

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

34740

POLİSTİREN İLE ALİFATİK
ESTERLERİN ETKİLEŞİMLERİNİN
TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Kimyager Mazeyar DAVOODİAN

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya programında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ferdane YILMAZ

İSTANBUL 1994

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No:</u>
ŞEKİL LİSTESİ	III
TABLO LİSTESİ	IV
TEŞEKKÜR	VI
TÜRKÇE ÖZET	VII
İNGİLİZCE ÖZET	VIII
I. GİRİŞ	1
II. KROMATOĞRAFİ	4
2.1. Kromatografi Yöntemleri	4
2.1.1. Sütün veya Kolon Kromatografisi	4
2.1.2. Kağıt kromatografisi	5
2.1.3. İnce Tabaka Kromatografisi	5
2.1.4. Gaz Kromatografisi	5
2.2. Kromatografik Sistem	6
2.2.1. Taşıyıcı Gaz	6
2.2.2. Durucu Faz	6
2.2.3. Dedektör	7
2.2.4. Kaydedici	7
III. GAZ KROMATOĞRAFİSİNİN TEMEL BAĞINTILARI	8
3.1. Bölünme Katsayısı	8
3.2. Birinci Mertebe Kısmi Difransiyel Korunum Denklemi	10
3.3. Birinci Mertebe Kısmi Difransiyel Korunum Denklemi Lineer İzotermi	13
3.4. Basınç ve Hız Gradyeni	15
3.5. Düzeltilmiş, Ayarlanmış, Net ve Sfesifik Alıkonma Hacimlerinin Hesaplanması	16
IV. GC VE IGC YÖNTEMLERİ İLE TERMODİNAMİK DEĞİŞKENLER ARASINDAKİ İLİŞKİLER	20
4.1. İdeal ve İdeal Olmayan Çözeltilerin Buhar Basınçları	20
4.1.1. İdeal Çözeltiler	20
4.1.2. İdeal Olmayan Çözeltiler	21
4.2. Bölünme Katsayısı ile Termodinamik Değişken Arasındaki Bağıntılar	22
4.3. Polimer Çözeltilerin Termodinamiği	23

V. DENEYSEL KISIM	29
5.1. Kullanılan Maddeler	29
5.2. Cihaz ve Yöntem	29
VI. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	31
Kaynaklar	54
EKLER	55



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST) ve yüksek kriütik çözünme sıcaklığı (UCST) gösteren karışımın bir şematik faz diyagramı	3
Şekil 3.1. Kristalin polimerlerin alıkonma diyagramı	19
Şekil 4.1. Çözünenin mol fraksiyonu ile buhar basıncı arasındaki grafik	22
Şekil 6.1.a. Metil, asetat (MA), etil asetat (EA), izo propil asetat (İPA) ve Sikloheksan (CH)'ın spesifik alıkonma hacimlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi	42
Şekil 6.1.b.n-butil asetat (nBA), izo butil asetat (İBA), t-butil asetat (tBA) ve izo asetat'ın (IAA) spesifik alıkonma hacimlerin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi	42
Şekil 6.2. Metil, etil, izo propil, n-butil, izo butil, t-butil ve izo amil asetat'ın değişimi enerjisi parametrelerin sıcaklıkla değişimine ait eğriler	46

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Bazı asetatların polistiren çözeltileri için kaynama noktaları ile yüksek ve düşük çözünme sıcaklıkları için θ noktaları	2
Tablo 6.1.a. I no'lu kolondan metil asetat için elde edilen alıkonma verileri	34
Tablo 6.1.b II. no'lu kolondan metil asetat için elde edilen alıkonma verileri	34
Tablo 6.2.a. I no'lu kolondan etil asetat için elde edilen alıkonma verileri	35
Tablo 6.2.b. II no'lu kolondan etil asetat için elde edilen alıkonma verileri	35
Tablo 6.3.a. I no'lu kolondan izo propil asetat için elde edilen alıkonma verileri	36
Tablo 6.3.b II no'lu kolondan izo propil asetat için elde edilen alıkonma verileri	36
Tablo 6.4.a. I no'lu kolondan n-butil asetat için elde edilen alıkonma verileri	37
Tablo 6.4.b. II no'lu kolondan n-butil asetat için elde edilen alıkonma verileri	37
Tablo 6.5.a. I no'lu kolondan izo butil asetat için elde edilen alıkonma verileri	38
Tablo 6.5.b. II no'lu kolondan izo butil asetat için elde edilen alıkonma verileri	38
Tablo 6.6.a. I no'lu kolondan izo butil asetat için elde edilen alıkonma verileri	39
Tablo 6.6.b. II no'lu kolondan izo butil asetat için elde edilen alıkonma verileri	39
Tablo 6.7.a. I no'lu kolondan izo amil asetat için elde edilen alıkonma verileri	40
Tablo 6.7.b. II no'lu kolondan izo amil asetat için elde edilen alıkonma verileri	40
Tablo 6.8.a. I no'lu kolondan sikloheksan için elde edilen alıkonma verileri	41
Tablo 6.8.b. II no'lu kolondan sikloheksan için elde edilen alıkonma verileri	41
Tablo 6.9.a I no'lu kolondan çözücüler için elde edilen Flory-Huggins etkilemiş parametreleri (χ_{12}^{∞})	43
Tablo 6.9.b. II no'lu kolondan çözücüler için elde edilen Flory-Huggins etkilenmiş parametreleri (χ_{12}^{∞})	43
Tablo 6.10.a.I no'lu kolondan çözücüler için elde edilen etkileşim parametreleri (χ_{12}^*)	44
Tablo 6.10.b. II no'lu kolondan çözücüler için elde edilen etkileşim parametreleri (χ_{12}^*)	44
Tablo 6.11.a. I no'lu kolondan çözücüler için elde edilen değişim enerjisi parametreleri (\bar{x}_{12})	45
Tablo 6.11.b. II no'lu kolondan çözücüler için elde edilen değişim enerjisi parametreleri (\bar{x}_{12})	45
Tablo 6. 12.a. I no'lu kolondan elde edilen sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesirli aktivite katsayısı (Ω_1^{∞}) değerleri	47

Tablo 6.12. b II no'lu kolondan elde edilen sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesirli aktivite katsayısı (Ω_1^∞)	47
Tablo 6.13 Çözücülerin indirgenmiş ve karakteristik parameterleri	48-49-50
Tablo 6.14 Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmı molar çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_s$) ve buharlaşma ısıları ($\Delta\bar{H}_v$)	51
Tablo 6.15 Polistirenin çeşitli çözücüler için termodinamik etkileşimlerin değeri ile karşılaştırılması	52-53
Tablo E.1. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan P_1 , saf çözücünün basıncı	55
Tablo E.2. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan V_1 , molar hacim değerleri	55
Tablo E.3. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan B_u , gaz halindeki çözücüye ait ikinci varial katsayı değerleri	56

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamam esnasında her an yanımda olan ve hiç bir şekilde desteğini benden esirgemeyen sayın Doç. Dr. Ferdane YILMAZ 'a teőekkürü bir borę bilirim.

Saygılarımla,

Mazeyar DAVOODJAN

ÖZET

Bu çalışmanın konusu polistirenin, siklo hekzan ve bazı alifatik esterlerle etkileşimlerinin ters gaz kromatografisi ile incelenmesidir.

Siklohekzan, metil, etil, izo propil, n-butil, izo butil, t-butil ve izo amil asetatlar için deneysel olarak elde edilen alıkonma zamanları kullanılarak spesifik alıkonma hacimleri (V_g) hesaplandı. İlgili çözücüler için alıkonma diagramları çizildi. Bu çözücüler ile polistiren arasındaki termodinamik etkileşimler çözücülerin polimer üzerindeki denge sorpsiyonlarının meydana geldiği bölge olan 150-210°C sıcaklık aralığında aşağıdaki miktarların hesaplanmasıyla incelendi.

Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık fraksiyonu aktivite katsayıları (Ω_1^∞), çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_s$), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) ve Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametreleri (χ_{12}^∞).

Çekirdek hacimlerden hesaplanan polimer çözücü etkileşim parametreleri (χ_{12}^*) ve değişim enerji parametreleri (\bar{x}_{12}) de Flory ve çalışma arkadaşları tarafından verilen serbest hacim teorisi kullanılarak bulundu. Sonradabu değerlerin sıcaklıkla ve homolog seride değişimi yorumlandı.

SUMMARY

The subject of this study is to investigate the interaction between PS and some aliphatic esters as well as cyclohexane by inverse gas chromatography.

The specific retention volumes of cyclohexane, methyl, ethyl, iso propyl, n-butyle, iso butyl, tert-butyl and iso amyl acetates were determined by using the experimental retention times. The retention diagrams of the related solvents were plotted. Thermodynamic interactions between PS and related solvents were examined at the temperature range between 150 and 210 °C, being the region occurred equilibrium sorption of the solvents on the polymer, by calculation of the following quantities.

The weight fraction activity coefficients at the infinite dilution (Ω_1^∞), the heats of solution ($\Delta\bar{H}_s$), the partial molar heats of mixing at infinite dilution ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) and Flory-Huggins thermodynamic interaction parameter (χ_{12}^∞).

The polymer solvent interaction parameter calculated from care volumes (χ_{12}^*) an exchange energy parameters (\bar{x}_{12}) were also found by using free volume theory given by Flory and coworkers. Then, the variation of these values with temperature and with homolog series were interpreted.

I. GİRİŞ

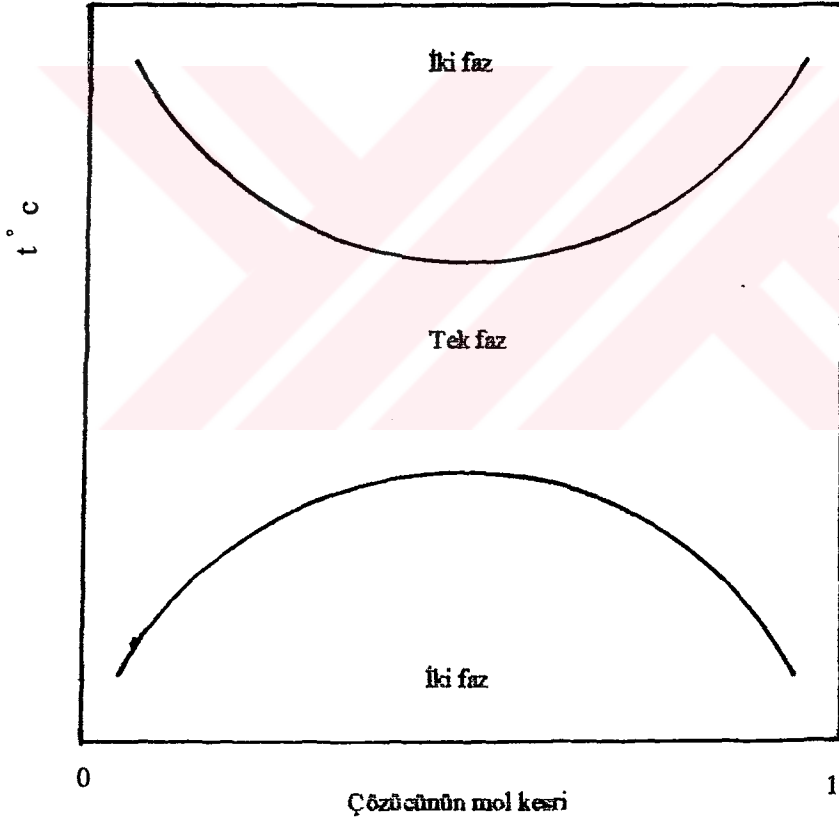
Polistirenin (PS) bir çok çözücü ile termodinamik etkileşimi, ters gaz kromatografisi de dahil olmak üzere çeşitli deney teknikleri ile incelenmiştir (J. Brandrux at al., 1989). Ancak alifatik esterlerle ilgili sistematik bir çalışma literatürde görülmemiştir. Alifatik esterlerin karbonil oksijeni ile aromatik bileşiklerin benzen halkasındaki π elektronlarının birbirleri ile çözünürlüğü arttırıcı bir spesifik etkileşim gösterdikleri ileri sürülmektedir. Nitekim polistirenin, alifatik esterlerin çoğu ile düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST) içeren bir faz diagramı mevcuttur. Şekil 1.1 'de hem LCST hem de yüksek kritik çözünme sıcaklığı (UCST) gösteren bir karışım için faz diagramı şematik olarak gösterilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere bu tür davranış gösteren polimer-çözücü karışımları UCST eğrisinin altındaki bölgede birbirleri ile karışmazlar, UCST ve LCST eğrilerinin arasında kalan bölgede birbirleri ile karışırlar, LCST eğrisinin üstündeki sıcaklıklarda ise yine faz ayrımına uğrarlar. Ters gaz kromatografisi tekniğinde eser miktarda çözücü ile çalışıldığından polimerin fraksiyonunun ~ 1 olduğu bölgelerde deney yapılmaktadır. Tablo 1.1 'de ise PS 'in çeşitli asetatlar için θ_L (düşük kritik çözünme sıcaklığı için θ noktası) ve θ_U (yüksek kritik çözünme sıcaklığı için θ noktası) değerleri görülmektedir. θ sembolü, sonsuz molekül ağırlıklı polimer için bulunan kritik sıcaklıkları ifade etmektedir. LCST davranışının, düşük sıcaklıklarda, maddelerin karışmasına neden olan spesifik etkileşimlerin, yüksek sıcaklıklarda, termal hareketlerin artması ile etkisini kaybetmesi sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. O halde bu tür sistemlerde, termodinamik etkileşim parametresinin sıcaklıkla artması beklenebilir. Hem karışabilir hem de karışmayan polimer çözücü sistemleri için uygun bir teknik olan ters gaz kromatografisi bu termodinamik inceleme için ideal bir deney tekniği gibi görünmektedir.

