elde edilen değerler Çizelge 4.5.'de verildi. Bu değerlerden çizilen grafikler Şekil 4.19.'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Kopolimerlerin 30°C'deki DMF'de η_{sp} ve η_{sp} / C 'nin derişimle değışimi ve Huggins Sabiti (K_H) değeri

Polimer	Çözücü Hacmi V (ml)	Çözeltinin derişimi C (g/dl)	η_{sp}	η_{sp} / C	$[\eta]$ (dl/g)	K_H
1 No'lu	10	0.200	0.380	1.900	1.829	0.115
	15	0.133	0.251	1.887		
	20	0.100	0.188	1.880		
	25	0.080	0.148	1.857		
	30	0.066	0.122	1.844		
2 No'lu	10	0.200	0.334	1.672	1.591	0.168
	15	0.133	0.220	1.654		
	20	0.100	0.164	1.640		
	25	0.080	0.130	1.628		
	30	0.066	0.106	1.610		
3 No'lu	10	0.200	0.1640	0.820	0.792	0.242
	15	0.133	0.1085	0.815		
	20	0.100	0.0811	0.810		
	25	0.080	0.0645	0.807		
	30	0.066	0.0526	0.796		
4 No'lu	10	0.200	0.1600	0.800	0.705	0.638
	15	0.133	0.1050	0.790		
	20	0.100	0.0754	0.770		
	25	0.080	0.0610	0.764		
	30	0.066	0.0497	0.753		



Şekil 4.19. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerlerin 30°C'de dimetil formamid'de η_{sp}/C 'nin C ile değişimi

4.6. Titrasyon Yöntemiyle Polimerlerin Çözünürlük Parametrelerinin Belirlenmesi

Kopolimerlerin çözünürlük parametresi tayin edilirken kopolimerleri çözen çözücü ve çözünürlük parametreleri biri küçük, diğeri büyük iki farklı çöktürücüler kullanıldı. Çözücü olarak aseton, çöktürücü olarak hekzan ve metanol kullanıldı.

Polimerlerin çözünürlük parametresinin alt ve üst sınırları bulunurken aşağıdaki bağıntıdan yararlanıldı (Allen and Wilson, 1960; Baret and Pragnitz, 1975).

$$\delta_{\text{Karışım}} = \frac{\delta_1 X_1 V_1 + \delta_2 X_2 V_2}{V_1 X_1 + V_2 X_2} \quad (46)$$

Burada;

- $\delta_{\text{Karışım}}$: Karışımın çözünürlük parametresi
- δ_1 : Çözücünün çözünürlük parametresi
- δ_2 : Çöktürücünün çözünürlük parametresi
- V_1, V_2 : Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri
- X_1, X_2 : Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

Çözünürlük parametresinin üst sınırını bulmak için çöktürücü olarak metil alkol $[(CH_3OH, \delta = 14.5 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}), (d : 0.798 \text{ gr/cm}^3)]$; alt sınırını bulmak için n-hekzan $[(n-C_6H_{14}, \delta = 7.3 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}) (d : 0.6603 \text{ gr/cm}^3)]$ kullanıldı.

Kopolimerin çözünürlük parametresi;

$$\delta_{\text{polimer}} = \frac{\delta_{\text{Karışım. Üst sınır}} + \delta_{\text{Karışım. Alt sınır}}}{2} \quad (47)$$

denklemleri yardımıyla hesaplandı (McCaffery, 1970).

Bu amaçla 4 ayrı kopolimerden belli bir miktar alınıp asetonda çözüldü. Alt sınırı tayin etmek için bir büret yardımıyla çözelti içerisine bulanıklık meydana gelinceye kadar damla damla n-hekzan ilave edildi. Aynı şekilde üst sınırı bulmak için bir başka deney tüpünde hazırlanan polimer çözeltisine bulanıklık meydana gelinceye kadar metil alkol ilave edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge halinde de verildi (Bkz. Çizelge 4.6.).

Çizelge 4.6. Polimerlerin titrasyon yöntemiyle belirlenen çözünürlük parametreleri, karışımın alt ve üst sınır çözünürlük parametreleri ((kal/cm³)^{1/2})

Polimer	$\delta_{\text{Karışım Alt Sınır}}$	$\delta_{\text{Karışım Üst Sınır}}$	δ_{Polimer}
1 No'lu	9.22	11.26	10.24
2 No'lu	9.11	12.11	10.61
3 No'lu	8.92	11.18	10.05
4 No'lu	8.79	10.80	9.79

4.7. Gaz Kromatografisi Sonuçları

4 farklı monomer oranına sahip Poli (Stiren-ko-Akrilonitril polimerlerine, prob olarak alkoller (etil alkol, n-propil alkol, n-bütil alkol) ve hidrokarbonlar (n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan) enjekte edilerek invers gaz kromatografisi tekniği uygulandı. Farklı sıcaklıklardaki enjeksiyonlardan elde edilen değerler Çizelge 4.7-4.14.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 1 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg)..

T(°C)	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	F	P _i	P _o
333	1.43	1.65	1.83	0.30	0.345	0.43	0.61	1.36	24.762	1190.73	688.73
343	0.65	0.70	0.85	0.28	0.315	0.35	0.375	0.505	24.040	1208.73	688.73
353	0.505	0.52	0.663	0.27	0.29	0.31	0.325	0.41	23.359	1212.73	688.73
363	0.395	0.42	0.475	0.25	0.275	0.28	0.295	0.34	22.715	1218.73	688.73
373	0.345	0.345	0.41	0.24	0.26	0.27	0.275	0.31	22.106	1227.73	688.73
378	0.33	0.33	0.38	0.235	0.25	0.26	0.27	0.305	21.814	1231.73	688.73
383	0.32	0.32	0.35	0.23	0.245	0.25	0.26	0.29	21.529	1239.73	688.73
388	0.305	0.31	0.35	0.23	0.24	0.25	0.26	0.29	21.251	1246.73	688.73
393	0.305	0.31	0.36	0.22	0.24	0.245	0.255	0.27	20.981	1252.73	688.73
398	0.30	0.32	0.37	0.225	0.24	0.245	0.25	0.265	20.717	1256.73	688.73
403	0.30	0.325	0.375	0.23	0.24	0.24	0.25	0.265	20.460	1260.73	688.73
413	0.29	0.32	0.37	0.23	0.23	0.24	0.25	0.26	19.955	1269.73	688.73
423	0.275	0.31	0.365	0.223	0.235	0.24	0.25	0.26	19.493	1281.73	688.73
433	0.27	0.295	0.333	0.23	0.235	0.24	0.25	0.255	19.043	1295.73	688.73
443	0.26	0.28	0.32	0.22	0.23	0.235	0.245	0.25	18.613	1305.73	688.73
453	0.25	0.27	0.306	0.22	0.23	0.24	0.24	0.25	18.202	1318.73	688.73
463	0.25	0.27	0.30	0.215	0.23	0.23	0.235	0.25	17.809	1331.73	688.73
473	0.25	0.265	0.29	0.215	0.22	0.22	0.23	0.24	17.432	1342.73	688.73

Çizelge 4.8. 2 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg).

T(°C)	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	F	P _i	P _o
333	1.823	3.03	5.24	0.27	0.305	0.365	0.58	1.18	24.543	1194.65	682.65
343	0.965	1.465	2.49	0.25	0.28	0.29	0.385	0.60	23.828	1204.65	682.65
353	0.655	0.97	1.73	0.24	0.27	0.27	0.33	0.46	23.152	1212.65	682.65
363	0.480	0.645	1.10	0.23	0.25	0.265	0.295	0.375	22.515	1220.65	682.65
373	0.38	0.495	0.72	0.22	0.235	0.24	0.26	0.32	21.911	1225.65	682.65
378	0.33	0.455	0.62	0.21	0.23	0.24	0.26	0.315	21.621	1227.65	682.65
383	0.32	0.39	0.595	0.21	0.22	0.235	0.25	0.29	21.339	1231.65	682.65
388	0.31	0.37	0.50	0.21	0.22	0.23	0.245	0.275	21.064	1235.65	682.65
393	0.315	0.375	0.50	0.215	0.225	0.23	0.255	0.275	20.796	1239.65	682.65
398	0.295	0.34	0.465	0.21	0.22	0.23	0.24	0.27	20.535	1243.65	682.65
403	0.29	0.33	0.44	0.20	0.215	0.225	0.235	0.26	20.280	1245.65	682.65
413	0.27	0.315	0.42	0.20	0.21	0.225	0.235	0.255	19.789	1249.65	682.65
423	0.27	0.31	0.37	0.205	0.22	0.22	0.235	0.255	19.321	1254.65	682.65
433	0.26	0.29	0.365	0.205	0.215	0.22	0.24	0.25	18.875	1263.65	682.65
443	0.25	0.29	0.325	0.21	0.215	0.23	0.235	0.255	18.449	1273.65	682.65
453	0.25	0.28	0.31	0.21	0.215	0.23	0.235	0.25	18.041	1283.65	682.65
463	0.24	0.27	0.30	0.21	0.21	0.23	0.24	0.25	17.652	1291.65	682.65
473	0.24	0.265	0.29	0.29	0.21	0.23	0.235	0.25	17.279	1297.65	682.65

Çizelge 4.9. 3 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg).

T(°C)	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	F	P _i	P _o
333	0.85	0.95	1.245	0.24	0.26	0.30	0.385	0.69	24.478	1200.85	680.85
343	0.475	0.595	0.80	0.23	0.25	0.26	0.28	0.39	23.765	1208.85	680.85
353	0.345	0.39	0.52	0.22	0.23	0.245	0.24	0.30	23.091	1216.85	680.85
363	0.28	0.305	0.395	0.205	0.21	0.23	0.22	0.265	22.455	1222.85	680.85
373	0.25	0.255	0.32	0.20	0.20	0.21	0.215	0.24	21.853	1225.85	680.85
378	0.23	0.25	0.295	0.19	0.19	0.20	0.205	0.23	21.564	1231.85	680.85
383	0.23	0.24	0.275	0.17	0.18	0.195	0.205	0.22	21.283	1233.85	680.85
388	0.23	0.24	0.28	0.17	0.19	0.19	0.205	0.22	21.008	1235.85	680.85
393	0.22	0.24	0.28	0.155	0.19	0.19	0.20	0.21	20.741	1237.85	680.85
398	0.22	0.24	0.275	0.155	0.185	0.19	0.20	0.21	20.481	1239.85	680.85
403	0.21	0.23	0.27	0.155	0.185	0.19	0.195	0.205	20.291	1250.02	683.02
413	0.21	0.23	0.265	0.16	0.18	0.19	0.195	0.21	19.800	1254.02	683.02
423	0.21	0.225	0.255	0.16	0.18	0.19	0.195	0.21	19.332	1256.02	683.02
433	0.205	0.225	0.25	0.16	0.18	0.19	0.19	0.21	18.885	1261.02	683.02
443	0.20	0.215	0.24	0.155	0.175	0.19	0.19	0.205	18.459	1265.02	683.02
453	0.20	0.21	0.225	0.15	0.17	0.185	0.185	0.205	18.051	1272.02	683.02
463	0.195	0.21	0.225	0.15	0.17	0.185	0.185	0.205	17.661	1275.02	683.02
473	0.195	0.21	0.215	0.145	0.165	0.18	0.18	0.205	17.288	1281.02	683.02

Çizelge 4.10. 4 No'lu kolon için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak problemlerin alkonma süreleri (dak), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm-Hg).

T(°C)	Et.Al.	Pro.Al.	Büt.Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan	F	P _i	P _o
333	0.83	1.115	1.68	0.26	0.305	0.34	0.40	0.69	24.597	1221.15	684.15
343	0.565	0.70	1.20	0.25	0.27	0.30	0.33	0.495	23.880	1227.15	684.15
353	0.385	0.51	0.765	0.24	0.25	0.275	0.28	0.36	23.203	1233.15	684.15
363	0.32	0.37	0.54	0.22	0.24	0.26	0.25	0.31	22.564	1237.15	684.15
373	0.28	0.315	0.42	0.21	0.23	0.24	0.24	0.28	21.959	1243.15	684.15
378	0.27	0.295	0.37	0.205	0.215	0.23	0.24	0.27	21.669	1245.15	684.15
383	0.26	0.29	0.355	0.195	0.205	0.22	0.24	0.265	21.386	1247.15	684.15
388	0.27	0.29	0.36	0.21	0.22	0.225	0.24	0.265	21.110	1251.15	684.15
393	0.25	0.28	0.35	0.21	0.215	0.22	0.235	0.255	20.842	1253.15	684.15
398	0.25	0.27	0.34	0.21	0.215	0.22	0.23	0.25	20.580	1257.15	684.15
403	0.25	0.27	0.33	0.21	0.215	0.22	0.23	0.25	20.325	1259.15	684.15
413	0.25	0.265	0.31	0.195	0.215	0.22	0.23	0.25	19.832	1266.15	684.15
423	0.235	0.26	0.295	0.195	0.21	0.22	0.23	0.25	19.364	1272.15	684.15
433	0.23	0.25	0.28	0.195	0.21	0.22	0.23	0.25	18.916	1279.15	684.15
443	0.23	0.24	0.265	0.195	0.21	0.22	0.23	0.25	18.489	1287.15	684.15
453	0.225	0.235	0.25	0.195	0.21	0.22	0.23	0.24	18.081	1295.15	684.15
463	0.22	0.23	0.25	0.185	0.21	0.215	0.23	0.24	17.691	1303.15	684.15
473	0.215	0.23	0.245	0.175	0.21	0.215	0.225	0.235	17.317	1309.15	684.15

Çizelge 4.11. 1 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda propların alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm³/gr)) değerleri

T(°C)	Etil Alkol	Propil Alkol	Bütil Alkol	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	85.715	98.901	109.691	17.982	20.680	23.796	36.563	81.519
343	36.322	39.1164	47.498	15.647	17.602	17.881	20.955	28.219
353	26.568	27.357	34.722	14.205	15.257	15.257	17.098	21.570
363	19.374	20.600	23.298	12.262	13.489	13.243	14.469	16.676
373	16.122	16.122	19.159	11.216	12.150	12.150	12.851	15.888
378	14.982	14.982	17.252	10.669	11.350	11.804	12.258	13.847
383	14.084	14.084	15.404	10.123	10.783	11.003	11.443	12.764
388	13.027	13.240	14.949	9.823	10.251	10.678	11.105	11.746
393	12.560	13.178	14.825	9.060	9.884	10.089	10.501	11.119
398	12.148	12.958	14.982	9.111	9.718	9.921	10.123	10.731
403	11.783	12.765	14.729	9.033	9.426	9.426	9.819	10.408
413	10.780	11.895	13.754	8.550	8.550	8.922	9.293	9.665
423	9.680	10.912	12.848	8.096	8.272	8.448	8.800	9.152
433	9.001	9.834	11.5009	7.667	7.834	8.001	8.334	8.501
443	8.232	8.866	10.132	6.966	7.282	7.441	7.757	7.916
453	7.422	8.015	9.104	6.531	6.828	7.124	7.124	7.422
463	7.142	7.713	8.570	6.142	6.570	6.570	6.713	7.142
473	6.800	7.208	7.888	5.848	5.984	5.984	6.253	6.528

Çizelge 4.12. 2 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda problemlerin alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm³/gr)) değerleri

T(°C)	Etil Alkol	Propil Alkol	Bütil Alkol	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	109.730	182.682	315.926	16.279	18.389	22.006	34.969	71.144
343	54.507	82.749	140.645	14.121	15.816	16.380	21.746	33.890
353	34.760	51.477	91.810	12.737	14.329	14.328	17.513	24.412
363	23.980	32.223	54.955	11.491	12.490	12.739	14.737	18.734
373	17.923	23.347	33.959	10.377	11.084	11.319	12.263	15.093
378	15.138	20.872	28.441	9.633	10.551	11.009	11.926	13.991
383	14.268	17.389	26.529	9.363	9.809	10.478	11.147	12.930
388	13.433	16.033	21.666	9.099	9.533	9.966	10.616	11.916
393	13.272	15.800	21.067	9.058	9.480	9.691	10.744	11.586
398	12.091	13.935	18.649	8.607	9.017	9.429	9.837	11.066
403	11.579	13.176	17.569	7.986	8.585	8.984	9.383	10.382
413	10.241	11.948	15.931	7.586	7.965	8.534	8.914	9.672
423	9.734	11.176	13.339	7.391	7.931	7.931	8.472	9.193
433	8.899	9.926	12.151	7.016	7.529	7.701	8.214	8.556
443	8.128	9.428	10.566	6.827	6.990	7.477	7.640	8.290
453	7.726	8.653	9.581	6.490	6.645	7.108	7.263	7.726
463	7.069	7.953	8.836	6.186	6.186	6.775	7.069	7.364
473	6.749	7.452	8.155	5.484	5.906	6.327	6.609	7.031

Çizelge 4.13. 3 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda propların alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm^3/gr)) değerleri

