

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİ (SİKLOHEKZİL METAKRİLAT) VE POLİ (BENZİL
METAKRİLAT)'IN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
İLE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Çiğdem YİĞİT PALA

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 18/01/2013

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ÇİĞDEM YİĞİT PALA tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**POLİ (SİKLOHEKZİL METAKRİLAT) VE POLİ (BENZİL METAKRİLAT)’IN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Danışman

Yard. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Jüri Üyesi

Yard. Doç. Dr. Feyza KOLCU

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 18/01/2013

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Çiğdem YİĞİT PALA

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA' ya, çalışma sÜresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen Uzman Dr. Dilek BAHÇECİ ve doktora öğrencisi Kevser TEMİZKAN'a hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Çiğdem YİğİT PALA

SİMGELER VE KISALTMALAR

A,B,C	: Probun Buhar Basıncına Ait Sabit Değerler
$(a_1/w_1)^\infty$: Probun Ağırlıkça Aktiflik Katsayısı
B_{11}	: Probun İkinci Virial Katsayısı
d	: Polimerin Yoğunluğu
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Scanning (Taramalı) Kalorimetri
F	: Taşıyıcı Gazın Akış Hızı (ml/dk)
GC	: Gaz Kromatografisi
ΔG_1^S	: Sorpsiyonun Kısmi Molar Serbest Enerjisi (cal/mol)
ΔG_1^∞	: Karışımın Kısmi Molar Serbest Enerjisi (cal/mol)
ΔH_a	: Adsorpsiyon Isısı (cal/mol)
ΔH_v	: Buharlaştırma Isısı (cal/mol)
ΔH_{vb}	: Kaynama Noktasındaki Buharlaştırma Entalpisi (cal/mol)
ΔH_1^S	: Sorpsiyona Ait Molar Entalpi (cal/mol)
ΔH_1^∞	: Karışımın Kısmi Molar Isısı (cal/mol)
PBzMA	: Poli (benzil metakrilat)
PCHMA	: Poli (sikloheksil metakrilat)
P_i	: Taşıyıcı Gazın Giriş Basıncı (mm Hg)
P_0	: Taşıyıcı Gazın Çıkış Basıncı (mm Hg)
P_1^0	: Probun Buhar Basıncı (mm Hg)
R	: Gaz Sabiti (L atm/mol K)
ΔS_1^S	: Sorpsiyona Ait Molar Entropi
T	: Sıcaklık (K)
T_b	: Kaynama Noktası Sıcaklığı
T_{br}	: İndirgenmiş Kaynama Noktası Sıcaklığı
t_p	: Probun Alınma Zamanı (dk)
t_g	: Metan Gazının Alınma Zamanı (dk)
T_g	: Polimerin Cam Geçiş Sıcaklığı
T_e	: Polimerin Erime Sıcaklığı
T_c, V_c	: Proba Ait Kritik Sıcaklık ve Hacim
Δt_r	: Net Alınma Zamanı
T_r	: İndirgenmiş Sıcaklık

V_g^0	: Probun Spesifik Hacmi
V_1	: Probun Molar Hacmi
v_2	: Polimerin Spesifik Hacmi
χ_{12}^∞	: Flory- Huggins Etkileşim Parametresi
δ_1	: Probun Çözünürlük Parametresi
δ_2	: Polimerin Çözünürlük Parametresi
α	: Flory- Huggins' e Entropinin Katkısı
β	: Flory- Huggins' e Entalpinin Katkısı

ÖZET

POLİ (SİKLOHEKZİL METAKRİLAT) VE POLİ (BENZİL METAKRİLAT)'IN İNVERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Çiğdem YİĞİT PALA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

18/01/2013, 72

Bu çalışmada poli (sikloheksil metakrilat) (PCHMA) ve poli (benzil metakrilat) (PBzMA)'ın bazı termodinamik özellikleri invers gaz kromatografisi ile incelendi.

Bu amaçla, Chromosorb W üzerine seçilmiş polimerler kaplandı ve kolon içerisine dolduruldu. Kolonların içerisinden 48 saat süreyle taşıyıcı gaz (N_2) geçirilerek safsızlıklardan arındırıldı. PCHMA kolonundan $80^\circ C$ 'den $180^\circ C$ 'ye, PBzMA kolonundan $40^\circ C$ 'den $140^\circ C$ 'ye kadar her $10^\circ C$ 'de bir kolon içerisine n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-dekan, metanol, etanol, 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilen enjektte edildi ve problemlerin her bir sıcaklıktaki alıkonma zamanları (t_r) tayin edildi. Bulunan alıkonma zamanı değerlerinden her bir proba ait spesifik alıkonma hacmi (V_g^0) değerleri hesaplandı. Bu değerlerden yararlanarak ($1/T; \ln V_g^0$) grafiklerinden PCHMA'nın camsı geçiş sıcaklığı $373 K$ ve PBzMA'nın ise $323 K$ olarak bulundu. Camsı geçiş sıcaklığının altında her bir prob için adsorpsiyon ısıları (ΔH_a), camsı 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_{12}^∞) ve ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1) $^\infty$, değerleri her bir polimer için hesaplandı. χ_{12}^∞ ve ΔG_1^∞ değerlerinden faydalanarak $(\delta_1^2/RT) - (\chi_{12}^\infty/V_1)$ ve $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerleri her bir kolon için problemlerin çözünürlük parametresi, δ_1 'e karşı grafiğe alındı, bu doğruların eğimlerinden polimerlerin çözünürlük parametresi (δ_2) hesaplandı ve bulunan değerlerin literatürdeki değerlerle uygun olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Poli (sikloheksil metakrilat), poli (benzil metakrilat), invers gaz kromatografisi, termodinamik özellikler.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF POLY (CYCLOHEXYL METHACRYLATE) AND POLY (BENZYL METHACRYLATE) BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

Çiğdem YİĞİT PALA

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

18/01/2013, 72

In this work, some thermodynamic properties of poly (cyclohexyl methacrylate) (PCHMA) and poly (benzyl methacrylate) (PBzMA) were studied by using inverse gas chromatography.

For this purpose, the polymeric substance covered over on Chromosorb W and this was filled into a glass column. The columns were purged with the carrier gas (nitrogen) for 48 hours to remove the impurities. For PCHMA from 80°C to 180°C, for PBzMA from 40°C to 140°C with 10°C intervals, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-decane, methanol, ethanol, 2-propanol, butane, acetone, ethyl methyl ketone, benzene, toluene and o-xylene were injected into the columns and the retention times (t_r) of probes at every temperature were determined. Then, specific volumes (V_g^0) were determined for each probe molecule. By using $(1/T; \ln V_g^0)$ graphics, the glass transition temperatures of PCHMA and of PBzMA were found to be 373 K and 323 K, respectively. Under the glass transition temperatures adsorption heats (ΔH_a), and above the glass transition molar heats (ΔH_1^S), free energies (ΔG_1^S) and entropies (ΔS_1^S) belonging to sorption for every probe were calculated. The partial molar heat (ΔH_1^∞), partial molar free energy (ΔG_1^∞), Flory-Huggins interaction parameter (χ_{12}^∞) and weight fraction activity coefficient (a_1/w_1) $^\infty$, values for infinite dilute solutions were calculated for polymers. The graphics were drawn by employing partial molar free energies ΔG_1^∞ and Flory-Huggins interaction parameter (χ_{12}^∞), $(\delta_1^2/RT) - (\chi_{12}^\infty/V_1)$ and $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ values versus the solubility parameters of the probes (δ_1) by calculating the slope and intercept of the lines, the solubility parameters of the polymers were obtained.

Key Words: Poly (cyclohexyl methacrylate), poly (benzyl methacrylate), inverse gas chromatography, thermodynamic properties.

İÇİNDEKİLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
BÖLÜM 1- GİRİŞ	1
1.1. Temel Kavramlar	2
1.1.1. Polimer kimyasına giriş	2
1.1.1.1. Genel bilgiler	2
1.1.1.2. Polimerlerin sınıflandırılması	2
1.1.1.3 Polimerlerin termal davranışları	3
1.1.1.3.1. Camsılaşıma ve erime sıcaklıkları	3
1.2. Kromatografi.....	5
1.2.1 Gaz kromatografisi	5
1.2.1.1. Taşıyıcı Gaz	7
1.2.1.2. Enjeksiyon kısmı.....	7
1.2.1.3. Kolon ve fırın.....	7
1.2.1.4. Dedektörler	8
1.2.2. İnvrs gaz kromatografisi	10
1.2.2.1 İnvrs gaz kromatografisi metodu ile polimerin davranışının incelenmesi .	12
1.2.2.2.Adsorpsiyona Ait Parametreler.....	14
1.2.2.2. Sorpsiyona ait parametreler	14
1.2.2.3. Sonsuz seyreltik duruma ait parametreler.....	14
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	18
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Materyal	22
3.1.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	22
3.1.2. Deneyde kullanılan aletler	23
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. Kolon dolgu maddelerinin hazırlanması.....	23
3.2.1.1. Poli (sikloheksil metakrilat) kolonunun hazırlanması	23
3.2.1.2. Poli (benzil metakrilat) kolonunun hazırlanması.....	23

3.2.2. Kolonların doldurulması	24
3.2.3. Gaz Kromatografisi Cihazının Hazırlanması.....	24
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	25
4.1. Gaz Kromatografisi Verileri	25
4.2. Spesifik Alıkonma Hacim Değerleri.....	28
4.3. Camsı Geçiş Sıcaklıkları.....	30
4.5. Polimerlerin Sorpsiyona Ait Termodinamik Değerleri	33
4.6. Polimerlerin Sonsuz Seyreltik Durumuna Ait Termodinamik Değerleri	38
4.6.1. Ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) , Seyreltik çözeltilerde karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ , $(\delta_1^2/RT)-\chi_{12}^\infty/V_1$, $\delta_1^2-(\Delta G)_1^\infty/V_1$ değerleri	38
4.6.2. Sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ , molar buharlaşma entalpisi ΔH_v (cal/mol) değerleri	41
4.6.3. Polimerlerin çözünürlük parametresi, δ_2 (cal/cm ³) ^{1/2}	45
4.6.4. Flory- Huggins etkileşim parametresi, χ_{12}^∞ , değerlerine entropi ve entalpinin etkisi.....	53
BÖLÜM 5 – SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	62
EKLER	65
ÇİZELGELER DİZİNİ	I
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	III
EKLER DİZİNİ	VI
ÖZGEÇMİŞ	VII

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Smidsrod ve Guillet 1969’da bir polimerik durucu faz kullanarak gaz kromatografisinin (GK) polimerlerin incelenmesine büyük katkısı olabileceğini gösterdiler (Smidsrod ve ark., 1969). Metoda invers gaz kromatografisi (İGK) denildi. Çünkü mobil (hareketli) fazdaki komponentlerin ayrılmasının söz konusu olduğu alışılmış GK’nın tersine durucu faz incelenen fazdır. 1970’lerin başlarında İGK’nin polimerlerin fazlarının ve taşınma özelliklerinin incelenmesinde yararlı olduğu bulundu. Kristalinliğin incelenmesi, çözücü moleküllerin amorf polimerlerdeki çözünürlüğünün kristalin olanlarıkinden çok daha büyük olması gerçeğine dayandı. Küçük çözücü moleküllerinin, bir polimerin içine girme hızı yapılarına göre geniş ölçüde farklılıklar gösterir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki polimerler genellikle İGK deney şartları altında geçirgen değildirler. Bu yüzden, İGK camsı geçişin incelenmesi için kullanılabilir. Sıcaklık yükselirken çözücü polimere daha rahat girer. Polimerin çözücünün difüzyonuna karşı gösterdiği direnç pik genişlemesine neden olur. Camsı haldeki polimerlerde çözücülerin difüzyon katsayıları, kromatografik piklerin genişliğinden bulunabilir. Difüzyona karşı direnç yeterince küçük olduğunda, yani camsı geçiş sıcaklığının oldukça üstündeki sıcaklıklardaki hareketli ve durgun fazlar arasında bir faz dengesi mevcuttur. Bu şartlarda, kolondaki çözücünün alıkonma hacmi, dağılım katsayısının duyarlı bir ölçüsü haline gelir. Böylece alıkonma hacminin ölçülmesi, polimer- çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına v.b. ne bağlılığı hakkında sağlıklı bilgiler verir. Hesaplanan sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı bile polimer çözücü etkileşimlerini açıklamaya yeterlidir. Ayrıca polimer çözeltilerinin termodinamiği ile ilgili bazı teorilere ait parametrelerin hesaplanması ve bu teorilerin geçerliliğinin tartışılması da yararlıdır (Bilgin, 1996).

Polimer- çözücü etkileşimlerini incelemek için birkaç metot vardır. Membran osmometresi, buhar sorpsiyonu gibi metotları içeren bu teknikler zor ve zaman alan deneylerdir. Ayrıca İGK’de kullanılan polimer miktarı, diğer metotlara göre çok az, yaklaşık birkaç gram kadardır. Formüller eser miktarda çözücüler için türetildiğinden dolayı kullanılan çözücü miktarı da azdır. Bu nedenle çok az miktarda polimer ve çözücü kullanılarak, kısa zamanda polimerin çözücü ile termodinamik etkileşimleri hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir. Smidsrod ve Guillet’in 1969’daki çalışmalarından beri birçok polimer- çözücü sistemi bu metotla çalışılmış, aktivite katsayıları, etkileşim parametreleri, çözünme entalpileri ve etkin değişim enerji parametreleri bulunmuştur. Bulunan değerlerin diğer metotlarla bulunan değerlere uyduğu görülmüştür (Bilgin, 1996).

1.1. Temel Kavramlar**1.1.1. Polimer kimyasına giriş****1.1.1.1. Genel bilgiler**

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek kütleli bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Monomer birimlerinden başlayarak polimer birimlerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir (Baysal, 1994).

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında, Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanının da çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır (Aydın, 2005).

1.1.1.2. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer molekülü tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimerlerin çeşitleri dörde ayrılır (Aydın, 2005).

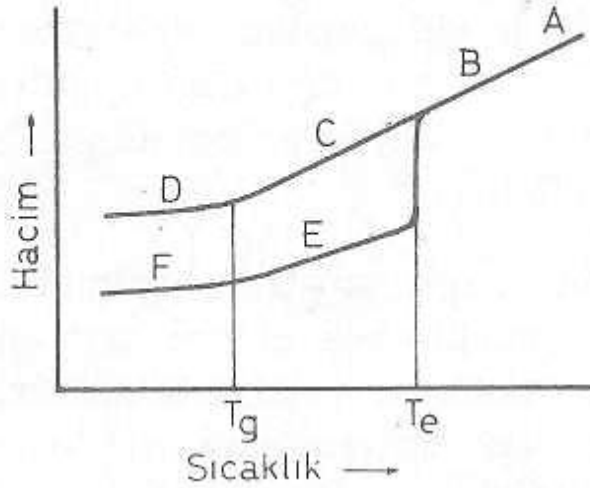
a-) Ardarda (alternatif) kopolimer

– A – B – A – B – A – B – A – B

b-) Blok kopolimer

Düzgün bir molekül yapısı gösteren bir organik polimerin hacim-sıcaklık davranışları Şekil 1.'de verilmiştir. Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa, T_e , sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerin çoğu kristallenmeksizin T_e sıcaklığının altına inilebilir. Bu durumda, termodinamik bakımından yarı kararlı (metastable) aşırı-soğumuş, amorf bir madde elde edilir.

Moleküllerin dönüp bükülme hareketleri sürdürüldüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha düşürülürse, moleküllerin hareketleri gitgide yavaşlar ve (T_g)'nin altında durur. Bu durumda polimer, sert, kırılkan, camsı bir katı durumunu alır.



Şekil 1. Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. A sıvı bölgesi, B bir miktar esneklik gösteren sıvı, C kauçuksu bölge, D camsı bölge, E kauçuk, F camsı bir matris içindeki kristaller (Baysal, 1994).

Öte yandan, T_g sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur. Amorf kütlelerin kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde, kırılkan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Polimer zinciri çeşitli yapı birimlerinden oluşursa (yinelenen birimleri farklı bir

kopolimerde olduğu gibi), düzgün olmayan zincir parçalarının bir kristal örgüsüne yerleşmeleri olasılığı bulunmayabilir. Bu durumda sürekli amorf bir polimer söz konusudur.

Böyle bir polimerin hacim-sıcaklık davranışı Şekil 1.'deki ABCD eğrisini izler. T_g gözlenir, ancak kristallenme belirtisi yoktur.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi (T_e ve T_g) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_e geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_e değerleri düşük ise, T_g değerlerinin de genellikle düşük olduğu; T_e yükseldikçe T_g 'nin de yükseldiği görülür (Aydın, 2005).

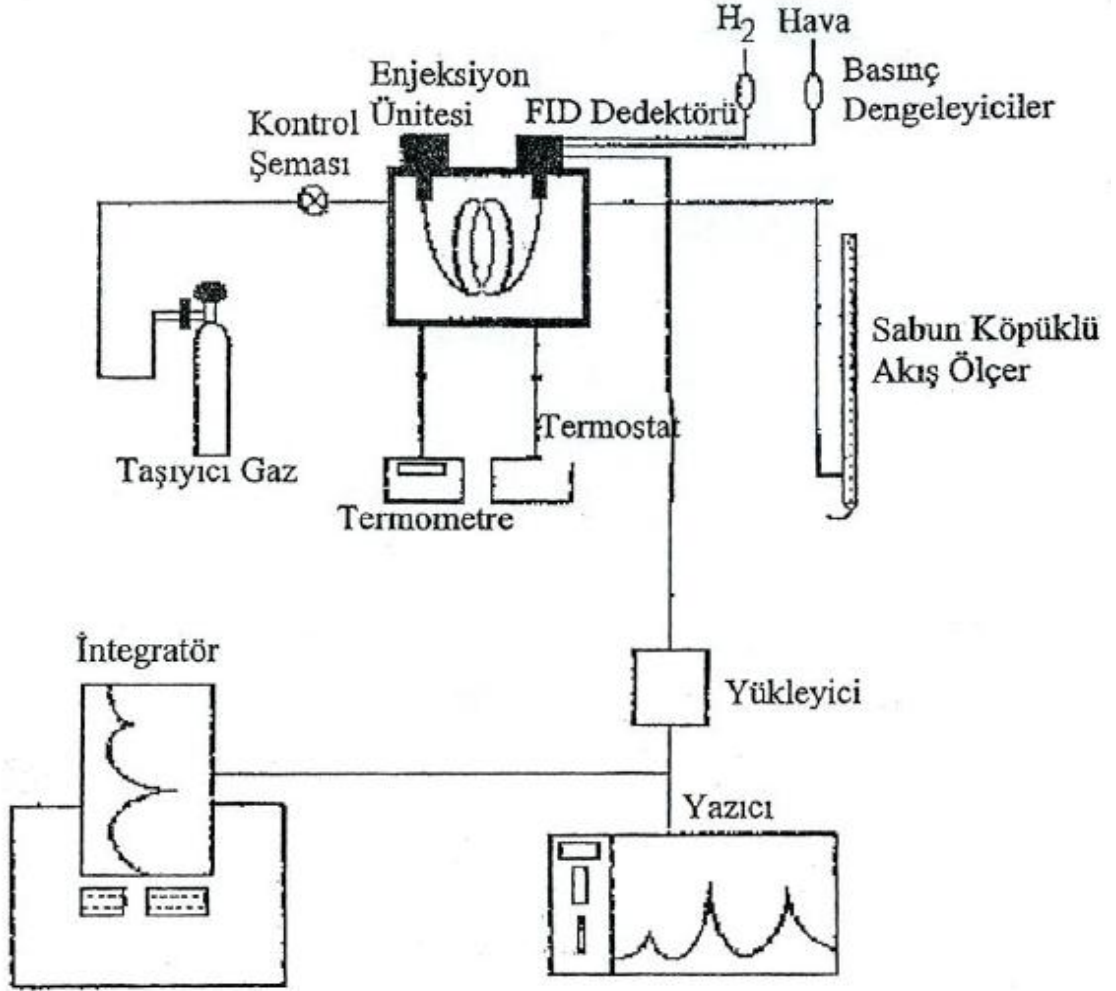
1.2. Kromatografi

Kromatografi, bir karışımdaki maddelerin biri sabit diğeri hareketli olan iki faz arasında farklı hızda hareket etmesinden yararlanan bir ayırma yöntemidir. Sabit faza durucu faz, sabit fazı üzerinde taşıyan katıya ise destek katısı denir. Hareketli (mobil) faz sıvı ya da gaz, durucu faz katı ya da sıvı halde bulunabilir. Hareketli faz gaz ise, yöntem gaz kromatografisi, sıvı ise sıvı kromatografisi adını alır. Kromatografik yöntem ile çok az miktarda örnek ile kantitatif ve kalitatif analiz yapılabilir. Bu yöntemin esası, karışımı oluşturan maddelerin biri sabit diğeri hareketli iki faz sistemi arasında hareket ederken farklı derecelerde adsorpsiyon, dağılma ve iyon değişimine uğrayarak ayrılmalarına dayanır. Gaz kromatografisi düşük molekül ağırlıklı karışımların bileşenlerini incelemede başarılıdır. Ancak yüksek kütleli bileşikler bu yöntemle araştırılmaz (Coşkun S, 2005).

1.2.1 Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi yöntemi ile gaz, sıvı veya kolay uçucu katı madde karışımlarının analizleri yapılır. Uçucu bir madde karışımını oluşturan bileşenlerin birbirinden ayrılıp tayin edilmesi amacıyla karışım, inert bir taşıyıcı gaz içine buharlaştırılır. Buharlanan örnek kolondan geçerken hareketli faz ile sabit faz arasında bir dağılıma uğramaktadır. Buhar fazındaki maddeler durucu faz içinde veya yüzeyinde farklı sürelerde tutunurlar ve kolonun diğer ucundan farklı zamanlarda çıkarlar. Taşıyıcı gaz yapısında yer alan değişimler kolon çıkışındaki dedektör tarafından tespit edilerek bir sinyale dönüştürülür ve kaydediciye aktarılır. Kaydediciden alınan kromatogram bir veya daha çok pikten oluşur.

Kolon, katı bir madde doldurulmuş ya da katı bir destek üzerinde ince bir tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş, uçucu olmayan sıvı ile hazırlanabilir. Durucu fazın katı olması halinde işlem gaz-katı kromatografisi (GSC), durucu fazın sıvı olması halinde işlem gaz-sıvı kromatografisi (GLC) adını alır (Littlewood, 1970). Gaz kromatografisi' nin çalışma prensibi aşağıdaki Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Gaz Kromatografisi'nin çalışma prensibi (Kaflı, 2010).

Sistem şu kısımlardan oluşur:

- a) Taşıyıcı gaz tankı,
- b) Enjeksiyon kısmı,
- c) Kolon ve fırın,
- d) Gaz akışı kontrol birimi,
- e) Dedektör,
- f) Kaydedici,
- g) Enjektör, kolon ve detektör için sıcaklık kontrolü.

1.2.1.1. Taşıyıcı Gaz

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

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

En çok kullanılan gazlar azot, helyum ve argondur. Analiz süresince sabit kalması istenen taşıyıcı gazın hızı analiz şartlarına göre seçilmelidir. İzotermal çalışmalarda, kolonun geçirgenliği ayırma süresince değişmez ve dolayısıyla gaz akış hızı sabit kalır. Sıcaklık programlanması gereken şartlarda ise sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından gaz akış hızı kararlı halde tutmak için diferansiyel hız kontrol ediciler kullanılmalıdır (Kafalı, 2010).

1.2.1.2. Enjeksiyon kısmı

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

1.2.1.3. Kolon ve fırın

Gaz kromatografisinin en önemli bölgesi olup ayırma işlemi burada gerçekleştirilir. İyi bir ayırma için kolon seçimi itina ile yapılmalıdır. Çalışma şartlarına bağlı olarak bakır, alüminyum, paslanmaz çelik, cam veya plastik kolonlar kullanılabilir. Kolon dolgu

maddeleri ve kolon boyutlarının seçimi ayırmanın sağlıklı olması açısından oldukça önemlidir.

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

Sabit fazın üzerine kaplandığı destek katısı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

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

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

1.2.1.4. Dedektörler

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

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

En çok kullanılan dedektörler; alev iyonlaşmalı dedektör (FID), alev termoiyonik dedektör (FTD), elektron yakalama dedektörü (ECD), ısı iletkenlik dedektörü (TCD), alev fotomerik dedektörleridir (FPD) (Kafılı, 2010).

1.2.1.4.1. Alev iyonlaşmalı dedektörler (FID)

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

1.2.1.4.2. Isıl iletkenlik dedektörü (TCD)

Çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi temeline dayanır. Böyle bir detektörde sabit bir akımla ısıtılmış Wolfram bir telden yararlanılır. Telin sıcaklığının düşmesi, onun üzerinden geçen gazın ısı iletkenliği ile orantılıdır.

1.2.1.4.3. Elektron yakalama dedektörü (ECD)

Azot molekülleri, Trityum veya Ni⁶³ kaynağı ile iyonlaştırılarak yavaş elektronlar oluşturulur. Bu elektronlar sabit bir hücre potansiyelindeki anoda göç ederek bir akım geçmesine neden olurlar. Gayet ortamda elektron yakalayıcı bir molekül varsa oluşacak akım miktarı düşer. Bu düşme oranı bileşik ve miktarı ile ilgili olmalıdır.