Bu çalışmada PS 'in, metil, etil, izo propil, n-butil, izo butil, tert-butil ve izo amil asetatlarla etkileşimini incelemek amacıyla ters gaz kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. χ_{12}^{∞} Flory-Huggins değerlerinin sıcaklıkla ve molekül ağırlığı ile değişimi ortaya konulmuştur, ayrıca polimer çözeltilerinin termodinamiği ile ilgili yeni teorilerden olan hal denklemi (equation of state) teorisinde ortaya atılan Q_{12} değişim entropi parametresinin ileri sürüldüğü gibi, moleküller arası spesifik etkileşimleri ve entropi değişikliklerini yansıtıp yansıtmadığı da irdelenmiştir.

Bu deneylerin doğruluğunu saptamak için, literatürde en fazla çalışıldığı görülen sikloheksan ile de paralel deneyler yapılmış ve sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.1: Bazı asetatların polistiren çözeltileri için kaynama noktaları ile yüksek ve düşük çözünme sıcaklıkları için θ noktaları

ÇÖZÜCÜ	θ_U (°C)	θ_L (°C)	$\Delta\bar{S}_V$
Metil asetat	43	114	90.6
Etil asetat	-44	139	91.08
n-propil asetat	-80	178	91.3
İzo propil asetat	-27	107	67.63
İzo butil asetat	-46	-	90.95
İzo amil asetat	-49	220	87.66
n-butil asetat	-	-	89.2
izo butil asetat	-46	-	91.0
tert-butil asetat	-	-	91.8



Şekil 1.1. Düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST) ve yüksek kritik çözünme sıcaklığı (UCST) gösteren bir karışımın şematik faz diyagramı

II. KROMATOĞRAFİ

Esas olarak kromatografi, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu olay katı ve geniş yüzeyli bir destek üzerinde hareketsiz duran faz (stasyoner faz) ile bu faz üzerinde hareket eden faz (mobil faz) arasında ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak yapılır. Bu yöntemin analizler için kullanılmasında ilk denemeler 1882 yılında Ferdin Runge tarafından yapılmış. Daha sonra 1903 yılında Tswalt kromatografi yöntemini bitkilerde bulunan bileşiklerin analizi için kullanmış. Fakat bu yöntem gerçek önemini 30 yıl sonra bir ayırma ve saflaştırma yöntemi olarak kazanmıştır. Önceleri bu metod yalnız renkli maddelerde uygulanmış olduğundan Latince de renkli bileşikleri ayıran anlamına gelen kromatografi adı verilmiştir. (G. Fresh,1981)

2.1. Kromatografi Yöntemleri

Kromatografi yapılan çalışmanın şekline göre sınıflara ayrılır. Bunlar:

- a) sütun kromatografisi
 - b) kağıt kromatografisi
 - c) ince tabaka kromatografisi
 - d) gaz kromatografisi
- yöntemleridir.

2.1.1. Sütun veya Kolon Kromatografisi

Bu yöntemde komponentlerine ayrılmak istenen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve adsorban içeren bir kolondan geçirilir. Karışımında bulunan komponentlerin adsorplanma hızına göre yukarıdan aşağıya doğru komponentlerin, kolonun çeşitli bölgelerinde, kısmi bir seçimsel adsorpsiyonu gerçekleşir. Daha sonra saf çözücü ileve edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir komponent az bir miktar çözülür ve kolonun aşağı kısmında tekrar adsorplanır. Daha sonra kromatogramın developmanı yapılır, eğer komponentler renkli ise her birinin adsorplanma bölgeleri tayin edilir. Son olarak yine uygun solvent kullanılarak adsorbe edilen kısım çözülüp alınır.

2.1.2. Kağıt Kromatografisi

Bu yöntemde stasyonier faz olarak nemlendirilmiş kağıt kullanılır. Birbirinden ayrılması istenen madde karışımı çözelti şeklinde özel bir süzgeç kağıdı yaprağına çekilmiş bir çizgi üzerine, belirli uzaklıkta bir veya bir kaç damla olarak damlatılır. Süzgeç kağıdı, içinde bir çözücünün bulunduğu, genellikle silindirik bir kromatografi kabını içine oturtulur. Çözücü, maddenin farklı komponentlerini çözer ve artık bu maddenin çözeltisi olarak yürümeye devam eder. Madde karışımındaki komponentlerin stasyonier faz ile mobil faz arasındaki farklı dağılması sonucu, madde karışımının ayrı komponentlerinde farklı yürüme hızları meydana gelir. Yaklaşık 10-16 saat geçtikten sonra kağıt, kromatografi kabından çıkarılarak çözücü fazın eriştiği sınır kağıt üzerine işaretlenir ve kağıt kurutulur. Verilen madde karışımının komponentleri renkli ise kağıt üzerinde adsorpladıkları yerler yuvarlağa yakın lekeler şeklinde görünürler. Eğer lekeler renksiz iseler, kağıt üzerine belirli maddeler püskürtülerek görünür hale getirilirler. Bir lekenin merkez noktasının, başlangıç noktasına olan uzaklığından yararlanarak analiz için gerekli hesaplar yapılabilir.

2.1.3. İnce Tabaka Kromatografisi

Bu yöntemde stasyonier faz olarak silikajel, Al_2O_3 , Alüminyum silikat ve selüloz gibi maddelerin karışımı kullanılır. Bu maddelerin belirli bir karışımı düz bir ayna camı yüzeyine özel aletler yardımıyla 0.5 mm kalınlığında sıvanır. Bu yöntemde prensip, kağıt kromatografisinde olduğu gibidir.

2.1.4. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi uçucu madde karışımlarının analizi için kullanılan bir yöntemdir. Analiz edilecek madde uygun bir kolonda bulunan stasyonier faz arasından hareket eden bir inert gaz yardımıyla geçirilir. Analiz edilecek madde kolonun girişinde bulunan enjektör kısmının yardımıyla buhar halinde kolona verilir. Kolonda her komponent stasyonier fazdan mobil faza ve mobil fazdan stasyonier faza farklı hızlarda göç ederek devamlı taşınırlar ve böylece birbirlerinden ayrılarak farklı zamanlarda kolondan çıkarlar, kolonun sonuna konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarlarıyla orantılı olarak tespit edilirler. Gaz kromatografisinde

kullanılan stasyonere faz solid ise gaz-solid kromatografisi, stasyonere faz likid ise gaz-likid kromatografisi söz konusudur. Gaz kromatografisinde kolon, yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz halinde geçirildiğinden, kaynama noktası 500 °C 'ye kadar olan bileşikler ayrılabilir. Çünkü bugün için ancak bu sıcaklığa dayanabilecek stasyonere fazlar geliştirilmiştir. Polimerler gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşikler için ters gaz kromatografisi yöntemi kullanılır. Bu metotta, özellikleri bilinen uçucu saf bir madde ile kolon içine doldurulmuş yüksek molekül ağırlıklı bileşik arasındaki etkileşim incelenir. Gaz kromatografisi ve bununla ilgili ters gaz kromatografisinin temel prensiplerini ve bu prensiplerin etkileşimlerin açıklaması için bulduklarını kolaylıklarını geniş bir şekilde inceleyeceğiz.

2.2. Kromatografik Sistem

2.2.1. Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz olarak en çok azot, helyum ve hidrojen kullanılır. Taşıyıcı gazlarda aranan şartlar;

1. ayrılacak bileşik ve durucu fazla reaksiyona girmemeli,
2. gaz difüzyonunu en düşük düzeyde tutabilmeli,
3. saf, kolay bulunabilir ve ucuz olmalı,
4. kullanılan dedektörlere uygun olmalıdır.

Taşıyıcı gaz bulunduğu silindirden regülatör yardımıyla kolona sevk edilir.

2.2.2. Durucu Faz

Ters gaz kromatografi yönteminde durucu faz olarak polimer-destek katısı karışımı kullanılır. Destek katısı suda yaşayan dieome denilen algerin kabuklarından yapılır. Özelliklerine göre bu destek katıları ChromosorbA , ChromosorbW gibi adlarıyla bulunmaktadır.

2.2.3. Dedektör

En çok kullanılan dedektörler ısı iletken dedektörler, alev iyonlaştırma dedektörler ve elektron yakalama dedektörleridir. Bu çalışmada ısı iletken dedektör kullanıldığı için bu tip dedektörlerin çalışma prensiplerinin açıklanmasında yarar vardır. Bu tip dedektörler maddelerin konsantrasyon değişimine duyarlıdırlar.

Sıcak bir cismin, çevresine ısı iletme hızı, çevresini saran gazın bileşimine bağlıdır. O halde sıcak cismin ısı kaybetme hızının ölçülmesi gazın bileşimini bulmaya yarar. Küçük molekülü gazlar ısıyı daha kolay iletirler. Bu dedektörde, elektrik akımı geçirilerek bir flaman ısıtılmakta, açığa çıkan ısı sabit bir hızla devamlı flamanın üzerinden geçirilen taşıyıcı gazla alınmaktadır. Hareketli faz flamanın üzerinden geçen gazın bileşimi değişmekte ve flaman ısı kaybetme hızı değişmektedir. Bu flamanın sıcaklığını değiştirir. Flaman bir wheatstone köprüsünün elemanı olarak bağlandığından, sıcaklığının değişmesi flamanın direncini değiştireceğinden köprünün dengesi bozulmakta ve köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir elektronik yükseltici ile büyütülüp kaydediciye gönderilir, böylece değişiklik kaydedilmiş olur.

2.2.4. Kaydedici

Dedektörden gelen sinyaller kaydedici ile saptanır. En çok kağıtlı potansiyometrik kaydediciler kullanılır. İntegratör yardımıyla kaydedicinin saptadığı tepeciklerin altındaki alan hesaplanır.

III. GAZ KROMATOĞRAFİSİNİN TEMEL BAĞINTILARI

Daha önce de belirtildiği gibi, gaz kromatografisi yönteminde mobil fazda bulunan madde veya maddeler stasyoner faz ile etkileşime girerler. Bu etkileşim belli bir zaman süresince yapıldığından meydana gelen etkileşim zamanın bir fonksiyonudur. Etkileşimin fazla olduğu durumlarda buhar daha uzun süre kolonda kalır. Bunu için "bir gaz kromatografi denemesinde gerçekte görülen nitelik bir pikin alıkonma zamanıdır" (A.B. Littlewood, 1970). Bu zaman bir çok değişkenin fonksiyonudur. "Bu değişkenler genel olarak iki sınıfa ayrılabilir:

1) Kolon değişkenleri: Bu değişkenler kolonun çalıştırılması ve hazırlanmasından kaynaklanan değişkenlerdir. Bunlar;

- a) ölü hacim,
- b) kolon boyunca etkileyen, taşıyıcı gazın sıcaklığı,
- c) stasyoner ve mobil faz arasındaki aralıktır.

2) Termodinamik değişkenler: Bunlar fazlar arasındaki karşılıklı etkileşimlerdir ve termodinamik yardımıyla belirlenir. Bunlar da;

- a) buharın kimyasal tabiatı,
- b) stasyoner fazın kimyasal tabiatı,
- c) buharın dengesi üzerine etkileyen kolonun sıcaklığı,
- d) taşıyıcı gazın kimyasal tabiatı olarak 4 gruba ayırmak mümkündür".

(A.B. Littlewood, 1970)

3.1. Bölünme Katsayısı

Termodinamik değişkenler bölünme katsayısı denilen bir nicelik oluşturur. Bu niceliğin önemi kolon değişkenlerinden hemen hemen bağımsız olmasıdır. Buharın mobil ve stasyoner fazlar arasında bir etkileşim gösterdiğini daha önce söylemiştik. Yukarıda sözü edilen bölünme katsayısı ise bu iki faz içinde buharın konsantrasyonunu gösteren bir terimdir. Yani;

$$K = \frac{\text{Buharın stasyoner fazdaki konsantrasyonu}}{\text{Buharın mobil fazdaki konsantrasyonu}}$$

(3-1)

Eğer mobil fazın hacmini V_G ve stasyoner fazın hacmini V_L ile gösterirsek, bölünme katsayısı aşağıda tanımlı gösterilecek, k , kapasite oranı arasında;

$$K = \frac{V_G}{V_L} \cdot k \quad (3-2)$$

şeklinde bir bağıntı mevcuttur.

Kapasite oranı;

$$k = \frac{\text{Buharın stasyoner fazdaki kütlesi}}{\text{Buharın mobil fazdaki kütlesi}} \quad (3-3)$$

ve V_G/V_L faz oranı olarak tanımlanır.

K değerinin sıfıra eşit olduğu düşünülürse buharın stasyoner fazında bulunmadığı anlamına gelir; yani buharın belli bir süre içerisinde kolonun bir tarafından stasyoner faz ile hiç bir etkileşim göstermeden karşı tarafa geçmesi demektir. Bu süre t_A sembolü ile gösterilir ve gaz gecikme zamanı olarak tanımlanır. Etkileşim göstermeyen gaz devamlı bir şekilde hareketli fazda kalır onun için bu maddelerin piklerinin görüldüğü ana kadar geçen zamana alıkonmamış maddelerin alıkonma zamanı denir. Stasyoner faz ile etkileşim gösteren maddeler için alıkonma zamanı, t_A 'nın anlamı ile daha kolaylaşır. Eğer stasyoner faz ile etkileşim gösteren maddelerin, stasyoner fazda geçirdikleri zamanı t_R ile gösterilirse bu maddelerin deney sırasında ölçülen alıkonma zamanı, t_R ;

$$t_R = t_A + t_R' \quad (3-4)$$

bağıntısıyla gösterebiliriz.

Öte yandan "buhar molekülü mobil fazda geçirdiği her bir zaman birimin karşılığında stasyoner fazda k kere birimi harcar. Bu yorum k 'nın tanımından çıkarılır". (A.B. Littlewood, 1970)

Bu yüzden k aynı zamanda;

$$k = \frac{t_R}{t_A} \quad (3-5)$$

bağıntısıyla da ifade edilebilir.

Şimdi eğer (3-4) bağıntısının her iki tarafını t_A 'a bölersek:

$$t_R = t_A (1+k) \quad (3-6)$$

bağıntısı elde edilir. İleride göreceğimiz gibi (3-6) bağıntısı bir çok temel denklemin bulunmasında önemli rol oynar.