T(°C)	Etil Alkol	Propil Alkol	Bütil Alkol	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	51.973	58.087	76.125	14.675	15.898	18.343	23.541	42.190
343	27.259	34.146	45.910	13.199	14.347	14.920	16.068	22.381
353	18.609	21.036	28.048	11.867	12.406	13.215	12.945	16.182
363	14.232	15.502	20.077	10.419	10.674	11.690	11.182	13.469
373	12.014	12.254	15.378	9.611	9.611	10.090	10.332	11.533
378	10.723	11.656	13.754	8.859	8.859	9.325	9.558	10.724
383	10.434	10.887	12.475	7.712	8.166	8.846	9.299	9.980
388	10.154	10.596	12.362	7.505	8.388	8.388	8.905	9.713
393	9.455	10.314	12.033	6.661	8.166	8.166	8.595	9.025
398	9.210	10.047	11.512	6.488	7.745	7.954	8.372	8.791
403	8.569	9.385	11.017	6.324	7.549	7.753	7.957	8.365
413	8.140	8.915	10.272	6.202	6.977	7.365	7.558	8.140
423	7.751	8.304	9.412	5.905	6.643	7.013	7.197	7.751
433	7.199	7.902	8.780	5.619	6.321	6.673	6.673	7.375
443	6.696	7.198	8.035	5.189	5.859	6.361	6.361	6.863
453	6.377	6.696	7.333	4.942	5.580	5.898	5.898	6.536
463	5.941	6.398	6.855	4.703	5.179	5.636	5.636	6.246
473	5.673	6.1093	6.254	4.218	4.800	5.236	5.236	5.949

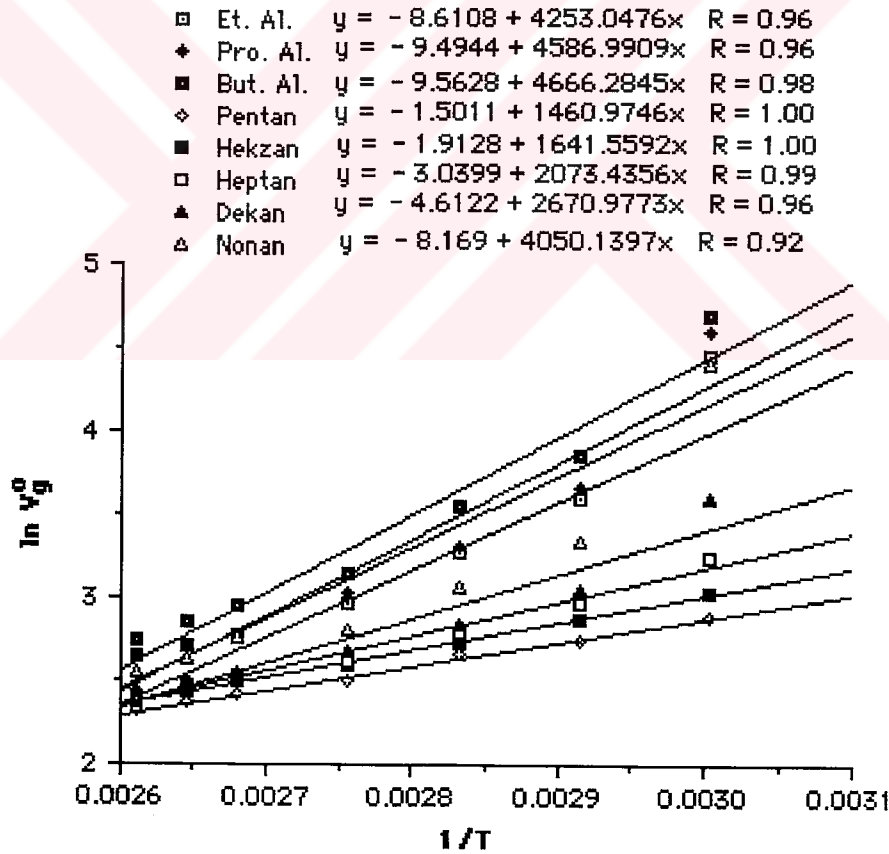
Çizelge 4.14. 4 No'lu kolon için farklı sıcaklıklarda propların alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim (V_g^0 (cm^3/gr)) değerleri

T(°C)	Etil Alkol	Propil Alkol	Bütil Alkol	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	46.988	63.123	95.109	14.719	17.267	19.248	22.645	39.062
343	30.040	37.218	64.343	13.292	14.356	15.951	17.545	26.318
353	19.257	25.509	38.264	12.004	12.505	13.755	14.005	18.006
363	15.100	17.461	25.011	10.382	11.326	12.270	11.798	14.629
373	12.469	14.028	18.704	9.352	10.243	10.688	10.688	12.469
378	11.695	12.778	16.026	8.879	9.313	9.962	10.395	11.695
383	10.956	12.221	14.960	8.217	8.639	9.271	10.114	11.167
388	11.061	11.880	14.747	8.602	9.012	9.217	9.832	10.855
393	9.971	11.167	13.959	8.357	8.575	8.775	9.373	10.171
398	9.699	10.476	13.192	8.147	8.341	8.535	8.923	9.699
403	9.449	10.205	12.473	7.937	8.126	8.315	8.693	9.450
413	8.960	9.497	11.101	6.988	7.706	7.885	8.243	8.960
423	8.001	8.852	10.044	6.639	7.150	7.490	7.831	8.512
433	7.443	8.091	9.062	6.311	6.796	7.119	7.443	8.091
443	7.078	7.386	8.156	6.001	6.463	6.770	7.078	7.694
453	6.592	6.884	7.324	5.713	6.152	6.445	6.738	7.031
463	6.142	6.421	6.980	5.165	5.863	6.003	6.422	6.701
473	5.726	6.125	6.525	4.661	5.592	5.726	5.992	6.258

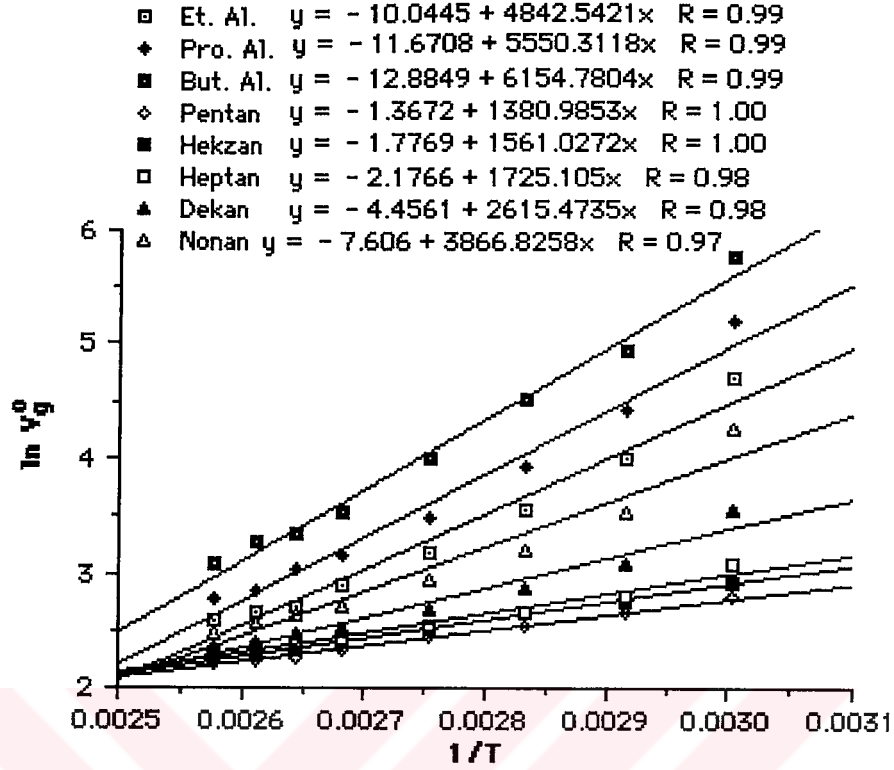
Propların kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları, camısı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda propların spesifik alıkonma hacim (V_g^0) değerlerinin $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınmasıyla (Bkz. Şekil 4.20.4.23.) elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 4.15.'de görülmektedir.

Çizelge 4.15. Probların kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları (ΔH_a (kkal/mol))

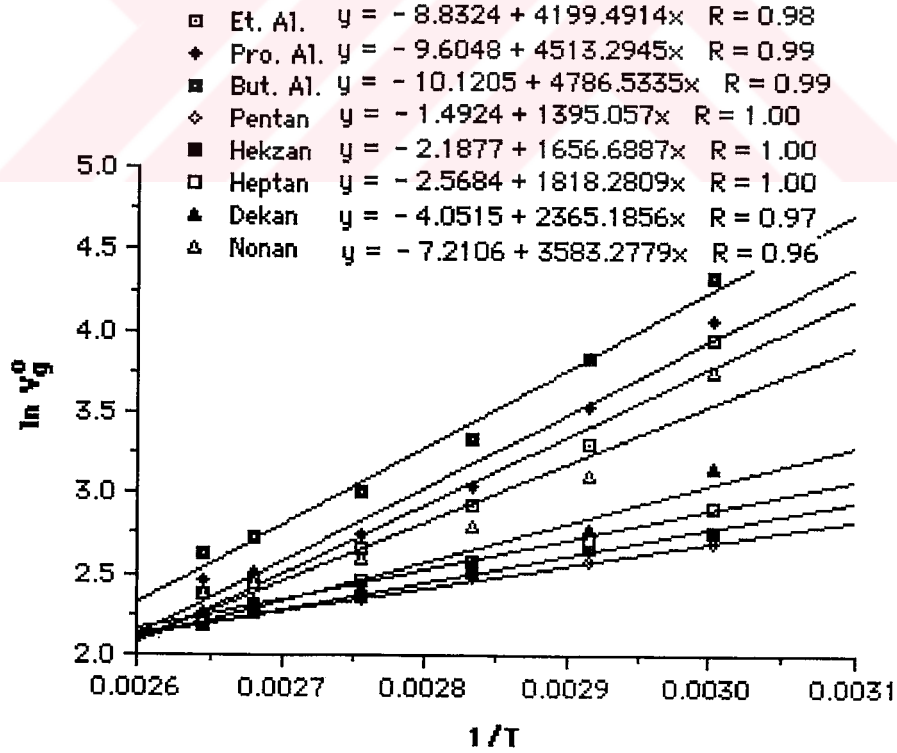
Prob	1	2	3	4
Etil Alkol	-10.20	-12.89	-9.95	-8.53
n-Propil Alkol	-11.00	-15.41	-10.67	-10.37
n-Bütil alkol	-11.05	-17.86	-11.60	-13.02
n-Pentan	-0.53	-0.16	-0.22	-0.46
n-Hekzan	-1.73	-0.25	-0.68	-0.57
n-Heptan	-1.91	-0.32	-0.74	-0.64
n-Oktan	-3.99	-3.74	-2.60	-1.82
n-Nonan	-9.71	-8.87	-7.57	-6.51



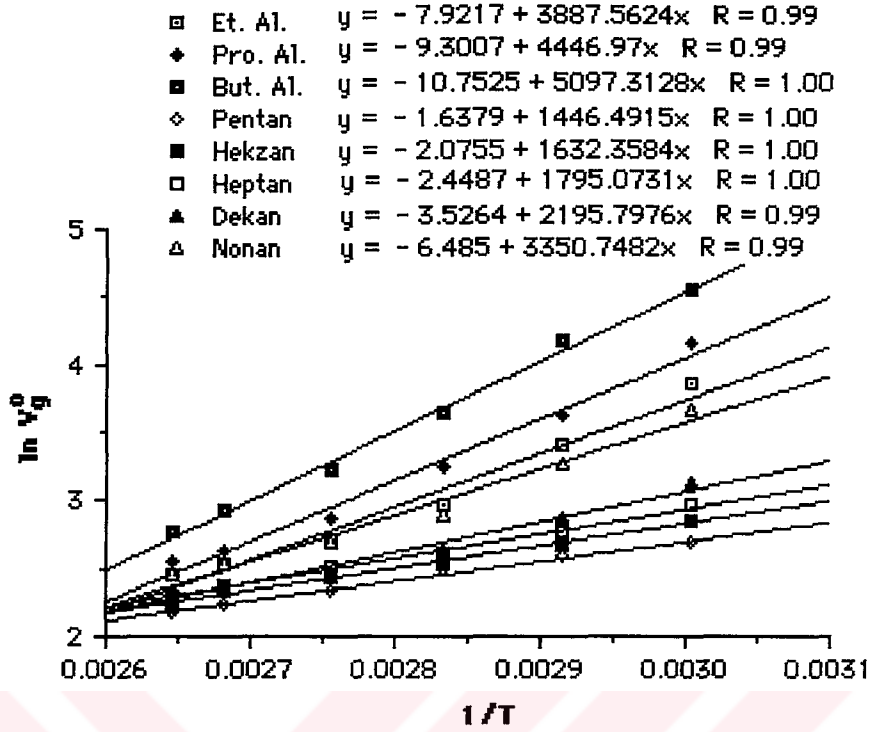
Şekil 4.20. 1 No'lu kolona ait (333-383 K) aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.21. 2. No'lu kolona ait (333-388 K) aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.22. 3. No'lu kolona ait (333-378 K) aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.23. 4. No'lu kolona ait (333-378 K) aralığı için $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiği

Kopolimerler için (22) ve (23) No'lu denklem yardımıyla hesaplanan ΔG_1^S ve $T\Delta S_1^S$ değerleri Çizelge 4.16-4.19.'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. 1 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T\Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri

Prob	ΔG_1^S (kkal/mol)					$T \Delta S_1^S$ (kkal/mol)					
	T(K)/	393	398	403	413	423	393	398	403	413	423
Etil Alkol		2.854	2.917	2.978	3.125	3.291	-5.719	-5.782	-5.843	-5.990	-6.156
n-Pro. Al.		2.609	2.656	2.701	2.826	2.967	-4.707	-4.754	-4.799	-4.924	-5.065
n-Bütil Al.		2.354	2.375	2.419	2.505	2.653	-4.067	-4.088	-4.132	-4.248	-4.366
n-Pentan		2.759	2.790	2.831	2.947	3.064	-4.093	-4.124	-4.165	-4.281	-4.398
n-Hekzan		2.552	2.598	2.655	2.801	2.897	-4.692	-4.738	-4.795	-4.941	-5.037
n-Heptan		2.418	2.462	2.534	2.642	2.752	-4.437	-4.481	-4.553	-4.661	-4.771
n-Oktan		2.285	2.343	2.397	2.502	2.608	-4.205	-4.263	-4.317	-4.422	-4.528
n-Nonan		2.150	2.205	2.257	2.375	2.478	-4.322	-4.377	-4.429	-4.547	-4.650

Çizelge 4.17. 2 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T \Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri

Prob	T(K)/	ΔG_1^S (kkal/mol)					$T \Delta S_1^S$ (kkal/mol)				
		393	398	403	413	423	393	398	403	413	423
Etil Alkol	2.811	2.921	2.992	3.167	3.286	-6.203	-6.313	-6.384	-6.559	-6.678	
n-Pro. Al.	2.468	2.598	2.676	2.822	2.947	-6.071	-6.201	-6.279	-6.425	-6.550	
n-Bütil Al.	2.079	2.202	2.277	2.414	2.622	-6.757	-6.880	-6.955	-7.092	-7.300	
n-Pentan	2.759	2.835	2.930	3.045	3.141	-5.002	-5.078	-5.173	-5.288	-5.384	
n-Hekzan	2.585	2.658	2.730	2.860	2.932	-4.623	-4.696	-4.768	-4.898	-4.970	
n-Heptan	2.457	2.503	2.573	2.679	2.806	-4.587	-4.633	-4.703	-4.809	-4.936	
n-Oktan	2.267	2.366	2.433	2.536	2.640	-4.692	-4.791	-4.858	-4.961	-5.065	
n-Nonan	2.037	2.099	2.177	2.289	2.387	-4.610	-4.672	-4.750	-4.862	-4.960	

Çizelge 4.18. 3 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T \Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri

Prob	T(K)/	ΔG_1^S (kkal/mol)					$T \Delta S_1^S$ (kkal/mol)				
		393	398	403	413	423	393	398	403	413	423
Etil Alkol	3.076	3.136	3.233	3.355	3.478	-5.317	-5.377	-5.474	-5.596	-5.719	
n-Pro. Al.	2.801	2.857	2.948	3.063	3.197	-5.204	-5.260	-5.351	-5.466	-5.600	
n-Bütil Al.	2.516	2.583	2.651	2.774	2.915	-5.175	-5.242	-5.310	-5.433	-5.574	
n-Pentan	2.999	3.058	3.117	3.211	3.330	-4.243	-4.302	-4.361	-4.455	-4.337	
n-Hekzan	2.702	2.778	2.833	2.968	3.081	-4.958	-5.034	-5.089	-5.224	-5.337	
n-Heptan	2.584	2.638	2.691	2.800	2.909	-4.262	-4.316	-4.369	-4.478	-4.587	
n-Oktan	2.442	2.493	2.565	2.671	2.777	-4.427	-4.478	-4.55	-4.656	-4.762	
n-Nonan	2.313	2.363	2.433	2.515	2.617	-3.953	-4.002	-4.073	-4.155	-4.257	

Çizelge 4.19. 4 No'lu kolon için hesaplanan ΔG_1^S (kkal/mol) ve $T \Delta S_1^S$ (kkal/mol) değerleri

Prob	T(K)/	ΔG_1^S (kkal/mol)					$T \Delta S_1^S$ (kkal/mol)				
		393	398	403	413	423	393	398	403	413	423
Etil Alkol	3.035	3.095	3.155	3.277	3.451	-5.368	-5.428	-5.488	-5.610	-5.784	
n-Pro. Al.	2.739	2.824	2.880	3.011	3.143	-5.194	-5.279	-5.335	-5.466	-5.598	
n-Bütil Al.	2.401	2.476	2.552	2.711	2.860	-6.055	-6.130	-6.206	-6.365	-6.514	
n-Pentan	2.822	2.878	2.935	3.113	3.231	-4.788	-4.844	-4.901	-5.079	-5.197	
n-Hekzan	2.663	2.719	2.774	2.886	3.020	-5.402	-5.458	-5.513	-5.625	-5.596	
n-Heptan	2.528	2.582	2.635	2.744	2.854	-4.270	-4.324	-4.377	-4.486	-4.596	
n-Oktan	2.374	2.443	2.495	2.600	2.706	-4.278	-4.347	-4.399	-4.504	-4.610	
n-Nonan	2.220	2.294	2.335	2.437	2.539	-4.065	-4.139	-4.180	-4.282	-4.384	

