

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERLERİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS
GAZ KROMATOĞRAFI METODUYLA İNCELENMESİ

Ayşegül Çiğdem ADIGÜZEL

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı

Danışman
Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Temmuz, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERLERİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ
KROMATOĞRAFI METODUYLA İNCELENMESİ**

Ayşegül Çiğdem ADIGÜZEL tarafından hazırlanan tez çalışması 17.07.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ ÖZKAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Doç. Dr. Fatih ÇAKAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Aileme

ve

biricik eşime

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca, bana rehberlik eden, akademik bilgisini, deneyimlerini ve desteğini her koşulda benimle paylaşan, ışığı ile her daim yolumu aydınlatan, bana bilimsel bakış açısı ve akademik disiplinin anlamını öğreten, tavsiyeleri ile bu yolda bana ilham kaynağı olan, çok kıymetli bilim insanı değerli tez danışmanım Yıldız Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

FDK-2018-3502 nolu projeye maddi destek sağlayarak bu tezin hazırlanmasını mümkün kılan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca önüme çıkan her soruda cevapları ile yolumu açan kıymetli hocam Yıldız Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Fatih ÇAKAR'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmamda kullandığım polimer numuneleri ve değerli bilimsel yorumları için İstanbul Teknik Üniversitesi Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL, Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL ve Arş. Gör. Burak KORKMAZ hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Değerli katkılarından ötürü tez izleme komitemde bulunan sayın hocalarım Yıldız Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ayfer SARAÇ ÖZKAN ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Öğretim Üyesi Prof. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteği ile tez çalışmamın her aşaması boyunca yanımda olan, bana inanan Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi kıymetli hocam Doç. Dr. E. Gökhan GECE 'ye ve Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sevgili hocam Prof. Dr. Nalan DEMİRKAN'a minnettarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana destek oldukları için değerli kurumum Bursa Teknik Üniversitesi ve Kimya Bölümüne; Prof. Dr. Ömer KOZ ve diğer bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Her koşulda bana destek olmaktan yorulmayan, haklarını asla ödeyemeyeceğim sevgili ANNEM, KARDEŞİM, TEYZEM ve manevi varlığını yanımda hep hissettiğim sevgili BABAM'a şükranlarımı sunarım.

Sonsuz emeği ve desteği ile her daim benim mutluluk kaynağım olan çok kıymetli eşim Hakan ADIGÜZEL'e en derin şükranlarımı sunarım.

Ayşegül Çiğdem ADIGÜZEL

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	x
KISALTMA LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	6
1.3 Hipotez	7
2 KROMATOĞRAFI	8
2.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi	8
2.2 Gaz Kromatografisi	9
2.2.1 Taşıyıcı Gaz	11
2.2.2 Örnek Giriş Kısmı	11
2.2.3 Kolon	12
2.2.4 Fırın	12
2.2.5 Dedektör	12
2.3 Bazı Terimler	14
2.4 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)	16
2.5 TGK Metodu ile Polimer Davranışlarının İncelenmesi	17
2.6 TGK Metodu ile Polimerlerin Termodinamik Davranışlarının İncelenmesi	19
2.6.1 Florry-Huggins Teorisi	20
2.6.2 Hal Denklemi Teorisi	21
2.7 TGK Metodu ile Polimerlerin Yüzey Davranışlarının İncelenmesi	21
2.7.1 Yüzey Serbest Enerjisi	22
2.7.2 Spesifik Adsorpsiyon Serbest Enerjisi	24

2.7.3	Asitlik-Bazlık Sabitleri	25
3	POLİMERLER	27
3.1	Polimerler	27
3.2	Polimerlerin Tarihsel Gelişimi	28
3.3	Polimerlerin Sınıflandırılması	31
3.4	Polimerlerde Moleküller Arası Düzen ve Isıl Geçişler	36
3.5	Polimerlerin Çözünmesi	39
3.6	Polistiren	40
3.6.1	Polistiren Esaslı Modifiye Polimerler	41
4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
4.1	Kullanılan Polimerler	44
4.2	Kullanılan Kimyasallar	44
4.3	Kullanılan Cihazlar	44
4.3.1	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	44
4.3.2	Gaz Kromatografisi	45
4.3.3	FT-IR (Fourier Transform Infared) Spektrometresi	45
4.4	Deneysel Yöntem	45
4.4.1	Gaz Kromatografisi Cihazı	45
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	48
5.1	Poli (vinil benzil klorür) (PVBC) Hazırlanması	48
5.2	PVBC-DMAC Polimerinin Sentezi	48
5.3	PVBC-DMAC Polimerinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK Metodu ile İncelenmesi	50
5.4	PVBC-DMAC Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TGK Metodu ile İncelenmesi	57
5.4.1	Dispersif Yüzey Enerjileri	59
5.4.2	Asitlik-Bazlık Sabitleri	64
5.5	PVBC-Dietanol Amin Polimerinin Sentezi	66
5.6	PVBC-Dietanol Amin Polimerinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK Metodu ile İncelenmesi	67
5.7	PVBC-Dietanol Amin Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TGK Metodu ile İncelenmesi	74
5.7.1	Dispersif Yüzey Enerjileri	76
5.7.2	Asitlik-Bazlık Sabitleri	80
5.8	PVBC-Dibütil Amin Polimerinin Sentezi	82
5.9	PVBC-Dibutil Amin Polimerinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK Metodu ile İncelenmesi	84