1.2.1.4.4. Alev termoiyonik dedektör (FTD)

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

1.2.1.4.5. Alev fotomerik dedektör (FPD)

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.

1.2.2. İnvers gaz kromatografisi

Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografisi ile analiz edilemezler. Fakat bu özellik onları rahatlıkla sabit faz konumuna sokmaktadır. Kromatografik analiz başarılı bir şekilde birçok polimerik sabit fazı, gaz ve sıvı maddelerin kompleks karışımlarının ayrılmasında kullanılmaktadır. Normal gaz kromatografisi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır (Gray, 1977 ve Guillet, 1973). İnverse gaz kromatografisinde ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır.

Normal gaz ve invers gaz kromatografisi arasında teknik açıdan bir fark yoktur. Fakat doğru termodinamik veriler elde edebilmek için standart ekipmanlar kullanılır. Kolon sıcaklığı, basıncı ve taşıyıcı gazın akış hızı oldukça yüksek doğrulukta kontrol edilir (Coşkun, 2005).

a) Kolon sıcaklığı tüm kolon boyunca deney süresi içinde $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 'den düşük bir değişimle sabit tutulur. Piyasadaki kromatografların termostatlarının sıcaklığı $\pm 0.10^{\circ}\text{C}$ içersinde tutulabilir (Conder ve Young, 1979).

b) Gaz bastırılabilme faktörünün hesaplanması için kolon giriş (P_i) ve çıkışındaki (P_0) basıncın tam olarak bilinmesine ihtiyaç vardır. Kolon girişine bir hassas manometre konulur. Kolon çıkışı atmosfer basıncında olmasına rağmen dedektör, akış ölçer veya bağlantı tüpü akışa direnç gösterdiği zaman küçük bir düzeltme yapılır. 13–20 ml/dk arasında değişen akış hızları için P_0/P_i oranı kontrol edilir ve en azından % 0,4 hassasiyetle ölçülür.

c) Sabun köpüğü akış ölçeri taşıyıcı gazın akış hızı ölçümünde % 1'lik bir duyarlık sağlar. Girişte basınç regülatöründen hemen sonra yerleştirilmesi duyarlılığı $\pm \% 0,5$ 'e kadar yükseltir. Akış ölçerin maksimum $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ duyarlıkta termostatlaşması akış hızı ölçümündeki doğruluk derecesini artırır (Coşkun, 2005).

İGK metodunun, çözücü-polimer etkileşimlerini incelemede diğer yöntemlere göre avantajları şunlardır:

- Deneylein süresi daha kısadır
- Kullanılan polimer miktarı çok azdır.
- Kullanılan çözücü miktarı da eser miktardadır.

Eser miktarda çözücü ve polimer ile bunların termodinamik etkileşimleri hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir (Coşkun, 2005).

Özetle, normal gaz kromatografisi tekniğinde enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri bilinen sabit fazla etkileşmesiyle ortaya çıkarılırken, İGK’de ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri, bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır (Gray, 1977 ve Guillet, 1973).

Teknik açıdan her iki kromatografik analiz arasında bir fark yoktur. İGK yönteminde çözücü, polimer tarafından absorbe edilmeye eğilim gösterir. Bu eğilim daha sonra bahsedilecek olan ve termodinamikte Flory Huggins etkileşim parametresi olarak bilinen (χ) sembolü ile gösterilen parametrenin bir fonksiyonudur ve alıkonma hacmi terimiyle ölçülür. Alıkonma hacmi (V_g) düşük molekül ağırlıklı maddenin kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olarak ifade edilebilir.

İGK yöntemiyle, polimer-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Bu ilgi düşük molekül ağırlıklı maddenin kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi (V_g) yardımıyla hesaplanır. Sıfır kolon basıncında düzeltilmiş alıkonma hacmi ise spesifik alıkonma hacmidir ve V_g^0 ile gösterilir (Bolvari ve ark., 1989).

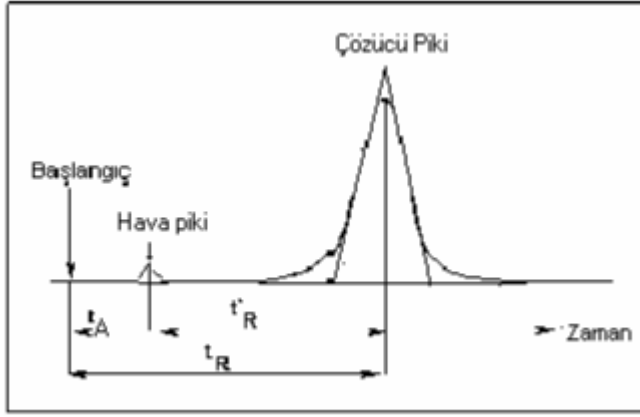
$$V_g^0 = F \cdot (t_R - t_A) \cdot J \cdot 273,2 / (T \cdot w) \quad (1)$$

Bu eşitlikte, F bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı, t_A , hava için alıkonma zamanı; w, kolona doldurulan polimerin kütlesi ve T, oda sıcaklığıdır. J, basınç düzeltme faktörü;

$$J = 3/2 [(P_i/P_0)^2 - 1] / [(P_i/P_0)^3 - 1] \quad (2)$$

ile verilir. Burada P_i kolonun girişindeki, P_0 , kolonun çıkısındaki basınç olup genellikle atmosfer basıncı olarak alınır.

Çözücü için alıkonma zamanı t_R ve hava için alıkonma zamanı, t_A , bir kromatogram vasıtasıyla bulunabilir. Kromatogram kolondan çıkan bileşenlerin konsantrasyonlarının uygun bir yöntemle ölçülerek zamana veya hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafiğidir.



Şekil 3. Bir kromatogramın görünümü.

Devamlı hareketli fazda kalarak durucu faza hiç geçmeyen ve kolon boyunca ilerleyen bileşiğe “alıkonmamış bileşik” denir. Örneğin hava genellikle alıkonmamış bileşik olarak alınır. Şekil 3’te görüldüğü gibi kromatogramda, çözücünün kolona verilmesinden hava pikinin maximumunu gördüğümüz ana kadar geçen zamana alıkonmamış maddelerin alıkonma zamanı denir ve t_A ile gösterilir. Maddenin gaz kromatografisi cihazına enjekte edildikten sonra pikinin kromatogramda görülmesine kadar geçen zamana alıkonma zamanı denir ve t_R ile gösterilir (Littlewood, 1970).

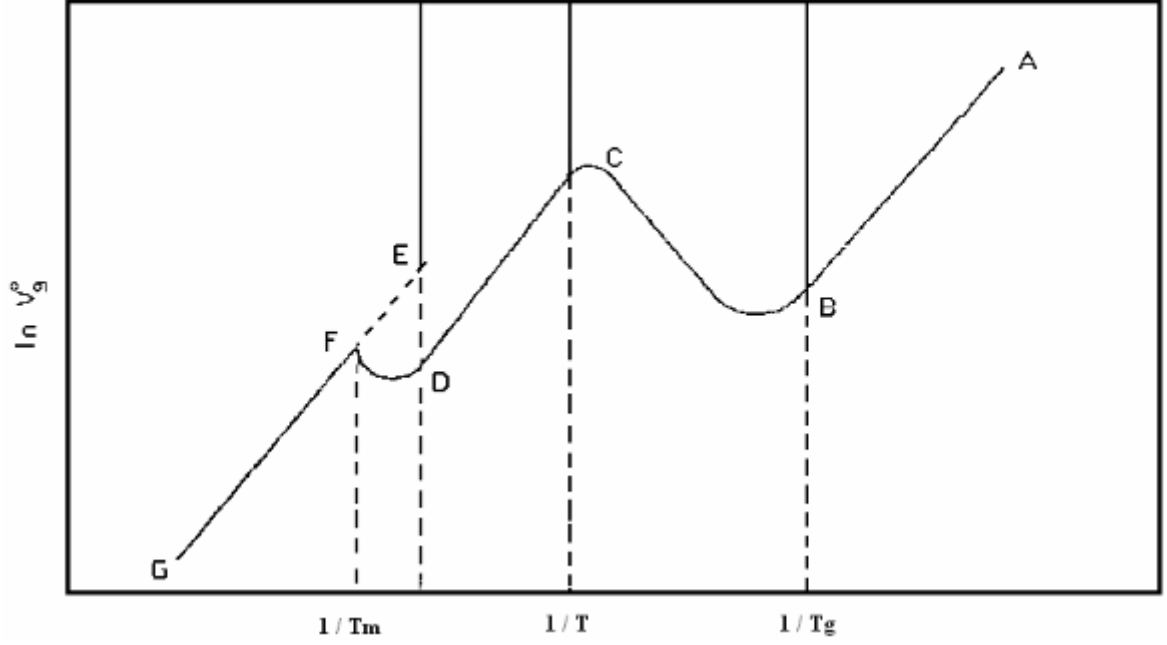
$$(t_R) = (t_A) + (t'_R) \quad (3)$$

(t_A) = Havanın alıkonma zamanı

(t'_R) = Ayrılan madde moleküllerinin durucu fazdaki alıkonma zamanıdır ve “ayarlanmış alıkonma zamanı” denir.

1.2.2.1 İnverson gaz kromatografisi metodu ile polimerin davranışının incelenmesi

Çözücü - çözünen etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında mevcut olan ilgi göz önüne alındığında, spesifik alıkonma hacminin logaritması ($\ln Vg^0$)’ın mutlak sıcaklığının tersine karşı grafiğe çizilmesi ile bir diyagram elde edilir ki, bu diyagrama “alıkonma diyagramı” denir. Şekil 4’te gördüğümüz diyagramda düz çizgi, herhangi bir faz geçişi olmadığını ifadesidir (Braun ve Guillet, 1976). Eğer camsı geçiş sıcaklığında çalışılıyorsa “z” şeklinde bir grafik elde edilir (ABCD). Polimer kristalin bir yapıya sahip ise ayrıca kristallerin erime bölgesiyle karşılaşılır (DFG bölgesi).



Şekil 4. Polimerin alıkonma diyagramı.

AB bölgesinde, polimer camsı geçiş sıcaklığının altındadır. Alıkonma yüzey adsorpsiyonu ile gerçekleşir. Çözücü moleküllerinin polimer fazın içine nüfuz etmesi önlenir. Bu sıcaklık bölgesinden elde edilen bilgilerle polimerin yüzey özellikleri hakkında karar verilir.

B noktasının apsisi polimerin T_g 'sinin tersini verir. B noktası ile gösterilen doğrusallıktan sapma BC bölgesinde çözücü moleküllerinin polimer fazla dengede olmayan bir adsorpsiyonunu gösterir.

C noktasında, denge şartına ulaşılır.

CD bölgesinde, denge sağlanmıştır. Çözücü, polimerin yüzeyinde adsorplanırken bir kısmı da polimerin içinde (amorf faz) çözünür.

DF bölgesinde, amorf materyalin fraksiyonu artmakta bu yüzden alıkonma hacmi de artmaktadır.

FG bölgesinde, tamamen amorf hale gelmiş polimerin kütle sorpsiyonu olan bölgedir.

FE bölgesinde, polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir (Aydın, 2005).

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

1.2.2.2. Adsorpsiyona Ait Parametreler

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) altındaki problemlerin adsorpsiyon ısıları (ΔH_a , cal/mol) ise problemlerin $\ln V_g^0$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiğe geçirilerek ve bu doğruların eğim değerlerinden faydalanılarak hesaplanır

$$\delta \ln (V_g^0) / \delta (1/T) = - \Delta H_a / R \quad (4)$$

ΔH_a adsorpsiyon entalpisi, R ideal gaz sabitidir (Kaya ve Özdemir, 1999).

1.2.2.2. Sorpsiyona ait parametreler

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

$$\Delta G_1^S = -RT \ln(M_1 V_g^0 / 273,2 R) \quad (5)$$

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

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

$$\Delta S_1^S = (\Delta H_1^S - \Delta G_1^S) / T \quad (7)$$

denklemlerinden hesaplanır. Kendiliğinden yürüyen sistemlerde $\Delta G < 0$ ve $\Delta S_{evren} > 0$; kendiliğinden yürümeyen sistemlerde ise $\Delta G > 0$ ve $\Delta S_{evren} < 0$ olması gerekir. Problemlerin polimer üzerindeki enerji ve entropi değerleri göz önüne alındığında her polimer- prob sistemi için $\Delta G_1^S > 0$ ve $\Delta S_1^S < 0$ olarak bulunduğu problemlerin polimerlerle etkileşmesinin az olduğu söylenebilir (Kaya, 1995).

Problemlerin buhar basınçları Antoine denkleminde hesaplanır.

$$\ln P_1^0 = A - (B/T + C) \quad (8)$$

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

1.2.2.3. Sonsuz seyreltik duruma ait parametreler

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

$$(a_1 / w_1)^\infty = \ln (273,2 R / P_1^0 V_g^0 M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1) / RT \quad (9)$$

denkleminde bulunur (Sanetra ve ark., 1987). Burada a_1 çözücü aktivitesi, w_1 çözüldüdeki çözücü kütle fraksiyonu, B_{11} , T sıcaklığındaki proba ait ikinci virial katsayı, M_1 ve V_1 ise probun molar kütlesi ve hacmidir (Kaya, 1995).

$$B_{11}/V_c = 0,430 - 0,886T_c/T - 0,694(T_c/T)^2 - 0,0375(n-1)(T_c/T)^{4,5} \quad (10)$$

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

Probların polimer için çözücü olup olmadığı, Guillet tarafından geliştirilen bağıntılar yardımıyla bulunmuştur. Guillet'e göre;

$$(a_1/w_1)^\infty < 5 \text{ halinde iyi çözücü}$$

$$5 < (a_1/w_1)^\infty < 10 \text{ halinde orta çözücü}$$

$$(a_1/w_1)^\infty > 10 \text{ halinde ise kötü çözücü olarak ifade edilir.}$$

Polimerle prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-Huggins etkileşim parametresi ise (χ_{12}^∞),

$$\chi_{12}^\infty = \ln(273,2 R v_2/P_1^0 V_g^0 V_1) - P_1^0 [(B_{11}-V_1)/R T] - 1 \quad (11)$$

denkleminde hesaplanır. Burada v_2 polimerin hacim kesri, V_1 ise probun molar hacmidir. Probu polimeri çözebilmesi için χ_{12}^∞ değerinin 0,5'den küçük olması gerekir (Klein ve Jeberien, 1980).

Problar için kitaplarda sadece tek bir sıcaklıktaki yoğunlukları verildiğinden, probun molar hacmi sadece bir sıcaklık için hesaplanıyordu. Probların değişik sıcaklıklardaki molar hacimleri ise aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanır.

$$V_1 = V_c/q_r \quad (12)$$

$$q_r = 1,20 + (5,565 - 11,03z_c)(1 - T/T_c)^{(0,8z_c + 0,31)} \quad (13)$$

Burada q_r probun indirgenmiş yoğunluğu, V_c kritik molar hacim, z_c kritik sıkıştırılabilirlik faktörüdür (Kaya, 1995).

Seyreltik çözüldülerde karışımın kısmi molar ısı ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ aşağıdaki denklemlerde bulunur.

$$\Delta H_1^\infty = R[\delta \ln(a_1/w_1)^\infty / \delta(1/T)] \quad (14)$$

$$\Delta G_1^\infty = R T (a_1/w_1)^\infty \quad (15)$$

Probu molar buharlaşma entalpisi ΔH_1^S ile ΔH_1^∞ arasındaki farktan hesaplanır.

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^S \quad (16)$$

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

$$\Delta H_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (17)$$

ve

$$\Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (18)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu denklemde δ_1 ve δ_2 sırasıyla prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. (17) ve (18) nolu eşitlikler Hildebrand- Scatchard teorisi olarak bilinir. Hildebrand- Scatchard ve Flory- Huggins denklemleriyle birleştirildiğinde,

$$\chi_{12}^\infty = (V_1/R T) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (19)$$

veya

$$\delta_1^2/R T - \chi_{12}^\infty /V_1 = 2 \delta_2 \delta_1/R T - \delta_2^2/R T \quad (20)$$

denklemleri elde edilir (Sanetra ve ark., 1987).

Probların çözünürlük parametreleri literatürde sadece tek bir sıcaklık için verilmiştir. Değişik sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri ise aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanır.

$$\delta_1 = ((\Delta H_v - RT)/V_1)^{1/2} \quad (21)$$

ΔH_v , probun belli bir sıcaklıktaki buharlaşma entalpisidir. Literatürde genellikle kaynama noktasındaki buharlaşma entalpsi değerleri verilir. Değişik sıcaklıklardaki buharlaşma entalpsi değerleri ise literatürde verilen kaynama noktasındaki buharlaşma entalpsi referans olarak alınır ve aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanır.

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb}(T_r/T_{br})^X + X^q(1 + X^p) \quad (22)$$

$$X = T_{br}/T_r * (1 - T_r)/(1 - T_{br}) \quad (23)$$

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

$$q = 0,35298 \quad p = 0,13856$$

İndirgenmiş kaynama noktası (T_{br}) değerleri ise aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanır.

$$T_{br} = T_b/T_c \quad (24)$$

Burada ΔH_{vb} , kaynama noktasındaki buharlaşma entalpsi, ΔH_v , çalışma sıcaklığındaki buharlaşma entalpsi, T_{br} , indirgenmiş kaynama noktası, T_r , indirgenmiş sıcaklık ve T_c kritik sıcaklık değerleridir (Kaya, 1995).

Polimerin çözünürlük parametresi δ_2 , (17) nolu denkleme göre δ_1 'e karşı $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1)$ değerlerinin grafiğe alınmasıyla veya (19) nolu denkleme göre δ_1 'e karşı $(\delta_1^2/R T - \chi_{12}^\infty/V_1)$ değerlerinin grafiğe alınması ile bulunabilir.

Polimerlerin kristalizasyon yüzdesini belirlemek için polimer örneğinin kristallik derecesi ile genelleştirilmiş alıkonma diyagramı arasında bir bağıntı kurulmalıdır. Net alıkonma sürelerinin logaritması mutlak sıcaklığın tersine karşı grafiğe alındığında Şekil

4.'deki gibi grafik elde edilir. Sıcaklık arttıkça alıkonma süresi minimuma inmekte ve daha sonra bir maksimuma çıkmaktadır. Eğrinin bu kısmı ve maksimumun durumu polimerin termal geçişine bağlıdır. Polimerin erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda düzgün bir doğru elde edilir (Kaya, 1995).

Bu diyagramda polimer maddesinin kristallik derecesini elde etmek için, prob moleküllerinin polimerin sadece amorf kısmı ile etkileşmesi varsayımında yararlanılır. Kristal bölgelerin prob molekülü ile etkileşmediği kabul edilir. Bu sebepten alıkonma süresi, kolondaki amorf polimer miktarına bağlıdır.

Alıkonma eğrinin doğrusal kısmını daha düşük sıcaklıklara kadar uzatırsak, polimerin tamamen amorf olduğu sıcaklıkta elde edilebilir. Polimerin % kristallik oranı aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir.

$$\% \text{ Kristallik} = 100 [1 - V_g^b / V_g'] \quad (25)$$

Burada; V_g' verilen bir sıcaklıkta birim tutunma hacminin ölçülmüş değeri, V_g^b ise aynı sıcaklıkta ekstrapole edilmiş değeridir.

**BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

Açıkses ve Aksar (2010), yaptıkları bu çalışmada invers gaz kromatografisi (IGK) tekniği kullanılarak prob- poli(MOPMA-ko-AN) (3-mezitil-2-okso propil metakrilat-ko-akrilonitril) sistemlerinin termodinamik özelliklerini araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda çözücü olarak bir seri hidrokarbon; n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan ve bir seri halinde alkol; metanol, etanol, propanol, bütanol, pentanol enjekte edilerek spesifik alıkonma hacimlerini tayin etmişlerdir. Polimerlerinin T_g değeri 78°C olarak belirlendi. T_g 'nin üzerinde sonsuz seyreltik hali için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, problemlerin Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) , karışımın kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ değerleri hesaplanmıştır. Aynı sıcaklık aralığında kopolimerin çözünürlük parametresi (δ_2) belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri 10'dan büyük değerler elde edilmiştir ki bu da problemlerin kopolimer için kötü çözücü olduğunu göstermektedir. Aynı sonuçlar Flory-Huggins χ_{12}^∞ etkileşim parametresi değerleri içinde geçerlidir. Kopolimer için bütün problemlerin χ_{12}^∞ değeri 0,5'den büyük bulunmuştur. Bu durum ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerini desteklemektedir.

Kaya ve arkadaşları (2002), poli(glisidil metakrilat- co- metil metakrilat) poli(GMA-co- MMA), poli(glisidil metakrilat- co- etil metakrilat) poli(GMA-co- EMA) ve poli(glisidil metakrilat- co- butil metakrilat) poli(GMA-co –BMA) kopolimerlerinin, n-alkanlar, aromatikler, CCl_4 , 1- kloro- propan, 1- kloro- butan ve 1,4 dioksan ile olan termodinamik etkileşimleri invers gaz kromatografisi ile incelemişler.

Spesifik alıkonma hacmi hesaplandığında her bir grubun molekül ağırlığı ile değişmiştir. Seri içindeki karbon sayısının değişimine, etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞ , karışımın kısmi molar serbest enerjisi, ΔG_1^∞ , ağırlıkça aktiflik katsayısı, $(a_1/w_1)^\infty$ 'nin bağlı olduğu görülmüştür. Seri içinde karbon sayısı arttıkça bu değerlerinde arttığı görülmüştür. Ancak bütün serilerde, χ_{12}^∞ , $(a_1/w_1)^\infty$, ΔG_1^∞ değerlerinde sıcaklığın artmasıyla düşüş görülmüştür.

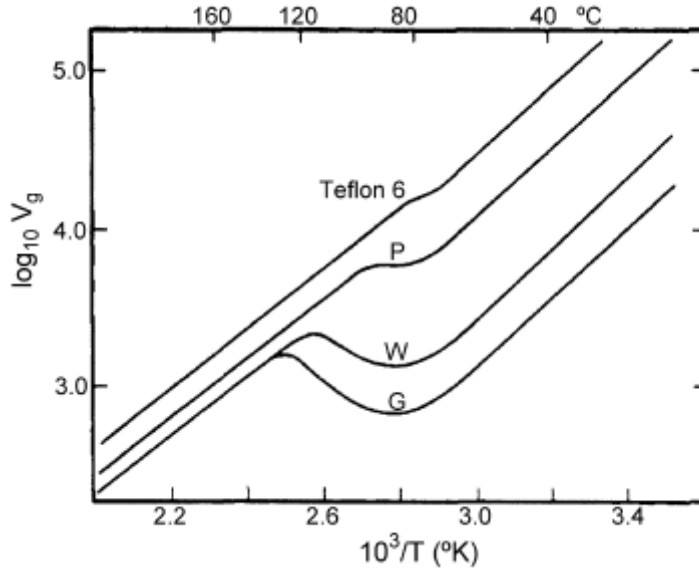
Yazıcı ve ark. (2011), invers gaz kromatografisi (IGK) tekniği ile poli (hekzil metakrilat) – prob sistemlerinde kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^s) , entalpi (ΔH_1^s) değerleri sonsuz seyreltik hali için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, problemlerin Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ , karışımın kısmi molar entalpisi ΔH_1^∞ ve serbest enerji ΔG_1^∞

değerlerini hesaplamışlardır. Farklı sıcaklıklarda çözücü olarak etil asetat, isobutil asetat, terbutil asetat, benzen, hekzan, heptan, oktan, kloroform, aseton ve asetonitril kullanılmıştır.

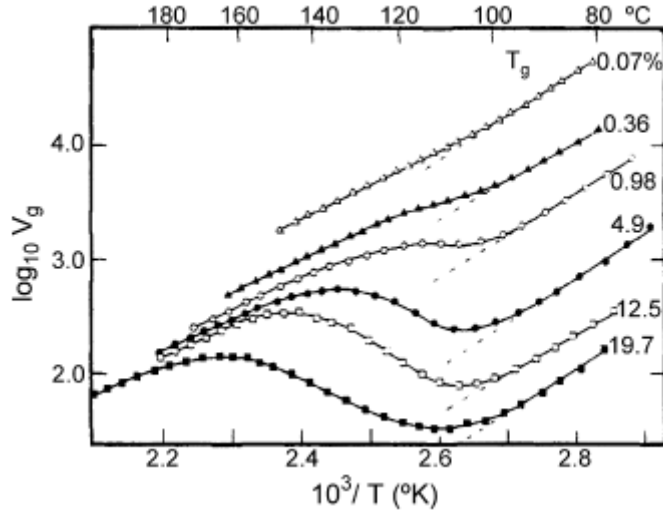
Sıcaklığın artmasıyla $(a_1/w_1)^\infty$ ve χ_{12}^∞ değerlerinde artma gözleniyorsa ve ΔH_1^∞ değerleri negatif değerler almışsa polimer o çözücü içinde ekzotermik bir çözelti oluşturmuştur. Burada kloroform polimer sıfırdan küçük χ_{12}^∞ değerlerine sahiptir yani iyi bir çözücü- polimer sistemi olup ekzotermik bir çözelti oluşturmuştur. Kloroformun düşük χ_{12}^∞ değeri probun protonu ile bir ester grup arasında hidrojen bağı oluşturması olmuştur.