3.2. Birinci Mertebe Kısmi Diferansiyel Korunum Denklemi

Yukarıda sözü edilen nicelikler ve bunlarla ilgili bazı diğer nicelikler birinci mertebe kısmi diferansiyel denklemi ile daha net bir şekilde bulunabilir.

"Nicelik teorisi özet olarak, bağımlı değişken olarak likit ve mobil fazdaki buharın konsantrasyonundan ve kolondan geçen gazın hacminden ve bağımsız değişken olarak alınan yoldan birinci mertebe kısmi diferansiyel korunum denklemini türetebilir". Bu denklem Wilson ve Devault tarafından verilmiştir. Bu iki bilgin tarafından verilen bağıntılarda aşağıdaki değişkenler kullanıldı:

- v : Kolondan geçen gazın hacmi
- x : Kolonun girişinden sonuna kadar olan uzaklık (cm)
- c : Mobil fazdaki buharın konsantrasyonu (mol/cm^3)
- q : Stasyoner fazdaki buharın konsantrasyonu (mol/cm^3)
- m : Kolonun birim uzunluğu başına stasyoner fazın kütlesi (g/cm)
- a : Kolonun birim uzunluğu başına mobil fazın hacmi (cm)

Wilson ve Davault birinci mertebe kısmi diferansiyel korunum denklemini aşağıda açıklanan şekilde çıkarmışlardır.

Kolonun sonsuz küçük kalınlıktaki bir kesitini ele alalım. Bu kesitin her iki fazı bir miktar buhar içerir ve gazın belli bir hacmi geçirilirken kesitin mobil fazdaki buharın konsantrasyon değişimi;

$$\frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx \quad (3-7)$$

şeklinde. Burada ayrıca gazın sürekli olarak geçmesi sözkonusu olduğu için bu bölgedeki buhar kütlesinin toplam düşüşünü hesaba katmak gerekir.

$$\frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx \cdot dv \quad (3-8)$$

Bunun yanısıra kesitin içindeki buhar, mobil fazı ile stasyonier faz arasında muamele edilir. Burada, buhar miktarındaki toplam azalma gaz fazında değişmesine izin verilmiş miktardır. Yani;

$$-a \cdot dx \cdot \frac{\partial c}{\partial v} \cdot dv \quad (3-9)$$

ve buna benzer şekilde buhar miktarındaki toplam azalma stasyonier fazında değişmesine izin verilmiş miktardır. Yani;

$$-m \cdot dx \cdot \frac{\partial q}{\partial v} \cdot dv \quad (3-10)$$

Kesitte muamele edilen çözünen maddenin miktarı, kesitin içinden ve dışından bakıldığında eşit olmalıdır. Çünkü kesitteki buhar yok olmaz.

$$\frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx \cdot dv = -a \cdot dx \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dv - m \cdot dx \cdot \frac{\partial q}{\partial x} \cdot dv \quad (3-11)$$

$dx \cdot dv$ 'nin giderilmesiyle (3-11) bağıntısı;

$$\frac{\partial c}{\partial x} + a \cdot \frac{\partial c}{\partial v} + m \cdot \frac{\partial q}{\partial v} = 0 \quad (3-12)$$

şeklini alır. (3-12) bağıntısı birinci merteye kısmi diferansiyel korunum denklemi olarak bilinir.

3.3. Birinci Mertebe Kısmi Diferansiyel Korunum Denkleminin Lineer İzotermi

"Buhar ile fazlar arasındaki karşılıklı etkileşimin izotermi lineer ise q ve c arasında;

$$q = K \cdot c \quad (3-13)$$

şeklinde bir ilişki mevcuttur". (A.B. Littlewood,1970) Bu bağıntı birinci mertebe kısmi diferansiyel korunum denkleminde yerleştirilirse elde edilen bağıntının genel çözümü;

$$c = \phi[v - x(a + m \cdot K)] \quad (3-14)$$

şeklinde dir. Burada ϕ keyfi bir fonksiyondur. $V = x \cdot (a + m \cdot K)$ olduğu durumu inceleyelim;

x 'in değeri, kolonun uzunluğu, l olarak kabul edildiğinde v kolonun bir ucundan diğer ucuna geçmesi için gerekli gaz hacmi olur; $V = l \cdot (a + m \cdot K)$ olursa c yani mobil fazdaki buharın konsantrasyonu sıfıra eşit olur; bu da alıkonma hacminin bir tanımı olarak düşünülebilir. O halde alıkonma hacmi için;

$$V_R^{\circ} = l(a + m \cdot K) \quad (3-15)$$

bağıntısı verilebilir. Son bağıntı;

$$V_R^{\circ} = a \cdot l + l \cdot m \cdot K \quad (3-16)$$

şeklinde de yazılabilir. $(a \cdot l)$ terimi gazın gecikme hacmi, V_A° ve $(l \cdot m)$ 'i de w , stasyoner fazın kütlesi olarak yazarsak;

$$V_R^{\circ} = V_A^{\circ} + w \cdot K \quad (3-17)$$

bağıntısı elde edilir.

Alıkonma hacmi ve alıkonma zamanı arasındaki bağıntıyı bulabilmek için "hacimsel akış hızı" teriminden söz etmek lazımdır. Çünkü kolondaki basınç sabit değildir, taşıyıcı gaz kolonun bir ucundan karşı tarafa geçerken basıncı hissedilir şekilde değişir. Bu yüzden akış hızı kolon çıkışında takılan bir bürete konan sabun köpüğünün hareketi ile hacimsel akış hızı cm^3/dak olarak bulunur ve bunun değeri;

$$\dot{V}_c = \dot{V} \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot \frac{(P_a - P_w)}{P_c} \quad (3-18)$$

bağıntısından bulunur. Burada:

\dot{V}_c = düzeltilmiş akış hızı,

\dot{V} = hacimsel akış hızı,

T_c = kolonun sıcaklığı,

T_a = oda sıcaklığı,

P_a = oda basıncı,

P_w = oda sıcaklığında suyun buhar basıncı,

P_c = kolonun basıncıdır.

Alıkonma hacmi ile alıkonma zamanı arasındaki ilişki $V_R^\circ = \dot{V} \cdot t_R$ bağıntısıyla verilebilir.

$$V_R^\circ = \dot{V} \cdot t_R \quad (3-19)$$

Bu bağıntı yardımıyla (3-6) bağıntısını yeniden çıkarmak mümkündür. Bunun için (3-17) bağıntısının her iki tarafı \dot{V} 'e bölünür ve (3-19) bağıntısında yerleştirilir;

$$t_R = \frac{V_A^\circ}{\dot{V}} + \frac{w \cdot K}{\dot{V}} \quad (3-20)$$

bağıntısı elde edilir. Kapasite oranı, k, anlamından dolayı qm/ca şeklinde yazılabilir. Lineer izoterm durumlarında k, mK/a şeklindedir, eğer m ve a kolonun içinde aynı farz edilirse k, wK/V_A[°] şeklini alır.

O halde k için temel bağıntılar aşağıdaki gibidir.

$$k = \frac{q \cdot m}{c \cdot a} = \frac{m \cdot K}{a} = \frac{w \cdot K}{V_A^\circ} \quad (3-21)$$

Böylece (3-20) bağıntısı;

$$t_R = \frac{V_A}{\dot{V}}(1+k) = t_A(1+k) \quad (3-22)$$

şeklını alır.

3.4. Basınç ve Hız Gradyeni

Gaz kromatografisinde gaz dar aralıklı partiküller arasından geçtiği için kolonun uzunluğu boyunca bir basınç gradyeni ve dolayısıyla bir hız gradyeni söz konusudur. Bu yüzden kolonun sonunda ölçülen akış hızı, kolonun herhangi bir noktasından daha büyüktür. Onun için (3-22) bağıntısından bulunan alıkonma zamanı ve oradan bulunacak alıkonma hacmi gerçek değerinden farklıdır. Basınç ve hız gradyenlerini açıklayan, James ve Martin adlı bilginlerin çalışmalarını aşağıda göreceğiz.

Bir kolonda basınç gradyeni ve lineer akış hızı arasındaki bağıntı;

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\eta}{K} \cdot u \quad (3-23)$$

şeklindedir. Burada;

K = kolonun geçirgenliği,

η = gazın viskozitesi,

u = lineer akış hızıdır.

Lineer akış hızı ile hacimsel akış hızı arasındaki bağıntı;

$$\dot{V} = a \cdot u \quad (3-24)$$

şeklindedir. Bunun için (3-23) bağıntısı

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\eta}{K \cdot a} \cdot \dot{V} \quad (3-25)$$

şeklini alır. Lineer akış hızı x 'in bir fonksiyonu olduğundan Boyle kanununun yardımıyla $\dot{V}(x)$, $P(x)$ ile değiştirilebilir.

$$P_0 \cdot \dot{V}_0 = P \cdot \dot{V} \quad (3-26)$$

P_0 ve \dot{V}_0 kolonun çıkış yerinin basınç ve lineer akış hızı değerleridir. Dolayısıyla (3-25) bağıntısı;

$$\frac{dP}{dx} = - \left[\frac{\eta \cdot P_0 \cdot \dot{V}_0}{K \cdot a} \right] \cdot \frac{1}{P} \quad (3-27)$$

şeklini alır. Gazın viskozitesi basınçtan bağımsız olduğu için köşeli parantez içindeki değerlerini $-K'$ sabiti ile gösterebiliriz. Buradan (3-27) bağıntısı;

$$\frac{dP}{dx} = K' \cdot \frac{1}{P} \quad (3-28)$$

şeklini alır. Bu denklemin çözümü;

$$x = \frac{P^2}{2K'} + K'' \quad (3-29)$$

şeklindedir. K'' ikinci bir sabittir.

K' ve K'' sabitlerinin değerleri ilk ve son hallerden bulunabilir. Kolonun giriş basıncı P_i ve çıkış basıncı P_0 ile gösterilirse;

$$x=0 \text{ iken } P=P_i$$

$$x=l \text{ iken } P=P_0$$

olur.

Bu değerlerin (3-29) bağıntısında yerleştirilmesiyle;

$$K' = \frac{P_0^2 - P_i^2}{2l} \text{ ve } K'' = -\frac{P_i^2}{2K'} \text{ sonuçları elde edilir. Bu sonuçların (3-29) bağıntısına}$$

yerleştirilmesi kolonun tüm noktaları için basınç denklemini ver

$$\frac{x}{l} = \frac{P_i^2 - P_o^2}{P_i^2 - P_o^2} \quad (3-30)$$

(3-26) ve (3-30) bağıntılarından da kolonun bütün noktaları için hız gradyeni elde edilir.

$$\frac{x}{l} = \frac{(P_i/P_o)^2 - (\dot{V}_o/\dot{V})^2}{(P_i/P_o)^2 - 1} \quad (3-31)$$

3.5. Düzeltilmiş, Ayarlanmış, Net ve Spesifik Alıkonma Hacimlerinin Hesaplanması

Daha önce de belirtildiği gibi akış hızı kolon uzunluğunun bir fonksiyonudur. Bundan dolayı alıkonma zamanı ile alıkonma hacmi arasındaki bağıntı $V_R = \dot{V} \cdot t_R$ bağıntısından daha genel bir ifade ile tanıtılmalıdır.

Bu bağıntı;

$$t_R = \int_0^{V_R} \frac{dV}{\dot{V}} \quad (3-32)$$

bağıntısıdır. Bu bağıntıda kolonun uzunluğu boyunca akış hızında meydana gelen sonsuz küçüklükteki değişimler, alıkonma hacmi ile bağlantılı olarak alıkonma zamanının bulunmasından düşünülmüştür.

(3-26) bağıntısının kullanılmasıyla (3-32) bağıntısı;

$$t_R = \int_0^{V_R} \frac{P \cdot dV}{\dot{V}_o \cdot P_o} \quad (3-33)$$

şeklini alır. $V = x(a + m \cdot K)$ denkleminin yardımıyla integralin değişkeni değiştirilirse (3-33) bağıntısı;

$$t_R = (a + m \cdot K) \cdot \int_0^l \frac{P \cdot dx}{\dot{V}_o \cdot P_o} \quad (3-34)$$

şeklini alır. (3-27) bağıntısının çözümünden (3-34) bağıntısı;

$$t_R = (a + m \cdot K) \cdot \int_{P_i}^{P_o} \frac{P^2 \cdot dP}{K \cdot \dot{V}_o \cdot P_o} \quad (3-35)$$

şeklini alır. Bu integralin çözümü ve K' değerinin yerleştirilmesiyle;

$$t_R \cdot \dot{V}_o = 1 \cdot (a + m \cdot K) \cdot \left[\frac{2}{3} \cdot \frac{(P_i/P_o)^3 - 1}{(P_i/P_o)^2 - 1} \right] \quad (3-36)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntının birinci terimi gerçek alıkonma hacmidir ve köşeli parantez içindeki terim basıncın düşmesi yüzünden eklenmesi gereken düzeltme faktörüdür ve j ile gösterilir.

O halde (3-36) bağıntısı;

$$V_R^\circ = V_R \cdot j = V_R \cdot \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right] \quad (3-37)$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer "basınç oranı" yani (P_i/P_o) 1.5 'den daha düşük ise j ;

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{P_i}{P_o} \quad (3-38)$$

ve eğer bu oran (P_i/P_o) 1 ile karşılaştırılmayacak kadar büyük ise düzeltme faktörü j ;

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{P_o}{P_i} \quad (3-39)$$

bağıntılarından hesaplanır.