5.10 PVBC-Dibütil Amin Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TGK Metodu ile İncelenmesi	90
5.10.1 Dispersif Yüzey Enerjileri	92
5.10.2 Asitlik-Bazlık Sabitleri	96
KAYNAKÇA	101
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	116

SİMGE LİSTESİ

ΔG_A	Adsorpsiyon serbest enerjisi
$a_{[CH_2]}$	Adsorplanmış metilenin işgal ettiği yüzey alanı
V_N	Alıkonma hacmi
N_A	Avogadro sayısı
J	Basınç düzeltme faktörü
Q	Bir dakikada geçen taşıyıcı gazın hacmi
t_R	Çözücü için alıkonma zamanı
γ_L^D	Çözücünün dispersif yüzey serbest enerjisi
V_1^*	Çözücünün karakteristik molar hacmi
a	Çözücü ile kaplanmış yüzeyin kesit alanı
ΔG_A^D	Dispersif adsorpsiyon serbest enerjisi
γ_S^D	Dispersif yüzey serbest enerjisi
χ_{eff}	Etkin değişim enerji parametresi
χ_{12}^∞	Flory-Huggins etkileşim parametresi
g	Gram
AN^*	Gutmann elektron alıcı sayısı
DN	Gutmann elektron verici sayısı
χ_{12}^*	Hal denklemi teorisine göre etkileşim parametresi
t_A	Hava için alıkonma zamanı
R	İdeal gaz sabiti
B_{11}	İkinci virial katsayı
T_{1r}	İndirgenmiş sıcaklık
p_1^*	Karakteristik basınç
kj	Kilojoule
$\Delta \bar{H}_1^S$	Kısmi molar sorpsiyon ısısı
P_0	Kolon çıkış basıncı
P_i	Kolon giriş basıncı
T	Kolon sıcaklığı
K_A	Lewis asitliği sabiti
K_D	Lewis bazlığı sabiti
m	Metre
m^2	Metrekare
$\Delta G_{A[CH_2]}$	Metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi
$\gamma_{L[CH_2]}$	Metilen ile kaplanmış katının serbest yüzey enerjisi
μL	Mikrolitre
mj	Milijoule
ml	Mililitre
$\Delta \bar{H}_v$	Molar buharlaşma ısısı
$V_{N,n}$	n karbon atomu bulunan iki n-alkanın alıkonma hacmi
$V_{N,n+1}$	n+1 sayıda karbon atomu bulunan iki n-alkanın alıkonma hacmi
T_r	Ortam sıcaklığı
v_2^*	Polimerin karakteristik hacmi

V_g^0	Spesifik alıkonma hacmi
ΔH_A^S	Spesifik adsorpsiyon entalpisi
ΔS_A^S	Spesifik adsorpsiyon entropisi
ΔG_A^S	Spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi
γ_S^S	Spesifik yüzey serbest enerjisi
Ω_1^∞	Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
$\Delta \bar{H}_1^\infty$	Sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısısı
γ_S	Yüzey serbest enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

A	Aseton
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
DEE	Dietileter
DKM	Diklormetan
DMSO	Dimetil sülfoksit
T_e	Erime sıcaklığı
EA	Etil asetat
EB	Etilbenzen
GK	Gaz kromatografisi
iAAI	i-Amil alkol
iBAI	i-Butil alkol
iBA	i-Butil asetat
iPB	izo-Propil benzen
KB	Klorbenzen
TKM	Kloroform
nAAI	n-Amil alkol
nBAI	n-Butil alkol
nBA	n-Butil asetat
D	n-Dekan
DD	n-Dodekan
Hk	n-Hekzan
Hp	n-Heptan
N	n-Nonan
O	n-Oktan
PB	n-Propil benzen
TD	n-Tridekan
UD	n-Undekan
tAAI	t-Amil alkol
tBAI	t-Butil alkol
tBA	t-Butil asetat
TGK	Ters gaz kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
T	Toluen

