

57457

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ (FENİL SÜLFON)' UN TERS
GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE
TERMODİNAMİK ETKİLEŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ

Kim.Müh. İlknur BİLGİN

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ferdane YILMAZ

İSTANBUL,1996

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ŞEKİL LİSTESİ	III
TABLO LİSTESİ	IV
TEŞEKKÜR	VI
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
I. GİRİŞ	1
II. TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1. Gaz Kromatografisi	3
2.1.1. Alıkonma Mekanizmaları	7
2.1.2. Termodinamik Analizler	9
2.1.3. Alıkonma Diyagramı	13
2.2. Polimer Çözeltileri	15
2.2.1. Polimerin Çözünürlüğü	15
2.2.2. Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği	16
2.2.2.1. Hildebrand-Scatchard Teorisi	16
2.2.2.2. Flory-Huggins Teorisi	18
2.2.2.3. Equation of State (Hal Denklemi) Teorisi	20
III. DENEYSEL KISIM	22
3.1. Kullanılan Maddeler	22
3.1.1. Poli(fenil sülfon)	22
3.1.2. Çözücüler	22
3.1.3. Destek Katısı	22
3.2. Kullanılan Aletler	23
3.2.1. Gaz Kromatografi Cihazı	23
3.2.1.1. Taşıyıcı Gaz	23

3.2.1.2. Örnek Giriş (injeksiyon) Kısmı	23
3.2.1.3. Kolon	24
3.2.1.4. Dedektör	24
3.2.1.5. Kaydedici	25
3.2.2. Vakum Etüvü, Yakma Fırını	26
3.3. Deneysel yöntemler	26
3.3.1. Kolon Hazırlanması	26
3.3.2. Taşıyıcı Gazın Debisinin Ölçülmesi	26
3.3.3. Çözücünün İnjesiyonu	27
3.4. Deney Bulguları	27
IV. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
EKLER	51
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Bir Çözücünün Kromatogramı	7
Şekil 2.2. Kristalin Polimerin Alıkonma Diyagramı	14
Şekil 3.1. Gaz Kromatografi Cihazı	25
Şekil 3.2. n-nonan ($\square$), n-dekan ($\blacksquare$), kloroform ($\circ$) ve metilen klorür ($\bullet$)' ün spesifik alıkonma hacimlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi	31
Şekil 3.3. n-nonan ($\bullet$), n-dekan ($\circ$), klor benzen (∇), n-propil benzen ($\triangle$), izopropil benzen ($\square$) ve toluen ($\blacksquare$)' nin spesifik alıkonma hacimlerinin mutlak sıcaklığının tersi ile değişimi	34
Şekil 3.4. n-nonan ($\bullet$), n-dekan ($\circ$), klor benzen ($\square$), n-propil benzen ($\triangle$), izopropil benzen (∇) ve toluen ($\odot$)'nin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının sıcaklıkla değişimi	37
Şekil 3.5. PPS' nun $250^{\circ}C$ ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması .	39
Şekil 3.6. PPS' nun $260^{\circ}C$ ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması .	40
Şekil 3.7. PPS' nun $270^{\circ}C$ ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması .	41
Şekil 3.8. PPS' nun $280^{\circ}C$ ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması .	42
Şekil 3.9. PPS' nun $290^{\circ}C$ ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması .	43
Şekil 3.10. PPS' nun $300^{\circ}C$ ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması .	44
Şekil 3.11. PPS' nun δ_2 çözünürlük parametresinin sıcaklıkla değişimi . . .	46

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1. PPS' da n-nonan' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	29
Tablo 3.2. PPS' da n-dekan' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	29
Tablo 3.3. PPS' da kloroform' un alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	30
Tablo 3.4. PPS' da metilen klorür' ün alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	30
Tablo 3.5. PPS' da n-nonan' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	32
Tablo 3.6. PPS' da n-dekan' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	32
Tablo 3.7. PPS' da klor benzen' in alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	32
Tablo 3.8. PPS' da n-propil benzen' in alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	33
Tablo 3.9. PPS' da izopropil benzen' in alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	33
Tablo 3.10. PPS' da toluen' in alıkonma hacimlerinin bulunmasında	
kullanılan veriler	33
Tablo 3.11. PPS' nun çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins etkileşim	
parametreleri (χ_{12}^{∞}), hal denklemleri etkileşim parametreleri (χ_{12}^*) ve	
etkin değişim enerji parametreleri ($\bar{X}_{12}$)	35
Tablo 3.12. Çözücülerin çeşitli sıcaklıklarda sonsuz seyreltiklikteki ağırlık	
kesri aktivite katsayısı (Ω_1^{∞}) değerleri	36

TABLO LİSTESİ Devamı

Sayfa No

Tablo 3.13. Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları ($\Delta\overline{H}_1^\infty$), kısmi molar sorpsiyon ısıları ($\Delta\overline{H}_{1,sorp}$) ve buharlaşma ısıları ($\Delta\overline{H}_v$)	36
Tablo 3.14. PPS' nun çeşitli sıcaklıklardaki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler	38
Tablo 3.15. PPS' nun (2.46) eşitliğine göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasında bulunan çözünürlük parametresi δ_2 değerleri	45
Tablo E.1. Çözücülerin B_{11} , V_1 ve P_1^0 değerlerinin bulunmasında kullanılan sabitler	54
Tablo E.2. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücünün molar hacmi V_1 , saf çözücünün buhar basıncı P_1^0 ve gaz halindeki çözücüye ait ikinci virial katsayı B_{11} değerleri	55
Tablo E.3. Çözücülerin ve polimerin karakteristik ve indirgenmiş parametreleri	56

T E Ő E K Ü R

Bu tezi hazırlamam esnasında her an yanımda olan ve hiçbir şekilde desteğini esirgemeyen Sayın Doç.Dr. Ferdane YILMAZ' a ve çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Sayın Arş.Gör. Özlem CANKURTARAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Saygılarımla,
İlknur BİLGİN

Ö Z E T

Bu çalışmada, poli(fenil sülfon)' un (PPS), n-nonan, n-dekan, kloroform ve metilen klorür ile etkileşimi geniş bir sıcaklık bölgesinde ters gaz kromatografisi tekniği ile incelendi. Deneysel olarak elde edilen spesifik alıkonma hacimleri kullanılarak bu çözücünün PPS için alıkonma diyagramları çizildi. Zayıf çözücüler olan n-nonan ve n-dekan' ın alıkonma diyagramlarından PPS' nun $150^{\circ}C$ ' deki β -relaksasyon geçişinin gözlenebildiği, iyi çözücüler olan kloroform ve metilen klorür' ün alıkonma diyagramlarından ise gözlenemediği görüldü. Ayrıca n-nonan, n-dekan, toluen, n-propil benzen, izopropil benzen ve klor benzen' in PPS ile termodinamik etkileşimleri, $250^{\circ}C - 300^{\circ}C$ arasındaki sıcaklık bölgesinde çalışıldı.

Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametreleri (χ_{12}^{∞}), sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları (Ω_1^{∞}), kısmi molar sorpsiyon ısıları ($\Delta \bar{H}_{1,sorp}$), çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları ($\Delta \bar{H}_1^{\infty}$) ve polimerin çözünürlük parametresi (δ_2) bulundu. Ayrıca Flory' nin hal denklemi teorisindeki polimer-çözücü etkileşim parametreleri (χ_{12}^*) ve etkin değişim enerji parametreleri ($\bar{X}_{12}$) de hesaplandı.

Sonra bu değerlerin sıcaklıkla, aynı zamanda çözücünün yapısı ile değişimi yorumlandı.

A B S T R A C T

In this study, the interaction of poly(phenylsulfone) (PPS) with n-nonane, n-decane, chloroform and methylene chloride were examined at a wide temperature range by inverse gas chromatography technique. The retention diagrams of these solvent for PPS were plotted by using the experimentally obtained specific retention volumes. It was seen that the β -relaxation transition of PPS at 150°C can be observed from the retention diagram of n-nonane, n-decane which are poor solvents, while it can not be observed from the retention diagram of chloroform and methylene chloride which are good solvents. In addition, the thermodynamic interactions of n-nonane, n-decane, toluene, n-propyl benzene, isopropyl benzene and chloro benzene with PPS were studied at temperature range between $250^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$.

It was obtained the Flory-Huggins thermodynamic interaction parameters, χ_{12}^{∞} weight fraction activity coefficients at the infinite dilution, Ω_1^{∞} the partial molar heats of sorption, $\Delta\bar{H}_{1,sorp}$ the partial molar heats of mixing of the solvent at infinite dilution, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ and the solubility parameter of polymer, δ_2 . Further, it was calculated the polymer-solvent interaction parameters, χ_{12}^* and effective exchange energy parameters, $\bar{X}_{12}$ in the equation of state theory given by Flory.

Then, the variation of these values with temperature as well as nature of solvent were interpreted.

I.GİRİŞ

Smidsrod ve Guillet 1969' da bir polimerik durucu faz kullanarak gaz kromatografisinin (GK) polimerlerin incelenmesine büyük katkısı olabileceğini gösterdiler (Smidsrod et al, 1969). Metoda ters gaz kromatografisi (TGK) denildi. Çünkü mobil (hareketli) fazdaki komponentlerin ayrılmasının söz konusu olduğu alışılmış GK' nin tersine durucu faz incelenen fazdır. 1970' lerin başlarında TGK' nin polimerlerin fazlarının ve taşınma özelliklerinin incelenmesinde yararlı olduğu bulundu. Kristalinliğin incelenmesi, çözücü moleküllerinin amorf polimerlerdeki çözünürlüğünün kristalin olanlardakinden 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 TGK deney şartları altında geçirgen değildirler. Bu yüzden, TGK camsı geçişin incelenmesi için kullanılabilir. Sıcaklık yükselirken çözücü polimere daha rahat girer. Polimerin çözücünün diffüzyonuna karşı gösterdiği direnç pik genişlemesine neden olur. Camsı haldeki polimerlerde çözücülerin diffüzyon katsayıları, kromatografik piklerin genişliğinden bulunabilir. Diffüzyona karşı direnç yeterince küçük olduğunda, yani camsı geçiş sıcaklığının oldukça üstündeki sıcaklıklarda 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 seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^∞ bile polimer-çözücü etkileşimlerini açıklamaya yeterlidir. Ayrıca polimer çözeltilerinin termodinamiği ile ilgili bazı teorilere ait parametrelerin hesaplanması ve bu teorilerin geçerliliğinin tartışılmasında da yararlıdır.

Polimer-çözücü etkileşimlerini incelemek için birkaç metod vardır. Membran osmometresi, buhar sorpsiyonu gibi metodları içeren bu teknikler zor ve zaman alan deneylerdir (Gareth,1989). Ayrıca TGK' de kullanılan polimer miktarı, diğer metodlara göre çok az, yaklaşık birkaç gram kadardır. Formüller eser miktarda çözücü 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 sayıda polimer-çözücü sistemi bu metodla çalışılmış, aktivite katsayıları, etkileşim parametreleri, çözünme entalpileri ve etkin değişim enerji parametreleri bulunmuştur. Bulunan değerlerin diğer metodlarla bulunanlara uyduğu görülmüştür.

Bu çalışmada kullanılan PPS' nun T_g ' nin ($\sim 220^\circ C$) (Yılmaz et al,1994) altındaki sıcaklıklarda (~ 150) bir β -relaksasyon (Letton et al,1987) göstermesi bekleniyordu. Faz geçişlerinin incelemek için iyi bir yöntem olan TKG' nin, bu β -relaksasyon geçişini gösterip göstermeyeceğini gözlemek için PPS' nun zayıf çözücüleri n-nonan, n-dekan ve iyi çözücüleri olan kloroform ve metilen klorür ile etkileşimleri geniş bir $100^\circ C - 290^\circ C$ sıcaklık bölgesinde incelendi. Sonra PPS' un n-nonan, n-dekan, toluen, n-propil benzen, izopropil benzen ve klor benzen ile etkileşimleri, dengeye ulaşılmış bölge olan $250^\circ C - 300^\circ C$ arasındaki sıcaklık bölgesinde termodinamik açıdan incelendi ve sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları (Ω_1^∞), Flory-Hugging (χ_{12}^∞) ve Flory' nin Hal Denklemi Teorilerine ait bazı parametreler (χ_{12}^* , $\bar{X}_{12}$) hesaplandı.

II. TEMEL KAVRAMLAR

2.1. Gaz Kromatografisi

İnert bir taşıyıcı gaz, kromatografi kolonu boyunca sabit bir hızla akar (Munk,1991). Kolonun önündeki injeksiyon kısmı ve kolonun sonundaki dedektör, kromatografik miktarların ölçümü için referans noktaları olarak hizmet ederler. Boş veya ölü hacim, V_0 injeksiyon noktası ve dedektör arasındaki gaz fazının hacmidir. Bu hacim iki kısımdan oluşmuştur: Kullanılan kolonun boş hacmi, V_c ve injeksiyon kısmının, dedektörün ve bağlantı parçalarının hacmi olan cihazın ölü ya da boş hacmi V_d .

$$V_0 = V_c + V_d \quad (2.1)$$

İyi dizayn edilmiş deneylerde V_d , V_c ' den çok daha küçüktür ve kolondan önce ve sonra aşağı yukarı eşit olarak dağıtılmıştır. Ya dedektöre ulaşmadan önce (alev iyonlaşma v.b. dedektörler durumunda) veya dedektörü terk ettikten sonra (ısı iletkenlik dedektörü durumunda) ölçüm cihazına gönderilen taşıyıcı gazın birim zamandaki akımı, akış hızı olarak ölçülür. Ölçüm cihazı genellikle bir hava kabarcıklı akış ölçerdir. Akış hızı termostat içindeki hava kabarcıklı akışmetrenin sıcaklığında veya oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında (P_0) ölçülür.

Bir çözücünün alıkonma zamanı, çözücünün injeksiyonu ile dedektörde hissedilmesi arasındaki zaman aralığı t_r ' dir. Ancak, kromatograf boyunca geçerken çözücü bandı yayılır ve alıkonma zamanı dışarı çıkan çözücünün kütle ortalaması olmalıdır. Çıkan pik simetrik olduğu zaman kütle ortalama zamanı pik maksimumuna karşılık gelen zamana eşittir. Bu yüzden, t_r pik maksimumunun çıkma zamanı olarak tanımlanır. Kolonla hiç etkileşmeyen bir çözücü veya hava karşılaştırma amacıyla kullanılır ve onun çıkma zamanı t_a ' dır.(Şekil 2.1)

Kromatografik kolon gaz akışına karşı bir hidrodinamik direnç gösterir ve bu direnç bir basınç gradyenti ile yenilmelidir. P basıncının kolon boyunca aşağıdaki eşitlikle değiştiği gösterilmiştir:

$$P = P_i [1 - (x/L)(1 - P_0^2/P_i^2)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Burada sırasıyla,

P_i : Kolon giriş basıncı,

P_0 :Kolon çıkış basıncı,

L : Kolon uzunluğu,

x :Uzunluk koordinatıdır.

Taşıyıcı gazın bastırılabilirliği nedeniyle, hem hacimsel akış hızı Q , hem de lineer akış hızı u kolon boyunca

$$PQ = P_0Q_0 \quad (2.3a)$$

$$Pu = P_0u_0 \quad (2.3b)$$

eşitliklerine göre değişir. Burada o alt indisi kolon çıkışına karşılık gelir. u_0 lineer akış hızı, Q hacimsel akış hızı ile ilişkilidir:

$$u_0 = LQ_0/V_c \quad (2.4)$$

Cihazın ölü hacmi V_0 ile Q_0 arasında şu eşitlik geçerlidir:

$$V_0 = t_a Q_0 \frac{3(P_i/P_0)^2 - 1}{2(P_i/P_0)^3 - 1} \equiv t_a Q_0 j \quad (2.5)$$

Burada; j basınç düzeltme faktörüdür ve (2.5) eşitliğindeki gibi tanımlanır. V_d ihmal edilebilir bir büyüklükte ise (2.5) eşitliği kullanılabilir. Eğer V_d ölçülebilir bir büyüklükte ise;

1) V_d , V_c ' den çok küçük olduğunda,

2) V_d , kolonun önünde ve arkasında eşit olarak dağıtıldığında

3) İnjektör ve dedektörün içindeki basınç düşmeleri ihmal edilebilir ise (2.5)

eşitliği yeterli bir doğrulukla kullanılabilir. Uygun dizayn edilmiş cihazlarla doğru sonuçlar alınabilir. Verilen bir kolon için V_0 miktarı sabit olmalıdır. Bu sabit bir seri dikkatli deneyle bir kez tayin edildiğinde (2.5) eşitliğinin en hassas miktarı olan Q_0 değeri t_a, P_i ve P_0 ' ın ölçülen değerlerinden kolayca hesaplanabilir.

Hidrodinamik direnç katsayısı, r_h deneysel verilerin uygunluğunu kontrol etmek için kullanılan diğer bir yararlı miktardır. r_h katsayısı, kromatografik kolondaki basınç düşmesi dP' yi lineer gaz hızı u' ya ve kolon uzunluğu elementi dx 'e bağlar.

$$dP = -r_h u dx \quad (2.6)$$

Basit bir hesap, r_h ' ın deneysel verilere aşağıdaki eşitlikle bağlı olduğunu gösterir.

$$r_h = (P_i^2/P_0^2) / 2LP_0u_0 = (V_c/L)(\Delta P/Q_0)(1 + \Delta P/2P_0) \quad (2.7)$$

Burada;

$$\Delta P \equiv P_i - P_0 \quad ; \quad V_c/L$$

verilen kolon için sabittir.

r_h direnci kolonun paketlenmesine bağlıdır. Verilen bir kolon için taşıyıcı gazın viskozitesiyle orantılıdır. İdeal gazın (bütün taşıyıcı gazlar gerçekte idealdir) viskozitesi basınçtan bağımsızdır ve sonuçta, r_h kolon boyunca değişmez ve sıcaklıktan, akış hızından bağımsız olmalıdır. Sadece gazın viskozitesinin değişmesi nedeniyle sıcaklığa bağlıdır.