V_R 'ye sadece "alıkonma hacmi" denir. Eğer V_R 'nin değerinden gaz gecikme hacmi çıkarılırsa $(V_R - V_A)$ 'in değeri V_R ' ile gösterilir ve "ayarlanmış alıkonma hacmi" olarak bilinir. Yani;

$$V_R' = (V_R - V_A) \quad (3-40)$$

j , düzeltme faktörü, "ayarlanmış alıkonma hacmi" 'ne etki ettirilirse

$$V_N = j \cdot V_R' = (V_R - V_A) \cdot j \quad (3-41)$$

elde edilen sonuç "net alıkonma hacmi", V_N , olarak bilinir. Ayrıca (3-20) ve (3-36) bağıntılarından;

$$t_R = \frac{1}{j \cdot \dot{V}_o} (V_A^\circ + w \cdot K) \quad (3-42)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı alıkonma zamanının bulunmasında büyük bir kolaylık sağlar. Kullanılan bir başka nicelikte "spesifik alıkonma hacmi" 'dir. Spesifik alıkonma hacmi ile bölünme katsayısı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$V_g = \frac{273.16}{T} \cdot K \quad (3-43)$$

Spesifik alıkonma hacmi için ayrıca aşağıdaki bağıntı çıkarılmıştır.

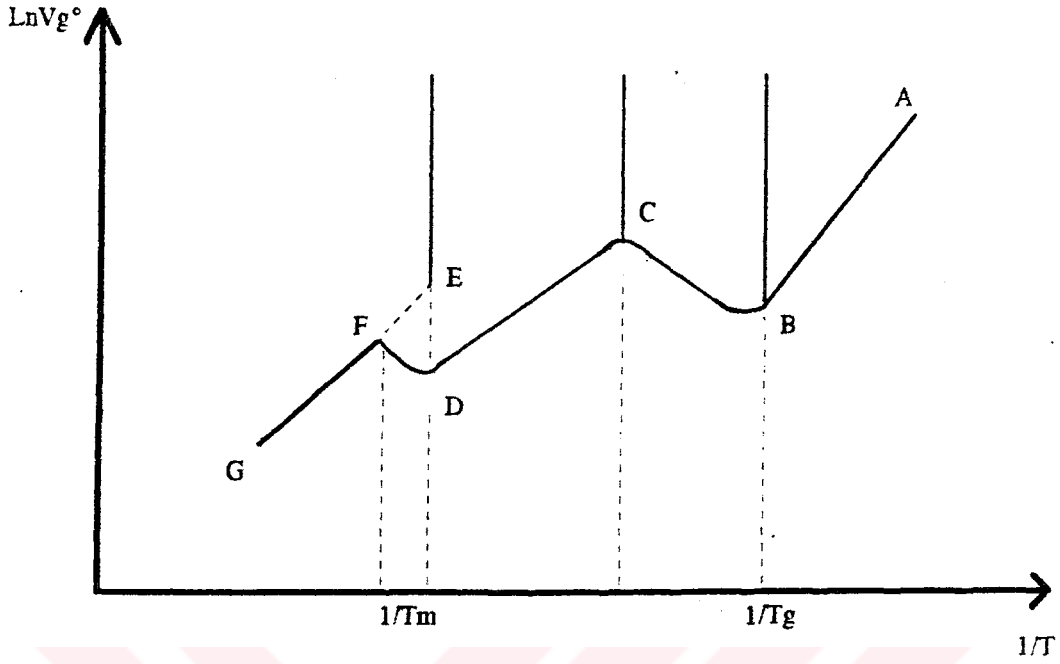
$$(t_R - t_A) = \frac{w}{j \cdot V_o \cdot 273.16} \cdot V_g \quad (3-44)$$

ve buradan

$$V_g^\circ = \dot{V} \cdot (t_R - t_A) \cdot \frac{273.16 \cdot j}{T \cdot w} \quad (3-45)$$

bağıntısı elde edilir. Burada T oda sıcaklığıdır.

Daha önce de belirttiğimiz gibi IGC yönteminde yüksek molekül ağırlıklı bileşikler stasyonere faz olarak kullanılır ve özellikleri bilinen ve standart bileşik olarak adlandırılan maddeler buhar haline geçirilerek taşıyıcı gaz yardımıyla kolonun içine sevk edilir. Burada etkileşime giren stasyonere faz ile probe'in alıkonma hacimlerinden yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin yapısı ve özellikleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. IGC yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin (V_g°) logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasında grafik çizilirse elde edilen grafik alıkonma diagramı olarak bilinir. Polimerin, bu sıcaklık aralığında, bir faz değişimi söz konusu değilse alıkonma diagramı düz bir çizgi şeklindedir. Şekil 3-1 'de görüldüğü gibi camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde $\ln V_g^\circ$ ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki grafik Z şeklindedir. (ABCD bölgesi); polimer kristalin bir yapıya sahip ise ayrıca kristallerin erime bölgesiyle karşılaşılır (DFG bölgesi). AB bölgesinde 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'nin apsisi, polimerin camsı geçiş sıcaklığının tersini verir.



Şekil 3-1: Kristalin polimerlerin alıkonma diagramı

BC bölgesinde, çözücü moleküllerinin polimer ile dengede olmayan bir adsorpsiyonu söz konusudur.

C, dengenin ulaşıldığı noktadır.

CD bölgesinde denge sağlanmıştır. Çözücü polimerin yüzeyinde adsorplanırken bir kısımda polimer içinde çözünür.

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

FE, polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir.

IV. GC VE IGC YÖNTEMLERİ İLE TERMODİNAMİK DEĞİŞKENLER ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Bu bölümde önceki bölümlerde gördüğümüz GC temel prensiplerinden elde edilen sonuçlar ile çözücü ve çözeltinin termodinamik parametrelerini GC ve IGC ile ilgili olarak inceleyeceğiz.

Termodinamik prensiplerini GC yöntemine uygulayabilmek için bölünme katsayısını yeniden başka bir biçimde tanıtmamız lazımdır. Şöyle;

$$K = \frac{\text{Stasyoner fazın 1 gr 'ında çözünenin ağırlığı}}{\text{Kolon sıcaklığında gazın 1 cm}^3 \text{ 'ünde çözünenin ağırlığı}} \quad (4-1)$$

4.1. İdeal ve İdeal Olmayan Çözeltilerin Buhar Basınçları

4.1.1. İdeal Çözeltiler

Bu tür çözeltilerde buhar ile çözelti arasındaki denge göz önüne alındığında her iki fazda, çözünenin kimyasal potansiyellerinin aynı olduğunu ve aşağıda gösterildiği şekilde ifade edildiğini görürüz.

Çözünenin kimyasal potansiyeli

$$\mu_2^l = \mu_2^o + R \cdot T \cdot \ln X_2 \quad (4-2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

X_2 , çözünenin mol fraksiyonu,

μ_2^o , saf likidin kimyasal potansiyelidir.

Gaz fazındaki solventin buharının ideal davrandığı farz edilirse solventin buhar fazındaki kimyasal potansiyeli

$$\mu_2^g = \mu_2^o + R \cdot T \cdot \ln P_2 \quad (4-3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

P_2 , solventin buhar basıncı,

μ_2^+ , standart basıncına bağlı buharın kimyasal potansiyelidir ve değeri basınca bağlıdır.

Denge durumunda

$$\mu_2^l = \mu_2^g \quad (4-4)$$

olduğu için

$$\ln \frac{x_2}{P_2} = \frac{\mu_2^+ - \mu_2^\circ}{R \cdot T} \quad (4-5)$$

sonucu elde edilir. (4-5) bağıntısından ideal çözeltilerin buhar basıncı bulunabilir. İdeal çözeltiler için aynı zamanda Rault Kanunu da geçerlidir.

Rault Kanunu

$$P_2 = x_2 \cdot P_2^\circ \quad (4-6)$$

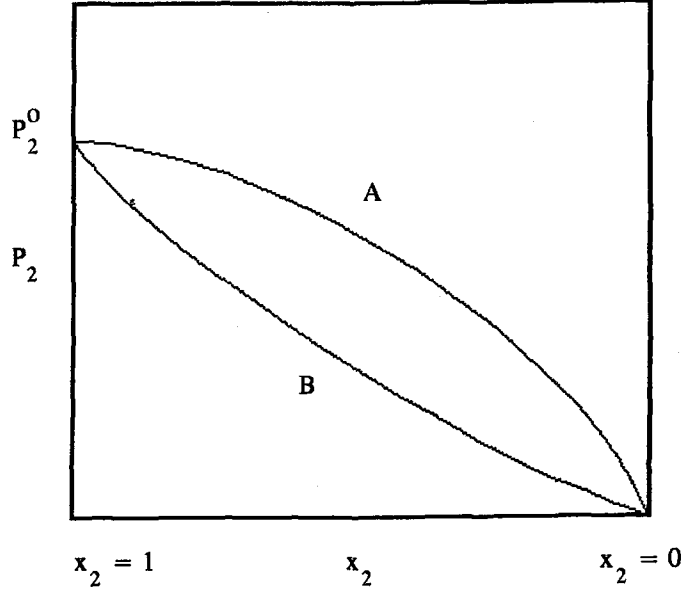
şeklinde ifade edilir.

4.1.2. İdeal Olmayan Çözeltiler

Uygulamada uçucu çözünenin, uçucu olmayan çözücüdeki çözeltileri her zaman ideal değildir. Bunun için çözeltilerin mol fraksiyonu buhar basıncına karşı grafiğe çizilirse genelde doğru çizgi elde edilmez ve Şekil 4-1 'de gösterildiği gibi A veya B eğrileri gibi olur. Bu da, bulunan basınç değerlerinin Rault Kanunu'ndan hesaplanan değerlerden daha küçük yada daha büyük olduğunu gösterir. Bu durumda çözeltilerin buhar basıncı

$$P_2 = y \cdot x_2 \cdot P_2^\circ \quad (4-7)$$

bağıntısından bulunur.



Şekil 4-1 : Çözünenin mol fraksiyonu ile buhar basıncı arasındaki grafik

4.2. Bölünme Katsayısı İle Termodinamik Değişkenler Arasındaki Bağlılıklar

(4-7) bağıntısında x_2 çözünenin stasyonere fazındaki ve P_2 çözünenin gaz fazındaki konsantrasyonun bir ölçüsüdür. x_2 ve P_2 'nin birimleri bölünme katsayısının anlamını içerecek şekilde değiştirilirse, K için yeni bir ifade türetilir;

$$K = \frac{W_2'}{W_2''} \quad (4-8)$$

W_2' ve W_2'' değişkenleri aşağıda açıklanmaktadır.

Eğer n_1 ve n_2 keyfi ağırlıktaki bir çözüne çözücü ve çözünenin mol sayısı ise

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (4-9)$$

şekilde x_2 tanımlanır. Çözünenin konsantrasyonu her zaman yeterince küçüktür, yani $n_1 \gg n_2$. Bu yüzden (4-9) bağıntısında n_2 , n_1 ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Ayrıca mol sayısı ağırlık birimlerine dönüştürülürse,

$$W_1 = M_1 \cdot n_1 \text{ ve } W_2 = M_2 \cdot n_2 \quad (4-10)$$

bağıntıları elde edilir. M_1 ve M_2 sırasıyla çözücü ve çözünenin molekül ağırlıklarıdır. (4-9) bağıntısından;

$$x_2 \approx \frac{M_1 \cdot W_2}{M_2 \cdot W_1} = \frac{M_1 \cdot W_2'}{M_2} \quad (4-11)$$

bağıntısı elde edilir. Görüldüğü gibi $W_2' = \frac{W_2}{W_1}$ olarak alınmıştır. Öbür taraftan W_2 ağırlıklı bir buhar için gaz kanunu

$$P \cdot V = R \cdot T \cdot \frac{W_2}{M_2} \quad (4-12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada eğer V , gazın hacmi, 1cm^3 ise

$$P_2 = R \cdot T \cdot \frac{W_2}{M_2} \quad (4-13)$$

şeklinde bir bağıntı yazılabilir. Bu bağıntıda bulunan W_2 'yi W_2'' şeklinde gösterirsek (4-13) bağıntısı

$$P_2 = R \cdot T \cdot \frac{W_2''}{M_2} \quad (4-14)$$

haline gelir. (4-14) ve (4-11) bağıntılarının (4-7) bağıntısında yerleştirilmesi,

$$R \cdot T \cdot \frac{W_2''}{M_2} = y \cdot P_2^\circ \cdot \frac{M_1 \cdot W_2'}{M_2} \quad (4-15)$$

sonucunu verir. Bu bağıntı da (4-8) bağıntısına yerleştirilirse

$$K = \frac{R \cdot T}{y \cdot M_1 \cdot P_2^\circ} \quad (4-16)$$

bağıntısı elde edilir.

4.3. Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği

Polimer çözeltilerin termodinamiği ile gaz kromatografisinden elde edilen parametreler birleştirilirse, stasyonere fazın (genellikle polimer) standart solventle etkileşimleri incelenebilir.

"Sabit sıcaklık ve basınçta bir solvent ile polimer çözelti şeklinde karıştığı zaman Gibbs serbest enerji fonksiyonu

$$\Delta G_M = G_{\text{çöz}} - G_1^\circ - G_2^\circ \quad (4-17)$$

şeklinde dir." (Orwoll, 1977)

Burada $G_{\text{çöz}}$, çözeltilinin, G_1° , solventin ve G_2° polimerin serbest enerjileridir.

Çözeltinin ve çözücünün saf likit haldeki Gibbs serbest enerji değerlerinin çözücünün mol sayısına göre türevi alınıp birbirlerinden çıkarılırsa, sonuç çözücünün çözeltideki kimyasal potansiyeli ile saf likit halindeki kimyasal potansiyel arasındaki farkı verir, yani;

$$\left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1}\right)_{n_2, T, P} = \left(\frac{\partial G_{\text{çöz}}}{\partial n_1}\right)_{n_2, T, P} - \left(\frac{\partial G_1^\circ}{\partial n_1}\right)_{n_2, T, P} = \mu_1 - \mu_1^\circ \quad (4-18)$$

(4-18) bağıntısında μ_1 ve μ_1° arasındaki fark koligatif özelliklerinden belirlenebilir. Çözeltiyi oluşturan her iki komponent düşük molekül ağırlıklı olduğu zaman, ideal çözelti genellikle referans sistem olarak kullanılabilir, örneğin ideal çözeltilerdeki karışma entropisi

$$\Delta S_M^{(\text{ideal})} = -R \cdot (n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2) \quad (4-19)$$

şeklinindedir.