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kromatografik işlemin şematik gösterimi	10
Şekil 2.2	Tipik bir GK cihazı kısımları	10
Şekil 2.3	Dört filament içeren tipik bir TCD dedektörü	13
Şekil 2.4	TCD dedektöründe Wheatstone köprüsü	14
Şekil 2.5	Tipik bir GK kromatogramı	16
Şekil 2.6	Alıkonma grafiği	17
Şekil 3.1	Polimer zincirlerinin basit gösterimleri	27
Şekil 3.2	Polietilen'in iki ve üç boyutlu şekilleri	28
Şekil 3.3	Farklı polimer zincir şekilleri	34
Şekil 3.4	a) PS eldesi, b) PET eldesi	35
Şekil 3.5	Termoplastik ve termoset polimerlerin ısı davranışları	36
Şekil 3.6	Amorf, yarı kristalin ve kristalin polimerlerin özgül hacim-sıcaklık ilişkisi	37
Şekil 3.7	a) amorf yapı, b) saçaklı-misel modeli c) katlanmış zincir modeli . .	39
Şekil 3.8	a) Küçük moleküllerde karışma olayının gösterimi, b) Suda çözünen poli (etilen glikol) gösterimi	40
Şekil 3.9	PS yapısı ve bazı özellikleri	41
Şekil 3.10	Polistiren ana halkasında gerçekleşen bazı kimyasal modifikasyonlar	43
Şekil 4.1	Gaz kromatografi cihazı	45
Şekil 5.1	Vinil benzil klorür (VBC) polimerizasyonu	48
Şekil 5.2	DMAC Sentezi	49
Şekil 5.3	PVBC-DMAC Sentezi	49
Şekil 5.4	Sentezlenen (1) PVBC, (2) DMAC ve (3) PVBC-DMAC yapılarının FT-IR spektrumları	50
Şekil 5.5	30-80 °C aralığında nBA, iBA, tBA, nBAI, iBAI ve tAAI çözücülerinin PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı	51
Şekil 5.6	PVBC-DMAC polimerinin DSC datası (1) ısınma eğrisi, (2) soğuma eğrisi (ısıtma ve soğutma hızı 10 °C min ⁻¹)	52
Şekil 5.7	Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı	53

Şekil 5.8	EA, EB, nBA, iBA, nPB, iPB ve T çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı	54
Şekil 5.9	Hk, Hp, O, N, ve D çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı	58
Şekil 5.10	EA, A, DKM, TKM ve THF çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı	59
Şekil 5.11	PVBC-DMAC polimeri için $RTLnV_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi grafiği	60
Şekil 5.12	PVBC-DMAC polimerinin 30 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği . . .	61
Şekil 5.13	PVBC-DMAC polimerinin 35 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği . . .	61
Şekil 5.14	PVBC-DMAC polimerinin 40 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği . . .	62
Şekil 5.15	PVBC-DMAC polimerinin 45 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği . . .	62
Şekil 5.16	PVBC-DMAC polimerinin 50 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği . . .	63
Şekil 5.17	PVBC-DMAC polimerinin 55 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği . . .	63
Şekil 5.18	PVBC-DMAC polimerinin $-\Delta H_A^S/AN^*$ 'e karşı DN/AN^* grafiği	65
Şekil 5.19	PVBC-Dietanol amin sentezi	66
Şekil 5.20	(1) PVBC ve (2) PVBC-Dietanolamin yapılarının FT-IR Spektrumları	67
Şekil 5.21	30-110 °C aralığında nBA, iBA ve tBA çözücülerinin PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı	68
Şekil 5.22	PVBC-Dietanolamin polimerinin DSC ısınma eğrisi (ısıtma hızı 5 °C min ⁻¹)	69
Şekil 5.23	Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı	70
Şekil 5.24	EA, EB, nBA, iBA, tBA, nPB, iPB ve T çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı . . .	71
Şekil 5.25	Hk, Hp, O, N, ve D çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı	75
Şekil 5.26	EA, A, DKM, TKM ve THF çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı	75
Şekil 5.27	PVBC-Dietanol polimeri için $RTLnV_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi grafiği	76
Şekil 5.28	PVBC-Dietanol amin polimerinin 30 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	77
Şekil 5.29	PVBC-Dietanol amin polimerinin 35 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	78
Şekil 5.30	PVBC-Dietanol amin polimerinin 40 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	78
Şekil 5.31	PVBC-Dietanol amin polimerinin 45 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	79
Şekil 5.32	PVBC-Dietanol amin polimerinin 50 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	79
Şekil 5.33	PVBC-Dietanol amin polimerinin 55 °C' de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	80
Şekil 5.34	PVBC-Dietanol amin polimerinin $-\Delta H_A^S/AN^*$ 'e karşı DN/AN^* grafiği	82