Çözücü, kolonla etkileştiğinde, kolon boyunca daha yavaş ilerler. Gaz fazındaki çözücü, taşıyıcı gaz ile aynı hızla ilerlemeye devam eder. Oysa etkileşen kısmın çoğu hiç hareket etmez. Çoğu kromatografik şartlar altında, gaz fazındaki çözücünün fraksiyonu R_f çözücü kolon boyunca hareket ederken değişmez. Böylece, ortalama çözücü hızı U_p şu şekilde verilmiştir:

$$U_p = R_f u \quad (2.8)$$

R_f fraksiyonu genellikle geciktirme faktörü olarak adlandırılır.

Alıkonma hacmi V_R bir diğer sıkça kullanılan miktardır ve çözücüyü çıkarmak için gereken taşıyıcı gazın hacmidir. Havanın alıkonma hacmi V_0 ' a eşittir. Alıkonma hacmi V_R ve net alıkonma hacmi V_N kolaylıkla (2.9) ve (2.10) eşitliğiyle hesaplanır.

$$V_R = V_0 t_r / t_a \quad (2.9)$$

$$V_N = V_R - V_0 = (t_r - t_a)V_0/t_a \quad (2.10)$$

(2.5) eşitliğinin yerini iyi bilinen şu bağıntı alır:

$$V_N = (t_r - t_a)Q_0j \quad (2.11)$$

Ancak bir kere V_0 ölçülürse (2.10) eşitliği (2.11)' den daha uygun hale gelir.

Kolondaki çözücü ile alıkonmamış maddenin (hava) alıkonması arasındaki ilişki kapasite oranı k ile ya da R_f geciktirme faktörüyle tarif edilir. Kapasite oranı k , çözücünün durucu fazdaki ağırlığının hareketli fazdaki ağırlığına oranıdır.

$$R_f = 1/(1 + k) \quad (2.12)$$

R_f ' nin hesaplanması, sadece kolona uygulanan, bağlantılarına uygulanmayan (2.8) eşitliğine dayanır. Bağlantıların içinde hem hava hem de çözücü taşıyıcı gazla aynı hızla hareket eder. Çıkma zamanlarının lineer hızlarla ters orantılı olduğunu dikkate alarak ve ölü hacim boyunca çözücünün geçmesi için gereken t_r zamanını düzelterek (2.8) eşitliği yeniden şu şekilde yazılabilir:

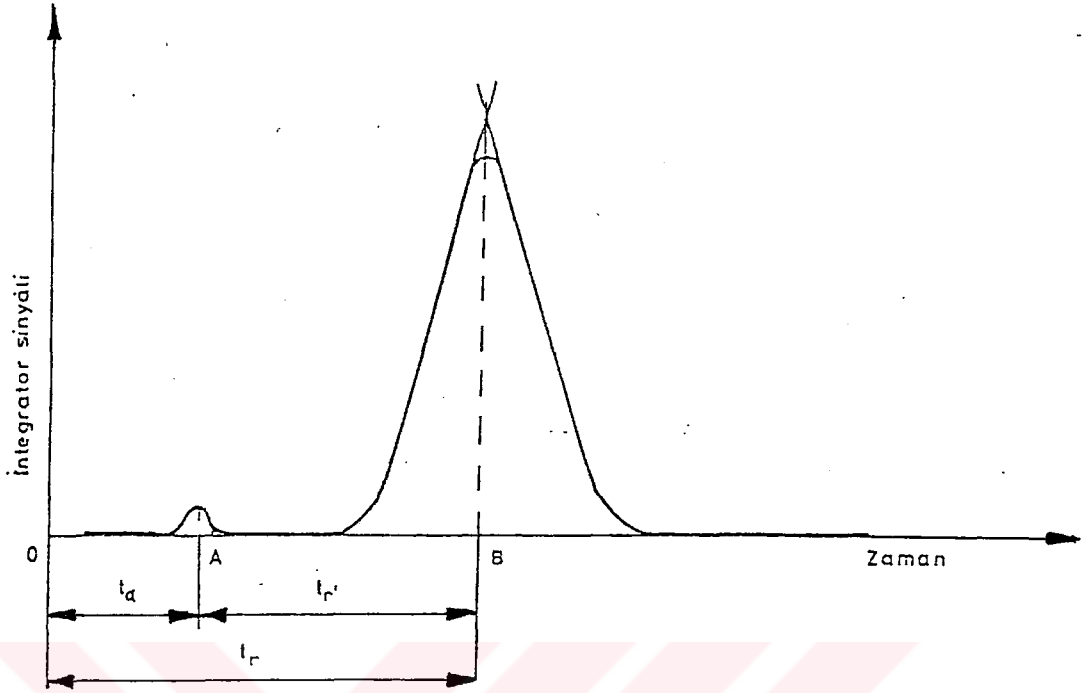
$$R_f = (t_a - t_d)/(t_r/t_d) \quad (2.13)$$

iyi bir duyarlılıkla, t_d yaklaşık olarak (2.14) eşitliğindeki gibidir.

$$t_d = t_a V_d/V_0 \quad (2.14)$$

Açıka görüldüğü gibi, V_d bir başka deneyden bilinmelidir. (2.1) eşitliği ve (2.12)-(2.14) eşitliklerinin birleştirilmesiyle k elde edilir.

$$k = (t_r - t_a)V_0/t_a V_c \quad (2.15)$$



Şekil 2.1. Bir Çözücünün Kromatogramı

2.1.1. Alıkonma Mekanizmaları

Kromatografik bir kolonda çözücünün alıkonması sadece termodinamik açıdan değil, aynı zamanda kinetik nedenlerle de çalışılmaktadır.

Denge durumunda çözücü, kimyasal potansiyelinde olduğu gibi kendini sistemin her tarafına dağıtmıştır. Bu sadece bulk fazları (gaz ve durucu faz) değil, aynı zamanda mevcut olan tüm yüzeyleri içerir; bunlar polimer-gaz ara yüzeyi, inert destek katısının kaplanmamış yüzeyi, hatta kolonun cidarları ve bağlantı yerleridir. Dengeye yakın şartlarda, bulk durucu faz tarafından yapılan alıkonma, çözelti teorileri tarafından düzenlenir. Bunun analizleri, polimer-çözücü etkileşiminin termodinamiği hakkında sağlıklı bilgiler verebilir. Çözücünün tüm düşük konsantrasyonlarında gaz ve likit fazlardaki konsantrasyonların oranı konsantrasyondan bağımsızdır. Bu da termodinamik analizleri çok kolaylaştırır. Bununla birlikte, bazı yüzeylerin adsorpsiyon kapasitesi sınırlıdır ve adsorpsiyon izotermi- nin belirgin bir Langmuir karakteri vardır. Bu durumda, gaz fazındaki ve yüzeydeki konsantrasyonlar da düzenlenir. Bu etki genellikle silikat benzeri maddelerden

yapılan destek katısıyla polar örneklerin etkileşimlerinde, çoğu kez göze çarpar.

Polimer yüzeyiyle çözücülerin etkileşimi tartışmalı bir konudur. Bu etkileşimin birçok polimer için camı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda varolduğu rapor edilmiştir ve camı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da bulunduğu kabul edilmiştir. Ancak çözücü-yüzey etkileşimine (adsorpsiyon) atfedilen bütün olayları kinetik olarak açıklamak da mümkün olabilir.

İdeal bir kromatografik deneyde, hareketli ve durucu fazlar arasındaki denge derhal kurulur ve hareketli ya da durucu fazda gaz akımına dik yönde, hiç konsantrasyon gradyeni mevcut olmaz. Böyle bir durumda, alıkonma değeri tartışmasız bir şekilde termodinamik bilgiyi verir.

Gerçek bir deneyde, çözücünün faz sınırının ötesine taşınımı konsantrasyon gradyenlerine neden olur. Şimdi durumu daha yakından düşünersek, iki yüzey tabakası aslında dengededir ve hatta iki bulk faz dengeden uzaklaştığında taşınım durur. Bu arada, taşıyıcı gaz kolon boyunca çözücü taşıyıcı ve çözücü beklenildiği kadar tutulamaz. Gaz hızı arttıkça kayıp alıkonma miktarı da artar. Bununla birlikte, çözücünün polimerin içinde diffüzyonu yüzey konsantrasyonunu azaltır. Gaz fazındaki çözücünün diffüzyonu, sınıra daha çok çözücü getirir ve sınır boyunca taşınma devam eder. Kayıp alıkonma miktarının çözücünün diffüzyon sabitleri ve akış hızı u ' nun oranına bağlı olduğu açıktır. İki diffüzyon terimi vardır: biri, gaz fazındaki diffüzyonla diğeri durucu fazdaki diffüzyonla ilgilidir. Kolonun aynı kısmından pikin kuyruğu geçtiğinde, durum tersine döner. Polimerdeki diffüzyon çok yavaş bir şekilde çözücü yüzeye doğru dağıtır ve alıkonma çok yüksektir. Böylece, diffüzyon başlıca pik yayılmasına sebep olur. Fakat toplam alıkonma zamanı çok fazla değişmez. Bu durum Gray ve Guillet tarafından detaylarıyla çalışılmıştır (Gray et al,1974). Onlar iki sınır durum görmüşlerdir. Diffüzyon hızlı olduğunda, polimer tabakasının içindeki ortalama konsantrasyon, yüzey yakınındaki konsantrasyondan farklı değildir. Bu sınır durumunda, alıkonma zamanı hakikaten ideal değerinden hiç sapmamıştır. Diğer sınırda, diffüzyon o kadar yavaştır ki çözücünün önemli bir miktarı polimere nüfuz etmeden bütün çözücü piki geçer ve alıkonma hacmi çok azalır. Çözücünün miktarı yeteri kadar az değilse, polimerin yüzey ta-

bakası kolon boyunca doyurulur ve çözücünün gerisi alıkonmadan geçer ve hava ile birlikte kolondan çıkar. Absorplanmış olan miktar, çok yavaş desorplanır ve uzun bir kuyruğa neden olur. Bu durumda, çıkma davranışı, doyma gösteren bir yüzey adsorpsiyonu durumuna çok benzer (Langmuir izotermi). Petr Munk, polimer-çözücü yüzey etkileşimine atfedilen birçok deneysel olayların gerçekte, çok yavaş diffüzyonun kanıtları olduğuna inanmaktadır (Munk,1991). Özellikle, polimer, çözücü için çok küçük diffüzyon sabiti olduğu hal olan camsı durumda olduğunda, bu durum söz konusu olabilir. Eskiden TKG, camsı geçiş sırasında diffüzyon davranışındaki ani bir değişime eşlik eden değişiklikleri incelemek için kullanılırdı.

2.1.2. Termodinamik Analizler

Eğer alıkonma mekanizması, sadece likit durucu faz tarafından bulk haldeki absorpsiyon ise, kapasite oranı k şu şekilde yazılabilir:

$$k = w_1^l/w_1^g = V_1 c_1^l/V_c c_1^g = w_2 v_2 c_1^l/V_c c_1^g \quad (2.16)$$

Burada;

w_1 : çözücünün kütlesi,

c_1 : çözücünün konsantrasyonu,

V_1 : likit faz hacmi,

w_2 : likit fazı oluşturan polimerin kütlesi,

v_2 : likit fazı oluşturan polimerin spesifik hacmi' dir.

l ve g üst indisleri likit ve gaz fazlarının sembolleridir. (2.10), (2.15) ve (2.16) eşitliklerinin birleşmesiyle

$$V_g \equiv V_N/w_2 = (c_1^l/c_1^g)v_2 \quad (2.17)$$

bağıntısı bulunur. Burada;

V_g :spesifik alıkonma hacmi' dir.

Ekseriya V_g , $T_0 = 273, 2^\circ K$, standart sıcaklığa düzeltilir. Düzeltilmiş spesifik alıkonma hacmi V_g^0 şu şekilde tarif edilir:

$$V_g^0 \equiv V_g(T_0/T) \quad (2.18a)$$

Burada;

T: kolonun kelvin cinsinden sıcaklığı' dır.

V_g^0 terimi direkt deneysel veriler kullanılarak şu şekilde yazılabilir:

$$V_g^0 = (t_r - t_a)(T_0/T)Q_0j/w_2 = (t_r - t_a)(T_0/T)V_0/w_2t_a \quad (2.18b)$$

(2.17) eşitliğine göre V_g , (c_1^l/c_1^g) dağılma oranıyla ilişkilidir. Bu ilişki, termodinamik miktarların hesaplanması için kullanılır. Molekül ağırlığının genellikle bilinmediği, polimerik sistemlerde, mol kesri pratik olmayan bir miktardır ve bunun yerine (kütle/hacim) konsantrasyonu, c_1 kullanılır. Böylece ideal olan seyreltik çözeltilerde, Henry kanunu, çözücü için şu şekilde yazılabilir:

$$p_1 = k_H c_1^l \quad (2.19)$$

Burada;

p_1 : çözücünün kısmi basıncı,

k_H : Henry sabiti' dir.

İdeal gaz kanunuyla (2.17) ve (2.19) eşitliklerinin birleşmesiyle k_H için şu bağıntı yazılabilir:

$$k_H = RT_0 v_2 / M_1 V_g^0 \quad (2.20)$$

Burada;

R : gaz sabiti,

M_1 : çözücünün molekül ağırlığı' dır.

Polimerin çözücülere karşı davranışı karakteristiktir ve düşük molekül ağırlıklı maddelerinkinden farklıdır.

Bazı bilim adamları kısmi molar serbest enerjisi diye adlandırılan $\Delta \bar{G}_{1,sorp}$ u ortaya atmışlar ve şu şekilde tarif etmişlerdir: (Munk,1991)

$$\Delta \bar{G}_{1,sorp} \equiv -RT \ln(M_1 V_g / RT_0) \quad (2.21)$$

Sorpsiyonun kısmi molar entalpisi, $\Delta \bar{H}_{1,sorp}$ aşağıdaki gibi TGK verilerinden çıkarılabilir. Saf bir çözücü için, likit-buhar dengesi Clapeyron eşitliğiyle çıkarılmıştır:

$$dP_1/dT = \Delta \bar{H}_{1,sorp} / T(\bar{V}_{1,0}^g - \bar{V}_{1,0}^l) \quad (2.22)$$

Burada;

$\bar{V}_1$: çözücünün molar hacmi' dir, ikinci o alt indisi saf bileşiği gösterir.

Benzer ilişki sorpsiyon dengesi için de çıkartılmıştır.

$$(\partial P_1 / \partial T)_{c_1^l} = \Delta \bar{H}_{1,sorp} / T (\bar{V}_1^g - \bar{V}_1^l) \quad (2.23)$$

Genellikle yapıldığı gibi $\bar{V}_1^g$ ' in yanında $\bar{V}_1^l$ ' i ihmal ederek, P_1 için ideal gaz eşitliğinde yerine koyarak, $\bar{V}_1^g c_1^g = M_1$ olduğunu düşünerek ve (2.17) ve (2.18a) eşitliklerini kullanarak (2.23) eşitliği şu şekle dönüştürülebilir:

$$d \ln V_g^0 / d(1/T) = - \frac{\Delta \bar{H}_{1,sorp}}{R} \quad (2.24)$$

k_H ve $\Delta \bar{H}_{1,sorp}$ ' ın hesaplanması, kritik temperaturlerinin kolon sıcaklığının altında ya da üstünde olmasına bakılmaksızın tüm çözücüler için anlamlıdır. Kritik temperaturün altındaki çözücüler için, TGK verileri, sıklıkla polimer-çözücü karışabilirliğinin tayini için kullanılır. Bu durumda, P_1^0 doymuş buhar basıncında ve kolon sıcaklığındaki saf çözücü hem likit hem de gaz fazlar için termodinamik referans olarak seçilir. Her iki gazın referans kimyasal potansiyelleri $\mu_{1,0}$ ' ın birbirine eşit olacağı açıktır.

$$\mu_{1,0}^l = \mu_{1,0}^g \quad (2.25)$$

TGK şartlarında gaz çözücünün bir ideal gaz olduğunu, oysa doymuş buharın ideal olmayan gaz olabileceğini düşünerek, gaz fazdaki çözücünün kimyasal potansiyeli μ_1^g için,

$$\mu_1^g = \mu_{1,0}^g + RT \ln(P_1 / P_1^0 \gamma_1^0) \quad (2.26)$$

bağıntısı yazılabilir.

Burada;

γ_1^0 : standart şartlarda çözücünün fugasite katsayısıdır.

İdeal olmayan gazların termodinamiği

$$\gamma_1^0 = \exp \left[\int_0^{P_1^0} \left(\frac{Z-1}{P_1} dP_1 \right) \right] \quad (2.27)$$

eşitliğini verir. Burada;

$Z = P_1 V_1 / RT$ gazı sıkıştırılabilirlik faktörüdür. Düşük basınçlarda gazlar için Z genellikle bir virial açılım ile tarif edilir:

$$Z = 1 + (B_{11}/V_1) + \dots \quad (2.28)$$

Burada;

B_{11} : ikinci virial katsayı' dır.