Nastasovic ve Onjia (2008), yaptıkları çalışmada inverse gaz kromatografisinin seçilmiş problemlerin alıkonma zamanlarıyla çeşitli polimerlerin karakterizasyonu ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için etkili bir yöntem olduğunu söylemektedir. Camsı geçiş sıcaklığının belirleme stratejilerinden ve camsı geçiş sıcaklığına etki eden parametrelerden bahsedilmiştir.

Şekil 5.'e baktığımızda, alıkonma diyagramında, lineerlikten sapma, destek maddesinin kütlesine ve yüzey alanına bağlıdır.



Şekil 5. Eşit miktarda yüklenmiş poli (stiren) için Chromosorb P, W, G ve Teflon 6 daki alıkonma diyagramı. Dolgu maddelerinin yüzey alanları: $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Teflon 6, $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Chromosorb P, $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Chromosorb W ve $0,6 - 1,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Chromosorb G.



Şekil 6. N- heksadekanın poli (stiren)'deki farklı kaplama kalınlıklarındaki alıkonma diyagramı.

Şekilde 6.'da görüldüğü gibi dolgu maddesindeki polimer yüzdesi attıkça, alıkonma diyagramındaki lineerlikten sapma daha rahat görülebildiği ve böylece T_g sıcaklığı daha rahat belirlenebildiği belirlenmiştir. % 0,36'dan aşağısında ise bir sapma gözlenemediği için camı geçiş sıcaklığı belirlenemiyor. En iyi sonuçlar için polimer dolgu maddesi yüzdesi % 10 (w/w) olmalıdır. Daha fazlası sorbatın eksik kaldırılmasına neden olmuştur.

Kaya ve Özdemir (1999), poli (isobornil metakrilat) (PIBORNMA)'nın farklı kimyasal doğaya ve polariteye sahip problemler kullanarak invers gaz kromatografi yöntemi ile termodinamik özellikleri incelenmiştir. Sorpsiyon prosesinde farklı kimyasal yapıdaki problemlerin etkileri tartışılmıştır. $-CH_2$, $-C=O$, $-C=O-OR$, aromatik ve $-OH$ fonksiyonel gruplarını içeren problemlerin sorpsiyon prosesleri belirlenmiştir.

$-CH_2$ grubunun artmasıyla ΔH_1^S 'nin ekzotermikliğinin arttığı görülmektedir. Asetat ve ketonlarda PIBORNMA ' la ile iki tür etkileşim kuvveti vardır. Polimerin metil grubu ile problemlerin metil grupları arasındaki dispersif etkileşimler ve polimerin karbonil grubu ile problemlerin karbonil grupları arasındaki dipol- dipol etkileşimleridir.

Açıkses ve arkadaşlarının (2005), yapmış oldukları başka bir çalışmada poli (3-mezitil-2- hidroksi propil metakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidin) sentezlenmiştir. Polimerin yapısını 1H ^{13}C NMR, FT-IR, DSC ve TGA ile karakterize etmişlerdir. İvers gaz kromatografisi (IGC) tekniği kullanılarak çözücü olmayan prob-polimer sistemlerinin termodinamik özellikleri araştırılmıştır. Spesifik alıkonma hacimleri, $(1/T; \ln V_g)$ grafiğinden camı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon ısıları, ΔH_1^S , ΔS_1^S

değerleri sonsuz seyreltik hali için problemlerin ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) , kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^∞) değerlerini bulmuşlardır. Flory-Huggins etkileşim parametresi değerlerinden faydalanılarak çözünürlük parametresini (δ_2) ve kısmi molar ısı (ΔH_1^∞) değerleri hesaplanmıştır.

Başka bir çalışma poli (1, 1, 1, 3, 3, 3- hekzafloraizopropil metakrilat) (PHFIMA) ile 15 probun termodinamik sorpsiyon parametreleri, sonsuz seyreltik hali için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, problemlerin Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) hesaplanmış. Birde toplam ve kısmi çözünürlük parametreleri belirlenmiştir. Bu termodinamik parametrelerde sıcaklığın ve problemlerin kimyasal doğasının etkisi tartışılmıştır. Polimerin karbonil gruplarının oksijen atomları ve flor bağları ile kloroformun proton vericiliğinden dolayı hidrojen bağı oluşumu uygun olduğu için, kloroform harici diğer çözücülerin nerdeyse hepsi PHFIMA ile uygun çözücü değildir.

Spesifik alıkonma hacimleri sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Kaynama noktaları yakın ama fonksiyonel grupları farklı problemlerin spesifik alıkonma hacimleri farklı olduğu görülmüştür. n- Oktan, n- bütanolden ve siklopentanondan daha düşük spesifik alıkonma hacmine sahiptir. Çünkü polar problemlerin hidrokarbonlara göre polimerle ek etkileşimleri vardır (Papadopoulou ve Panayiotou, 2012)

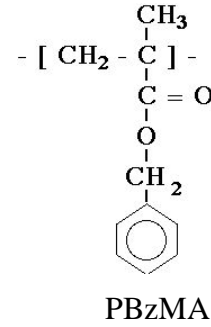
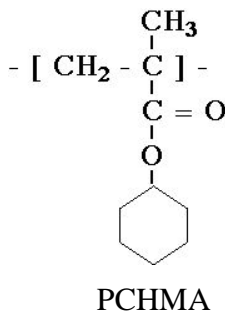
BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

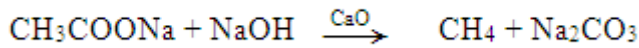
3.1. Materyal

3.1.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

- **Polimerler:** Çalışmalarda kullanılan poli (sikloheksil metakrilat) ve poli (benzil metakrilat) Acros Organics firmasından temin edilmiş olup bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı.



- **Metan Gazı:** Metan gazı laboratuarda elde edildi. Porselen bir havanda belli bir miktar CaO, 650 °C’de kül fırınında dört saat bekletildi. Daha sonra sodyum asetat, kalsiyum oksit ve sodyum hidroksit homojen bir hale gelinceye kadar havanda birlikte öğütüldü. Bu homojen karışım bir litrelik balona alınıp balonun ağzı delik bir tıpa ile kapatılarak içinden ince bir cam boru geçirildi. Bek alevi ile ısıtılarak;



reaksiyonunun yürümesi sağlandı. CH₄ çıkışı alev denemesi ile tespit edildi (Kaya, 1995).

- **Azot, hidrojen ve kuru hava gazları:** Habaş tesislerinden doldurulmuş gaz tanklarından doğrudan kullanıldı.

- **Problar:** Prob olarak kullanılan n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-dekan, metanol, etanol, 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilen Aldirich Chemical Co. firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadı.

- **Chromosorb W:** Kolonda destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W (45- 60 mesh) Sigma Chemical Co. Firmasından temin edilmiş olup üzerinde herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın alındığı gibi kullanıldı.

3.1.2. Deneyde kullanılan aletler

- **Gaz kromatografisi cihazı:** Kromatografik analizlerde FID dedektörü monte edilmiş Shimadzu marka GC 2010 cihazı kullanıldı.

- **Diferansiyel Scanning Analiz (DSC):** Pyris Sapphire Sistem Perkin Elmer model termal analiz cihazı kullanıldı.

- **İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi:** Perkin Elmer FT-IR Spectrum One (ATR örnekleme aksesuarlı) kullanıldı.

Tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Sentez ve Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kolon dolgu maddelerinin hazırlanması

3.2.1.1. Poli (siklohekzil metakrilat) kolonunun hazırlanması

0,5 gram poli (siklohekzil metakrilat) (Mw: 65.000, d: 1,1 g/mL 25°C'de) 100 mL THF'de çözüldü. Daha sonra üzerine 5 gram Chromosorb W (45- 60 mesh) destek katısı ilave edilerek bir bulamaç haline getirildi. Karışım ara ara karıştırılarak içindeki çözücünün uçması beklendi. Polimer kaplanmış ve toz halinde bulunan bu dolgu maddesi 3,2 mm iç çaplı 2,1 metre uzunluğundaki bir spiral cam kolona dolduruldu. Artan dolgu maddesinde kalan polimer ise ekstraksiyon işlemiyle geri kazanıldı.

3.2.1.2. Poli (benzil metakrilat) kolonunun hazırlanması

0,5 gram poli (benzil metakrilat) (Mw: 100.000, d: 1,179 g/mL 25°C'de) 100 mL THF'de çözüldü. Daha sonra üzerine 5 gram Chromosorb W (45- 60 mesh) destek katısı ilave edilerek bir bulamaç haline getirildi. Karışım ara ara karıştırılarak içindeki çözücünün uçması beklendi. Polimer kaplanmış ve toz halinde bulunan bu dolgu maddesi 3,2 mm iç çaplı 2,1 metre uzunluğundaki bir spiral cam kolona dolduruldu.

3.2.2. Kolonların doldurulması

Shimadzu firmasından temin edilen 3,2 mm iç çaplı ve 2,1 metre uzunluğundaki spiral cam kolon aseton ile iyice yıkanıp kurutulduktan sonra bir ucu özel cam pamuğu ile kapatıldı. Açık olan diğer ucundan polimerlerle kaplanmış dolgu maddesi vakum aparatı yardımıyla hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde dolduruldu. Sonra kolonların diğer uçları da özel cam pamuğu ile kapatıldı. Sabit faz ile kolon oranları Çizelge 1.'de verildi.

Çizelge 1. Sabit Faz ve Kolon Oranları

Kolon	Polimer Dolgu Oranı (% w/w)	Polimer Kütlesi (g)	Destek Katısı Kütlesi (g)	Kolon Uzunluğu (cm)
PCHMA	10	0,4739	4,739	210
PBzMA	10	0,5	5	210

3.2.3. Gaz Kromatografisi Cihazının Hazırlanması

Hazırlanmış kolonlar cihaza takıldıktan sonra %10 kaplanmış PCHMA kolonu 80°C'de, %10 kaplanmış PBzMA 40°C'de 48 saat içlerinden taşıyıcı gaz geçirilerek kolonlar şartlandırıldı. Bu işlemten sonra dedektör ve enjeksiyon kısmı uygun çalışma sıcaklığına ve otomatik enjeksiyon kısmının enjeksiyon hacmi ayarlandı. Taşıyıcı gaz (N₂), hava ve hidrojen akış hızları belli bir değere ayarlandı. Dedektör, kaydedici, otomatik enjeksiyon ve kolon üniteleri hazır duruma geldikten sonra incelenerek analiz başlatıldı. PCHMA için 80°C'den başlayıp 10°C arttırılarak 180°C'ye kadar, PBzMA için 40°C'den başlayıp 10°C arttırılarak 140°C'ye kadar enjeksiyon işlemi tekrarlandı. Analiz sırasında taşıyıcı gazın giriş basıncı gaz kromatografisi cihazı ile her enjeksiyon için ayrı ayrı ölçüldü. Çıkış basıncı ise, çalışılan tarihteki atmosfer basıncı olarak alındı. Analiz şartları Çizelge 2'de verildi.

Çizelge 2. GC Analiz Koşulları

Kolon	Spiral cam	N ₂ Hızı (ml/dk)	15
Kolon Boyutu	2,1m, 3.2 mm	Enjeksiyon Hacmi (µl)	0,1
Kolon Dolgu	Chromosorb W		
Dolgu Boyutu	45- 60 mesh		
Enjeksiyon Bloğu	220°C		
Dedektör	260°C		
Kolon Sıcaklığı	Değişik		

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Gaz Kromatografisi Verileri**

Chromosorb W üzerine kaplanmış poli (sikloheksil metakrilat) ve poli (benzil metakrilat)'ı bulunduran kolonlara farklı sıcaklıklarda yapılan, n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-dekan, metanol, etanol, 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilen enjeksiyonu sonucu elde edilen alıkonma zamanları, taşıyıcı gaz akış hızı, kolon giriş ve çıkış basınçları Çizelge 3, 4, 5 ve 6.'da verildi.

Çizelge 3. PCHMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak pentan, hekzan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün alıkonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg)

T (K)	Met.	Pent.	Hekz.	Hep.	Okt.	Dek.	Metol.	Etol.	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	F (ml/dk)
353	0,888	1,502	1,576	1,698	2,201	3,106	2,084	2,461	1153,05	764,31	11,67
363	0,854	1,477	1,481	1,546	1,995	2,579	1,814	2,222	1173,22	756,81	11,24
373	0,828	1,401	1,445	1,497	1,896	2,306	1,721	1,932	1188,39	756,81	10,94
383	0,786	1,452	1,509	1,603	1,709	2,768	1,630	1,850	1208,57	756,81	10,65
393	0,742	1,471	1,506	1,646	1,674	2,758	1,523	1,710	1225,74	760,19	10,43
403	0,715	1,437	1,489	1,585	1,622	2,605	1,470	1,602	1253,74	760,19	10,17
413	0,698	1,419	1,473	1,525	1,594	2,548	1,431	1,535	1269,91	760,19	9,92
423	0,672	1,402	1,455	1,473	1,572	2,416	1,403	1,479	1289,49	757,71	9,66
433	0,645	1,397	1,444	1,496	1,542	2,353	1,371	1,449	1309,08	761,31	9,48
443	0,632	1,385	1,417	1,457	1,507	2,251	1,363	1,402	1327,25	761,31	9,27
453	0,625	1,377	1,409	1,461	1,490	2,177	1,339	1,386	1344,42	761,31	9,06

Çizelge 4. PCHMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin alıkonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg)

T (K)	Met.	2-Propol.	Bütol.	Ast.	E.M.K.	Ben.	Tol.	Ksi.	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	F (ml/dk)
353	0,888	2,794	6,915	2,098	2,988	3,855	6,567	11,598	1153,05	764,31	11,67
363	0,854	2,250	6,090	2,006	2,758	3,281	5,335	8,599	1173,22	756,81	11,24
373	0,828	2,156	4,515	1,864	2,404	3,071	4,892	8,099	1188,39	756,81	10,94
383	0,786	1,978	3,940	1,780	2,282	2,877	4,450	6,263	1208,57	756,81	10,65
393	0,742	1,812	3,178	1,674	2,046	2,510	3,567	5,386	1225,74	760,19	10,43
403	0,715	1,684	2,665	1,593	1,872	2,240	3,093	4,372	1253,74	760,19	10,17
413	0,698	1,596	2,326	1,528	1,736	2,029	2,676	3,718	1269,91	760,19	9,92
423	0,672	1,530	2,088	1,477	1,644	1,891	2,208	3,011	1289,49	757,71	9,66
433	0,645	1,490	1,900	1,439	1,577	1,770	2,077	2,819	1309,08	761,31	9,48
443	0,632	1,440	1,783	1,411	1,519	1,702	2,019	2,534	1327,25	761,31	9,27
453	0,625	1,421	1,691	1,392	1,483	1,627	1,896	2,303	1344,42	761,31	9,06

Çizelge 5. PBzMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak pentan, hekzan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün alıkonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg)

T (K)	Met.	Pent.	Hekz.	Hep.	Okt.	Dek.	Metol.	Etol.	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	F (ml/dk)
313	0,715	1,637	1,753	2,048	4,006	8,998	3,933	4,742	1078,45	755,61	13,02
323	0,700	1,551	1,650	1,917	3,665	8,064	3,267	3,827	1088,54	761,91	12,72
333	0,685	1,561	1,664	1,997	3,363	8,779	2,714	3,656	1109,71	762,21	12,34
343	0,644	1,629	1,711	2,103	3,235	9,214	2,276	2,963	1138,88	762,44	11,99
353	0,615	1,595	1,707	2,063	3,082	7,834	2,001	2,473	1152,88	762,44	11,65
363	0,597	1,510	1,651	1,957	2,573	6,348	1,801	2,142	1164,05	759,51	11,28
373	0,582	1,476	1,587	1,818	1,933	4,922	1,663	1,896	1184,05	759,51	10,98
383	0,568	1,432	1,498	1,682	1,783	3,564	1,535	1,713	1204,22	755,24	10,63
393	0,542	1,401	1,466	1,598	1,667	3,315	1,463	1,596	1224,39	755,24	10,36
403	0,530	1,377	1,417	1,521	1,562	2,981	1,404	1,515	1248,98	755,24	10,11
413	0,518	1,346	1,383	1,468	1,497	2,692	1,362	1,449	1260,15	755,01	9,86

Çizelge 6. PBzMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin alikonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg)

T (K)	Met.	2- Propol.	Bütol.	Ast.	E.M.K.	Ben.	Tol.	Ksi.	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	F (ml/dk)
313	0,715	5,356	8,553	4,616	6,992	5,857	13,162	14,674	1078,45	755,61	13,02
323	0,700	4,293	7,389	3,977	5,905	5,090	10,956	12,090	1088,54	761,91	12,72
333	0,685	4,086	7,231	3,575	5,714	5,798	11,676	13,594	1109,71	762,21	12,34
343	0,644	3,148	5,574	2,914	4,666	4,778	9,105	11,959	1138,88	762,44	11,99
353	0,615	2,650	4,295	2,486	3,727	3,978	7,127	8,161	1152,88	762,44	11,65
363	0,597	2,276	4,106	2,174	2,888	3,001	5,121	7,815	1164,05	759,51	11,28
373	0,582	2,004	4,039	1,844	2,487	2,598	4,201	6,943	1184,05	759,51	10,98
383	0,568	1,789	2,998	1,757	2,198	2,307	3,355	5,440	1204,22	755,24	10,63
393	0,542	1,652	2,827	1,635	2,036	2,038	2,986	5,129	1224,39	755,24	10,36
403	0,530	1,558	2,517	1,544	1,954	1,937	2,773	4,571	1248,98	755,24	10,11
413	0,518	1,486	2,297	1,474	1,765	1,787	2,566	3,902	1260,15	755,01	9,86

Met: Metan, Pent: Pentan, Hekz:Hekzan, Hep:Heptan, Okt: Oktan, Dek: Dekan, Metol: Metanol, Etol: Etanol, 2- Propol. 2- Propanol, Bütol: Bütanol, Ast: Aseton, E.M.K: Etil metil keton, Ben: Benzen, Tol: Toluene, Ksi: O- Ksilen, T (K): Sıcaklık (Kelvin), P_i: Taşıyıcı gazın giriş basıncı (mm Hg), P₀: Taşıyıcı gazın çıkış basıncı (mm Hg), F: Taşıyıcı gazın oda sıcaklığındaki akış hızı (ml/dk).

4.2. Spesifik Alıkonma Hacim Değerleri

Alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri Çizelge 7, 8, 9, ve 10.'da verildi.

Çizelge 7. PCHMA kolonu için farklı sıcaklıklarda pentan, hekzan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün spesifik alıkonma hacim değerleri (cm³/g)

T (K)	V _g ⁰ (cm ³ /g)						
	Pent.	Hekz.	Hep.	Okt.	Dek.	Metol.	Etol.
353	9,21	10,32	12,15	19,69	32,79	17,93	23,59
363	8,59	8,64	9,54	15,73	23,83	13,24	18,86
373	7,42	7,99	8,66	13,83	19,17	11,56	14,29
383	8,08	8,78	9,92	11,20	24,11	10,24	12,91
393	8,39	8,79	10,40	10,72	23,07	8,98	11,13
403	7,77	8,33	9,37	9,77	20,42	8,13	9,55
413	7,33	7,88	8,40	9,11	18,71	7,45	8,51
423	6,96	7,46	7,63	8,58	16,62	6,97	7,69
433	6,82	7,25	7,72	8,14	15,49	6,59	7,29
443	6,46	6,74	7,08	7,51	13,89	6,27	6,61
453	6,11	6,37	6,80	7,03	12,62	5,81	6,19

Çizelge 8. PCHMA kolonu için farklı sıcaklıklarda 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin spesifik alıkonma hacim değerleri (cm³/g)

T (K)	V _g ⁰ (cm ³ /g)						
	2- Propol.	Bütol.	Ast.	E.M.K.	Ben.	Tol.	Ksi.
353	28,58	90,38	18,14	31,49	44,49	85,16	160,60
363	19,25	72,19	15,88	26,25	33,46	61,78	106,79
373	17,19	47,73	13,41	20,40	29,04	52,61	94,12
383	14,47	38,28	12,06	18,16	25,38	44,47	66,48
393	12,31	28,02	10,72	15,00	20,34	32,49	53,42
403	10,43	21,00	9,45	12,46	16,42	25,61	39,38
413	9,13	16,54	8,43	10,55	13,53	20,10	30,69
423	8,18	13,49	7,67	9,26	11,62	14,64	22,29
433	7,67	11,38	7,20	8,45	10,21	12,99	19,72
443	6,93	9,88	6,68	7,61	9,18	11,90	16,32
453	6,47	8,67	6,24	6,98	8,15	10,33	13,64

Çizelge 9. PBzMA kolonu için farklı sıcaklıklarda pentan, hekzan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün spesifik alıkonma hacim değerleri (cm³/g)

T (K)	V _g ⁰ (cm ³ /g)						
	Pent.	Hekz.	Hep.	Okt.	Dek.	Metol.	Etol.
313	17,09	19,24	24,70	60,99	153,50	59,64	74,63
323	14,92	16,66	21,34	52,00	129,14	45,02	54,84
333	14,28	15,96	21,39	43,66	131,97	33,08	48,44
343	14,89	16,13	22,05	39,16	129,54	24,67	35,05
353	13,87	15,46	20,50	34,92	102,19	19,62	26,30
363	12,07	13,93	17,97	26,11	76,00	15,91	20,42
373	11,06	12,44	15,29	16,72	53,70	13,38	16,26
383	9,93	10,69	12,80	13,96	34,43	11,11	13,16
393	9,27	9,97	11,39	12,14	29,92	9,94	11,37
403	8,57	8,98	10,03	10,44	24,81	8,85	9,97
413	7,93	8,28	9,09	9,37	20,81	8,08	8,91

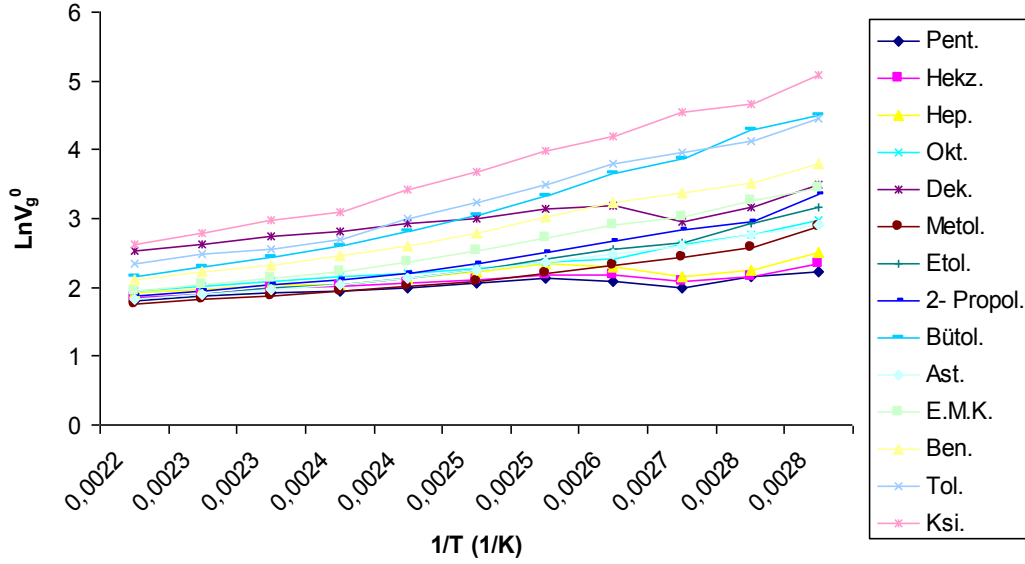
Çizelge 10. PBzMA kolonu için farklı sıcaklıklarda 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin spesifik alıkonma hacim değerleri (cm³/g)

T (K)	V _g ⁰ (cm ³ /g)						
	2- Propol.	Bütol.	Ast.	E.M.K.	Ben.	Tol.	Ksi.
313	86,01	145,26	72,29	116,33	95,29	230,67	258,69
323	63,01	117,30	57,47	91,28	76,98	179,85	199,74
333	55,45	106,73	47,12	82,00	83,37	179,21	210,48
343	37,85	74,52	34,31	60,80	62,49	127,89	171,03
353	28,81	52,09	26,49	44,05	47,61	92,18	106,82
363	22,19	46,37	20,84	30,28	31,77	59,79	95,39
373	17,60	42,78	15,62	23,57	24,95	44,78	78,71
383	14,03	27,93	13,66	18,73	19,98	32,03	55,99
393	11,98	24,66	11,79	16,12	16,14	26,37	49,50
403	10,40	20,11	10,26	14,41	14,24	22,70	40,90
413	9,27	17,03	9,15	11,94	12,15	19,60	32,39

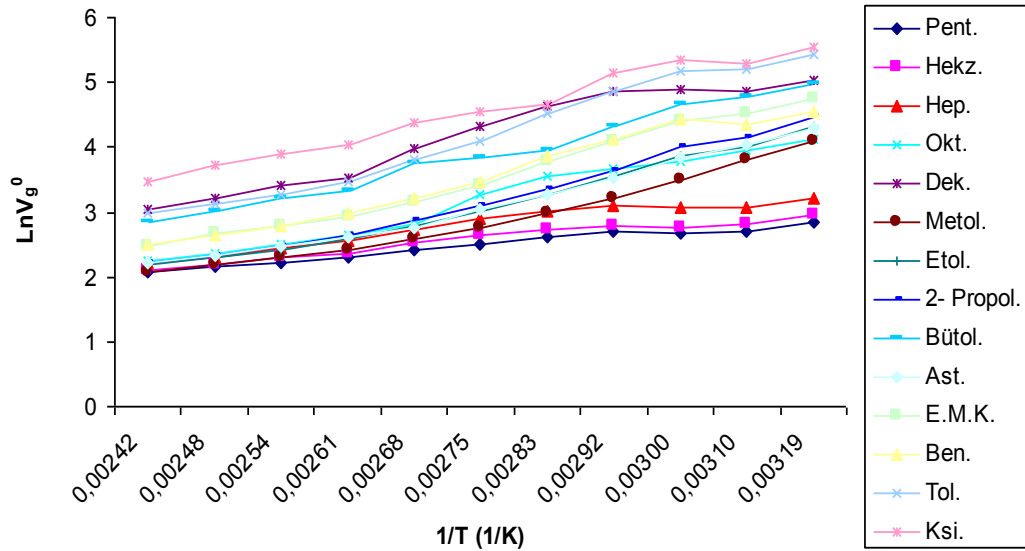
Met: Metan, Pent: Pentan, Hekz:Hekzan, Hep:Heptan, Okt: Oktan, Dek: Dekan, Metol: Metanol, Etol: Etanol, 2- Propol. 2- Propanol, Bütol: Bütanol, Ast: Aseton, E.M.K: Etil metil keton, Ben: Benzen, Tol: Toluene, Ksi: O- Ksilen, T (K): Sıcaklık (Kelvin).