Şekil 5.35 PVBC-Dibutil amin sentezi	83
Şekil 5.36 Sentezlenen (1) PVBC ve (2) PVBC-Dibutil amin yapılarının FT-IR spektrumları	83
Şekil 5.37 30-90 °C aralığında tBA, iBA ve nBA çözücülerinin PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı	85
Şekil 5.38 PVBC-Dibutil amin polimerinin DSC ısınma eğrisi (ısıtma hızı 5 °C min ⁻¹)	85
Şekil 5.39 N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 135-160 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı	87
Şekil 5.40 EA, EB, nBA, iBA, nPB, iPB, KB ve T çözücülerinin 135-160 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı	87
Şekil 5.41 Hk, Hp, O, N, ve D çözücülerinin 30-50 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı	91
Şekil 5.42 EA, A, DKM, TKM ve THF çözücülerinin 30-50 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı	92
Şekil 5.43 PVBC-Dibutil amin polimeri için $RTLnV_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi grafiği	93
Şekil 5.44 PVBC-Dibutil amin polimeri için 30 °C' de $(RTLnV_n) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	94
Şekil 5.45 PVBC-Dibutil amin polimeri için 35 °C' de $(RTLnV_n) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	94
Şekil 5.46 PVBC-Dibutil amin polimeri için 40 °C' de $(RTLnV_n) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	95
Şekil 5.47 PVBC-Dibutil amin polimeri için 45 °C' de $(RTLnV_n) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	95
Şekil 5.48 PVBC-Dibutil amin polimeri için 50 °C' de $(RTLnV_n) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği	96
Şekil 5.49 PVBC-Dibutil amin polimeri için $-\Delta H_A^S/AN^*$ 'e karşı DN/AN^* grafiği	98

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Kullanılan çözücüler için a , γ_L^D , $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri . . .	26
Tablo 2.2	Bazı önemli ticari polimerlerin tarihsel gelişimi	30
Tablo 5.1	Çalışılan çözücülerin 30-80 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$	51
Tablo 5.2	Çalışılan çözücülerin 85-110 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$	53
Tablo 5.3	PVBC-DMAC polimerinin Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	54
Tablo 5.4	PVBC-DMAC polimerinin hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	55
Tablo 5.5	PVBC-DMAC polimerinin etkin değişim enerji parametreleri, χ_{eff}	55
Tablo 5.6	PVBC-DMAC polimerinin ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^∞	56
Tablo 5.7	$\Delta \bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta \bar{H}_1^s$ (kcal/mol), $\Delta \bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden elde edilen molar buharlaşma ısıları $\Delta \bar{H}_{vl}$ (kcal/mol) .	57
Tablo 5.8	Çalışılan çözücülerin 30-55 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki net alıkonma hacimleri, $V_N (cm^3/g)$	58
Tablo 5.9	PVBC-DMAC polimerinin Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\gamma_{L[CH_2]}$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri	60
Tablo 5.10	PVBC-DMAC polimerinin Schultz metoduna göre hesaplanan γ_S^D değerleri	64
Tablo 5.11	PVBC-DMAC polimerinin $-\Delta G_A^S$ (kJ/mol) değerleri	64
Tablo 5.12	PVBC-DMAC polimerinin $-\Delta H_A^S$ değerleri	65
Tablo 5.13	Çalışılan çözücülerin 30-100 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$	68
Tablo 5.14	Çalışılan çözücülerin 85-110 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$	70
Tablo 5.15	PVBC-Dietanol amin polimerinin Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	71
Tablo 5.16	PVBC-Dietanol amin polimerinin hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	72
Tablo 5.17	PVBC-Dietanol amin polimerinin etkin değişim enerji parametreleri, χ_{eff}	72
Tablo 5.18	PVBC-Dietanol amin polimerinin ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^∞	73

Tablo 5.19 $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden elde edilen molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_{vl}$ (kcal/mol)	73
Tablo 5.20 Çalışılan çözücülerin 30-50 °C aralığında PVBC-Dietanol Amin üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N (cm ³ /g)	74
Tablo 5.21 PVBC-Dietanol amin polimerinin Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\gamma_{L[CH_2]}$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri	77
Tablo 5.22 PVBC-Dietanol amin polimerinin Schultz metoduna göre hesaplanan γ_S^D değerleri	80
Tablo 5.23 PVBC-Dietanol amin polimerinin $-\Delta G_A^S$ (kj/mol) değerleri	81
Tablo 5.24 PVBC-Dietanol amin polimerinin $-\Delta H_A^S$ değerleri	81
Tablo 5.25 Çalışılan çözücülerin 30-90 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 (cm ³ /g)	84
Tablo 5.26 Çalışılan çözücülerin 135-160 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 (cm ³ /g)	86
Tablo 5.27 PVBC-Dibutil amin polimerinin Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	88
Tablo 5.28 PVBC-Dibutil amin polimerinin hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	88
Tablo 5.29 PVBC-Dibutil amin polimerinin etkin değişim enerji parametreleri, χ_{eff}	89
Tablo 5.30 PVBC-Dibutil amin polimerinin ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^∞	89
Tablo 5.31 $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden elde edilen molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_{vl}$ (kcal/mol)	90
Tablo 5.32 Çalışılan çözücülerin 30-50 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N (cm ³ /g)	91
Tablo 5.33 PVBC-Dibutil amin polimerinin Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\gamma_{L[CH_2]}$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri	93
Tablo 5.34 PVBC-Dibutil amin polimerinin Schultz metoduna göre hesaplanan γ_S^D değerleri	96
Tablo 5.35 PVBC-Dibutil amin polimerinin hesaplanan $-\Delta G_A^S$ (kj/mol) değerleri	97
Tablo 5.36 PVBC-Dibutil amin polimerinin hesaplanan $-\Delta H_A^S$ değerleri	97

