

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128691

POLİKAPROLAKTON VE
POLİKAPROLAKTON/POLİ(P-KLOROSTİREN)
KARIŞIMININ TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE
İNCELENMESİ

Kimyager Ahmet TÜRE

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

F.B.E Kimya Anabilimda Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

128691

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Ferdane YILMAZ(YTÜ)

Doç. Dr. Hüseyin GİR (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)

İSTANBUL, 2002

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1 GİRİŞ	3
2 TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1 Kromatografi.....	3
2.1.1 Sıvı Kromatografisi.....	3
2.1.2 Gaz Kromatografisi.....	4
2.2 Kromatografi Verileri	7
2.3 Ters Gaz Kromatografisi.....	7
2.3.1 Çözünmenin Termodinamiği	8
2.3.1.1 Sonsuz Seyreltiklikteki Ağırlık Kesri Aktivite KatsayısıSıvı Kromatografisi	9
2.3.1.2 Sonsuz Seyreltiklikteki Termodinamik Etkileşim Parametresi	10
2.3.1.3 Standart Kısmi Molar Termodinamik Fonksiyonlar.....	14
2.3.1.4 Polimerlerin Çözünürlük Parametresi.....	16
2.4 Polimer-Polimer Karışımları.....	18
2.4.1 Karışabilir Karışım Hazırlama Yolları.....	19
2.4.1.1 Mekanik karıştırma	19
2.4.1.2 Çözücüyu uçurarak	19
2.4.1.3 Çözücü olmayan bir sıvıda çöktürerek	20
2.4.2 Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi.....	20
3. DENEYSEL KISIM.....	24
3.1 Kullanılan Maddeler	24
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	24
3.2.1.1 Taşıyıcı Gaz	24
3.2.1.2 Örnek giriş kısmı.....	25
3.2.1.3 Kolon.....	25
3.2.1.4 Destek katısı.....	26
3.2.1.5 Dedektör.....	26
3.2.1.5.1 Isıl iletkenlik dedektörü	27
3.2.1.6 Kaydedici	28
3.2.2 Kurutma Dolabı ve Yakma Fırını	28

3.3 Durucu faz.....28

3.3.1 Kolon hazırlama.....29

3.4 Sıcaklık Kontrolü.....29

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....30

KAYNAKLAR.....63

ÖZGEÇMİŞ.....64



SİMGE LİSTESİ

a_1	Çözücünün aktivitesi
a_1^t	Konfigürasyonel olmayan, etkileşimsel veya termal katkı
a_1^{at}	Konfigürasyonel, kombinatöryel veya atermal katkı
B_{11}	Çözücünün gaz halindeki ikinci virial katsayısı
B_{13}	Taşıyıcı gaz ve çözücü karışımının ikinci virial katsayısı
G^M	Gibbs serbest enerjisi
G_R^M	Karışımın standart artık kısmi molar Gibbs serbest enerjisi
$\bar{G}_1^\infty$	Sonsuz seyreltiklikteki karışımın kısmi molar Gibbs serbest enerjisi
H_1^0	Çözücünün saf sıvı halindeki molar entalpisi
$\bar{H}_1^\infty$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar entalpisi
J_2^3	Basınç düzeltme faktörü
J_3^4	Basınç düzeltme faktörü
M_1	Çözücünün molekül ağırlığı
M_2	Polimerin molekül ağırlığı
m	Polimerin ortalama molar hacminin çözücünün hacmine oranı
P_b	Akış ölçerdeki basınç
P_b^v	Akış ölçerdeki suyun buhar basıncı
P_i	Kolon giriş basıncı
P_0	Kolon çıkış basıncı
P_1^0	Çözücünün saf haldeki buhar basıncı
P^*	Karakteristik basınç
$\tilde{P}$	İndirgenmiş basınç
Q_0	Taşıyıcı gazın akış hızı
R	İdeal gaz sabiti
S^C	Kombinatöryel entropi
T	Mutlak sıcaklık
T^*	Karakteristik sıcaklık
$\tilde{T}$	İndirgenmiş sıcaklık
t_A	Hava için alıkonma zamanı
t_R	Çözücü için alıkonma zamanı
V_{g0}	Spesifik alıkonma hacmi
V_g	Sıfır kolon basıncındaki spesifik alıkonma hacmi
V_N	Net alıkonma hacmi
V_1	Çözücünün molar hacmi
v_1	Çözücünün spesifik hacmi
v_2	Polimerin spesifik hacmi
$\tilde{v}$	İndirgenmiş hacim
w_2	Kolondaki polimerin toplam kütlesi
X_{12}	Değişim entalpi parametresi
$\bar{X}_{12}$	Etkin değişim enerji parametresi
α	Termal genleşme katsayısı
γ	Termal basınç katsayısı
$^w\gamma_1^\infty$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı ($= \Omega_1^\infty$)
$^x\gamma_1^\infty$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki mol kesri aktivite katsayısı
$^v\gamma_1^\infty$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki hacim kesri aktivite katsayısı
$\Delta^v G^0$	Çözücünün buharlaşma standart molar Gibbs serbest enerjisi
ΔG_1^C	Karışımın kısmi molar kombinatöryel Gibbs serbest enerjisi

$\Delta^v G_S$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki buharlaşma standart kısmi molar Gibbs serbest enerjisi
ΔH^M	Çözücünün polimer ile karışma ısısı
$\Delta \bar{H}_{1,sorp}$	Çözücünün kısmi molar sorpsiyon entalpisi
ΔH_v	Çözücünün molar buharlaşma ısısı
$\Delta \bar{H}_1^\infty$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısısı
δ_1	Çözücünün çözünürlük parametresi
δ_2	Polimerin çözünürlük parametresi
ϕ_1	Çözücünün hacim fraksiyonu
ϕ_2	Polimerin hacim fraksiyonu
Ω_1^∞	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
χ_H	Flory-Huggins entalpik etkileşim parametresi
χ_S	Flory-Huggins entropik etkileşim parametresi
χ_{12}	Herhangi bir bileşimdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi
χ_H^*	Entalpik hal denklemi etkileşim parametresi
χ_{12}^*	Hal denklemi etkileşim parametresi
χ_{12}^∞	Çözücünün sonsuz seyreltikliğindeki Flory-Huggins polimer çözücü etkileşim parametresi

KISALTMA LİSTESİ

AW-DMCS Asitle yıkanmış, dimetil klorosilan ile kaplanmış

nBA	n-Butil asetat
tBA	tert-Butil asetat
D	n-Dekan
EA	Etil asetat
GK	Gaz kromatografisi
Hk	n-Hekzan
Hp	n-Heptan
IAA	İzoamil asetat
ıPA	İzopropil asetat
MA	Metil asetat
N	n-Nonan
O	n-Oktan
P	n-Pentan
PCL	Polikaprolakton
PPCS	Poli-para(kloro stiren)
TGK	Ters gaz kromatografisi

ŞEKİL LİSESİ

Şekil 2.1	Kristalin polimerin alıkonma diyagramı	6
Şekil 4.1	Bazı alkanların 35-140°C arasındaki sıcaklıklarda polikaprolaktondaki alıkonma diyagramları.....	57
Şekil 4.2	İzopropil asetat, izobutil asetat ve tert-butil asetat'ın 38-140°C arasındaki sıcaklıklarda polikaprolaktondaki alıkonma diyagramları.....	58
Şekil 4.3	Bazı alifatik esterlerin 65-140°C arasındaki sıcaklıklarda polikaprolaktondaki alıkonma diyagramları.....	59
Şekil 4.4	Metil asetat, etil asetat, izopropil asetat ve tert-butil asetat'ın 38-140°C arasındaki sıcaklıklarda polikaprolakton/poli-(p-klorostiren) karışımındaki alıkonma diyagramları.....	60
Şekil 4.5	Polikaprolaktonun çözünürlük parametresinin, δ_2 eşitlik (2.41)'e göre bulunması.....	61
Şekil 4.6	Polikaprolaktonun çözünürlük parametresinin, δ_2 oda sıcaklığında ekstrapolasyonu ile bulunması.....	62



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1	Polikaprolaktonda P'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	33
Çizelge 4.2	Polikaprolaktonda Hk'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	34
Çizelge 4.3	Polikaprolaktonda Hp'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	35
Çizelge 4.4	Polikaprolaktonda O'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	36
Çizelge 4.5	Polikaprolaktonda N'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	37
Çizelge 4.6	Polikaprolaktonda D'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	38
Çizelge 4.7	Polikaprolaktonda MA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	39
Çizelge 4.8	Polikaprolaktonda EA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	40
Çizelge 4.9	Polikaprolaktonda nPA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	41
Çizelge 4.10	Polikaprolaktonda ıPA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	42
Çizelge 4.11	Polikaprolaktonda nBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	43
Çizelge 4.12	Polikaprolaktonda ıBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	44
Çizelge 4.13	Polikaprolaktonda tBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	45
Çizelge 4.14	Polikaprolaktonda IAA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	46
Çizelge 4.15	PCL/PPCS karışımında (50/50) MA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	47
Çizelge 4.16	PCL/PPCS karışımında (50/50) EA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	48
Çizelge 4.17	PCL/PPCS karışımında (50/50) ıPA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	49
Çizelge 4.18	PCL/PPCS karışımında (50/50) tBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler	50
Çizelge 4.19a	Polikaprolaktunun alifatik alkanlardaki sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞	51
Çizelge 4.19b	Polikaprolaktunun alifatik esterlerdeki sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞	51

Çizelge 4.20a Polikaprolaktonun alifatik alkanlardaki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^{∞}	52
Çizelge 4.20b Polikaprolaktonun alifatik esterlerdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^{∞}	52
Çizelge 4.21a Polikaprolaktonun alifatik alkanlardaki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$ (J/cm ³).....	53
Çizelge 4.21b Polikaprolaktonun alifatik esterlerdeki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$ (J/cm ³).....	53
Çizelge 4.22a Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_{1,sorp}$, Eşitlik (2.43)'den bulunan molar buharlaşma, ΔH_v ve hesaplanan molar buharlaşma, ΔH_v ' ısıları	54
Çizelge 4.22b Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_{1,sorp}$, Eşitlik (2.43)'den bulunan molar buharlaşma, ΔH_v ve hesaplanan molar buharlaşma, ΔH_v ' ısıları	54
Çizelge 4.23 PCL 'un iPA 'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması.....	55
Çizelge 4.24 PCL 'un iBA 'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması.....	55
Çizelge 4.25 PCL 'un tBA 'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin	

Çizelge 4.26 PCL/PPCS karışımının MA'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması.....55

Çizelge 4.27 PCL/PPCS karışımının EA'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması.....55

Çizelge 4.28 PCL/PPCS karışımının ıPA'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması.....56

Çizelge 4.29 PCL/PPCS karışımının tBA'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması.....56



ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında bana büyük destek sağlayan, bilgi ve önerileri ile tezin her aşamasında yol gösteren değerli hocam Sayın Prof.Dr. FerdaneyYılmaz'a, ayrıca deneysel çalışmalarında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Dr. Özlem Cankurtarana'a teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Pentan, hekzan, heptan, oktan, nonan ve dekan gibi n-alkanlar ve metil asetat, etil asetat, n-propil asetat, izopropil asetat, n-butil asetat, izobutil asetat, tert-butil asetat, izoamil asetat gibi alifatik esterlerin polikaprolaktonda ve polikaprolakton/poli(p-klorostiren) karışımında alıkonma davranışları ters gaz kromatografi tekniği ile incelendi. Polimer-çözücü sistemi için alıkonma diyagramları elde edildi. Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ , Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^∞ , etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$ kısmi molar karışma entalpisi, $\Delta \bar{H}_1^\infty$, kısmi molar sorpsiyon entalpisi, $\Delta \bar{H}_1, \text{sorp}$ bulundu.

Alıkonma diyagramından, saf polikaprolaktonun kristal yüzdesi ve erime noktası tayin edildi. Flory-Huggins ve Hildebrand-Scatchard teorileri yardımıyla polikaprolaktonun çözünürlük parametresi, δ_2 tayin edildi. Polimerin çözünürlük parametresinin sıcaklıkla doğrusal olarak azaldığı teklif edildi.

Polikaprolakton/poli(p-klorostiren) (50/50) karışımının alıkonma diyagramından polikaprolaktonun ergime sıcaklığının yaklaşık dokuz derece düştüğü, poli(p-klorostiren)'in camsı geçiş sıcaklığının karışımda değişmediği ve karışabilir polimer karışımına ait diğer bir ikinci mertebeden geçişin 80 °C'de ortaya çıktığı gözlemlendi. Karışımın kısmen karışabilir olduğu sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Ters gaz kromatografi tekniği, polimer-çözücü etkileşim parametresi, alıkonma diyagramı, çözünürlük parametresi.

ABSTRACT

Retention behavior of n-alkanes such as pentane, hexane, heptane, octane, nonane and decane and aliphatic esters such as methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, isobutyl acetate, n-butyl acetate, isobutyl acetate, tert-butyl acetate and isoamylacetate on polycaprolactone and polycaprolactone/poly(p-chlorostyrene) mixture were studied by inverse gas chromatography technique. Retention diagrams were obtained for the studied polymer-solvent systems. The weight fraction activity coefficient of the solvents at infinite dilution, Ω_1^∞ , Flory-Huggins polymer-solvent interaction parameter, χ_{12}^∞ , exchange energy parameter, $\bar{X}_{12}$, partial molar heat of mixing, $\Delta \bar{H}_1^\infty$, partial molar heat of sorption, $\Delta \bar{H}_{1, \text{sorp}}$ were obtained.

From the retention diagram, percent crystallinity and melting point of pure polycaprolactone were determined. Solubility parameter, δ_2 of the polycaprolactone was determined by means of the Flory-Huggins and Hildebrand Scatchard theories. It was suggested that the solubility parameter of the polymer varies linearly with temperature.

From the retention diagram of PCL/PPCS (50/50) mixture, it was observed that the melting temperature of polycaprolactone was decreased about nine degrees; the glass transition temperature of poly(p-chlorostyrene) did not vary in the mixture and another second order transition related to miscible polymer blend appeared at 80 °C. It was concluded that the mixture is partially miscible.

Keywords: Inverse gas chromatography technique, polymer-solvent interaction parameter, the retention diagram, solubility parameter.

1. 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'nın tersine durucu faz incelenen fazdır. TGK'nin polimerlerin fazlarının ve taşınma özelliklerinin incelenmesinde yararlı olduğu bulundu (Guillet, 1973). Kristalinliğin incelenmesi, çözücü moleküllerinin amorf polimerlerdeki çözünürlüğünün kristalin olanlardakinden çok daha büyük olması gerçeğine dayandı. (Rodrigues, F., 1970). Küçük çözücü moleküllerinin, bir polimerin içine girme hızı yapılarına göre geniş ölçüde farklılık 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 difüzyonuna karşı gösterdiği direnç pik genişlemesine neden olur. Camsı haldeki polimerlerde çözücülerin difüzyon katsayıları, kromatografik piklerin genişliğinden bulunabilir. Difüzyona karşı direnç yeterince küçük olduğunda, yani camsı geçiş sıcaklığının oldukça üstündeki 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.'e bağlılığı hakkında sağlıklı bilgiler verir. Hesaplanan sonsuz seyreltikteki 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). Oysa TGK tekniğinde, kolon hazırlandıktan sonra gereken süre çok kısadır. 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 (Sperling, L.H., 1985).

Bu çalışmada önce kristalin bir polimer olan saf PCL'nun çeşitli çözücülerle etkileşimi yukarıda anlatıldığı şekilde erime bölgesi ve daha yüksek sıcaklıklarda TGK yöntemiyle incelendi. Bu deneylerden elde edilen veriler yardımıyla polimerin zcler ile etkileşimine ait Flory-Huggins ve Hal denklemleri teorilerindeki bazı termodinamik parametreler hesaplandı. Daha sonra laboratuarda %50 PCL içerecek şekilde çözeltiden ktrerek PCL/PPCS karışımı hazırlandı. Bu karışım da TGK yöntemiyle incelendi.



2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Kromatografi

Kromatografi, bir karışımdaki maddelerin biri sabit diğeri hareketli olan iki faz arasında farklı hızda hareket etmesinden yararlanan bir ayırma yöntemidir. Sabit faza durucu faz, hareketli faza mobil faz, sabit fazı üzerinde taşıyan katıya ise destek katısı denir. Mobil faz sıvı ya da gaz, durucu faz katı ya da sıvı halde bulunabilir.

Bu yöntemin esası, karışımı oluşturan maddelerin biri sabit diğeri hareketli iki faz sistemi arasında hareket ederken farklı derecelerde adsorpsiyon, dağılma ve iyon değişimine uğrayarak ayrılmalarına dayanır. Hareketli faz, gaz ya da sıvı olabilir. Hareketli faz gaz ise yöntem gaz kromatografisi, sıvı ise sıvı kromatografisi adını alır. Kromatografi yöntemi ile çok az miktarda örnek ile kantitatif ve kalitatif analiz yapılabilir

GK'da mobil faz gaz, durucu faz katı veya sıvıdır. GK düşük molekül ağırlıklı karışımların bileşenlerini incelemede başarılıdır. Ancak yüksek molekül ağırlıklı maddelerin araştırılması için TKG daha uygundur.

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

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

Eser miktarda çözücü ve polimer ile bunların termodinamik etkileşimleri hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir.

2.1.1 Sıvı kromatografisi

Sıvı kromatografisinde hareketli faz sıvıdır. Bu yöntem, bir karışımı oluşturan bileşenlerin sıvı faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde farklı hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. Bu yöntem sayesinde başka yöntemlerle birbirinden ayrılmaları zor, hatta imkansız olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür. Sıvı kromatografisinde iki faz vardır.

a)Yarıçapı küçük, uzun bir boru kolon içerisine yerleştirilmiş geniş yüzeyli bir maddeden meydana gelen sabit faz

b)Bu sabit faz içindeki geniş yüzeyli madde arasından kolaylıkla geçen hareketli faz.