Bazı konsantrasyon aralıklarında ideal çözeltilerin karışma entropisi değişimi ($\Delta S_M^{(\text{ideal})}$) gerçek çözeltilinkinden çıkarılır ve aradaki fark, entropi aşırısı olarak bilinir.

$$S^E = \Delta S_M - \Delta S_M^{(\text{ideal})} = \Delta S_M + R \cdot (n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2) \quad (4-20)$$

"çözeltilinin bir komponenti yüksek molekül ağırlıklı bir polimer iken çözelti ideallikten büyük sapma gösterir ve ideal çözelti artık yararlı bir referans olamaz" (Orwoll, 1977)

Polimer çözeltiler için ideal çözelti uygun bir referans olmadığı için burada Flory-Huggins tarafından verilmiş sistem, referans olarak kullanılır. Bu referansta "karışma ısısı sıfırdır". Bu sistemde entropideki değişime katımsal entropi (combinatorial entropy), $\Delta S_M^{(\text{comb})}$ denir ve şu şekilde ifade edilir;

$$\Delta S_M^{(\text{comb})} = -R \cdot (n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2) \quad (4-21)$$

Burada v_1 ve v_2 iki komponentin kendi molar hacimleri, $(\bar{V}_1^c$ ve $\bar{V}_2^c)$ çözeltideki hacim fraksiyonlarıdır.

$$v_2 = 1 - v_1 = \frac{n \cdot \bar{V}_2^c}{n_1 \cdot \bar{V}_1^c + n_2 \cdot \bar{V}_2^c} \quad (4-22)$$

burada polimer çözeltisinin karışma entropisi ve $\Delta S_M^{(comb)}$ arasındaki fark artık entropi olarak bilinir ve S^R ile gösterilir:

$$S^R = \Delta S_M - \Delta S_M^{(comb)} = \Delta S_M + R \cdot (n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2) \quad (4-23)$$

Burada "polimer çözeltisinin karışma entropisi ve $\Delta S_M^{(comb)}$ arasındaki fark artık entropi olarak bilinir ve S^R ile gösterilir" (Orwoll, 1977)

$$S^R = \Delta S_M - \Delta S_M^{(comb)} = \Delta S_M + R \cdot (n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2) \quad (4-24)$$

Aynı şekilde artık serbest enerjiyi de aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.

$$G^R = \Delta G_M - (-T \cdot \Delta S_M^{(comb)}) = \Delta G_M - R \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2) \quad (4-25)$$

Referans çözeltinin karışma ısısı sıfır olarak tanımlandığından G^R 'nin n_1 'e göre türevi çözücünün artık kimyasal potansiyeli, $(\mu_1 - \mu_1^c)^R$, gösterir.

$$(\mu_1 - \mu_1^c)^R = \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} = (\mu_1 - \mu_1^c) - R \cdot T \cdot \left[\ln(1 - v_2) + v_2 \cdot \left(1 - \frac{\bar{V}_1^c}{\bar{V}_2^c} \right) \right] \quad (4-26)$$

Eşitliğin her iki tarafını v_2^2 ve RT 'ye bölmek suretiyle (4-23) bağıntısı

$$\frac{(\mu_1 - \mu_1^c)^R}{R \cdot T \cdot v_2^2} = \frac{(\mu_1 - \mu_1^c)}{R \cdot T \cdot v_2^2} - \left[\ln(1 - v_2) + v_2 \cdot \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right] / v_2^2 \quad (4-27)$$

haline gelir.

Burada χ :

$$\chi = \frac{\bar{v}_2^c}{\bar{v}_1^c} = \frac{M_2}{\rho_2^c \cdot \bar{v}_1^c} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \cdot \left(\frac{\rho_1^c}{\rho_2^c} \right) \quad (4-28)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Bu bağıntıdaki ρ_1^c ve ρ_2^c , komponentlerin yoğunluklarıdır. (4-24) bağıntısının sağ tarafındaki nitelik "polimer-solvent karşılıklı etkileşim parametresi, χ , olarak tanımlanır" yani χ ;

$$\chi = \frac{(\mu_1 - \mu_1^c)}{R \cdot T \cdot v_2^2} - \left[\ln(1 - v_2) + v_2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\chi} \right) \right] / v_2^2 \quad (4-29)$$

şeklinde tanımlanır.

(4-26) bağıntısından da görüldüğü gibi χ bağımsız bir değişkendir. χ genellikle sıcaklık ve sistemin durumuna bağlıdır. " χ bir polimer-solvent sisteminde solventin yöndeş iletkenliğinin (goodness) bir ölçüsü olarak kullanılabilir" (Orwoll, 1977)

Söylenildiği gibi IGC yönteminde "çözücü, polimer tarafından absorbe edilmeye eğilim gösterir. Bu eğilim χ 'in bir fonksiyonudur ve alıkonma hacmi terimiyle ölçülür. $v_2 \rightarrow 1$ yaklaştığında χ ve v_g^c arasındaki ilişki

$$\chi_{12}^c = \ln \left(\frac{R \cdot T \cdot v_2^c}{P_1^c \cdot \bar{V}_1^c \cdot v_g^c} \right) - \left(1 - \frac{1}{\chi} \right) - \frac{P_1^c \cdot (B_{11} - \bar{V}_1^c)}{R \cdot T} \quad (4-30)$$

şeklindedir. "

Burada B_{11} gaz haldeki çözücü için ikinci virial katsayıdır. Polimer-solvent etkileşimi açıklayan bir başka teori "serbest hacim teorisi" dir. Bu teori likit moleküllerin sahip oldukları serbest hacimlerinin, polimer zincirinin sahip olduğu serbest hacimden çok daha büyük olduğunu varsayar. Bu varsayımına göre likit veya amorf polimer sadece indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan indirgenmiş haller eşitliğine uyar. Bu indirgenmiş parametreler

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (4-31)$$

şeklinde tanımlanır. Burada P^* , V^* , ve T^* karakteristik, \tilde{P} , \tilde{V} ve \tilde{T} ise indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklığı gösterir.

Bu teoride polimer-solvent etkileşim parametresi χ_{12}^* ile gösterilir ve aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$\chi_{12}^* = \ln \left[\frac{273,2 \cdot R \cdot V_2^*}{V_g^* \cdot V_1^* \cdot P_1^*} \right] - \left[1 - \frac{V_1^*}{M_2 \cdot V_2^*} \right] - \frac{P_1^*}{R \cdot T} \cdot (B_{11} - \bar{V}_1^*) \quad (4-32)$$

Serbest hacim teorisinin Flory formülasyonunda χ_{12}^* kromatografi şartlarında aşağıdaki gaz eşitlikle verilir;

$$R \cdot T \cdot \chi_{12}^* = P_1^* \cdot V_1^* \left[\left(3\bar{T}_1 \cdot \ln \frac{\tilde{V}^{1/3} - 1}{\tilde{V}_2^{1/3} - 1} + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}_2^{-1} \right) + \tilde{V}_2^{-1} \cdot (\bar{x}_{12} / P_1^*) \right] \quad (4-33)$$

Bu bağıntıdaki \bar{x}_{12} , temas enerjisi parametresi olarak tanımlanır. Yukarıda gösterilen indirgenmiş parametreler aşağıdaki bağıntılarla bulunur.

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1) = (\alpha T / 3) / (1 + \alpha T) \quad (4-34)$$

$$\bar{T} = (\tilde{V}^{1/3} - 1) / (\tilde{V}^{4/3}) \quad (4-35)$$

$$P^* = \gamma \cdot T \cdot \tilde{V}^2 \quad (4-36)$$

α , termal genleşme katsayısıdır ve

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P=0} = \frac{\partial v}{v} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_{P=0} = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{P=0} \quad (4-37)$$

bağıntıları ile ifade edilir.

$$\gamma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\beta} \quad (4-38)$$

β ise izotermal sıkıştırılabilirlik katsayısıdır ve

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln v}{\partial P} \right)_T \quad (4-39)$$

bağıntısıyla ifade edilir.

Polimer-çözücü etkileşimleri inceleyebilmek için bir başka parametre Patterson ve arkadaşları tarafından verilmiştir. Bu parametre sonsuz seyreltikteki ağırlık fonksiyonu aktivite katsayısı (Ω_1^*)'dir. Patterson ve arkadaşları

aktivitenin, polimerin mol sayısını içermeyen çözücünün ağırlık fraksiyonu kullanılarak Ω_1^∞ parametresini

$$\ln(\Omega_1^\infty) = \ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^\infty = \ln\left(\frac{273.2 \cdot R}{V_g^\circ \cdot M_1 \cdot P_1^\circ}\right) - (B_{11} - V_1) \cdot \frac{P_1^\circ}{R \cdot T} \quad (4-40)$$

şeklinde tanımladılar. M_1 çözücünün molekül ağırlığıdır.

Spesifik alıkonma hacmin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistem dengeye ulaşmış düşünülebilir. Bu yüzden bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin çözünme ısıları hesaplanabilir.

$$\Delta\bar{H}_s = -R \cdot \frac{\partial(\ln V_g^\circ)}{\partial(1/T)} \quad (4-41)$$

Ayrıca çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) da çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık fraksiyonu aktivite katsayılarının logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden de aynı şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \cdot \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (4-42)$$

bağıntısıyla bulunabilir.

Çözücülerin buharlaşma entalpileri ($\Delta\bar{H}_v$) bu sıcaklık aralığında

$$\Delta\bar{H}_v = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_s \quad (4-43)$$

bağıntısıyla bulunabilir.

V. DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada çözücü olarak metil, etil, izo propil, n-butil, izo butil, t-butil, izo amil asetat ve sikloheksan kullanıldı. Teknik izo butil asetat kullanıldığı için bu çözücü fraksiyonlu destilasyon ile saflaştırıldı. Diğer çözücüler ise analitik saflıkta Merck malı idi ve saflaştırmadan kullanıldı.

Destek katısı olarak Merck malı 80/100 mesh 'lik AW-DMCS ChromosorbW, kullanıldı.

Petkim firmasının malı olan amorf yapılı bir polistiren kullanıldı. Molekül ağırlığı, viskozite yöntemiyle $[\eta] = k \cdot M_w^\alpha$ eşitliğinden, 100000 g/mol olarak bulundu (T.A. Orofino at al, 1963).

5.2. Cihaz ve Yöntem

Bu çalışmada Hewlett Packard marka 5890 model ısı iletkenlik dedektörlü bir gaz kromatografi cihazı kullanıldı. Gaz kromatografi cihazına YEW marka 3021 model bir yazıcı bağlandı. Çözücülerin buharlarını kolondan geçirmek amacıyla taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanıldı.

Bu çalışmada 1/8" dış çapı olan paslanmaz çelik bir kolon kullanıldı. Kolonun içindeki dolgu maddesi %10 PS içerecek şekilde iki ayrı zamanda hazırlanmıştır. 150-200°C kolon sıcaklıklarındaki deneyler ikinci kez hazırlanan kolonda tekrar edilmiştir. Bu amaçla önce belli miktardaki polistiren benzende çözüldü, daha sonra bu çözeltiye belli miktardaki ChromosorbW, ilave edildi. Çözücüyü uçurmak için çözeltiyi içeren beher su banyosuna kondu ve çözücünün tamamı buharlaşana kadar karışım sürekli karıştırıldı. Bundan sonra PS-Chromosorb W karışımı vakumlu etüve kondu ve 24 saat bekletildi. Hazırlanmış olan bu kolon dolgu maddesi, kolonun içine dolduruldu. Boş ve dolu kolon arasındaki ağırlık farkından, dolgunun ağırlığı bulundu. Polistirenin ChromosorbW üzerindeki miktarı %10 olacak şekilde tartımlar alındığı halde, gerçek oranı farklı olabilir. Polimerin kütlesi alıkonma hacimlerinin hesaplamalarında önem taşıdığından, hazırlanmış olan kolon dolgu maddesindeki polistiren yakılarak gravimetrik metodla, polimerin gerçek kütlesi W bulundu.

0.1 µl duyarlıklılı, 1 mikrolitrelik Hamilton şırınga yardımıyla 0.1 µl çözücü çekildi. Daha sonra bu çözücü havaya boşaltıldı. Şırıngaya tekrar hava çekilerek gaz kromatografi cihazına enjekte edildi. Böylece kromatografi cihazına eser miktarda çözücü ve aynı zamanda hava verilmiş oldu. Elde edilen kromatogramlardaki piklerin maksimumlarından havanın ve enjekte edilen çözücünün alıkonma zamanları bulundu. Enjeksiyon bölümünün sıcaklığı deney süresince 280°C 'de sabit tutuldu. Ancak bazı deneylerde hava piki rahat okunmadığından sadece hava içeren 10 mikrolitrelik şırınga ile sadece hava sevk edilerek hava piki daha iyi bir şekilde tesbit edildi.

Cihazda bulunan manometre yardımıyla taşıyıcı gazın kolon girişindeki basıncı psi cinsinden okundu. Akış hızı kolonun çıkışına takılan bir bürete konan sabun köpüğünün hareketiyle ölçüldü. Atmosferin basıncı barometre ve oda sıcaklığı ise, termometre yardımıyla okundu.



VI. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bölüm V 'te anlatıldığı şekilde iki ayrı kolon hazırlanmıştır. Bu kolonların destek katısı üzerindeki oranı aynıdır. İlk hazırlanan I no'lu kolondan elde edilen sonuçların tekrar edilebilirliğini test etmek için II no'lu kolon hazırlanmış ve 150-200°C sıcaklık bölgesindeki deneyler tekrarlanmıştır. Deney sonuçları Tablo 6.1-6.8 'de toplanmış ve I no'lu kolondan elde edilen sonuçlar a, II no'lu kolondan elde edilenler b olarak verilmiştir. Bu tablolarda P_0 günlük atmosfer basıncı, $(P_i - P_0)$ kolon girişinde oluşan basınç farkı, bu verilerden (3-36) eşitliğine göre hesaplanan j basınç düzeltme faktörü, t_{oda} günlük oda sıcaklığı, \dot{V} taşıyıcı gaz akış hızı ve deney sonucu elde edilen kromotogramlardan okunan t_A havanın ve t_R çözücülerin alıkonma zamanları topluca verilmiştir. Ayrıca (3-45) eşitliğine göre hesaplanan V_g° spesifik alıkonma hacimleri de bu tablolarda verilmiştir.