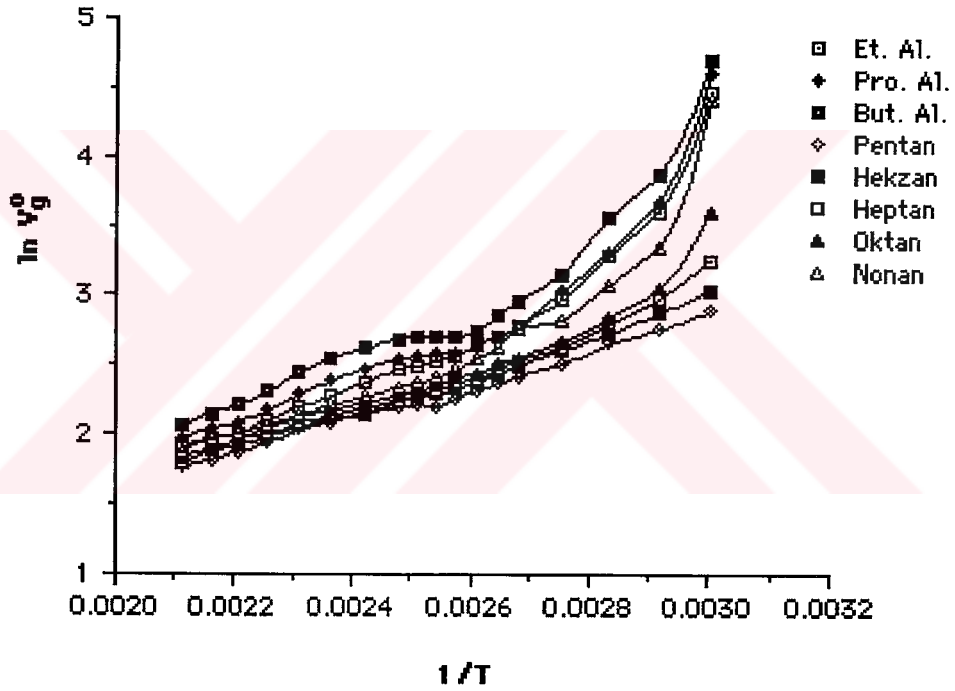
Çizelge 4.20. 1, 2, 3, 4 No'lu kolonlar için sorpsiyona ait ΔH_1^S (kkal/mol) değerleri

Prob	1	2	3	4
Etil Alkol	-2.865	-3.392	-2.241	-2.333
n-Propil Alkol	-2.098	-3.603	-2.403	-2.455
n-Bütil alkol	-1.713	-4.678	-2.659	-3.654
n-Pentan	-1.334	-2.243	-1.244	-1.966
n-Hekzan	-2.140	-2.038	-2.256	-2.739
n-Heptan	-2.019	-2.130	-1.678	-1.742
n-Oktan	-1.920	-2.425	-1.985	-1.904
n-Nonan	-2.172	-2.573	-1.640	-1.845

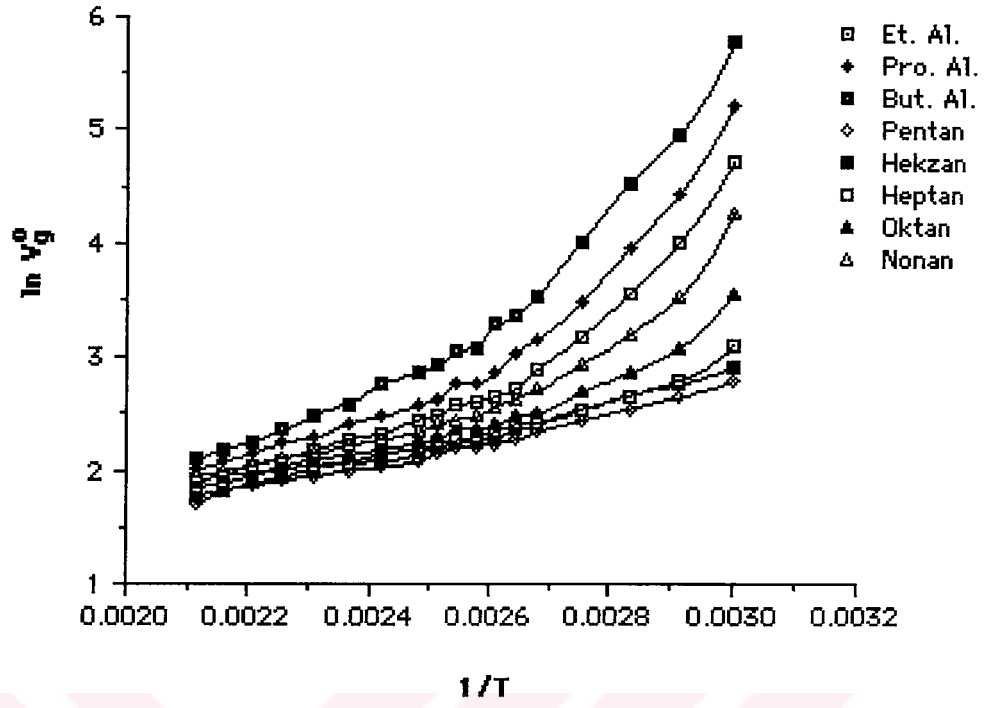
Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda prob lar polimer içine diffüzenemediğinden polimer-prob ilişkisi zayıf Van der Waals kuvvetlerinden ileri geldiği ve probun etkileşim yüzeyi arttıkça prob la polimer arasındaki etkileşmenin de arttığı gözlemlendi. Daha önce yapılan başka bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Karagöz, 1991).

Probun cinsine göre alıkonma hacimleri gözönüne alındığında alıkonma hacminin, probun cinsine ve sıcaklığa göre değiştiği gözlenmiştir (Bkz. Şekil 4.24.-4.27.). Alıkonma hacmi; probun molekül ağırlığı ve kaynama noktaları ile doğru, sıcaklık ile ters orantılı olarak değişmektedir. Aynı değişim özellikleri Poli (metil metakrilat) ve Poli (epiklorhidrin) blendleri üzerine n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-dekan'ın prob olarak kullanıldığı deneylerde de elde edilmiştir (Al-Saigh and Munk, 1984).

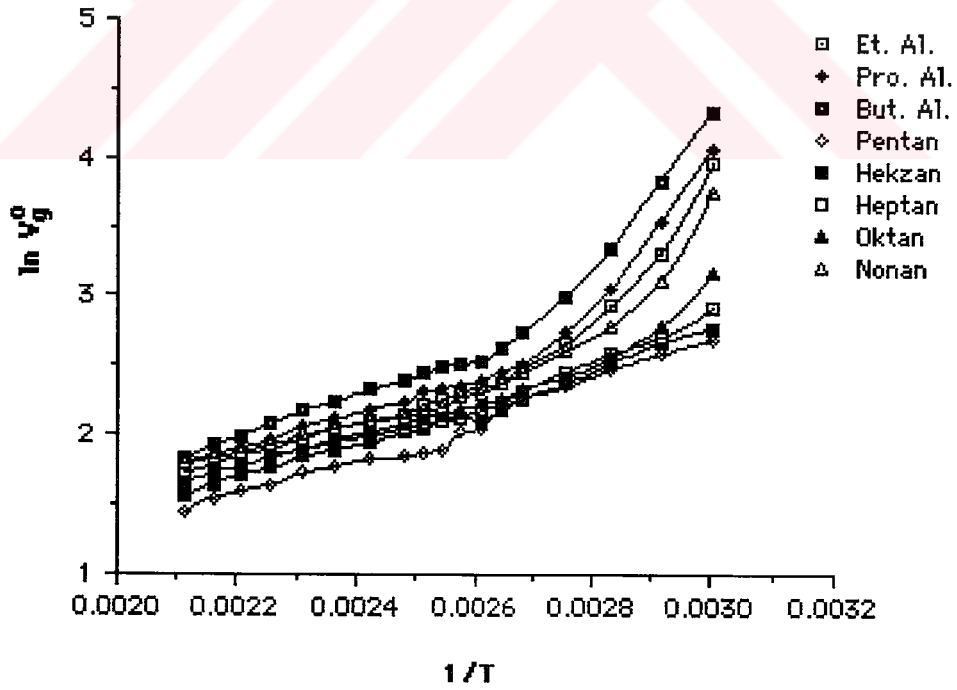
Bu grafiklerinden ve Şekil 4.14.'deki DSC analiz eğrilerinden bulunan camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) Çizelge 4.21.'de verilmiştir. DSC analiz eğrilerindeki camısı geçiş sıcaklıkları, geçiş bölgesinin orta noktası belirlenerek bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.24.-4.27.).



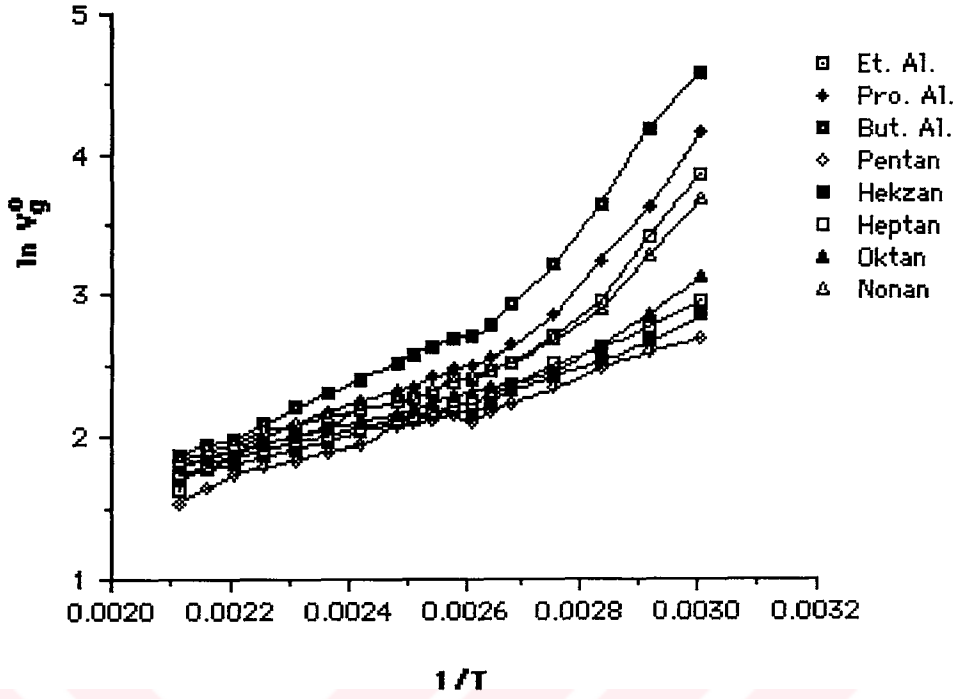
Şekil 4.24. 1 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası [$\ln v_g^0$; $1/T$] grafiği



Şekil 4.25. 2 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası [$\ln V_g^0$; $1/T$] grafiği



Şekil 4.26. 3 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası [$\ln V_g^0$; $1/T$] grafiği



Şekil 4.27. 4 No'lu kolona ait (333-473 K) sıcaklıkları arası [$\ln V_g^0$; $1/T$] grafiği

Çizelge 4.21. Kopolimerlerin ($\ln V_g^0$; $1/T$) grafiklerinden ve DSC eğrilerinden bulunan camısı geçiş sıcaklıkları (T_g)

Polimer	$\ln V_g^0$ (cm ³ /gr); $1/T$ (K)	DSC (T_g (°C))
1 No'lu	108	111
2 No'lu	115	118
3 No'lu	110	110
4 No'lu	106	104

Çizelgeden görüldüğü gibi invers gaz kromatografisi ile DSC analizlerinden bulunan camısı geçiş sıcaklıkları uyum içindedir.

Denklem (25)'e göre hesaplanan sonsuz seyreltik haldeki polimer-prob sistemleri için ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri Çizelge 4.22.-4.25.'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. 1 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri

Prob	T (K) /	$\ln (a_1 / w_1)^\infty$						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		1.77	1.61	1.43	1.28	1.15	0.97	0.81
n-Propil Alkol		2.08	1.85	1.70	1.38	1.31	1.19	1.01
n-Bütil alkol		2.35	2.12	1.95	1.81	1.67	1.49	1.35
n-Pentan		1.16	1.03	0.92	0.81	0.75	0.66	0.58
n-Hekzan		1.62	1.45	1.32	1.21	1.11	0.99	0.92
n-Heptan		2.15	1.98	1.82	1.69	1.55	1.45	1.37
n-Oktan		2.67	2.48	2.29	2.14	2.02	1.88	1.76
n-Nonan		3.20	2.98	2.79	2.62	2.45	2.27	2.15

Çizelge 4.23. 2 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri

Prob	T (K) /	$\ln (a_1 / w_1)^\infty$						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		1.83	1.61	1.44	1.29	1.11	0.98	0.82
n-Propil Alkol		2.04	1.83	1.69	1.32	1.23	1.16	1.07
n-Bütil alkol		2.21	2.08	1.90	1.34	1.18	1.03	0.88
n-Pentan		1.15	1.01	0.89	0.77	0.67	0.57	0.56
n-Hekzan		1.69	1.49	1.36	1.25	1.14	1.05	0.94
n-Heptan		2.19	2.04	1.86	1.69	1.55	1.43	1.31
n-Oktan		2.71	2.51	2.31	2.16	2.00	1.83	1.70
n-Nonan		3.20	2.98	2.79	2.58	2.41	2.24	2.08

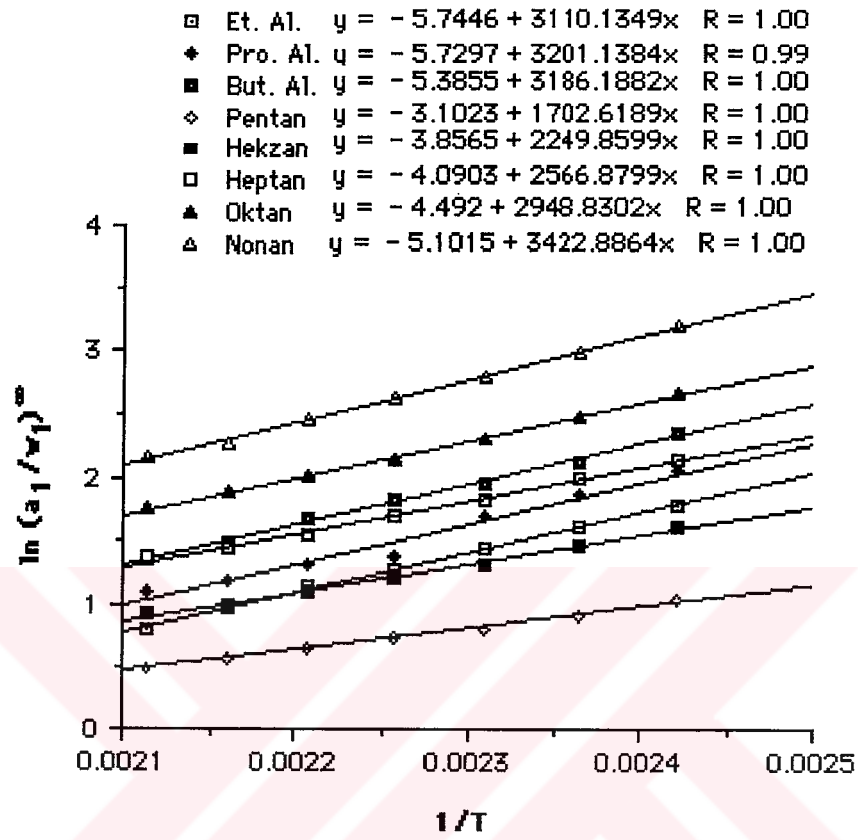
Çizelge 4.24. 3 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri

Prob	T (K) /	$\ln (a_1 / w_1)^\infty$						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		2.05	1.84	1.65	1.48	1.30	1.15	0.99
n-Propil Alkol		2.33	2.13	1.92	1.76	1.60	1.42	1.26
n-Bütil alkol		2.65	2.43	2.22	2.04	1.88	1.71	1.58
n-Pentan		1.35	1.23	1.12	1.04	0.94	0.85	0.82
n-Hekzan		1.82	1.67	1.53	1.43	1.31	1.22	1.15
n-Heptan		2.34	2.16	2.00	1.85	1.74	1.60	1.50
n-Oktan		2.88	2.68	2.52	2.34	2.21	2.05	1.93
n-Nonan		3.37	3.15	2.94	2.76	2.58	2.41	2.25