Polimerlerin Termodinamik ve Yüzey Özelliklerinin Ters Gaz Kromatografi Metoduyla İncelenmesi

Ayşegül Çiğdem ADIGÜZEL

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Tezin ilk bölümünde, İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında 3-(4-(dimetil amino) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on modifiye poli(vinil benzil klorür) (PVBC-DMAC), dietanol amin modifiye poli(vinil benzil klorür)(PVBC-Dietanol amin) ve dibutil amin modifiye poli(vinil benzil klorür) (PVBC-Dibutil amin) polimerleri sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında, ters gaz kromatografi (TGK) metodu ile polimerlerin faz geçiş sıcaklıkları, termodinamik ve yüzey özellikleri araştırıldı. Bu amaçla, geniş bir sıcaklık aralığında çeşitli polar ve apolar çözücülerin polimerler üzerindeki alıkonma davranışları incelendi. Polimer-çözücü sistemleri için alıkonma diyagramlarından faz geçiş sıcaklıkları ve termodinamik denge sıcaklıkları belirlendi. Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Flory-Huggins ve hal denklemi etkileşim parametreleri, etkin değişim enerji parametreleri hesaplandı. Daha sonra, izomer seçiciliği, adsorbsiyon termodinamik parametreleri, (serbest enerji, entalpi), polimerlerin dağıtıcı

yüzey enerjileri, Lewis asit ve baz parametreleri hesaplandı. Ayrıca, TKG metodu ile belirlenen faz geçiş sıcaklıkları, DSC ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Ters gaz kromatografi, polimer, termodinamik, yüzey özellikleri

Investigation of Thermodynamic and Surface Properties of Polymers by Inverse Gas Chromatography Method

Ayşegül Çiğdem ADIGÜZEL

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

In the first part of this thesis, 3-(4-(dimethyl amino) phenyl)-1-(4-hydroxyphenyl) prop-2-en-1-one modified poly(vinyl benzyl chloride) (PVBC-DMAC), diethanol amine modified poly(vinyl benzyl chloride) (PVBC-Diethanol amine) and dibutyl amine modified poly(vinyl benzyl chloride) (PVBC-Dibutyl amine) polymers were synthesized and characterized in Istanbul Technical University Research Laboratory. Then, phase transition temperatures, thermodynamics and surface properties of the polymers were investigated by inverse gas chromatography (IGC) method in Yıldız Technical University Research Laboratory. For this purpose, the retention behavior of various polar and non-polar solvents on polymers over a wide temperature range was examined. The phase transition temperatures and thermodynamic equilibrium temperatures were determined from the retention diagrams for polymer-solvent systems. The weight fraction activity coefficients in infinite dilution, Flory–Huggins and equation of state interaction parameters, effective exchange energy parameters were calculated. And then, isomer selectivity, adsorption thermodynamic parameters (free energy,

enthalpy), dispersive surface energy of the polymers, Lewis acid and base parameters were calculated. In addition, the phase transition temperatures obtained by the IGC method were compared with the results obtained by DSC.

Keywords: Inverse gas chromatography, polymer, thermodynamics, surface properties

1.1 Literatür Özeti

Gaz kromatografisi (GK), bir karışımdaki uçucu veya uçucu hale getirilebilen organik/inorganik bileşenlerin ayrılması ve tanınmasını sağlayan kromatografik bir metottur. GK, biri hareketli diğeri sabit faz olmak üzere, iki fazlı bir sistemden oluşur. Bileşenler, hareketli faz yardımıyla sabit faz üzerinde farklı hızlarla sürüklenir ve birbirinden ayrılır. Taşıyıcı gazda meydana gelen değişimler kolon çıkışındaki dedektör tarafından tespit edilir ve bir sinyale dönüştürülür. Elde edilen sinyal kaydediciye ulaştığında, bir kromatogram elde edilir. Kromatogramda görülen pik veya pikler yorumlanarak, bileşenlerin analizi gerçekleştirilir. Güvenilir, etkili, basit ve ucuz bir metot olan gaz kromatografisi, bu yüzden her zaman gözde bir analitik metot olmuştur. Polimerler gibi yüksek molekül ağırlıklı ve kolayca uçucu hale getirilemeyen bileşiklerin normal GK metodu ile incelenmeleri mümkün değildir. Ancak polimerler bu özellikleri sebebiyle, sabit faz olarak kullanılabilir ve bu sayede bir kromatografik analiz gerçekleştirilebilir. Bu metot “ters gaz kromatografisi” olarak adlandırılır.