Spesifik hacimlerin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi Şekil 6.1 'de grafik olarak gösterilmiştir. Bu grafiklerden sikloheksan, t-butil, izo butil, izo propil asetat 'ın klasik Z tipi alıkonma diyagramları sergilediği metil, etil, n-butil, izo amil asetat 'ın ise T_g bölgesinden sonra alıkonma hacminin artmadığı, tersine sürekli azaldığı görülmektedir. Bu alıkonma diyagramlarından PS 'in T_g 'sinin 110°C olduğu görülmektedir.

Daha sonra, alıkonmanın dengeye ulaştığı bölgede (150-210°C) polimerin çözücülerle termodinamik etkileşimi incelendi. Bu amaçla önce (4-29) eşitliğine göre χ_{12}^∞ , Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametreleri hesaplandı ve Tablo 6-9 'da iki ayrı kolon için a ve b olarak verildi. Esterlerin ve sikloheksanın χ_{12}^∞ etkileşim parametrelerinin 200 ve 210 °C hariç tutulursa, sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Homolog sırada ise izo propil asetat hariç tutulursa, esterlerin alkil grubu büyüdükçe azaldığı görülmektedir. Ancak tert-butil asetatda en düşük değerler elde edilmiştir. Tert-butil asetatda, çözücünün kendi moleküllerinin anosrasyon yapması güçleşmekte ve karbonil oksijeni daha elektronegatif bir yapıya sahip olmaktadır. İzo propil asetatın durumu da ilginçtir. Bu esterin ΔS_v buharlaşma molar entropisine bakıldığında diğerlerine göre çok küçük olduğu görülmektedir. Bu, çözücünün buhar fazında da önemli ölçüde anosrasyona uğradığını gösterir. Moleküllerin kendi anosrasyonu sonucu polimerle etkileşimler azalmakta ve dolayısıyla χ_{12}^∞ değerleri en yüksek olmaktadır.

Bu çalışmanın başlangıcında, LCST davranışı gösteren çözücülerde, sıcaklıkla çözünürlük azalacağından, χ_{12}^∞ değerlerinin sıcaklıkla artması

bekleniyordu. Ancak deneylerin sonucunda metil asetat hariç bu durum gözlenemedi. Etil asetat ve n-butil asetatda 200 ve 210°C 'lerde χ_{12}^{∞} değerlerinde bir artış görülmesine rağmen, daha önceki sıcaklıklarda görülen azalmayı açıklamak mümkün değildir. Bu durumda Flory-Huggins teoreminin LCST davranışı gösteren polimer çözücü sistemlerinin χ_{12}^{∞} parametrelerinin bulunmasında kullanılıp kullanılmayacağı tartışılmalıdır.

Öte yandan, θ_L değerleri, Tablo 1.1 'de verilmiş olan çözücülerin χ_{12}^{∞} değerleri karşılaştırıldığında, beklendiği gibi, herhangi bir sabit sıcaklık için en yüksek χ_{12}^{∞} değerlerinin θ_L 'i en düşük olan izo propil asetata ait olduğu, θ_L değerleri çok yükseldikçe, χ_{12}^{∞} değerlerinin düştüğü görülmektedir. Çünkü θ_L noktası, polimerle çözücünün karışabilmesine imkan veren spesifik etkileşimlerin kaybolduğu sıcaklığı gösterir. O halde belli bir sıcaklıkta θ_L noktası ne kadar düşükse, χ_{12}^{∞} değeri o kadar yüksek olmalıdır veya tersine, θ_L noktası ne kadar yüksekse χ_{12}^{∞} parametresi o kadar düşük olmalıdır. Bu durum, bu çalışmada elde edilen χ_{12}^{∞} değerlerinin büyüklükleri ile uyum gösterir.

Daha sonra (4-32) eşitliğinden polimer ve çözücünün, care-volume değerleri kullanılarak, χ_{12}^* etkileşim parametreleri bulunarak sırasıyla Tablo 6-10 ve 6-11 de iki ayrı kolon için a ve b olarak verildi. Bu hesaplamalarda kullanılan hal denklemi parametreleri Tablo 6-13 'de verilmiştir.

\tilde{V} ve V^* , (4-35) ve (4-31) eşitliklerinden, P^* , (4-37) eşitliğinden, \tilde{T} , (4-36) ve (4-31) eşitliklerinden hesaplanmıştır.

Tablo 5-12 'deki \bar{x}_{12} 'lerin sıcaklıkla değişimine ait eğrilerinin, $\bar{x}_{12} = x_{12} - \tilde{V}_2 T Q_{12}$ eşitliği uyarınca Q_{12} 'i yansıtacağı düşüncesiyle \bar{x}_{12} , $\tilde{V}_2 T$ 'ye karşı çizilmiştir (Şekil 6.2). Bu doğruların eğimleri incelenirse metil asetatın, n-butil asetata gidildiğinde eğimin pozitiften negatife değiştiği ve giderek arttığı görülmektedir. Teori x_{12} ve Q_{12} 'nin sıcaklıktan ve bileşimden bağımsız, termodinamik büyüklükler olduğunu öngörmektedir. Özellikle Q_{12} 'nin spesifik etkileşimleri yansıtabileceği ileri sürülmüştür. x_{12} 'nin negatif, Q_{12} 'nin pozitif değerleri çözücünün polimer için iyi çözücü olduğunu gösterir. Bu çalışmada kullanılan çözücülerin tert-butil asetat haricinde zayıf çözücü olduğu görülmektedir. Şekil 6.2 'den metil asetat için Q_{12} 'nin negatif, etil asetat için hemen hemen sıfır, diğerleri için ise pozitif olduğu görülmektedir. \bar{x}_{12} değerlerine bakılırsa, yüksek sıcaklıklarda tert-butil asetatın en iyi çözücü olduğu görülmektedir. Bunun nedeni,

karbonil oksijeninin daha elektronegatif olması ve α -hidrojeninin bulunmaması nedeniyle kendi molekülleri arasındaki çekimin çok azalması, dolayısıyla polimer molekülleri ile etkileşimin artması olabilir. Tert-butil asetatta ve izo propil asetattaki büyük pozitif Q_{12} değerlerinden Q_{12} 'nin fiziksel bir anlamının olduğu, spesifik etkileşimleri yansıttığı ve polimer-çözücü etkileşmelerine ait entropi değişikliğini yansıttığı söylenebilir.

Daha sonra (4-40) eşitliğinden Ω_1^∞ değerleri hesaplandı ve Tablo 6.12 'de verildi. Ω_1^∞ 'un 5 den küçük değerleri çözücünün iyi olduğunu, 10 dan büyük değerleri ise çözücünün kötü olduğunu gösterir. Tablodaki değerlerden bu sıcaklıklarda çözücülerin genel olarak kötü çözücü olduğu görülmektedir. En yüksek Ω_1^∞ değerleri izo propil asetata, en düşükler ise tert-butil asetata aittir.

(4.41) eşitliğinden $\Delta\bar{H}_s$ ve (4.42) eşitliğinden $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerleri hesaplandı ve Tablo 6.13 - 6.14 'de verildi. $\Delta\bar{H}_s$ çözünme ısılarının etil asetat ve izo propilasetat hariç yaklaşık -30 kJ/mol olduğu görülmektedir. $\Delta\bar{H}_1^\infty$ sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları n-alkil grubuna sahip asetatlarda homolog sırada alkil grubu büyüdükçe artmakta ve daha az negatif olmaktadır. izo alkil grubu içerenlerde ise pozitif olan değerler giderek düşmektedir.

Tablo 6.13 - 6.14 'de (4-43) eşitliğinden bulunan $\Delta\bar{H}_v$ değerleri de karşılaştırıldı. Etil asetatın ve izo propil asetatın hariç tutulursa $\Delta\bar{H}_v$ değerlerinin literatür değerlerinden yaklaşık %10 saptığı görülmektedir.

Bundan sonraki aşamada x_{12} ve Q_{12} değerlerinin tahim edilip, herbir çözücü için faz diagramlarının simülasyonu ve deneysel faz diagramları ile karşılaştırılması ilginç olacaktır. Ayrıca diğer esterlerin de deneysel olarak faz diagramlarının çizilmesi veya θ_L noktalarının tespiti, bu konudaki teorilerin yeterli olup olmadığının ortaya çıkarılması açısından iyi olurdu. Bu tip bir çalışmanın polistiren- metil ketonlar ve polistiren-metil esterlerle yapılması, etkileşen grupların belirlenmesi açısından ilginç olmalıdır.

Tablo 6.1.a. I no'lu kolondan metil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm^3/dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm^3/g polimer)
30	76.8	5	3.02	0.847	1.21	-	21	-
50	76.7	5.1	3.04	0.822	1.19	-	21	-
70	76.7	5.6	3.00	0.821	1.10	-	21	-
90	76.7	7	3.08	0.809	1.09	1.85	21	-
110	76.7	6.5	3.06	0.794	1.08	1.61	23	9.40
130	76.7	7	3.08	0.782	1.04	1.38	23	6.01
150	76.6	7.5	3.11	0.764	1.02	1.26	23	4.22
170	76.65	9.1	3.08	0.752	0.98	1.17	23	3.15
190	76.5	9.3	3.19	0.712	0.95	1.08	23	2.16
210	76.45	9.6	3.17	0.694	0.93	1.03	23	1.68

Tablo 6.1.b. II no'lu kolondan metil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm^3/dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm^3/g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	1.31	21.5	4.75
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.24	21.5	3.87
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.20	21.5	3.33
180	76.4	5.1	3.23	0.815	1.04	1.14	21	2.59
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.12	20.5	2.04
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.07	20.5	1.53

Tablo 6.2.a. I no'lu kolondan etil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g polimer)
30	76.5	5	3.27	0.871	1.18	-	21	-
50	76.4	5.3	3.28	0.842	1.15	-	19.5	-
70	76.5	6	3.09	0.824	1.09	2.14	18.5	19.51
90	76.6	6.6	3.19	0.809	1.03	1.83	17	15.13
110	77.1	6.9	3.14	0.803	1.02	1.72	18	12.71
130	77.1	7.4	3.17	0.791	0.96	1.43	17	8.65
150	77.1	7.9	3.16	0.779	0.95	1.27	16.5	5.79
170	77	8.4	3.14	0.768	0.92	1.18	16	4.61
190	76.2	9.1	3.40	0.750	0.89	1.08	17.5	3.33
210	76	9.95	3.19	0.732	0.86	0.99	16	2.23

Tablo 6.2.b. II no'lu kolondan etil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	1.36	21.5	6.01
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.28	21.5	4.90
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.25	21.5	4.37
180	76.4	5.1	3.23	0.845	1.04	1.19	21	3.90
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.15	20.5	3.31
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.11	20.5	2.30

Tablo 6.3.a. I no'lu kolondan izo propil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm/Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm^3/dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^c (cm^3/g polimer)
30	76.5	5	3.27	0.871	1.18	2.01	21	6.32
50	76.4	5.3	3.28	0.842	1.15	1.42	19.5	5.42
70	76.5	6	3.09	0.824	1.09	1.31	18.5	4.09
90	76.6	6.6	3.19	0.809	1.03	1.34	17	5.87
110	77.1	6.9	3.14	0.803	1.02	1.62	18	10.69
130	77.1	7.4	3.17	0.791	0.96	1.46	17	9.19
150	77.1	7.9	3.16	0.779	0.95	1.31	16.5	6.51
170	77	8.4	3.14	0.768	0.92	1.20	16	4.97
190	76.2	9.1	3.40	0.750	0.89	1.09	17.5	3.73
210	76	9.95	3.19	0.732	0.86	1.01	16	2.57

Tablo 6.3.b. II no'lu kolondan izo propil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm/Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm^3/dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^c (cm^3/g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	1.39	21.5	6.76
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.30	21.5	5.51
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.26	21.5	4.62
180	76.4	5.1	3.23	0.845	1.04	1.19	21	3.64
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.15	20.5	3.31
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.12	20.5	2.81

Tablo 6.4.a. I no'lu kolondan n-butil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g polimer)
30	76.5	5	3.27	0.871	1.18	-	21	-
50	76.4	5.3	3.28	0.842	1.15	-	19.5	-
70	76.5	6	3.09	0.824	1.09	-	18.5	-
90	76.6	6.6	3.19	0.809	1.03	-	17	-
110	77.1	6.9	3.14	0.803	1.02	3.08	18	37.79
130	77.1	7.4	3.17	0.791	0.96	2.45	17	27.41
150	77.1	7.9	3.16	0.779	0.95	1.88	16.5	16.83
170	77	8.4	3.14	0.768	0.92	1.53	16	10.83
190	76.2	9.1	3.40	0.750	0.89	1.32	17.5	8.03
210	76	9.95	3.19	0.732	0.86	1.17	16	5.33

Tablo 6.4.b. II no'lu kolondan n-butil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	1.80	21.5	17.02
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.62	21.5	13.66
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.52	21.5	11.30
180	76.4	5.1	3.23	0.845	1.04	1.40	21	9.35
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.30	20.5	7.13
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.23	20.5	5.62

Tablo 6.5.a. I no'lu kolondan izo butil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
30	76.5	5	3.27	0.871	1.18	2.66	21	29.77
50	76.4	5.3	3.28	0.842	1.15	1.79	19.5	12.86
70	76.5	6	3.09	0.824	1.09	1.44	18.5	6.50
90	76.6	6.6	3.19	0.809	1.03	1.68	17	12.31
110	77.1	6.9	3.14	0.803	1.02	2.32	18	23.78
130	77.1	7.4	3.17	0.791	0.96	1.98	17	18.76
150	77.1	7.9	3.16	0.779	0.95	1.62	16.5	12.12
170	77	8.4	3.14	0.768	0.92	1.41	16	8.69
190	76.2	9.1	3.40	0.750	0.89	1.22	17.5	6.16
210	76	9.95	3.19	0.732	0.86	1.11	16	4.29