4.3. Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Probların spesifik alıkonma hacimlerinden faydalanarak polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için $\ln V_g^0$ değerleri $1/T$ (1/K)'ye karşı grafiğe geçirildi ve sonuçlar Şekil 7. ve 8.'de verildi.



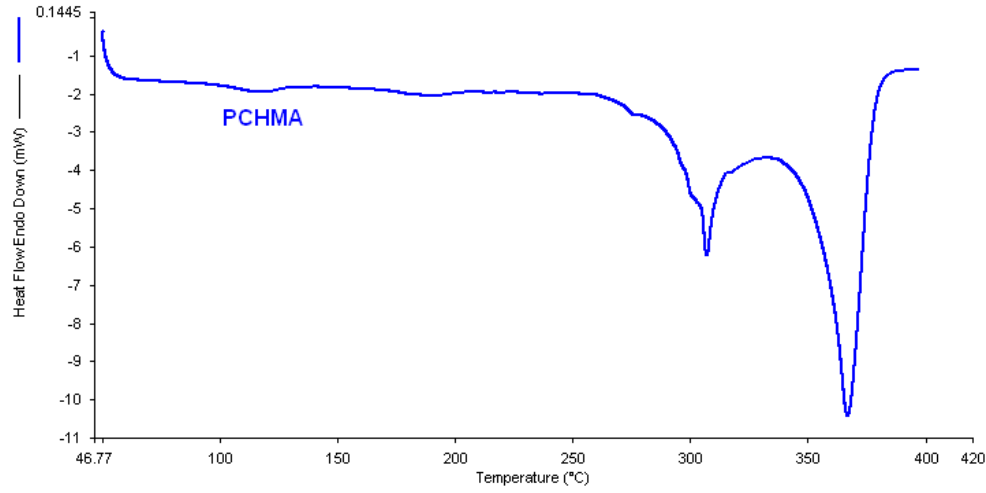
Şekil 7. PCHMA için $\ln V_g^0$; $1/T$ (1/K) grafiği.



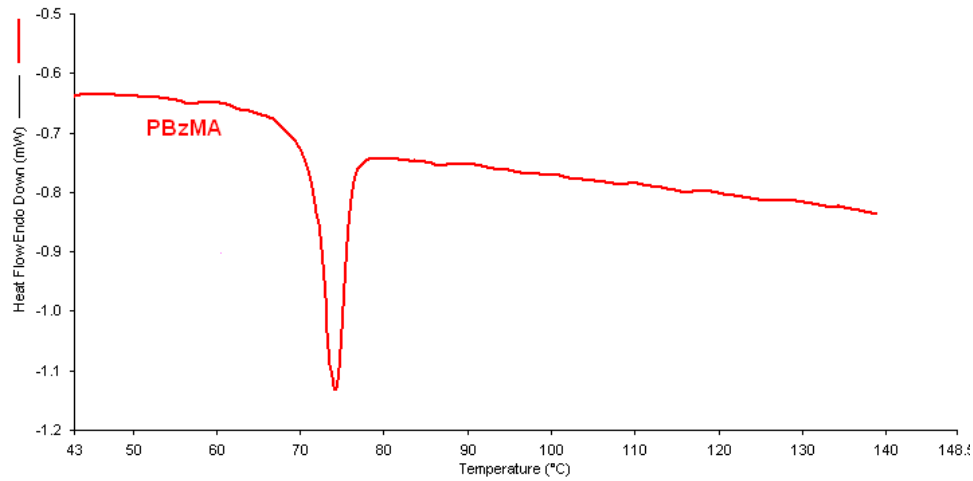
Şekil 8. PBzMA için $\ln V_g^0$; $1/T$ (1/K) grafiği.

Proburn cinsine göre alıkonma süresi ve dolayısıyla alıkonma hacmi göz önüne alındığında alıkonma süresinin, probun cinsine ve sıcaklığına göre değıştiğı gözlenmektedir. Alıkonma süresi, probun molekül ağırlığı ve kaynama noktası ile doğru, sıcaklık ile ters orantılı olarak değışmektedir. Aynı değışimler alkil metakrilatlar üzerinde farklı problemler kullanıldığı deneylerde de elde edilmiştir (Kaya, 1995).

Şekil 7. ve 8.'e bakıldığında camsı geçiş sıcaklıkları PCHMA için 100°C, PBzMA için ise 50°C olarak bulundu. DSC analiz eğrileri Şekil 9. ve 10.'da verildi. Polimerlerin invers gaz kromatografisiyle elde edilen Tg değıerleri ile DSC analizlerinden elde edilen Tg değıerlerinin uyum içerisinde olduğu görüldü. Yine bulunan Tg değıerleri literatür ile uyuşum içindedir (Brandrup ve Immergut., 1975).



Şekil 9. PCHMA polimerinin DSC analiz eğrisi.



Şekil 10. PBzMA polimerinin DSC analiz eğrisi.

4.4. Adsorpsiyon Isıları

Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda problar polimerler içine difüzenemediğinden polimer- prob ilişkisi zayıf Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Probon polimer üzerindeki adsorpsiyonunun bu kuvvetlerden ileri geldiği elde edilen sonuçlardan anlaşıldı. Probon etkileşim yüzeyi arttıkça, proba polimer arasındaki etkileşiminde arttığı gözlemlendi (Kaya ve Özdemir, 1999).

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) altındaki problemlerin adsorpsiyon ısıları (ΔH_a) (cal/mol) ise problemlerin $\ln V_g^0$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiğe geçirilerek ve bu doğruların eğim değerlerinden faydalanılarak hesaplandı ve Çizelge 11.'de verildi.

Çizelge 11. Seçilmiş problemlerin polimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları (ΔH_a) (cal/mol)

Prob	(ΔH_a) (cal/mol)	
	PCHMA	PBzMA
Pent.	-2817,4	-2720,2
Hekz.	-3359,0	-2889,3
Hep.	-4441,3	-2938,6
Okt.	-4635,3	-3205,2
Dek.	-7030,8	-3472,3
Metol.	-5763,9	-5650,2
Etol.	-6546,6	-6191,1
2- Propol.	-6682,3	-6251,3
Bütol.	-8327,1	-4295,1
Ast.	-3949,0	-4611,2
E.M.K.	-5668,3	-4871,7
Ben.	-5598,4	-4286,0
Tol.	-6318,1	-4999,3
Ksi.	-7021,7	-5195,4

4.5. Polimerlerin Sorpsiyona Ait Termodinamik Değerleri

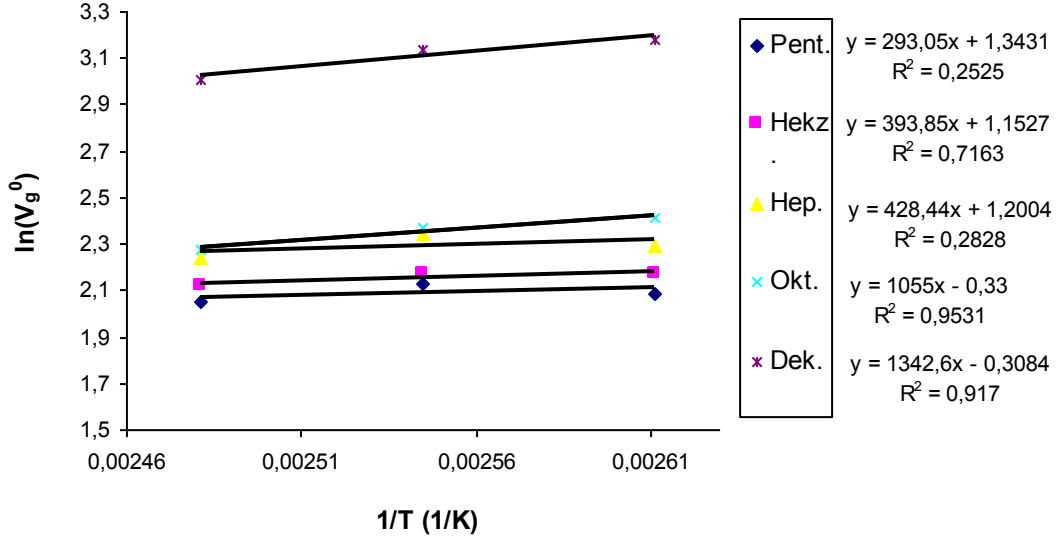
Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerindeki ilk üç sıcaklık sorpsiyona ait kısım olarak alındı. Sorpsiyona ait kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^S), entropi (ΔS_1^S) ve entalpi (ΔH_1^S) değerleri (5), (6) ve (7) numaralı denklemlerden hesaplandı ve değerler Çizelge 12, 13 ve 14.'de verildi. $\ln(V_g^0)$ değerleri $1/T$ 'ye karşı Şekil 11, 12, 13, 14, 15 ve 16.'da grafiğe geçirildi. Çizilen grafiklerden elde edilen doğruların eğimlerinden faydalanılarak sorpsiyonun kısmi molar entalpi (ΔH_1^S) değerleri hesaplandı.

Çizelge 12. PCHMA için hesaplanan ΔG_1^S (cal/mol) , $T\Delta S_1^S$ (cal/mol) değerleri

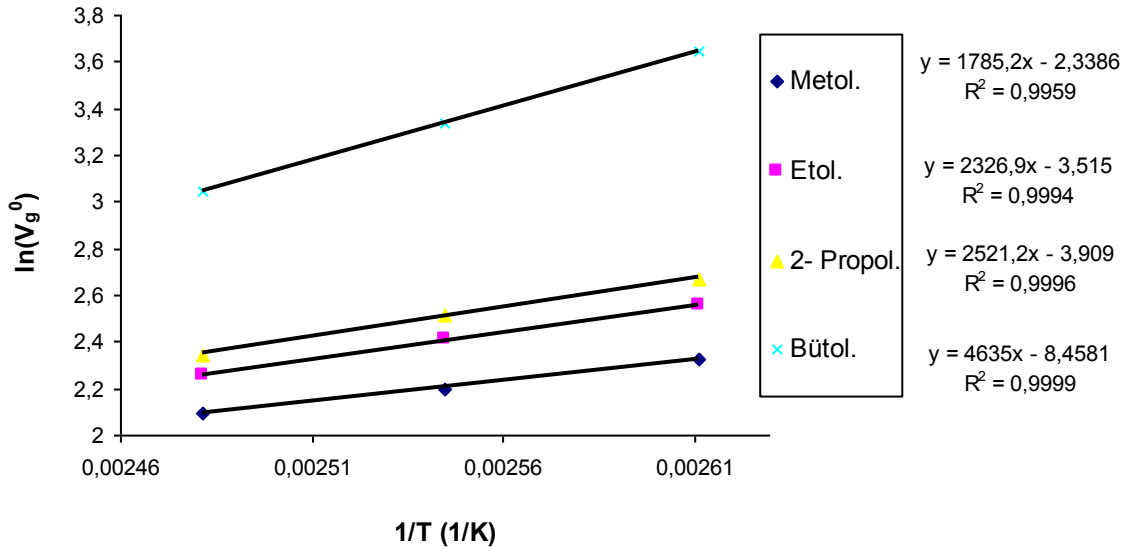
Prob	ΔG_1^S (cal/mol)			$T\Delta S_1^S$ (cal/mol)		
	383 K	393 K	403 K	383 K	393 K	403 K
Pent.	2777,02	2820,91	2953,20	-3359,31	-3403,20	-3535,50
Hekz.	2579,29	2645,53	2755,23	-3361,87	-3428,11	-3537,81
Hep.	2371,57	2396,44	2540,90	-3222,88	-3247,75	-3392,21
Okt.	2179,00	2270,28	2402,61	-4275,29	-4366,57	-4496,90
Dek.	1428,77	1500,63	1643,31	-4096,52	-4168,38	-4311,05
Metol.	3214,53	3401,00	3567,44	-6761,72	-6948,20	-7114,64
Etol.	2761,86	2949,78	3147,60	-7385,41	-7573,33	-7771,15
2- Propol.	2473,09	2663,95	2863,92	-7482,72	-7673,57	-7873,54
Bütol.	1573,02	1857,78	2136,03	-10782,77	-11067,52	-11345,78
Ast.	2637,35	2798,47	2970,26	-4624,95	-4786,07	-4957,86
E.M.K.	2161,57	2367,24	2576,04	-7936,59	-8142,26	-8351,06
Ben.	1845,92	2067,12	2290,90	-8520,85	-8742,04	-8965,83
Tol.	1293,36	1572,16	1802,89	-9765,53	-10044,33	-10275,06
Ksi.	879,59	1073,39	1344,82	-9581,06	-10696,63	-10968,06

Çizelge 13. PBzMA için hesaplanan ΔG_1^S (cal/mol) , $T\Delta S_1^S$ (cal/mol) değerleri

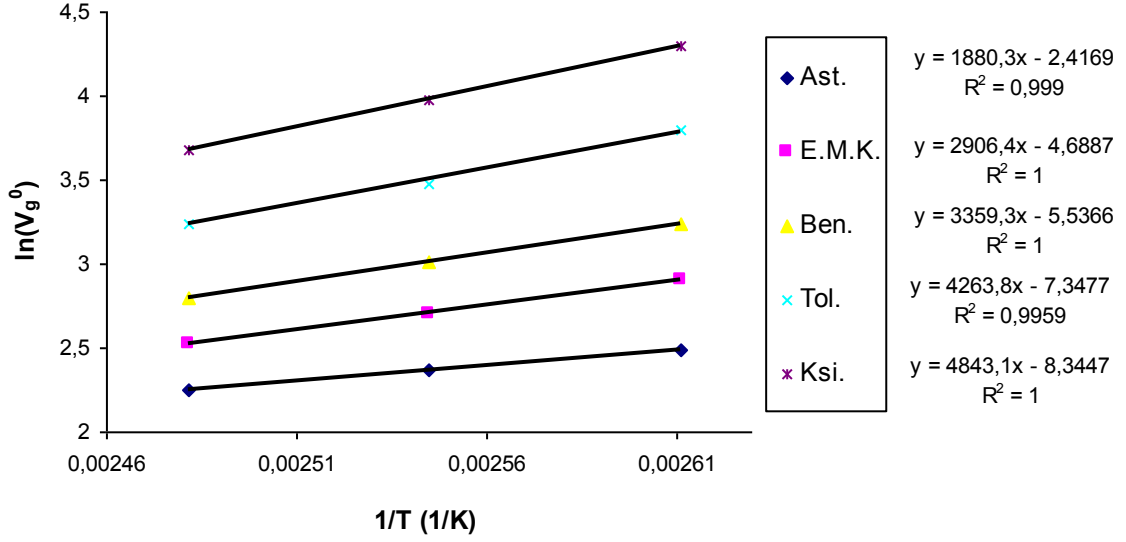
Prob	ΔG_1^S (cal/mol)			$T\Delta S_1^S$ (cal/mol)		
	333 K	343 K	353 K	333 K	343 K	353 K
Pent.	2037,84	2070,72	2180,66	-3963,00	-3995,88	-4105,82
Hekz.	1846,71	1895,12	1980,13	-4000,42	-4048,83	-4133,84
Hep.	1553,26	1579,13	1676,48	-4353,94	-4379,81	-4477,16
Okt.	994,43	1098,42	1210,84	-7708,90	-7812,89	-7925,31
Dek.	117,30	133,49	303,71	-6667,84	-6684,03	-6854,25
Metol.	2019,20	2279,85	2506,92	-8178,30	-8438,95	-8666,02
Etol.	1526,57	1792,88	2046,61	-8882,25	-9148,56	-9402,29
2- Propol.	1261,22	1559,38	1796,32	-8572,78	-8870,94	-9107,88
Bütol.	689,23	954,77	1233,72	-6936,36	-7201,90	-7480,85
Ast.	1391,57	1649,55	1879,23	-8168,63	-8426,61	-8656,29
E.M.K.	881,86	1112,24	1370,59	-9331,97	-9562,35	-9820,70
Ben.	818,02	1039,05	1260,13	-8393,85	-8614,88	-8835,96
Tol.	202,36	438,35	680,77	-8817,79	-9053,78	-9296,20
Ksi.	2,20	143,70	478,04	-8815,34	-8956,84	-9291,18



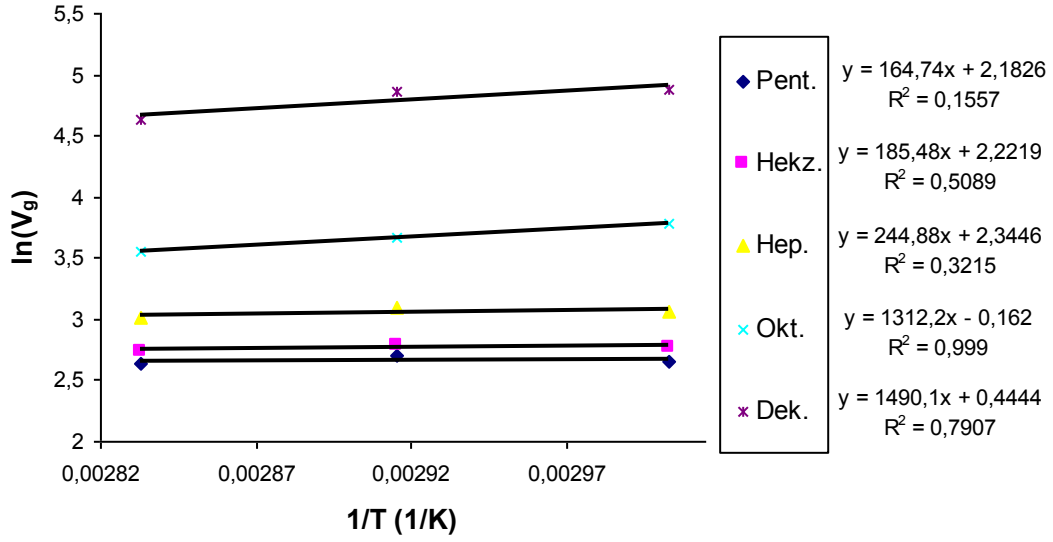
Şekil 11. PCHMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın sorpsiyon bölgesine ait $\ln V_g^0$; $1/T$ (1/K) değişimi.



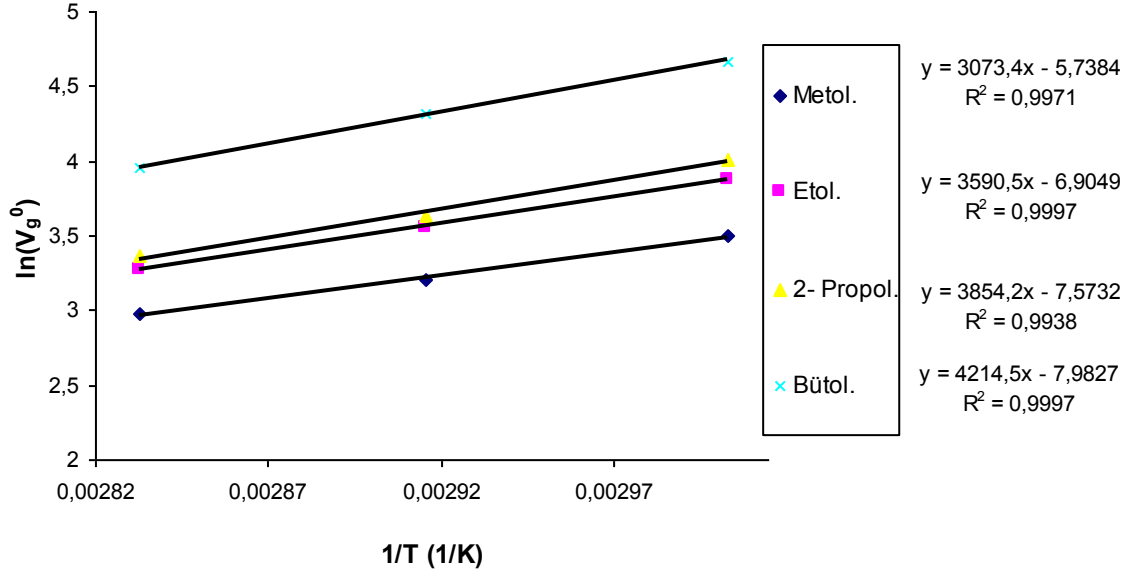
Şekil 12. PCHMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün sorpsiyon bölgesine ait $\ln V_g^0$; $1/T$ (1/K) değişimi.



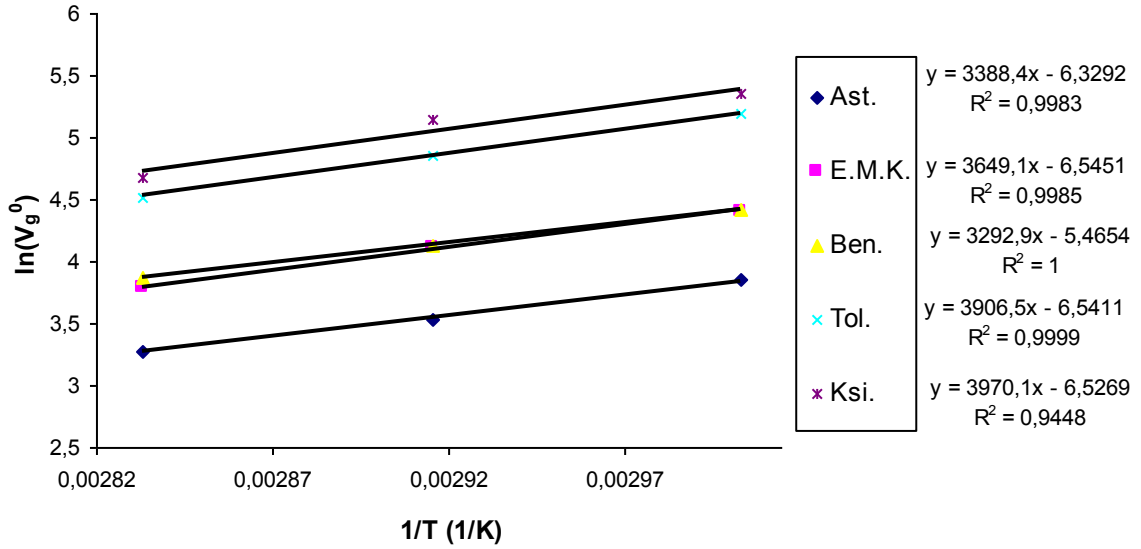
Şekil 13. PCHMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o- ksilenin sorpsiyon bölgesine ait $\ln V_g^0$; $1/T (1/K)$ değişimi.



Şekil 14. PBzMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın sorpsiyon bölgesine ait $\ln V_g^0$; $1/T (1/K)$ değişimi.



Şekil 15. PBzMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün sorpsiyon bölgesine ait $\ln V_g^0$; $1/T$ (1/K) değişimi.



Şekil 16. PBzMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o- ksilenin sorpsiyon bölgesine ait $\ln V_g^0$; $1/T$ (1/K) değişimi.

Çizelge 14. PCHMA ve PBzMA kolonları için değişik sıcaklıklarda hesaplanan ΔH_1^S (cal/mol) değerleri

Prob	ΔH_1^S (cal/mol)	
	PCHMA	PBzMA
Pent.	-582,29	-327,338
Hekz.	-782,58	-368,549
Hep.	-851,31	-486,577
Okt.	-2096,29	-2607,34
Dek.	-2667,75	-2960,83
Metol.	-3547,19	-6106,85
Etol.	-4623,55	-7134,32
2- Propol.	-5009,62	-7658,3
Bütol.	-9209,75	-8374,21
Ast.	-1987,6	-6732,75
E.M.K.	-5775,02	-7250,76
Ben.	-6674,93	-6542,99
Tol.	-8472,17	-7762,22
Ksi.	-8701,47	-7888,59

4.6. Polimerlerin Sonsuz Seyreltik Durumuna Ait Termodinamik Değerleri

Polimerin sonsuz seyreltik durumuna ait termodinamik değerlerinin hesaplamaları için polimerlerin camısı geçiş sıcaklıklarının 40-50 °C üzerindeki sıcaklıklar olan son dört sıcaklık değerleri kullanıldı.