Sıvı kromatografisi dört bölümden oluşur: 1) Hareketli fazın basıncının, akış hızının ayarlandığı bölüm 2) Gözenekli dolgu maddesinin doldurulduğu kolon 3) Dedektör 4) Kaydedici

2.1.2 Gaz Kromatografisi

Hareketli fazın gaz olması halinde işlem gaz kromatografisi adını alır. Gaz kromatografisi yöntemi ile gaz, sıvı veya kolay uçucu katı madde karışımlarının analizleri yapılır. Uçucu bir madde karışımını oluşturan bileşenlerin birbirinden ayrılıp tayin edilmesi amacıyla karışım, inert bir taşıyıcı gaz içine buharlaştırılır ve solid bir madde doldurulmuş ya da solid bir destek üzerinde ince bir tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş, uçucu olmayan sıvı içeren bir kolondan geçirilir. Burada hareketli faz taşıyıcı gaz olup durucu fazın katı olması halinde işlem gaz-katı kromatografisi (GSC), durucu fazın sıvı olması halinde işlem gaz-sıvı kromatografisi (GLC) adını alır.

Gaz kromatografisinde buharlaşan örnek kolondan geçerken hareketli faz ile sabit faz arasında bir dağılıma uğramaktadır. Buhar fazındaki maddeler durucu faz içinde veya yüzeyinde farklı sürelerde tutunurlar ve kolonun diğer ucundan farklı zamanlarda çıkarlar. Taşıyıcı gaz yapısında yer alan değişimler kolon çıkışındaki dedektör tarafından tespit edilerek bir sinyale dönüştürülür ve kaydediciye aktarılır. Kaydediciden alınan kromatogram bir veya daha çok pikten oluşur.

Gaz-sıvı kromatografisi, çözeltilerdeki termodinamik etkileşimleri incelemek için uygun bir yöntemdir. Bu sistemlerde enjekte edilen maddenin hareketli gaz fazı ve sabit sıvı fazı arasında denge paylaşımına ulaşılır. Aynı zamanda, kromatografik verilerden bulunan bazı çözeltilerin termodinamik özellikleri ve parametreleri, bu çözeltilerle ilgili istatistiksel mekanik modellere dayalı olarak teorik hesaplanan verilerin ispatlanmasına ve yorumlanmasına katkı sağlanmaktadır. (Littlewood, 1970, Vilcu ve Leca, 1990).

İdealden sapan termodinamik fonksiyonlardan yola çıkarak sıvı fazdaki etkileşim parametrelerinin incelenmesi için çözeltilerin istatistiksel teorileri kadar termodinamiğin bazı temel bilgilerine de gereksinim duyulmaktadır. Enjekte edilen maddenin ve taşıyıcı gazın buharları arasındaki etkileşim, ortaya çıkan gaz karışımının ikinci virial katsayısı ile ifade edilmektedir. Enjekte edilen maddenin buharlarının çözünmesi sabit fazda olmaktadır. Enjekte

edilen bir maddenin çözeltisinin sabit fazda oluşması hem buharın yoğunlaşmasını hem de iki sıvının karışmasını içermektedir. Bir kromatografik kolonda olan bir karışımın termodinamik miktarları çözücünün sonsuz seyreltikliğinde oluşan sistemi karakterize eder. Bu yüzden bu miktarlar sadece çözücünün sonsuz seyreltikliğinde ve kısmen sınırlı konsantrasyonlardaki karışımlarda oluşan molekülse etkileşimleri tanımlar. Ayrıca kromatografik metot aşağıdaki sınırlamaları da kapsar: Sonuçlar sadece uçucu olmayan çözünen ve uçucu olan çözücünden oluşan iki fazlı sistemlerde güvenilir ve iyi olmaktadır; ek olarak çözücü madde, çözünenin yüzeyi veya destek katısının yüzeyi üzerinde adsorpsiyon etkisi göstermemelidir.

Çözeltilerin önemli teorilerinin incelenmesi sırasında, gaz-sıvı kromatografisinin kullanılabilirliği hakkında bir fikir vermek ve idealden sapmalardan yola çıkarak çözeltilerdeki molekülse etkileşimlerin ele alınmasındaki ilgiyi göstermek için, aktivite katsayılarının belirlenmesinde özellikle kullanışlı olan bazı termodinamik veriler incelenmiştir. Kromatografik durumların ihtiyaçlarına göre, bu miktarların ifadeleri sonsuz seyreltiklik için ele alınmıştır. Pratikte bu ele alışı sınırlamaları, çözüneni uçucu olmayan polar veya polar olmayan polimerik sabit faz, olan gaz-sıvı kromatografisinin karakteristiklerinde meydana gelmektedir.

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

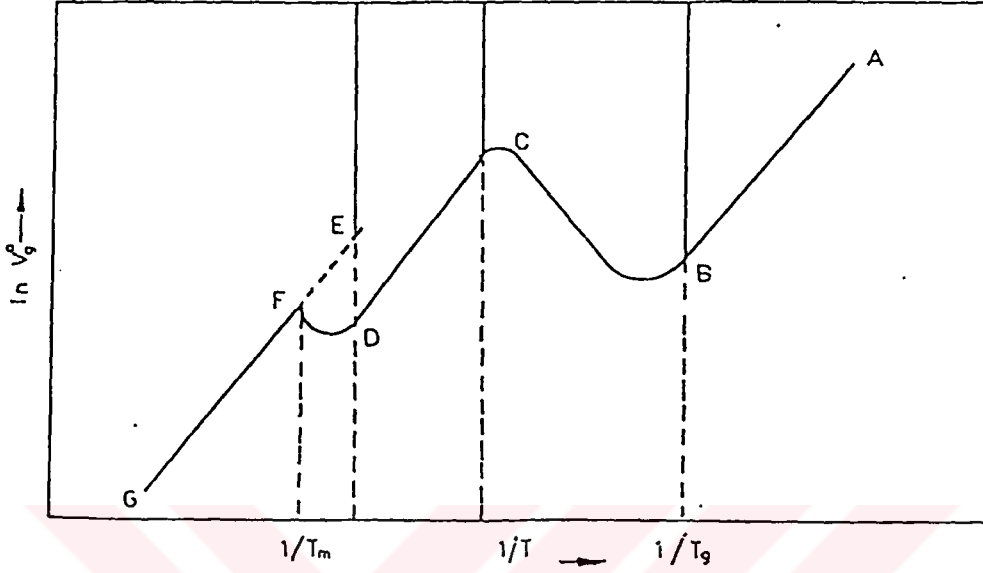
$$V_g^0 = Q_0 (t_R - t_A) J_3^2 273,2 / (T w_2) \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte, Q_0 , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; w_2 , kolona doldurulan polimerin kütlesi ve T , oda sıcaklığıdır. J_3^2 , basınç düzeltme faktörü:

$$J_3^2 = (3/2) [(P_i/P_0)^2 - 1] / [(P_i/P_0)^3 - 1] \quad (2.2)$$

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

TGK yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasında grafik çizilirse elde edilen grafik alıkonma diyagramı olarak bilinir. Polimerin, bu sıcaklık aralığında, bir faz değişimi söz konusu değilse alıkonma diyagramı düz bir çizgi halindedir (Braun vd., 1976)



Şekil 2.1 Kristalin polimerin alıkonma diyagramı

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 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 moleküllerin polimer fazın içine nüfuz etmesi önlenir. Bu sıcaklık bölgesinden elde edilen polimerin yüzey özellikleri hakkında karar verilir. B noktasıyla gösterilen doğrusallıktan sapma, polimerin T_g sıcaklığını gösterir. BC bölgesinde, çözücü moleküllerinin polimer ile dengede olmayan bir adsorpsiyonu söz konusudur. C noktasında denge şartlarına ulaşılır. Polimerin erime noktasının altındaki sıcaklıklarda CD bölgesinde denge sağlanmıştır. Çözücü polimerin yüzeyinde adsorplanırken bir kısmı da polimerde 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 yapılı ise, CD bölgesinde, kristalin yapıda ise FG bölgesinde incelenir. Amorf yapılı polimerin çoğunda denge halindeki kütle sorpsiyonuna T_g 'nin 40 veya 50 derece üstündeki sıcaklıklarda erişilir.

2.2 Kromatografi Verileri

Devamlı hareketli fazda kalarak durucu faza hiç geçmeyen ve kolon boyunca ilerleyen bileşiğe ‘alıkonmamış bileşik’ denir. Örneğin, hava genellikle alıkonmamış bileşik olarak alınır. Kromatogramda, çözücünün kolona verilmesinden hava pikinin maksimumunu gördüğümüz ana kadar geçen zamana alıkonmamış maddelerin alıkonma zamanı denir ve (t_A) ile gösterilir. Maddenin gaz kromatografi cihazına enjekte edildikten sonra pikinin kromatogramda görülmesine kadar geçen zamana alıkonma zamanı denir ve (t_R) ile gösterilir.

$$t_R = t_A + t_{R'}$$

t_A : Havanın alıkonma zamanıdır.

$t_{R'}$:Ayrılan madde moleküllerinin durucu fazdaki alıkonma zamanıdır ve ‘ayrılan alıkonma zamanı’ denir.

Kolondan ardarda çıkan iki maddenin birbirinden ayrılmaları ve bu ayrılma için gerekli süre kolon uzunluğuna, kolonun iç çapına, durucu fazın miktarına, taşıyıcı fazın türüne ,taşıyıcı gazın hızına ve kolon sıcaklığına bağlıdır. Kolon uzunluğu, çapı, durucu fazın miktarı kolona ait değişkenlerdir. Taşıyıcı gazın türü, hızı ve kolon sıcaklığı çalışma değişkenleridir ve çalışma sırasında kolayca değiştirilerek daha iyi bir ayırma sağlanabilir.

Bir kolon için verilen şartlarda yapılan ayırmada madde için t_R / t_A oranı ayrılan bir maddenin taşıyıcı gaza göre durucu fazda alıkonduğunu verir. Bu değere kapasite oranı denir.

2.3 Ters Gaz Kromatografisinin Termodinamiği

Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografi ile analiz edilemezler. Halbuki bu özellik onları rahatlıkla sabit faz konumuna sokmaktadır. Kromatografik analiz başarılı bir şekilde birçok polimerik sabit fazı, gaz ve sıvı maddelerin kompleks karışımlarının ayrılmasında kullanılmaktadır.

Normal gaz kromatografi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri; bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. Ters gaz kromatografisinde ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır. (Guillet, 1973 ve Gray,1977). Normal gaz ve ters gaz kromatografisi arasında teknik açıdan bir fark

yoktur. Fakat doğru termodinamik veriler elde edebilmek için standart ekipmanların kullanılması gerekmektedir. Kolon sıcaklığı, basıncı ve taşıyıcı gazın akış hızı oldukça yüksek doğrulukta kontrol edilebilmektedir.

a) Kolon sıcaklığı tüm kolon boyunca deney süresi içinde $\pm 1^\circ\text{C}$ ' den düşük bir değişimle sabit tutulmalıdır. Piyasadaki kromatografların termostatları sıcaklığı $\pm 0.1^\circ\text{C}$ içersinde tutabilmektedir (Conder ve Young, 1979).

b) Gaz bastırılabilme faktörünün hesaplanması için kolon giriş ve çıkışındaki basıncın tam olarak bilinmesine ihtiyaç vardır. Kolon girişine bir hassas manometre konulması tavsiye edilir. Kolon çıkışı atmosfer basıncında olmasına rağmen dedektör, akış ölçer veya bağlantı tüpü akışa direnç gösterdiği zaman küçük bir düzeltme yapılmalıdır. Böylece 13-20 ml/dak arasında değişen akış hızları için P_i/P_o oranı kontrol edilebilir ve en azından %0,4 hassasiyetle ölçülebilir.

c) Sabun köpüğü akış ölçeri taşıyıcı gazın akış hızı ölçümünde %1'lik bir duyarlık sağlar. Bunun girişte basınç regülatöründen hemen sonra yerleştirilmesi duyarlığı $\pm \%0,5$ 'e kadar yükseltir. Akış ölçerin maksimum $\pm 0,5^\circ\text{C}$ duyarlıkta termostatlanması akış hızı ölçümündeki doğruluk derecesini artırır. Kolon çıkışındaki ölçülen Q_b akış hızı, aşağıdaki eşitlikle düzeltilmelidir:

$$Q_0 = Q_b \cdot \frac{P_b - P_b^v}{P_0} \quad (2.3)$$

Burada P_b , kolon çıkış basıncı; P_b^v , suyun akış hızının ölçüldüğü sıcaklıktaki buhar basıncı; P_0 , atmosfer basıncını; Q_0 , düzeltilmiş akış hızıdır. Genellikle $P_b \cong P_0$ 'dır.

2.3.1 Çözünmenin Termodinamiği

Gaz-sıvı kromatografisinde, enjekte edilen mikromoleküler maddeler polimerik sabit faz içinde sonsuz seyreltiklikte çözünürler. Bu yüzden polimer hacim fraksiyonu (ϕ_2) 1'e yaklaşır ve bu konsantrasyonda, çözünmeye ait termodinamik özelliklerin eldesi mümkündür. Böylece karışmadan hem önceki hem de sonraki çözücü-çözücü etkileşiminin etkisi ortadan kalkmıştır.

2.3.1.1 Sonsuz Seyreltiklikteki Ağırlık Kesri Aktivite Katsayısı

Enjekte edilmiş örneğin sonsuz seyreltiklikteki mol kesrine dayanan aktivite katsayısı için aşağıdaki ifade türetilebilir.

$$\ln^x \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{a_1}{x_1} \right)^\infty = \ln \frac{RTw_2}{P_1^0 V_N M_2} - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{RT} + (2B_{13} - V_1) \frac{P_0 J_3^4}{RT} \quad (2.4)$$

Burada; $^x \gamma_1^\infty$, mol kesri cinsinden sonsuz seyreltiklikteki aktivite katsayısı; a_1 , çözücünün aktivitesi; x_1 , çözücünün mol kesri; R , gaz sabiti; T , kolon sıcaklığı; P_1^0 , çözücünün buhar basıncı; w_2 , polimerin kolondaki kütlesi; V_N , net alıkonma hacmi; M_2 , polimerin molekül ağırlığı; B_{11} , çözücünün gaz haldeki ikinci virial katsayısı; V_1 , çözücünün molar hacmi; B_{13} , taşıyıcı gaz ve çözücü karışımının ikinci virial katsayısı; P_0 , atmosfer basıncı ve J_3^4 , basınç düzeltme faktörüdür.

Spesifik alıkonmahacmi, V_g cinsinden alınırsa yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\ln^x \gamma_1^\infty = \ln \frac{273.2R}{P_1^0 \cdot V_g^0 \cdot M_2} - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{RT} + (2B_{13} - V_1) \frac{P_0 J_3^4}{RT} \quad (2.5)$$

Spesifik alıkonma hacmi sıfır kolon basıncına ekstrapole edildiği zaman (2.4) eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$\ln^x \gamma_1^\infty = \ln \frac{273.2R}{P_1^0 \cdot V_g^0 \cdot M_2} - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{RT} \quad (2.6)$$

(2.4) ve (2.6) eşitliklerinden $^x \gamma_1^\infty$ 'i hesaplamak için sabit fazın molekül ağırlığı M_2 bilinmelidir. Moleküler sabit faz durumunda bu büyüklük iyi bir şekilde tanımlanmıştır ve molekül ağırlığı ölçen klasik metodlarla rahat bir şekilde belirlenebilir. Ancak makromoleküler sabit faz durumunda tek bir molekül ağırlığından söz edilemez, molekül ağırlığı dağılımı söz konusudur. Bu yüzden çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, $^w \gamma_1^\infty$ için türetilen aşağıdaki eşitliği kullanmak daha uygundur.

$$Ln^w \gamma_1^\infty = Ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty = Ln(\Omega_1^\infty) = Ln \frac{273.2R}{P_1^0 V_g^0 M_1} - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{RT} \quad (2.7)$$

Burada M_1 , çözücünün molekül ağırlığıdır.

2.3.1.2 Sonsuz Seyreltiklikteki Termodinamik Etkileşim Parametresi

Polimer çözeltilerinin termodinamik özelliklerini bulmak için $Ln^w \gamma_1^\infty$ tanımı istatistiksel termodinamik teorilerle ilişkilendirilmelidir. Flory-Huggins teorisine göre, çözücünün aktivitesi, ideal olmayan polimer çözeltiler için

$$Ln \gamma_1 = Ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (2.8)$$

tarafından verilir ve bu da

$$a_1 = \gamma_1 \cdot x_1 \quad (2.9)$$

olduğundan aşağıdaki eşitliğe dönüşür.

$$Ln a_1 = Ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (2.10)$$

χ_{12} enjekte edilen maddenin polimer ile etkileşim parametresidir. Aktivite katsayıları için eşitlik

$$\gamma_1 = \gamma_1^{at} + \gamma_1' \quad (2.11)$$

kullanılarak $Ln a_1$ yeniden yazılabilir.

$$Ln a_1 = Ln a_1^{at} + Ln a_1' \quad (2.12)$$

Lna_1^{at} , konfigürasyonel veya kombinatorial veya atermal katkısı ifade eder. Lna_1' , konfigürasyonel olmayan veya etkileşimsel veya termal katkısı ifade eder. Bileşen 1'in hacim fraksiyonu aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$\varphi_1 = w_1 v_1 / (w_1 v_1 + w_2 v_2) \quad (2.13)$$

Burada v_1 , enjekte edilen maddenin, v_2 ise polimerin spesifik hacmidir. Polidispers sabit fazlar için, m aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

$$m = (\bar{V}_2)_n / V_1 = (\bar{M}_2)_{nv_2} / V_1 \quad (2.14)$$

Burada $\bar{V}_2$, polidispers polimer örneğindeki molar hacimlerin sayısal ortalamasıdır; V_1 , enjekte edilen maddenin molar hacmidir. v_2 , yayınlanmış dar polidispers fraksiyonlar hakkındaki $v_2(M)$ verilerinden hesaplanabilir. Çünkü v_2 genellikle aşağıdaki şekildedir:

$$v_2(M) = v_2(\infty) - \text{Sabit} / M \quad (2.15)$$

Burada $v_2(\infty)$, sonsuz molekül ağırlıktaki polimerin spesifik hacmidir. Polidispers maddenin spesifik hacmi yaklaşık olarak sayısal ortalama molekül ağırlığı olan $\bar{M}_2$ 'e sahip olan fraksiyonunkine eşittir. Bu durumda (2.10) eşitliği, gaz-sıvı kromatografisindeki sonsuz seyreltiklikte, ($\varphi_2 \sim 1$) aşağıdaki şekli alır:

$$Ln^w \gamma_1^\infty = Ln(v_1 / v_2) + (1 - V_1 / \bar{M}_2 v_2) + \chi_{12}^\infty \quad (2.16)$$

ve (2.7) eşitliğinden hareket edilerek etkileşim parametresi şöyle olur.

$$\chi_{12}^\infty = Ln \frac{273.2 R v_2}{P_1^0 V_g^0 V_1} - \left(1 - \frac{V_1}{\bar{M}_2 v_2} \right) - (B_{11} - V_1) \frac{P_1^0}{RT} \quad (2.17)$$

(2.17) eşitliği kromatografik verilerden hesaplanan spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 ve termodinamik etkileşim parametresi arasındaki bağlantıyı gösterir. Bu parametre Eichinger ve Flory (1968) tarafından deneysel olarak ispatlandığı gibi polimer konsantrasyonuna bağlıdır.