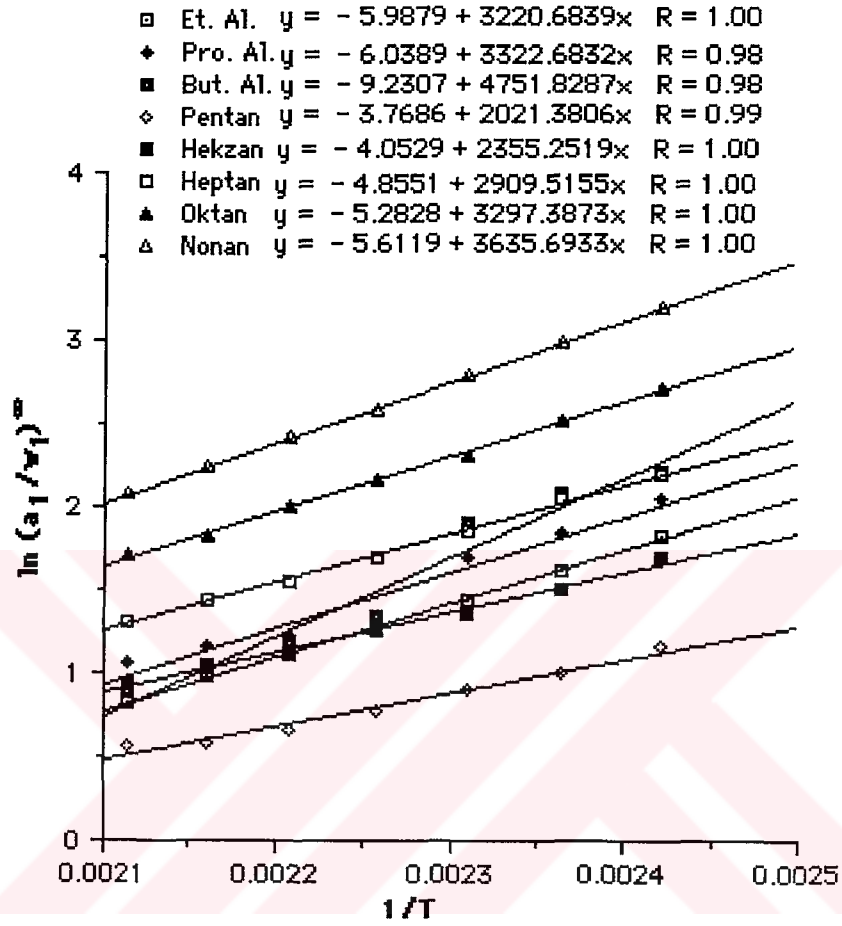
Çizelge 4.25. 4 No'lu kolon için sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri

Prob	T (K) /	$\ln (a_1 / w_1)^\infty$						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		1.96	1.80	1.62	1.43	1.27	1.12	1.09
n-Propil Alkol		2.27	2.06	1.89	1.74	1.57	1.42	1.26
n-Bütil alkol		2.57	2.37	2.19	2.03	1.88	1.69	1.54
n-Pentan		1.24	1.11	1.00	0.89	0.79	0.75	0.72
n-Hekzan		1.72	1.60	1.46	1.33	1.21	1.10	0.99
n-Heptan		2.27	2.10	1.94	1.79	1.65	1.54	1.41
n-Oktan		2.79	2.59	2.41	2.24	2.07	1.92	1.80
n-Nonan		3.28	3.05	2.85	2.65	2.51	2.34	2.20

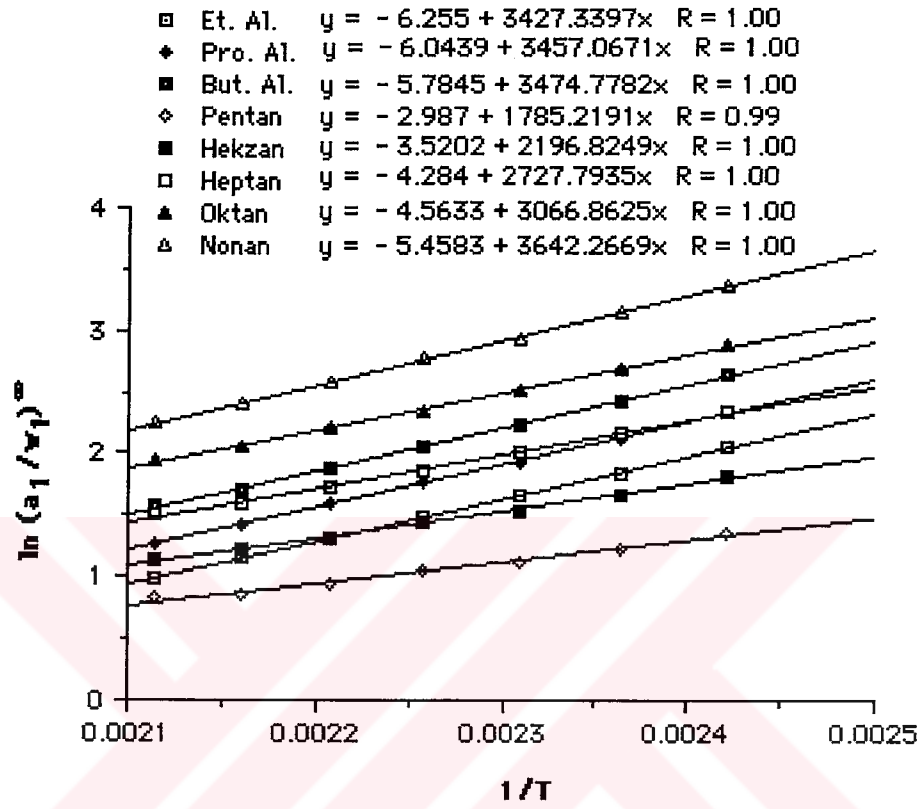
Sonsuz seyreltik haldeki karışımın kısmi molar ısılarını (ΔH_1^∞) bulmak üzere her kopolimer için $1/T$ değerlerine karşı $\ln(a_1 / w_1)^\infty$ değerleri grafiğe alındı (Bkz. Şekil 4.28.-4.31.).



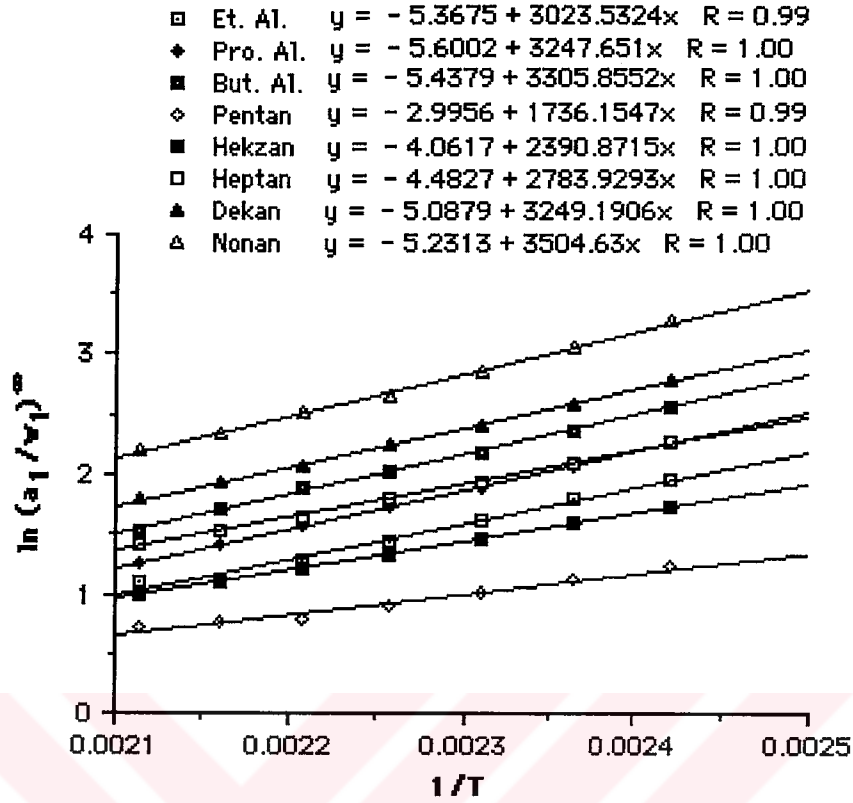
Şekil 4.28. 1 No'lu kolon için $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.29. 2 No'lu kolon için $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.30. 3 No'lu kolon için $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ grafiği



Şekil 4.31. 4 No'lu kolon için $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ grafiği

$(a_1/w_1)^\infty$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak, grafiklerin eğimlerinden bulunan sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ Çizelge 4.30.'da görülmektedir.

Çizelge 4.26. Probların kopolimerler üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞ (kkal/mol))

Prob	1	2	3	4
Etil Alkol	6.168	6.399	6.811	6.007
n-Propil Alkol	6.551	6.602	6.869	6.453
n-Bütil alkol	6.609	9.441	6.904	6.568
n-Pentan	3.517	4.016	3.547	3.449
n-Hekzan	4.480	4.679	4.365	4.750
n-Heptan	5.262	5.781	5.420	5.532
n-Oktan	6.038	6.552	6.094	6.456
n-Nonan	6.885	7.224	7.237	6.963

Denklem (29)'a göre hesaplanan sonsuz seyreltik hale ait karışımın kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) Çizelge 4.26.-4.29.'da görülmektedir.

Çizelge 4.27. 1 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri

Prob	T (K) /	ΔG_1^∞ (kkal/mol)						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		1.46	1.36	1.23	1.12	1.04	0.89	0.76
n-Propil Alkol		1.68	1.56	1.46	1.21	1.18	1.09	1.03
n-Bütil alkol		1.93	1.78	1.68	1.59	1.50	1.37	1.27
n-Pentan		0.85	0.77	0.69	0.66	0.59	0.53	0.46
n-Hekzan		1.33	1.22	1.13	1.07	0.99	0.91	0.87
n-Heptan		1.76	1.66	1.57	1.49	1.39	1.33	1.29
n-Oktan		2.19	2.08	1.97	1.89	1.82	1.73	1.65
n-Nonan		2.63	2.51	2.41	2.31	2.21	2.09	2.02

Çizelge 4.28. 2 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri

Prob	T (K) /	ΔG_1^∞ (kkal/mol)						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		1.50	1.35	1.24	1.14	1.00	0.90	0.77
n-Propil Alkol		1.68	1.54	1.45	1.16	1.11	1.06	1.00
n-Bütil alkol		1.81	1.75	1.63	1.18	1.07	0.95	0.83
n-Pentan		0.95	0.85	0.77	0.67	0.60	0.53	0.52
n-Hekzan		1.38	1.26	1.17	1.11	1.02	0.96	0.88
n-Heptan		1.80	1.72	1.60	1.49	1.39	1.32	1.23
n-Oktan		2.23	2.11	1.99	1.90	1.80	1.68	1.60
n-Nonan		2.63	2.50	2.40	2.27	2.17	2.06	1.65

Çizelge 4.29. 3 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri

Prob	T (K) /	ΔG_1^∞ (kkal/mol)						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		1.69	1.54	1.42	1.31	1.17	1.06	0.93
n-Propil Alkol		1.92	1.79	1.65	1.55	1.44	1.31	1.18
n-Bütil alkol		2.17	2.04	1.91	1.80	1.70	1.58	1.49
n-Pentan		1.11	1.03	0.96	0.91	0.85	0.78	0.77
n-Hekzan		1.49	1.40	1.32	1.26	1.18	1.13	1.08
n-Heptan		1.92	1.82	1.72	1.63	1.56	1.47	1.41
n-Oktan		2.36	2.25	2.17	2.06	1.99	1.89	1.82
n-Nonan		2.77	2.64	2.53	2.43	2.32	2.21	2.11

Çizelge 4.30. 4 No'lu kolon için kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (kkal/mol) değerleri

Prob	T (K) /	ΔG_1^∞ (kkal/mol)						
		413	423	433	443	453	463	473
Etil Alkol		1.61	1.52	1.39	1.26	1.14	1.03	1.03
n-Propil Alkol		1.86	1.73	1.63	1.53	1.42	1.31	1.18
n-Bütil alkol		2.11	1.99	1.88	1.79	1.70	1.56	1.45
n-Pentan		1.01	0.94	0.86	0.79	0.72	0.69	0.68
n-Hekzan		1.41	1.34	1.26	1.17	1.09	1.01	0.93
n-Heptan		1.86	1.76	1.67	1.57	1.48	1.41	1.33
n-Oktan		2.29	2.18	2.07	1.97	1.87	1.77	1.69
n-Nonan		2.69	2.57	2.45	2.33	2.26	2.15	2.06

Her kopolimer için denklem (27)'den faydalanarak polimer-prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-Huggins etkileşim parametreleri bulundu. Bulunan değerler Çizelge 4.31.-4.34.'de görülmektedir.

Çizelge 4.31. 1 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (X)

Sıcaklık (°C)	Et. Al.	Pro. Al.	Büt. Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	1.185	1.621	2.276	0.615	1.336	1.994	2.519	2.578
343	1.598	2.059	2.572	0.472	1.169	1.896	2.653	3.166
353	1.493	1.963	2.386	0.305	1.007	1.728	2.462	2.995
363	1.417	1.826	2.322	0.205	0.844	1.574	2.263	2.843
373	1.233	1.678	2.088	0.063	0.681	1.354	2.036	2.509
378	1.131	1.565	1.989	0.003	0.622	1.275	1.920	2.465
383	1.022	1.447	1.906	-0.051	0.549	1.205	1.831	2.371
388	0.935	1.334	1.747	-0.103	0.480	1.098	1.707	2.283
393	0.812	1.170	1.572	-0.145	0.401	1.023	1.615	2.173
398	0.689	1.024	1.384	-0.248	0.305	0.912	1.507	2.048
403	0.569	0.881	1.230	-0.335	0.226	0.839	1.398	1.924
413	0.369	0.651	0.973	-0.462	0.115	0.656	1.187	1.702
423	0.205	0.455	0.736	-0.580	-0.050	0.487	0.989	1.478
433	0.022	0.293	0.561	-0.689	-0.182	0.330	0.807	1.289
443	-0.130	0.030	0.419	-0.748	-0.285	0.202	0.655	1.112
453	-0.253	-0.041	0.275	-0.831	-0.389	0.056	0.528	0.942
463	-0.428	-0.166	0.098	-0.909	-0.509	-0.042	0.386	0.758
473	-0.578	-0.255	-0.040	-0.992	-0.567	-0.119	0.267	0.637

Çizelge 4.32. 2 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (χ)

Sıcaklık (°C)	Et. Al.	Pro. Al.	Büt. Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	0.938	1.007	1.218	0.714	1.454	2.153	2.564	2.714
343	1.192	1.310	1.486	0.574	1.277	2.073	2.616	2.983
353	1.224	1.331	1.413	0.414	1.069	1.857	2.438	2.871
363	1.204	1.378	1.464	0.270	0.921	1.649	2.243	2.727
373	1.127	1.308	1.515	0.141	0.773	1.462	2.083	2.560
378	1.121	1.233	1.489	0.105	0.695	1.337	1.947	2.454
383	1.009	1.236	1.363	0.026	0.644	1.253	1.857	2.357
388	0.905	1.143	1.375	-0.048	0.553	1.167	1.752	2.269
393	0.756	0.989	1.221	-0.145	0.442	1.072	1.592	2.132
398	0.694	0.951	1.165	-0.192	0.380	0.962	1.536	2.018
403	0.586	0.849	1.054	-0.212	0.319	0.886	1.444	1.927
413	0.421	0.646	0.826	-0.343	0.185	0.701	1.228	1.702
423	0.199	0.431	0.698	-0.489	-0.007	0.550	1.028	1.474
433	0.033	0.284	0.506	-0.601	-0.142	0.369	0.821	1.283
443	-0.117	-0.031	0.377	-0.728	-0.245	0.197	0.669	1.066
453	-0.293	-0.117	0.224	-0.824	-0.362	0.058	0.508	0.901
463	-0.418	-0.197	0.0679	-0.916	-0.449	-0.058	0.335	0.727
473	-0.571	-0.288	-0.074	-0.928	-0.445	-0.175	0.212	0.563

Çizelge 4.33. 3 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (χ)

Sıcaklık (°C)	Et. Al.	Pro. Al.	Büt. Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	1.686	2.153	2.641	0.818	1.599	2.335	2.959	3.236
343	1.855	2.195	2.606	0.642	1.374	2.166	2.198	3.397
353	1.849	2.226	2.599	0.485	1.214	1.939	2.740	3.282
363	1.725	2.110	2.471	0.368	1.078	1.735	2.519	3.056
373	1.527	1.952	2.308	0.218	0.915	1.577	2.255	2.829
378	1.465	1.816	2.216	0.189	0.869	1.510	2.169	2.720
383	1.322	1.704	2.117	0.221	0.827	1.423	2.038	2.616
388	1.184	1.557	1.937	0.144	0.681	1.339	1.928	2.473
393	1.095	1.415	1.781	0.162	0.592	1.234	1.815	2.382
398	0.966	1.278	1.648	0.091	0.532	1.133	1.697	2.248
403	0.887	1.188	1.521	0.0215	0.448	1.034	1.609	2.143
413	0.650	0.939	1.265	-0.141	0.318	0.848	1.393	1.874
423	0.427	0.727	1.047	-0.265	0.169	0.673	1.191	1.644
433	0.245	0.512	0.831	-0.378	0.032	0.511	1.029	1.431
443	0.076	0.356	0.651	-0.454	-0.068	0.359	0.853	1.255
453	-0.102	0.194	0.491	-0.552	-0.187	0.245	0.717	1.069
463	-0.244	0.019	0.322	-0.642	-0.272	0.111	0.561	0.862
473	-0.397	-0.141	0.191	-0.665	-0.347	0.014	0.445	0.730

Çizelge 4.34. 4 No'lu kolona ait problemlerin Flory-Huggins Parametreleri (χ)

Sıcaklık (°C)	Et. Al.	Pro. Al.	Büt. Al.	Pentan	Hekzan	Heptan	Oktan	Nonan
333	1.686	2.153	2.641	0.818	1.599	2.335	2.959	3.236
343	1.885	2.195	2.606	0.642	1.374	2.166	2.918	3.398
353	1.849	2.226	2.599	0.485	1.214	1.939	2.740	3.282
363	1.725	2.110	2.471	0.368	1.078	1.735	2.519	3.056
373	1.527	1.952	2.308	0.218	0.915	1.577	2.255	2.829
378	1.465	1.816	2.216	0.189	0.869	1.510	2.169	2.720
383	1.322	1.704	2.117	0.221	0.827	1.423	2.038	2.616
388	1.184	1.557	1.937	0.144	0.681	1.339	1.928	2.473
393	1.095	1.415	1.781	0.162	0.592	1.234	1.815	2.382
398	0.966	1.278	1.648	0.091	0.532	1.133	1.697	2.248
403	0.887	1.188	1.521	0.0215	0.448	1.034	1.609	2.143
413	0.650	0.939	1.265	-0.141	0.318	0.848	1.393	1.874
423	0.427	0.727	1.047	-0.265	0.169	0.673	1.191	1.644
433	0.245	0.512	0.831	-0.378	0.032	0.511	1.029	1.431
443	0.076	0.356	0.651	-0.454	-0.068	0.359	0.853	1.255
453	-0.102	0.194	0.491	-0.552	-0.187	0.245	0.717	1.069
463	-0.244	0.019	0.322	-0.642	-0.272	0.111	0.561	0.892
473	-0.397	-0.141	0.191	-0.665	-0.347	0.014	0.445	0.730

Problemlerin buharlaşma ısıları Denklem (30)'a göre bulundu (Bkz. Çizelge 4.35.).