(2.28) eşitliği, (2.27) eşitliğinde yerine konulursa yaklaşık olarak

$$\gamma_1^0 = \exp(B_{11} P_1^0 / RT) \quad (2.29)$$

eşitliği elde edilir. (2.26) bağıntısı ile birleştirilerek de nihayet

$$\mu_1^g - \mu_{1,0}^g = RT \ln\left(\frac{P_1}{P_1^0}\right) - B_{11} P_1^0 = RT \ln\left(\frac{RT c_1^g}{M_1 P_1^0}\right) - B_{11} P_1^0 \quad (2.30)$$

bağıntısı elde edilir. (2.30) bağıntısındaki son eşitlik, ideal gaz kanunu kullanılarak elde edildi. (2.30) bağıntısı GK' de sürekli olarak kullanılır. Bununla birlikte, çoğu TGK deneylerinde, $100^\circ C$ ' nin üstündeki sıcaklıklar ve genellikle $200^\circ C$ ' ye kadar olan sıcaklıklar kullanılır; daha çok pentan gibi düşük alkanlar bu sıcaklıklarda kullanılır. Bu koşullar altında P_1^0 çok yüksek olabilir ((2.30) bağıntısındaki son terimin önemi de yüksektir) ve (2.28) eşitliğindeki virial açılımın atılması doğru olmayabilir. Gerçekte eğer yeterli özen gösterilmezse, çözünün kritik sıcaklığı aşılabılır ve termodinamik analizler geçersiz hale gelir. P_1^0 ' ın çok yüksek olduğu durumda, ideal olmayan terim dikkatle ele alınmalıdır.

Likit fazdaki çözünün kimyasal potansiyelini hesaplamada, iki katkı dikkate alınmalıdır: P_1^0 ' dan P_1 ' e geçilmesiyle yaratılan kimyasal potansiyel değişimi ve saf likitten c_1^l konsantrasyonuna dönüşmesiyle yaratılan değişim. Sonuç olarak;

$$\mu_1^l(P_1, c_1^l) = \mu_{1,0}^l(P_1^0) - V_{1,0}^l P_1^0 + RT \ln a_1^l \quad (2.31)$$

eşitliği elde edilir.

$$a_1^l = \Omega_1 w_1^l \quad (2.32)$$

Burada;

a_1 : çözücünün aktivitesi,

w_1 : çözücünün ağırlık fraksiyonu' dur.

Ağırlık kesri aktivite katsayısı $\Omega \equiv a_1^l/w_1^l$ dir. Dengede , μ_1^l ve μ_1^g eşit olmalıdır ve fazla seyreltik durumda $w_1^l = c_1^l v_p$ dir. Sonuç olarak, (2.17) ve (2.18a) eşitlikleri ile (2.30) ve (2.32) eşitliklerinin birleştirilmesiyle şu bağıntı elde edilir:

$$\Omega_1^\infty = (RT_0/V_g^0 P_1^0 . M_1) \exp[P_1^0 (V_{1,0}^l - B_{11})/RT] \quad (2.33)$$

∞ üst indisi, polimerdeki çözücünün sonsuz seyreltikliğini verir. Patterson ve arkadaşları sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayısının (Ω_1^∞), polimerin mol sayısını içermeyen çözücünün ağırlık kesrini kullanarak tanımlandılar (Gray,1977). Ω_1^∞ aktivite katsayısının hesaplanması çok geneldir ve polimer çözeltilerinin herhangi bir modeline ait değildir.

Çözücülerin sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının sıcaklıkla değişimi ise çözücülerin sonsuz seyreltikteki kısmi molar çözünme ısılarını ($\Delta \bar{H}_1^\infty$) verir:

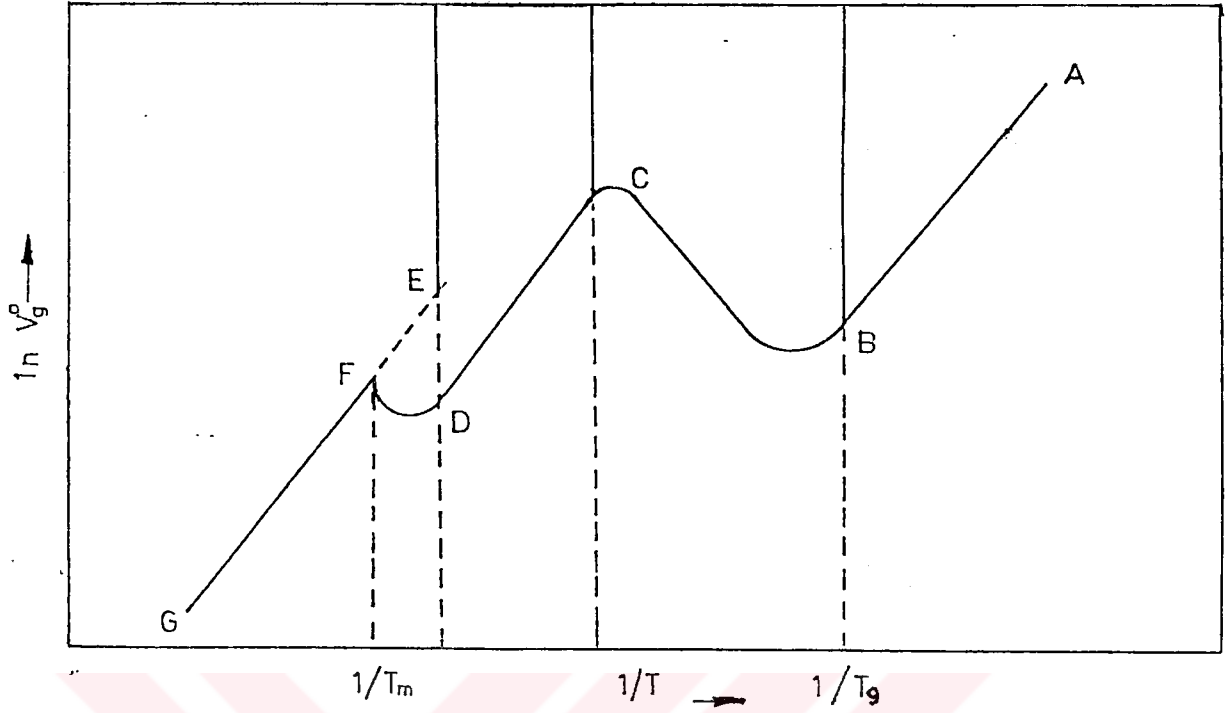
$$\Delta \bar{H}_1^\infty = R \cdot \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (2.34)$$

Çözücülerin buharlaşma entalpileri, $\Delta \bar{H}_v$, $\Delta \bar{H}_1^\infty$ ve $\Delta \bar{H}_{1,sorp}$ un farkına eşittir:

$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_1^\infty - \Delta \bar{H}_{1,sorp} \quad (2.35)$$

2.1.3. Alıkonma Diyagramı

Gaz-likit kromatografisinde polimer-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. TKG yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin (V_g^0) logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasında grafik çizilirse elde edilen grafik alıkonma diyagramı olarak bilinir (Şekil 2.2). Polimerin, bu sıcaklık aralığında, bir faz değişimi söz konusu değilse alıkonma diyagramı düz bir çizgi halindedir (Braun et al, 1976).



Şekil 2.2. Kristalin polimerin alıkonma diyagramı

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde $\ln V_g^0$ 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 moleküllerin polimer fazın içine nüfuz etmesi önlenir. Bu sıcaklık bölgesinden elde edilen bilgilerle polimerin yüzey özellikleri hakkında karar verilir. B noktasıyla gösterilen doğrusallıktan sapma, polimerin camsı geçiş sıcaklığını gösterir. BC bölgesinde, çözücü moleküllerinin polimer ile dengede olmayan bir adsorpsiyonu söz konusudur. C noktasında denge şartlarına ulaşılır. Polimerin erime noktasının altındaki sıcaklıklarda yani CD bölgesinde denge sağlanmıştır. Çözücü polimerin yüzeyinde adsorplanırken bir kısmı da polimer içinde çözünür. Erime noktasının üstündeki sıcaklıklarda yani FG bölgesinde tamamen amorf hale gelmiş polimerin kütle sorpsiyonunun olduğu görülür. FG bölgesi, polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir.

Polimer ile çözücünün çözünürlük termodinamiği, amorf yapıya ise, CD böl-

gesinde, kristalin yapıda ise FG bölgesinde incelenir. Polimerlerin çoğunda denge halindeki kütle sorpsiyonuna T_g' nin $40^\circ C$ veya $50^\circ C$ üstündeki sıcaklıklarda erir.

2.2. Polimer Çözeltileri

2.2.1. Polimerlerin Çözünürlüğü

Bir polimerin çözünmesi, iki basamakta gerçekleşen yavaş bir prosestir (Billmeyer,1962). Birinci basamakta çözücü molekülleri şişmiş bir jel oluşturmak üzere, polimerin içine yavaşca diffüzenirler. Eğer polimer zincirlerinde çapraz bağlanma, kristallik veya kuvvetli hidrojen bağları gibi güçlü moleküller arası kuvvetler mevcutsa sadece bu aşama gerçekleşir. Polimer-polimer etkileşim kuvvetleri polimer-çözücü etkileşimlerinin girmesi sonucu yenilebilirse çözünmenin ikinci aşaması gerçekleşebilir.

İkinci aşamada jel yavaş yavaş gerçek bir çözelti halinde dağılır. Sadece bu aşama karıştırma ile hızlandırılabilir. Çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler için karıştırma ile hızlandırılrsa dahi çözünme günlerce veya haftalarca sürebilir.

Polimerik sistemlerdeki çözünürlük bağıntıları, polimer ile çözücü molekülleri arasındaki büyüklük farkı, sistemin vizkozitesi, polimerin dokusunun ve molekül ağırlığının etkileri nedeniyle düşük molekül ağırlıklı bileşikler arasında çıkarılmış olan bağıntılardan daha komplekstir. Ancak çözücünün cinsi veya sıcaklık gibi şartlar değiştirildikçe, çözünürlüğün olması veya olmaması polimer hakkında birçok bilgi sağlar. Polimerin çapraz bağlı veya düz zincirli olması çözünürlük açısından önemlidir. Çapraz bağlanmış polimerler çözücüyle etkileştiklerinde çözünmez, sadece şişerler.

Şişme, çapraz bağlanmanın ölçüsüne bağlı olarak polimer-çözücü arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir (Rodrigues,1970). Ancak çözünmenin olmaması, mutlaka polimerin çapraz bağlı olduğunu göstermez. Başka bir takım özellikler, çözünmeye engel olacak kadar yüksek moleküller arası kuvvetler yaratabilirler, örneğin kristallik. Birçok kristalin polimer, özellikle polar olmayanlar, sıcaklıkları erime noktasına yaklaşmadıkça çözünmezler. Ancak çözücünden dolayı erime nok-

tası düştüğü için erime noktasının oldukça altında sıcaklıklarda çözünürlük elde edilebilir. Kristalin polimerler arasında hidrojen bağları gibi bağlar mevcutsa oda sıcaklığında bile hidrojen bağı oluşturabilen çözücülerle çözünebilir.

2.2.2. Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği

2.2.2.1. Hildebrand-Scatchard Teorisi

Termokimyasal olarak, karışma serbest enerjisi sıfırdan küçük ise karışma mümkündür veya çözünme olur. Serbest enerji:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T.\Delta S_M \quad (2.36)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

ΔH_M : entalpi değişimi,

ΔS_M : entropi değişimi,

T : deney sıcaklığı ($^{\circ}K$)' dir.

ΔG_M ' in negatif değeri, çözünme prosesinin kendiliğinden meydana geleceğini gösterir (Sperling, 1985). $T\Delta S_M$ terimi daima pozitifdir. Çünkü karışma entropisinde bir artış vardır. Bu yüzden ΔG_M ' in işareti ΔH_M karışma entalpisine bağlıdır.

Şaşırtıcıdır ki, karışma ısısı, genellikle pozitifdir (karışma olayının tersine). Bu benzer büyük ve küçük moleküller için doğrudur. İki tür, bir şekilde birbirini çekerse, istisnalar meydana gelebilir. Bunlar, zıt polariteye sahip olma, birbirlerine göre asit-baz olma veya hidrojen bağı yoluyla olabilir. Ancak pozitif karışma ısıları nispeten nonpolar organik bileşikler için daha alışılmış durumdur. Hildebrand-Scatchard aşağıdaki eşitliği ileri sürdü:

$$\Delta H_M = V_M \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2.37a)$$

Burada;

V_M : Karışımın toplam hacmi,

ΔE : Buharlaşma enerjisi,

V : Molar hacim,

ϕ : Hacim fraksiyonu' dur.

1 ve 2 çözücü ve polimeri gösterir. $\Delta E/V \text{ cm}^3$ başına buharlaşma enerjisini gösterir. Bu terim bazen kohezif enerji yoğunluğu, δ^2 olarak alınır.

Dikkat edilirse, (2.37a) eşitliğine göre *benzer*, *benzeri çözer* demek, $\Delta E_1/V_1$ ve $\Delta E_2/V_2$ hemen hemen aynı değerlere sahiptir anlamına gelir. (2.37a) eşitliği aynı zamanda ΔH_M ' in sadece pozitif değerler olabileceğini gösterir. Bu da teoride ciddi bir hataya neden olur. Ancak polimer çözeltilerinin büyük çoğunluğu pozitif çözünme ısılarına sahip olduğu için teori oldukça fazla uygulama bulmuştur.

Kohezif enerji yoğunluğunun karekökü genellikle çözünürlük parametresi olarak bilinir.

$$\delta^2 = \frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V} \quad (2.37b)$$

Bu yüzden iki maddenin karışma ısısı $(\delta_1 - \delta_2)^2$ ' ne bağlıdır ve bu farkın polimer çözeltileri içinde 1.7-2.0' den küçük olması gerekir.

Polimerlerin Çözünürlük Parametresi δ_2 ' nin Belirlenmesi

a) Vizkozite ve Şişme Deneyleri İle

Bir polimer molekülü küçük moleküllü bir likitte çözüldüğü zaman katı ve amorf halde işgal ettiği hacimden genellikle daha geniş bir hacim kaplar. Dolayısıyla çözeltinin vizkozitesi de artar. Polimer ile çözücü aynı δ değerine sahip olduğu zaman polimer molekülü maksimum hacme ulaşacak dolayısıyla çözeltinin vizkozitesi de maksimum olacaktır (Rodrigues,1970).

Bir polimerin çeşitli çözücülerdeki aynı konsantrasyonlu çözeltilerinin vizkoziteleri ölçülerek polimerin δ_2 çözünürlük parametresi tayin edilebilir. Yani vizkozitesi en yüksek olan çözeltinin çözücüsünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi olarak alınır.

Polimer çapraz bağlı ise, maksimum şişmenin olduğu çözücünün δ değeri, polimerin δ değeri olarak kabul edilerek çözünürlük parametresi tayin edilebilir.

b) Grup Katkıları Yoluyla

Bu yöntem sadece güçlü polimer-çözücü etkileşimleri olmadığı zaman yararlıdır. Bu metoda göre δ_2 ,

$$\delta_2 = \frac{d \sum E}{M} \quad (2.38)$$

ifadesiyle verilir. Burada;

E : polimerin tekrarlanan grubunda mevcut grupların molar çekim sabitlerini,

M : yinelenen birimin molekül ağırlığını,

d : polimerin yoğunluğunu gösterir.

2.2.2.2 Flory-Huggins Teorisi

Sistemin termodinamik davranışı bazı modellerle tarif edildiğinde, TGK verileri modelin parametrelerini hesaplamak için kullanılabilir. Flory-Huggins modeli, karışımın Gibbs fonksiyonunun değişimini, ΔG_M verir (Munk, 1991).

$$\Delta G_M = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 g] \quad (2.39a)$$

Burada;

n_i :mol sayısı,

ϕ_i : hacim fraksiyonu' dur.

1 çözücüyü, 2 polimeri gösterir. Etkileşim fonksiyonu g , Flory-Huggins parametresi χ ile ilgilidir:

$$\chi = g + \phi_1 (\partial g / \partial \phi_1)_{P,T} \quad (2.39b)$$

g konsantrasyondan bağımsız olduğunda, TGK deneylerindeki gibi ideal olarak seyreltik çözeltilerde g ve χ parametreleri eşittir. $\phi_1 \rightarrow 0$ sınırında da tüm sistemler için eşittirler. Sabit P ve T ' da kimyasal potansiyelin ΔG_M ' le aşağıdaki eşitliğe göre ilişkili olduğunu düşünerek

$$\mu_1^I(P) = \mu_{1,0}^I(P) + (\partial \Delta G_M / \partial n_1)_{n_i=1, P, T} \quad (2.40)$$

Flory-Huggins modeli için (2.31) eşitliğinin

$$\mu_1^I(P_1, c_1^I) = \mu_{1,0}^I(P_1^0) - \bar{V}_{1,0} P_1^0 + RT \left[\ln \phi_1 + \phi_2 (1 - \bar{V}_1^I / \bar{V}_2^I) + \phi_2^2 \chi \right] \quad (2.41)$$

olduğu bulunur. Burada;

$\bar{V}_2^l$: polimerin molar hacmi' dir.

Flory-Huggins teorisinde $\phi_1 = c_1^l v_1$ ve $\bar{V}_i^l = v_i M_i$ ' dir.

Burada;

v_i : i.komponentin spesifik hacmi' dir.

Bu bağıntılar kullanılarak (2.17)-(2.18a) eşitlikleriyle (2.30)-(2.41) eşitlikleri birleştirilerek c_1^l ' nin yok olduğu limitte

$$\chi_{12}^\infty = \ln(RT_0 v_2 / V_g^0 \bar{V}_1^l P_1^0) - P_1^0 (B_{11} - \bar{V}_1^l) / RT - 1 + \bar{V}_1^l / M_2 v_2 \quad (2.42)$$

eşitliği elde edilir. (2.42) eşitliğindeki son terim orta ya da yüksek molekül ağırlıklı polimerler için ihmal edilebilir. İlk defa Patterson grubu tarafından türetilen χ_{12}^∞ Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametresi olarak adlandırılır.

TGK Metoduyla Polimerlerin Çözünürlük Parametresinin Tayini

Gaz kromatografisi ile Hildebrand-Scatchard ve Flory teorisinin birleştirilmesi ile (Guillet, 1973) χ_{12}^∞ ,

$$\chi_{12}^\infty = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.43)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

χ_{12}^∞ : Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametresi,

V_1 : çözücü molekülünün molar hacmi,

δ_1 : çözücünün çözünürlük parametresi,

δ_2 : polimerin çözünürlük parametresi' dir.