Vilcu ve Leca (1990) tarafından bildirildiğine göre Orofino Flory, (2.10) eşitliğindeki $\chi_{12}\varphi_2^2$ teriminin aktiviteye konfigürasyonel olmayan katkısı eksik ifade ettiğini göstermişlerdir, bu terim aşağıdaki şekilde yazılmalıdır:

$$Lna_1' = \chi_{12}\varphi_2^2 + \chi_2\varphi_2^3 + \chi_3\varphi_2^4 + \dots \quad (2.18)$$

$\chi_{12}, \chi_2, \chi_3$ v.s. parametreleri verilen sıcaklık için sabit değerlere sahiptir. χ konsantrasyona bağlı olduğundan, TKG tarafından bulunan sonsuz seyreltiklikteki değeri genellikle diğer konsantrasyonlar için klasik yöntemlerle bulunanlardan farklı olacaktır. Eşitlik 2.16 ve 2.17'daki χ 'ın TKG değeri, sonsuz seyreltiklikteki Lna_1' 'e toplam kombinatoryel olmayan katkıdır ve Lna_1'' 'in herhangi bir teorik şeklinden bağımsızdır. Halbuki, Lna_1'' değeri konfigürasyonel entropiyi tahmin etmek için seçilen modele bağlıdır.

Eşitlik (2.19)'e götüren ve Flory-Huggins teorisi tarafından verilen terime alternatif olarak kullanılan χ_{12}^* için Flory hal denklemi kullanılabilir. Bu teori, çözücü moleküllerinin serbest hacimlerinin, polimerlerin sahip oldukları serbest hacimden çok daha büyük olduğunu varsayar. Bu teoriye göre ϕ_i hacim kesirleri yerine ϕ_i , segment kesirleri ve spesifik hacimler yerine spesifik çekirdek hacimleri v^* kullanılır. v^* hacmi, 0° K'deki, sıkıca paketlenmiş hipotetik sıvıların spesifik hacimlerine karşılık gelir. Flory hal denkleminde saf sıvı haldeki çözücü veya amorf polimer paylaşım fonksiyonu ile tanımlanmaktadır. Bu fonksiyonun diferansiyeli, indirgenmiş formda gösterilebilen hal denklemini verir.

$$\tilde{P}\tilde{V} / \tilde{T} = \tilde{V}^{1/3} / (\tilde{V}^{1/3} - 1) - (\tilde{V}\tilde{T})^{-1} \quad (2.19)$$

Bu denklemdeki $\tilde{P}, \tilde{V}, \tilde{T}$, indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklıktır. Bu indirgenmiş parametreler gerçek P, V, T'nin, P^*, V^*, T^* karakteristik parametrelerine oranlarıdır.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \tilde{V} = \frac{V}{V^*}, \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.20)$$

İndirgenme parametreleri, termal genleşme katsayılarından (α) ve izotermal bastırabilme katsayılarından (β) hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial V}{\partial T} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (2.21)$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (2.22)$$

Bu teorideki polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^* için χ_{12}^∞ 'e benzer şekilde şu bağıntı türetilir:

$$\chi_{12}^* = \ln \left[\frac{273.2 R V_2^*}{V_g^0 V_1^* P_1^0} \right] - \left[1 - \frac{V_1^*}{M_2 v_2^*} \right] - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (2.23)$$

(2.17)ve (2.23) eşitliklerinden χ_{12}^* ile χ_{12}^∞ arasında

$$\chi_{12}^* - \chi_{12}^\infty = \ln(\tilde{v}_1 / \tilde{v}_2) \quad (2.24)$$

kadar bir fark olduğu görülür. Hal Denklemi Teorisinin Flory formülasyonunda χ_{12}^* aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$RT\chi_{12}^* = P_1^* V_1^* \left[\left(3\tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_2^{1/3} - 1} + \tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}_2^{-1} \right) + \tilde{v}_2^{-1} (\bar{X}_{12} / P_1^*) \right] \quad (2.25)$$

Buradaki $\bar{X}_{12}$, etkin değişim enerji parametresi olarak tanımlanır. (2.25) eşitliğindeki indirgenmiş parametreler aşağıdaki bağıntılarla bulunur.

$$(\tilde{v}_1^{1/3} - 1) = (\alpha T / 3) / (1 + \alpha T) \quad (2.26)$$

$$\tilde{T} = (\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}_1^{4/3}) \quad (2.27)$$

P_1^* , sıfır basıncındaki limit değerinde şu eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$P_1^* = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_v \cdot T \tilde{v}_1^2 \quad (2.28)$$

Burada;

$$\gamma_1 = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.29)$$

olduğu için. 2.28 eşitliği

$$P_1^* = \gamma T \tilde{v}_1^2 \quad (2.30)$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik (2.25)'deki köşeli parantez içindeki terim, karışma prosesine serbest hacim katkısından ve $\bar{X}_{12}$ 'yi içeren terim enerji katkısından ortaya çıkar.

2.3.1.3 Standart Kısmi Molar Termodinamik Fonksiyonlar

Bir polimerdeki sonsuz seyreltiklikteki bir çözücünün seyreltilme entalpisi, $\Delta \bar{H}_1^\infty$ (2.5) eşitliğinden elde edilir:

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = \bar{H}_1^\infty - H_1^0 = R \frac{\partial \ln a_1}{\partial (1/T)} = R \frac{\partial}{\partial (1/T)} \left[- \ln V_g^0 P_1^0 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \right] \quad (2.31)$$

Burada $\Delta \bar{H}_1^\infty$, çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar entalpisi; H_1^0 , çözücünün saf sıvı halindeki molar entalpisidir. Vilcu ve Leca (1990) tarafından bildirildiğine göre Stein ve Guillet, polietilen üzerinde n-dekan ve n-dodekan kullanılarak yapılan çalışmaları ile logaritmik terimin kısmi türevinin sıfıra yakın olduğunu ve B_{11} katsayısını içeren ikinci terimin türevinin ise $\Delta \bar{H}_1^\infty$ 'un işaret ve büyüklüğünü belirlediğini göstermiştir. B_{11} 'in doğru değerleri olmadan önemli $\Delta \bar{H}_1^\infty$ değerleri bulunamamıştır.

Kombinatöryel entropinin;

$$S^C = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (2.32)$$

Gibbs Serbest Enerjisine;

$$G^M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (2.33)$$

olan katkısından yola çıkıldığında, eşitlik (2.16), ağırlık kesri olarak tanımlanan aktivite katsayısına karşılık gelir. Böylece aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur.

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial}{\partial(1/T)} \left[\ln \frac{v_1}{v_2} + \chi_{12} \right] = RT^2 (\alpha_2 - \alpha_1) + R \frac{\partial \chi_{12}}{\partial(1/T)} \quad (2.34)$$

α_1 ve α_2 komponentlerin sıvı fazdaki genleşme katsayılarıdır. α_1 , 10^{-3} ve α_2 , 5.10^{-4} derece⁻¹ civarında ve $T = 300^\circ\text{K}$, ise $\Delta \bar{H}_1^\infty$ a olan kombinatöryel katkı -430 J civarındadır. Kalorimetrik verilerin yüksek polimer konsatrasyonlarına ekstrapole edilmesi sonucunda ortaya 0 ve 1700 J arasında değerler çıkarır. Polisobütilen –benzen sistemi için, $\Delta \bar{H}_1^\infty = 1538$ J'dır. Kombinatoryel katkının önemi böyle açıktır. Kombinatoryel katkıda segment kesrinin kullanılması durumunda (2.34) eşitliği aşağıdaki hale gelir.

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial \chi_{12}^*}{\partial(1/T)} \quad (2.35)$$

Hammers De Ligny (1974) ve Hammers vd. (1975) karışımın standart artık kısmi molar Gibbs serbest enerjisini, G_R^M , tek bir çözücünün buharlaşma standart molar Gibbs serbest enerjisi, $\Delta^v G^0$;

$$\Delta^v G^0 = RT \ln f_i + PV = -RT \ln P_1^0 + P_1^0 (V_1 - B_{11}) \quad (2.36)$$

ile çözücünün sonsuz seyreltiklikte bulunduğu çözeltiden buharlaşma standart kısmi molar Gibbs serbest enerjisi $\Delta^v G_s$ ve karışımın kısmi molar konfigürasyonel Gibbs serbest enerjisi,

$$\Delta G_1^0$$

$$\Delta G_1^0 = RT \left[\ln \frac{V_1}{V_2} + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \right] \quad (2.37)$$

arasındaki fark olarak yazmışlardır:

$$G_R^M = -RTL \ln P_1^0 - \frac{P_1^0}{41.303} (B_{11} - V_1) - \Delta^v G_s^0 - RT \left[\ln \frac{V_1}{V_2} + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \right] \quad (2.38)$$

Eşitlikteki ilk iki terim $\Delta^v G_0$ 'ı ve $41.303 \text{ cm}^3 \text{ atm}^{-1} \text{ cal}^{-1}$ 'e çevirmek için gereken faktörü göstermektedir. Karışımın standart artık entropilerini saptamak için eşitlik (2.38)'in türevi T'ye göre alınır; karışımın standart artık entalpileri Gibbs serbest enerji-entalpi- entropi ilişkisi ile verilmektedir. Hammers ve De Ligny (1974), bu şekilde çözücünün segmenti başına, karışımın standart artık kısmi molar miktarlarını hesapladılar.

2.3.1.4 Polimerlerin Çözünürlük Parametresi

Flory –Huggins'in orijinal entalpi parametresinden çok, artık serbest enerji fonksiyonu şeklinde etkileşim parametresiyle ilgili yorum entalpik ve entropik katkılar olmak üzere ayrılmasına olanak sağlar.

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (2.39)$$

Di Paola-Baranyi ve Guillet metodu Bristow ve Watson'un çalışmasını geliştiren bir metoddur. Bristow ve Watson bir dizi polimer serisinin çözünürlük parametrelerini şişme dengeleri teorisinden yararlanarak hesaplamıştır.

Burada prensip entalpik etkileri de hesaba katarak çözücünün çözünürlük parametresi δ_2 'nin Düzenli Çözelti teorisine dahil edilmesidir. Hildebrand –Scatchard ile Flory teorilerinin birleştirilmesi ile

$$\chi_{12}^\infty = \left(\frac{V_1}{RT} \right) (\delta_1 - \delta_2)^2 + \chi_s^\infty \quad (2.40)$$

parantez içindeki terim yeniden açılıp düzenlenirse,

$$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} \right) = \left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{RT} + \frac{\chi_s^\infty}{V_1} \right) \quad (2.41)$$

Eşitlik (2.41)'in sol tarafındaki terimin δ_1 'e karşı çizilen grafiği, eğimden δ_2 değerinin hesaplandığı bir doğru vermektedir.

Kromatografik kolon içinde kısmi molar sorpsiyon entalpisi şu eşitlik ile verilir:

$$\Delta \bar{H}_{1,sorp} = RT^2 d \ln \frac{V_g}{dT} = R \frac{d \ln V_g}{d(1/T)} \quad (2.42)$$

Buradaki entalpi, karışma kısmi molar entalpisi ile ilişkilendirilir.

$$\Delta \bar{H}_{1,sorp} = \Delta \bar{H}_1^\infty - \Delta H_v \quad (2.43)$$

$\Delta \bar{H}_1^\infty$ eşitlik (2.31) tarafından verilmektedir. $\Delta \bar{H}_1^\infty$, böylelikle doğru bir şekilde GK verilerinden hesaplanabilir.

TGK kromatografisinin diğer tekniklere göre en büyük dez avantajı, ölçümlerin oda sıcaklığının çok üzerinde hemen hemen camsı geçiş sıcaklığının 50°C üzerindeki yapılabilir olmasıdır. Genellikle oda sıcaklığına yakın değerlerle hesaplama yapılan diğer metodlardaki sonuçları karşılaştırmak yönünden bir ekstrapolasyon prosedürü gereklidir.

Bu çalışmanın ve bugüne dek araştırılmış olan tüm polimerlerin kayda değer bir yönü de, (2.41) no'lu eşitlikte belirtilen doğrusal ilişki ile mükemmel bağlantılı olarak elde edilen sonuçlardır.

Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin ölçülmesinde intrinstik viskozite ve şişirme gibi birkaç teknik mevcuttur. Ancak bu teknikler güç ve zaman alan deneyler içerir. Bu nedenle TGK polimerlerin çözünürlük parametrelerinin ölçülmesinde tercih sebebidir. TGK özellikle çözücü giderme ve yüzey kaplama gibi endüstriyel alanlarda önemli olan konsantre çözeltiler için uygun bir tekniktir. 1969'da Smidsrd ve Guillet'in yaptığı çalışmalardan günümüze değin çok sayıda sistem bu metodla çalışılmış, etkileşim parametreleri, karışma ve çözünme entalpileri, aktivite katsayıları ve temas enerji parametreleri ortaya konmuştur. Polimer

polimer etkileşimiyle ilgili daha çok bilgi sağlamak amacıyla yapılan ve iki ya da daha çok polimerden oluşan karışımlarla ilgili çalışmaların genişletilmesinde kullanılabilmesi de bu metodun başka bir iyi yanıdır. Bu metod ayrıca plastifiyan gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerle polimerlerin karışımlarının incelenmesinde de yararlıdır.

Hildebrand'ın çözünürlük parametresi (δ) kuramsal anlamı sınırlı olsa da faz dengesini bildirme ve solvent seçimi gibi bir çok pratik uygulama için yararlıdır. Çözünürlük parametresi (δ) kohesif enerji yoğunluğundan (δ^2) türetilmiştir. Moleküller arası kuvvetlerin ölçülmesinde kullanılır ve şu şekilde tanımlanır:

$$\delta^2 = \frac{\Delta U_v}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V} \quad (2.44)$$

Burada, ΔU_v molar iç enerji, ΔH_v buharlaşma entalpisi, V sıvının molar hacmidir.

Bu eşitlik δ 'nın küçük moleküllü sıvılar için hesaplanmasına olanak verir. Ancak bu tanım polimer ve diğer uçucu olmayan bileşikler için uygun değildir ve grup katkısı ve şişme dengeleri gibi metodlarla kullanılmalıdır.

Çözünürlük parametrelerinin alışılmış bir kullanım şekli polimerlerin özelliklerini değiştirmek için kullanılan plastifiyanlar gibi ilavelerin polimerler ile uyumlu olup olmadığının öngörülmesidir. Plastifiyanlar uçucu olmayan organik moleküllerdir. Böylece bu bileşiklerin çözünürlük parametrelerini hesaplamak için kullanılan TGK metodunun yararlılığı açıktır.

2.4 Polimer –Polimer Karışımları

Polimer-polimer karışımları polimerik malzemenin sertliğini, esnekliğini, fiyatını istenen değerlere getirmek üzere hazırlanır(Walsh et al, 1985). İki polimerin karışmasına ait ΔG_M karışma serbest enerjisi sıfır veya negatif ise iki polimer karışabilir; pozitif ise karışamaz. Polimer-polimer karışımlarının karışabilir veya karışamaz olduğuna karar vermek için;

- a) Herhangi bir metotla karışımın, tek fazlı olup olmadığı araştırılır ve tek fazlı ise karışabilir, iki fazlı ise karışamaz denilir.
- b) Herhangi bir metotla T_g araştırılır. Tek T_g gösteriyorsa karışabilir, iki T_g gösteriyorsa karışamaz denilir.

c) Herhangi bir metodla χ parametresi, $\bar{X}_{12}$ etkin değişim enerji parametresi vs. gibi termodinamik miktarlar ölçölür ve bunların büyüklüklerine bakılarak karar verilir. Polimer-polimer karışımlarında $\chi \leq 0$ olması halinde o iki polimer karışabilir denilir. $\bar{X}_{12}$ 'nin de küçük olması gerekir.

Polimer-polimer karışımları bazı sistemlerde her oranda karışıp, tek fazlı sistem özelliği gösterdiği gibi, bazı sistemlerde kısmen karışıp sıcaklığa bağlı olarak iki fazlı sistem özelliği de gösterebilir.