4.6.1. Ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) , Seyreltik çözeltilerde karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ , $(\delta_1^2/RT)-\chi_{12}^\infty/V_1$, $\delta_1^2-(\Delta G)_1^\infty/V_1$ değerleri

Sonsuz seyreltik haldeki polimer- prob sistemleri için; ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) , seyreltik çözeltilerde karışımın kısmi molar ısı (ΔH_1^∞) ve kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) , sırasıyla (9), (11), (14) ve (15) numaralı denklemlerden hesaplandı ve $(\delta_1^2/RT)-\chi_{12}^\infty/V_1$, $\delta_1^2-(\Delta G)_1^\infty/V_1$ değerleri de hesaplanarak Çizelge 15, 16, 17, 18 ve 19.'da verildi.

Çizelge 15. PCHMA kolonu için sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı, $(a_1/w_1)^\infty$ ve kısmi molar serbest enerji, (ΔG_1^∞) (cal/ mol) değerleri

Prob	$(a_1/w_1)^\infty$				$(\Delta G)_1^\infty$ (cal/mol)			
	423 K	433 K	443 K	453 K	423 K	433 K	443 K	453 K
Pent.	3,87	3,46	3,25	3,09	1137,51	1069,13	1036,91	1014,34
Hekz.	5,79	5,08	4,72	4,36	1476,43	1398,71	1365,51	1324,59
Hep.	9,16	7,48	6,82	6,02	1861,30	1731,35	1690,51	1615,34
Okt.	13,38	11,33	9,99	8,80	2180,32	2088,28	2026,24	1957,45
Dek.	19,13	15,60	13,44	11,62	2480,51	2363,44	2287,20	2207,47
Metol.	8,02	6,84	5,88	5,27	1749,69	1654,61	1558,98	1495,33
Etol.	7,03	5,88	5,23	4,58	1639,31	1524,45	1457,05	1369,42
2- Propol.	5,71	5,06	4,32	3,81	1464,38	1395,49	1288,25	1203,32
Bütol.	8,47	7,69	6,91	6,25	1795,60	1754,55	1701,28	1649,08
Ast.	5,19	4,67	4,29	3,97	1384,58	1325,49	1282,21	1240,59
E.M.K.	6,18	5,62	5,23	4,84	1531,13	1484,61	1456,66	1419,81
Ben.	4,92	4,68	4,39	4,23	1339,41	1327,67	1302,81	1297,47
Tol.	6,70	6,14	5,51	5,29	1599,16	1561,34	1502,87	1499,05
Ksi.	8,67	7,71	7,43	7,18	1815,67	1757,25	1751,68	1746,22

Çizelge 16. PBzMA kolonu için sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı, $(a_1/w_1)^\infty$ ve kısmi molar serbest enerji, $(\Delta G_1)^\infty$ (cal/ mol) değerleri

Prob	$(a_1/w_1)^\infty$				$(\Delta G_1)^\infty$ (cal/mol)			
	383 K	393 K	403 K	413 K	383 K	393 K	403 K	413 K
Pent.	5,15	4,61	4,22	3,92	1247,08	1193,29	1153,19	1120,06
Hekz.	8,77	7,58	6,89	6,20	1652,69	1581,92	1545,89	1497,94
Hep.	13,55	11,84	10,64	9,43	1983,75	1930,19	1893,70	1841,47
Okt.	23,26	20,08	17,85	15,49	2394,75	2342,56	2307,95	2248,58
Dek.	33,70	27,15	23,46	20,47	2676,94	2577,94	2526,71	2477,46
Metol.	13,88	11,74	10,15	8,70	2001,64	1923,11	1855,80	1775,13
Etol.	12,41	10,59	9,08	7,78	1916,91	1842,47	1766,45	1683,66
2- Propol.	10,18	8,74	7,53	6,47	1765,69	1692,73	1617,04	1531,76
Bütol.	14,77	11,71	10,31	8,94	2049,23	2028,75	1937,84	1924,38
Ast.	6,53	6,06	5,65	5,22	1428,12	1406,62	1387,30	1356,29
E.M.K.	7,40	6,74	6,01	5,86	1523,37	1490,52	1435,83	1451,02
Ben.	7,59	6,56	5,97	5,70	1541,96	1469,31	1431,37	1428,88
Tol.	8,12	7,55	6,82	6,24	1594,06	1578,20	1537,42	1502,87
Ksi.	10,64	8,84	8,01	7,71	1799,62	1701,78	1666,04	1675,69

Çizelge 17. PCHMA ve PBzMA kolonları için Flory-Huggins etkileşim parametresi, $(\chi_{12})^\infty$ değerleri

Prob	χ_{12}^∞ PCHMA				χ_{12}^∞ PBzMA			
	423 K	433 K	443 K	453 K	383 K	393 K	403 K	413 K
Pent.	-0,458	-0,618	-0,743	-0,872	-0,098	-0,239	-0,361	-0,473
Hekz.	-0,095	-0,275	-0,408	-0,564	0,393	0,217	0,088	-0,054
Hep.	0,534	0,309	0,193	0,041	0,937	0,783	0,657	0,516
Okt.	0,97	0,784	0,639	0,490	1,522	1,359	1,225	1,065
Dek.	1,434	1,215	1,051	0,888	1,986	1,757	1,598	1,447
Metol.	0,606	0,418	0,233	0,086	1,184	0,994	0,825	0,646
Etol.	0,411	0,23	0,082	-0,086	1,030	0,849	0,673	0,494
2- Propol.	0,200	0,014	-0,142	-0,307	0,809	0,634	0,461	0,283
Bütol.	0,657	0,54	0,412	0,289	1,214	0,966	0,821	0,661
Ast.	0,163	0,026	-0,093	-0,209	0,425	0,327	0,234	0,128
E.M.K.	0,323	0,203	0,106	0,001	0,516	0,404	0,269	0,223
Ben.	0,189	0,119	0,035	-0,026	0,499	0,461	0,350	0,286
Tol.	0,522	0,418	0,292	0,232	0,706	0,618	0,502	0,398
Ksi.	0,81	0,678	0,626	0,577	0,997	0,799	0,687	0,636

Çizelge 18. PCHMA ve PBzMA kolonları $(\delta_1^2/RT) - \chi_{12}^\infty/V_1$ değerleri

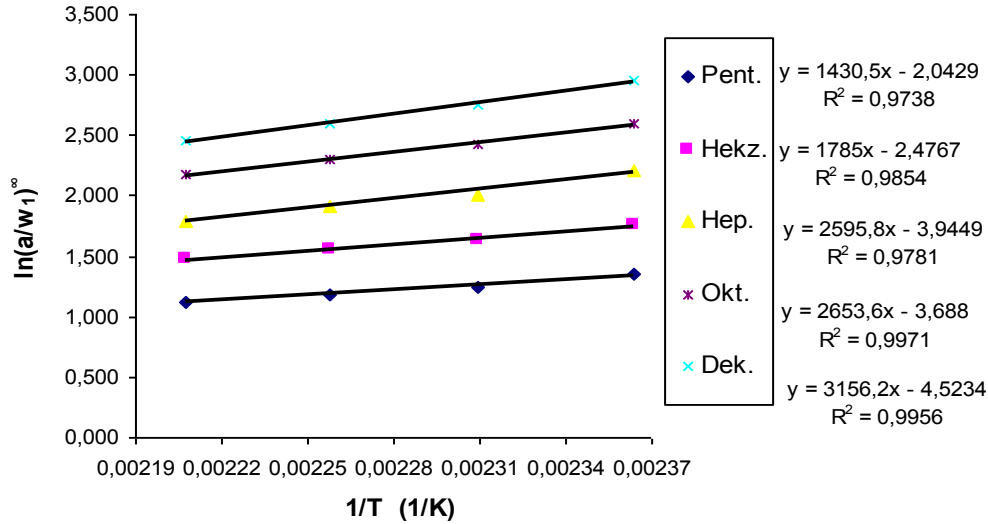
Prob	$(\delta_1^2/RT) - \chi_{12}^\infty/V_1$ (PCHMA)				$(\delta_1^2/RT) - \chi_{12}^\infty/V_1$ (PBzMA)			
	423 K	433 K	443 K	453 K	383 K	393 K	403 K	413 K
Pent.	0,0108	0,0088	0,0085	0,0075	0,0271	0,0228	0,0188	0,0150
Hekz.	0,0008	0,0016	0,0021	0,0026	0,0298	0,0249	0,0201	0,0158
Hep.	0,0263	0,0233	0,0200	0,0171	0,0442	0,0395	0,0350	0,0309
Okt.	0,0331	0,0296	0,0262	0,0230	0,0513	0,0464	0,0417	0,0374
Dek.	0,0476	0,0436	0,0397	0,0360	0,0682	0,0630	0,0577	0,0528
Metol.	0,0755	0,0631	0,0518	0,0408	0,1421	0,1243	0,1076	0,0924
Etol.	0,0688	0,0587	0,0486	0,0396	0,1231	0,1083	0,0946	0,0821
2- Propol.	0,0548	0,0461	0,0377	0,0303	0,0998	0,0874	0,0759	0,0654
Bütol.	0,0764	0,0676	0,0595	0,0520	0,1178	0,1074	0,0967	0,0870
Ast.	0,0325	0,0269	0,0216	0,0168	0,0644	0,0558	0,0479	0,0407
E.M.K.	0,0385	0,0332	0,0281	0,0236	0,0672	0,0598	0,0532	0,0463
Ben.	0,0436	0,0384	0,0337	0,0291	0,0684	0,0611	0,0550	0,0490
Tol.	0,0501	0,0451	0,0406	0,0360	0,0759	0,0692	0,0631	0,0573
Ksi.	0,0611	0,0560	0,0507	0,0457	0,0877	0,0816	0,0752	0,0687

Çizelge 19. PCHMA ve PBzMA kolonları $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$ değerleri

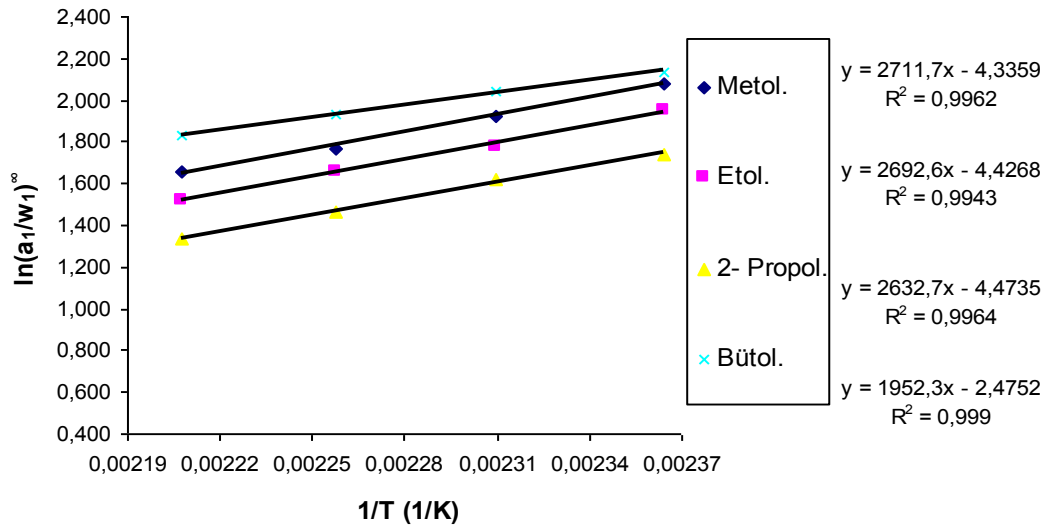
Prob	$\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$ (PCHMA)				$\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$ (PBzMA)			
	423 K	433 K	443 K	453 K	383 K	393 K	403 K	413 K
Pent.	-1,27	-2,72	-2,78	-3,34	10,32	7,35	4,43	1,65
Hekz.	1,09	-1,46	-2,46	-3,28	14,21	10,81	7,37	4,19
Hep.	14,25	12,08	9,52	7,24	25,99	23,06	20,11	17,34
Okt.	20,80	18,32	15,76	13,32	32,21	29,24	26,26	23,47
Dek.	34,13	31,55	28,85	26,22	46,23	43,36	40,31	37,31
Metol.	37,01	27,48	18,44	9,30	82,25	70,68	59,24	48,50
Etol.	39,66	32,04	24,11	16,85	75,87	66,45	57,33	48,61
2- Propol.	32,23	25,72	19,11	13,02	62,43	54,46	46,78	39,46
Bütol.	52,82	46,57	40,61	34,82	78,57	71,49	65,24	58,41
Ast.	12,74	8,39	4,10	0,07	34,72	29,03	23,52	18,37
E.M.K.	20,65	16,71	12,75	9,04	39,76	35,11	30,79	25,94
Ben.	25,55	21,73	18,15	14,51	40,35	36,73	32,86	28,74
Tol.	32,62	29,15	25,94	22,38	48,63	44,64	40,95	37,27
Ksi.	43,04	39,74	36,13	32,60	58,76	55,50	51,82	47,87

4.6.2. Sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ , molar buharlaşma entalpisi ΔH_v (cal/mol) değerleri

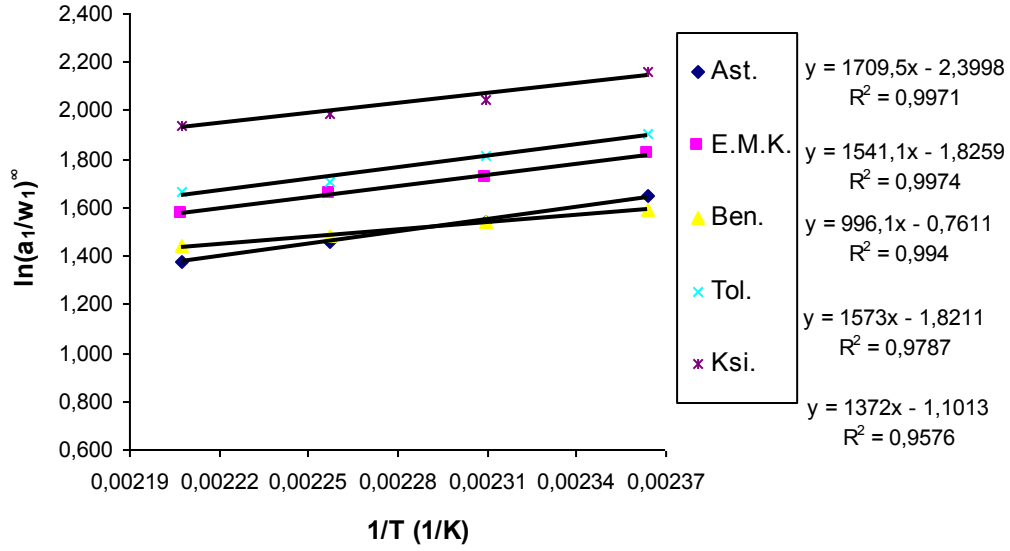
$\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerleri $1/T$ 'ye karşı Şekil 17, 18, 19, 20, 21 ve 22.'de grafiğe geçirildi. Çizilen grafiklerden elde edilen doğruların eğimlerinden faydalanılarak bulunan sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ Çizelge 20.'de ve denklem (16) ile hesaplanan ΔH_v (cal/mol) değerleri de Çizelge 21.'de verildi.



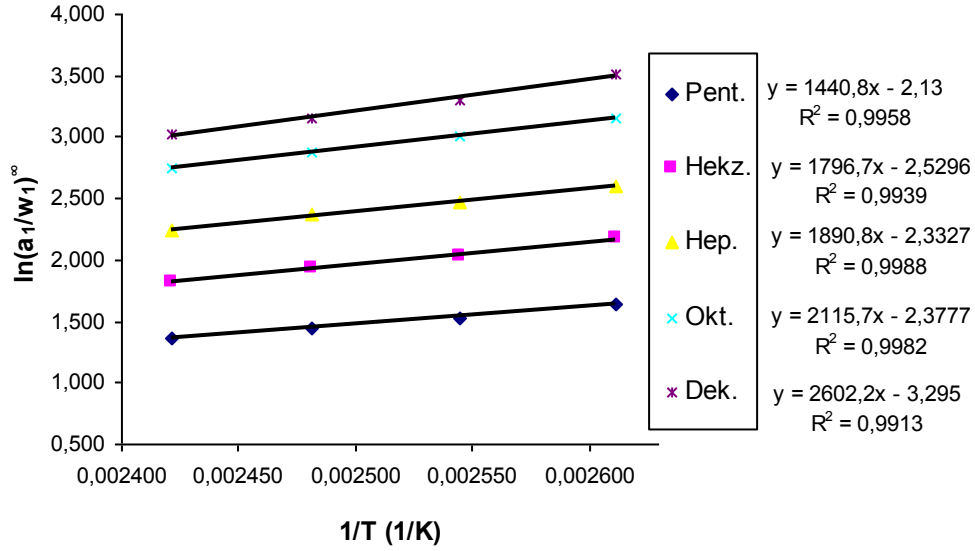
Şekil 17. PCHMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın 423- 453 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi.



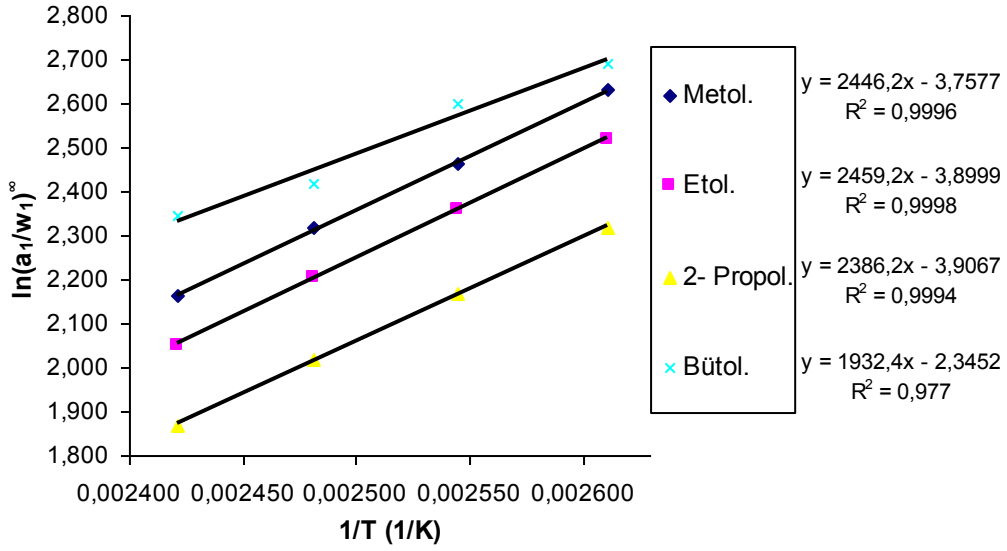
Şekil 18. PCHMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün 423- 453 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi.



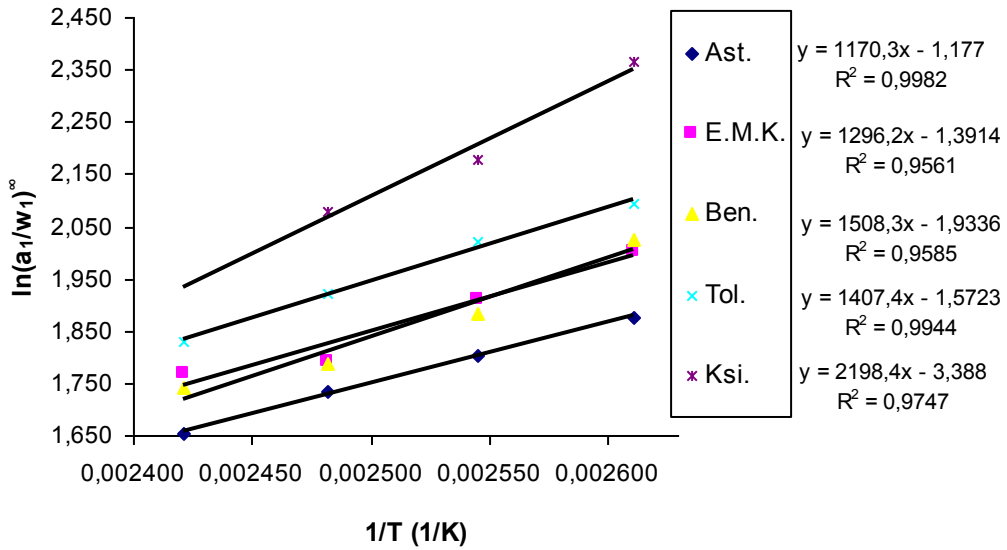
Şekil 19. PCHMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o- ksilenin 423-453 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi.



Şekil 20. PBzMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın 383- 413 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi.



Şekil 21. PBzMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün 383- 413 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi.



Şekil 22. PBzMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o- ksilenin 383- 413 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi.

Çizelge 20. Probların polimerler üzerindeki kısmi molar ısıları, ΔH_1^∞ (cal/mol)

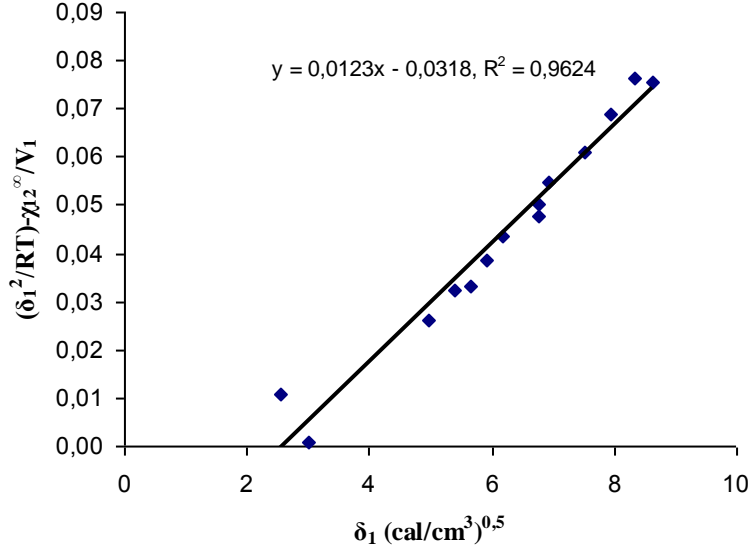
Prob	ΔH_1^∞ (cal/mol)	
	PCHMA	PBzMA
Pent.	2842,40	2862,87
Hekz.	3546,80	3570,04
Hep.	5157,85	3757,02
Okt.	5272,70	4203,90
Dek.	6271,37	5170,57
Metol.	5388,15	4860,60
Etol.	5350,20	4886,43
2- Propol.	5231,18	4741,38
Bütol.	3879,22	3839,28
Ast.	3396,78	2325,39
E.M.K.	3062,17	2575,55
Ben.	1979,25	2996,99
Tol.	1461,42	2796,50
Ksi.	1359,05	4368,22

Çizelge 21. Probların polimer üzerindeki buharlaşma ısıları, ΔH_v (cal/mol)

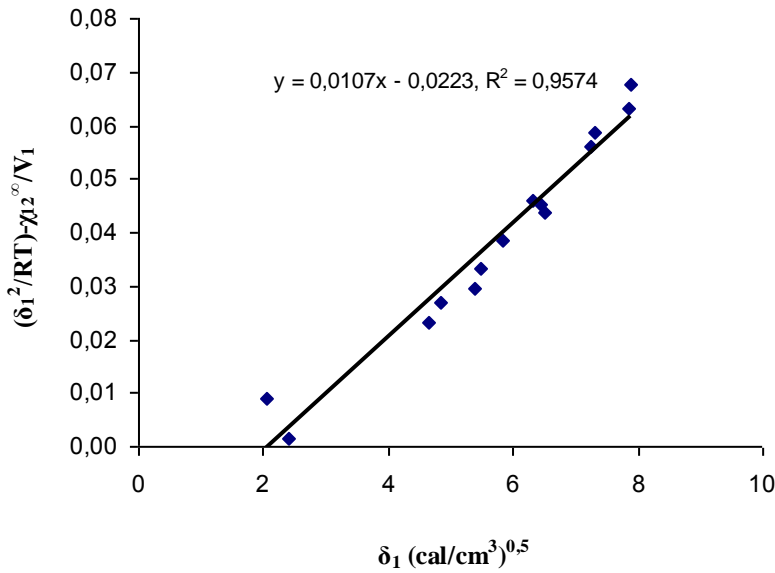
Prob	ΔH_v (cal/mol)	
	PCHMA	PBzMA
Pent.	3424,69	3190,21
Hekz.	4329,37	3938,59
Hep.	6009,16	4243,60
Okt.	8479,13	6811,24
Dek.	6430,74	8131,40
Metol.	8935,34	10967,45
Etol.	9973,75	12020,75
2- Propol.	10240,80	12399,67
Bütol.	13088,97	12213,49
Ast.	5384,37	9058,14
E.M.K.	8837,18	9826,31
Ben.	8654,18	9539,98
Tol.	9933,59	10558,72
Ksi.	10982,29	12256,81

4.6.3. Polimerlerin çözünürlük parametresi, δ_2 (cal/cm³)^{1/2}

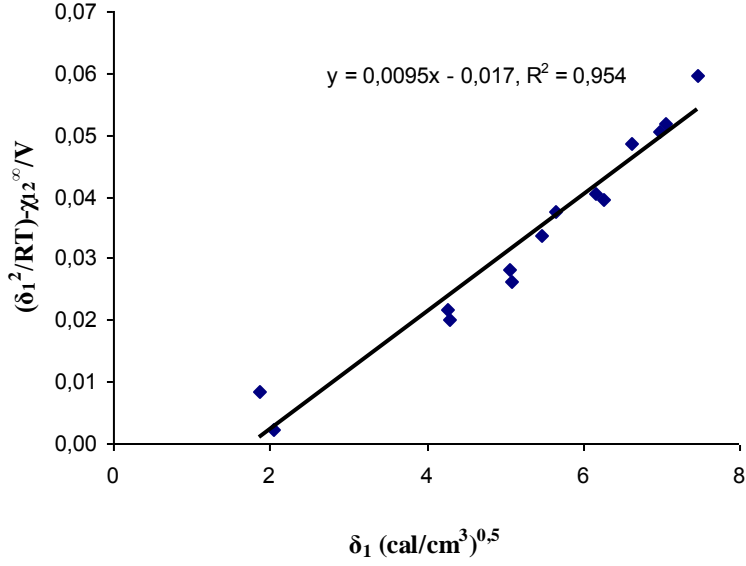
Her bir kolon için δ_1 'e karşı $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ ve $(\delta_1^2 / RT) - \chi_{12}^\infty / V_1$ değerleri Şekil 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 ve 38.'de grafiğe geçirildi. Eğim ve kayma değerlerinden polimerlerin çözünürlük parametresi, (δ_2) hesaplandı.