χ' in, Flory-Huggins' in orjinal entalpi parametresinden çok, artık serbest enerji fonksiyonu şeklindeki yorumu, entalpik ve entropik katkılar olmak üzere ayrılmasına imkan sağlar (Gareth, 1989).

$$\chi = \chi_h + \chi_s \quad (2.44)$$

Di Paola Baranji ve Guillet metodu, Bristow ve Watson' un çalışmalarını genişletip, büyüten bir metoddur. Bristow ve Watson bir dizi polimer serisinin, çözünürlük parametrelerini şişme dengeleri teorisinden yararlanarak hesaplanmıştır.

Buradaki temel ise, çözücünün çözünürlük parametrelerinin (δ_1) ve polimerin çözünürlük parametrelerinin (δ_2) Düzenli Çözelti Teorisi' ne entalpik etkileri hesaba katmak üzere dahil edilmesidir.

$$\chi^\infty = \frac{V_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 + \chi_s^\infty \quad (2.45)$$

Formüldeki ∞ , TGK verilerinin, polimerdeki çözücünün sonsuz seyreltik haliyle ölçüldüğünü göstermektedir. Parantez içindeki terimin tekrar açılıp yeniden düzenlenmesi sonucu

$$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi^\infty}{V_1} \right) = \left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{RT} - \frac{\chi_s^\infty}{V_1} \right) \quad (2.46)$$

eşitliği elde edilir. (2.46) eşitliği sol taraftaki terimin δ_1 ' e karşı çizilen grafiği, eğimden δ_2 değerinin hesaplandığı bir doğru vermelidir. Polistiren ve polibutiltetakrilat için uygulanan metod, birçok polimere de uygulanmıştır.

Birçok durumda $25^\circ C$ ' de hesaplanan δ_2 değerleri, geleneksel metodlarla hesaplanan değerlerle çok iyi bir uyum sağlamaktadır. TGK metodunun diğer tekniklere göre sağladığı en büyük avantaj, ölçümlerin oda sıcaklığının oldukça üstündeki değerlerde yapılabilmesidir. Bununla birlikte, denge termodinamiğinin ölçümleri sadece polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g)' nin üzerinde, hemen hemen $50^\circ C$ üzerindeki sıcaklıklarda yapılabilir. Bir ekstrapolasyon prosedürü genellikle oda sıcaklığına yakın değerlerde hesaplama yapılan diğer metodlardaki sonuçları karşılaştırmak açısından gereklidir.

2.2.2.3. Equation of State (Hal Denklemleri) Teorisi

Basit Flory-Huggins teorisi zincir moleküllerinin karışmasına bağlı olarak χ ' in konsantrasyon bağımlılığını, karışmadaki negatif hacim değişikliklerini, düşük kritik çözünme sıcaklıklarının oluşumunu açıklayamaz (Gray,1977).

Polimer-çözücü etkileşimini açıklayan bir başka teori *Hal Denklemleri Teorisi*' dir, Flory tarafından polimer çözeltilerine başarıyla uygulanmıştır. Bu teori, çözücü moleküllerin serbest hacimlerinin, polimerlerin sahip oldukları serbest hacimden çok daha büyük olduğunu varsayar. Bu varsayımına göre, bütün likitler amorf polimerler ve bunların karışımları, sadece indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklığın bir

fonksiyonu olan indirgenmiş haller eşitliğine uyarlar. Bu indirgenmiş parametreler, gerçek P, V, T nin, P^*, V^*, T^* karakteristik parametrelerine oranlarıdır.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.47)$$

indirgenme parametreleri, termal genleşme katsayılarından (α) ve izotermal bas-tırabilme katsayılarından (β) hesaplanabilirler.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial V}{V} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (2.48)$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (2.49)$$

Bu teoride polimer-çözücü etkileşim parametresi $\mathcal{X}_{12}^*$ ile gösterilir ve şu ba-ğıntı ile verilir:

$$\mathcal{X}_{12}^* = \ln \left[\frac{273, 2 \cdot R V_2^*}{V_g^0 V_1^* P_1^0} \right] - \left[1 - \frac{V_1^*}{M_2 v_2^*} \right] - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (2.50)$$

Eğer (2.42) ve (2.50) eşitlikleri son iki terim ihmal edilirse $\mathcal{X}_{12}^*$, $\mathcal{X}_{12}^\infty$ arasında

$$\mathcal{X}_{12}^* - \mathcal{X}_{12}^\infty = \ln(\tilde{v}_1 / \tilde{v}_2) \quad (2.51)$$

kadar bir fark vardır. Hal Denklemi Teorisinin Flory formülasyonunda $\mathcal{X}_{12}^*$ aşağı-daki eşitlikle verilir:

$$RT \mathcal{X}_{12}^* = P_1^* V_1^* \left[\left(3 \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{v}_1^{\frac{1}{3}} - 1}{\tilde{v}_2^{\frac{1}{3}} - 1} + \tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}_2^{-1} \right) + \tilde{v}_2^{-1} (\bar{X}_{12} / P_1^*) \right] \quad (2.52)$$

Buradaki $\bar{X}_{12}$, etkin değişim enerji parametresi olarak tanımlanır. (2.52) eşitliğindeki indirgenmiş parametreler aşağıdaki bağıntılarla bulunur.

$$(\tilde{v}^{\frac{1}{3}} - 1) = (\alpha T / 3)(1 + \alpha T) \quad (2.53)$$

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{\frac{1}{3}} - 1) / (\tilde{v}^{\frac{4}{3}}) \quad (2.54)$$

P_1^* , sıfır basınçındaki limit değerinde şu eşitlikle tanımlanır:

$$P_1^* = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_V \cdot T \tilde{v}_1^2 \quad (2.55)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.56)$$

$$P_1^* = \gamma T \tilde{v}_1^2 \quad (2.57)$$

(2.52) eşitliğindeki köşeli parantez içindeki terim, karışma prosesine serbest hacim katkısından ve $\bar{X}_{12}$ ' yi içeren terim enerji katkısından ortaya çıkar.

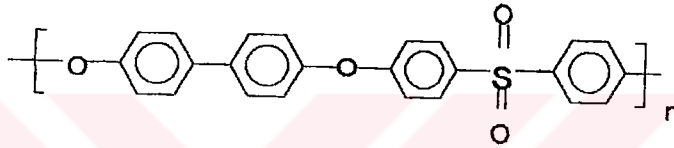
III. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Maddeler

3.1.1. Poli(fenil sülfon)

Poli(fenil sülfon), Amoco Corp. tarafından üretilen, ticari adı Radel olan bir üründür. Bu ürün Bisfenol A ve diklorofenil sülfon' un kondenzasyonu ile elde edilmiş sert, şeffaf, katı sentetik bir termoplastik polimerdir.

Polimerin tekrarlanan biriminin kimyasal formülü şu şekildedir:



Radel, kloroformda çözülüp, n-hekzan' da çöktürülerek saflaştırılmıştır ve bu çalışmada kullanılmıştır.

3.1.2. Çözücüler

Bu çalışmada kullanılan çözücüler n-nonan, n-dekan, kloroform, metilen klorür, toluen, n-propil benzen, izopropil benzen' dir. Çözücüler analitik saflıkta Merck malı olduğu için saflaştırmadan kullanıldı. Polimeri çöktürmek için de n-hekzan kullanıldı.

3.1.3. Destek Katısı

Gaz kromatografisinde kullanılan destek katılarının çoğu sularda yaşayan dilatome adlı algin (yosunun) silis kabuklarından yapılır. Buna kiselgur denir. Çok gözenekli olduğu için yüzeyi geniştir ve amorf silika yapısındadır. Çok az safsızlık içerir ve Chromosorb A, G, P, W ve T ticari markalı olarak satılmaktadır.

Çalışmada Merck malı 80/100 mesh' lik AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Rengi beyazdır, asitle yıkanarak kalsine edilmiştir. Dimetil klorosilan

(DMCS) ile kaplandığından yüzeyi az adsorplama yapar. Destek katısı polimer ile kaplanarak durucu faz olarak kullanılır.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Gaz Kromatografi Cihazı

Genel olarak bir gaz kromatografi cihazı beş kısımdan oluşmuştur (Littlewood, 1970). (Şekil 3.1) Bu çalışmada Hewlett Packard marka 5890 model ısı iletkenlik dedektörlü bir gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

3.2.1.1. Taşıyıcı Gaz

Kullanılan taşıyıcı gaz dedektörünün türüne bağlıdır. Isıl iletkenliği yüksek olan gazlar; hidrojen veya helyum (emniyetli olduğundan özellikle helyum) kullanılması gerektiğinden, bu çalışmada UCAR Union Carbide marka He gazı kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz, içinde bulunduğu silindirden Hewlett Packard marka bir basınç regülatörü yardımıyla basıncı düşürülerek sabit akış hızında (yaklaşık 10-100 ml/dak) kolon sistemine gönderildi. Taşıyıcı gazın debisi daha duyarlı olarak sabun köpüklü Flowmetre ile ölçülmüştür.

3.2.1.2. Örnek Giriş (İnjeskiyon) Kısmı

Analiz edilecek maddenin gaz, likit veya katı oluşuna göre; örnek giriş kısmı ve örneğin sisteme verilış yöntemi farklılıklar gösterir. Likit örnekler genellikle enjektörlerle verilir.

Bu çalışmada polimerle etkileşimleri incelenen çözücüler, 0,01 μ l duyarlılık, 1 μ l' lik Hamilton şırıngası ile 0,1 μ l olarak sisteme verilmiştir.

Örnek giriş kısmının en önemli parçalarından biri de septum' dır. Septum, örneğin enjektörle cihaza girmesini sağlayan ve kendi kendine kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engelleyen kısımdır. Bu çalışmada çözücünün cihaza verildiği kısım özel olarak ısıtılmıştır, verilen örneğin tamamen ve çabucak buharlaşmasını sağlayacak şekilde çalışılır. Bu çalışmada, injeksiyon kısmının sıcaklığı deney süresince 240°C' de sabit tutuldu.

3.2.1.3. Kolon

İnjesiyon kısmında verilen örnek buharlaşır ve geçmekte olan taşıyıcı gaz tarafından kolona taşınır. Kolonlar, içeriği uygun bir sabit fazla doldurulmuş ya da kaplanmış ince uzun borulardır. Ayırma işlemi burada gerçekleşir. Bu yüzden sistemin en önemli kısmıdır. Kolon yapımında kullanılan malzemeler cam, bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve plastik olabilir. Bu çalışmada yüzey adsorpsiyonu en düşük olan paslanmaz çelikten yapılmış 1/8 inch iç çapında ve 1m uzunluğunda bir kolon kullanılmıştır.

Kolon genellikle kolay ısınabilmesini sağlamak amacıyla kromatografi cihazında içinde hava sirkülasyonu bulunan termostatl bir etüv içinde bulunur. Bu etüvün sıcaklığı 100 – 300°C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda (kolon sıcaklığı) sabit tutularak ölçümler alınmıştır.

3.2.1.4. Dedektör

Dedektörün görevi kolondan taşıyıcı fazla beraber çıkan maddeleri kaydetmek ve miktarları hakkında bilgi sağlamaktır. Bir gazın pikinin dedektörden geçme zamanı en fazla bir saniyedir.

Gazların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin izlenmesine dayalı çok sayıda dedektör vardır. Dedektörlerin yüksek duyarlılık göstermeleri, sıcaklık ve gaz akış hızlarındaki değişimlerden fazla etkilenmemeleri beklenir. Yaygın olarak kullanılan dört dedektör tipi bulunmaktadır: Isıl iletkenlik dedektörü (TCD), alev iyonizasyon dedektörü (FID), elektron yakalama dedektörü (ECD), gaz yoğunluk dedektörü (GDD).

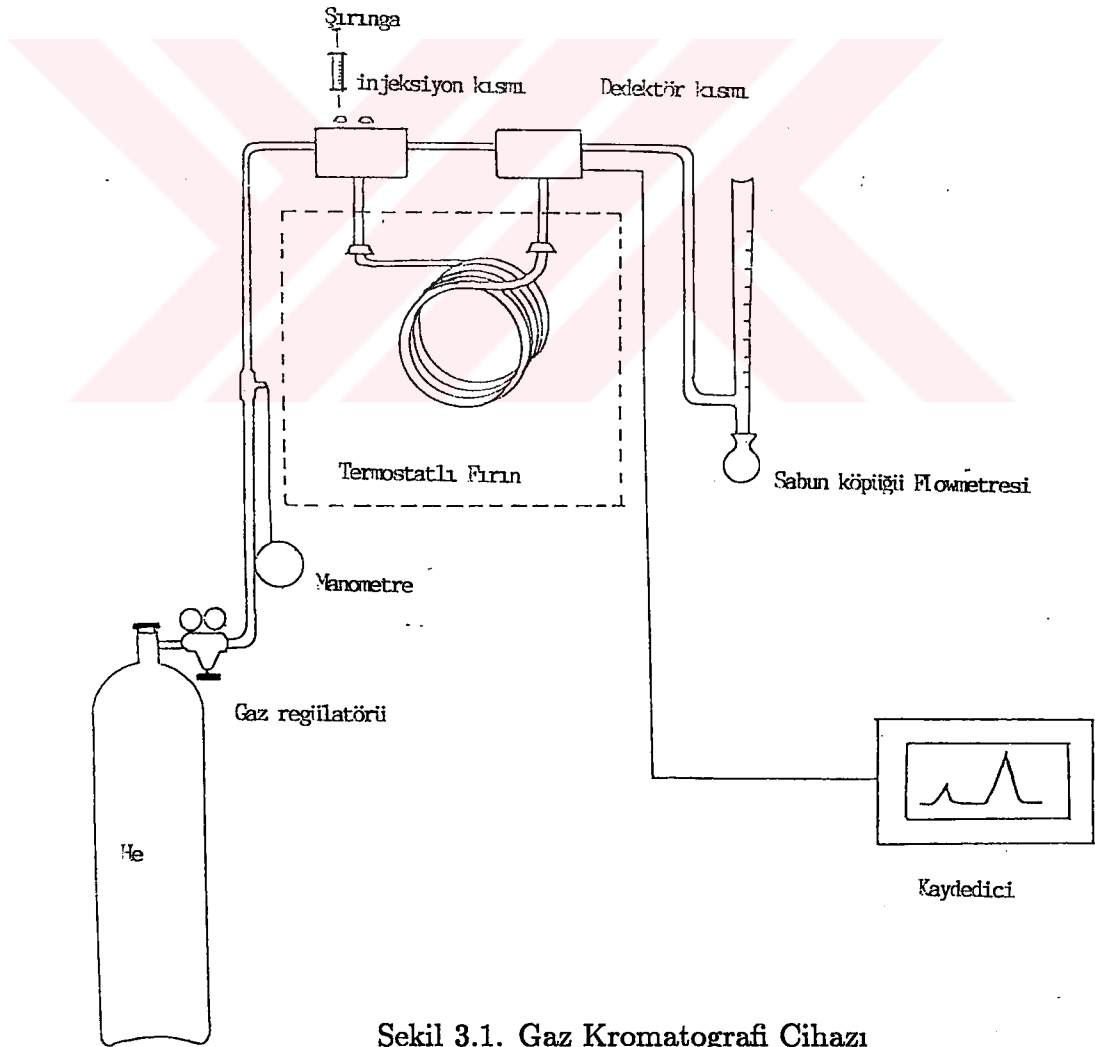
Isıl iletkenlik dedektörü, en çok kullanılan dedektörlerdendir. Bu çalışmada da ısıl iletkenlik dedektörü kullanılmıştır. Dedektörler çeşitli gazların, ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanır.

Bir elektrik akımı geçirilerek ısıtılmış ve genellikle tungsten olan filamentler üzerinden geçen saf taşıyıcı gaz filamentleri belli bir hızla soğutmaktadır. Kolonda taşıyıcı gazla beraber farklı bir buhar, ölçüm hücresine girdiğinde gazın ısı iletkenliği değişmekte ve bu hücredeki filamentin soğutulma hızı değişmektedir. Bunun

sonucu olarak flamentin sıcaklığı ve direnci değişmektedir. Ölçüm ve referans hücreleri, bir wheatstone köprüsünün kısımlarını oluşturdıklarından dengenin bozulması sonucu köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir elektrik yükseltici ile büyütülüp kaydediciye gönderilir. Böylece değişiklik kaydedilmiş, bunun sonucu olarak da sinyal elde edilmiş olmaktadır.

3.2.1.5. Kaydedici

Dedektör sinyalinin kaydedilmesi için potansiyometrik bir kaydedici kullanılır. Kaydedilen piklerin altındaki alanları hesaplamak için integratör kullanmak kolaylık ve doğruluk sağlamaktadır. Ancak bu çalışmada YEW marka bir kaydedici kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Gaz Kromatografi Cihazı

3.2.2. Vakum Etüvü, Yakma Fırını

Çalışmada Nüve EV018 marka vakum etüvü ve NEL marka yakma fırını kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. Kolon Hazırlaması

Paslanmaz çelikten yapılmış, dolu bir kolon önce uzun bir tel yardımıyla, mekanik olarak temizlendi. Ardından enjektörle sırasıyla su, %30' luk HCl, tekrar su, saf su ve aseton verilerek yıkandı. 105°C ' de vakum etüvünde iki gün kurutuldu.