2.4.1 Karışabilir Karışım Hazırlama Yolları

Karışımın hazırlanma şekli, hem özellikleri hem de ekonomisi açısından önemlidir. Homojen polimer karışımları yapmak için üç ana yol mevcuttur : mekanik karıştırma, bilinen bir çözücüde çözme ve polimerizasyon esnasında karışım elde etme.

2.4.1.1 Mekanik karıştırma

Basit ve hızlı bir yöntemdir. Bu yüzden ticari polimerlerde tercih edilir. Üstünlüğü, içine çözücü gibi yabancı bir madde girmeden karışım hazırlanabilmesidir. Bu metodda T_g sıcaklığının üstüne kadar ısıtmak ve uzun süre karıştırmak gerekir. Bu sırada polimerler bozunabilirler veya yüksek sıcaklıkta faz ayrılması görülebilir. Bu, yöntemin dezavantajlarından biridir. Diğer bir dezavantajı ise karışımın tam homojen olmama olasılığıdır. Karıştırma cihazları da genellikle çok miktarda madde kullanılmasını gerektirdiğinden bilimsel çalışmalarda pek tercih edilmez.

2.4.1.2 Çözücüü uçurarak

Akademik çalışmalarda homojen karışımlar hazırlamak için en çok kullanılan metoddur. Bu metodda polimerler, iki polimerinde çözündüğü uygun bir çözücüde çözölür ve daha sonra çözücü sistemden uzaklaştırılır. Ancak termodinamik açıdan karışabilir olan polimerlerin bile, çözücünün buharlaştırılması ile iki fazlı karışımlar oluşturma olasılığı vardır.

2.4.1.3 Çözücü olmayan bir sıvıda çöktürerek

Polimerlerin bilinen bir çözücüdeki çözeltisinden, çözücü olmayan bir sıvıya dökülerek birlikte çöktürülmesi de karışım hazırlamak için uygun bir yoldur. Bu metod, yüksek kaynama noktalı çözücüler için uygundur. Ancak çok ince toz haline gelen örneklerin, deneylerden önce pres edilmesi gerekir. Bu sıcak presleme faz ayrılmasına neden olabilir.

2.4.2 Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi

Kuru polimer-polimer karışımlarında direkt ölçümlerle χ_{23} 'ün belirlenmesi her zaman mümkün değildir ve χ_{23} genellikle polimer (2) + polimer (3) + çözücü (1) üçlü karışımlarındaki çözücü aktivitesi ölçümlerinden elde edilir. Flory-Huggins modeline göre, segment fraksiyonları cinsinden aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Dipaola-Baranyi,1989).

$$\chi_{1p} = \chi_{1(23)} = \Delta\mu_1^R / RT \phi_p^2 = \xi_2 \chi_{12} + \xi_3 \chi_{13} - \xi_2 \xi_3 \chi'_{23} \quad (2.45)$$

Burada, $\xi_i = \phi_i / (\phi_2 + \phi_3)$, $\phi_p = \phi_2 + \phi_3$, $i = 2,3$. ϕ_i , üçlü sistemlerdeki segment fraksiyonunu gösterir. χ_{1p} üçlü sistemlerdeki etkileşim parametresini belirler. χ'_{23} ise şu şekilde tanımlanmıştır. $\chi'_{23} = \chi_{23} V_1^0 / V_2^0$

$$\lim \chi = \chi_{12}^\infty = \ln(273.2Rv_2 / V_g^0 p_1^0 V_1^0) - (1 - V_1^0 / V_2^0)v_2 - p_1^0 (B_{11} - V_1^0) / RT \quad (2.46)$$

$$v_2 \rightarrow 1$$

Yukarıdaki eşitlik kullanılarak, tek polimerle hazırlanmış kolonlarla yapılan deneyler sonucu, TGK yöntemiyle χ_{12}, χ_{13} etkileşim parametreleri elde edilebilir. $\chi_{1(23)}$ etkileşim parametresi de polimer-polimer karışımları ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak aşağıdaki eşitlikten bulunur.

$$\chi_{1(23)} = \ln \frac{273.2R(w_2 v_2 + w_3 v_3)}{V_g^0 p_1^0 V_1^0} - (1 - \frac{V_1^0}{V_2^0})v_2 - (1 - \frac{V_1^0}{V_3^0})v_3 - p_1^0 \frac{(B_{11} - V_1^0)}{RT} \quad (2.47)$$

Burada w_2, w_3 karışımdaki her bir polimerin ağırlık fraksiyonudur. Eşitlik 2.45 ve 2.47 yardımıyla χ'_{23} hesaplandığında bu miktarın büyüklüğünün kullanılan çözücüye (bileşen 1)

bağlı olduğu görülmüştür. (Hal Denklemi Teorisi kullanıldığında molar veya spesifik hacimler yerine bunlara karşılık gelen sert-çekirdek hacimleri ve hacim fraksiyonları yerine segment fraksiyonları kullanılır.)

Hal Denklemi Teorisine göre Gibbs karışma fonksiyonu üç katkıdan oluşmuştur. Bunlardan birincisi karışimsal (combinatorial) entropi, ikincisi etkileşimsel değişim enerjisi, üçüncüsü ise serbest hacimdir. Hal Denklemi Teorisinde ΔG_M 'nin karışimsal olmayan kısmı, ikili katkıların toplamı değildir. Bütün terimler üçlü sistemin özelliklerine bağlıdır. Polimer (2) + polimer (3) ve çözücü (1)'in oluşturduğu üçlü bir sistem için ΔG_M 'in karışimsal olmayan kısmının Flory'nin Hal Denklemi teorisine göre yazılmış ifadesinin türevi alınır, çözücünün artık kimyasal potansiyeli için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta\mu_1^R / RT \phi_p^2 = \chi_{1p} = p_1^* V_1^* / RT \phi_p^2 \{ -3 \tilde{V}_1 \ln [(\tilde{V}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{V}^{1/3} - 1)] + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}^{-1} \} \\ + V_1^* / RT \phi_p^2 \tilde{V} [X_{12} \theta_2 (1 - \theta_1) + X_{13} \theta_3 (1 - \theta_1) - \theta_2 \theta_3 s_1 / s_2 X_{23}] \quad (2.48)$$

Burada s_i , moleküler yüzeyin hacme oranı (veya segment başına temas yerlerinin sayısı); $\tilde{V}$, üçlü sistemin indirgenmiş hacmidir. Gaz kromatografisi şartlarında $\theta_1 = 0$, $\phi_p = 1$ alınır. Bu eşitlikte χ_{1p} parametresinin, ikili katkılarda toplanabilir olan, etkin değişim enerji teriminin dengeli bir toplamı içerdiği görülmektedir. (X_{ij} 'leri içeren parantez). Ancak bu parantezi bir üçlü miktarla $\tilde{V}$ ile çarpmak gerekir ve bu da toplanabilirliği bozar. Her bir terim gerçekte ; $X_{ij} / \tilde{V}$ şeklindedir. X 'li terimlerin i ve j 'nin yanısıra üçüncü bileşene de bağlı olduğu görülür ve bu yüzden üçlü karakterler kazanırlar. χ_{1p} başlıca serbest hacmi yansıtan diğer bir katkı daha içerir. (2.46 eşitliğindeki ilk parantez). Bu da üçlüdür ($\tilde{V}$ 'ye bağlıdır) ve Flory Huggins modelinde (Eşitlik 2.43) bir karşılığı yoktur.

Hal Denklemi Teorisine göre Eşitlik 2.46 kullanılarak yapılan çalışmalarda X_{23} 'ün (veya X_{23} / s_2) de çözücüye bağımlılık gösterdiği görülmüştür. Bunun üzerine kullanılan çözücülerin belli şartları yerine getirmesi gerektiği (örneğin polimer-polimer karışımlarındaki polimerlerden biri ile fazla etkileşmemesi yani $\chi_{12} - \chi_{13}$ 'ün büyük olmaması, polar çözücü olmaması veya zayıf çözücü olmaması gibi) ortaya çıkmıştır.

Prolongo ve grubu bu etkileri gösteren bir ifade türetmek ve çözücü etlilerinin olmadığı bir χ_{23} 'elde etmek üzere aşağıdaki analizi uygulamış ve yeni bir yöntem ileri sürmüştür. (Prolongo et al.,1989)

χ_{1p} parametresini, karşılık gelen ikili χ_{ij} parametreleri cinsinden yazmak ve böylece Flory-Huggins'in eşitliğine (2.45) denk bir ifade elde etmek için, Eşitlik 2.48'deki X_{ij} terimleri yerine ikili i-j sistemi için Hal Denklemi Teorisine göre yazılmış χ_{ij} 'li karşılıklarını koydular ve yerine bir eşitlik türettiler :

$$\chi_{1p} = \chi_{12} \tilde{V}_{12} \theta_2 \theta_p / \tilde{V} \theta_{2B}^2 + \chi_{13} \tilde{V}_{13} \theta_3 \theta_p / \tilde{V} \theta_{3B}^2 - \chi_{23} \tilde{V}_{23} \theta_2 \theta_3 \theta_p^2 s_1 / \tilde{V} \theta_p^2 \theta_p^2 s_3 + \tau \quad (2.49)$$

Bu eşitlikte τ serbest hacim terimidir ve aşağıda verilmiştir.

$$\tau = p_1^* V_1^* / RT \theta_p^2 \left[\tau_{1p} - \tau_{12} \tilde{V}_{12} \theta_2 \theta_p / \tilde{V} \theta_{2B}^2 - \tau_{13} \tilde{V}_{13} \theta_3 \theta_p / \tilde{V} \theta_{3B}^2 \right] + p_2^* V_1^* \tilde{V}_{23} s_1 \theta_2 \theta_p^2 \tau_{23} / RT \theta_p^2 \tilde{V} s_2 \theta_3 \quad (2.50)$$

Burada , $\tau_{ij} = \tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}_{ij}^{-1} - 3 \tilde{T}_i L n(\tilde{V}_{ij}^{1/3} - 1) / (\tilde{V}_i^{1/3} - 1)$ ve $\theta_{iB} = s_i \theta_p / (s_1 \theta_1 + s_i \theta_p)$, $i = 2, 3$, $\theta_p = \theta_2 + \theta_3$ dür.

Eşitlik 2.49 χ_{1p} 'yi, her biri farklı bir ikili etkileşim parametresi içeren üç terimin ve τ teriminin toplamı olarak verir. Bu ikili etkileşim parametrelerinin toplanması doğal olarak Hal Denklemi Teorisi'ne göre yazılmış Gibbs karışma fonksiyonlarından ileri gelir ve ΔG_M 'deki ikili terimlerin toplanabilirliği hakkında bir varsayım yapmaya gerek yoktur. Eşitlik 2.49'un genel bir geçerliliği vardır ve Hal Denlemi Teorisi'nin kendisinin içerdiğinden başka bir basitleştirme içermez. Herhangi bir polimer-polimer-çözücü sistemine, herhangi bir toplam polimer konsantrasyonunda (θ_p) ve herhangi bir karışım oranında (ξ) uygulanabilir.

Eşitlik 2.49'dan χ_{23} 'ü hesaplamak için üçlü sistemin indirgenmiş hacminin $\tilde{V}$, ikililerin indirgenmiş hacminden $\tilde{V}_{ij}$, aynı zamanda bileşenlerin yüzey hacim oranlarının yani s_i 'nin hesaplanabilmesi için gerekli olan bilgilere ihtiyaç vardır.

Eşitlik 2.49, Eşitlik 2.45'den iki önemli yönden farklıdır. Birinci farklılık ikili etkileşim parametrelerinin segment fraksiyonları yerine yüzey fraksiyonlar ile çarpılmış olarak yazılması, ikinci farklılık ise τ terimiyle gösterilen serbest hacim katkısıdır.

Çözücü konsantrasyonunun yok olduğu $\Phi_p \rightarrow 1$ durumunda seçilen polimer konsantrasyonu TKG'daki deneysel şartlara karşılık gelir. Bu sınırdaki Eşitlik 2.45'deki χ_{23}^* parametresi de χ_{23}^T olarak alınırsa,

$$\chi_{23}^A = \chi_{23}^T s_1 / s_3 + (\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)(s_3 - s_2) V_2^* / (\Phi_2 s_2 + \Phi_3 s_3) V_1^* - \kappa \quad (2.51)$$

elde edilir. Burada κ terimi τ terimini içerir. Eşitlik 2.51 $\Phi_p \rightarrow 1$ durumunda geçerlidir ve hiçbir yaklaştırma içermez. $\tilde{V}_2 = \tilde{V}_3 = \tilde{V}_{23}$ olduğunu varsayarak kolayca basitleştirilebilir ve κ terimi sıfıra indirilebilir. Eşitlik 2.51 TKG ile tayin edilen etkileşim parametrelerinin niçin çözücüyü bağlılık gösterdiğine bir cevap verir. Bunlar çözücülerin, karışımındaki iki polimeri çözme kalitesindeki farka ($\chi_{12}^* - \chi_{13}^*$) ve çözücünün segment başına temas yerlerinin sayısına (s_i) bağlıdır.

Yukarıdaki açıklamalara göre Eşitlik 2.51'i bir doğru denklemi haline getirmek için sabit ve değişkenler bir arada toplanarak düzenlenirse;

$$\chi_{23}^A / V_2^* s_1 = (\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)(s_3 - s_2) / V_1^* s_1 (\Phi_2 s_2 + \Phi_3 s_3) + \chi_{23}^T / V_2^* s_3 \quad (2.52)$$

denklemi elde edilir. $\chi_{23}^A / V_2^* s_1$ ile $(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*) / V_1^* s_1$ arasında çizilen grafiğin eğimi $(s_3 - s_2) / (\Phi_2 s_2 + \Phi_3 s_3)$, kesim noktası ise $\chi_{23}^T / V_2^* s_3$ değerlerini verir. χ_{23}^T parametresi çözücü etkilerinden arındırılmış polimer-polimer etkileşim parametresi olarak değerlendirilebilir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada çözücü olarak analitik saflıkta Merck malı n-pentan (P), n-hekzan (Hk), n-heptan (Hp), n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D), metil asetat (MA), etil asetat (EA), izoamil asetat (IAA), izopropil asetat (IPA), izobutil asetat (IBA), tert-butil asetat (tBA) kullanıldı. Ayrıca saflaştırma işlemi için kullanılan teknik metanol fraksiyonlu kolonda distillenerek saflaştırıldı. Polimer olarak polikaprolakton (PCL), poli(para-kloro stiren) (PPCS) ve bunların karışımı kullanıldı. Destek katısı olarak Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Kolon uçlarını kapatmak için ise Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı.

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

3.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı

Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak beş kısımdan oluşur. Bu çalışmada Hewlett-Packard 5820 Model, Seri II gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

- 1.Taşıyıcı gaz
- 2.Örnek giriş (injeksiyon) kısmı
- 3.Kolon
- 4.Dedektör
- 5.Kaydedici

3.2.1.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz olarak genellikle azot, hidrojen, argon, helyum veya karbondioksit kullanılır.Taşıyıcı gazın kolon dolgusu ile ve sabit sıvı faz ile reaksiyona girmemesi ve ayrıca hidrojenasyon gibi özel amaçlı uygulamalar haricinde analiz edilecek karışım veya çözücü ile de reaksiyona girmemesi gerekir.

Kullanılacak taşıyıcı gaz, dedektörün türüne göre seçilir. Isıl iletkenlik dedektöründe hidrojen ya da helyum gibi ısı iletkenliği yüksek gazlar, alev iyonizasyon dedektöründe molekül ağırlığı yüksek bir taşıyıcı gaz kullanılır.

Taşıyıcı gaz, regülatörler yardımıyla basıncı düşürülerek içinde bulunduğu silindirde sabit akış hızında (yaklaşık 10-100mL/dak.) kolon sistemine gönderilir. Isı programlaması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından taşıyıcı gaz akış hızı azalır.

Taşıyıcı gaz içinde bulunabilecek çok az miktardaki istenmeyen su, içinde moleküler elek bulunan bir filtreden geçirilmek suretiyle tutulur. Gazın hızı alttan gaz girişi olan bir büret (flow metre) içine sabun çözeltisi koyup bir kronometre ile sabun kabarcıklarının hızı ölçülerek saptanır.

3.2.1.2 Örnek giriş kısmı

Örneğin sisteme verilmiş yöntemi, örneğin gaz, sıvı veya katı oluşuna göre farklılık gösterir. Gaz örneklerinin verilmesinde özel vana sistemleri veya özel şırıngalar kullanılır. Sıvı örnekler genelde enjektörle verilir. 0,1 mikrolitre kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktaları düşükse ısıtılmış bir enjektörle veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra enjekte edilirler. Katı madde çözünmüyorsa temel olarak bozundurulup bozunma ürünlerine bakılır.

Septum, örnek giriş kısmının en önemli parçalarından biridir. Görevi, örneğin enjektörle cihaza girmesini sağlamak ve kendi kendine kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engellemektir. Giriş kısmının tümü özel olarak ısıtılmış olup, verilen örneğin kendi kendine çabucak buharlaşmasını sağlayacak şekilde çalışır. Buharlaşan örnek taşıyıcı gaz tarafından kolona taşınır.

3.2.1.3 Kolon

Kolonlar ince uzun borular olup bunların içleri uygun sabit bir fazla doldurulmuş ya da kaplanmış. Ayırma işlemi burada gerçekleştiğinden sistemin en önemli kısmıdır. Çok yer kaplamaması için uygun şekilde bükülürler (genelde spiral haline getirilirler). Kolon yapımında cam, bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve plastik kullanılır.