Ters gaz kromatografisi (TGK) kavramı ilk kez, iki sıvı arasındaki dağılma katsayılarını ölçmede kromatografi metodunu geliştiren Nobel ödüllü Martin ve Synge tarafından ileri sürülmüştür [1]. Bununla birlikte, Kiselev [2], Conder ve Young [3]’a göre, fizikokimyasal ölçümler için gaz kromatografisinin uygulanmasına, gaz kromatografisinden adsorpsiyon izotermi elde etmeyi başaran Wicke (1947), Glueckauf (1947), Cremer ve Prior (1951) öncülük etmiştir. Bu yeni metot, 1960’lı yılların başında, yüzey kimyası ve kromatografi bilimine önemli katkıları olan M. V. Lomonosov Moscow State Üniversitesinden Prof. A.V. Kiselev [4] tarafından “ters gaz kromatografisi” olarak isimlendirilmiştir [5]. Kiselev ve arkadaşları, 1967’de yayınlanan bir kitapta [2], aktivite katsayısı gibi bazı yüzey özellikleri, çözelti entropisi ve ısı, buhar basıncı, molekül ağırlığı, difüzyon katsayısı, adsorpsiyon izotermi, yüzey

serbest enerjileri, adsorpsiyon ısı ve entropisi, iç difüzyon aktivasyon enerjisi, hidrokarbonların kaynama noktası, ayrıca gaz-sıvı ara yüzey direnci ve moleküler etkileşim çalışmaları konusunda gaz kromatografisinin uygulamalarından bahsetmiştir. Bu kitap ve diğer yayınlar [6-13], 1960'lı yıllarda katı yüzeylerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde GK metodu kullanımının çok ilgi çektiğini göstermektedir. Smidsrod ve Guillet, GK metodunun, bir karışımın bileşenlerini belirlemekten çok daha fazla uygulamaları olduğunu düşünerek, bu metodu “güçlü, vazgeçilmez bir analitik alet” olarak tanımlamıştır [8]. 1970'li yıllara gelindiğinde, TGK metodu; polimer, kopolimer ve polimer karışımlarının yüzey ve bulk özelliklerini incelemede güçlü bir metot olarak gittikçe daha popüler hale gelmiştir [3,14-27]. Ancak TGK çoğu durumda, fizikokimyasal ölçümler için basit, hızlı ve doğru bir metot olarak adlandırılmasına rağmen, hala yeterince yaygın değildi. 1980'lerde yapılan geniş çaplı araştırmalar ve yayınlar, TGK metodunun, modifiye silikalar [28-29], cam elyafı ve silikalar (polimerler için dolgu maddesi olarak) [30-31], kraker ve tatlı bisküviler [32] gibi çeşitli alanlarda araştırmacıların dikkatini çektiğini göstermektedir. Yine de o yıllarda TGK metodunun çoğunlukla polimer çalışmalarında kullanıldığı görülmektedir [33-45].

Günümüzde artık TGK metodu ile polimer ve polimer karışımları için; Flory-Huggins etkileşim parametresi [46-53], Hansen çözünürlük parametresi [54-57], karışabilirlik [53,58-59], ağırlık kesri aktivite katsayısı [38,47,60], kristalinite ve erime noktası [61-64], camsı geçiş sıcaklığı [7,50,54,62,65-67], dispersif yüzey enerjisi [68-72], spesifik (asit-baz) etkileşim [69,73-77], yüzey nanomorfolojisi [77], yüzey alanı [16,78-81], kohezyon işi [82], sorpsiyon entalpisi [49,72,80,83-84], sorpsiyon entropisi [51,85-88], sorpsiyon serbest enerjisi [77,88-90], hidrojen bağı termodinamikleri [84], difüzyon katsayısı [91-94], partitasyon katsayısı [93], asit-baz sabitleri [70,72,77,83,95-97] gibi çeşitli yüzey ve termodinamik özellikler hızlı ve doğru bir şekilde belirlenebilmektedir.

Malzemelerin yüzey serbest enerjilerinin bilinmesi, ıslanma, adhezyon gibi olayların anlaşılması açısından önemlidir. Temas açısı ölçümü, polimer yüzeylerini karakterize etmek için kullanılan geleneksel bir metottur. Ancak, temas açısı ölçümlerinde verimsizliğe neden olan yüzey heterojenliği, pürüzlülük ve de polimer kütlesine sıvının adsorpsiyonu (yüzeye adsorpsiyon yerine) yüzünden alternatif bir metoda ihtiyaç