Bir beherde $\pm 0,0001\text{gr}$ hassaslığında bir miktar poli (fenil sülfon) tartıldı. Bir miktar kloroformda hızla çözülerek bir kaç saat bekletildi ve 25ml' lik çözelti (20ml'si ilave edilecek olan Chromosorb W üzerinde, ağırlıkça %10 oranında polimer filmi oluşturacak şekilde) hazırlandı. Kurutulmuş olan Chromosorb W' de, gerekli miktarda, aynı hassasiyetle tartıldı ve saat camına konuldu. Polimer çözeltisinin 20ml' si büretle çözeltinin saat camını ıslatmayacağı bir hızla Chromosorb W üzerine ilave edildi. Aynı zamanda Chromosorb W yavaş yavaş spatülle karıştırılarak, kaplamanın homojen olmasına çalışıldı. Kloroform önce oda sıcaklığında bir kaç saat, sonra 105°C ' de vakum etüvünde 3 gün bekletilerek uçuruldu. Karışım, temizlenmiş olan kolonun içine dolduruldu. Kolonun iki ucu da silanize edilmiş cam yünüyle kapatıldı. Boş ve dolu kolon arasındaki ağırlık farkından kolon dolgusunun ağırlığı bulundu. PPS' nin Chromosorb W üzerindeki miktarı %10 olacak şekilde tartımlar alındığı halde, gerçek oran farklı olabileceğinden hazırlanmış olan kolon dolgusundaki PPS, 800°C ' de yakılarak gravimetrik metodla tayin edildi ve polimerin tayin edilen kütlesinin hazırlananla aynı olduğu bulundu.

Spiral şekline getirilen kolon gaz kromatografi cihazına monte edildi ve 380°C ' de bir gece helyum gazı geçirilerek şartlandırıldı.

3.3.2. Taşıyıcı Gazın Debisinin Ölçülmesi

Genellikle alıkonma hacmi yüksek debilerde, debi ile değişmektedir. Eğer

değişiyorsa, çeşitli debilerde bulunan alıkonma hacimleri debiye karşı çizilip sıfır debiye ekstrapole edilirse istenen alıkonma hacmi bulunmuş olur (Barrcales-Rienda et al,1988). Bu çalışmada çeşitli debilerle yapılan deneyler sonunda alıkonma hacminin, 6ml/dak veya daha düşük taşıyıcı gaz debilerinde sabit kaldığı görüldü. Bu nedenle taşıyıcı gazın debisi 3,8-4ml/dak arasında sabit tutulmuştur.

3.3.3. Çözücünün İnjesiyonu

0,01 μ l duyarlıklı Hamilton şırınga, çözücünün 10-15 kere çekilip boşaltılmasıyla yıkandı. Sonra 0,1 μ l çözücü çekilip boşaltıldı ve şırıngaya tekrar hava çekilip gaz kromatografi cihazının injeksiyon kısmına verildi. Böylece kromatografi cihazına eser miktarda çözücü ve hava verilmiş oldu. Elde edilen kromatogramlardaki hava ve çözücü piklerinin maksimumları enjekte edilen havanın ve çözücülerin alıkonma zamanları olarak kaydediciden okundu.

3.4. Deney Bulguları

PPS' nun 100°C – 290°C arasındaki sıcaklık bölgesinde n-nonan, n-dekan, kloroform, ve metilen klorür ile yapılan deneyler sonucunda bulunan t_a havanın ve t_r çözücülerinin alıkonma zamanlarından (2.18b) eşitliğine göre V_g^0 spesifik alıkonma hacimleri hesaplandı ve Tablo 3.1-4' de verildi. $\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi şekil 3.2.' de grafik olarak gösterildi.

Alıkonma diyagramlarından PPS' nun T_g camısı geçiş sıcaklığının $\sim 220^\circ C$ olduğu tespit edildi. 250°C' nin üstündeki sıcaklıklarda eğrinin lineer olduğu görüldü ve dengeye ulaşılan bölge olan 250°C – 300°C aralığındaki sıcaklık bölgesinde PPS' nun n-nonan , n-dekan , klor benzen, n-propil benzen, izopropil benzen ve toluen' le termodinamik etkileşimleri incelendi. Tablo 3.5-10' daki değerlerden yararlanarak bu sıcaklık aralığındaki alıkonma diyagramları Şekil 3.3' de gösterildi.

250°C – 300°C arasındaki sıcaklık bölgesinde (2.42) eşitliğine göre χ_{12}^∞ Flory-Huggins etkileşim parametreleri hesaplandı ve bulunan değerler Tablo 3.11' de verildi. Çözücülerin buhar basınçlarının (P_1^0), kritik değerlerinin, ikinci virial katsayılarının (B_{11}) ve molar hacimlerinin (V_1) hesaplanması Ekler bölümünde verildi.

Sonra χ_{12}^* etkileşim parametrelerini hesaplayabilmek için gerekli olan çözücülerin ve polimerin termal genleşme katsayısı α ve çözücülerin termal basınç katsayısı γ literatürde bulunamadığından Ek.7' de anlatıldığı gibi hesaplandı ve Tablo E.3' de verildi. Polimer ve çözücülerin karakteristik ve indirgenmiş parametreleri $\tilde{V}$, V^* , $\tilde{T}$, P^* (Tablo E.3) ve sonra $\bar{X}_{12}$ etkin değişim enerji parametreleri (2.47)-(2.57) eşitliklerinden hesaplandı, bulunan değerler Tablo 3.11' de toplandı.

(2.24) eşitliğinden yararlanılarak şekil 3.3' deki grafiklerin eğimlerinden $\Delta\bar{H}_{1,sorp}$ sorpsiyon ısıları bulundu ve Tablo 3.13' de verildi. (2.33) eşitliğiyle Ω_1^∞ değerleri hesaplandı ve Tablo 3.12' de verildi. $\ln \Omega_1^\infty$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimini gösteren grafikler şekil 3.4' de gösterildi. (2.34) eşitliği yardımıyla şekil 3.4' deki doğruların eğimlerinden, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ çözücülerin sonsuz seyreltiliklerdeki kısmi molar çözünme ısıları bulundu (Tablo 3.13). (2.35) eşitliğiyle $\Delta\bar{H}_v$ çözücülerin buharlaşma ısıları bulundu. Ek 5' de anlatıldığı gibi çalışılan sıcaklıkta olması gereken $\Delta\bar{H}_v^t$ değerleri çözücüler için hesaplandı ve değerler Tablo 3.13' de verildi.

Çözücülerin çözünürlük parametreleri δ_1 değerleri (Tablo 3.14) Ek 6' da anlatıldığı şekilde hesaplandı. (2.43) eşitliğin göre polimerin çözünürlük parametresi, δ_2 'nin bulunması amacıyla şekil 3.5-10 grafikleri çizildi. Bu grafiklerin kesim noktalarından ve eğimlerinden polimerin δ_2 çözünürlük parametresi hesaplanarak Tablo 3.15' de verildi. Şekil 3.11' de ise her bir sıcaklıktaki δ_2 'nin ortalama değerlerinin sıcaklıkla değişimini ve oda sıcaklığına ekstrapole edildiğinde bulunacak olan değerini göstermektedir.

Tablo 3.1. PPS ' da n-nonan ' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
100	77.35	4.7	3.95	0.859	0.86	1.13	21.5	5.81
110	77.35	4.8	3.95	0.856	0.85	1.06	20.5	4.52
130	77.35	5.1	3.95	0.848	0.82	0.93	20.5	2.34
150	77.35	5.5	3.95	0.838	0.79	0.86	20.8	1.47
160	77.35	5.7	3.95	0.833	0.78	0.83	21.0	1.04
170	77.35	5.9	3.95	0.828	0.76	0.81	20.5	1.04
180	77.35	6.2	3.95	0.820	0.74	0.79	20.4	1.03
200	77.30	6.5	3.95	0.813	0.73	0.77	20.9	0.82
220	77.30	6.8	3.95	0.806	0.72	0.75	21.1	0.61
230	77.30	7.0	3.95	0.801	0.71	0.74	21.3	0.60
240	77.30	7.2	3.95	0.796	0.71	0.74	21.4	0.60
250	77.30	7.4	3.95	0.791	0.70	0.73	21.8	0.59
270	77.30	7.7	3.95	0.784	0.70	0.72	21.6	0.39
290	77.30	8.1	3.95	0.775	0.68	0.69	21.8	0.19

Tablo 3.2. PPS ' da n-dekan ' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

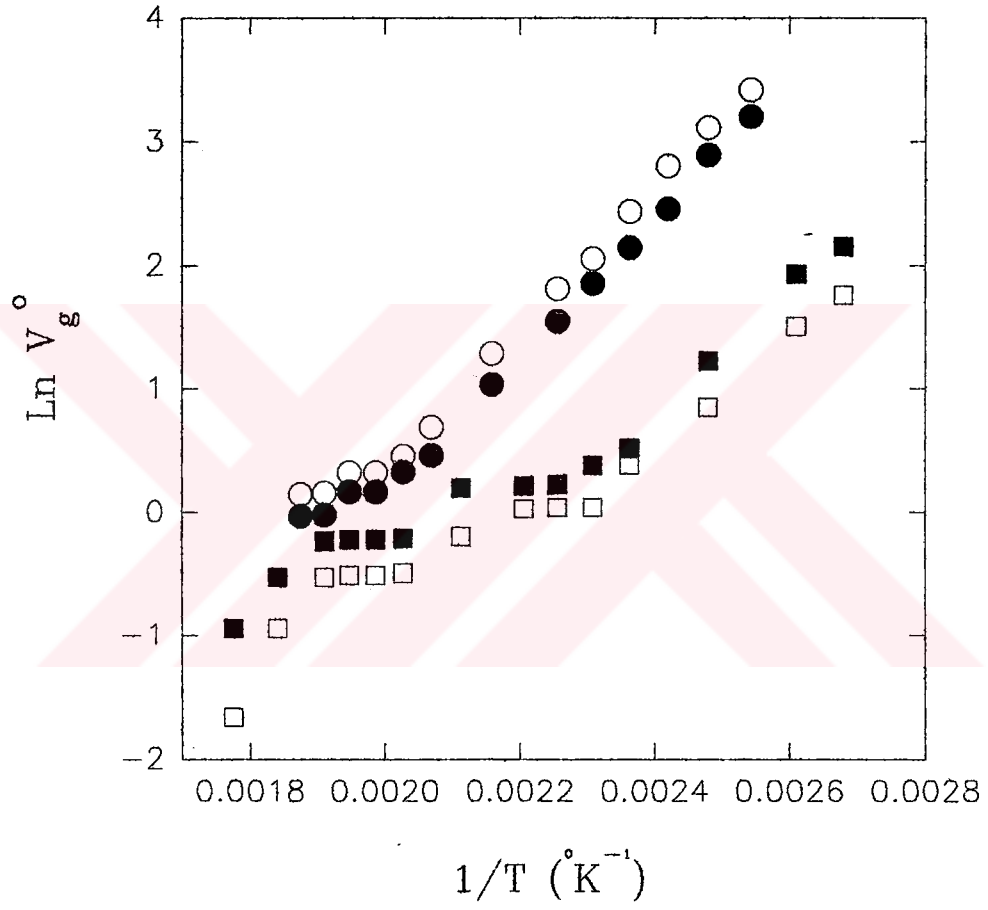
t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
100	77.35	4.7	3.95	0.859	0.86	1.26	21.0	8.62
110	77.35	4.8	3.95	0.856	0.85	1.17	20.5	6.89
130	77.35	5.1	3.95	0.848	0.82	0.98	20.5	3.41
150	77.35	5.5	3.95	0.838	0.79	0.87	21.2	1.68
160	77.35	5.7	3.95	0.833	0.78	0.85	20.7	1.46
170	77.35	5.9	3.95	0.828	0.76	0.82	21.0	1.25
180	77.35	6.2	3.95	0.820	0.74	0.80	20.4	1.24
200	77.30	6.5	3.95	0.813	0.73	0.79	20.6	1.22
220	77.30	6.8	3.95	0.806	0.72	0.76	21.0	0.81
230	77.30	7.0	3.95	0.801	0.71	0.75	21.2	0.80
240	77.30	7.2	3.95	0.796	0.71	0.75	21.2	0.80
250	77.30	7.4	3.95	0.791	0.70	0.74	21.4	0.79
270	77.30	7.7	3.95	0.784	0.70	0.73	21.8	0.59
290	77.30	8.1	3.95	0.775	0.68	0.70	21.8	0.39

Tablo 3.3. PPS ' da kloroform ' un alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
120	77.10	4.8	3.95	0.856	0.84	2.29	25.5	30.67
130	77.10	5.0	3.95	0.851	0.82	1.89	25.5	22.49
140	77.10	5.1	3.95	0.848	0.81	1.61	26.2	16.52
150	77.10	5.3	3.95	0.843	0.80	1.36	25.4	11.46
160	77.10	5.7	3.95	0.832	0.79	1.17	25.6	7.81
170	77.10	5.9	3.95	0.827	0.78	1.08	25.8	6.13
190	77.10	6.3	3.95	0.817	0.76	0.94	25.7	3.63
210	77.10	6.8	3.95	0.805	0.74	0.84	25.5	1.99
220	77.10	6.9	3.95	0.803	0.73	0.81	25.9	1.58
230	77.10	7.0	3.95	0.800	0.72	0.79	25.9	1.38
240	77.10	7.1	3.95	0.798	0.71	0.78	26.2	1.38
250	77.10	7.3	3.95	0.793	0.70	0.76	26.2	1.17
260	77.10	7.6	3.95	0.786	0.69	0.75	25.9	1.16

Tablo 3.4. PPS ' da metilen klorür ' ün alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
120	77.10	4.8	3.95	0.856	0.84	2.00	24.7	24.60
130	77.10	5.0	3.95	0.851	0.82	1.68	25.6	18.07
140	77.10	5.1	3.95	0.848	0.81	1.37	26.4	11.70
150	77.10	5.3	3.95	0.843	0.80	1.21	25.5	8.54
160	77.10	5.7	3.95	0.832	0.79	1.10	25.2	6.38
170	77.10	5.9	3.95	0.827	0.78	1.01	25.6	4.70
190	77.10	6.3	3.95	0.817	0.76	0.90	25.7	2.82
210	77.10	6.8	3.95	0.805	0.74	0.82	25.8	1.59
220	77.10	6.9	3.95	0.803	0.73	0.80	26.0	1.39
230	77.10	7.0	3.95	0.800	0.72	0.78	26.2	1.18
240	77.10	7.1	3.95	0.798	0.71	0.76	26.2	1.18
250	77.10	7.3	3.95	0.793	0.70	0.75	25.9	0.98
260	77.10	7.6	3.95	0.786	0.69	0.73	26.0	0.97



Şekil 3.2. n-nonan ($\square$), n-dekan ($\blacksquare$), kloroform ($\circ$) ve metilen klorür ($\bullet$)' ün spesifik alıkonma hacimlerinin mutlak sıcaklığının tersi ile değişimi

Tablo 3. 5. PPS ' da n-nonan ' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
250	77.50	7.4	3.82	0.792	0.70	0.72	27.2	0.38
260	77.50	7.6	3.82	0.787	0.69	0.71	27.9	0.37
270	77.55	7.8	3.82	0.783	0.68	0.69	28.0	0.30
280	77.55	7.9	3.82	0.780	0.68	0.69	28.3	0.24
290	77.55	8.1	3.82	0.776	0.67	0.68	29.1	0.18
300	77.55	8.3	3.82	0.771	0.66	0.67	28.8	0.18

Tablo 3. 6. PPS ' da n-dekan ' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
250	77.50	7.4	3.82	0.792	0.70	0.72	27.4	0.56
260	77.50	7.6	3.82	0.787	0.69	0.72	28.3	0.56
270	77.55	7.8	3.82	0.783	0.68	0.71	27.8	0.56
280	77.55	7.9	3.82	0.780	0.68	0.70	29.2	0.37
290	77.55	8.1	3.82	0.776	0.67	0.69	28.9	0.37
300	77.55	8.3	3.82	0.771	0.66	0.68	28.8	0.36

Tablo 3. 7. PPS ' da klor benzen ' ın alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
250	77.50	7.4	3.82	0.792	0.70	0.84	28.0	2.63
260	77.50	7.6	3.82	0.787	0.69	0.82	28.2	2.42
270	77.55	7.8	3.82	0.783	0.68	0.79	27.8	2.04
280	77.55	7.9	3.82	0.780	0.68	0.78	29.0	1.84
290	77.55	8.1	3.82	0.776	0.67	0.76	29.1	1.65
300	77.55	8.3	3.82	0.771	0.66	0.74	28.9	1.46

Tablo 3. 8. PPS ' da n-propil benzen 'in alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