Kolon, kromatografi cihazında, içinde hava sirkülasyonu olan termostatlı bir etüv içinde bulunur. Bunun sebebi kolonun çabuk ısınmasını sağlamaktır. Kolon iç çapı ve uzunluğu amaca göre değişmektedir. Kolonun iç çapı 0,025 cm'den 5 cm'e kadar olabilmektedir. Kolon çapı ne kadar küçükse analiz o kadar etkin olur. Fakat bazı durumlarda kapasiteyi arttırabilmek amacıyla büyük çaplı kolonlar kullanılır. Normal analitik kolonlar 18 m, kapiler kolonlar ise en fazla 300 m kadar uzunlukta olabilirler. Kapiler kolonlarda destek katısı kullanılmayıp durucu faz kolonun iç yüzeyine ince bir film halinde kaplıdır. En çok seçilen kolon camdır. Ama camın kırılabilirliği yüzünden en kullanışlı olan çelik kolondur. Gaz kromatografisinde çelik kolon kullanıldığından sıcaklığı düşürmek kolonun ayırma gücünü artırır. Ancak süreyi uzatır. Gaz kromatografisi kolonu, destek katısı ve durucu faz olmak üzere iki farklı madde grubu içerir.

3.2.1.4 Destek katısı

Durucu faz, bir film tabakası halinde destek katısı üzerinde taşınır. Destek katısı şu özelliklere sahip olmalıdır.

- Tanecik şekli ve büyüklüğü düzgün olmalıdır.
- Mekanik dayanıklılığı olmalı, kolona doldurulurken parçalanmamalıdır.
- Ayrılacak bileşiklerle hiçbir reaksiyon vermemeli ve absorblanmamalıdır.
- Geniş bir yüzey alanı olmalıdır.
- Gözenekli yapıda, gözeneklerin çapı homojen ve 10 mikron veya daha küçük olmalıdır.

Gaz kromatografisinde kullanılan destek katılarının çoğu sulara yaşayan ve diatome adı verilen algin (yosun) silis kabuklarında yapılır ve diatome toprağı ya da 'kiselgur' denir. Amorf silika yapısında olup çok gözenekli yüzeyi geniştir. Çok az safsızlık içerir. Ve ticari adı, Chromosorb (John Momrille şirketinin patentli adı) A,G,P,W ve T'dir.

3.2.1.5 Dedektör

Dedektörün görevi kolondan taşıyıcı gazla birlikte çıkan maddeleri tespit etmek ve miktarları hakkında bilgi sağlamaktır. Kolondan gelen taşıyıcı gaz içinde bulunan binde birkaç oranındaki yabancı bir gazı tespit eder. Bir gazın pikinin dedektörden geçme süresi en fazla bir saniyedir.

Dedektör başlıca şu özelliklere sahip olmalıdır.

1. Taşıyıcı gaz içindeki konsantrasyon değişikliklerine doğrusal olarak cevap vermeli.
2. Konsantrasyona doğrusal olarak cevap vermesi birçok gazla olmalı.
3. Kolondan gelen gaz içinde meydana gelen konsantrasyon değişikliklerini çok kısa zamanda tespit edebilmeli.
4. Uzun süre dayanabilmeli.

Dedektörlerin yüksek duyarlık göstermeleri, sıcaklık ve gaz akış hızlarındaki değişimlerden fazla etkilenmemeleri beklenir. Gazların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin izlenmesine dayalı çok sayıda dedektör vardır, ancak bunların 4 tipi yaygın olarak kullanılır.

1. Isıl iletkenlik dedektörü
2. Alev iyonizasyon dedektörü
3. Elektron yakalama dedektörü
4. Gaz yoğunluk dedektörü

Bu çalışmada ısı iletkenlik dedektörü kullanılmıştır.

3.2.1.5.1 Isıl iletkenlik dedektörü

En fazla kullanılan dedektörlerden olup çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanmaktadır.

Saf taşıyıcı gaz, bir elektrik akımı geçirilerek ısıtılmıştır ve bu gaz çoğunlukla tungsten olan filamentlerin üzerinden geçerek, filamentleri belli bir hızda soğutmaktadır. Kolonda taşıyıcı gazla beraber farklı bir buhar, ölçüm hücresine girdiğinde gazın ısı iletkenliği değişmekte ve bu hücredeki filamentin soğutulma hızı değişmektedir. Ölçüm ve referans hücresindeki filamentler Wheatstone köprüsünün kısımlarını oluşturdıklarından dengenin bozulması sonucu köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir elektrik yükseltici ile büyütülerek kaydediciye gönderilir. Böylece değişiklik kaydedilmiş, bunun sonucunda da sinyal elde edilmiş olmaktadır.

Çalışma prensibi kısaca anlatılan dedektörün duyarlılığı filamentten geçen akımla doğru, dedektör bloğunun sıcaklığı ile ters orantılıdır. Çünkü akım arttıkça filament daha çok ısınmakta, blok sıcaklığı düştükçe filament ile çevresi arasında sıcaklık farkı dolayısıyla ısı iletme hızı artmaktadır. Dedektör bloğunun sıcaklığını düşürmek, dedektörden geçen gazın akış hızını en düşük düzeyde tutmak, ısı iletkenliği fazla olan taşıyıcı gazlar (H_2 , He) kullanmak ve filament

akımını yükseltmek dedektörün duyarlılığını artırır. Kolondan çıkan gazlar sıcak filamentlerle direkt temas ettiği için oksijen gibi filamentlerin oksidasyonuna neden olabilecek maddeler bu tür dedektörlerle incelenmezler.

3.2.1.6 Kaydedici

Dedektörün verdiği sinyali kaydetmek için potansiyometreli bir kaydedici kullanılır. Tepki süresi bir saniye ve altında olan kaydediciler tercih edilir. Kaydedilen piklerin altındaki alanları hesaplamak için integratör kullanmak kolaylık ve doğruluk sağlar. Bu çalışmada HP 3365 marka kaydedici kullanılmıştır.

3.2.2 Kurutma Dolabı ve Yakma Fırını

Polimerlerin kurutulması Nüve marka EV 018 Model vakum etüvünde yapıldı. Vakum basıncını ayarlamak amacıyla Vacuubrand marka bir vakum pompası kullanıldı. Kolon dolgusunun bileşimini bulmak için yapılan yakma işlemi 800°C'de Siemens marka bir fırında yapıldı.

3.3 Durucu faz

Analitik amaçlı ayırma için hangi durucu fazın seçileceği denenerek bulunur. Çünkü bunun için kesin bir yöntem yoktur. Ayrılacak bileşikler hakkında eldeki bilgilere göre de bir durucu faz seçimi yapılabilir.

Uygun bir durucu faz şu özellikleri taşımalıdır;

1. Uçucu olmamalıdır.
2. Termal kararlılığı olmalı, kolon sıcaklığında parçalanmamalıdır.
3. Ayrılacak bileşikler için iyi bir çözücü olmalıdır.
4. Ayrılacak bileşenlerle reaksiyona girmemelidir.
5. Ayrılacak bileşiklerin hepsini çözmüyorsa en azından bir kısmını çözmelidir ki çözünemeyenler önce, çözünenlerse sonra kolonu terk ederek ayırma gerçekleşsin.

İyi bir ayırma için durucu fazın kimyasal yapısının ayrılacak bileşiklere benzememesi gerekir. Ayrılacak bileşiklerin kaynama noktaları yakınsa ve fonksiyonlu grupları değişirse polarlığı değişik olan durucu fazlar kullanılmamalıdır. Bu çalışmada incelenen polimerler olan PCL ve PPCS-PCL karışımları durucu faz olarak kullanıldı.

3.3.1 Kolon hazırlama

Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla düşer. Durucu faz bir çözücü ile çözüldükten sonra destek katısı ile açık bir kapta karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü açık bir kapta ve hafifçe ısıtılarak uçurulur ve destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolon aseton ve metilen klorür gibi çözücülerle yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulayarak doldurulur. Ağızı tekrar cam pamuğu ile kapatılır.

3.4 Sıcaklık Kontrolü

Enjeksiyon, kolon ve dedektör kısımlarının sıcaklıkları cihaz tarafından kontrol edilecek şekilde cihazda ayrı ayrı ayarlanarak ayırmanın kesin bir şekilde gerçekleşmesi sağlanır. Enjeksiyon bölümünün sıcaklığı, sisteme verilecek analiz karışımının tüm bileşiklerini yeteri kadar kısa sürede buharlaştıracak kadar yüksek ancak bunları termik olarak ayrıştırmayacak ve molekülleri bozundurmamak kadar düşük olmalıdır.

Kolonun sıcaklığı dağılma katsayısını doğrudan etkilediğinden her 30 derecelik sıcaklık yükselmesi dağılma katsayısını yarıya düşürür. Bunun sonucunda ayrılacak bileşiğin kolonda alıkonma zamanı yarıya iner ve ayrılma daha kısa sürede gerçekleşir. Kısa zamanda yeterli bir ayırma için kolon sıcaklığı ayrılacak karışımın ortalama kaynama noktasına yakın seçilir. Kullanılan dedektörün cinsine bağlı olarak dedektör sıcaklığı değişir. Bu bölümün sıcaklığı kolondan çıkan gaz halindeki bileşiklerin sıvı hale dönüşmeyeceği kadar yüksek olmalıdır. Isıl iletkenlik dedektörünün kararlılık ve duyarlılığı dedektör kısmının sıcaklığının iyi kontrol edilmesine bağlıdır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Durucu faz olarak PCL kullanılarak hazırlanmış kolondan çeşitli çözücülerin geçirilmesi ile ölçülen ham veriler ve Eşitlik (2.1)'e göre hesaplanan spesifik alıkonma hacimleri her bir solvent için Çizelge 1-14'de verilmiştir. n-alkanlar 35-140 °C arasındaki sıcaklıklarda incelenmiş ve alıkonma hacimlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimini gösteren grafikler (alıkonma diyagramları) Şekil 4.1' de verilmiştir. Bu alıkonma diagramından PCL'in ergime sıcaklığı 60 °C olarak okunmaktadır. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda denge sorpsiyonuna ulaşıldığı, değişimin doğrusal olmasından anlaşılmaktadır. PCL' in ergime sıcaklığını daha duyarlı tespit edebilmek amacıyla dallanmış esterler olan ıPA, ıBA ve tBA'ın alıkonma verileri 60 °C 'den daha düşük sıcaklıklarda dar sıcaklık aralıklarında alınmıştır. Şekil 4.2 'de verilmiş olan bu alıkonma diyagramlarından PCL 'un ergime sıcaklığı 59 °C olarak tespit edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre termogramlarındaki ergime pikinin maksimumundan, PCL'in ergime noktası 58 °C olarak verilmiştir (Zhang, H ve Prud'homme, R.E., 1987). Bu çalışmada bulunan erime sıcaklığı, ergimenin tamamlandığı sıcaklık olarak tayin edildiğinden biraz daha yüksek olarak bulunmuştur. Alıkonma diyagramlarından 60 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda dengeye ulaşıldığı görüldüğünden diğer esterlerin alıkonma hacimleri de denge sorpsiyon bölgesi olan 65-140 °C arasındaki sıcaklıklarda ölçülerek Şekil 4.3 'de verilmiştir.

PCL/PPCS (50/50) karışımının MA EA, ıPA ve tBA için ham verileri ve spesifik alıkonma hacimleri, Çizelge 4.15 – 4.18 'de ve alıkonma diyagramları Şekil 4.4 'de verilmiştir. Alıkonma diyagramından, PCL 'in ergime noktasının 50 °C 'e düştüğü görülmektedir. PPCS' in camsı geçiş sıcaklığının 110 °C 'de ortaya çıktığı, ayrıca 80 °C 'de bir başka geçişin olduğu gözlenmektedir. Bu durum, PCL ile PPCS 'in birbiri ile karışmış homojen bir fazın yanı sıra karışmayan PPCS fazının da olduğu şeklinde yorumlanabilir. PCL 'in ergime sıcaklığı düştüğü halde, PPCS 'in camsı geçiş sıcaklığının halen ortaya çıkması, iki polimerin karışmadığı şeklinde yorumlanmış ve ergime sıcaklığının düşmesinden yararlanarak, polimer-polimer etkileşim parametresinin hesaplanamayacağı sonucuna varılmıştır.

Denge sorpsiyon bölgesinde, polimerin çözücülerle etkileşimine ait, Ω_1^∞ değerleri Eşitlik (2.7)'den hesaplanarak, n alkanlar için Çizelge 4.19a 'da, alifatik esterler için Çizelge 4.19b 'de verilmiştir. Çizelge 4.19a 'daki değerlerin 10' dan yüksek olması, n-alkanların PCL için zayıf çözücü olduğunu göstermektedir. n-alkanın molekül ağırlığı arttıkça ve sıcaklık

düştükçe daha zayıf çözücü haline gelmektedir. Çizelge 4.19b 'deki değerlerin 5 'den az da olsa düşük olması, alifatik esterlerin PCL için iyi çözücü olduğunu göstermektedir.

Denge sorpsiyon bölgesinde polimerin çözücülerle etkileşimine ait χ_{12}^{∞} parametreleri, Eşitlik (2.17)'den hesaplanarak Çizelge 20a ve 20b' de verilmiştir. Bu çizelgeden, χ_{12}^{∞} değerleri 0.5 'den yüksek olan n-alkanların zayıf çözücü, 0.5 'den düşük olan alifatik esterlerin iyi çözücü olduğunu göstermektedir.

Olabisi' in, 120 °C de n-hekzanın PCL ile etkileşimine ait Ω_1^{∞} değeri olarak rapor ettiği, 14.0 'ın, bu çalışmada karşılık gelen Ω_1^{∞} değerinden (12.4) büyük olduğu görülmektedir. Olabisi'in aynı sıcaklık ve polimer-solvent sistemi için verdiği χ_{12}^{∞} değeri olan 1.12 ve Riedl ve Prud' homme 'un verdiği χ_{12}^{∞} değeri olan 1.2, bu çalışmadaki karşılık gelen değerden (0.91) daha yüksektir. Riedl ve Prud'homme 'in etil asetat için 120 °C' de verdiği χ_{12}^{∞} değeri olan 0.42 'in de bu çalışmadaki karşılık gelenden (0.24) büyük olduğu görülmektedir. PCL' in bu çalışmada kullanılan diğer solvent ve sıcaklıklardaki etkileşim parametrelerine ait literatürde başka bilgiye rastlanmamıştır. IGC deneylerinde farklı laboratuvarlarda yapılan çalışmalarda biraz farklı sonuçlar bulunması mümkündür. Bunun daha ziyade kolona yüklenen polimerin kütlesinin tayininden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PCL' un $\bar{X}_{12}$ parametreleri n-alkanlar için Çizelge 4.21a 'da, alifatik esterler için Çizelge 4.21b 'de verilmiştir. Zayıf çözücüler olan n-alkanların $\bar{X}_{12}$ parametrelerinin oldukça yüksek olduğu ve çözücünün molekül ağırlığına ve sıcaklığa belirgin bir bağlılık göstermediği görülmektedir. Oysa alifatik esterlerin $\bar{X}_{12}$ parametrelerinin daha uçucu olanlarda sıcaklıkla hızla arttığı, uçucu olmayanlarda ise sıcaklıkla çok değişmediği görülmektedir. Bu durumun, uçucu çözücülerin PCL' deki çözünürlüklerinin ekzotermik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca alifatik esterin molekül ağırlığı arttıkça alkil grubu uzamakta ve yapısı giderek alkanlarınkine benzemektedir. Daha düşük sıcaklıklarda esterin molekül ağırlığı arttıkça $\bar{X}_{12}$ parametrelerinin artmasının nedeninin bu olduğu düşünülmektedir.

Ω_1^{∞} parametrelerinin logaritmalarının mutlak sıcaklığın tersi ile değişiminin eğiminden kısmi molar karışma entalpisi, ΔH_1^{∞} ve alıkonma diyagramlarının eğiminden kısmi molar sorpsiyon entalpisi, ΔH_1^{∞} hesaplanmış ve (2.43) kullanılarak çözücülerin molar buharlaşma entalpileri,

ΔH_v hesaplanarak, Çizelge 4.22a ve 22b'de verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, Watson eşitliğinden hesaplanarak bulunan ΔH_v değerleri de aynı çizelgede verilmiştir.

PCL 'in dallanmış alifatik esterler ile elde edilmiş alıkonma diyagramlarından (Şekil 4.2) PCL 'in kristalin yüzdesi hesaplanmıştır ve Çizelge 4.23-4.25 ' de verilmiştir. Bu amaçla, yüksek sıcaklıklardaki doğrusal kısım, düşük sıcaklıklara uzatılarak, PCL 'in düşük sıcaklıklarda, tamamen amorf halde bulunduğu anda sahip olacağı spesifik alıkonma hacimleri tahminen okunmaktadır. İstenilen sıcaklıklarda, kristalin polimere ait ölçülmüş alıkonma hacimleri (V_g^o), amorf haldeki spesifik hacimlerine ($V_g^{o'}$) oranlanarak kristalin polimerdeki amorf kısmın miktarı, bunun 1 'den çıkarılması ile de kristalin kısmın miktarı hesaplanır. O halde kristalin yüzdesinin hesaplanması için,

$$\% \text{ Kristalin} = (1 - V_g^o / V_g^{o'}) 100$$

yazılabilir. Çizelgelerden, PCL' in ortalama % 35 kristalin faz içerdiği görülmektedir.

PCL/PPCS karışımlarının kristalin yüzdesi de Şekil 4.4 'den aynı şekilde hesaplanmış ve Çizelge 4.26-4.29 'da verilmiştir. Ancak ergime noktasından yüksek sıcaklıklarda değişimin doğrusal olmaması, denge sorpsiyonuna ulaşılmadığını göstermektedir. Bu nedenle bu çizelgelerde verilen kristalin yüzdelere güvenilmez olduğu düşünülmektedir.

PCL'un çözünürlük parametresi, δ_2 Eşitlik (2.41)'e göre χ_s^∞ 'un sıfır olduğu varsayılarak Şekil 4.5'deki doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmış ve ikisinin ortalaması 9.78 (cal/cm³)^{1/2} olarak bulunmuştur. χ_{12}^∞ 'un mutlak sıcaklığın tersi ile değişiminin doğrusal olduğu varsayılarak, 25 °C'e uzatılması ile elde edilen $\chi_{12}^\infty(25^\circ\text{C})$ değerleri kullanılarak Şekil (4.5) oluşturulmuştur. Şekil (4.6) ise çalışılan kolon sıcaklıklarında Eşitlik (2.41)'e göre elde edilen, δ_2 çözünürlük parametrelerinin 25 °C'e extrapole edilmesini göstermektedir. Bulunan değerlerin birbiri ile uyumlu olması, δ_2 'nin de sıcaklıkla doğrusal olarak değiştiğini teklif etmektedir.