Tablo 6.5.b. II no'lu kolondan izo butil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	1.62	21.5	12.5
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.48	21.5	10.05
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.41	21.5	8.48
180	76.4	5.1	3.23	0.845	1.04	1.31	21	7.02
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.24	20.5	6.11
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.20	20.5	4.86

Tablo 6.6.a. I no'lu kolondan t-butil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
30	76.5	5	3.27	0.871	1.18	1.74	21	11.27
50	76.4	5.3	3.28	0.842	1.15	1.36	19.5	4.22
70	76.5	6	3.09	0.824	1.09	1.20	18.5	2.04
90	76.6	6.6	3.19	0.809	1.03	1.13	17	1.90
110	77.1	6.9	3.14	0.803	1.02	1.35	18	5.89
130	77.1	7.4	3.17	0.791	0.96	1.45	17	9.01
150	77.1	7.9	3.16	0.779	0.95	1.36	16.5	7.41
170	77	8.4	3.14	0.768	0.92	1.21	16	5.15
190	76.2	9.1	3.40	0.750	0.89	1.11	17.5	4.10
210	76	9.95	3.19	0.732	0.86	1.04	16	3.10

Tablo 6.6.b. II no'lu kolondan t-butil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	1.40	21.5	7.01
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.33	21.5	6.18
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.28	21.5	5.14
180	76.4	5.1	3.23	0.845	1.04	1.20	21	3.90
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.17	20.5	3.56
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.12	20.5	2.81

Tablo 6.7.a. I no'lu kolondan izo amil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
30	76.5	5	3.27	0.871	1.18	-	21	-
50	76.4	5.3	3.28	0.842	1.15	-	19.5	-
70	76.5	6	3.09	0.824	1.09	-	18.5	-
90	76.6	6.6	3.19	0.809	1.03	-	17	-
110	77.1	6.9	3.14	0.803	1.02	-	18	-
130	77.1	7.4	3.17	0.791	0.96	2.94	17	36.42
150	77.1	7.9	3.16	0.779	0.95	2.18	16.5	22.07
170	77	8.4	3.14	0.768	0.92	1.72	16	14.11
190	76.2	9.1	3.40	0.750	0.89	1.42	17.5	9.89
210	76	9.95	3.19	0.732	0.86	1.24	16	6.53

Tablo 6.7.b. II no'lu kolondan izo amil asetat için elde edilen alıkonma verileri.

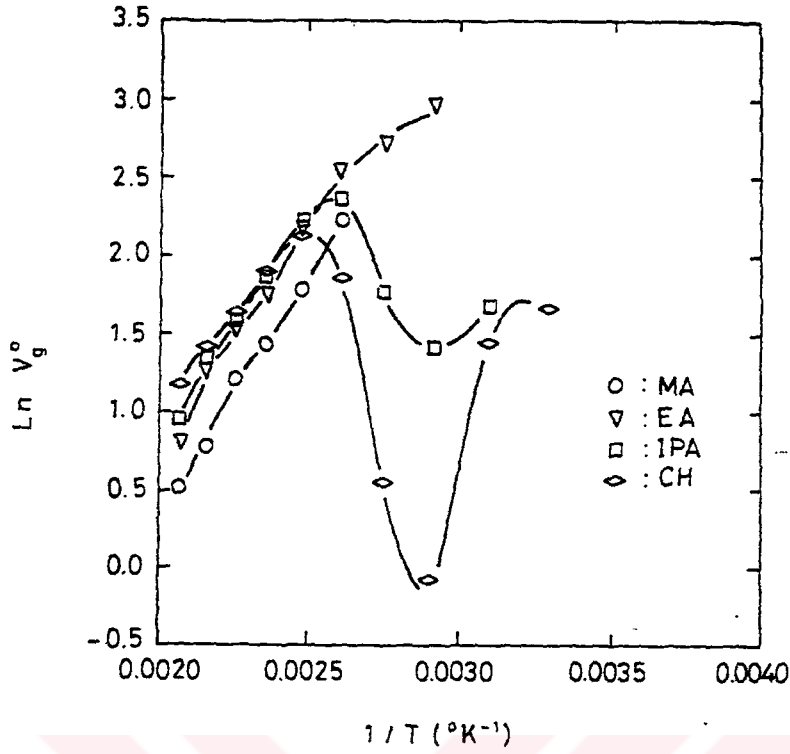
t_{kolon} (°C)	P_0 (cm.Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	2.01	21.5	22.27
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.78	21.5	17.78
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.63	21.5	14.13
180	76.4	5.1	3.23	0.845	1.04	1.49	21	11.43
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.39	20.5	9.16
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.31	20.5	7.67

Tablo 6.8.a. I no'lu kolondan sikloheksan için elde edilen alıkonma verileri.

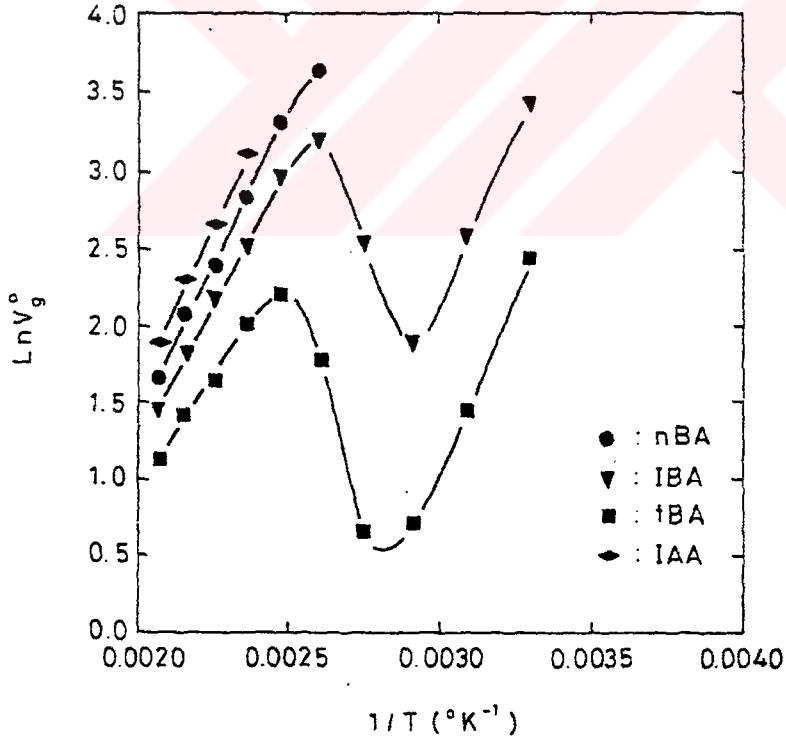
t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
30	76.5	5	3.27	0.871	1.18	1.44	21	5.23
50	76.4	5.3	3.28	0.842	1.15	1.25	19.5	4.22
70	76.5	6	3.09	0.824	1.09	1.15	18.5	0.93
90	76.6	6.6	3.19	0.809	1.03	1.12	17	1.71
110	77.1	6.9	3.14	0.803	1.02	1.37	18	6.26
130	77.1	7.4	3.17	0.791	0.96	1.42	17	8.46
150	77.1	7.9	3.16	0.779	0.95	1.32	16.5	6.69
170	77	8.4	3.14	0.768	0.92	1.21	16	5.15
190	76.2	9.1	3.40	0.750	0.89	1.11	17.5	4.10
210	76	9.95	3.19	0.732	0.86	1.05	16	3.26

Tablo 6.8.b. II no'lu kolondan sikloheksan için elde edilen alıkonma verileri.

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	$P_i - P_0$ (PSI)	\dot{V} (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g polimer)
150	76.5	4.7	3.31	0.858	1.12	1.39	21.5	6.76
160	76.5	4.9	3.43	0.852	1.09	1.31	21.5	5.95
170	76	5	3.35	0.849	1.08	1.28	21.5	5.14
180	76.4	5.1	3.23	0.845	1.04	1.21	21	4.42
190	76.4	5.5	3.49	0.841	1.03	1.18	20.5	3.87
200	76.4	5.8	3.49	0.833	1.00	1.14	20.5	3.32



Şekil 6.1.a. Metil asetat (MA), etil asetat (EA), izo propil asetat (IPA) ve sikloheksan (CH) 'ın spesifik alıkonna hacimlerin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimini



Şekil 6.1.b. n - butil asetat (nBA), izo butil asetat (IBA), t - butil asetat (tBA) ve izo amil asetat (IAA) 'ın spesifik alıkonna hacimlerin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimini

Tablo 6.9.a. I no'lu kolondan çözücüler için elde edilen Flory-Huggins etkileşim parametreleri (χ_{12}^{∞}).

ÇÖZÜCÜLER	Kolon sıcaklığı (°C)			
	150	170	190	210
Metil asetat	0.745	0.659	0.483	0.591
Etil asetat	0.722	0.546	0.438	0.557
İzo propil asetat	1.415	1.059	0.771	0.621
n-butil asetat	0.558	0.516	0.389	0.403
İzo butil asetat	0.587	0.453	0.379	0.362
T-butil asetat	0.488	0.299	0.055	-0.054
İzo amil asetat	0.527	0.489	0.406	0.422
Sikloheksan	0.634	0.510	0.407	0.315

Tablo 6.9.b. II no'lu kolondan çözücüler için elde edilen Flory-Huggins etkileşim parametreleri (χ_{12}^{∞}).

ÇÖZÜCÜLER	Kolon sıcaklığı (°C)					
	150	160	170	180	190	200
Metil asetat	0.625	0.639	0.602	0.678	0.741	0.858
Etil asetat	0.683	0.681	0.598	0.526	0.509	0.698
İzo propil asetat	1.378	1.279	1.132	1.079	0.894	0.780
n-butil asetat	0.545	0.519	0.473	0.442	0.503	0.541
İzo butil asetat	0.554	0.535	0.476	0.452	0.388	0.422
T-butil asetat	0.442	0.384	0.300	0.247	0.197	0.168
İzo amil asetat	0.518	0.495	0.488	0.475	0.483	0.453
Sikloheksan	0.643	0.572	0.530	0.504	0.464	0.371

Tablo 6.10.a. I no'lu kolondan çözücüler için elde edilen etkileşim parametreleri (χ_{12}^*).

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)			
	150	170	190	210
Metil asetat	1.062	1.019	0.982	1.069
Etil asetat	0.968	0.872	0.808	0.979
İzo propil asetat	1.686	1.364	1.116	1.014
n-butil asetat	0.767	0.792	0.647	0.699
İzo butil asetat	0.816	0.707	0.667	0.689
T-butil asetat	0.777	0.601	0.384	0.285
İzo amil asetat	0.701	0.693	0.637	0.679
Sikloheksan	0.892	0.778	0.708	0.634

Tablo 6.10.b. II no'lu kolondan çözücüler için elde edilen etkileşim parametreleri (χ_{12}^*).

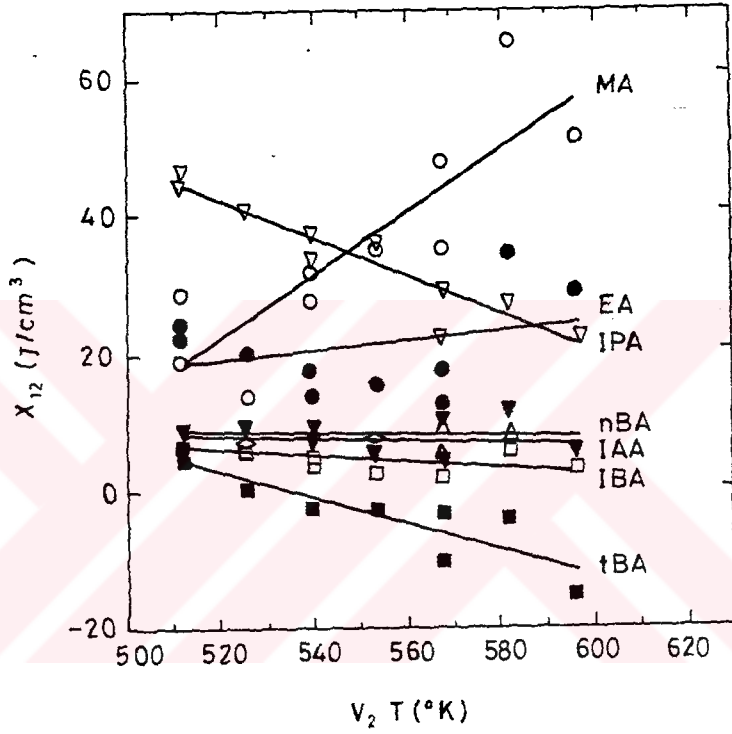
ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)					
	150	160	170	180	190	200
Metil asetat	0.945	0.814	0.965	1.063	1.154	1.304
Etil asetat	0.931	0.989	0.929	0.872	0.898	1.092
İzo propil asetat	1.649	1.567	1.438	1.400	1.239	1.157
n-butil asetat	0.757	0.741	0.710	0.691	0.767	0.820
İzo butil asetat	0.786	0.778	0.732	0.691	0.676	0.728
T-butil asetat	0.733	0.675	0.609	0.593	0.525	0.518
İzo amil asetat	0.710	0.688	0.693	0.693	0.713	0.700
Sikloheksan	0.882	0.822	0.800	0.789	0.767	0.690

Tablo 6.11.a. I no'lu kolondan çözücüler için elde edilen değişim enerjisi parametreleri, \bar{x}_{12} (j/cm³).

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)			
	150	170	190	210
Metil asetat	28.51	31.43	34.55	50.69
Etil asetat	23.77	13.66	12.49	28.55
İzo propil asetat	45.69	33.25	21.65	21.57
n-butil asetat	8.62	7.99	3.86	5.15
İzo butil asetat	7.67	3.45	1.28	2.64
T-butil asetat	5.98	-2.96	-10.87	-15.68
İzo amil asetat	7.79	7.22	4.63	5.95
Sikloheksan	20.83	16.79	14.38	12.5

Tablo 6.11.b. II no'lu kolondan çözücüler için elde edilen değişim enerjisi parametreleri, \bar{x}_{12} (j/cm³).