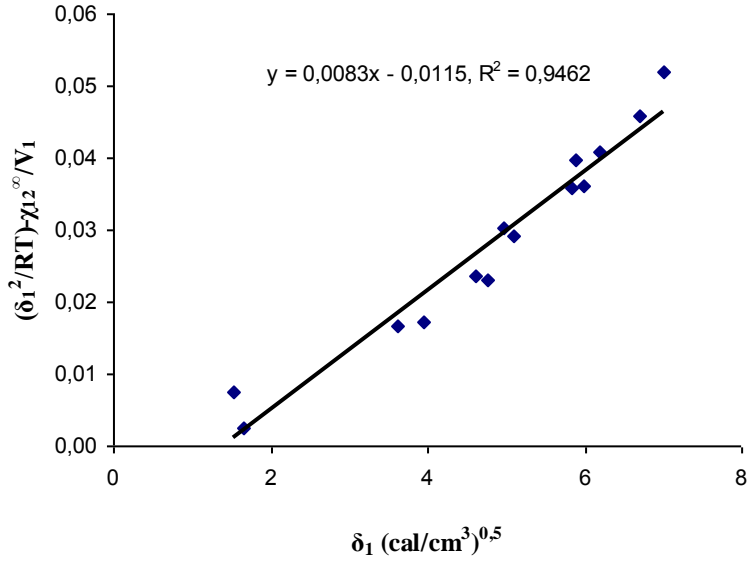
Şekil 23. 423 K'de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT) - (\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



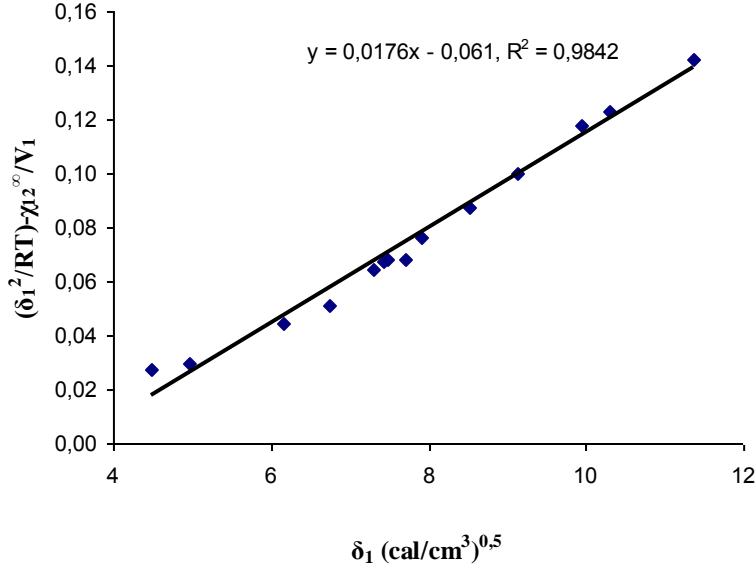
Şekil 24. 433 K'de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT) - (\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



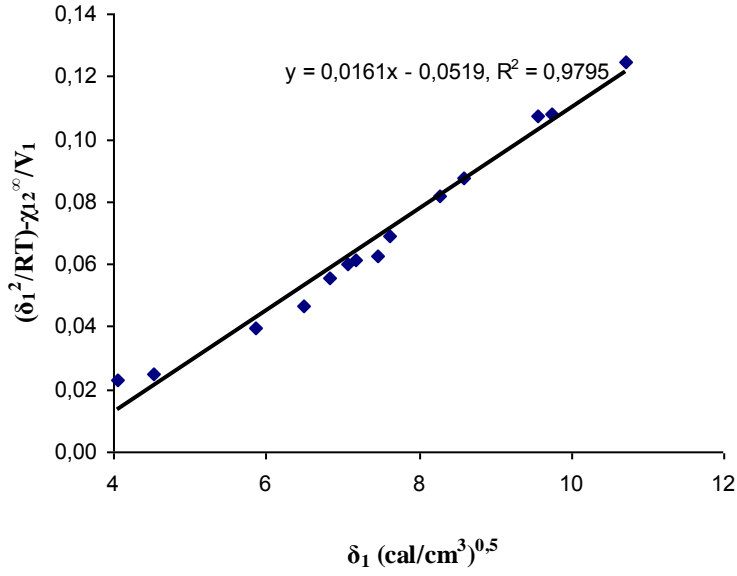
Şekil 25. 443 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT) - (\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



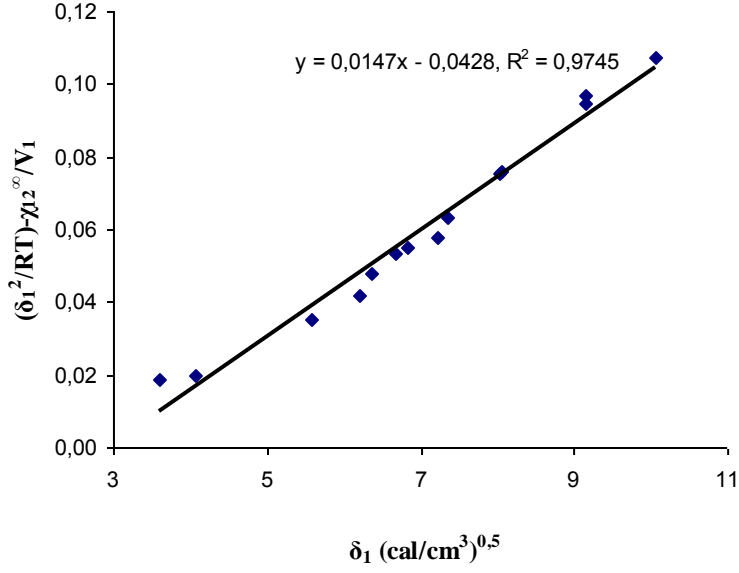
Şekil 26. 453 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT) - (\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



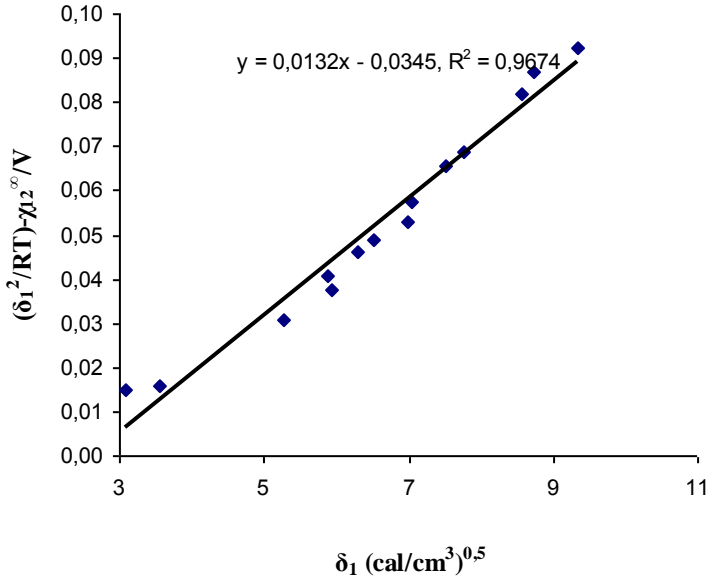
Şekil 27. 383 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



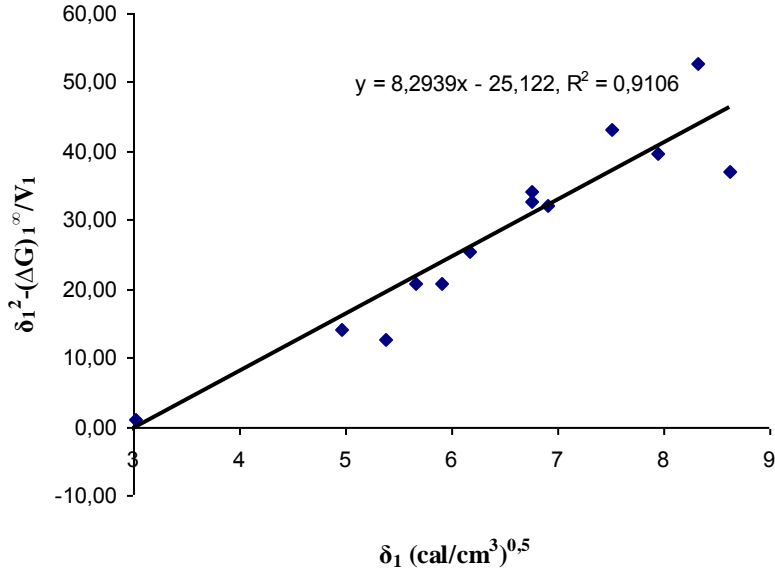
Şekil 28. 393 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



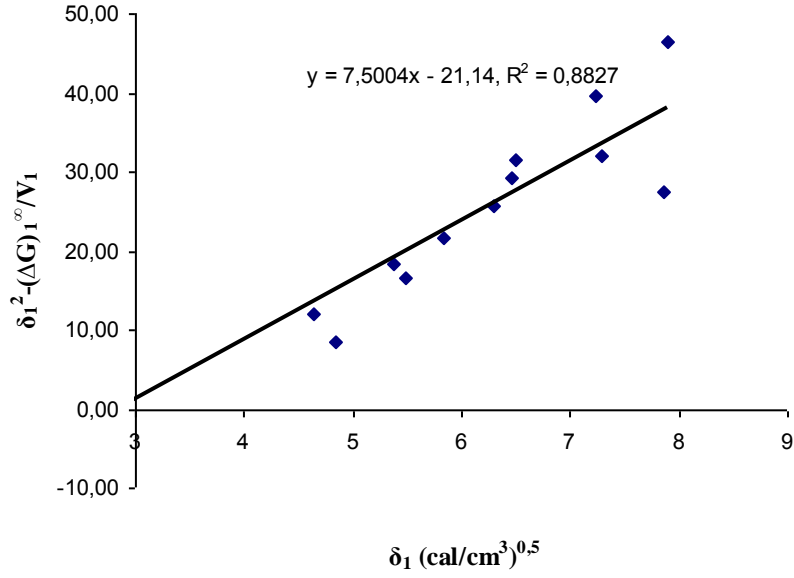
Şekil 29. 403 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



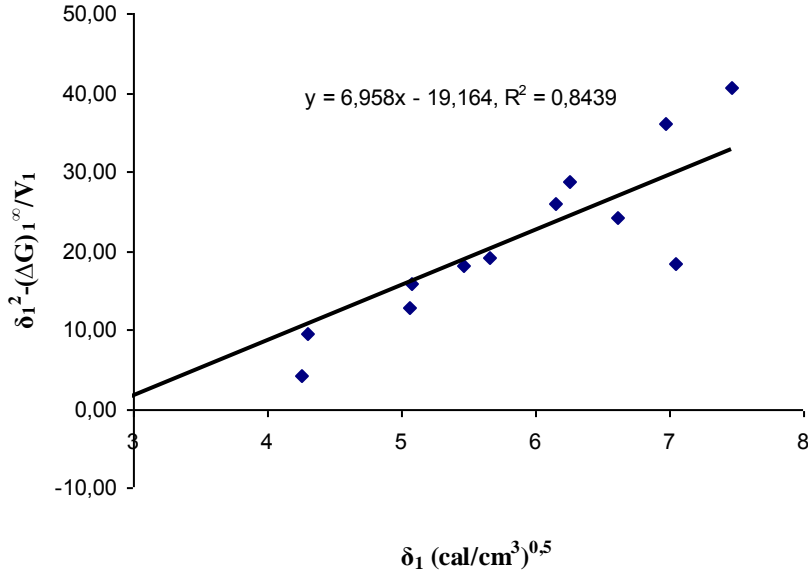
Şekil 30. 413 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.



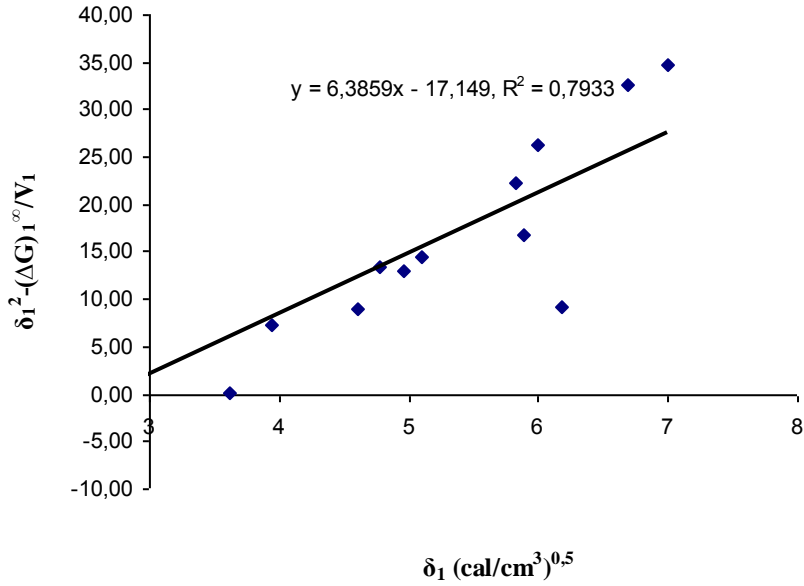
Şekil 31. 423 K'de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ grafiği.



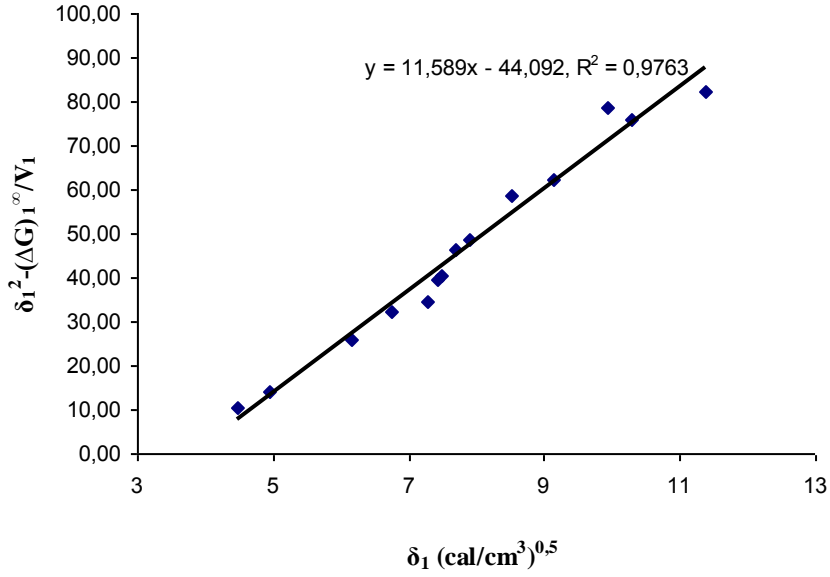
Şekil 32. 433 K'de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ grafiği.



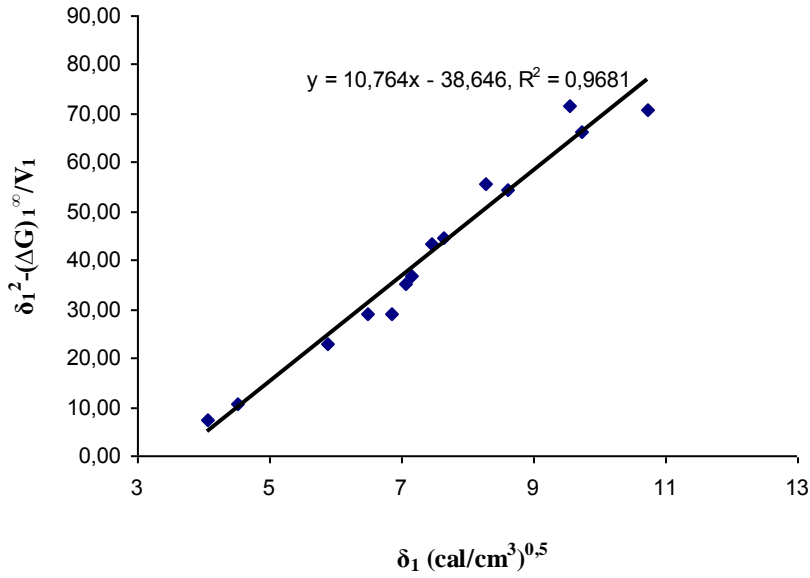
Şekil 33. 443 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ grafiği.



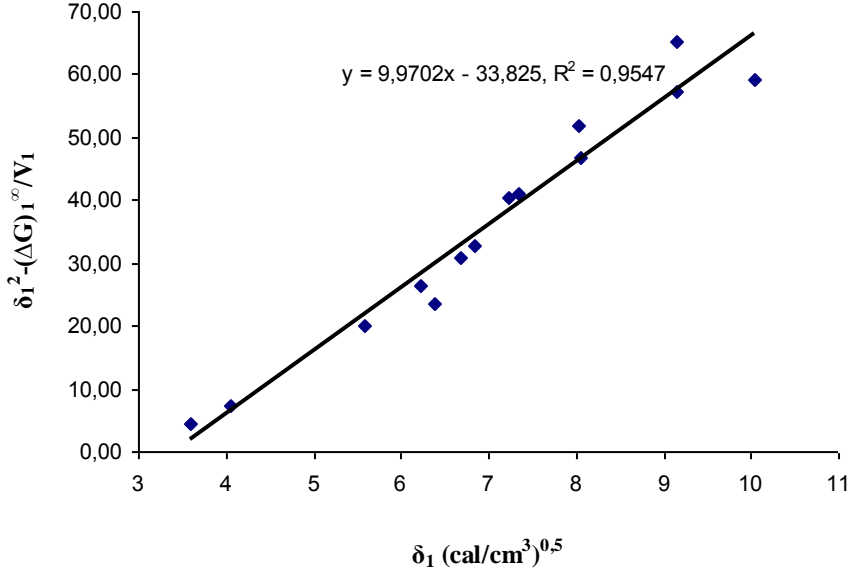
Şekil 34. 453 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ grafiği.



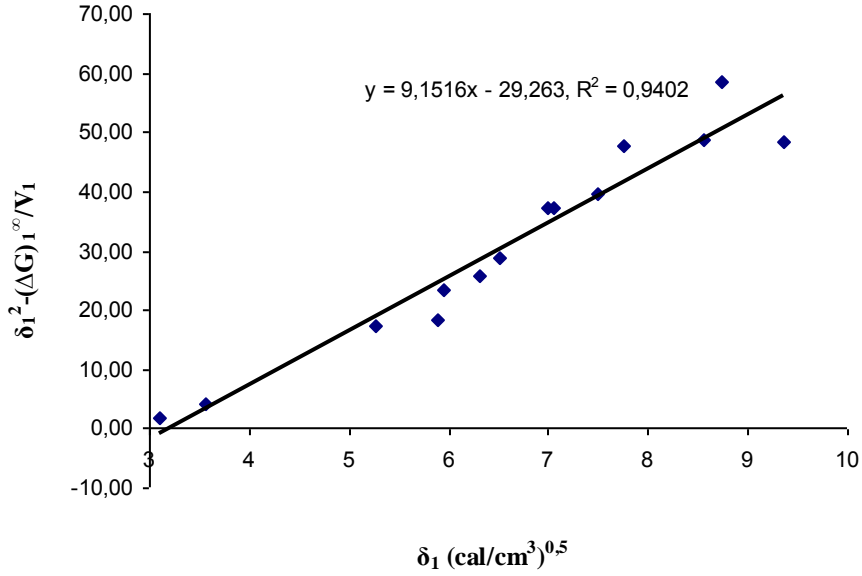
Şekil 35. 383 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty} / V_1)$ grafiği.



Şekil 36. 393 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty} / V_1)$ grafiği.



Şekil 37. 403 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ grafiği.



Şekil 38. 413 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ grafiği.

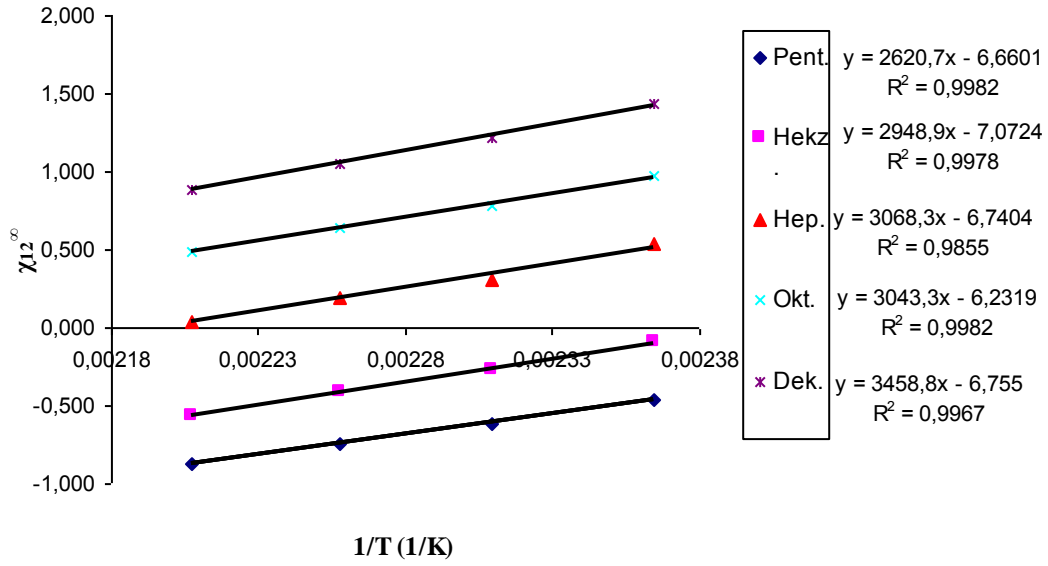
Çizelge 22. Polimerlerin denklem (18) ve (20)' ye göre hesaplanan çözünürlük parametreleri

Kolon	T(K)	δ_2 (cal/cm ³) ^{0.5} (denk. 20)				δ_2 (cal/cm ³) ^{0.5} (denk. 18)			
		Eğim	Kayma	Eğimden	Kaymadan	Eğim	Kayma	Eğimden	Kaymadan
PBzMA	383	0,0176	-0,0613	6,70	6,83	11,589	-44,092	5,79	6,64
	393	0,0161	-0,0519	6,29	6,37	10,764	-38,646	5,38	6,22
	403	0,0147	-0,0428	5,89	5,85	9,970	-33,825	4,99	5,82
	413	0,0132	-0,0345	5,42	5,32	9,152	-29,263	4,58	5,41
PCHMA	423	0,0123	-0,0318	5,17	5,17	8,294	-25,112	4,15	5,01
	433	0,0107	-0,0223	4,60	4,38	7,500	-21,146	3,75	4,60
	443	0,0095	-0,0170	4,18	3,87	6,958	-19,164	3,48	4,38
	453	0,0083	-0,0115	3,74	3,22	6,386	-17,149	3,19	4,14

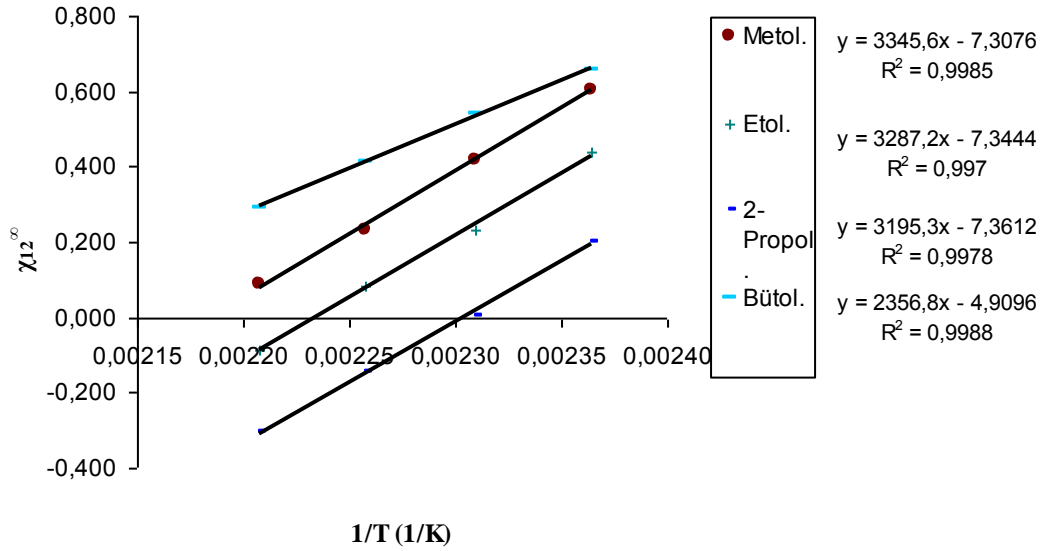
Çizelge 22.'den de görüldüğü gibi PCHMA ve PBzMA polimerlerinin çözünürlük parametresi, (δ_2) sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. Bu değerler daha önce bulunan değerlerle uyum halindedir (Bicerano, 2002).