Çizelge 4.35. Problemlerin polimerler üzerindeki buharlaşma ısıları (ΔH_v (kkal/mol))

Prob	1	2	3	4
Etil Alkol	9.033	9.791	9.052	8.340
n-Propil Alkol	8.649	10.205	9.272	8.908
n-Bütül alkol	8.322	14.119	9.536	10.222
n-Pentan	4.851	6.259	4.791	5.415
n-Hekzan	6.620	6.717	6.621	7.489
n-Heptan	7.281	7.911	7.098	7.436
n-Oktan	7.958	8.977	8.079	8.360
n-Nonan	9.057	9.797	8.877	8.808

(32) No'lu denkleme göre polimerlerin çözünürlük parametreleri (δ_2)'ni hesaplamada her kopolimer için $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri bulundu (Bkz. Çizelge 4.36-4.37.).

Çizelge 4.36. 1 ve 2 No'lu kolon için hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri

Prob	T (K) /	1 No'lu Kolon				2 No'lu Kolon			
		403	413	423	433	403	413	423	433
Etil Alkol		78.65	74.00	68.93	64.05	78.45	73.41	68.99	63.92
n-Propil Alkol		72.63	69.16	65.38	61.28	72.91	69.20	65.60	61.36
n-Bütil alkol		66.43	63.96	61.36	58.30	67.75	65.08	61.65	58.72
n-Pentan		17.92	15.93	13.83	11.56	17.22	15.26	13.32	11.07
n-Hekzan		22.14	20.40	18.93	17.25	21.67	20.04	18.70	17.46
n-Heptan		24.88	23.61	22.28	20.89	24.66	23.40	21.98	20.70
n-Oktan		26.85	25.76	24.61	23.41	26.67	25.58	24.44	23.34
n-Nonan		31.97	30.74	29.53	28.19	27.68	26.67	25.69	24.58

Çizelge 4.37. 3 ve 4 No'lu kolon için hesaplanan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri

Prob	T (K) /	1 No'lu Kolon				2 No'lu Kolon			
		403	413	423	433	403	413	423	433
Etil Alkol		75.01	70.78	66.38	61.49	76.12	71.88	66.74	61.87
n-Propil Alkol		69.86	66.55	62.90	59.29	70.61	67.12	63.48	59.51
n-Bütil alkol		64.24	61.75	58.99	56.23	65.17	62.34	59.49	56.74
n-Pentan		15.90	14.13	12.06	9.84	17.19	14.80	12.72	10.48
n-Hekzan		21.01	19.36	17.80	16.15	21.39	19.87	18.17	16.52
n-Heptan		23.97	22.71	21.40	20.03	24.30	23.03	21.71	20.33
n-Oktan		25.95	24.86	23.73	22.43	26.33	25.24	24.10	22.91
n-Nonan		24.55	23.79	22.90	21.96	25.02	24.16	23.27	22.33

Çeşitli sıcaklıklarda problemlerin hesaplamalarda kullanılan çözünürlük parametreleri denklem (35)'e göre bulundu (Bkz. Çizelge 4.38.).

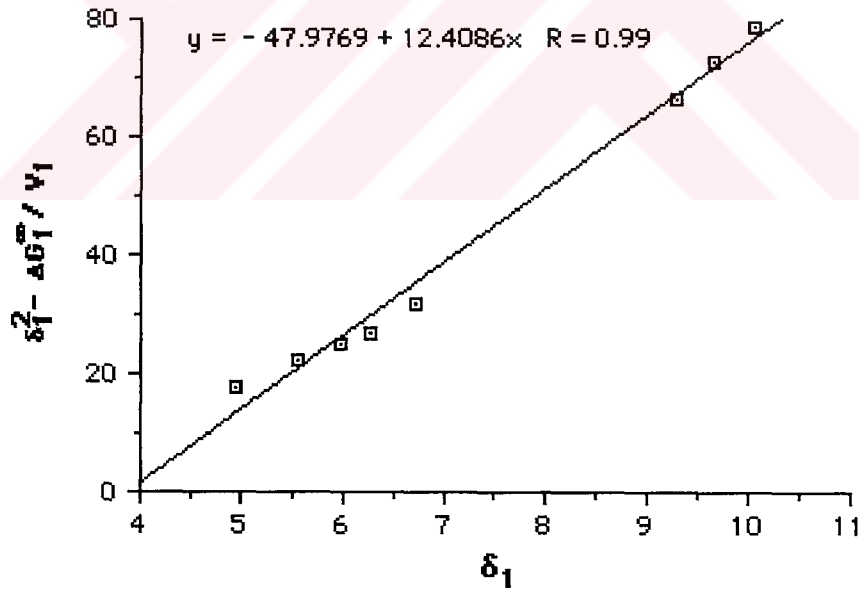
Çizelge 4.38. Probların 403-433 K sıcaklıkları arasındaki çözünürlük parametreleri (kal/cm^3)^{1/2})

Problar	T (K) /	δ_1 (kal/cm^3) ^{1/2}			
		403	413	423	433
Etil Alkol		10.226	9.713	9.351	8.969
n-Propil Alkol		9.648	9.364	9.068	8.759
n-Bütil Alkol		9.275	9.045	8.806	8.558
n-Pentan		4.949	4.665	7.354	4.004
n-Hekzan		5.563	5.353	5.132	4.897
n-Oktan		6.259	6.106	5.948	5.783
n-Nonan		6.120	6.075	5.937	5.794

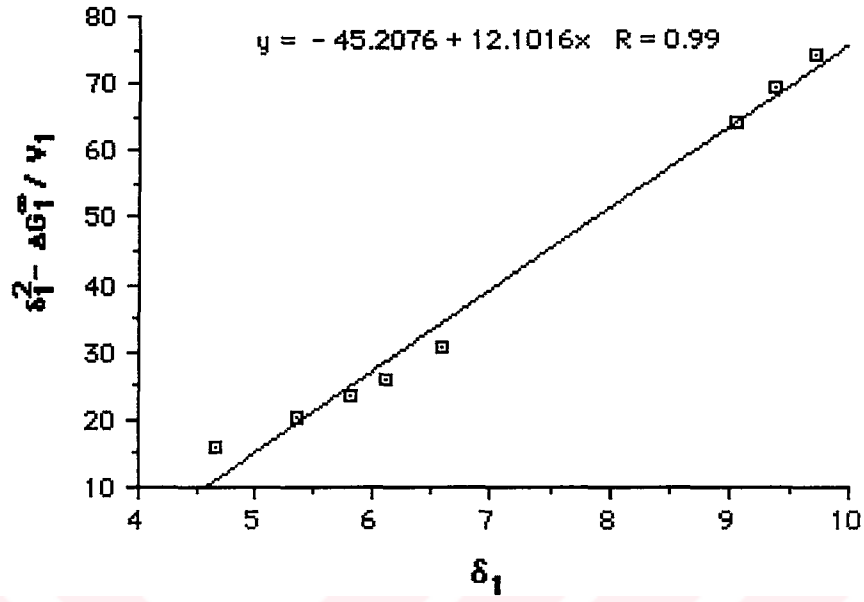
Bulunan $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerleri farklı sıcaklıklarda probların çözünürlük parametreleri (δ_1)'ne karşı grafiğe alınarak (Bkz. Şekil 4.32.-4.47.) her bir kopolimerin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri (δ_2), (32) No'lu denkleme göre bulundu. Eğim ve kaymadan bulunan değerler Çizelge 4.39.'da verilmiştir.

Çizelge 4.39. 403-433 K arasında kopolimerlerin çözünürlük parametreleri (δ (kal/cm³)^{1/2})

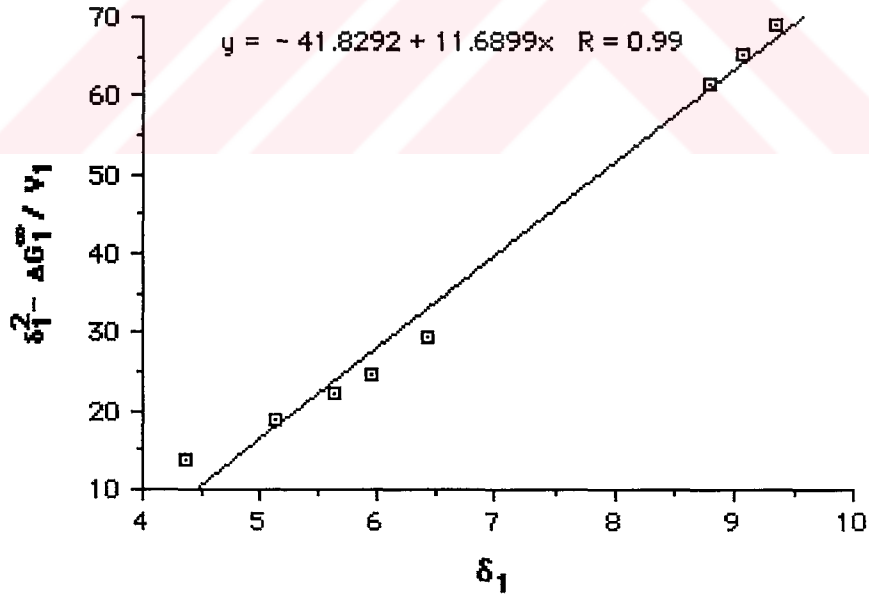
Kolon	T (K)	Eğim	Kayma	Eğimden	Kaymadan
1	403	12.409	-47.977	6.204	6.926
	413	12.102	-45.208	6.051	6.723
	423	11.690	-41.829	5.845	6.467
	433	11.225	-38.279	5.625	6.187
2	403	12.695	-50.627	6.3475	7.115
	413	12.300	-47.223	6.150	6.870
	423	11.875	-43.652	5.937	6.610
	433	11.368	-39.747	5.684	6.300
3	403	12.145	-48.637	6.070	6.970
	413	11.844	-45.837	5.920	6.770
	423	11.476	-42.702	5.740	6.530
	433	11.051	-39.316	5.520	6.270
4	403	12.211	-48.450	6.100	6.960
	413	11.913	-45.762	5.965	6.764
	423	11.478	-42.276	5.739	6.500
	433	11.003	-38.629	5.500	6.210



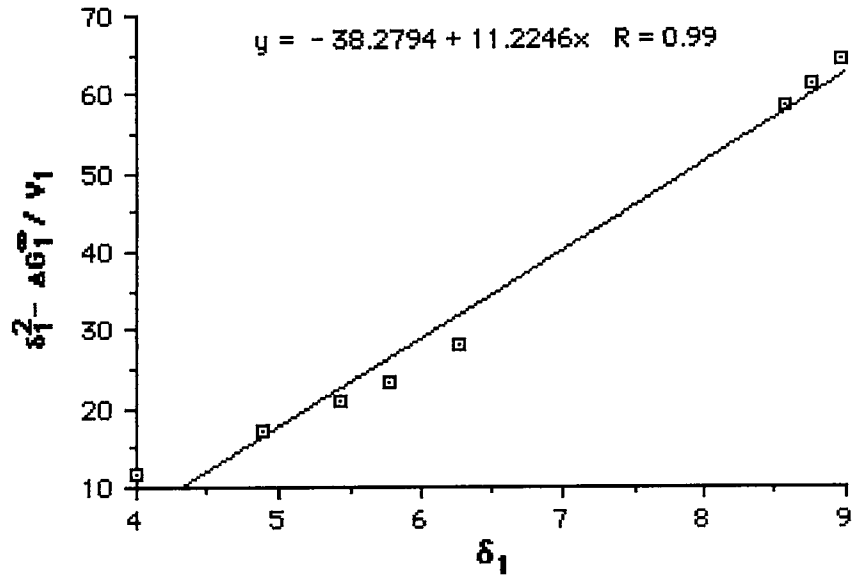
Şekil 4.32. 403 K'de 1 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0 / V_1]$ grafiği



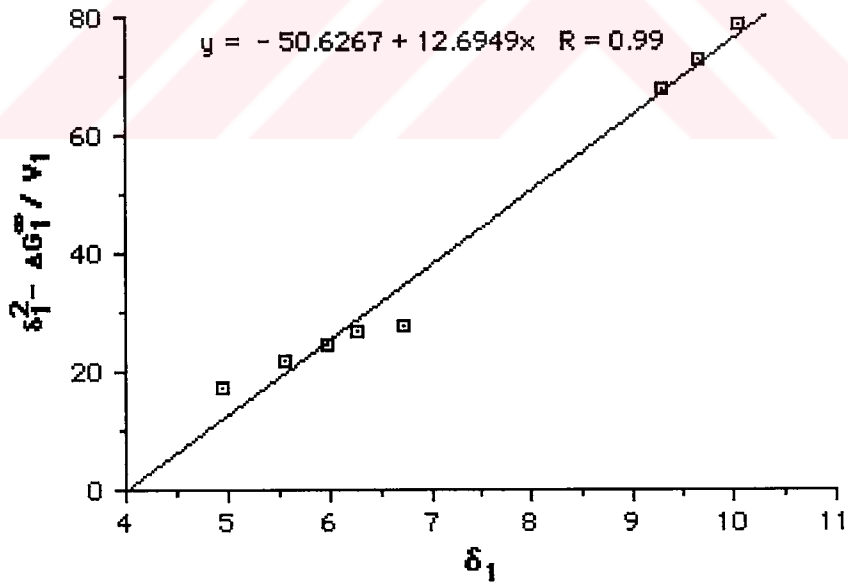
Şekil 4.33. 413 K'de 2 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



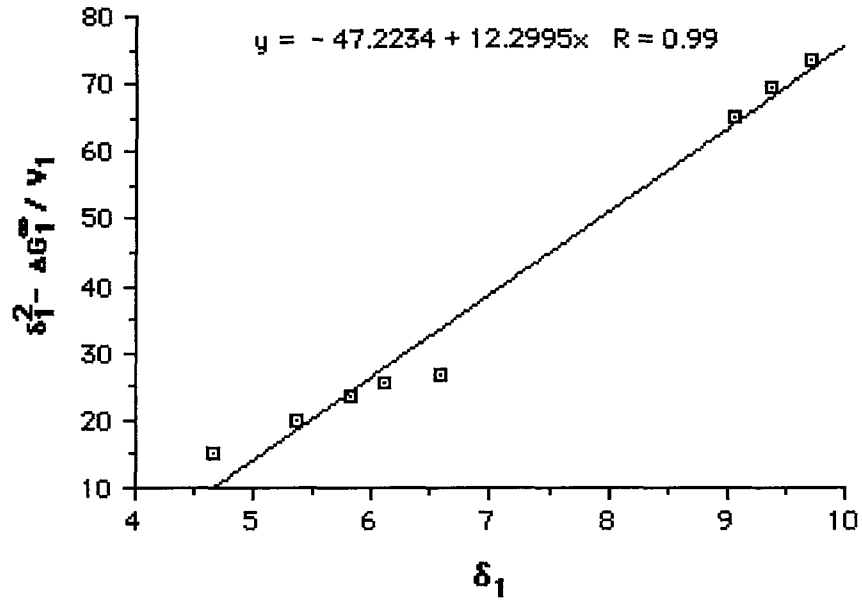
Şekil 4.34. 423 K'de 1 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