duyulmuştur [98]. TKG metodu, malzemenin yüzey özelliklerini belirleyen, üretim metodunun seçiminde veya numunenin diğer malzemeler ile temas halde iken sergilediği yüzey davranışlarını öngörmeye mükemmel bir metottur. TKG, temas açısı ölçümü metodu ile kıyaslandığında kopolimerler, polimer karışımları [99] ve hiperdallanmış polimerler [100] üzerinde oldukça verimli bir metottur [101-102]. Özellikle viskoz polimer karışımlarının termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde de kullanılabilmesi, bu metodu polimer endüstrisinde popüler hale getirmiştir [103]. Guillet ve Al-Saigh [104] doğal ve sentetik polimerlerin karakterizasyonunda TKG tekniğinin uygulamalarını tartışmışlardır. Başka bir çalışma da ise Kunaver ve arkadaşları [105], TKG metodu ile polimer matriks ve bir pigment arasındaki etkileşimleri incelemişlerdir. Ansari ve Price [69,74] kalsine kaolin ve kalsine kaolin dolgulu polimer örneklerinin yüzey özelliklerini incelemişlerdir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) metodunu kullandıklarında iki numunenin yüzey enerjisi arasında bir fark bulamamışlardır. Ancak, aynı özellikleri TKG metodu ile incelediklerinde iki numunenin yüzey enerjileri ve asit-baz davranışlarının farklı olduğunu görmüşlerdir. Voelkel ve arkadaşları [68], çeşitli polimerlerin yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşeni üzerine, polimerin kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları ve ısı muamele gibi farklı parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Bir çalışmada, poli (vinil asetat) ve poli (vinil alkol) içerisine su, metanol ve metil asetat difüzyon hızları ölçülmüş ve literatür değerleri ile kıyaslanmış [91] ve difüzyon hızlarının polimerin camsı geçiş sıcaklığı civarında önemli ölçüde düştüğü fark edilmiştir.

Literatürde, biyomedikal alanında kullanılan polimerlerin TKG metodu ile özelliklerinin incelendiği çok sayıda önemli çalışma mevcuttur [106]. Školáková ve çalışma grubu, çeşitli farmasötik bileşenler ve polimerik taşıyıcıların oluşturduğu ikili sistemlerde karışabilirliği incelemişlerdir [107]. İkili sistem bileşenleri arasındaki etkileşimleri tahmin etmek için, TKG deneyleri ile belirledikleri yüzey parametreleri değerlerini kullanmışlardır. Rani bir biyobozunur polimer olan selüloz asetat butirat'ın (CAB), endüstriyel uygulanabilirliğini artırmak için plastikleştirici etkili poli (kaprolakton diol) (PCLD) ile polimer-polimer karışımı hazırlamıştır. TKG deneyleri sonucunda, PCLD

ilavesinin 373,15-383,15 *K* sıcaklık aralığında CAB'ın yüzey enerjisinde maksimum bir artışa neden olduğunu görmüştür [84].

Polimerik membran malzemelerin seçimi ve hazırlanmasında, malzeme ile difüze olacak molekül arasındaki etkileşimin araştırılması çok önemlidir. Zhang ve arkadaşları poli (bis(fenoksi)fosfazen) (PBPP) mebranın çeşitli organik sülfür moleküllere karşı seçiciliğini TKG metodu ile sonsuz seyrelmede aktivite ve difüzyon katsayılarını belirleyerek incelemişlerdir [108]. Yine TKG metodu, bir kimyasal sensör tasarımı, polimerin çözücüye karşı seçiciliğini öngörmeye de oldukça başarılıdır. Çakar ve arkadaşları poli (eter imid)/grafit kompozitinin bazı çözücü buharlarına karşı sensör özellikleri için TKG metodu ile ağırlık kesri aktivite katsayılarını hesaplamış ve bu değerlerin sensör yanıtlarıyla ilişkili olduğunu görmüşlerdir [109].

Polimer çözeltilerinin ve polimer-polimer karışımlarının termodinamiği bilgisi, endüstriyel ve laboratuvar uygulamalarında birçok proses ve ürünün tasarımında optimum koşulları bulmak için gereklidir [110-112]. Özellikle, etkileşim parametreleri ve çözünürlük parametreleri gibi termodinamik nicelikler farklı polimerik sistemlerin karakterizasyonu için kullanılabilir [102]. Bu parametreler bir çözücü ile polimer/polimer-polimer karışımları arasındaki karışabilirliği veya çözünürlüğü öngörmeye oldukça faydalıdır. Suda çözünür blok kopolimerler kozmetik ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Suda çözünen diblok kopolimerlerinin TKG metodu ile etkileşim parametrelerini ilk kez Yazıcı ve arkadaşları [113] incelemiştir. Yaptıkları TKG deneyleri ile DMA–MEMA diblok kopolimeri (poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (DMA), poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat] (MEMA)) için Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve çözünürlük parametrelerini hesaplamayı başarmışlardır. Polimerik biyomalzemeler, vücut sıvıları ile temas halde kullanılabilir. Canlı organizmadaki bu ortam polimerin özelliklerini etkileyebilir. Örneğin polimer, vücut sıvısının farklı bileşenlerini adsorplayabilir. Hatta vücut sıvısının ana bileşeni olan su, hidrofilik polimerler için şişme etkisine neden olabilir. Literatürde bu konuda değerli çalışmalar mevcuttur. Adamska [107], biyomalzeme olarak kullanılan poli(kaprolakton), poli(laktik asit) ve poli(etilen glikol) yapılarının TKG metodu ile çözünürlük parametrelerini hassas bir şekilde belirlemiş ve bu polimerlerin, vücut sıvısının

bileşenleri ile etkileşimleri hakkında öngörülerde bulunmuştur. Papadopoulou [114] kütlece farklı oranlarda flor (F) içeren metakrilat yapılı polimerlerin etkileşim parametreleri ve çözünürlük parametrelerini TGK deneyleri ile hesaplamıştır. Sonuç olarak çalışılan polar çözücülerdeki çözünürlüklerin, polimerlerin artan F içeriği ile düştüğünü görmüşlerdir.