4.6.4. Flory- Huggins etkileşim parametresi, χ_{12}^{∞} , değerlerine entropi ve entalpinin etkisi

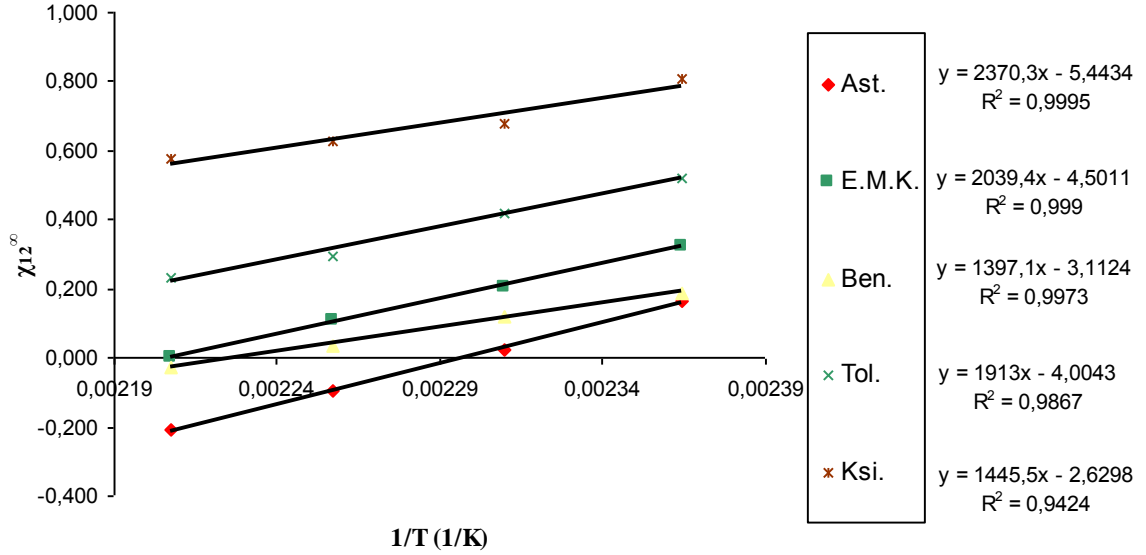
Flory- Huggins etkileşim parametresine entropi ve entalpinin katkısını araştırmak için Flory- Huggins etkileşim parametresini PCHMA için 423- 453 K arasında, PBzMA için 383- 413 K arasında $1/T$ 'ye karşı Şekil 39, 40, 42, 42, 43 ve 44.'de grafiğe geçirildi. Entropi ve entalpi değerlerinin Flory- Huggins etkileşim parametresine katkısını araştırmak için grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden yararlanıldı. Sonuçlar Çizelge 22.'de verildi.



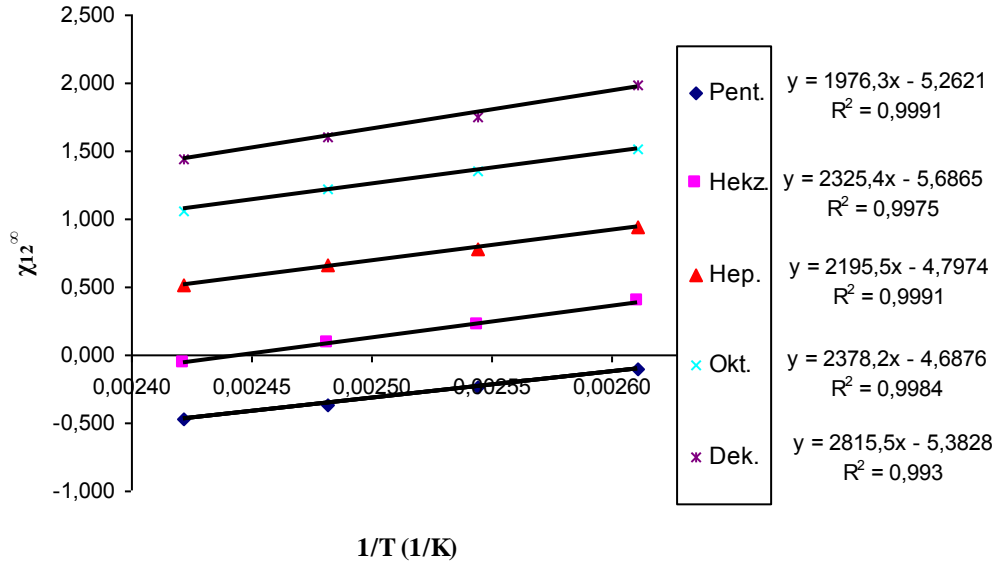
Şekil 39. PCHMA'nın pentan, heksan, heptan, oktan ve dekan için 423-453 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; $1/T$ değişimi.



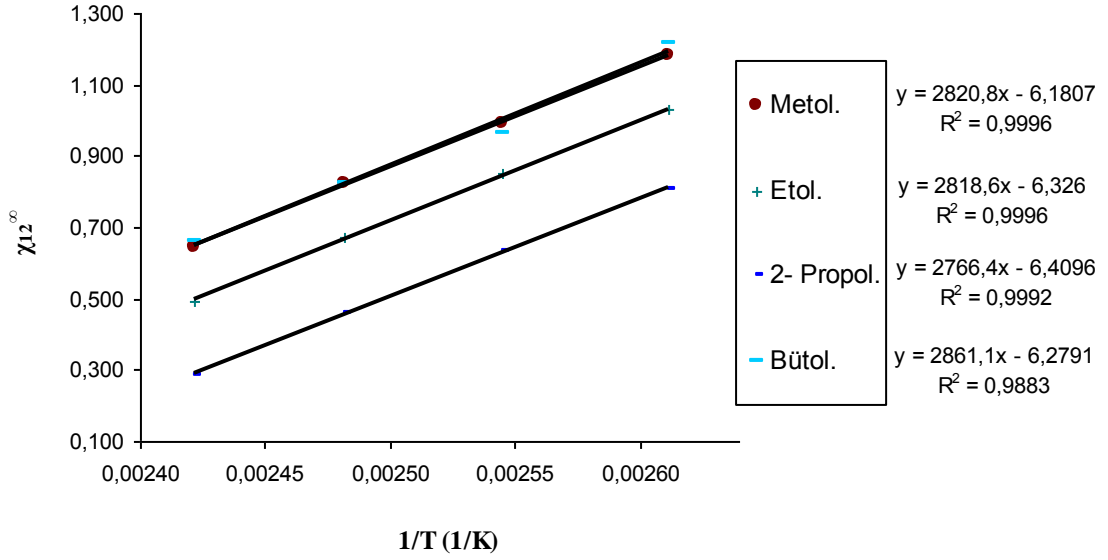
Şekil 40. PCHMA'nın metanol, etanol, 2- propanol ve bütanol için 423-453 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; $1/T$ değişimi.



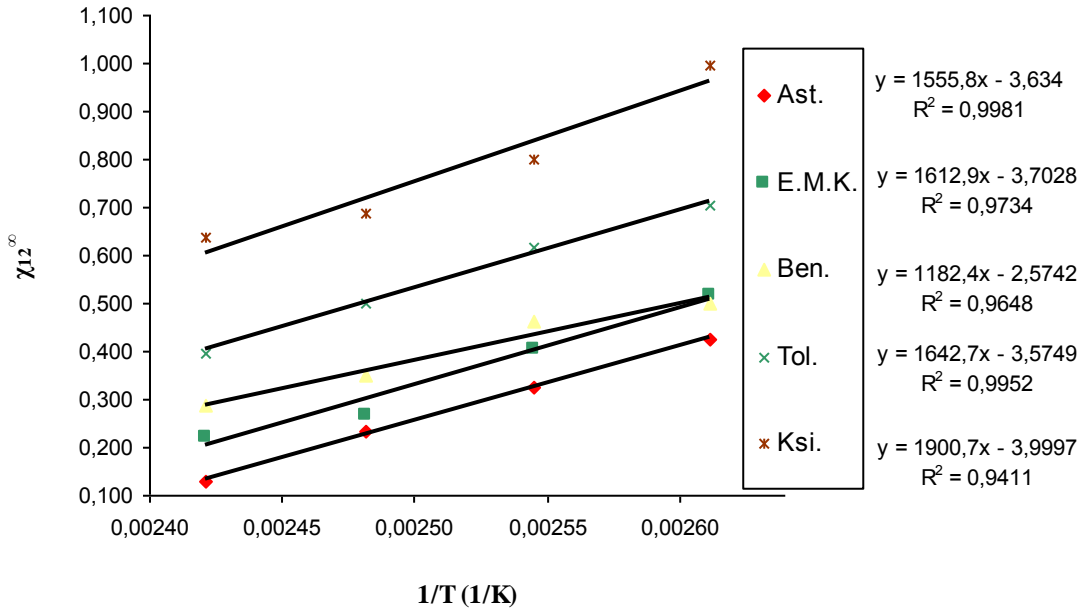
Şekil 41. PCHMA'nın aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve ksilen için 423-453 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; $1/T$ değişimi.



Şekil 42. PBzMA'nın pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekan için 383-413 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; $1/T$ değişimi.



Şekil 43. PBzMA'nın metanol, etanol, 2- propanol ve bütanol için 383-413 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; $1/T$ değişimi.



Şekil 44. PBzMA'nın aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve ksilen için 383-413 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; $1/T$ değişimi.

Çizelge 23. PCHMA için 423- 453 K arası, PBzMA için 383- 413 K arası χ_{12}^{∞} değerlerine entalpi ve entropinin katkısı

Prob	PCHMA için χ_{12}^{∞}				PBzMA için χ_{12}^{∞}			
	Hesap ^a	Gözl.	β	α	Hesap ^a	Gözl.	β	α
Pentan	-0,61	-0,62	2620,7	-6,6601	-0,23	-0,24	1976,3	-5,2621
Hekzan	-0,26	-0,27	2948,9	-7,0724	0,23	0,22	2325,4	-5,6865
Heptan	0,35	0,31	3068,3	-6,7404	0,79	0,78	2195,5	-4,7974
Oktan	0,8	0,78	3043,3	-6,2319	1,36	1,36	2378,2	-4,6876
Dekan	1,23	1,21	3458,8	-6,755	2,05	1,76	3458,8	-6,755
Metanol	0,42	0,42	3345,6	-7,3076	1,00	0,99	2820,8	-6,1807
Etanol	0,25	0,23	3287,2	-7,344	0,85	0,85	2818,6	-6,326
2- Propanol	0,02	0,01	3195,3	-7,3612	0,63	0,63	2766,4	-6,4096
Bütanol	0,53	0,54	2356,8	-4,9096	1,00	0,97	2861,6	-6,2791
Aseton	0,03	0,03	2370,3	-5,4434	0,32	0,33	1555,8	-3,634
E.M.K.	0,25	0,20	3039,4	-4,5011	0,40	0,40	1612,9	-3,7028
Benzen	0,11	0,12	1397,1	-3,1124	0,43	0,46	1182,4	-2,5742
Toluen	0,41	0,42	1913	-4,0043	0,60	0,62	1642,7	-3,5749
Ksilen	0,71	0,68	1445,5	-2,6298	0,84	0,80	1900,7	-3,9997

a: $\chi_{12}^{\infty} = \alpha + \beta/T$ χ_{12}^{∞} : Denklem 11

Çizelge 23.'de görüldüğü gibi deneysel χ_{12}^{∞} değerlerinin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen β (entropi) ve α (entalpi) değerlerinden hesaplanan χ_{12}^{∞} değerleri birbirine çok yakın olarak bulundu. Bu da χ_{12}^{∞} değerlerinin gaz kromatografisi metoduyla direk belirlenmesinin son derece uygun olduğunu göstermektedir. χ_{12}^{∞} değerlerinin negatif bulunması polimer- çözücü etkileşiminin kuvvetli olmasının bir karakteristiğidir (Harris ve Seymour; 1977).

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografisi ile analiz edilemezler. Fakat bu özellik onları rahatlıkla sabit faz konumuna sokmaktadır. Uçuculuk özelliği göstermeyen polimerik maddelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini tespit etmek Smidsrod ve Guillet (1969), tarafından ortaya atılan İnvers Gaz Kromatografisi tekniğiyle mümkün olmuştur. Yaptığımız çalışmada Chromosorb W üzerine kaplanan polimerin termodinamik özelliklerini belirlemek için İnvers Gaz kromatografisi tekniği kullanıldı. Prob olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan çözücüler kullanıldı. Kromatografiden alınan sonuçlardan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları T_g , çözünürlük parametreleri δ_2 , problemlerin polimer 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 durumlardaki entalpi ΔH_1^∞ , ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ ve Flory–Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ gibi özellikleri belirlendi.

Problemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak alıkonma hacimlerinin (V_g^0) farklı olduğu gözlemlendi. Sıcaklık arttıkça alıkonma hacmi değerlerinin azaldığı gözlemlendi. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda da aynı sonuçlar elde edilmiştir (Açıkses ve Aksar, 2010).

Alıkonma diyagramlarında doğruların lineerlikten ayrıldığı nokta, camsı geçiş sıcaklığıdır. Bu polimerin akmaya başladığı sıcaklığı olarak bilinen noktadır. Camsı geçiş bölgesinde problemin tutunma hacminin bir maksimuma kadar azalması sabit fazın durumunun değiştiğini göstermektedir. Sıcaklık arttırılacak olursa problemin uçuculuğu artar ve tutunma hacmi daha da küçük değer alır. Problemlerin alıkonma hacmi ile sıcaklık arasında çizilen $\ln V_g^0$; $1/T$ grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre PCHMA'nın camsı geçiş sıcaklığı 373 K ve PBzMA'nın camsı geçiş sıcaklığı ise 323 K olarak bulundu. Bu durum literatür değerleri ile uyum içerisindedir (Brandrup ve Immergut, 1975).

Camsı geçiş sıcaklığının altında PCHMA ve PBzMA üzerinde problemlerin adsorpsiyon ısı değerleri hesaplandı. Adsorpsiyon ısıları hidrokarbonlarda, alkoller, ketonlar ve aromatiklerde karbon sayısı arttıkça arttığı görüldü ki bu beklenen bir sonuçtur. Problemdaki karbon sayısı arttıkça yüzey genişlediği için adsorpsiyon olayının artması beklenir. Bu durum adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı miktarını arttıracaktır. Ayrıca hidrokarbon ve

alkollere göre bir genelleme yapılırsa, alkollerin adsorpsiyon ısıları hidrokarbonlara göre daha yüksek olduğu görülür. Bu durum alkollerin polimer ile hidrojen bağı yapmalarından ileri gelmektedir. Adsorpsiyon ısıları değerlerine göre problarla polimerler arasında zayıf Van der Waals etkileşmelerinin olduğu anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar başka bir çalışmada da elde edilmiştir (Aksar, 2006).

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔH_1^S , ΔG_1^S ve ΔS_1^S değerleri hesaplandı. ΔG_1^S değerleri pozitif, ΔH_1^S ve ΔS_1^S değerleri ise negatif olduğu görüldü. Bu durum polimer-non solvent sistemleri için olması gereken değerlerdir. Termodinamik kanunlarına göre kendiliğinden yürüyen olaylarda $\Delta G < 0$ ve $\Delta S_{evren} > 0$ kendiliğinden oluşmayan olaylarda ise $\Delta G > 0$ ve $\Delta S_{evren} < 0$ olması gerekmektedir. Bu yüzden polimerler ile problemlerin etkileşmesi az olduğunu söyleyebiliriz.

Problemlerin sorpsiyona ait molar ısıları karşılaştırıldığında alkollerin molar ısılarının alkanlardan, ketonlardan ve aromatiklerden negatif olarak daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi ise alkollerdeki –OH gruplarından olduğu düşünülmektedir. Aynı seri problemler içinde ΔH_1^S metil grubunun artmasıyla daha ekzotermik olduğu görüldü. Ayrıca ΔG_1^S değerlerine bakıldığında seri problemler içinde metil grubunun artmasıyla azalma olduğu görüldü.

Sonsuz seyreltik haldeki (camsı geçiş sıcaklığının 40-50 °C üzeri) polimer prob sistemleri için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, ΔG_1^∞ , ΔH_1^∞ ve χ_{12}^∞ gibi termodinamik parametreler ve polimerlerin çözünürlük parametreleri tayin edildi.

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

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

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

$(a_1/w_1)^\infty > 10$ halinde ise kötü çözücü olarak ifade edilir.

Yapılan deneylerde bulunan $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerine göre; PCHMA kolonu için pentan, aseton, benzen iyi çözücü; heptan, hekzan, metanol, etanol, 2- propanol, bütanol, etil metil keton, toluen, o-ksilen orta derece çözücü; oktan ve dekan kötü çözücü olarak bulundu. PBzMA kolonu için ise; pentan iyi, hekzan, , aseton, etil metil keton, benzen, toluen, orta derece çözücü; heptan oktan, dekan metanol, etanol, 2- propanol, bütanol, o- ksilen kötü çözücü olarak bulundu.

Klein ve Jeberien'e (1980) göre; probun polimeri iyi çözebilmesi için Flory-Huggins etkileşim parametresinin 0,5'ten küçük olması gerekmektedir. Tüm kolonlar için sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, değerlerine benzer sonuçlar Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ , değerlerinden elde edildi.

Sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ , karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ değerleri göz önüne alındığında aynı seri içinde karbon sayısının artmasıyla, bu değerlerde de bir artış gözlemlendi (alkoller hariç). Ayrıca sıcaklık arttıkça bu değerlerde azalma gözlemlendi.

Kaya ve Demirelli (2000) yaptıkları çalışmada poli (2-(3-metil- 3-fenil siklobütül)-2-hidroksi etil metakrilat) (PPCHEMA) için ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerine bakıldığında, aseton iyi çözücü; metanol, etanol, etil metil keton, benzen, toluen, o- ksilen orta derecede çözücü ve n- oktan, n- nonan, n- dekan kötü çözücü olarak bulunmuştur. Ayrıca alkoller dışındaki aynı seriler içinde karbon sayısının artmasıyla, sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^∞ değerlerinde de bir artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla ise bu değerlerde azalma gözlemlenmiştir.

Sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ değerlerine bakıldığında, polimerlerle büyük zincirli alkanlara göre alkoller, ketonlar ve aromatikler daha iyi etkileşim içerisindedir. Buna neden olan metil gruplarının, karbonil ve hidroksil gruplarına göre polimerle daha zayıf bir etkileşim içinde olmasıdır. Benzer sonuçlar başka bir çalışmada da elde edildi (Kaya, 1995).

Invers Gaz Kromatografisi ile Di Paola-Barany ve Guillet (1978), çözünürlük parametresi değerlerini tayin ettiği yöntem uygulanarak, δ_1 ; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ ve δ_1 ; $[(\delta_1^2 / RT) - (\chi_{12}^\infty / V_1)]$ değerleri yardımıyla çizilen grafiklerin eğimlerinden ve kaymalarından yararlanılarak çözünürlük parametreleri bulundu. PCHMA için 453 K'de $[\delta_1$; $(\delta_1^2 / RT) - (\chi_{12}^\infty / V_1)]$ grafiğinin eğiminden 3,735 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$, kaymasından 3,217 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$; $[\delta_1$; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)]$ grafiğinin eğiminden 3,193 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$, kaymasından 4,141 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$ olarak bulundu. PBzMA için 413 K'de $[\delta_1$; $(\delta_1^2 / RT) - (\chi_{12}^\infty / V_1)]$ grafiğinin eğiminden 5,252 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$, kaymasından 5,282 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$; $[\delta_1$; $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)]$ grafiğinin eğiminden 4,442 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$, kaymasından 5,423 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$ olarak bulundu. Bu değerler daha önce bulunan değerlerle uyum halindedir (Bicerano, 2002). Sıcaklık arttıkça polimerlerin çözünürlük parametresi değerlerinin azaldığı görüldü.

Polimerin termodinamik özelliklerinin araştırılması, polimerik birçok malzemenin

ekonomik üretimi, bu amaçla kullanılan proseslerin tasarımı ve polimer sentezi uygulamalarında bilinmesi gereken parametrelerdir. Ayrıca polimerin termodinamik özelliklerinin bilinmesi, polimerin farklı işlemler uygulanarak yeni üstün özellikler kazandırılması için fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mukayesesinde kullanılacak parametreler sayısını arttırmaktadır.

Sonuç olarak; elde edilen bilgilerden, invers gaz kromatografisi ile polimerlerin termodinamik özelliklerinin araştırılabileceği anlaşıldı. Bulunan sonuçlar, yöntemin farklı polimerlere uygulanmasıyla bulunan sonuçlarla uyum göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Açıkses A., Kaya İ., Sezek Ü. ve Kırılmış, C., 2005. Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of Poly (3-Mesityl-2-Hydroxypropyl Methacrylate-co-N-Vinyl-2-Pyrrolidone). *Polymer*, 46: 11322-11329.
- Açıkses A. ve Aksar S., 2010. Poli(3-Mezitil-2-Okso Propil Metakrilat-ko-Akrilonitril)'in Sentezi, Karakterizasyonu ve İnvers Gaz Kromatografisi İle Termodinamik Özelliklerinin Araştırılması. *Journal of Engineering*, 22: 135-145.
- Aksar S., 2006. 3- Mezitil- 2- Okso Propil Metakrilat Homopolimeri ve Akrilonitril ile Kopolimerinin Fiziksel ve Termodinamik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Aydın S., 2005. ATRP Metoduyla Sentezlenmiş Poli(Ter-Butil Akrilat-b-Metil Metakrilat) Kopolimerinin İkinci Dereceden Termal Geçişlerinin ve Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin Ters Gaz Kromatografisi Metodu ile Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Baysal B., 1994. *Polimer Kimyası* (2. bas.). ODTÜ Basım İşliğı, Ankara. 361 s.
- Bicerano J., 2002. *Prediction of Polymer Properties* (3rd ed.). Marcel Dekker, Inc., New York. 756 p.
- Bilgin İ., 1996. Poli (Fenil Sulfon)'un Ters Gaz Kromatografisi ile Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Brandrup, J. and Immergut, E. H., 1975. *Polymer Handbook* (2nd ed.). Wiley, Inc., New York. 1408 p.
- Braun J.M. ve Guillet J.E., 1976. Inverse Gas Chromatography in the Vicinity of Tg Effects of the Probe Moleküle. *Macromolecules*, 9:340.
- Conder J. R. ve Young C. L., 1979. *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*. Wiley, New York. 632p.
- Coşkun S., 2005. 5-Dodesiloksi-2-[[[4-(S)(2- Metilbütoksi Fenil]İmino]Metil] Fenol Sıvı Kristali ile Poli (Metilhidroksiloksan-dimetilsiloksan) Kopolimeri Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisiyle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Di Poala-Baranyi, C ve Guillet, J.E., 1978. Estimation of Solubility Parameters by Gas Chromatography. *Macromolecular*, 11: 228-235.