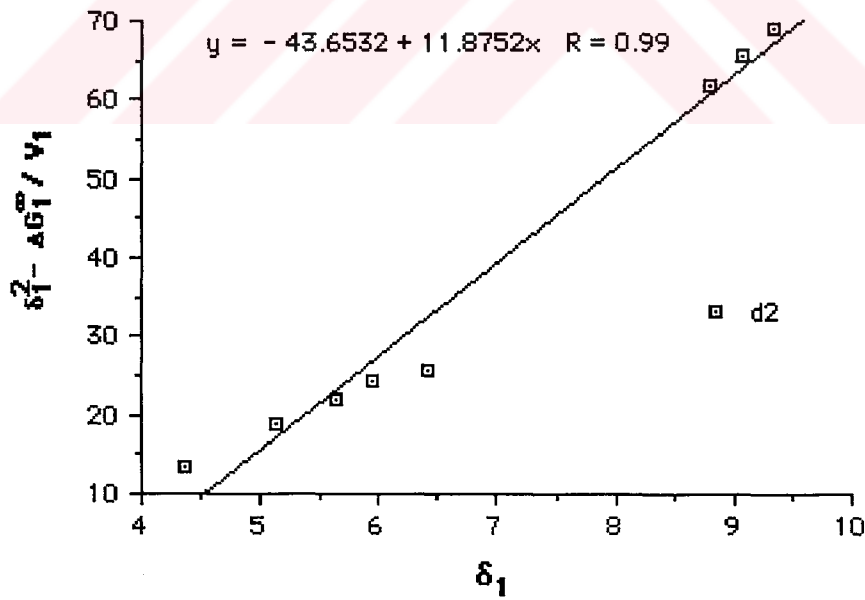
Şekil 4.35. 433 K'de 1 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



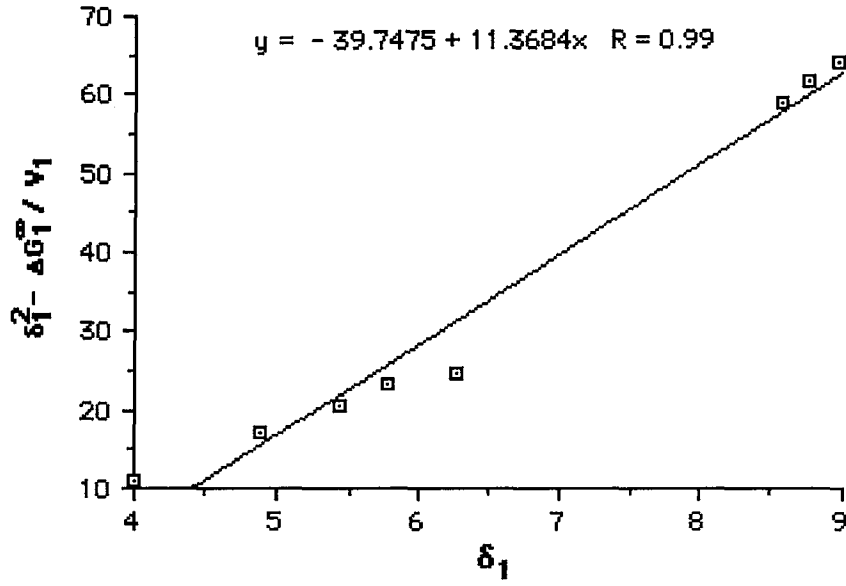
Şekil 4.36. 403 K'de 2 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



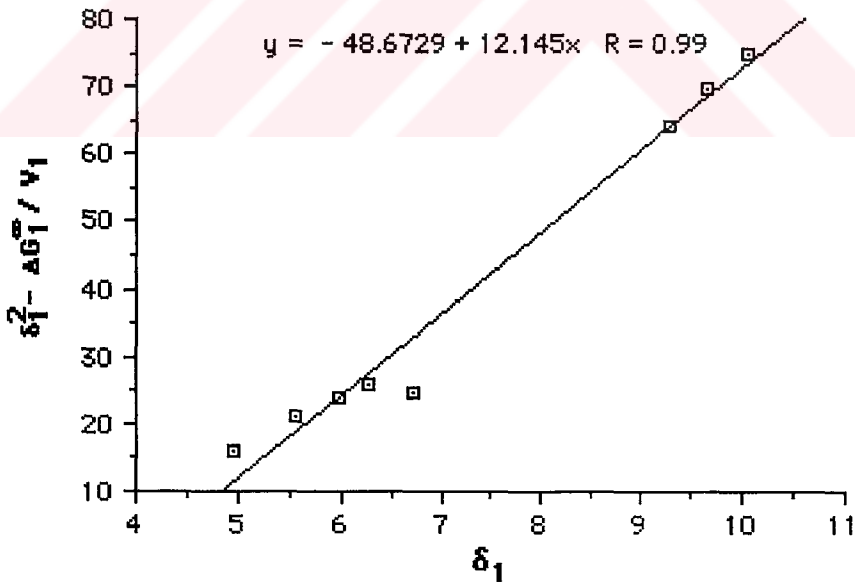
Şekil 4.37. 413 K'de 2 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



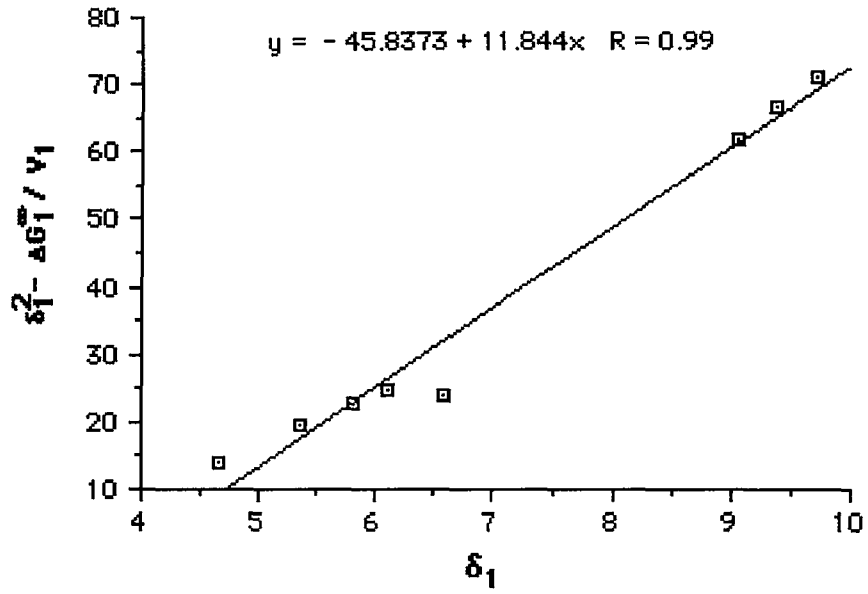
Şekil 4.38. 423 K'de 2 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



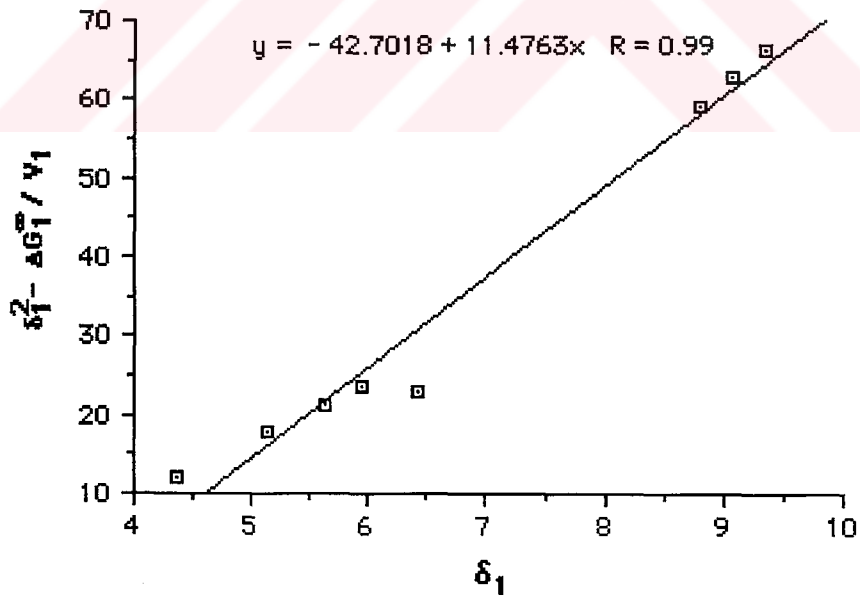
Şekil 4.39. 433 K'de 2 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



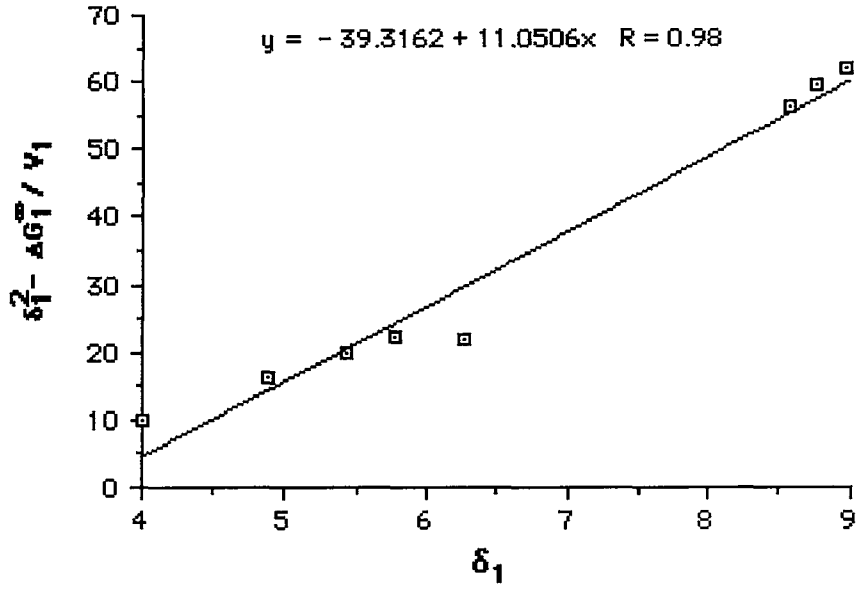
Şekil 4.40. 403 K'de 3 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



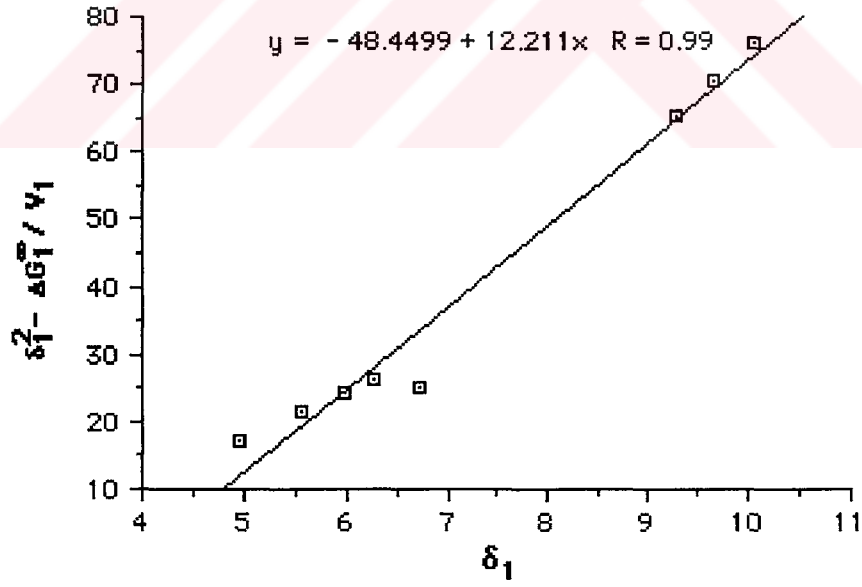
Şekil 4.41. 413 K'de 3 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



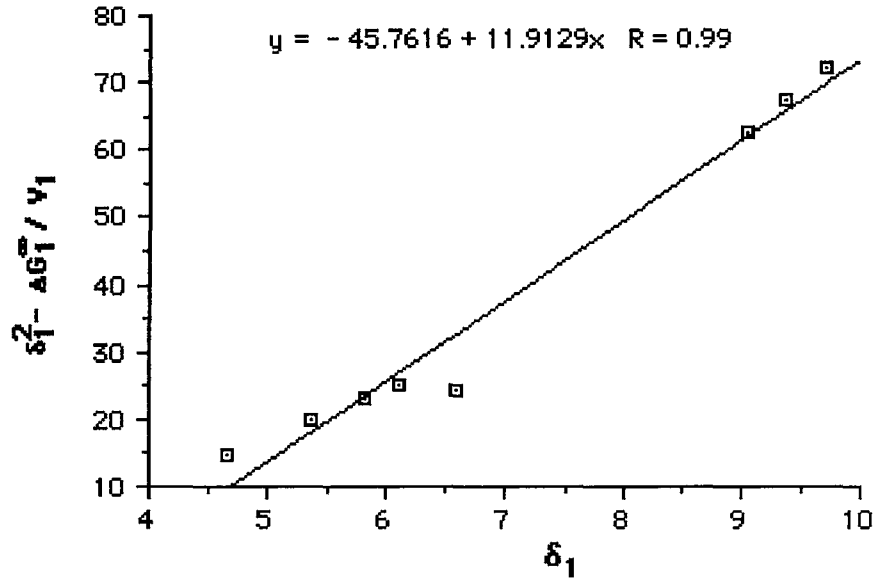
Şekil 4.42. 423 K'de 3 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



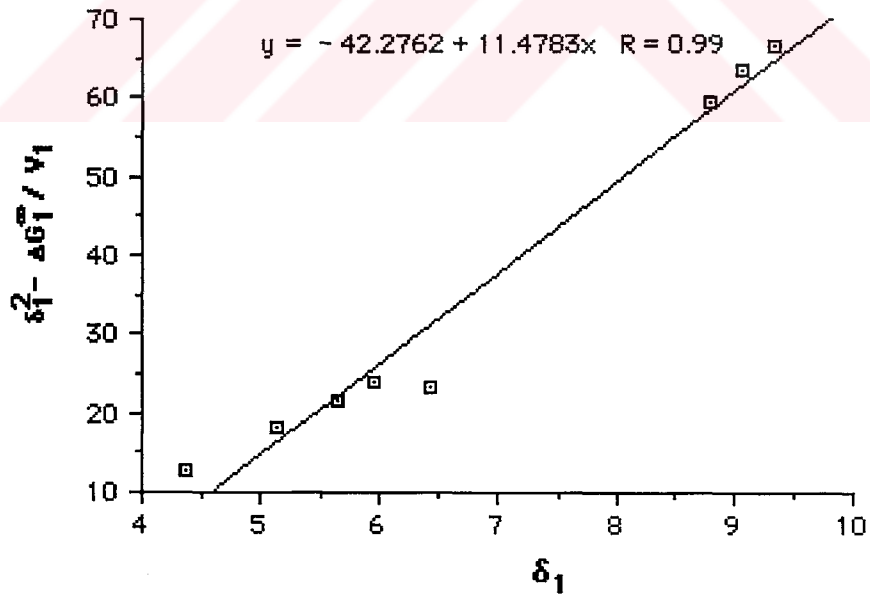
Şekil 4.43. 433 K'de 3 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



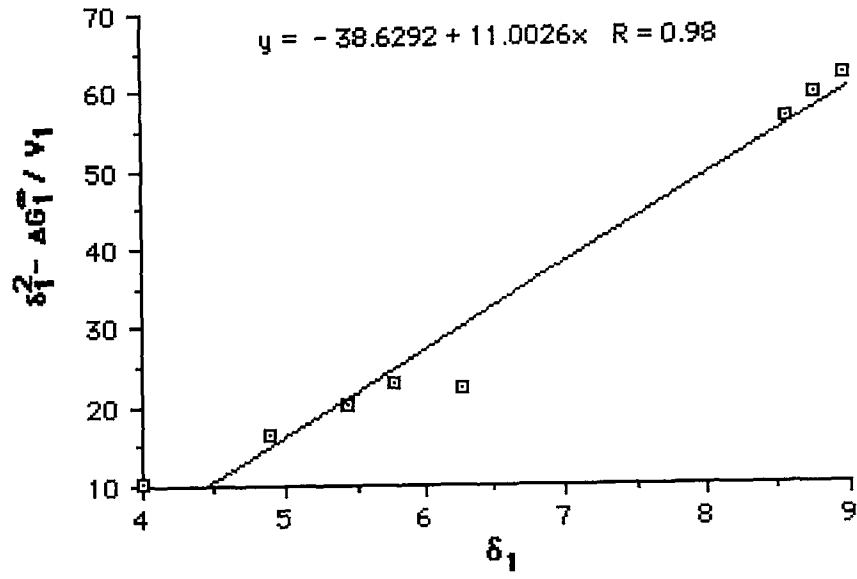
Şekil 4.44. 403 K'de 4 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



Şekil 4.45. 413 K'de 4 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



Şekil 4.46. 423 K'de 4 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği



Şekil 4.47. 433 K'de 4 No'lu kolon için δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği

5. TARTIŞMA

Yalnız başlarına homopolimerlerin kullanım alanları sınırlı olmakla birlikte bunların değişik monomerlerle hazırlanacak kopolimerleri teknolojiye daha geniş alanlar kapsamaktadır. Bununla birlikte kopolimerlerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini değiştiren diğer bir faktör ise monomerlerin yüzde bileşimleridir. Bu amaçla bir seri Poli (St-ko-akrilonitril) polimerleri hazırlanarak, bunların fiziksel ve termodinamik özellikleri incelendi.

Farklı oranlarda stiren ve akrilonitril monomerleri dimetil sülfoksitte çözülerek 60°C'de ve argon gazı atmosferinde radikalik yolla kopolimerizasyona tabi tutuldular. Başlatıcı olarak α - α -azobis (iso-butironitril) (AIBN) kullanıldı. Kopolimerler asetonda çözülüp petrol eterinde çöktürüldü.

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 (Smidsrod vd., 1969).

Elde edilen kopolimerlerin yapısını aydınlatmak amacıyla IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alındı.