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)					
	150	160	170	180	190	200
Metil asetat	19.11	13.38	27.43	35.07	47.66	64.65
Etil asetat	21.73	19.99	17.09	15.09	16.84	33.87
İzo propil asetat	43.99	40.59	36.79	35.49	28.50	26.87
n-butil asetat	8.21	8.59	6.17	4.92	9.23	11.24
İzo butil asetat	6.53	5.34	4.45	2.26	1.65	5.29
T-butil asetat	4.36	0.04	-2.83	-3.22	-3.84	-4.56
İzo amil asetat	8.09	6.98	7.15	6.64	7.44	7.18
Sikloheksan	20.33	18.06	17.96	16.74	15.65	13.19



Şekil 6.2. Metil asetat (MA), etil asetat (EA), izo propil asetat (IPA), n - butil asetat (nBA), izo butil asetat (IBA), t - butil asetat (tBA) ve izo amil asetat (IAA)'ın değişim enerjisi parametrelerinin sıcaklıkla değişimine ait eğriler

Tablo 6.12.a. I no'lu kolon için elde edilen sonsuz seyreltikteki ağırlık kesirli aktivite katsayısı (Ω_1^∞) değerleri

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)			
	150	170	190	210
Metil asetat	7.87	7.70	8.56	8.73
Etil asetat	7.78	6.84	6.61	8.11
İzo propil asetat	16.57	12.20	9.71	8.99
n-butil asetat	6.54	6.51	5.94	6.35
İzo butil asetat	7.33	6.69	6.50	6.74
T-butil asetat	6.32	5.49	4.54	4.35
İzo amil asetat	6.68	6.65	6.34	6.69
Sikloheksan	8.22	7.43	7.04	6.80

Tablo 6.12.b. II no'lu kolon için elde edilen sonsuz seyreltikteki ağırlık kesirli aktivite katsayısı (Ω_1^∞) değerleri

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)					
	150	160	170	180	190	200
Metil asetat	6.99	7.29	7.28	9.05	9.06	10.71
Etil asetat	7.49	7.67	7.21	6.96	7.09	8.91
İzo propil asetat	15.96	14.8	13.13	12.79	10.97	10.23
n-butil asetat	6.46	6.4	6.24	6.16	6.69	7.11
İzo butil asetat	7.11	7.09	6.85	6.82	6.55	6.96
T-butil asetat	6.68	5.82	5.50	5.48	5.23	5.11
İzo amil asetat	6.62	6.57	6.64	6.67	6.84	6.79
Sikloheksan	8.14	7.74	7.59	7.55	7.45	7.39

Tablo 6.13. Çözücülerin indirgenmiş ve karakteristik parametreleri

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)	P_1^* (j/cm ³)	\hat{T}_1	V_1^* (cm ³ /mol)	\hat{V}_1
Metil asetat	150	570.41	0.0945	59.74	1.662
	160	547.14	0.0955	60.07	1.704
	170	506.08	0.0970	60.57	1.748
	180	482.73	0.0990	61.19	1.797
	190	427.24	0.100	61.96	1.853
	200	373.24	0.1020	63.03	1.916
	210	307.09	0.1030	64.49	1.992
Etil asetat	150	494.85	0.0880	77.143	1.548
	160	513.01	0.0930	74.316	1.650
	170	487.78	0.0950	74.761	1.688
	180	463.23	0.0965	75.278	1.730
	190	438.53	0.0980	75.975	1.775
	200	399.09	0.0995	76.813	1.826
	210	360.49	0.1010	77.933	1.883
İzo propil asetat	150	473.99	0.0900	92.949	1.586
	160	463.54	0.0920	93.291	1.619
	170	445.06	0.0930	93.790	1.653
	180	425.44	0.0950	94.540	1.687
	190	412.33	0.0971	94.960	1.753
	200	377.96	0.0982	95.819	1.777
	210	340.11	0.1001	96.775	1.829

Tablo 6.13. (Devamı)

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)	P_1^* (j/cm ³)	\bar{T}_1	V_1^* (cm ³ /mol)	\bar{V}_1
n-butil asetat	150	473.33	0.0840	104.466	1.492
	160	460.54	0.0851	104.693	1.516
	170	462.15	0.0872	104.911	1.542
	180	448.93	0.0890	105.273	1.568
	190	436.61	0.0900	105.596	1.597
	200	423.95	0.0920	106.039	1.627
	210	411.93	0.0941	106.502	1.660
İzo butil asetat	150	436.50	0.0860	111.657	1.522
	160	423.78	0.0875	111.986	1.548
	170	421.97	0.0890	112.766	1.570
	180	413.08	0.0910	112.736	1.606
	190	414.77	0.0922	113.284	1.637
	200	379.66	0.0940	113.877	1.671
	210	370.69	0.0961	114.112	1.726
T-butil asetat	150	428.82	0.0891	100.040	1.568
	160	408.71	0.0920	101.731	1.625
	170	405.51	0.0930	102.867	1.647
	180	381.87	0.0941	103.120	1.687
	190	368.27	0.0955	105.068	1.704
	200	343.06	0.0970	108.061	1.762
	210	326.49	0.0994	110.420	1.792

Tablo 6.13. (Devamı)

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)	P_1^* (j/cm ³)	\tilde{T}_1	V_1^* (cm ³ /mol)	\tilde{V}_1
İzo amil asetat	150	410.35	0.08805	126.730	1.453
	160	408.85	0.0822	127.017	1.473
	170	395.79	0.0840	127.167	1.496
	180	395.52	0.0857	127.369	1.520
	190	382.30	0.0874	127.637	1.545
	200	368.47	0.0890	127.991	1.571
	210	307.09	0.0905	128.451	1.598
Sikloheksan	150	429.45	0.0871	83.994	1.535
	160	418.75	0.0880	84.166	1.564
	170	397.72	0.0901	84.476	1.593
	180	394.26	0.0922	84.839	1.624
	190	368.46	0.0930	85.279	1.657
	200	356.65	0.0951	85.782	1.693
	210	323.64	0.0970	86.343	1.733

Tablo 6.14. Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$)
 çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_s$) ve buharlaşma ısıları ($\Delta\bar{H}_v$)

ÇÖZÜCÜLER	$\Delta\bar{H}_s$ (j/mol)	$\Delta\bar{H}_1^\infty$ (j/mol)	$\Delta\bar{H}_v$ (j/mol)	$\Delta\bar{H}_v$ (Literatürden)
Metil asetat	-30173.42	-8422.30	21751.12	29808
Etil asetat	-20708.09	-1365.86	19342.23	31878
İzo propil asetat	-18144.22	15672.19	33816.41	24480
n-butil asetat	-32075.58	-351.73	31723.85	35604
İzo butil asetat	-29801.95	2142.17	31944.12	35471.52
T-butil asetat	-26481.67	-464.39	26017.28	33945.6964
İzo-amil asetat	-34793.51	-304.130	34489.38	36380
Sikloheksan	-21793.99	4030.75	25824.74	29642.4

Tablo 6.15. Polistirenin çeşitli çözücüler için termodinamik etkileşmelerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması

ÇÖZÜCÜ	Sıcaklık (°C)	χ_{12}^{∞}	Ω_1^{∞}	Kaynak
Sikloheksan	150	~0.65	~8.2	Bu çalışma
	150	1.07		Olabisi (O. Olabisi, 1975)
	150	0.47		Klotz, Schuster ve Costow (S. Klotz at al, 1986)
	160	0.572	7.79	Bu çalışma
	160	0.62		Braun-Guillet (J.M. Braun at al, 1976)
	170	~0.51	~7.5	Bu çalışma
	170	0.56		Braun-Guillet (J.M. Braun at al, 1976)
	162	1.11	14.2	Gündüz-Dinçer (S.Gündüz at al, 1980)
	172	1.04	13.4	Gündüz-Dinçer (S.Gündüz at al, 1980)
	150		12.2	Newman-Prausnitz (R.D. Newman at al, 1982)
n-butil asetat	160	0.519	6.4	Bu çalışma
	162	0.90	9.9	Gündüz-Dinçer (S.Gündüz at al, 1980)

Tablo 6.15 . (Devamı)

ÇÖZÜCÜ	Sıcaklık (°C)	χ_{12}^{∞}	Ω_1^{∞}	Kaynak
n-butil asetat	170	~0.51	~6.5	Bu çalışma
	172	0.93	11.4	Gündüz-Dinçer (S.Gündüz at al, 1980)
Etil asetat	150	~0.7	~7.5	Bu çalışma
	150	0.46		Klotz, Schuster ve Costow (S. Klotz at al, 1986)
	150	0.97	9.15	Mastsumura (K. Mastsumura, 1984)
	160	0.681	7.67	Bu çalışma
	162	0.96	13	Gündüz-Dinçer (S.Gündüz at al, 1980)
	170	~0.55	~7	Bu çalışma
	172	0.87	11.2	Gündüz-Dinçer (S.Gündüz at al, 1980)
	180	0.88	8.16	Mastsumura (K. Mastsumura, 1984)
	180	0.526	6.96	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- 1- Baysal, B., Polimer Kimyası, PP.21-24, Çağlayan Basımevi(1981)
- 2- Brandrup, J., Immergut, E.H., Polymer Handbook, Wiley Interscience, New York(1967).
- 3- Braun, J.M. and Guillet, J.E., Inverse gas chromatography in the vicinity of T_g. Effects of the probe molecule. Macromolecules, 9, 340, 1976.
- 4- Fresh, G. Chromatography methods. Mc Graw-Hill, 1979.
- 5- Gündüz, S. and Dinçer, s., solubility behaviour of polystyrene. Thermodynamic studies using gas chromatography, polymer, 21, 1041, 1980.
- 6- Koltz, S., Schuster, R.,H. and Contow, H.J., Compatibility of polymers in polymers in polymer blend investigated by gas chromatography, Makromol. chem., 187, 1491, 1986.
- 7- Littlewood, A.B., Gaz chromatography, Mc Graw-Hill New York(1970).
- 8- Matsumara, K., Measurment of infinite dilution activity coefficient of solvent in polymer by gas-Liquid chromatography, kagaku Ronbunshu, 10, 1516, 1984.
- 9- Newman, R.O. and Prausnitz, J.M., Polymer-Solvent interactions from gas-Liquid partition chromatography, J.phys. chm. 76, 1492, 1972.
- 10- Olabisi, D., Polymer Compatibility by gas-Liquid chromatography, Macromolecules, 8, 316, 1975.
- 11- Orofino, T.A., and Wenger, F., phys. chem., 67, 566, 1963.
- 12- Orwold, J., Polymer-solvent interaction, Rubber Chemistry and Technology, vol. 50, P.452-455. New York (1981).
- 13- Prausnitz, J.M., Reid, R.C., Sherwood, T.K., Properties of Gases and Liquids, Mc Graw-Hill, Inc.(1977).

EKLER

Tablo E-1. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan P_1^0 saf çözücünün basıncı (atm)

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)						
	150	160	170	180	190	200	210
Metil asetat	11.0627	13.3537	15.9629	18.8660	22.2179	25.9020	29.9806
Etil asetat	6.6249	8.1155	9.8375	11.8093	14.0495	16.5756	19.4045
İzo propil asetat	2.1624	2.9613	3.9884	5.3203	7.0225	9.1805	11.8976
n-butil asetat	1.9062	2.4348	3.0695	3.8233	4.7093	5.7411	6.9323
İzo butil asetat	2.3894	3.0262	3.7849	4.6794	5.7238	6.9323	8.3191
T-butil asetat	4.8120	6.5333	8.7350	12.5664	18.0355	20.8433	24.7486
İzo amil asetat	1.2495	1.5959	2.0143	2.5148	3.1082	3.8061	4.6209
Sikloheksan	5.4313	6.5953	7.9299	3.4477	11.1607	13.0808	15.2191

Tablo E-2. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan \bar{V}_1 molar hacim değerleri (cm³/mol)

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)						
	150	160	170	180	190	200	210
Metil asetat	99.2811	102.367	105.883	109.961	114.805	120.757	128.470
Etil asetat	119.417	122.621	126.196	130.232	134.856	140.261	146.748
İzo propil asetat	147.418	151.038	155.034	159.489	164.514	170.271	177.002
n-butil asetat	155.864	158.714	161.772	165.067	168.637	172.526	176.794
İzo butil asetat	169.941	173.354	177.043	181.055	185.445	190.289	195.684
T-butil asetat	161.567	165.313	169.422	173.037	179.036	184.771	191.357
İzo amil asetat	184.139	187.096	190.242	193.600	197.199	201.074	205.266
Sikloheksan	128.930	131.635	134.571	137.778	141.308	145.228	149.632

Tablo E-3. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan B_{11} gaz halindeki çözücüye ait ikinci katsayı değerleri

ÇÖZÜCÜLER	Sıcaklık (°C)						
	150	160	170	180	190	200	210
Metil asetat	-506.2287	-478.092	-452.021	-427.7963	-405.2308	-384.1631	-364.452
Etil asetat	-707.8417	-667.599	-630.418	-595.9619	-563.9438	-534.1172	-506.268
İzo propil asetat	-808.0907	-763.179	-718.497	-677.2159	-638.9636	-603.4233	-570.322
n-butil asetat	-1331.624	-1250.45	-1176.23	-1108.137	-1045.428	-587.482	-933.776
İzo butil asetat	-1200.770	-1129.14	-1063.42	-1002.922	-947.034	-895.250	-847.136
T-butil asetat	-956.684	-900.893	-849.511	-802.033	-758.031	-717.140	-679.044
İzo amil asetat	-1644.380	-1544.29	-1453.06	-1369.552	-1292.798	-1222.007	-1156.49
Sikloheksan	-591.0550	-566.043	-542.530	-520.392	-499.517	-479.808	-461.173

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Tehran (İRAN) 'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Tehran 'da tamamladım. 1988 yılında başladığım Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümündeki eğitimimi 1992 yılında tamamladım. Aynı yıl, aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı 'nda başladığım yüksek lisans eğitimi sonucunda bu tezi hazırladım.