Çizelge 4.1 Polikaprolaktonda P'n spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
35	76.8	7.0	3.61	0.799	1.05	1.46	29.3	10.48
40	76.6	7.0	3.59	0.799	1.05	1.40	31.9	8.86
45	77.2	7.0	3.61	0.800	1.04	1.37	32.1	8.36
50	77.1	7.0	3.59	0.800	1.04	1.35	28.6	7.95
55	77.1	7.5	3.59	0.788	1.01	1.29	29.0	7.06
60	77.5	7.5	3.53	0.789	1.00	1.43	25.1	11.0
65	77.5	8.0	3.53	0.778	0.96	1.36	24.0	10.12
70	77.2	8.0	3.55	0.777	0.95	1.32	23.2	8.95
80	76.9	8.0	3.45	0.776	0.97	1.27	23.2	7.05
90	76.7	8.5	3.59	0.762	0.92	1.17	28.3	5.90
100	76.8	9.0	3.55	0.754	0.90	1.13	29.5	5.28
110	76.9	9.2	3.57	0.749	0.91	1.08	25.4	3.96
120	76.1	9.9	3.57	0.733	0.88	1.04	28.0	3.61
130	76.6	10.0	3.55	0.732	0.92	1.05	32.9	2.87
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.03	29.5	2.87

Çizelge 4.2 Polikaprolaktonda Hk'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^0 (cm ³ /g)
35	76.8	7.0	3.61	0.799	1.05	2.07	28.9	26.10
40	76.6	7.0	3.59	0.799	1.05	1.87	31.0	20.83
45	77.2	7.0	3.61	0.800	1.04	1.80	32.0	19.27
50	77.1	7.0	3.59	0.800	1.04	1.74	28.4	17.96
55	77.1	7.5	3.59	0.788	1.01	1.65	29.1	16.14
60	77.5	7.5	3.53	0.789	1.00	1.95	24.8	24.33
65	77.5	8.0	3.53	0.778	0.96	1.82	24.0	21.76
70	77.2	8.0	3.55	0.777	0.95	1.71	23.2	18.38
80	76.9	8.0	3.45	0.776	0.97	1.58	22.5	14.36
90	76.7	8.5	3.59	0.762	0.92	1.41	28.2	11.56
100	76.8	9.0	3.55	0.754	0.90	1.31	28.5	9.45
110	76.9	9.2	3.57	0.749	0.91	1.23	25.5	7.45
120	76.1	9.9	3.57	0.733	0.88	1.15	27.6	6.10
130	76.6	10.0	3.55	0.732	0.92	1.12	31.3	4.44
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.09	30.5	4.10

Çizelge 4.3 Polikaprolaktonda H_p 'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g° hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g)
35	76.8	7.0	3.61	0.799	1.05	3.53	28.8	63.48
40	76.6	7.0	3.59	0.799	1.05	3.09	31.0	51.81
45	77.2	7.0	3.61	0.800	1.04	2.81	31.8	44.91
50	77.1	7.0	3.59	0.800	1.04	2.61	28.2	40.30
55	77.1	7.5	3.59	0.788	1.01	2.41	28.9	35.32
60	77.5	7.5	3.53	0.789	1.00	3.12	24.8	54.29
65	77.5	8.0	3.53	0.778	0.96	2.77	23.7	45.85
70	77.2	8.0	3.55	0.777	0.95	2.54	22.7	38.53
80	76.9	8.0	3.45	0.776	0.97	2.16	22.8	27.99
90	76.7	8.5	3.59	0.762	0.92	1.85	28.0	21.96
100	76.8	9.0	3.55	0.754	0.90	1.68	28.8	17.96
110	76.9	9.2	3.57	0.749	0.91	1.48	25.0	13.30
120	76.1	9.9	3.57	0.733	0.88	1.37	24.6	11.19
130	76.6	10.0	3.55	0.732	0.92	1.29	30.9	8.22
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.21	28.7	6.73

Çizelge 4.4 Polikaprolaktonda O'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g° hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g)
35	76.8	7.0	3.61	0.799	1.05	7.26	28.4	159.17
40	76.6	7.0	3.59	0.799	1.05	6.02	31.0	126.23
45	77.2	7.0	3.61	0.800	1.04	5.24	31.7	106.60
50	77.1	7.0	3.59	0.800	1.04	4.77	28.4	95.69
55	77.1	7.5	3.59	0.788	1.01	4.12	28.8	78.50
60	77.5	7.5	3.53	0.789	1.00	5.74	25.0	121.31
65	77.5	8.0	3.53	0.778	0.96	4.85	23.7	98.53
70	77.2	8.0	3.55	0.777	0.95	4.25	22.4	80.05
80	76.9	8.0	3.45	0.776	0.97	3.41	23.4	57.27
90	76.7	8.5	3.59	0.762	0.92	2.71	28.0	42.28
100	76.8	9.0	3.55	0.754	0.90	2.27	29.2	31.51
110	76.9	9.2	3.57	0.749	0.91	1.94	24.7	24.06
120	76.1	9.9	3.57	0.733	0.88	1.72	27.5	18.99
130	76.6	10.0	3.55	0.732	0.92	1.56	30.4	14.24
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.43	28.8	11.51

Çizelge 4.5 Polikaprolaktonda N'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
35	76.8	7.0	3.61	0.799	1.05	16.28	28.4	390.38
40	76.6	7.0	3.59	0.799	1.05	12.95	30.7	302.55
45	77.2	7.0	3.61	0.800	1.04	10.88	31.3	249.59
50	77.1	7.0	3.59	0.800	1.04	9.53	27.9	218.16
55	77.1	7.5	3.59	0.788	1.01	8.03	28.5	177.36
60	77.5	7.5	3.53	0.789	1.00	11.30	25.0	263.60
65	77.5	8.0	3.53	0.778	0.96	9.26	24.0	210.02
70	77.2	8.0	3.55	0.777	0.95	7.75	22.4	164.94
80	76.9	8.0	3.45	0.776	0.97	5.85	23.2	114.62
90	76.7	8.5	3.59	0.762	0.92	4.34	28.0	80.77
100	76.8	9.0	3.55	0.754	0.90	3.42	28.4	58.12
110	76.9	9.2	3.57	0.749	0.91	2.75	24.6	42.99
120	76.1	9.9	3.57	0.733	0.88	2.31	27.3	32.36
130	76.6	10.0	3.55	0.732	0.92	2.01	32.3	24.10
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.75	30.2	18.37

Çizelge 4.6 Polikaprolaktonda D'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
35	76.8	7.0	3.61	0.799	1.05	-	-	-
40	76.6	7.0	3.59	0.799	1.05	24.71	30.4	602.13
45	77.2	7.0	3.61	0.800	1.04	22.3	31.9	539.27
50	77.1	7.0	3.59	0.800	1.04	20.43	28.1	497.91
55	77.1	7.5	3.59	0.788	1.01	16.37	28.3	388.34
60	77.5	7.5	3.53	0.789	1.00	23.34	26.1	569.62
65	77.5	8.0	3.53	0.778	0.96	19.00	24.5	455.72
70	77.2	8.0	3.55	0.777	0.95	15.36	23.0	348.83
80	76.9	8.0	3.45	0.776	0.97	10.62	23.0	226.81
90	76.7	8.5	3.59	0.762	0.92	7.50	27.1	155.87
100	76.8	9.0	3.55	0.754	0.90	5.60	26.8	108.97
110	76.9	9.2	3.57	0.749	0.91	4.24	25.0	77.69
120	76.1	9.9	3.57	0.733	0.88	3.37	26.9	56.42
130	76.6	10.0	3.55	0.732	0.92	2.78	32.6	41.09
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	2.31	28.1	30.68

Çizelge 4.7 Polikaprolaktonda MA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	3.23	31.1	54.64
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	3.11	28.0	52.65
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	3.01	33.9	45.26
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	2.86	30.8	46.17
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	2.71	28.3	43.02
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	2.58	32.1	35.98
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	2.10	33.0	25.12
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	1.83	35.7	19.20
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	1.63	34.3	15.14
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	1.50	30.9	13.22
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	1.31	30.8	9.24
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.03	29.5	7.99

Çizelge 4.8 Polikaprolaktonda EA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	4.75	29.4	92.75
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	4.40	31.3	84.06
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	4.22	34.5	72.77
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	4.02	31.1	74.74
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	4.03	28.9	75.69
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	3.72	31.8	52.89
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	3.32	33.8	39.09
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	2.70	34.9	29.23
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	2.28	34.7	22.27
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	1.95	30.7	18.25
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	1.72	30.8	13.94
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.52	28.5	11.08

Çizelge 4.9 Polikaprolaktonda nPA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g° hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g)
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	8.75	30.0	191.83
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	8.06	32.0	174.43
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	7.46	33.2	147.31
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	7.10	31.8	150.38
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	6.40	29.8	134.11
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	5.54	31.5	103.60
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	4.23	33.9	73.83
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	3.35	34.6	53.42
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	2.71	35.2	39.18
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	2.31	30.8	31.84
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	1.94	30.7	23.55
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.73	27.9	18.07

Çizelge 4.10 Polikaprolaktonda iPA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
38	76.6	6.8	3.47	0.804	1.11	8.67	35.1	190.10
40	76.4	6.8	3.45	0.804	1.10	9.10	35.4	201.39
45	76.4	6.9	3.45	0.801	1.10	6.87	34.7	145.15
50	76.4	7.0	3.45	0.799	1.09	5.89	35.6	120.30
51	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	5.71	35.6	115.78
52	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	5.51	35.7	110.74
53	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	5.35	34.8	107.06
54	76.4	7.0	3.45	0.798	1.07	5.26	33.2	105.60
55	76.1	7.0	3.47	0.798	1.07	5.59	32.9	113.93
56	76.1	7.0	3.47	0.798	1.06	5.54	33.7	112.63
57	76.1	7.1	3.47	0.796	1.06	5.64	31.0	115.82
58	76.1	7.1	3.47	0.796	1.06	5.71	33.7	116.55
59	76.4	7.3	3.45	0.792	1.07	6.66	35.9	138.39
60	76.4	7.3	3.45	0.792	1.06	6.43	36.3	132.91
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	5.43	30.6	109.22
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	5.04	31.7	99.80
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	4.74	33.6	84.88
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	4.56	31.6	91.52
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	4.24	30.4	87.92
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	3.71	31.8	61.78
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	2.96	33.6	42.02
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	2.43	34.7	32.67
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	2.09	34.7	25.46
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	1.84	31.0	20.92
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	1.59	30.8	15.56
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.45	27.9	11.99

Çizelge 4.11 Polikaprolaktonda nBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasındakullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^0 (cm ³ /g)
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	17.54	30.8	408.88
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	15.99	33.5	410.58
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	14.36	33.4	305.18
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	14.1	32.1	322.34
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	12.30	30.3	279.64
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	10.18	31.8	209.28
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	7.39	33.4	145.85
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	5.50	34.9	101.77
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	4.26	35.1	73.77
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	3.42	31.3	57.24
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	2.75	32.8	41.45
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	2.31	29.0	30.15

Çizelge 4.12 Polikaprolaktonda ıBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
38	76.6	6.8	3.47	0.804	1.11	22.97	35.0	551.32
40	76.4	6.8	3.45	0.804	1.10	21.40	35.0	511.70
45	76.4	6.9	3.45	0.801	1.10	16.63	34.4	391.05
50	76.4	7.0	3.45	0.799	1.09	13.56	35.0	312.44
51	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	13.18	35.4	302.77
52	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	12.44	35.6	284.07
53	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	12.35	34.5	282.83
54	76.4	7.0	3.45	0.798	1.07	12.04	33.4	276.29
55	76.1	7.0	3.47	0.798	1.07	12.89	33.2	297.65
56	76.1	7.0	3.47	0.798	1.06	12.86	33.9	296.46
57	76.1	7.1	3.47	0.796	1.06	12.61	34.0	289.22
58	76.1	7.1	3.47	0.796	1.06	12.74	35.1	291.43
59	76.4	7.3	3.45	0.792	1.07	15.10	36.4	346.79
60	76.4	7.3	3.45	0.792	1.06	18.67	35.9	435.99
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	12.17	32.4	274.52
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	11.06	33.6	247.35
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	10.31	33.3	212.53
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	9.71	31.8	214.61
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	8.58	29.7	188.12
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	10.18	31.8	145.07
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	5.47	33.3	102.20
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	4.20	35.0	72.48
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	3.37	34.1	54.16
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	2.76	31.3	42.03
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	2.29	32.7	31.15
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.96	29.0	23.00

Çizelge 4.13 Polikaprolaktonda tBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g° hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g)
38	76.6	6.8	3.47	0.804	1.11	9.66	35.2	215.49
40	76.4	6.8	3.45	0.804	1.10	8.08	34.6	176.17
45	76.4	6.9	3.45	0.801	1.10	7.60	34.4	163.67
50	76.4	7.0	3.45	0.799	1.09	6.43	35.3	133.66
51	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	6.24	35.5	129.08
52	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	6.02	35.6	123.53
53	76.4	7.0	3.45	0.798	1.08	5.89	35.2	120.44
54	76.4	7.0	3.45	0.798	1.07	5.73	33.3	117.41
55	76.1	7.0	3.47	0.798	1.07	6.17	33.4	128.34
56	76.1	7.0	3.47	0.798	1.06	6.05	33.3	125.61
57	76.1	7.1	3.47	0.796	1.06	6.23	34.2	129.37
58	76.1	7.1	3.47	0.796	1.06	6.11	34.5	126.25
59	76.4	7.3	3.45	0.792	1.07	7.39	36.3	156.26
60	76.4	7.3	3.45	0.792	1.06	7.10	36.0	149.49
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	5.98	31.6	122.44
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	5.55	33.4	11.81
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	5.21	32.5	95.98
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	4.93	31.7	97.00
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	4.56	29.8	88.58
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	4.00	31.8	68.39
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	3.15	31.8	49.64
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	2.61	35.5	36.63
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	2.19	34.9	27.68
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	1.90	31.1	22.29
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	1.65	31.3	16.88
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	1.50	27.9	13.06

Çizelge 4.14 Polikaprolaktonda IAA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
65	76.7	7.9	3.47	0.778	1.02	25.89	32.3	612.52
68	76.9	7.8	3.45	0.781	1.01	22.86	32.8	539.18
70	76.7	7.7	3.45	0.783	1.03	21.60	33.2	471.24
71	76.9	8.0	3.53	0.776	0.99	20.08	31.7	469.99
74	76.5	8.0	3.49	0.775	0.98	18.61	32.0	433.09
80	76.5	8.0	3.45	0.775	0.99	14.76	32.0	313.49
90	76.7	8.3	3.49	0.769	0.98	10.11	31.2	209.25
100	76.8	8.7	3.51	0.760	0.98	7.45	34.1	146.06
110	76.8	9.0	3.51	0.754	0.95	5.58	33.7	103.69
120	76.8	9.2	3.59	0.750	0.93	4.30	32.0	77.34
130	76.8	9.9	3.59	0.735	0.90	3.43	32.1	56.86
140	77.0	10.1	3.45	0.731	0.90	2.81	27.5	41.21

Çizelge 4.15 PCL/PPCS karışımında (50/50) MA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g° hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g)
35	76.7	14.0	3.92	0.657	1.39	5.34	20.2	76.44
40	76.8	14.3	3.94	0.652	1.39	5.05	20.6	70.58
43	76.8	14.5	3.94	0.649	1.39	4.82	20.5	65.82
45	76.7	14.9	3.92	0.662	1.37	4.71	20.9	63.00
48	76.7	15.0	3.92	0.640	1.38	4.34	20.7	55.73
49	76.7	15.0	3.92	0.640	1.37	4.61	20.4	61.06
50	76.4	15.0	3.90	0.639	1.36	5.10	20.5	69.99
52	76.4	15.1	3.92	0.637	1.35	4.77	20.5	64.17
54	77.0	15.2	3.92	0.638	1.35	4.57	20.4	60.47
56	77.0	15.5	3.92	0.633	1.34	4.38	20.4	56.65
58	77.0	15.7	3.92	0.629	1.34	4.19	20.0	52.92
60	76.8	15.9	3.95	0.626	1.33	4.01	20.3	49.78
62	76.8	16.0	3.95	0.624	1.33	3.79	19.5	45.71
63	76.8	16.0	3.95	0.624	1.32	3.68	18.4	44.02
65	76.6	16.0	3.82	0.624	1.35	3.68	21.1	41.60
70	76.6	16.0	3.82	0.624	1.33	3.28	19.9	34.96
80	76.6	17.0	3.82	0.608	1.31	2.90	18.1	27.97
90	76.8	17.2	3.75	0.606	1.30	2.84	20.1	26.32
100	76.8	17.5	3.75	0.602	1.29	2.51	20.5	20.67
110	76.9	17.9	3.72	0.596	1.28	2.13	21.2	14.12
120	76.9	18.0	3.72	0.595	1.29	2.08	21.5	13.08
130	76.6	18.2	3.67	0.591	1.10	1.83	20.7	11.88
140	76.6	19.0	3.67	0.579	0.98	1.54	21.5	8.85