IR spektrumlarında, Poli (St-ko-akrilonitril) polimerinin (3000-3100), (2200-2250), (2000-1600), (1500-1600-145) ve (761-689) cm^{-1} 'deki piklerin gözlenmesi aromatik halkanın ve nitril gruplarının olduğunu, dolayısıyla kopolimeri karakterize eder.

Kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumunda 6.4-7.5 ppm'de aromatik halkaya ait protonlar, 1.2-2.8 ppm'deki pikler alifatik protonları temsil etmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda 129-139 ppm'de aromatik karbonlar, 123-125 ppm'de nitrildeki karbon, 142 ppm'de aromatik quaterner karbon ve 24-45 ppm'de alifatik karbonlar görülmektedir (Erdik, 1993). IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde kopolimerlerin elde edildiği görülmektedir.

Elementel analiz ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından Poli (St-ko-akrilonitril) polimerlerinin yüzde bileşimleri tayin edildi. Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi her iki yöntemle bulunan sonuçlar birbirine yakın değerlerdir.

Kopolimerlerin ortalama molekül ağırlığı, THF'in çözücü olarak kullanıldığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile bulundu. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_w$) ve sayıca ortalama molekül ağırlığından ($\overline{M}_n$) bulunan heterojenlik indisleri, 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler için sırasıyla 2.053, 1.89, 1.90 ve 1.76'dır. Heterojenlik indislerinin büyük olması genellikle radikalik polimerizasyonlarda görülmektedir (Temüz, 1996).

Kopolimerlerin limit viskozite sayıları 30°C 'de dimetilformamitte çözülerek Ubbelohde viskozimetresi ile tayin edildi. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler için, limit viskozite sayıları $[\eta]$ sırasıyla 1.829, 1.591, 0.792, 0.735 olarak bulundu. Kopolimerlerin Huggins sabitleri (K_H) sırasıyla, 0.115, 0.168, 0.242, 0.638 olarak bulundu. K_H değerindeki artış polimer-çözücü arasındaki etkileşmenin arttığını ifade eder. Bu nedenle 4 No'lu kopolimerin diğer kopolimerlere göre daha iyi çözündüğünü göstermektedir. Huggins sabitlerinin kopolimerlerin molekül ağırlığı arttıkça azaldığı görüldü. Benzer ilişkiler birçok çalışmada da gözlenmiştir (Cohen and Priel, 1989).

Kopolimerlerin çözünürlük parametreleri oda sıcaklığında titrasyon yöntemi ile belirlendi. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler için çözünürlük parametreleri sırasıyla 10.22, 10.35, 10.46 ve 9.81 (kal/cm^3) $^{1/2}$ olarak bulundu. Bu değerlerin literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görüldü (Immergut and Brandrup, 1975).

Termal bozunma sıcaklıkları polimerin ısıya karşı dirençlerinin bir ölçüsüdür. Bu sıcaklıklarda bozunma ile polimerler bazı özelliklerini kaybederler. Genellikle bozunma sıcaklıkları polimerin üst kullanma sıcaklığı olarak alınır. Bu amaçla kopolimerlerin termogravimetrik analizleri yapıldı. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerlerin, 5°C/dak ısıtma hızında bozunma sıcaklıkları sırasıyla 313.4, 308.0, 299.0, 273.0 ($^\circ\text{C}$) olarak bulunmuştur. Kopolimerdeki akrilonitril miktarı arttıkça bozunma sıcaklıklarının arttığı gözlenmektedir. Bu durum akrilonitrilin kopolimerdeki yapıya bir dayanıklılık kazandırdığını göstermektedir. Kopolimer içerisinde akrilonitril yüzdesinin artması ve dolayısıyla nitril gruplarının artışıyla birlikte bu gruplar arasında dipolar etkileşimin polimer zincirine dayanıklılık

kazandırdığı ve bu nedenle nitril gruplarının artmasıyla bozunma sıcaklıklarının yükseldiği ifade edilebilir.

Kopolimerlerin kütle kaybına bağlı olarak bozunma aktivasyon enerji değerleri 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler için sırasıyla 200.33-278.15 kJ/mol, 134.63-246.34 kJ/mol, 133.3-159.14 kJ/mol ve 87.13-135.46 kJ/mol arasında değiştiği gözlemlendi. Gelişi güzel zincir kırılmasıyla yürüyen degradasyonlarda polimerlerin aktivasyon enerjisi değerlerinin genel olarak 150 kJ/mol ile 250 kJ/mol arasında değiştiği ifade edilmiştir (Toop, 1971).

Bu çalışmada Chromosorb W (45-60 mesh) destek katısı üzerine yaklaşık % 10 oranında farklı monomer oranına sahip Poli (St-ko-akrilonitril) polimerleri kaplanarak hazırlanan kolonlara invers gaz kromatografisi tekniği uygulandı. Prob olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı organik çözücüler (alkoller ve alkanlar) kullanıldı. Kromatografiden elde edilen sonuçlardan kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları T_g , çözünürlük parametreleri δ_2 , polimer-prob sisteminde problemlerin kopolimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları ΔH_a , sorpsiyona ait entalpi ΔH_1^s , serbest enerji ΔG_1^s ve entropi ΔS_1^s değerleri ve sonsuz seyreltik durumdaki entalpi ΔH_1^∞ , ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi χ gibi termodinamik özellikleri belirlendi.

Problemlerin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak spesifik alıkonma hacmi (V_g^0) değerlerinin değiştiği görüldü. V_g^0 değerlerinin tüm problemler için sıcaklık arttıkça azaldığı gözlemlendi. Aynı ilişki daha önce yapılan birçok çalışmada da verilmiştir (Özdemir vd., 1992).

Problemlerin alıkonma hacminden elde edilen $\ln V_g^0$, $1/T$ 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. Polimer-prob etkileşmesinin çok zayıf olduğu durumlarda, alıkonma diyagramında terz Z şeklinden lineere doğru kaymalar söz konusu olmaktadır. Ancak etkileşmenin artmasına paralel olarak ters Z şeklinde eğriler elde etmek mümkündür. 4 ayrı kopolimer için elde edilen diyagramda farklı monomer oranında kopolimerlerin hidrokarbonlardan ziyade alkollerle daha çok etkileştiği gözlenmektedir. Bunun nedeni alkollerdeki hidroksi (OH) gruplarının kopolimerdeki akrilonitril monomerinin polar nitril (CN) grubu arasında kuvvetli hidrojen bağının oluşmasıyla izah edilebilir. Diyagramdaki tüm sıcaklıklarda

hidrokarbonlar alkollere göre lineer görünüme sahiptirler. Benzer ilişkinin Poli (St-ko-Divinil benzen) ile çok az etkileşebilen metnolde de gözlenmiştir (Sanetr vd., 1985). Bu nedenle camsı geçiş sıcaklığını net olarak gözleyebilmek için polimer-prob etkileşmesinin güçlü olması gerektiği düşünülebilir.

Alıkonma diyagramında doğruların lineerlikten ayrıldığı nokta, camsı geçiş sıcaklığı olarak bilinir. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerlerde camsı geçiş sıcaklığı sırasıyla 108, 115, 110 ve 106°C olarak bulundu. DSC ile yapılan analizlerde kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, monomerlerden birinin yüzde miktarına karşı grafiğe alındığında üç tip diyagram görülmektedir. Poli (St-ko-Metil Metakrilat) ve poli (α -Metil Stiren-ko-Akrilonitril) polimerlerinde konkav, Poli (St-ko-Akrilonitril) polimerinde konveks, Poli (Vinilasetat-ko-Akrilonitril) polimerinde lineer bir ilişki gözlenmiştir. Yaklaşık eşit molar bileşime sahip(% 47.7 AN; % 52.3 ST) Poli (St-Akrilonitril) alternatif kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığının 117°C olduğu ve diyagramda konveks eğrinin tepe noktasını temsil ettiği belirlenmiştir (Wiley and Sons, 1974).

İnvers gaz kromatografisi ve DSC ile elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarının yukarıda özetlenmiş literatürle uyum içinde olduğu görülmüştür. Veriler kopolimer bileşiminde eşit molarla yaklaştıkça camsı geçiş sıcaklıklarının arttığını, uzaklaştıkça azaldığını ve bu nedenle diyagramda konveks tipin oluştuğu görülmektedir.

1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler üzerinde problemlerin, camsı geçiş sıcaklıkları altındaki sıcaklıklarda hesaplanan adsorpsiyon ısıları incelendiğinde alkollerin hidrokarbonlara göre kopolimerlerle etkileşiminin yüksek olduğu görülür. Alkollerin hidrokarbonlara göre kopolimerler üzerinde daha çok adsorbe oluşlarının nedeni, alkollerdeki hidroksil (OH) gruplarının, kopolimer içindeki nitril (CN) gruplarıyla hidrojen bağı oluşturmasıyla izah edilebilir. Alkollerin kopolimer üzerindeki adsorpsiyonunun, kopolimeri oluşturan monomerlerden elde edilen homopolimerler üzerindeki adsorpsiyondan daha büyük olduğu görülmektedir. Poli akrilonitril ve polistiren üzerinde alkoller ve hidrokarbonların prob olarak kullanıldığı çalışmalarda, adsorpsiyonun, polistirende Van der Waals etkileşimleri, poli akrilonitrilde ise Van der Waals etkileşmesi ve nitril (CN) grupları ile hidroksil (OH) grupları arasındaki hidrojen bağından ileri geldiği öne sürülmüştür (Coşkun vd., 1992; Özdemir vd., 1991). Akrilonitrildeki nitril (CN) grupları hidrojen ile çok güçlü bağ oluşturur. Ancak bu monomerden elde edilen polimerde, CN grupları arasındaki dipolar etkileşmeden dolayı nitril grupları polarlığını kısmen kaybettiğinden hidroksil gruplarıyla etkileşimlerinin azaldığı ifade edilebilir.

Akrilonitrilin stirenle kopolimerizasyonunda zincir içerisine stiren monomerlerinin girmesiyle nitril grupları arasındaki dipolar etkileşmenin engelleneceğinden polimer zincirlerinin polaritesinin artması beklenir. Bu nedenle alkollere ait adsorpsiyon verilerinin beklenenden yüksek olduğu görüldü.

Ayrıca adsorpsiyon ısılarının alkollerde, etil alkol < n-propil alkol < n-bütil alkol; hidrokarbonlarda n-pentan < n-hekzan < n-heptan < n-oktan < n-nonan sırasına göre değiştii görülmektedir ki bu da beklenen bir sonuçtur. Bu sonuçlar, probun etkileşim yüzeyi arttıkça proba polimer arasındaki etkileşmenin arttığını gösterir. Bir başka çalışmada da Nylon 6 üzerinde n-oktan, n-nonan, n-dekanın adsorpsiyon ısıları sırasıyla -45.9, -51.9, -51.1 kJ/mol olarak bulunmuştur (Gozdz and Weigmann, 1984).

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri tayin edildi. Sonuçlardan ΔG_1^s değerlerinin pozitif, ΔS_1^s ve ΔH_1^s değerlerinin ise negatif olduğu görüldü. Bu değerler (polimer-nonsolvent) sistemleri için olması gereken değerler cinsindendir. Termodinamiğın kanunlarına göre kendiliğinden yürümeyen olaylarda $\Delta G > 0$ ve $\Delta S > 0$ olması gerekmektedir. Probların kopolimerler üzerindeki serbest enerji ve entropi değerleri gözönüne alındığında, çalışmada prob olarak kullanılan alkoller ve hidrokarbonların kopolimerle etkileşimlerinin çok zayıf olduğu söylenebilir. Ekzotermik sorpsiyon ısıları, kopolimerle probların etkileşimlerinin çok zayıf olduğunun bir ifadesidir. Alkollerin sorpsiyona ait molar ısılarının hidrokarbonlara nisbeten yüksek olduğu gözlendi. Buna alkollerdeki polar grupların neden olduğu sonucunu ortaya çıkarır.

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

Polimer-prob sisteminde probların polimer için çözücü olup olamayacağı (Guillet, 1973) tarafından geliştirilen bağıntılar yardımıyla tesbit edilebilir.

$(a_1/w_1)^\infty < 5$	İyi zc
$5 < (a_1/w_1)^\infty < 10$	Orta derecede çözücü
$(a_1/w_1)^\infty > 10$	Kötü zc

Elde edilen verilere göre; alkoller ve hidrokarbonlar oda sıcaklığında kopolimerler için kötü çözücülerdir. Sıcaklık yükseldikçe ağırlık kesri aktiflik

katsayılarının azaldığı görülmüştür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda farklı kimyasal yapıya sahip her iki çözücü serisinin kopolimerleri çözebileceği söylenebilir. Özellikle hidrokarbonların alkollere göre daha düşük sıcaklıkta kopolimerler için çözücü olabileceği elde edilen $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve χ değerlerinden görülebilir. Genel olarak kopolimerlerde akrilonitril miktarı arttıkça yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğün arttığı elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Düşük karbonlu alkoller ve hidrokarbonların yüksek karbonlulara göre çözme yeteneklerinin daha fazla olduğu görülmüştür. Bu ise düşük karbonlu alkol ve hidrokarbonların polimer içerisine kolaylıkla diffüzenmesinin bir sonucu olarak ifade edilebilir. Polistiren ve poli metilmetakrilat üzerinde n-oktan, n-dekan, n-dodekan ve n-tetradekanın prob olarak kullanıldığı başka bir çalışmada, sıcaklık arttıkça ağırlık kesri aktiflik katsayılarının azaldığı ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda alkanlarla polimerler arasındaki etkileşmelerin arttığı gözlenmiştir (DiPaola-Baranyi vd., 1978).

Polimetil metakrilat ve poli epiklorhidrinin çeşitli hidrokarbonlarla bulunan Flory-Huggins etkileşim parametreleri 0.5'den büyük, metilenklorür, kloroform, karbon tetraklorür, toluen ve benzen gibi problar için 0.5'den küçüktür (Al-Saigh, 1984).

Özellikle n-pentan ve n-hekzana ait $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinden sıcaklık yükseldikçe bu problar ile kopolimerler arasındaki etkileşmelerin arttığı görülmektedir. Bu sıcaklıklarda probların çözünürlük parametresi (δ_1) ise kopolimerlerin çözünürlük parametreleri (δ_2) değerleri birbirine çok yakındır. Polimer-prob sisteminde probun polimeri çözebilmesi için çözünürlük parametrelerinin farkı 2'den küçük olması gerekir (Pişkin, 1987).

6. SONUÇLAR

Fiziksel ve termodinamik özelliklerini incelemek amacıyla, farklı monomer oranlarına sahip bir seri Poli (Stiren-ko-Akrilonitril) polimerleri radikalik yolla elde edildi.

Kopolimerlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarından yapıları aydınlatıldı. Bu spektrumlardan kopolimerlerin elde edildikleri görüldü.

Yüzde bileşim tayinleri elementel analiz ve ^1H -NMR ile hesaplandı. Her iki yöntemle elde edilen sonuçların uyum içinde olduğu görüldü (Bkz. Çizelge 4.1).

İnvers gaz kromatografisi ve DSC ile yapılan analiz sonucunda kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları aşağıdaki gibi bulundu.

Çizelge 6.1. Kopolimerlerin ($\ln V_g^0$; $1/T$) grafiklerinden ve DSC eğrilerinden bulunan camsı geçiş sıcaklıkları (T_g)

Polimer	$\ln V_g^0$; $1/T$ (T_g (°C))	DSC (T_g (°C))
1 No'lu Kopolimer	108	111
2 No'lu Kopolimer	115	118
3 No'lu Kopolimer	110	110
4 No'lu Kopolimer	106	104

Kopolimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_w$) ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_n$) GPC ile bulundu.

Çizelge 6.2. Kopolimerlere ait ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri

Kopolimer	Ortalama Molekül Ağırlığı		Heterojenlik İndisi
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	
1 No'lu	599929	292196	2.053
2 No'lu	541082	285121	1.898
3 No'lu	281199	147667	1.904
4 No'lu	271107	153222	1.769

Kopolimerlerin limit viskozite sayıları 30°C'de dimetil formamidde çözülerek Ubbelohde viskozimetresi ile tayin edildi.

Çizelge 6.3. Kopolimerlere ait limit viskozite sayıları ve Huggins sabitleri

Kopolimer	$[\eta]$	K_H
1 No'lu	1.829	0.115
2 No'lu	1.591	0.168
3. No'lu	0.792	0.242
4 No'lu	0.735	0.638

Kopolimerlerin çözünürlük parametreleri oda sıcaklığında titrasyon yöntemiyle belirlendi. 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler için çözünürlük parametreleri sırasıyla 10.22, 10.35, 10.46 ve 9.81 (kal/cm³)^{1/2} olarak bulundu.

Termal gravimetrik analiz sonucunda kopolimerlerin 5°C/dak ısıtma hızındaki bozunma sıcaklıkları sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler için 313.4, 308.0, 299.0 ve 273.0 °C olarak bulundu.

Kopolimerlerin kütle kaybına bağlı olarak bozunma aktivasyon enerji değerleri 1, 2, 3 ve 4 No'lu kopolimerler için 200.33-278.15, 134.0-246.34, 133.3-159.14 ve 87.0-135.46 kJ/mol arasında değiştiği gözlemlendi.