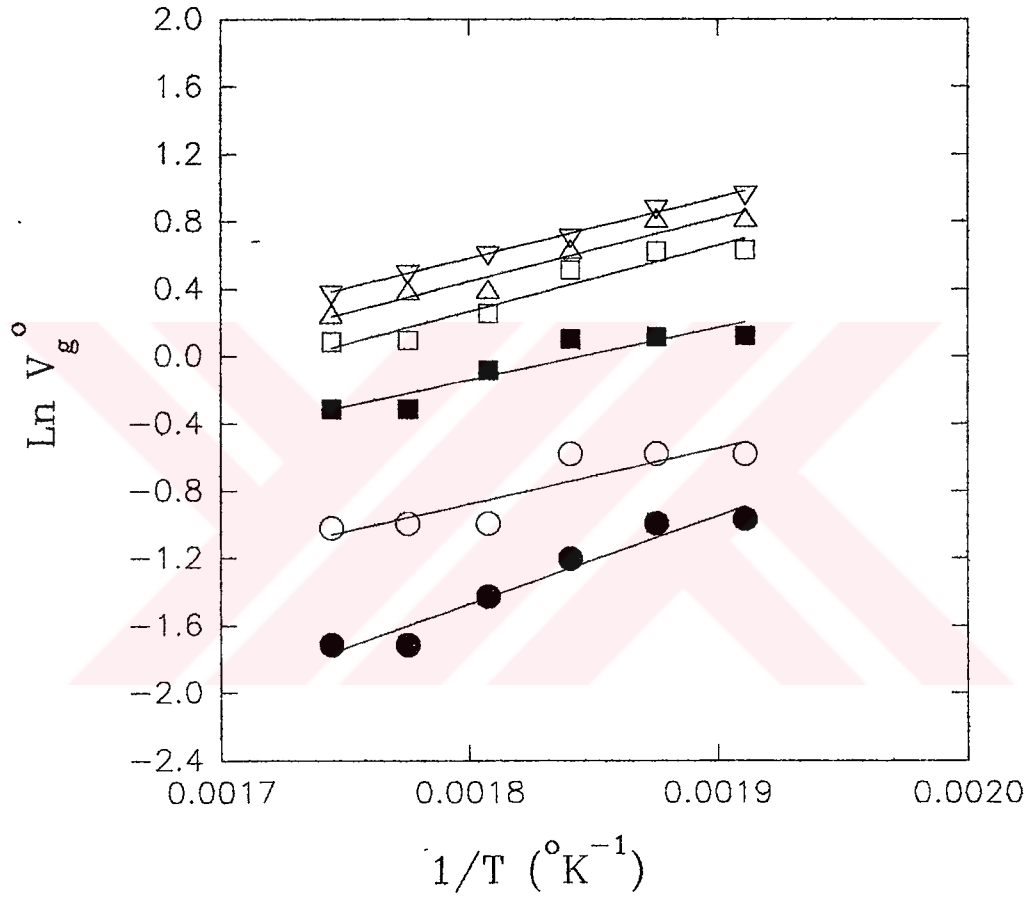
t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
250	77.50	7.4	3.82	0.792	0.70	0.82	28.2	2.25
260	77.50	7.6	3.82	0.787	0.69	0.81	28.2	2.24
270	77.55	7.8	3.82	0.783	0.68	0.78	27.5	1.86
280	77.55	7.9	3.82	0.780	0.68	0.76	29.1	1.47
290	77.55	8.1	3.82	0.776	0.67	0.75	29.2	1.46
300	77.55	8.3	3.82	0.771	0.66	0.73	29.1	1.27

Tablo 3. 9. PPS ' da izo propil benzen ' in alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
250	77.50	7.4	3.82	0.792	0.70	0.80	28.1	1.88
260	77.50	7.6	3.82	0.787	0.69	0.79	28.1	1.86
270	77.55	7.8	3.82	0.783	0.68	0.77	28.3	1.67
280	77.55	7.9	3.82	0.780	0.68	0.75	29.5	1.29
290	77.55	8.1	3.82	0.776	0.67	0.73	28.9	1.10
300	77.55	8.3	3.82	0.771	0.66	0.72	29.2	1.09

Tablo 3. 10. PPS ' da toluen ' in alıkonma hacimlerinin bulunmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_0 (cm Hg)	P (Psi)	Q (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ / g)
250	77.50	7.4	3.82	0.792	0.70	0.76	27.7	1.13
260	77.50	7.6	3.82	0.787	0.69	0.75	28.3	1.12
270	77.55	7.8	3.82	0.783	0.68	0.74	27.7	1.11
280	77.55	7.9	3.82	0.780	0.68	0.73	27.8	0.92
290	77.55	8.1	3.82	0.776	0.67	0.71	29.0	0.73
300	77.55	8.3	3.82	0.771	0.66	0.70	29.0	0.73



Şekil 3.3. n-nonan (●), n-dekan (○), klor benzen (▽), n-propil benzen (△), izopropil benzen (□) ve toluen (■)'nin spesifik alıkonma hacimlerinin mutlak sıcaklığının tersi ile değişimi

Tablo 3.11. PPS ' nun çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins etkileşme parametreleri (χ_{12}^{∞}), hal denklemi etkileşim parametreleri (χ_{12}^*) ve etkin değişim enerji parametreleri ($\bar{X}_{12}$)

t (°C)	Çözücüler	(χ_{12}^{∞})	(χ_{12}^*)	($\bar{X}_{12}$) (j/cm ³)
250	n-nonan	2.476	2.808	81.984
	n-dekan	2.430	2.727	71.857
	klor benzen	0.795	1.054	42.028
	n-propil benzen	1.177	1.440	46.940
	izopropil benzen	1.147	1.397	45.277
	toluen	1.208	1.537	68.537
260	n-nonan	2.346	2.698	80.493
	n-dekan	2.262	2.572	68.734
	klor benzen	0.734	1.006	40.546
	n-propil benzen	1.038	1.311	42.462
	izopropil benzen	0.995	1.257	40.138
	toluen	1.080	1.428	64.460
270	n-nonan	2.404	2.777	85.865
	n-dekan	2.100	2.427	65.773
	klor benzen	0.767	1.053	45.372
	n-propil benzen	1.001	1.288	42.891
	izopropil benzen	1.031	1.307	43.969
	toluen	0.955	1.325	60.717
280	n-nonan	2.480	2.875	92.178
	n-dekan	2.359	2.703	77.412
	klor benzen	0.737	1.037	46.075
	n-propil benzen	1.120	1.423	51.143
	izopropil benzen	1.123	1.412	50.725
	toluen	1.010	1.406	68.928
290	n-nonan	2.620	3.045	101.304
	n-dekan	2.208	2.573	74.779
	klor benzen	0.717	1.034	47.716
	n-propil benzen	1.144	1.465	54.941
	izopropil benzen	0.991	1.295	46.523
	toluen	1.109	1.534	80.734
300	n-nonan	2.470	2.929	99.493
	n-dekan	2.088	2.476	73.316
	klor benzen	0.714	1.052	50.782
	n-propil benzen	1.023	1.362	51.477
	izopropil benzen	0.996	1.318	49.270
	toluen	0.971	1.433	77.995

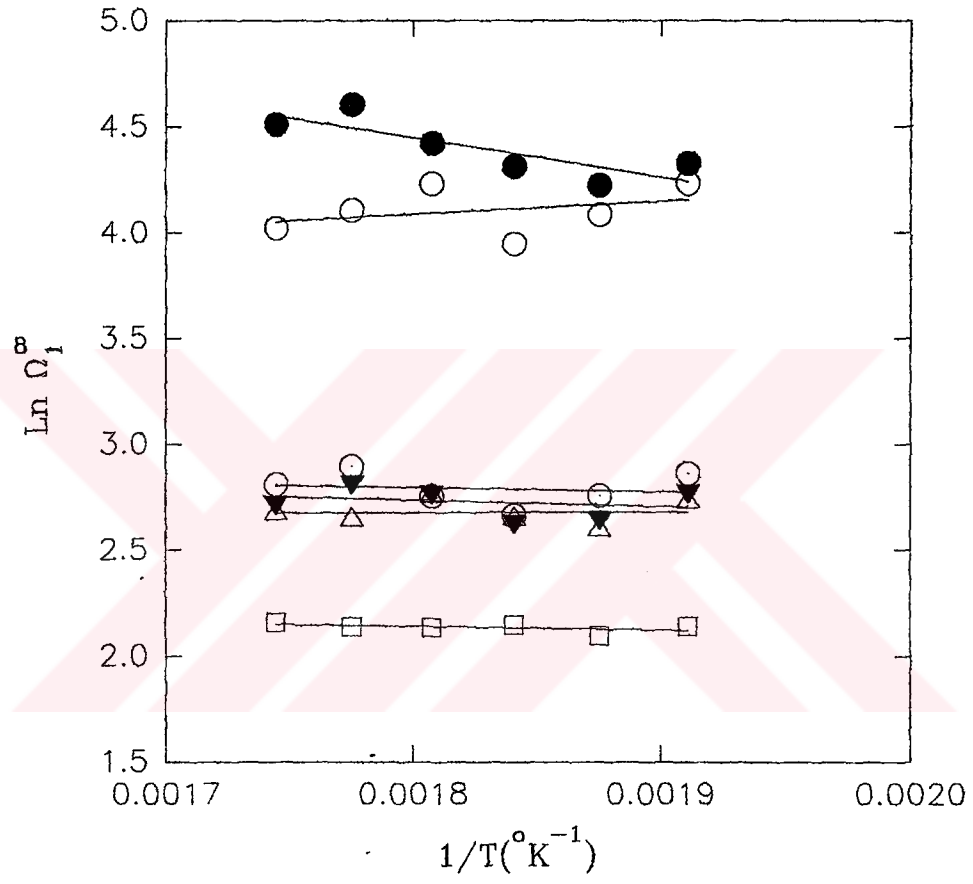
Tablo 3.12. Çözücülerin çeşitli sıcaklıklarda sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesirli aktivite katsayısı (Ω_1^∞) değerleri

Çözücüler	SICAKLIK (° C)					
	250	260	270	280	290	300
n-nonan	75.79	68.31	74.59	83.26	100.08	91.013
n-dekan	68.92	59.44	51.73	68.72	60.82	55.813
klor benzen	8.51	8.14	8.56	8.47	8.48	8.671
n-propil benzen	15.39	13.44	14.17	15.82	14.12	14.527
izopropil ben.	16.05	14.18	13.92	15.99	16.76	15.211
toluen	17.50	15.78	14.35	15.70	18.08	16.660

Tablo 3.13. Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) çözünme ısıları ($\Delta\bar{H}_{1,sorp}$) ve buharlaşma ısıları ($\Delta\bar{H}_v$)

Çözücüler	- $\Delta\bar{H}_{1,sorp}$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{H}_v^t$ (Literatürden)
n-nonan	10.41	-3.67	6.74	5.39
n-dekan	6.57	1.21	7.78	6.68
klor benzen	7.14	-0.35	6.79	5.99
n-propil benzen	7.45	0.06	7.51	6.68
izopropil ben.	7.74	-0.61	7.13	6.36
toluen	6.18	-0.38	5.80	4.38

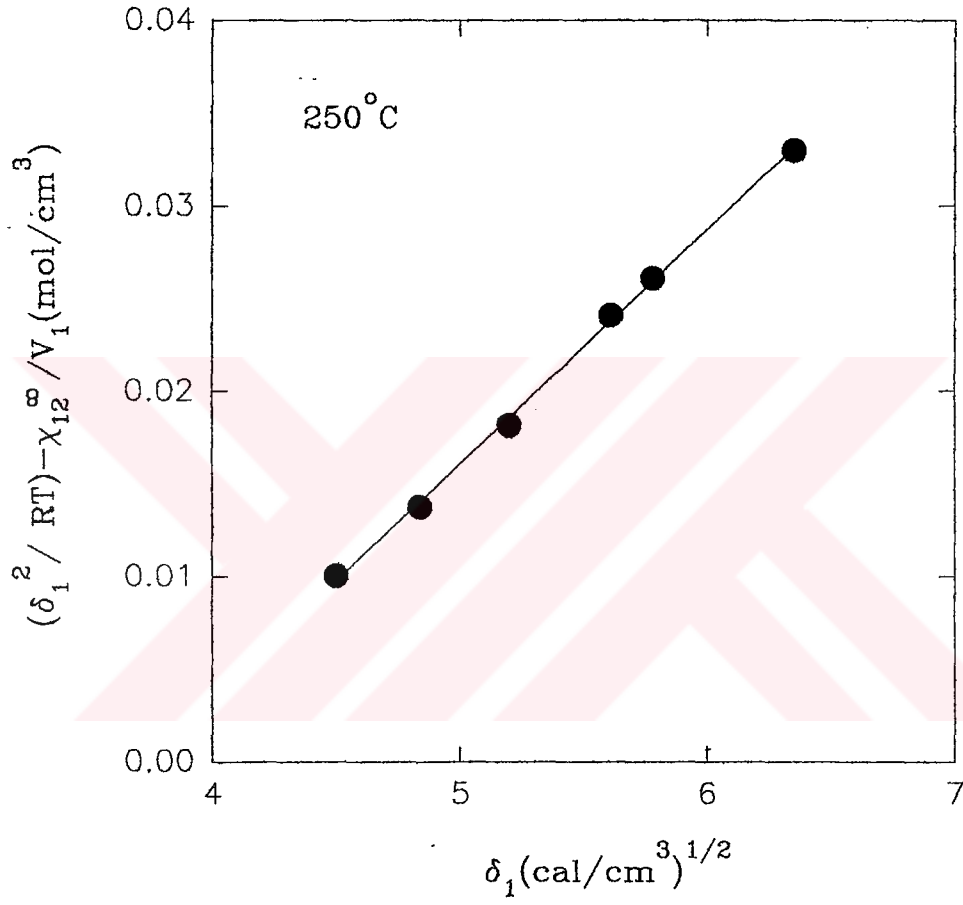
($\Delta\bar{H}_v^t$ literatürden) değerleri Ek.5. ' de anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.



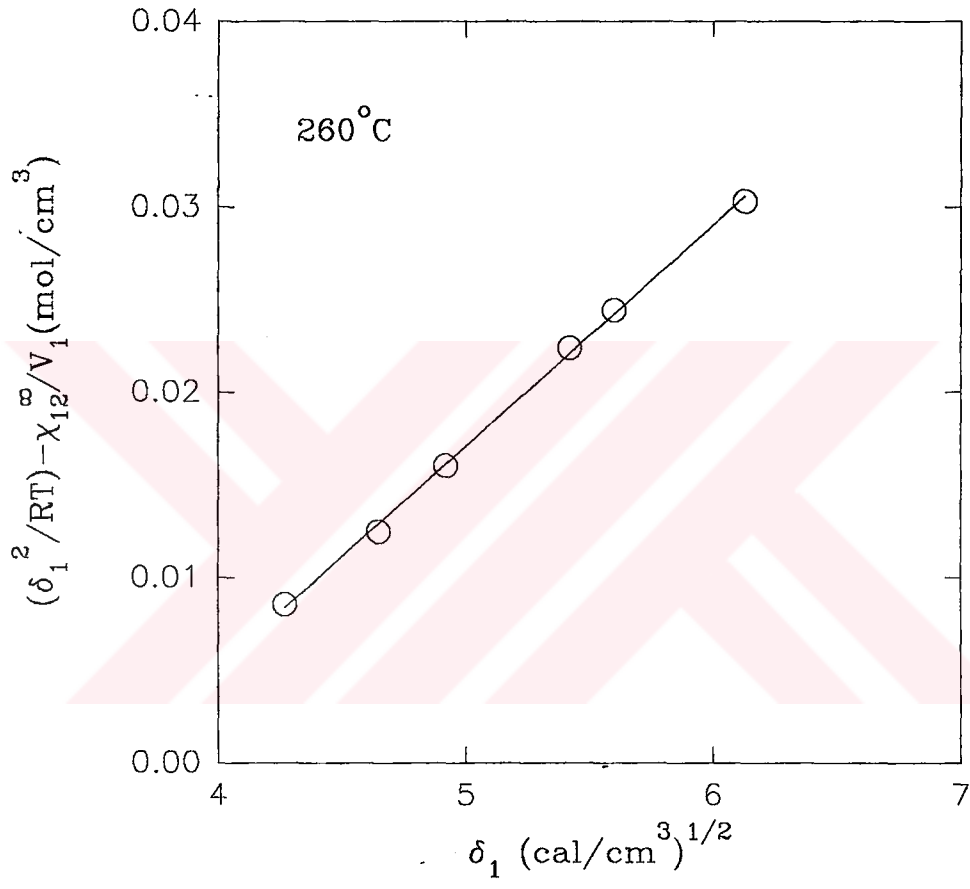
Şekil 3.4. n-nonan (●), n-dekan (○), klor benzen (□), n-propil benzen (△), izopropil benzen (▼) ve tolueen (⊙)'nin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının sıcaklıkla değişimi

Tablo 3.14. PPS ' nun çeşitli sıcaklıklardaki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

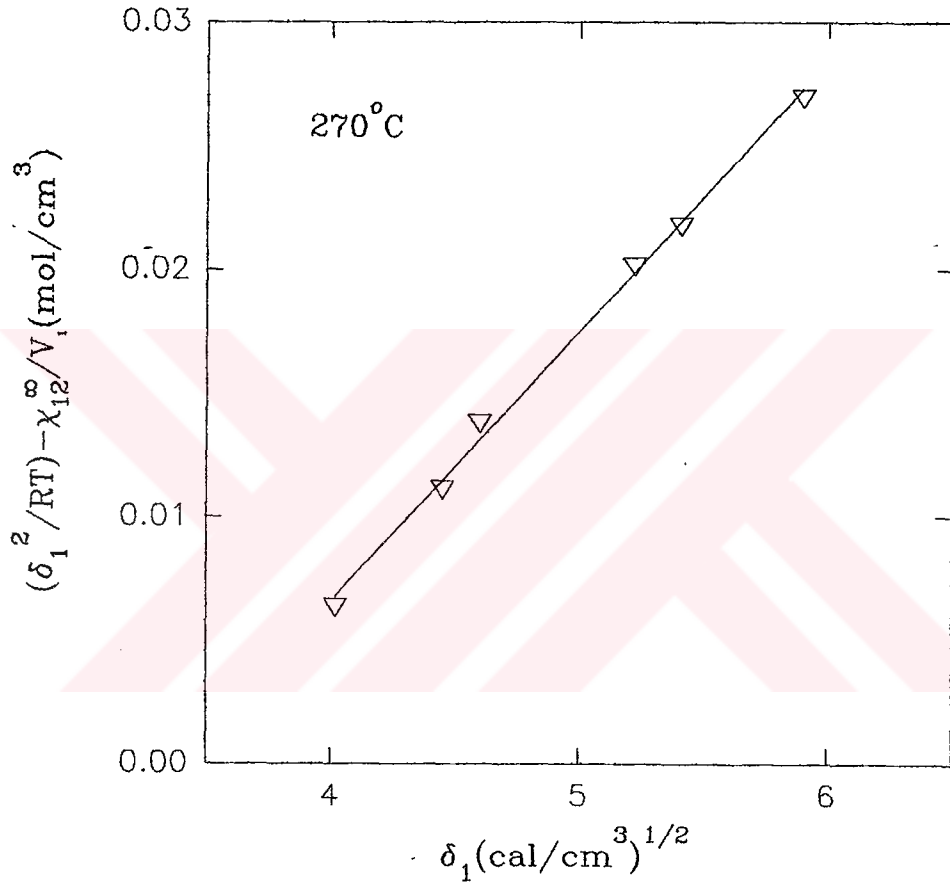
t (°C)	Çözücüler	δ_1 (cal/cm ³) ^{1/2}	$\delta_1^2/RT - \chi_{12}^\infty/V_1$ (mol/cm ³)
250	n-nonan	4.50	0.01002
	n-dekan	4.84	0.01375
	klor benzen	6.35	0.03302
	n-propil benzen	5.61	0.02411
	izopropil benzen	5.78	0.02609
	toluen	5.20	0.01818
260	n-nonan	4.27	0.00854
	n-dekan	4.65	0.01247
	klor benzen	6.13	0.03032
	n-propil benzen	5.42	0.02242
	izopropil benzen	5.60	0.02444
	toluen	4.92	0.01604
270	n-nonan	4.02	0.00637
	n-dekan	4.45	0.01118
	klor benzen	5.90	0.02702
	n-propil benzen	5.22	0.02022
	izopropil benzen	5.41	0.02184
	toluen	4.60	0.01384
280	n-nonan	3.73	0.00417
	n-dekan	4.24	0.00849
	klor benzen	5.66	0.02420
	n-propil benzen	5.00	0.01730
	izopropil benzen	5.20	0.01903
	toluen	4.24	0.01050
290	n-nonan	3.39	0.00175
	n-dekan	4.00	0.00719
	klor benzen	5.40	0.02134
	n-propil benzen	4.77	0.01488
	izopropil benzen	4.98	0.01736
	toluen	3.81	0.00684
300	n-nonan	2.98	0.00020
	n-dekan	3.73	0.00576
	klor benzen	5.11	0.00184
	n-propil benzen	4.51	0.01316
	izopropil benzen	4.74	0.01502
	toluen	3.26	0.00427