Çizelge 4.16 PCL/PPCS karışımında (50/50) EA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
35	76.7	14.0	3.92	0.657	1.39	8.21	20.3	131.94
40	76.8	14.3	3.94	0.652	1.39	7.92	19.7	126.31
43	76.8	14.5	3.94	0.649	1.39	7.64	20.7	119.86
45	76.7	14.9	3.92	0.662	1.37	7.36	20.6	113.10
48	76.7	15.0	3.92	0.640	1.38	6.92	20.6	104.34
49	76.7	15.0	3.92	0.640	1.37	7.42	20.5	113.98
50	76.4	15.0	3.90	0.639	1.36	7.62	20.7	117.08
52	76.4	15.1	3.92	0.637	1.35	7.41	20.4	113.75
54	77.0	15.2	3.92	0.638	1.35	7.10	20.3	108.01
56	77.0	15.5	3.92	0.633	1.34	6.77	20.3	101.23
58	77.0	15.7	3.92	0.629	1.34	6.46	20.3	94.37
60	76.8	15.9	3.95	0.626	1.33	6.02	19.8	87.28
62	76.8	16.0	3.95	0.624	1.33	5.72	19.4	81.60
63	76.8	16.0	3.95	0.624	1.32	5.49	18.5	77.75
65	76.6	16.0	3.82	0.624	1.35	5.49	20.7	74.02
70	76.6	16.0	3.82	0.624	1.33	4.70	19.2	60.56
80	76.6	17.0	3.82	0.608	1.31	3.80	19.4	43.62
90	76.8	17.2	3.75	0.606	1.30	3.12	20.1	31.10
100	76.8	17.5	3.75	0.602	1.29	2.90	20.6	27.26
110	76.9	17.9	3.72	0.596	1.28	2.53	21.2	20.77
120	76.9	18.0	3.72	0.595	1.29	2.23	21.5	15.55
130	76.6	18.2	3.67	0.591	1.10	1.98	20.8	14.31
140	76.6	19.0	3.67	0.579	0.98	1.75	21.7	12.19

Çizelge 4.17 PCL/PPCS karışımında (50/50) ıPA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g° hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g° (cm ³ /g)
35	76.7	14.0	3.92	0.657	1.39	9.21	20.3	151.29
40	76.8	14.3	3.94	0.652	1.39	8.81	20.1	143.33
43	76.8	14.5	3.94	0.649	1.39	8.45	20.6	135.44
45	76.7	14.9	3.92	0.662	1.37	8.12	20.7	127.41
48	76.7	15.0	3.92	0.640	1.38	7.83	20.4	121.56
49	76.7	15.0	3.92	0.640	1.37	8.01	20.5	125.09
50	76.4	15.0	3.90	0.639	1.36	8.32	20.9	130.08
52	76.4	15.1	3.92	0.637	1.35	8.11	20.2	126.97
54	77.0	15.2	3.92	0.638	1.35	7.82	20.6	121.42
56	77.0	15.5	3.92	0.633	1.34	7.51	20.4	114.98
58	77.0	15.7	3.92	0.629	1.34	7.12	20.4	107.18
60	76.8	15.9	3.95	0.626	1.33	6.82	19.7	102.20
62	76.8	16.0	3.95	0.624	1.33	6.58	19.6	97.52
63	76.8	16.0	3.95	0.624	1.32	6.35	19.0	93.63
65	76.6	16.0	3.82	0.624	1.35	6.17	21.5	85.94
70	76.6	16.0	3.82	0.624	1.33	5.36	19.2	72.42
80	76.6	17.0	3.82	0.608	1.31	4.22	19.8	50.91
90	76.8	17.2	3.75	0.606	1.30	3.93	20.2	44.93
100	76.8	17.5	3.75	0.602	1.29	3.23	20.6	32.86
110	76.9	17.9	3.72	0.596	1.28	2.86	21.3	26.24
120	76.9	18.0	3.72	0.595	1.29	2.57	21.7	21.18
130	76.6	18.2	3.67	0.591	1.10	2.18	20.8	17.57
140	76.6	19.0	3.67	0.579	0.98	2.00	21.9	16.16

Çizelge 4.18 PCL/PPCS karışımında (50/50) tBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler

t_{kolon} (°C)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J_3^2	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	V_g^o (cm ³ /g)
35	76.7	14.0	3.92	0.657	1.39	9.62	20.5	159.11
40	76.8	14.3	3.94	0.652	1.39	9.33	20.8	153.01
43	76.8	14.5	3.94	0.649	1.39	9.12	20.4	148.39
45	76.7	14.9	3.92	0.662	1.37	8.93	20.8	142.65
48	76.7	15.0	3.92	0.640	1.38	8.65	20.3	137.06
49	76.7	15.0	3.92	0.640	1.37	8.72	20.4	138.52
50	76.4	15.0	3.90	0.639	1.36	9.21	20.4	146.97
52	76.4	15.1	3.92	0.637	1.35	8.92	20.1	142.23
54	77.0	15.2	3.92	0.638	1.35	8.54	20.4	135.02
56	77.0	15.5	3.92	0.633	1.34	8.25	20.5	128.74
58	77.0	15.7	3.92	0.629	1.34	7.92	20.5	121.97
60	76.8	15.9	3.95	0.626	1.33	7.51	20.1	114.89
62	76.8	16.0	3.95	0.624	1.33	7.30	19.6	110.89
63	76.8	16.0	3.95	0.624	1.32	7.06	19.4	106.70
65	76.6	16.0	3.82	0.624	1.35	6.83	21.8	97.61
70	76.6	16.0	3.82	0.624	1.33	5.90	19.1	82.15
80	76.6	17.0	3.82	0.608	1.31	4.61	19.6	50.77
90	76.8	17.2	3.75	0.606	1.30	4.21	20.2	49.71
100	76.8	17.5	3.75	0.602	1.29	3.78	20.7	42.16
110	76.9	17.9	3.72	0.596	1.28	3.34	21.4	34.20
120	76.9	18.0	3.72	0.595	1.29	3.10	21.7	29.95
130	76.6	18.2	3.67	0.591	1.10	2.94	21.1	29.90
140	76.6	19.0	3.67	0.579	0.98	2.34	22.1	21.55

Çizelge 4.19a Polikaprolaktonun alifatik alkanlardaki sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞

T (°C)	P	Hk	Hp	O	N	D
70	13.7	14.4	15.0	17.2	17.2	18.4
80	13.6	13.8	14.8	16.2	16.2	17.6
90	13.0	13.1	13.8	15.4	15.4	16.4
100	11.8	12.5	12.7	14.9	14.9	15.6
110	12.1	12.6	13.1	14.2	14.2	14.9
120	11.9	12.4	12.1	13.7	13.7	14.4
130	12.6	13.9	13.1	13.6	13.6	14.2
140	11.0	12.5	12.7	13.5	13.5	13.9

Çizelge 4.19b Polikaprolaktonun alifatik esterlerdeki sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞

T(° C)	MA	EA	nPA	iPA	nBA	iBA	tBA	IAA
70	4.6	4.6	4.5	5.0	4.5	4.7	5.2	4.9
80	4.3	4.6	4.5	4.9	4.4	4.7	5.2	4.7
90	4.7	4.7	4.5	4.9	4.4	4.7	5.1	4.7
100	4.8	4.7	4.5	5.0	4.4	4.7	5.2	4.6
110	4.8	4.8	4.6	4.9	4.4	4.7	5.0	4.6
120	4.4	4.6	4.3	4.7	4.2	4.5	4.6	4.4
130	5.2	4.8	4.5	4.9	4.4	4.6	4.5	4.4
140	5.0	4.9	4.6	5.1	4.6	4.9	4.7	4.5

Çizelge 4.20a Polikaprolaktonun alifatik alkanlardaki Fory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^{∞}

T (°C)	P	Hk	Hp	O	N	D
70	1.03	1.14	1.22	1.31	1.41	1.50
80	1.00	1.08	1.20	1.26	1.34	1.44
90	0.93	1.01	1.12	1.20	1.29	1.37
100	0.81	0.95	1.02	1.16	1.24	1.32
110	0.88	0.94	1.00	1.11	1.19	1.26
120	0.78	0.91	0.95	1.05	1.15	1.22
130	0.82	1.02	1.01	1.06	1.13	1.20
140	0.71	0.90	0.98	1.01	1.11	1.17

Çizelge 4.20b Polikaprolaktonun alifatik esterlerdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^{∞}

T(° C)	MA	EA	nPA	iPA	nBA	iBA	tBA	IAA
70	0.35	0.32	0.29	0.34	0.29	0.26	0.42	0.40
80	0.26	0.30	0.26	0.31	0.26	0.25	0.40	0.37
90	0.34	0.29	0.25	0.30	0.24	0.23	0.39	0.36
100	0.34	0.29	0.25	0.32	0.25	0.23	0.38	0.33
110	0.33	0.30	0.26	0.28	0.24	0.21	0.33	0.31
120	0.23	0.24	0.18	0.16	0.18	0.25	0.34	0.26
130	0.37	0.28	0.22	0.18	0.21	0.20	0.30	0.25
140	0.32	0.29	0.24	0.28	0.26	0.22	0.24	0.28

Çizelge 4.21a Polikaprolaktonun alifatik alkanlardaki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$
(J/cm³)

T (°C)	P	Hk	Hp	O	N	D
70	19.1	21.0	22.1	27.9	27.6	27.6
80	22.8	23.5	25.1	27.9	27.7	27.6
90	24.6	24.2	25.2	27.6	27.6	27.1
100	22.7	25.5	25.1	27.6	27.1	26.8
110	29.5	27.8	27.9	26.6	27.4	26.7
120	27.9	29.4	27.3	26.8	27.6	26.4
130	32.7	35.5	31.5	28.1	27.4	26.9
140	28.2	32.8	32.0	27.6	28.2	27.1

Çizelge 4.21b Polikaprolaktonun alifatik esterlerdeki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$
(J/cm³)

T(° C)	MA	EA	nPA	ıPA	nBA	ıBA	tBA	IAA
70	-13.8	-13.8	-11.1	-0.06	2.1	-0.35	1.87	0.5
80	-12.7	-9.3	-7.9	-0.35	1.0	-1.65	3.43	0.5
90	-2.8	-5.0	-4.8	0.30	5.0	-0.45	3.88	0.5
100	2.1	-0.9	-1.6	0.89	0.9	-0.91	4.56	0.5
110	5.6	2.8	1.4	0.78	1.0	-2.10	2.07	0.4
120	3.3	3.3	0.7	-1.40	-0.6	-2.80	-0.43	0.4
130	15.8	7.8	4.4	0.34	1.2	-1.93	-1.62	0.4
140	15.2	10.7	7.0	2.81	3.8	0.04	0.59	0.4

Çizelge 4.22a Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma , $\Delta\bar{H}_1^\infty$, kısmi molar sorpsiyon , $\Delta\bar{H}_{1,sorp}$, Eşitlik (2.43)'den bulunan molar buharlaşma , ΔH_v ve hesaplanan molar buharlaşma, ΔH_v^1 ısıları

Çözücü	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$-\Delta H_{1,sorp}$	ΔH_v	ΔH_v^1
P	0.7	4.8	5.5	6.2
Hk	0.4	6.2	6.6	6.9
Hp	0.7	6.9	7.6	7.6
O	1.0	7.8	8.8	8.2
N	1.0	8.8	9.8	8.8
D	1.2	9.7	10.9	9.4

Çizelge 4.22b Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma , $\Delta\bar{H}_1^\infty$, kısmi molar sorpsiyon , $\Delta\bar{H}_{1,sorp}$, Eşitlik (2.43)'den bulunan molar buharlaşma , ΔH_v ve hesaplanan molar buharlaşma, ΔH_v^1 ısıları

Çözücü	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$-\Delta\bar{H}_{1,sorp}$	ΔH_v	ΔH_v^1
MA	-0.4	7.1	6.7	7.2
EA	-0.2	7.5	7.3	7.7
nPA	0.0	8.4	8.4	8.2
iPA	0.0	7.8	7.8	7.8
nBA	0.0	9.2	9.2	8.6
iBA	0.0	8.8	8.8	8.6
tBA	0.6	7.9	8.5	8.0
IAA	0.4	9.7	10.1	9.0

Çizelge 4.23 PCL 'un iPA 'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması

T(° C)	V_g^o	V_g^{o1}	%Kristalin
40	172.43	252.75	31.78
45	138.38	207.55	33.33
50	112.17	171.55	34.61
53	99.48	153.45	35.17

Çizelge 4.24 PCL 'un iBA 'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması

T(° C)	V_g^o	V_g^{o1}	%Kristalin
40	466.33	723.72	35.56
45	369.66	579.35	36.19
50	295.12	466.94	36.80
53	258.68	411.58	37.15

Çizelge 4.25 PCL 'un tBA 'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması

T(° C)	V_g^o	V_g^{o1}	%Kristalin
40	176.83	290.18	39.06
45	147.58	237.41	37.84
50	123.89	195.47	36.62
53	11.83	174.43	35.89

Çizelge 4.26 PCL/PPCS karışımının MA'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması

T(° C)	V_g^o	V_g^{o1}	%Kristalin
35	83.11	123.08	32.47
40	71.43	101.25	29.45
45	61.70	83.79	26.36

Çizelge 4.27 PCL/PPCS karışımının EA'a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması

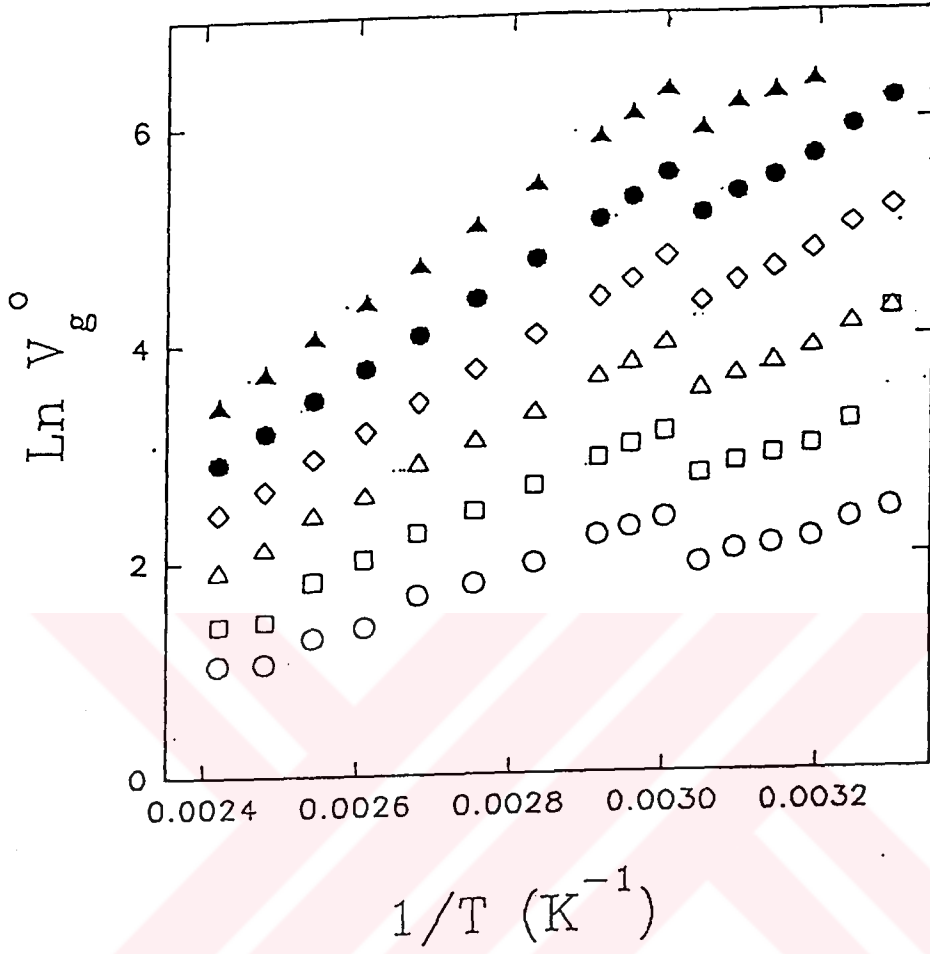
T(° C)	V_g^o	V_g^{o1}	%Kristalin
35	144.52	206.85	30.13
40	127.42	172.02	25.93
45	112.79	144.01	21.68

Çizelge 4.28 PCL/PPCS karışımının ıPA’a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması

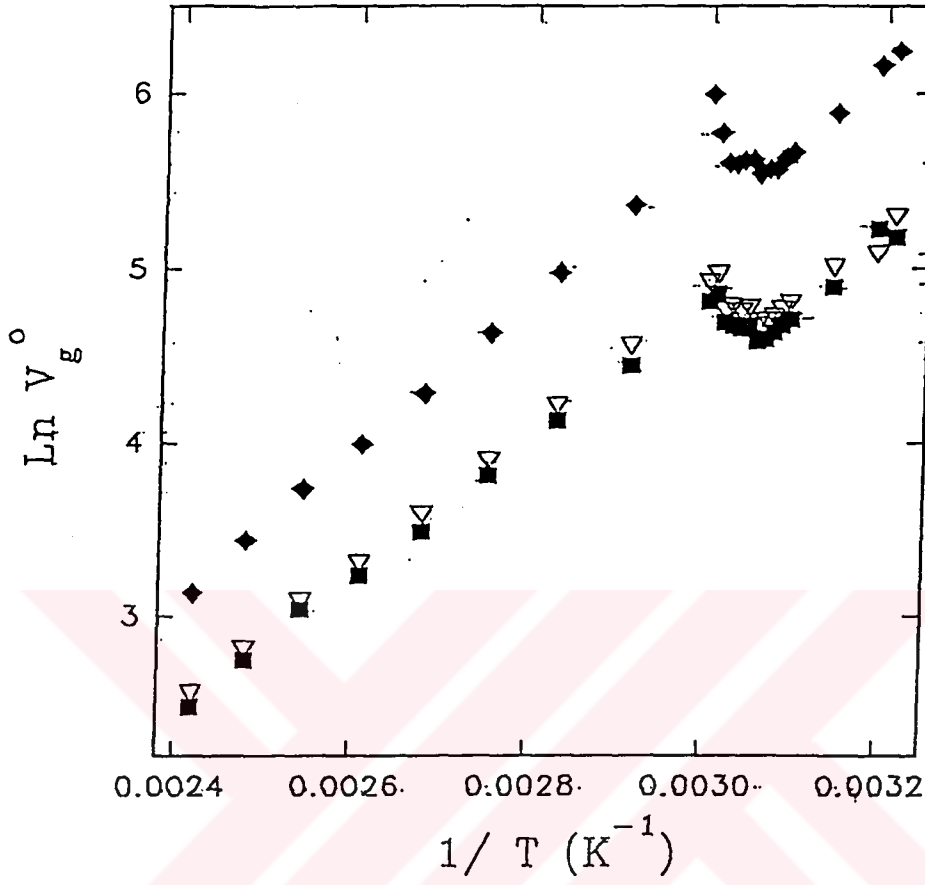
T(° C)	V_g^o	$V_g^{o'}$	%Kristalin
35	160.13	210.85	24.05
40	143.39	180.42	20.52
45	128.85	155.14	16.94