- Gray D.G., 1977. Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions. In: Jenkins, A.D., Eds. *Progress in Polymer Science*, Pergamon Press. 1-60.
- Guillet J. E., 1973. In New Developments in Gas Chromatography. In: Purnel, J. H. Eds. *Progress in Gas Chromatography*. Wiley-Interscience, New York. 187-235.
- Harris F. W. ve Seymour R. B., 1977. *Structure- Solubility Relationships in Polymer*. Academic Press, New York. 271 p.
- Kaflı M., 2010. [2-(P-Brom Fenil) 1,3-Dioksolan-4-İl] Metil Akrilat ve [2-(P-Klor Fenil) 1,3-Dioksolan-4-İl] Metil Akrilat Polimerinin Fiziksel ve Termodinamik Özelliklerinin İvers Gaz Kromatografisi ile İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Kaya İ. ve Demirelli K., 2000. Determination of Thermodynamic Properties of Poly[2-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-hydroxyethylmethacrylate] and its Copolymers at Infinite Dilution Using Inverse Gas Chromatography. *Polymer*, 41: 2855-2863.
- Kaya İ., 1995. Alkil Metakrilatların Fiziksel ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Kaya I., Z. İlter, D. Senol, 2002. Thermodynamic Interactions and Characterisation of Poly[(Glycidyl Methacrylate-Co-Methyl, Ethyl, Butyl) Methacrylate] by Inverse Gas Chromatography. *Polymer*, 43: 6455-6463.
- Klein, J ve Jeberien, H., 1980. Chainlength Dependence of Thermodynamic Properties of of (Poly (ethylene glycol). *Macromolecules Chem.*, 181: 1237-1249.
- Littlewood A. B., 1970. *Gas Chromatography*. Academic Pres, Mc Graw-Hill, New York. 499 p.
- Nastasovic A. B. ve Onjia A. E., 2008. Determination of Glass Temperature of Polymers by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1195: 1–15.
- Yazıcı O., Sakar D., Cankurtaran O. ve Karaman F., 2011. Thermodynamical Study of Poly(n-Hexyl Methacrylate) with Some Solvents by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, 122: 1814- 1822.
- Papadopoulou S.K ve Panayiotou C., 2012. Thermodynamic Characterization of Poly(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro Isopropyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1229: 230– 236.
- Robert C.R., Prausnitz J.M. ve Sherwood T.K., 1977. *The Properties of Gases and Liquids* (3rd ed). Mc. Graw – Hill, New York. 214 p.

- Sanetra R., Kolarz B.N. ve Wlochowicz A., 1987. Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of Aliphatic Alcohols with Poly (Styrene – Co – Divinyl Benzene) Using Inverse Gas Chromatography. *Polymer*, 28: 1753 – 1757.
- Smidsord O., Guillet J.E., 1969. Study of Polymer Solute Interactions by Gas Chromatography. *Macromolecules*, 23: 272-276.

EKLER

Ek.1. Çalışmada kullanılan problemlerin bazı fiziksel sabitleri.

Proplar	A	B	C	T _c (K)	V _c (cm ³ /g-mol)	Z _c	T _{ref} (K) TDEN	T _b (K)	ΔH _{vb} (cal/g mol)
Pent.	15,8	2477,1	-39,9	469,6	304	0,251	293	309,2	6160
Hekz.	15,8	2697,6	-48,8	507,4	370	0,260	293	341,9	6896
Hep.	15,9	2911,3	-56,5	540,2	432	0,263	293	371,6	7576
Okt.	15,9	3120,3	-63,6	568,8	492	0,259	293	398,8	8225
Dek.	16,0	3456,8	-78,7	617,6	603	0,247	293	447,3	9388
Metol.	18,6	3626,6	-34,3	512,6	118	0,224	293	337,8	8426
Etol.	18,9	3804,0	-41,7	516,2	167	0,248	293	351,5	9260
2- Propol.	18,7	3640,2	-53,5	508,3	220	0,248	293	355,4	9520
Bütol.	17,2	3137,0	-94,4	562,9	274	0,259	293	390,9	10300
Ast.	16,7	2940,5	-35,9	508,1	209	0,232	293	329,4	6960
E.M.K.	16,6	3150,4	-36,7	535,6	267	0,249	293	352,8	7460
Ben.	15,9	2788,5	-52,4	562,1	259	0,271	289	353,3	7352
Tol.	16,0	3096,5	-53,7	591,7	316	0,264	293	383,8	7930
Ksi.	16,1	3395,6	-59,5	630,2	369	0,263	293	417,6	8800

Ek.2. Çalışmada kullanılan problemlerin kısmi molar hacim (V_1) değerleri.

Problemler/ T	V_1 (cm ³ /mol)							
	383 K	393 K	403 K	413 K	423 K	433 K	443 K	453 K
Pent.	127,78	131,74	136,25	141,47	147,63	155,14	164,75	178,08
Hekz.	159,24	164,13	169,67	176,07	183,62	192,79	204,46	220,57
Hep.	166,06	169,13	172,41	175,95	179,79	183,97	188,55	193,61
Okt.	180,99	183,89	186,97	190,24	193,75	197,50	201,56	205,95
Dek.	205,25	207,94	210,76	213,73	216,86	220,17	223,67	227,39
Metol.	42,46	43,41	44,45	45,59	46,86	48,28	49,89	51,76
Etol.	63,71	65,09	66,58	68,21	70,02	72,02	74,28	76,86
2- Propol.	84,99	86,92	89,03	91,36	93,94	96,84	100,14	103,97
Bütol.	101,43	103,10	104,88	106,78	108,81	110,99	113,36	115,93
Ast.	77,38	79,16	81,11	83,26	85,66	88,36	91,44	95,02
E.M.K.	99,36	101,26	103,31	105,52	107,93	110,56	113,46	116,70
Ben.	99,23	100,85	102,58	104,42	106,40	108,52	110,81	113,30
Tol.	115,28	116,94	118,69	120,54	122,51	124,60	126,82	129,21
Ksi.	130,07	131,68	133,37	135,14	137,01	138,96	141,03	143,21

Ek.3. Çalışmada kullanılan problemlerin ΔH_v (cal/mol) değerleri.

Problemler/ T	ΔH_v (cal/mol)							
	383 K	393 K	403 K	413 K	423 K	433 K	443 K	453 K
Pent.	3326,18	2942,12	2558,07	2174,01	1789,95	1405,88	1021,81	637,74
Hekz.	4676,97	4136,94	3596,90	3056,86	2516,83	1976,78	1436,74	896,68
Hep.	7060,04	6610,95	6161,85	5712,76	5263,67	4814,57	4365,48	3916,38
Okt.	8984,67	8501,12	8017,57	7534,02	7050,47	6566,92	6083,37	5599,81
Dek.	12925,60	12374,65	11823,70	11272,75	10721,80	10170,85	9619,90	9068,95
Metol.	6254,79	5772,19	5289,59	4806,99	4324,38	3841,78	3359,17	2876,57
Etol.	7512,23	6948,27	6384,31	5820,35	5256,38	4692,42	4128,46	3564,50
2- Propol.	7832,74	7207,65	6582,55	5957,45	5332,35	4707,25	4082,15	3457,05
Bütol.	10779,86	10180,66	9581,46	8982,27	8383,07	7783,87	7184,67	6585,47
Ast.	4875,55	4485,84	4096,13	3706,42	3316,70	2926,99	2537,28	2147,56
E.M.K.	6234,83	5826,28	5417,72	5009,17	4600,61	4192,05	3783,50	3374,94
Ben.	6306,71	5954,59	5602,47	5250,35	4898,24	4546,12	4194,00	3841,88
Tol.	7961,02	7579,57	7198,13	6816,68	6435,24	6053,80	5672,35	5290,91
Ksi.	10203,91	9791,14	9378,38	8965,61	8552,84	8140,07	7727,30	7314,53

Ek.4. Çalışmada kullanılan problemlerin çözünürlük parametresi (δ_1) (cal/cm^3)^{0,5} değerleri.

Problemler/ T	δ_1 (cal/cm^3) ^{0,5}							
	383 K	393 K	403 K	413 K	423 K	433 K	443 K	453 K
Pent.	4,48	4,05	3,59	3,09	2,54	2,04	1,88	1,53
Hekz.	4,96	4,52	4,06	3,56	3,02	2,41	2,05	1,65
Hep.	6,16	5,87	5,58	5,27	4,96	4,64	4,30	3,95
Okt.	6,74	6,48	6,21	5,94	5,66	5,38	5,08	4,78
Dek.	7,70	7,47	7,23	6,99	6,75	6,50	6,25	5,99
Metol.	11,37	10,72	10,05	9,35	8,62	7,86	7,05	6,18
Etol.	10,29	9,73	9,16	8,56	7,94	7,29	6,61	5,89
2- Propol.	9,12	8,60	8,06	7,50	6,91	6,30	5,65	4,96
Bütol.	9,94	9,55	9,15	8,74	8,33	7,90	7,46	7,00
Ast.	7,29	6,84	6,37	5,89	5,38	4,84	4,26	3,62
E.M.K.	7,42	7,06	6,69	6,30	5,90	5,49	5,06	4,61
Ben.	7,48	7,16	6,84	6,51	6,18	5,83	5,47	5,10
Tol.	7,90	7,62	7,34	7,05	6,76	6,46	6,15	5,83
Ksi.	8,52	8,27	8,02	7,76	7,50	7,24	6,97	6,69

Ek.5. Çalışmada kullanılan problemlerin buhar basınçları (P_1^0) (mmHg) değerleri.

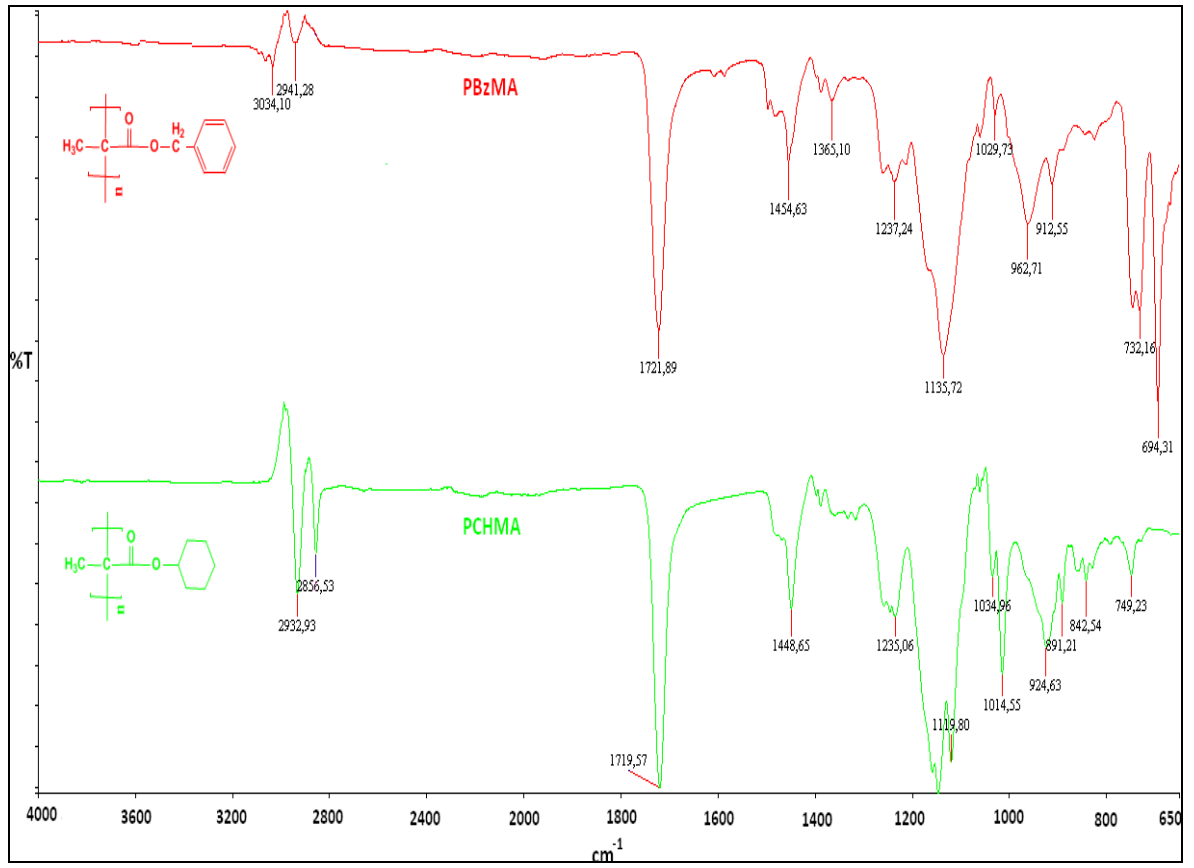
Problemler/ T	P_1^0 (mmHg)							
	383 K	393 K	403 K	413 K	423 K	433 K	443 K	453 K
Pent.	5501,55	6750,00	8188,97	9832,32	11693,25	13784,29	16117,15	18702,70
Hekz.	2357,65	2980,65	3718,72	4583,53	5586,68	6739,58	8053,38	9538,87
Hep.	1050,13	1368,78	1757,03	2224,03	2779,17	3432,02	4192,21	5069,35
Okt.	479,36	644,90	852,56	1109,22	1422,16	1799,02	2247,73	2776,40
Dek.	104,87	150,51	211,27	290,59	392,37	520,88	680,82	877,23
Metol.	3596,07	4805,53	6321,56	8196,31	10485,98	13250,51	16553,26	20460,57
Etol.	2361,36	3242,89	4376,01	5810,49	7601,33	9808,52	12496,82	15735,50
2- Propol.	2087,89	2891,12	3929,46	5250,31	6905,97	8953,45	11454,20	14473,83
Bütol.	569,69	819,90	1152,49	1585,74	2139,88	2837,00	3700,84	4756,67
Ast.	3565,50	4520,29	5657,15	6996,18	8557,70	10362,05	12429,46	14779,86
E.M.K.	1812,64	2339,75	2978,33	3742,90	4648,43	5710,26	6943,97	8365,25
Ben.	1749,57	2241,07	2830,39	3528,70	4347,26	5297,31	6389,99	7636,24
Tol.	743,39	980,74	1273,51	1629,81	2058,11	2567,20	3166,05	3863,82
Ksi.	276,04	378,12	508,54	672,58	875,95	1124,79	1425,62	1785,28

Ek.6. Çalışmada kullanılan problemlerin ikinci virial katsayısı (B_{11}) (cm^3/mol) değerleri.

Problemler/ T	B_{11} (cm^3/mol)							
	383 K	393 K	403 K	413 K	423 K	433 K	443 K	453 K
Pent.	-630,81	-593,98	-560,36	-529,58	-501,30	-475,24	-451,15	-428,83
Hekz.	-971,85	-911,21	-856,32	-806,42	-760,91	-719,26	-681,02	-645,81
Hep.	-1407,36	-1313,62	-1229,31	-1153,18	-1084,17	-1021,39	-964,10	-911,65
Okt.	-1954,54	-1816,38	-1692,78	-1581,75	-1481,64	-1391,05	-1308,78	-1233,84
Dek.	-3437,73	-3169,78	-2931,94	-2719,97	-2530,33	-2360,06	-2206,63	-2067,92
Metol.	-235,88	-224,94	-214,73	-205,17	-196,21	-187,80	-179,88	-172,42
Etol.	-362,13	-343,85	-326,94	-311,27	-296,69	-283,11	-270,43	-258,56
2- Propol.	-491,98	-465,43	-441,04	-418,57	-397,81	-378,57	-360,70	-344,05
Bütol.	-824,08	-775,27	-730,92	-690,48	-653,48	-619,52	-588,25	-559,38
Ast.	-466,98	-441,78	-418,64	-397,31	-377,60	-359,34	-342,37	-326,58
E.M.K.	-714,23	-672,72	-634,92	-600,37	-568,68	-539,53	-512,63	-487,75
Ben.	-885,51	-827,60	-775,45	-728,30	-685,52	-646,56	-610,97	-578,36
Tol.	-1323,50	-1231,07	-1148,31	-1073,93	-1006,82	-946,05	-890,84	-840,51
Ksi.	-1983,40	-1835,13	-1703,14	-1585,15	-1479,29	-1383,96	-1297,80	-1219,69

Ek.7. Çalışmada kullanılan problemlerin indirgenmiş yoğunluğu (q_r) değerleri.

Problemler/ T	q_r							
	383 K	393 K	403 K	413 K	423 K	433 K	443 K	453 K
Pent.	2,379	2,308	2,231	2,149	2,059	1,959	1,845	1,707
Hekz.	2,324	2,254	2,181	2,101	2,015	1,919	1,810	1,678
Hep.	2,601	2,554	2,506	2,455	2,403	2,348	2,291	2,231
Okt.	2,718	2,676	2,631	2,586	2,539	2,491	2,441	2,389
Dek.	2,938	2,900	2,861	2,821	2,781	2,739	2,696	2,652
Metol.	2,779	2,718	2,655	2,588	2,518	2,444	2,365	2,280
Etol.	2,621	2,566	2,508	2,448	2,385	2,319	2,248	2,173
2- Propol.	2,588	2,531	2,471	2,408	2,342	2,272	2,197	2,116
Bütol.	2,701	2,658	2,613	2,566	2,518	2,469	2,417	2,364
Ast.	2,701	2,640	2,577	2,510	2,440	2,365	2,286	2,200
E.M.K.	2,687	2,637	2,585	2,530	2,474	2,415	2,353	2,288
Ben.	2,610	2,568	2,525	2,480	2,434	2,387	2,337	2,286
Tol.	2,741	2,702	2,662	2,621	2,579	2,536	2,492	2,446
Ksi.	2,837	2,802	2,767	2,730	2,693	2,655	2,616	2,577



Ek 8. PCHMA ve PBzMA polimerlerinin FT- IR spektrumu.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.	Sabit Faz ve Kolon Oranları.....	24
Çizelge 2.	GC Analiz Koşulları.....	24
Çizelge 3.	PCHMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak pentan, heksan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün alıkonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg).....	25
Çizelge 4.	PCHMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin alıkonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg).....	26
Çizelge 5.	PBzMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak pentan, heksan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün alıkonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg).....	26
Çizelge 6.	PBzMA kolonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin alıkonma süreleri (dk), taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk), kolon giriş ve çıkış basınç değerleri (mm Hg).....	27
Çizelge 7.	PCHMA kolonu için farklı sıcaklıklarda pentan, heksan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün spesifik alıkonma hacim değerleri (cm ³ /g).....	28
Çizelge 8.	PCHMA kolonu için farklı sıcaklıklarda 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin spesifik alıkonma hacim değerleri (cm ³ /g).....	28
Çizelge 9.	PBzMA kolonu için farklı sıcaklıklarda pentan, heksan, heptan, oktan, dekan, metanol ve etanolün spesifik alıkonma hacim değerleri (cm ³ /g).....	29
Çizelge 10.	PBzMA kolonu için farklı sıcaklıklarda 2- propanol, bütanol, aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin spesifik alıkonma hacim değerleri (cm ³ /g).....	29
Çizelge 11.	Seçilmiş problemlerin polimerler üzerindeki adsorpsiyon ısıları (ΔH_a) (cal/mol).....	32

Çizelge 12. PCHMA kolonu için hesaplanan ΔG_1^S (cal/mol), $T\Delta S_1^S$ (cal/mol) değerleri.....	33
Çizelge 13. PBzMA kolonu için hesaplanan ΔG_1^S (cal/mol), $T\Delta S_1^S$ (cal/mol) değerleri.....	33
Çizelge 14. PCHMA ve PBzMA kolonları için değişik sıcaklıklarda hesaplanan ΔH_1^S (cal/mol) değerleri.....	37
Çizelge 15. PCHMA kolonu için sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (cal/ mol) değerleri.....	38
Çizelge 16. PBzMA kolonu için sonsuz seyreltik haldeki ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ (cal/ mol) değerleri.....	39
Çizelge 17. PCHMA ve PBzMA kolonları için Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) değerleri.....	39
Çizelge 18. PCHMA ve PBzMA kolonları $(\delta_1^2/RT) - \chi_{12}^\infty/V_1$ değerleri.....	40
Çizelge 19. PCHMA ve PBzMA kolonları $\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty/V_1$ değerleri.....	40
Çizelge 20. Probların polimerler üzerindeki kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ (cal/mol).....	44
Çizelge 21. Probların polimer üzerindeki buharlaşma ısıları, ΔH_v (cal/mol).....	44
Çizelge 22. Polimerlerin deklemler (18) ve (20)'ye göre hesaplanan çözünürlük parametreleri.....	53
Çizelge 23. PCHMA için 423- 453 K arası, PBzMA için 383- 413 K arası χ_{12}^∞ değerlerine entalpi ve entropinin katkısı.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.	Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. A sıvı bölgesi, B bir miktar esneklik gösteren sıvı, C kauçuksu bölge, D camsı bölge, E kauçuk, F camsı bir matris içindeki kristaller.....	4
Şekil 2.	Gaz Kromatografisi' nin çalışma prensibi	6
Şekil 3.	Bir kromatogramın görünümü.....	12
Şekil 4.	Polimerin alıkonma diyagramı.....	13
Şekil 5.	Eşit miktarda yüklenmiş Poli (stiren) için Chromosorb P, W, G ve Teflon 6 daki alıkonma diyagramı. Dolgu maddelerinin yüzey alanları: 7 m ² g ⁻¹ Teflon 6,4m ² g ⁻¹ Chromosorb P, 1,0m ² g ⁻¹ Chromosorb W ve 0,6 – 1,3 m ² g ⁻¹ Chromosorb G.	19
Şekil 6.	N-hekzadekanın poli(stiren)'deki farklı kaplama kalınlıklarındaki alıkonma diyagramı.	20
Şekil 7.	PCHMA için lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) garfıği.....	30
Şekil 8.	PBzMA için lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) garfıği.....	30
Şekil 9.	PCHMA polimerinin DSC analiz eğrisi.....	31
Şekil 10.	PBzMA polimerinin DSC analiz eğrisi.....	31
Şekil 11.	PCHMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın sorpsiyon bölgesine ait lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) değişimi.....	34
Şekil 12.	PCHMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün sorpsiyon bölgesine ait lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) değişimi	34
Şekil 13.	PCHMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve oksilenin sorpsiyon bölgesine ait lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) değişimi	35
Şekil 14.	PBzMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın sorpsiyon bölgesine ait lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) değişimi.....	35
Şekil 15.	PBzMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün sorpsiyon bölgesine ait lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) değişimi	36
Şekil 16.	PBzMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve oksilenin sorpsiyon bölgesine ait lnV _g ⁰ ; 1/T (1/K) değişimi	36
Şekil 17.	PCHMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın 423- 453 K arasındaki ln(a ₁ /w ₁) [∞] ; 1/T (1/K) değişimi	41
Şekil 18.	PCHMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün 423- 453 K arasındaki ln(a ₁ /w ₁) [∞] ; 1/T (1/K) değişimi	41

Şekil 19.	PCHMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin 423- 453 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi	42
Şekil 20.	PBzMA kolonu için pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekanın 383- 413 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi	42
Şekil 21.	PBzMA kolonu için metanol, etanol, 2- propanol ve bütanolün 383- 413 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi	43
Şekil 22.	PBzMA kolonu için aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve o-ksilenin 383- 413 K arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$; $1/T$ (1/K) değişimi.....	43
Şekil 23.	423 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	45
Şekil 24.	433 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	45
Şekil 25.	443 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	46
Şekil 26.	453 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	46
Şekil 27.	383 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	47
Şekil 28.	393 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	47
Şekil 29.	403 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	48
Şekil 30.	413 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(\chi_{12}^\infty/V_1)]$ grafiği.....	48
Şekil 31.	423 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	49
Şekil 32.	433 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	49
Şekil 33.	443 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	50
Şekil 34.	453 K’de PCHMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	50
Şekil 35.	383 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	51
Şekil 36.	393 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	51
Şekil 37.	403 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	52
Şekil 38.	413 K’de PBzMA kolonu için δ_1 ; $(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$ grafiği.....	52
Şekil 39.	PCHMA’ın pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekan için 423-453 K arasındaki χ_{12}^∞ ; $1/T$ değişimi.....	54
Şekil 40.	PCHMA’ın metanol, etanol, 2- propanol ve bütanol için 423-453 K arasındaki χ_{12}^∞ ; $1/T$ değişimi.....	54
Şekil 41.	PCHMA’ın aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve ksilen için 423-453 K arasındaki χ_{12}^∞ ; $1/T$ değişimi.....	55
Şekil 42.	PBzMA’ın pentan, hekzan, heptan, oktan ve dekan için 383-413 K arasındaki χ_{12}^∞ ; $1/T$ değişimi.....	55

Şekil 43. PBzMA'ın metanol, etanol, 2- propanol ve bütanol için 383-413 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; 1/T değişimi.....	56
Şekil 44. PBzMA'ın aseton, etil metil keton, benzen, toluen ve ksilen için 383-413 K arasındaki χ_{12}^{∞} ; 1/T değişimi.....	56

EKLER DİZİNİ	Sayfa
Ek.1. Çalışmada kullanılan problemlerin bazı fiziksel sabitleri.....	65
Ek.2. Çalışmada kullanılan problemlerin kısmi molar hacim (V_1) değerleri.....	66
Ek.3. Çalışmada kullanılan problemlerin ΔH_v (cal/mol) değerleri.....	67
Ek.4. Çalışmada kullanılan problemlerin çözünürlük parametresi (δ_1) (cal/cm ³) ^{0,5} değerleri.....	68
Ek.5. Çalışmada kullanılan problemlerin buhar basınçları (P_1^0) (mmHg) değerleri.....	69
Ek.6. Çalışmada kullanılan problemlerin ikinci virial katsayısı (B_{11}) (cm ³ /mol) değerleri.....	70
Ek.7. Çalışmada kullanılan problemlerin indirgenmiş yoğunluğu (q_r) değerleri.....	71
Ek 8. PCHMA ve PBzMA polimerlerinin FT- IR specturumu.....	72

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Çiğdem YİĞİT PALA
Doğum Yeri: Erzincan
Doğum Tarihi: 01.01.1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü, 2005-2010.
Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
2011-2013.
Bildiği Yabancı Diller: İngilizce.

İLETİŞİM

E-posta adresi: yigitciğdem86@gmail.com