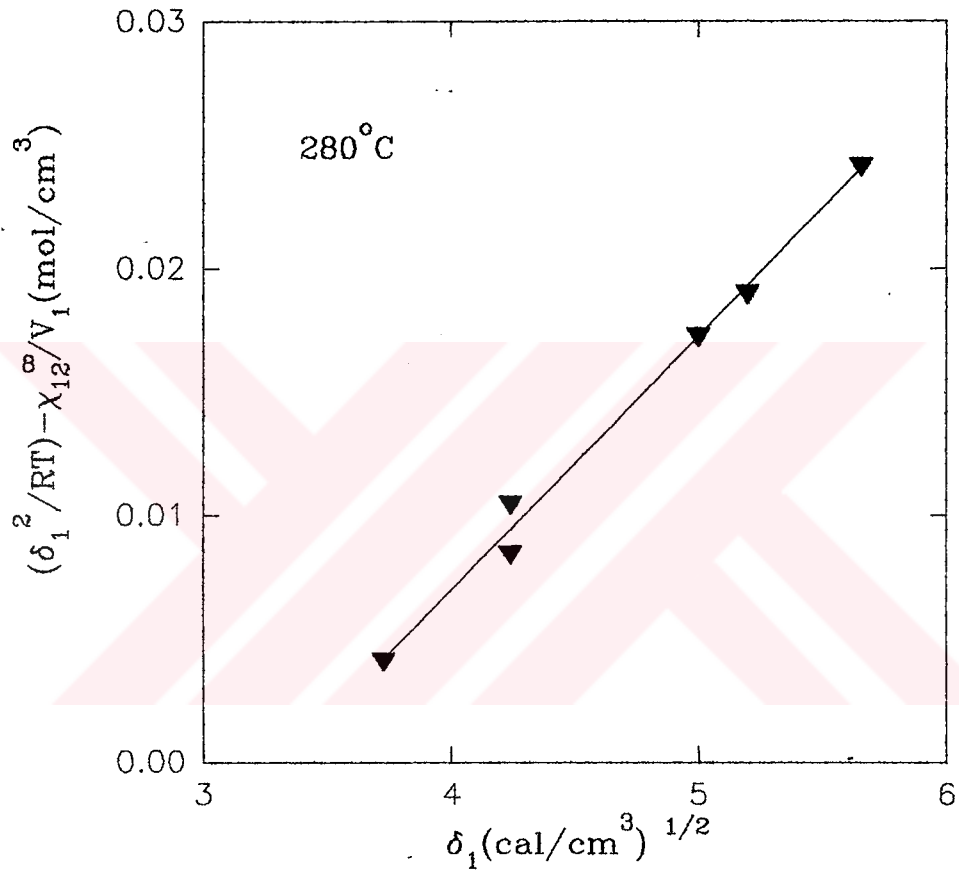
Şekil 3.5. PPS' nun 250°C' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması



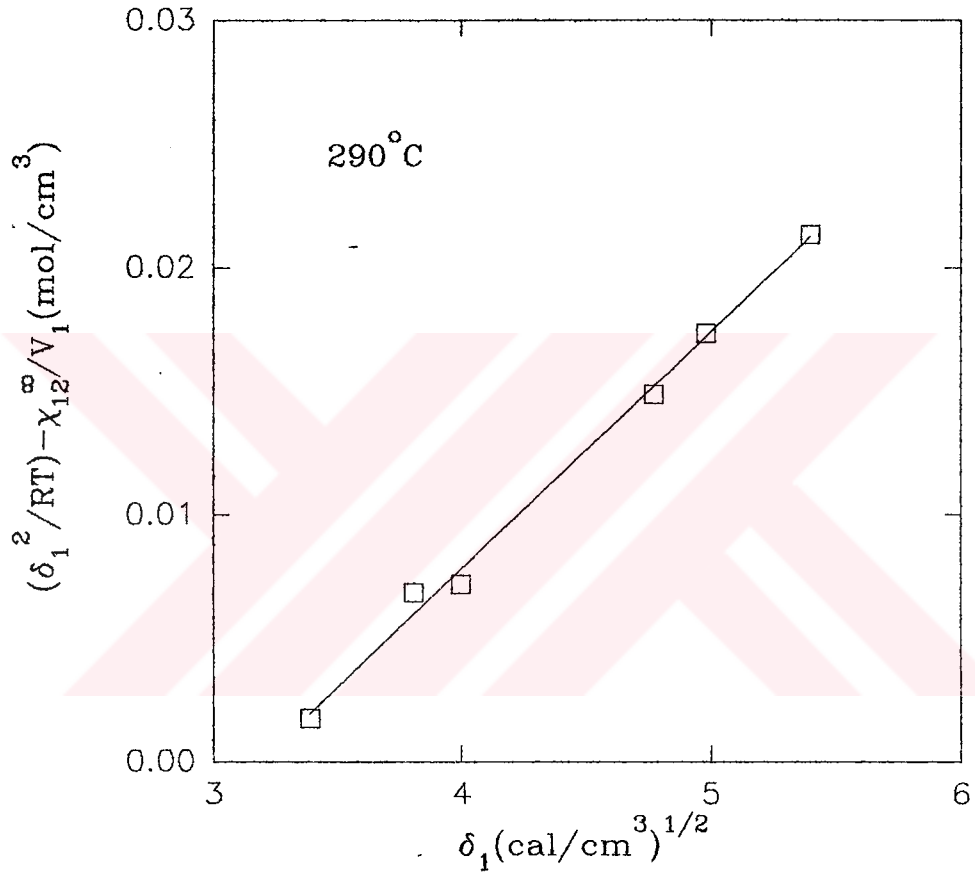
Şekil 3.6. PPS' nun 260°C' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması



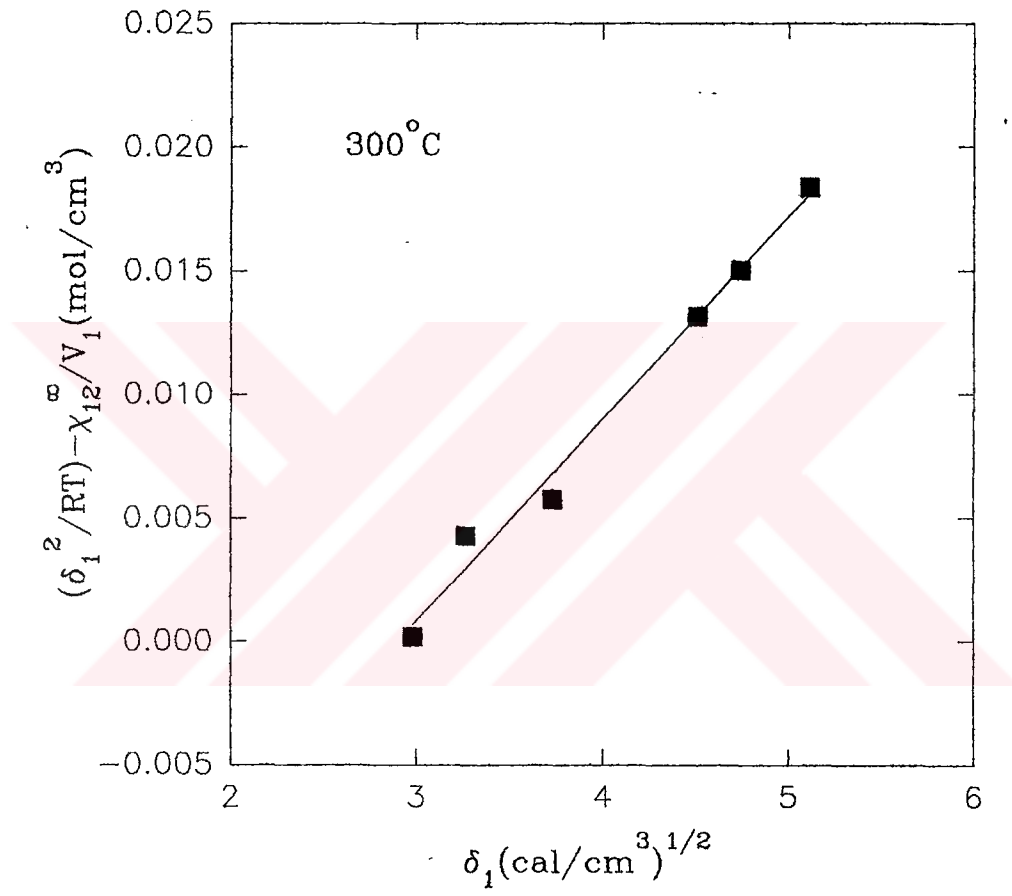
Şekil 3.7. PPS' nun 270°C' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması



Şekil 3.8. PPS' nun 280°C' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması



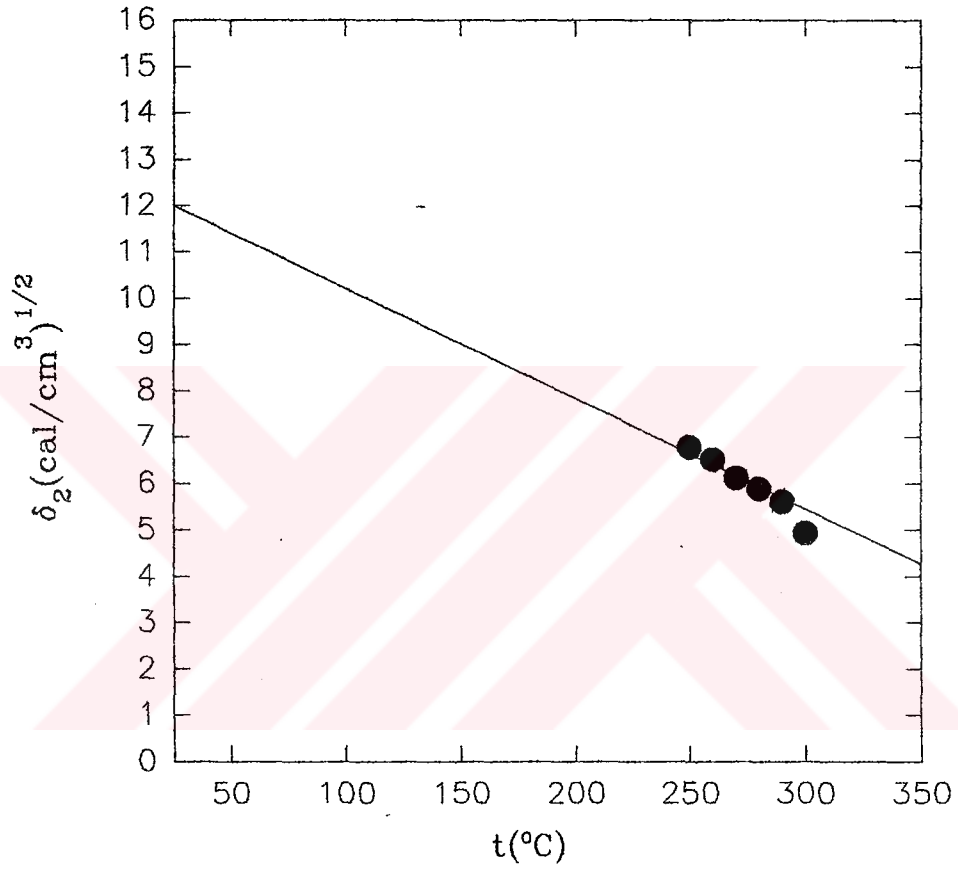
Şekil 3.9. PPS' nun 290°C' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması



Şekil 3.10. PPS' nun 300°C' deki δ_2 çözünürlük parametresinin bulunması

Tablo 3.15. PPS' un, (2.46) eşitliğine göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametresi δ_2 değerleri

t (°C)	$\delta_{\text{eğim}}$	$\delta_{\text{kesim noktası}}$	δ_{ortalama}
250	6.6	7.0	6.8
260	6.3	6.7	6.5
270	5.9	6.3	6.1
280	5.6	6.1	5.8
290	5.4	5.9	5.6
300	5.2	4.7	5.0



Şekil 3.11. PPS' nun δ_2 çözünürlük parametresinin sıcaklıkla değişimi

IV. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; PPS' nun $100^{\circ}\text{C} - 290^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklık bölgesinde, zayıf çözücüler olan n-nonan, n-dekan ile iyi çözücüler olan kloroform ve metilen klorür kullanılarak elde edilen spesifik alıkonma hacimlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimlerinden, zayıf çözücülerin klasik Z tipine yakın, oysa iyi çözücülerin klasik Z tipinden oldukça sapan alıkonma diyagramları sergilediği görüldü (Şekil 3.2). Bu alıkonma diyagramları incelendiğinde, hem iyi hem de zayıf çözücülerin, T_g noktasında ($\sim 220^{\circ}\text{C}$), lineerlikten saptığı görüldü. 150°C civarında beklenen β -relaksasyon geçişi ise sadece zayıf çözücüler durumunda görülebildi. β -relaksasyon geçişinin TKG ile incelenmesi, ilk kez bu çalışmada yapılmıştır. Bu sonuçlar, zayıf çözücüler kullanıldığında, β -relaksasyon geçişinin TKG tekniği ile görülebileceğini ortaya koymaktadır. Bu da, tespit edilmesi camsı geçiş sıcaklığına göre daha zor olan β -relaksasyonun tayininde daha kolay olan yeni bir yöntem olarak TKG' nin iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Dengeye ulaşılan bölge olan $250^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ aralığındaki sıcaklık bölgesinde n-nonan, n-dekan, toluen, n-propil benzen, izopropil benzen ve klor benzen' in alıkonma diyagramlarından, mutlak sıcaklığın tersi ile alıkonma hacimlerinin arttığı görüldü (Şekil 3.3). Polimer-çözücü sistemlerinin büyük çoğunluğu bu tür bir davranış göstermektedir. Alıkonma hacimlerinden yararlanarak PPS' nun $250^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ aralığındaki sıcaklık bölgesinde, çözücülerle termodinamik etkileşimi incelendi. n-Nonan, n-dekan, toluen, izopropil benzen, n-propil benzen ve klor benzen' in Flory-Huggins teorisindeki χ_{12}^{∞} etkileşim parametrelerinin sıcaklıkla biraz azaldığı görüldü (Tablo 3.11). Flory-Huggins teorisine göre, χ_{12}^{∞} ' nin 0.5' den düşük olduğu çözücüler, iyi, 0.5' den yüksek olduğu çözücüler de zayıf olarak tanımlanır. Bu durumda bütün çözücülerin χ_{12}^{∞} değerleri 0.5' den büyük olduğuna göre, hepsi zayıf çözücü olmakta, ancak klor benzen diğerlerine göre daha küçük χ_{12}^{∞} değerlerini göstermektedir. O halde, klor benzen, n-propil benzen, izopropil benzen, toluen, n-dekan, n-nonan sırasına göre çözücü kalitesi azalmaktadır. Ayrıca Hal Denklemi Teorisindeki χ_{12}^* etkileşim parametreleri, $\bar{X}_{12}$ etkin değişim enerji parametreleri (2.50) ve (2.52) eşitliklerinden hesaplandı (Tablo 3.11). Literatürde,

PPS için yapılmış çalışmalar bulunamadığından karşılaştırma yapılamadı.

Tablo 3.12' deki çözücülerin Ω_1^∞ sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı değerlerinden klor benzen hariç yine bütün çözücülerin PPS için zayıf çözücü olduğu görülmektedir. Çünkü Ω_1^∞ ' nın 5' den küçük değerleri, çözücünün iyi olduğunu, 5-10 arası değerleri çözücünün orta derecede iyi olduğunu, 10' dan büyük değerlerin ise çözücünün zayıf olduğunu gösterir. Tablodaki değerlerden klor benzen' in orta derecede iyi çözücü olduğu, diğer çözücülerin çok zayıf olduğu görülmektedir. Buradan elde edilen sonuçların, χ_{12}^∞ etkileşim parametreleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. $\ln \Omega_1^\infty$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi Şekil 3.4' de gösterildi. Sıcaklık arttıkça n-propil benzen, izopropil benzen, toluen ve klor benzen' in sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının ihmal edilebilir bir azalma gösterdiği görüldü. n-Nonan' ın $\ln \Omega_1^\infty$ değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı, n-dekan' ın ise sıcaklık arttıkça arttığı görüldü.