Çizelge 4.29 PCL/PPCS karışımının tBA’a ait alıkonma diyagramından kristalin yüzdesinin hesaplanması

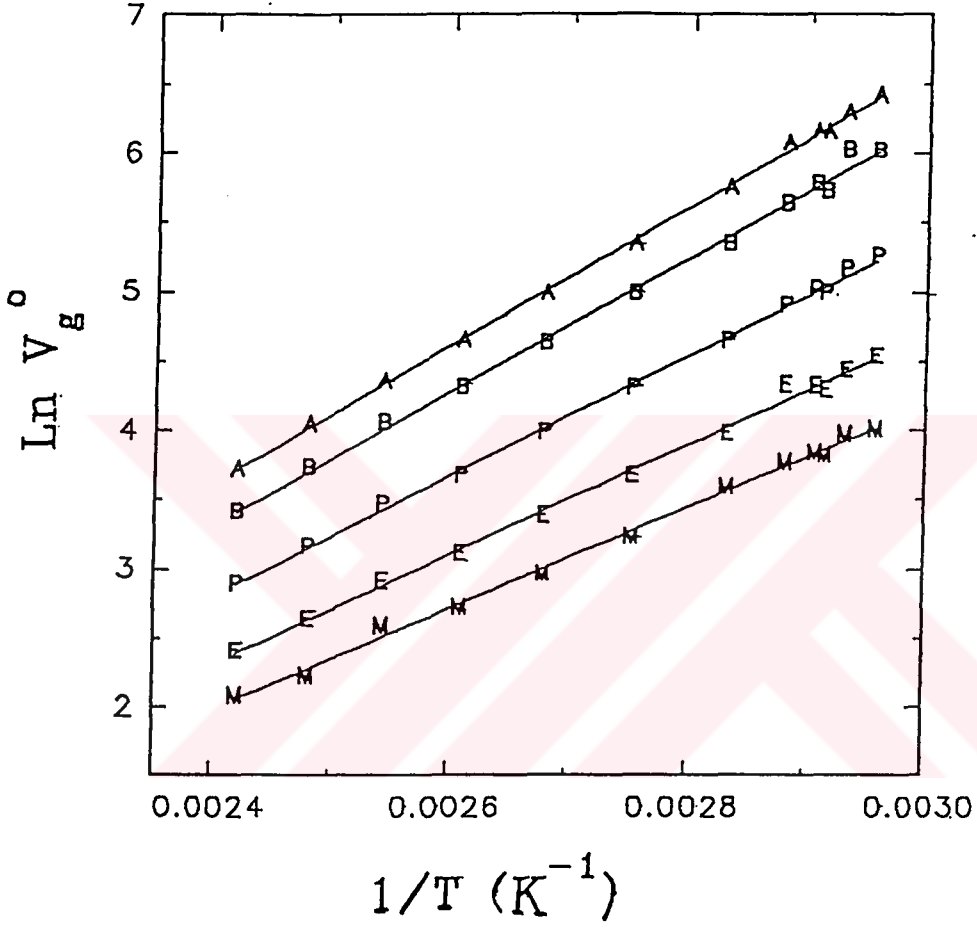
T(° C)	V_g^o	$V_g^{o'}$	%Kristalin
35	165.34	231.92	28.71
40	153.63	199.63	23.04
45	143.07	172.65	17.13



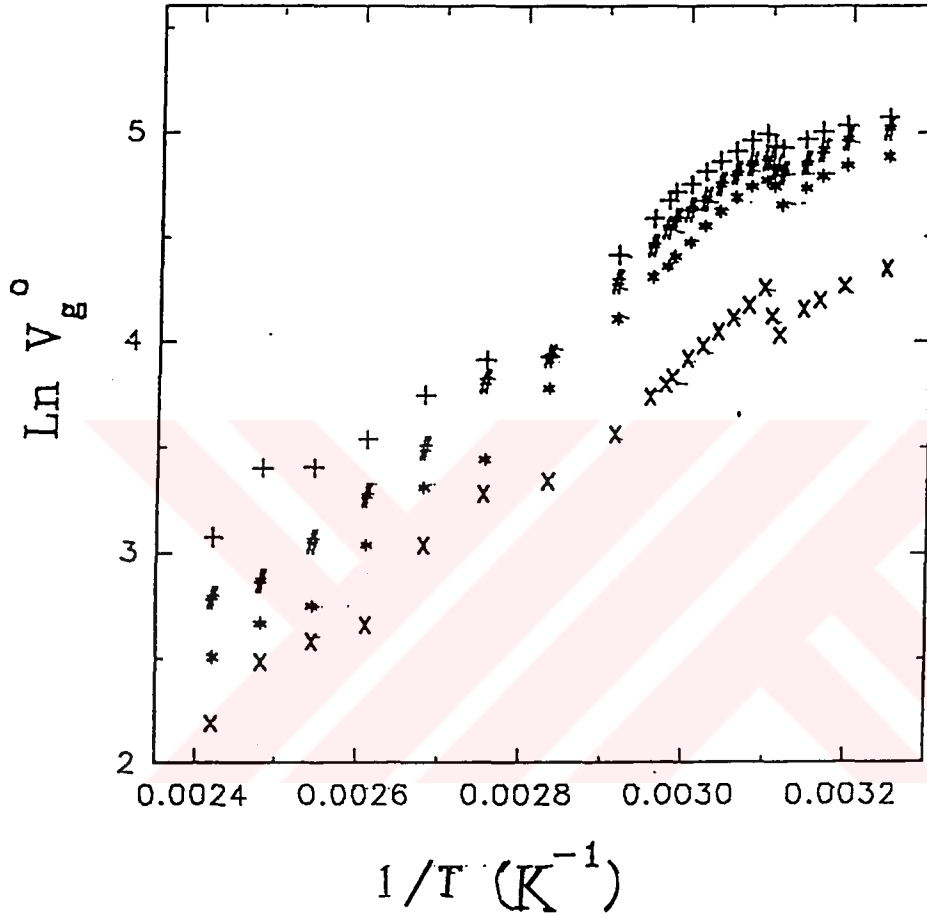
Şekil 4.1 Bazı alkanların 35-140 °C arasındaki sıcaklıklarda PCL'daki alıkonma diyagramları. Semboller: ($\circ$), n-pentan; ($\square$), n-hekzan; ($\triangle$), n-heptan; ($\diamond$), n-oktan; ($\bullet$), n-nonan; ($\blacktriangle$), n-dekan



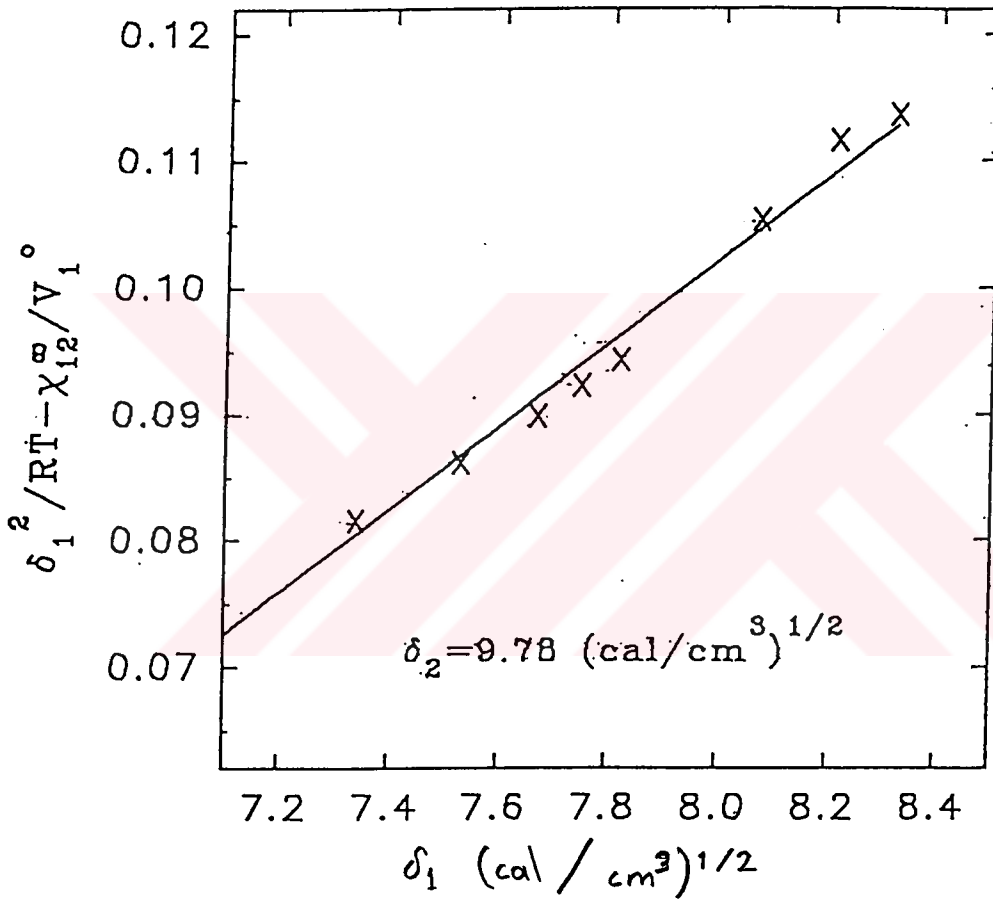
Şekil 4.2 İzopropil asetat, izobutil asetat ve tert-butil asetat'ın 38-140 °C arasındaki sıcaklıklarda PCL'daki alıkonma diyagramları. Semboller: (■), izopropil asetat; (●), izobutil asetat; (▽), tert-butily asetat



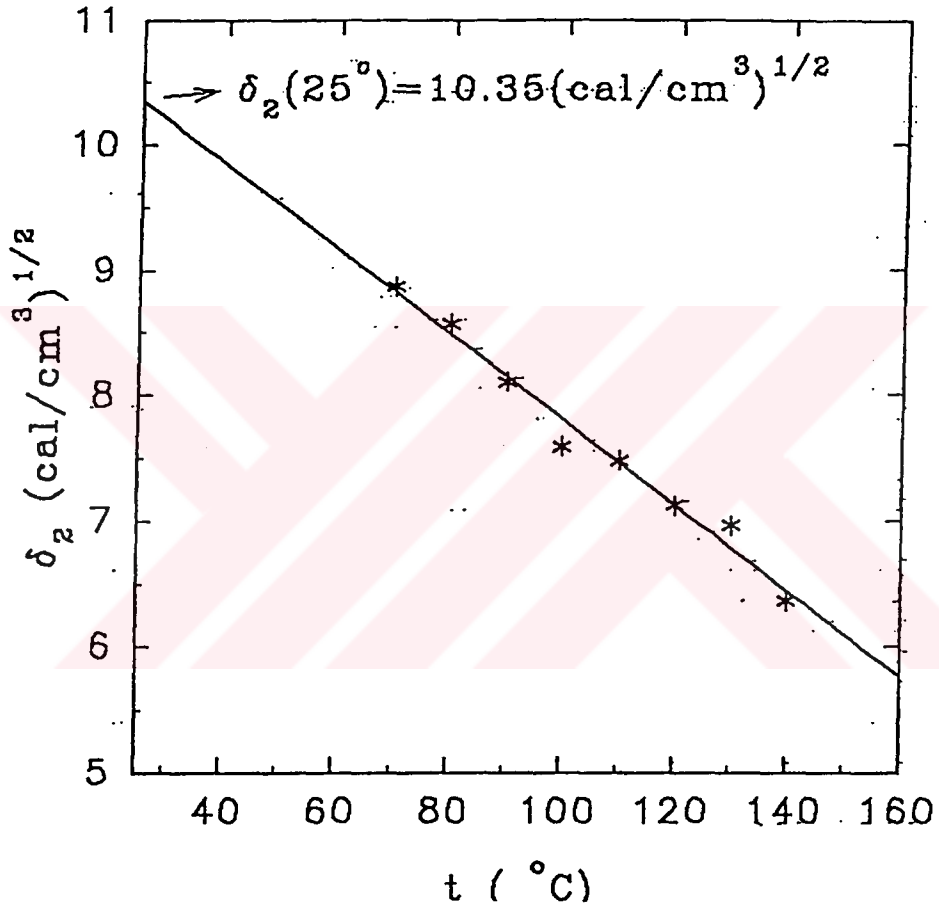
Şekil 4.3 Bazı alifatik esterlerin 65-140 °C arasındaki sıcaklıklarda PCL'daki alıkonma diyagramları. Semboller: (M), metil asetat; (E), etil asetat; (P), n-propil asetat; (B), n-butil asetat; (A), izoamil asetat



Şekil 4.4 Metil asetat, etil asetat, izopropil asetat ve tert-butil asetat'ın 38-140 °C arasındaki sıcaklıklarda PCL/PPCS karışımındaki alıkonma diyagramları. Semboller: (x), metil asetat; (*), etil asetat; (#), izopropil asetat; (+), tert-butil asetat



Şekil 4.5 PCL'nun çözünürlük parametresinin, δ_2 eşitlik (2.41)'e göre bulunması



Şekil 4.6 PCL'nun çözünürlük parametresinin, δ_2 oda sıcaklığında ekstrapolasyonu ile bulunması

KAYNAKLAR

- Bolvári, A.E., Ward, T.C., Koning, P.A. ve Sheehy, D.P., (1989), "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography", In: Lloyd D.R., Ward T.C., Schreiber H.P. ve Pizana C.C. (Ed), Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials, ACS Symposium Series, Chapter 2, 12-19.
- Braun, J.M. ve Guillet, J.E., (1976), "Inverse Gas Chromatography in the Vicinity of T_g. Effects of the Probe Molecule", *Macromolecules*, 9:340.
- Brandrup, J ve Immergut, E.H., (1989), *Polymer Handbook*, 3 nd, Ed, Wiley interscience, NY.
- Conder, J.R. ve Young, C.L., (1979), *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*, Wiley, New York.
- Di Paola-Baranyi, G. Ve Guillet, J.E., (1978), "Estimation of Polymer Solubility Parameters by Gas Chromatography", *Macromolecules*, 11:228.
- Di Paola-Baranyi., (1982), "Estimation of Polymer Solubility Parameters by Inverse Gas Chromatography", *Macromolecules*, 15: 622-624.
- Flory, P.J., (1970), "Thermodynamics of Polymer Solutions", *Discuss. Faraday Soc.*, 49: 7-29.
- Gray, D.G., (1977), "Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions", In: Jenkins, A.D. (Ed), *Progress in Polymer Science*, Pergamon Press, 5: 1, 1-60
- Guillet, J.E., (1973), "Study of Polymer Structure and Interactions by Inverse Gas Chromatography", in *New Developments in Gas Chromatography* Purnel, J.H. Ed. Wiley-Interscience, New York, 187-235.
- Hildebrand, J.H. ve Scott, R.L., (1950), *The Solubility of Nonelectrolytes* Reinhold, New York.
- Klotz, S., Schuster, R.H. ve Contow, H.J., (1986), "Compatibility of Polymers In Polymers In polymers Blend Investigated By Gas Chromatography", *Makromol. Chem.*, 187: 1491.
- Lipson, J.E.G. ve Guillet, J.E., (1982), "Solubilities and Solubility Parameters of Polymers from Inverse Gas Chromatography", in *Macromolecular Solutions: Solvent-Property Relationships in Polymers*, Seymour, R.B. and Stahl, G.A., Eds, Pergamon Press NY, 14
- Littlewood, A.B., (1970), *Gas Chromatography*, Academic Press, Mc Graw-Hill, New York, 4-9
- Matsumura, K., (1984), "Measurement of Infinite Dilution Activity Coefficient of Solvent In Polymer By Gas-Liquid Chromatography", *Kagaku Ronbunshu*, 10: 1516
- Newman, R.O. ve Praunitz, J.M., (1972), "Polymer-Solvent Interactions from Gas-Liquid Partition Chromatography", *J.Phys. Chm.* 76: 1492.
- Olabisi, D., (1975), "Polymer Compatibility by Gas-Liquid Chromatography", *Macromolecules*, 8: 316.

Ordu, B., (1999), Polistirenin Değişik Değişik Çözücülerdeki Termodinamik Etkileşimlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Riedl, B. and Prud'homme, R.E., Thermodynamic study of poly(vinyl chloride)-polyester blends by inverse gas chromatography at 120 degrees C" J. Polym. Sci. Part B, 24(11), 2565, 1986.

Zhang, Huanzhi ve Prud'homme, R.E. "Determination of the thermodynamic polymer-polymer interaction parameter of miscible blends prepared from two crystalline polymers" J. Polym. Sci., Part B, Vol:24, 723-738 (1987).



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 07.01.1977

Doğum yeri Kütahya

Lise 1991-1994 İstanbul Bahçelievler Lisesi

Lisans 1994-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2000-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurum

2000-Devam ediyor Hoechst İlaç Fabrikası

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKO-KİMYA PROGRAMI