(Polimer-prob) sistemine ait termodinamik özellikler invers gaz kromatografisi tekniği kullanılarak bulundu. Camsı geçiş sıcaklıkları altındaki sıcaklıklarda problemlerin kopolimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları, camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde ise sorpsiyona ait ΔH_1^S , ΔG_1^S ve $T.\Delta S_1^S$ değerleri bulundu. Sonuçlardan ΔG_1^S değerleri pozitif, ΔS_1^S ve ΔH_1^S değerlerinin negatif olduğu görüldü. Bu değerler (polimer-nonsolvent) sistemleri için olması gereken değerler cinsindendir.

Sonsuz seyreltik hallerde polimer-prob sistemleri için ΔG_1^∞ , ΔH_1^∞ , $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins parametreleri ile kopolimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edildi.

Elde edilen verilere göre; alkoller ve hidrokarbonlar oda sıcaklığında kopolimerler için kötü çözücülerdir. Yüksek sıcaklıklarda her iki çözücü grubunun kopolimerleri çözebileceği ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

- AL-SAIGH, Y.Z., MUNK, P., 1984. Study of Polymer-Polymer Interaction Coefficientb in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography, **Macromolecules**, 17, 803-809.
- ALLEN, G., GEE, G., and WILLSON, G.J., 1960. **Polymer**, 1, 456.
- BAGDA, E., 1976. **Polimer Kimyası**, Almanya.
- BERET, S., and PRASNITZ, J., 1975. **Macromolecular**, 7, 536.
- CACCAMESE, S., et. al., 1977. **Polymer Sci. A1.**, 15, 5.
- CARD, W.T., AI-SIGH, Z.Y., and MUNH, P., 1985. Estimation of Polymer Solubility Parameters by Gas Chromatography, **Macromolecular**, 18, 1030-1034.
- CHEN, C.T., and AL-SAIGH, Y.Z., 1990. Characterization of Poly (Ethyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography, **Polymer**, 31, 1170-1176.
- CHENG, Y.L., and BONNER, D.C., 1974. **Macromolecules**, 7, 687.
- COŞKUN, M., ÖZDEMİR, E., BENZER, R., PULAT, E., 1992. Stiren-Etilakrilat Kopolimerlerinin Termodinamik Özelliklerinin İnvers Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi, **Doğa-Türk Kimya Dergisi**, 16, 76-82.
- COHEN, J., and PRIEL, Z., 1989. Intrinsic Viscosity of Poly Electrolyte Solutions, **Polymer Communications**, 30, 223-224.
- DI POALA,-BARANYI, G., BRAVN, J.M., and GUILLET, J.E., 1978. Partial Molar Heats of Mixing of Small Molecules with Polymers by Gas Chromatography, **Macromolecules**, 11, 224-227.
- DI POALA,-BARANYI, G., GUILLET, J.E., 1978. Estimation of Solubility Parameters by Gas Chromatography, **Macromolecular**, Vol. 11, 228-235.
- ERDİK, E., 1993. **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- ETXEBERRIA, A., et. al., 1992. Inverse Gas Chromatography in the Characterization of Polymeric Materials, **Journal of Chromatography**, 607, 227-237.
- GODZ, A.S., and WEIGMAN, H., 1984. Surface Characterization of Intact Fibers by Inverse Gas Chromatography, **J. of Appl. Polymer Sci.**, 29, 3965-3979.
- GUILLET, J.E., 1973. **Advences, in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography**, John Wiley and Sons, New York.
- HAMMERS, W.G., et. al., 1975. **Polymer Sci. A2**, 13, 401.
- HU, D.S., HAN, C.D., and STIEL, L.I., 1987. Gas Chromatographic Measurements of Infinite Dilution Coefficients of Volatile liquids in amorphous Polymers at Elevated Temperatures, **J. App. Poly. Sci.**, Col. 33, 551-576.

- IMMERGUT, E.H., BRAMORUP, J., 1975. **Polymer Handbook**, Second Edition.
- KARAGÖZ, H., 1991. Polistirenin Bazı Özelliklerinin İnvers Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi, 100. Yıl Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Van.
- KAYA, İ., and ÖZDEMİR, E., 1995. Thermodynamic Interactions and Characterization of Poly (Ethyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography, **Macromolecular Reports**, A 32, 377-383.
- KLEIN, J., and JEBERLEN, H.E., 1980. Chainlength Dependence of Thermodynamic Properties of Poly (Ethylene Glycol), **Macromol. Chem.**, 181, 1237-1249.
- MCCAFFER, E.L., 1970. Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry, Mc Gram Hill Book Comp., New York.
- ÖZDEMİR, E., AÇIKSES, A., COŞKUN, M., 1991. İnvers Gaz Kromatografisi ile Polistirenin Camsı Geçiş Sıcaklığı ve Adsorpsiyon Isısı Tayini, **Doğa-Tr. J. of Chemistry**, 15, 197-205.
- ÖZDEMİR, E., AÇIKSES, A., COŞKUN, M., 1992. Determination of Polystyrene-Hydrocarbon Interaction Parameterz and Solubility Parameter Using Inverse Gas Chromatography, **Macromolecular Reports**, A 29, 63-70.
- PİŞKİN, E., 1987. **Polimer Teknolojisine Giriş**, İnkilap Kitapevi, İstanbul.
- RABEK, F.V., 1980. Experimental Methods in Polymer Chemistry. John Wiley and Sons. London.
- REID, C.R., PRAUSNITZ, J.M., SHERWOOD, T.K., 1977. The Properties of Gases and Liquids.
- SANETRA, R., KOLARZ, B.N., and WLOCHOWICZ, A., 1985. Determination of The Glass Transition Temperature of Poly (Styrene-co-Divinil Benzene) by Using Inverse Gas Chromatography, **Polymer**, 26, 1181-1186.
- SANETRA, R., KOLARZ, B.N., and WLOCHOWICZ, W.A., 1987. Determination of Thermodynamic Data For The Interaction of Alifatic Alcohols with Poly (Styrene-co-Divinil Benzene) Using Inverse Gas Chromatography, **Polymer**, Vol. 28, 1753-1757.
- SIMIDROD, O., GUILLET, J.E., 1969. Study of Polymer Intractions by Gas Chromatography, **Macromolecules**, 2, 272-276.
- TEMÜZ, M.M., 1996. 3-Tetrahidrofurfuriloksi-2-Hidroksipropil Metakriat Monomeri ile Bunun Homo ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- TOOP, D.J., 1971. IEEE Trans. Ins. E1, p. 2.
- WILEY, J., and SONS., 1974. Glass Transition Temperature and Sequentral Structure of Equimolar Copolymers, **Polymer Letters**, 12, 31-37.

EKLER

EK-1. Element Analizinden % Bileşim Tayini (2 No'lu kopolimere ait örnek hesaplama)

Analizi sonuçlarına göre 2 No'lu kopolimerinin yapısında;

% 81.13 C

% 6.967 H

% 11.903 O

olduğu görüldü. Bu değerlerden yararlanarak kopolimerlerin % bileşimleri aşağıdaki gibi hesaplandı.

Hesaplanan akrilonitril yapısında N atomu üzerinden yapıldı.

$$N = \frac{11.903 \text{ gr}}{14 \text{ gr/at-gr}} = 0.8502 \text{ at-gr}$$

$$n_{AN} = \frac{0.8502 \text{ at-gr} \cdot 1 \text{ mol}}{1 \text{ at-gr}} = 0.8502 \text{ mol AN}$$

$$AN\text{'in gr miktarı} = 0.8502 \times 53 = 45.06 \text{ gr}$$

$$St\text{'in gr miktarı} = 100 - 45.06 = 54.94 \text{ gr}$$

$$n_{ST} = \frac{54.94 \text{ gr}}{104 \text{ gr/mol}} = 0.528 \text{ mol}$$

$$n_T = n_{AN} + n_{St} = 0.528 + 0.8502 = 1.3782 \text{ mol}$$

$$\%_{AN} = \frac{0.8502}{1.3782} \times 100 = 61.6 \text{ mol}$$

$$\%_{St} = 100 - 61.6 = 38.4$$

Ek 2. ^1H -NMR Spektrumundan % Bileşimlerin Tayini

^1H -NMR spektrumundan % bileşimlerin tayini için spektrumda alifatik ve aromatik piklerin yükseklikleri karşılaştırıldı (1 No'lu kopolimer için örnek hesaplama).

X mol aromatik yükseklik = 4.4 cm (5 protona karşılık gelen),

(1-X) Toplam alifatik yükseklik = 6.8 cm (stiren ve akrilonitrilden toplam 6 H protona karşı gelen).

Buna göre;

$$\frac{\text{Toplam Aromatik Yük.}}{\text{Alifatik Yük.}} = \frac{4.4}{6.8}$$

$$\frac{5X}{3X + 3(1-X)} = \frac{4.4}{6.8}$$

$$x = 0.39$$

Bulunan bu değere göre;

$$\% \text{ Stiren} = 0.39 \times 100 = 39$$

$$\% \text{ MMA} = 100 - 39 = 61$$

Ek 3. Polimerin çözünürlük parametresi alt ve üst sınır çözünürlük parametrelerinin tayin edilmesi

1 No'lu kopolimerin çözünürlük parametresi alt sınırının belirlenmesi
Aseton ve n-hekzanın molar hacimleri ve mol kesirlerinin hesaplanması;

$$n_{\text{Aseton}} = \frac{3.2331}{58} = 0.0557 \text{ mol}$$

$$n_{\text{n-hekzan}} = \frac{0.9486}{86} = 0.011 \text{ mol}$$

$$n_T = n_{\text{Aseton}} + n_{\text{n-hekzan}} = 0.0557 + 0.011 = 0.0667$$

$$X_{\text{Aseton}} = \frac{n_{\text{Aseton}}}{n_T} = \frac{0.0557}{0.0667} = 0.835$$

$$X_{\text{n-hekzan}} = \frac{n_{\text{n-hekzan}}}{n_T} = \frac{0.011}{0.0667} = 0.165$$

$$V_{\text{Aseton}} = \frac{58}{0.7899} = 73.427 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{n-hekzan}} = \frac{86}{0.6603} = 130.243 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım Alt Sınır}} = \frac{\delta_{\text{Aseton}} \cdot X_{\text{Aseton}} \cdot V_{\text{Aseton}} + \delta_{\text{n-hekzan}} \cdot X_{\text{n-hekzan}} \cdot V_{\text{n-hekzan}}}{X_{\text{Aseton}} \cdot V_{\text{Aseton}} + X_{\text{n-hekzan}} \cdot V_{\text{n-hekzan}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım Alt Sınır}} = \frac{9.9 \times 0.835 \times 73.427 + 7.3 \times 0.165 \times 130.243}{0.835 \times 73.427 + 0.165 \times 130.243}$$

$$\delta_{\text{Karışım Alt Sınır}} = 9.22 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

1 No'lu kopolimerin çözünürlük parametresinin üst sınırının belirlenmesi;

$$n_{\text{Aseton}} = \frac{2.31}{58} = 0.0398 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Metanol}} = \frac{0.90.9759486}{32} = 0.0305 \text{ mol}$$

$$n_T = n_{\text{Aseton}} + n_{\text{Metanol}} = 0.0398 + 0.0305 = 0.0703$$

$$X_{\text{Aseton}} = \frac{n_{\text{Aseton}}}{n_T} = \frac{0.0398}{0.0703} = 0.566$$

$$X_{\text{Metanol}} = \frac{n_{\text{Metanol}}}{n_T} = \frac{0.0305}{0.0703} = 0.434$$

$$V_{\text{Aseton}} = \frac{58}{0.7899} = 73.427 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{Metanol}} = \frac{32}{0.7914} = 40.435 \text{ cm}^3$$

$$\delta_{\text{Karışım Üst Sınır}} = \frac{\delta_{\text{Aseton}} \cdot X_{\text{Aseton}} \cdot V_{\text{Aseton}} + \delta_{\text{Metanol}} \cdot X_{\text{Metanol}} \cdot V_{\text{Metanol}}}{X_{\text{Aseton}} \cdot V_{\text{Aseton}} + X_{\text{Metanol}} \cdot V_{\text{Metanol}}}$$

$$\delta_{\text{Karışım Üst Sınır}} = \frac{9.9 \times 0.566 \times 73.427 + 14.5 \times 0.434 \times 40.435}{0.566 \times 73.427 + 0.434 \times 40.435}$$

$$\delta_{\text{Karışım Üst Sınır}} = 11.26 (\text{kal/cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_{\text{Karışım Polimer}} = \frac{\delta_{\text{Karışım Alt Sınır}} + \delta_{\text{Karışım Üst Sınır}}}{2} = \frac{9.22 + 11.26}{2} = 10.24$$

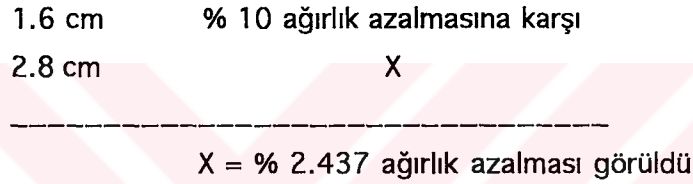
Ek 4. Poli (Stiren-ko-Akrilonitril) Polimerinin Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Termogramlardaki eğrilerden yararlanarak w_1 doğrultusunda çakışan noktalara teğetler çizilir. Farklı ısıtma hızları için teğetlerin eğimlerinden $\ln dw/dt$ değerleri hesaplanır. Örneğin 5°C 'deki $\ln dw/dt$ aşağıdaki gibi bulundu.

TGA eğri grafiğinde 1.6 cm % 10 ağırlık azalmasına karşılık gelen,

a. Ağırlık azalması

$w_2 - w_1 = 2.8$ olarak ölçüldü.



bu değerler dw 'ye eşittir.

b. Sıcaklık azalması

Sıcaklık eksenine çizilen doğrulardan sıcaklık azalması;

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$\Delta T = 399 - 304 = 95^\circ\text{C} \text{ olarak bulundu.}$$

$$\ln \frac{dw}{dt} = \frac{2.437}{1140} = -6.148$$

c. $1/T$ 'nin hesaplanması

% ağırlık azalması ekseninin $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ 'lık ısıtma hızına ait eğriyi kestiği noktadaki sıcaklık, sıcaklık ekseninden okundu.

$T = 361^\circ\text{C}$; bu sıcaklık Kelvin cinsinden hesaplanarak, $1/T$ (K) olarak kaydedildi.

$$T^{\circ}\text{K} = 361 + 273 = 634$$

$$1/T \text{ (K)} = 1 / 634 = 1.577 \times 10^{-3}$$

Aynı yolla 10, 15 ve 20°C/dak ısıtma hızına ait $\ln dw/dt$ ve $1/T$ değerleri hesaplandı. Arhenius denkleminde $\ln dw/dt = \ln w - (E_a/R) (1/T)$ değerleri grafiğe alındığında w_1 (w_1 % 2.5 ağırlık azalması)'na ait doğru denklemi aşağıdaki gibi bulundu.

$$y = 32.18 - 24.12 \times 10^3 \quad R = 0.77$$

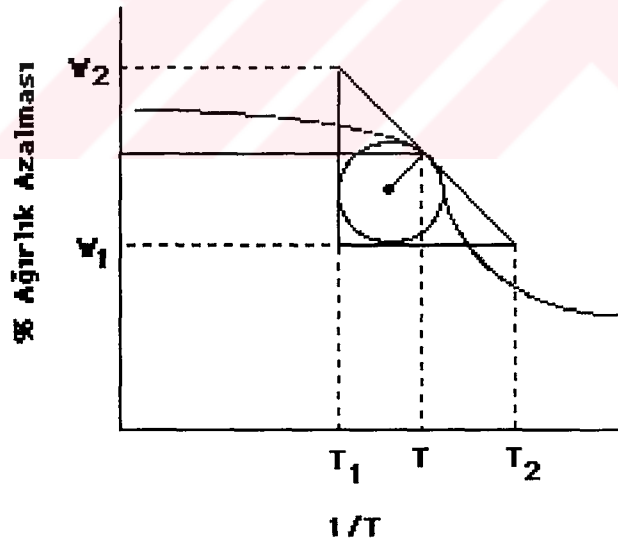
$$\text{Eğim} = -24.12$$

$$E_a = -\text{eğim} \times R$$

$$= 24.12 \times 10^3 \times 8.314 = 200533 \text{ joule}$$

$$= 200.533 \text{ kJ/mol} \text{ olarak bulundu.}$$

Aynı işlemler % 5, % 7.5 ve % 10 kütle kayıpları için de yapıldı.



Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için örnek şekil.

Ek 5. Çalışmada kullanılan problemlerin bazı fiziksel sabitleri

Çözücü	MA	H _v	T _c	P _c	V _c	W	α^{20}	A	B	C
Etil Alkol	46.069	9260	516.2	63.0	167.0	0.635	0.7893	18.91	3803.98	-41.68
Propil Alkol	60.096	9980	536.7	51.0	218.5	0.624	0.8035	17.543	3166.38	-80.15
Bütil Alkol	74.123	10300	562.9	43.6	274.0	0.590	0.8098	17.21	3026.03	-86.65
Pentan	72.15	6160	469.6	33.3	304.0	0.251	0.6262	15.83	2477.07	-39.94
Hekzan	86.178	6896	507.4	29.3	370.0	0.296	0.6603	15.83	2697.55	-48.78
Heptan	100.205	7576	540.2	27.0	432.0	0.351	0.6837	15.87	2911.32	-56.51
Oktan	114.232	8225	568.8	24.5	492.0	0.394	0.7025	15.94	3120.45	-63.63
Nonan	128.259	8823	594.6	22.8	548.0	0.444	0.7176	15.96	3291.45	-71.33

ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Elazığ'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Elazığ'da tamamladı. Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1982 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1991 Yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansını tamamladı. Halen aynı üniversitenin Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