Çözücülerin $\Delta \bar{H}_1$ kısmi molar sorpsiyon ısılarının n-nonan hariç yaklaşık -7 kcal/mol olduğu görüldü (Tablo 3.13). $\Delta \bar{H}_1^\infty$ sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısılarının, n-dekan ve n-propil benzen hariç negatif değerlere sahip olduğu görüldü. (2.35) eşitliği ile hesaplanan $\Delta \bar{H}_v$ buharlaşma ısıları, Tablo 3.13' de verilen $\Delta \bar{H}_v^t$ değerleriyle karşılaştırıldı. Bu çalışmada bulunan $\Delta \bar{H}_v$ değerlerinin deney hataları içinde $\Delta \bar{H}_v^t$ değerlerinden $\sim 10\%$ saptığı görüldü.

TGK yöntemi, polimerin δ_2 çözünürlük parametrelerinin tespit edilmesinde yeni kullanılmaya başlanan bir yöntemdir. Bu çalışmada bulunan χ_{12}^∞ değerleri kullanılarak (2.46) eşitliğine göre çizilen grafiklerin (Tablo 3.14) düzgün bir doğru olduğu görüldü (Şekil 3.5-10). Bu grafiklerin kesim noktalarından ve eğimlerinden (2.46) eşitliğindeki χ_s ' i genellikle sıfıra yakın değerleri olduğundan ihmal ederek, polimerin δ_2 çözünürlük parametresi hesaplandı (Tablo 3.15). PPS' un δ_2 çözünürlük parametresinin ortalama değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelendi. Elde edilen doğru oda sıcaklığına extrapole edildiğinde polimerin çözünürlük parametresi δ_2 değerinin $12 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olduğu görüldü (Şekil 3.11). Bu değer bulunan değere ($\sim 11 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$) yakın olduğu görüldü (Kambour et al, 1974).

K A Y N A K L A R

- Barrcales-Rienda, J.M., Vidial Gancedo, J., 1988. Thermodynamic Studies on Poly (N-(n-octadecyl) maleimide) (PMI-18) / Solvent systems by Inverse Gas Chromatography With Capillary Columns, In: *Macromolecules*, 21: 220-228
- Baysal, B., 1981. *Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi*: 21-24
- Billmeyer, F.W., 1962. *Textbook of Polymer Science-Second Edition*, Wiley-New York: 23-26
- Brandrup, j., Immergut, E.H., 1989. *Polymer Handbook-Third Edition*, Wiley Interscience, New York: VI-476-477
- Braun, J.M., Guillet, J.E., 1976. Inverse Gas Chromatography in the Vicinity of Tg. Effects of the Probe Molecule, In: *Macromolecules*, 9: 340
- Gareth, J.Price., 1989. Calculation of Solubility Parameters by Inverse Gas Chromatography, In: Douglas R.Lloyd, Thomas Carl Ward, Henry P. Schreiber, Clara C.Piazana (Editors), *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials*, ACS Symposium Series 391, England : 48-57
- Gray, D.G., Guillet, J.E., 1974. Gas Chromatography on Polymers at Temperatures Close to the Glass Transition, In: *Macromolecules*, 7: 244
- Gray, D.G., 1977. Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions, In: A.D. Jenkins (Editor), *Progress in Polymer Science*, Pergamon Press, 5, 1: 1-60
- Guillet, J.E., 1973. New Developments in Gas Chromatography, In: J.H. Purnell (Editor), Wiley-Interscience, New York: 187-235
- Kambour, R.P., Gruner, C.L., Romagosa, E.E., 1974. Bisphenol-A Polycarbonate Immersed in Organic Media: Swelling and Response Stress, In: *Macromolecules*, 7: 248
- Letton, A., Friend, J.R., Welsh, W.J., 1987. An Analysis of Secondary Relaxations in Bisphenol-A Polysulfone, In: S.E. Keinath, R.L. Miller, J.K. Rieke (Editors), *Order in the Amorphous State of Polymers*, Plenum Press, New York: 359
- Littlewood, A.B., 1970. *Gas Chromatography*, Academic Press, Mc Graw-Hill,

New York: 4-9

- Munk, Petr., 1991. Polymer Characterization Using Inverse Gas Chromatography, In: Howard G. Barth, Jimmy W.Mays (Editors), Modern Methods of polymer Characterization, Birmingham, Alabama: 151-162
- Prausnitz, J.M., 1969. Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria, Prentice -Hall International, Inc.:127
- Reid, R.C., Sherwood, T.K., 1966. Properties of Gases and Liquids-Second Edition, Mc Graw-Hill, New York: 94
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., 1977. Properties of Gases and Liquids- Third Edition, Mc Graw-Hill, Inc.
- Rodrigues, F., 1970. Principles of Polymer Systems-Second Edition, Mc Graw-Hill Co: 17-23
- Smidsrob, O., Guillet, J.E., 1969. Study of Polymer -Solute Interactions by Gas Chromatography, In: Macromolecules, 2: 272
- Sperling, L.H., 1985. Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley and Sons, New York: 97-99
- Van Krevelen, D.W., 1972, Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation With Chemical Structure, Elsevier, Amsterdam: 129
- Yilmaz, F., Çakmak, M., 1994. International Polymer Processing, 2: 41

EKLER

EK 1. Kritik Değerlerin Hesaplanması

n-nonan, n-dekan, klor benzen, n-propil benzen, izopropil benzen, kloroform, metilen klorür ve tolüen için kritik değerler tablolardan okundu (Reid et al,1977).

Kritik değerler, Antoine sabitleri ve merkezsizlik faktörleri (w) Tablo E.1' de verilmiştir.

EK 2. Çözücülerin Buhar Basınçlarının (P_1^0) Hesaplanması

Çözücülerin buhar basınçları Antoine denkleminde hesaplandı (Reid et al,1977).

$$\ln P_1^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (E.1)$$

Burada;

T : Deneyin yapıldığı sıcaklık ($^{\circ}K$),

A, B, C : Antoine sabitleri' dir.

Bulunan P_1^0 değerleri Tablo E.2' de verilmiştir.

EK 3. İkinci Virial Katsayılarının (B_{11}) Hesaplanması

Bu katsayı Pitzer ve Curl korelasyonundan yararlanılarak aşağıdaki şekilde bulunmuştur (Prausnitz,1969).

$$\frac{B_{11}.P_c}{RT_c} = f_w\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (E.2)$$

$$\frac{B_{11}.P_c}{RT_c} = f^{(0)}\left(\frac{T}{T_c}\right) + w f^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (E.3)$$

w :merkezsizlik faktörü

$$w = \frac{-\ln P_c - 5,92714 + 6,096480\theta^{-1} + 1,28862 \ln \theta - 0,169347\theta^6}{15,2518 - 15,6876\theta^{-1} - 13,4721 \ln \theta + 0,43577\theta^6} \quad (E.4)$$

denklemlerle verilir. Burada;

$$\theta = \frac{T_b}{T_c} \quad (E.5)$$

olarak tanımlanır.

(E.3) eşitliğindeki $f^{(o)}$, merkezlik faktörünün ($w = 0$) sıfır olması durumunda basit akışkanlar için indirgenmiş ikinci virial katsayısını verir ve

$$f^{(0)} = 0,1445 - 0,330 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,1385 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} - 0,0121 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-3} \quad (E.6)$$

denklemleriyle verilir. (E.3) eşitliğindeki $f^{(1)}$ ise w ile çarpılan bir düzeltme faktörüdür ve

$$f^{(1)} = 0,073 + 0,46 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,50 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} - 0,097 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-3} - 0,0073 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-8} \quad (E.7)$$

eşitliği ile verilir.

Bulunan B_{11} değerleri Tablo E.2' de verilmiştir.

EK 4. Çözücülerin Molar Hacimlerinin (V_1) Hesaplanması

Molar hacim şu şekilde hesaplanabilir.

$$V_1 = \frac{V_c}{\rho_r} \quad (E.8)$$

Burada;

ρ_r : indirgenmiş yoğunluk' tur ve şu şekilde ifade edilir:

(Reid, et al, 1966)

$$\rho_r = 1,20 + (5,563 - 11,03Z_c)(1 - T_r)^{(0,8Z_c+0,31)} \quad (E.9)$$

Burada; Z_c : Sıkıştırılabilirlik faktörü' dür ve

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (E.10)$$

şeklinde tanımlanır. Bulunan V_1 değerleri Tablo E.2' de verilmiştir.

EK 5. Çözücülerin Molar Buharlaşma Entalpilerinin Hesabı

ΔH_v değerini hesaplamak için şu eşitlikler kullanılır: (Prausnitz, 1969)

$$\Delta H_v^t = \Delta H_v^b \left(\frac{1 - T/T_c}{1 - T_b/T_c} \right)^\epsilon \quad (E.11)$$

Burada;

ΔH_v^b : normal kaynama noktasındaki buharlaşma entalpisi' dir.

$\varepsilon = 0,38$ alınır.

ΔH_v^b , T_b ve T_c değerleri Tablo E.1' den yararlanılarak bulunmuştur (Reid et al, 1977). Çalışılan sıcaklıklardaki ΔH_v^t değerleri farklı çözücüler için hesaplanmıştır ve Tablo 3.13' de verilmiştir.

EK 6. Çözücülerin Çözünürlük Parametreleri (δ_1) Hesabı

δ_1 değeri, gaz kromatografisi metoduyla (2.37) eşitliğine göre hesaplanabilir.

$$\delta_1^2 = \frac{\Delta H_v - RT}{V} \quad (2.37b)$$

Bulunan δ_1 değerleri Tablo 3.14' de verilmiştir.

EK 7. α ve γ Değerlerinin Hesaplanması

Çözücüler için α değerleri, (2.48) eşitliği ve (EK 4)' de anlatıldığı şekilde bulunan V_1 değerleri kullanılarak hesaplandı. Polimer için α değerleri (Brandrup et al, 1989), yapısı benzer polimer poly (oxy-1,4-phenylenesülfonyl-1,4-phenylene)' nun deneysel olarak bulunan sabit değerleri kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda hesaplandı.

Çözücüler için çeşitli sıcaklıklardaki γ değerleri;

$$\gamma_1 = 1,1\delta_1^2/T \quad (E.12)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır (Van Krevelen,1972) ve Tablo E.3' de verilmiştir.

Tablo E.1. Çözücülerin B_{11} , V_1 ve P_1^0 değerlerinin bulunmasında kullanılan sabitler

Çözücüler	M (g/mol)	T_b (°K)	T_c (°K)	V_c (cm ³ /mol)	P_c (atm)	Z_c	ANT A	ANT B	ANT C	w	$\Delta \bar{H}_v^b$ (cal/mol)
n-nonan	128.59	424	594.6	548	22.8	0.260	15.9671	3291.45	-71.33	0.444	8823
n-dekan	142.286	447.3	617.6	603	20.8	0.247	16.0114	3456.80	-78.67	0.490	9388
klor benzen	112.559	404.9	632.4	308	44.6	0.265	16.0676	3295.12	-55.60	0.249	8735
n-propil ben.	120.195	432.4	638.3	440	31.6	0.265	16.0062	3433.84	-66.01	0.334	9140
izopropil ben.	120.195	425.6	631	428	31.7	0.260	15.9722	3363.60	-63.37	0.335	8970
toluen	92.141	383.8	591.7	316	40.6	0.264	16.0137	3096.52	-53.67	0.257	7930

Tablo E.2. Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücünün molar hacmi (V_1), saf çözücünün buhar basıncı (P_1°) ve gaz halindeki çözücüye ait ikinci virial katsayı (B_{11}) değerleri

t (°C)	Çözücüler	V_1 (cm ³ / mol)	P_1° (atm)	- B_{11} (cm ³ / mol)
	n-nonan	262.186	7.74	1100.78
	n-dekan	276.004	4.94	1385.22
	klor benzen	138.356	10.85	645.53
250	n-propil benzen	188.140	6.42	990.44
	izopropil benzen	190.092	7.54	944.12
	toluen	154.105	16.16	570.16
	n-nonan	270.578	9.06	1048.23
	n-dekan	283.283	5.87	1316.55
	klor benzen	141.392	12.58	617.73
260	n-propil benzen	192.093	7.54	944.97
	izopropil benzen	194.314	8.82	900.98
	toluen	198.964	18.55	545.20
	n-nonan	280.327	10.54	999.40
	n-dekan	291.438	6.91	1252.96
270	klor benzen	144.727	14.49	591.56
	n-propil benzen	196.416	8.79	902.30
	izopropil benzen	198.959	10.24	860.46
	toluen	164.623	21.16	521.66
	n-nonan	291.965	12.19	953.95
	n-dekan	300.705	8.09	1193.93
280	klor benzen	148.430	16.60	566.88
	n-propil benzen	201.185	10.19	862.18
	izopropil benzen	204.120	11.81	822.34
	toluen	171.410	24.02	499.42
	n-nonan	306.433	14.00	911.54
	n-dekan	311.440	9.40	1139.03
290	klor benzen	152.590	18.92	543.57
	n-propil benzen	206.501	11.75	824.38
	izopropil benzen	209.927	13.55	786.41
	toluen	179.910	27.13	478.38
	n-nonan	325.665	16.00	871.90
	n-dekan	324.207	10.86	1087.87
300	klor benzen	157.338	21.45	521.52
	n-propil benzen	212.508	13.46	788.72
	izopropil benzen	216.567	15.47	752.48
	toluen	191.369	30.50	458.45

Tablo Ek. 3. Çözücülerin ve Polimerin karakteristik ve indirgenmiş parametreleri

t (°C)	Çözücüler	$10^3 \cdot \alpha$ (1/K)	γ (J/cm ³ K)	$\tilde{V}_1$	P_1^* (J/cm ³)	$\tilde{T}_1$	V_1^* (cm ³ /mol)
	n-nonan	3.006	0.178	1.744	283.22	0.09704	150.32
	n-dekan	2.514	0.206	1.682	304.92	0.09463	164.06
	klor benzen	2.110	0.354	1.622	486.90	0.09178	85.32
250	n-propil benzen	2.130	0.277	1.625	382.52	0.09195	116.98
	izopropil ben.	2.020	0.294	1.607	396.94	0.09100	117.10
	toluen	2.959	0.238	1.739	376.33	0.09684	88.63
	n-nonan	3.356	0.157	1.788	267.62	0.09850	151.30
	n-dekan	2.729	0.187	1.717	293.96	0.09605	164.95
	klor benzen	2.256	0.325	1.651	472.37	0.09324	85.62
260	n-propil benzen	2.285	0.254	1.656	371.16	0.09344	117.36
	izopropil ben.	2.160	0.271	1.636	386.74	0.09251	117.39
	toluen	3.302	0.209	1.783	354.07	0.09832	89.16
	n-nonan	3.810	0.137	1.837	251.03	0.09988	152.60
	n-dekan	2.989	0.168	1.755	281.02	0.09742	166.05
270	klor benzen	2.439	0.295	1.685	454.72	0.09473	85.90
	n-propil benzen	2.468	0.231	1.689	357.80	0.09491	117.80
	izopropil ben.	2.322	0.248	1.668	374.57	0.09399	117.77
	toluen	3.772	0.180	1.834	328.64	0.09980	89.78
	n-nonan	4.446	0.116	1.893	229.78	0.10122	154.26
	n-dekan	3.326	0.149	1.798	266.30	0.09878	167.27
280	klor benzen	2.648	0.267	1.720	436.65	0.09614	86.31
	n-propil benzen	2.690	0.208	1.725	342.32	0.09634	118.32
	izopropil ben.	2.510	0.225	1.701	360.07	0.09541	118.26
	toluen	4.428	0.150	1.891	296.73	0.10119	90.63
	n-nonan	5.424	0.094	1.958	203.60	0.10249	156.48
	n-dekan	3.770	0.131	1.845	251.16	0.10010	168.77
290	klor benzen	2.916	0.238	1.759	414.63	0.09755	86.74
	n-propil benzen	2.968	0.186	1.765	326.27	0.09776	118.93
	izopropil ben.	2.745	0.202	1.738	343.64	0.09683	118.79
	toluen	5.458	0.119	1.960	257.41	0.10252	91.78
	n-nonan	7.145	0.071	2.038	169.01	0.10366	159.78
	n-dekan	4.380	0.112	1.899	231.45	0.10136	17.072
300	klor benzen	3.300	0.210	1.807	392.93	0.09906	87.07
	n-propil benzen	3.325	0.164	1.810	307.72	0.09913	119.68
	izopropil ben.	3.040	0.180	1.779	326.54	0.09822	119.43
	toluen	7.336	0.086	2.045	206.06	0.10375	93.58

Tablo E.3. Devamı

t (°C)	Polimer	$10^4 \cdot \alpha$ (1/°K)	$\tilde{V}_2$	v_2^* (cm ³ /g)	v_2 (cm ³ /g)		
250	PPS	5.789	1.251	0.695	0.8694		
260	PPS	5.896	1.259	0.695	0.8744		
270	PPS	6.000	1.266	0.694	0.8795		
280	PPS	6.100	1.274	0.694	0.8846		
290	PPS	6.195	1.282	0.695	0.8898		
300	PPS	6.288	1.289	0.694	0.8951		

Ö Z G E Ç M İ Ş

Doğum Tarihi : 25.01.1965
Doğum Yeri : TRABZON-Of
İlkokul : 1971-1976, Pertevniyal İlkokulu
Ortaokul : 1976-1979, Sarıyer Ortaokulu
Lise : 1979-1982, Boğaziçi Behçet Kemal Çağlar Lisesi
Üniversite : 1982-1987- Yıldız Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : 1993- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bölümü
Yaklaşık beş yıl önce özel sektörde çalıştıktan sonra Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Halen özel sektörde Kimya Mühendisi olarak çalışmaktayım.