Polimerlerin T_g değerleri DSC, DTA ve TMA gibi farklı metotlar kullanılarak belirlenebilir, ancak bazı durumlarda bu metotlar uygun ve duyarlı olmayabilir [115]. Örneğin, makro-gözenekli yoğun çapraz bağa sahip bir kopolimerin T_g değerinin, polimer çözünürlüğünün sınırlı olması sebebiyle DSC ile belirlenemeyeceği düşünülmektedir [116]. Hradil ve arkadaşları çapraz bağlı makro-gözenekli poli (glisidil metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) ve poli (stiren-ko-divinilbenzen) polimerlerinin T_g değerlerini belirlemek için TGK metodunu ilk kez kullanmışlardır [117]. Şakar ve arkadaşları ise poli (tert-butil akrilat-b-metil metakrilat) (poli(tBuA-b-MMA)) polimeri için DSC metodu ile yalnızca 1 tane T_g (71 °C) değeri elde ederken, TGK metodu ile mikro-faz ayrılmalarıyla açıklanabilen 3 tane T_g değeri (50, 75 ve 100 °C) elde etmişlerdir [118].

Literatüre bakıldığında, polietilen (PE) [69,119-121], poliamid [74], polieterler ve polikarbonatlar [122], poliesterler [65,47,122-123], polistirenler [60,66,78,86,124-125], poli(vinil klorür) (PVC) [49,70,125-126], poli (etilen oksit) (PEO) [125-126], PVC-PEO karışımları [58], poli (metil akrilat) [41], poli (etil metakrilat) (PEMA) [50,127], poli (metil metakrilat) (PMMA) [49,68,70,126,128-129], PVC-PMMA karışımı [49], poli (vinil asetat) [41], poliakrilonitril [50] ve biyopolimerler [71] gibi çeşitli polimer ve polimer karışımlarının TGK metodu ile incelendiği çok sayıda çalışma mevcuttur. Ayrıca, polimerlerin TGK ölçümleri üzerine sistem parametrelerinin etkilerine yönelik te bazı çalışmalara rastlanmaktadır. Örneğin, Mayer-Helmand Rauter [130], polisiloksan ve polietilen glikol bileşiklerini içeren kolonlar için kolon verimi ve kolon çalışma sıcaklıklarını değerlendirmiştir. Tyagi ve arkadaşları ise, poli (n-butil metakrilat) polimerini kullandıkları bir çalışmada alıkonma süreleri üzerine taşıyıcı gaz akış hızının etkisi incelemişlerdir [54].

Günümüzde, TKG metodu ile yapılan çalışmaların birçok endüstri için yararlı olduğu kesin olarak kanıtlanmıştır. Ayrıca TKG metodu ve uygulamaları ile ilgili literatürde yüzlerce bilimsel yayın mevcut olmasına rağmen, metot devamlı gelişmekte ve özellikle kimya, malzeme bilimi gibi alanlar için hala oldukça ilgi çekici ve modern bir teknik olarak kabul edilmektedir [131].

İlk keşfi 1839 yılında Berlin'de Simon tarafından yapılan çalışmalara dayanan polistiren, stiren esaslı en basit plastik olarak bilinir. Saf katı polistiren, hafif, renksiz ve sert bir plastiktir. Çok yönlü özelliklere sahip olması, kolay işlenmesi ve ekonomik olması gibi birçok nedenden ötürü yüksek bir küresel talebe sahip başlıca termoplastiklerden biridir. Teknolojinin ilerlemesi ile plastiklerin hemen hemen her yerde kullanıldığı günümüzde, bu malzemelerin mevcut özelliklerini geliştirme veya yeni özellikler kazandırma ilgisi çok sayıda bilimsel çalışmaya zemin oluşturmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmaların odağında polimerlerin modifikasyonu işlemi yer almaktadır.

Literatürde, polistiren esaslı modifiye polimerler ve uygulama alanlarını konu edinen sayısız değerli bilimsel yayın ve patent mevcuttur. Bu polimerler, polielektrolitler [132-139], optik malzemeler [140-143], fonksiyonel polimerler [144] ve biyomateryaller [48-49,52,145] gibi çok çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptirler.

Bu çalışmada, polistiren esaslı modifiye polimerler olan 3-(4-(dimetil amino)fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on modifiye poli(vinil benzil klorür) (PVBC-DMAC), dietanol amin modifiye poli(vinil benzil klorür) (PVBC-Dietanol amin) ve dibutil amin modifiye poli(vinil benzil klorür) (PVBC-Dibutil amin) yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve TKG metodu ile fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

TKG, polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılan hızlı, verimli ve ekonomik bir metottur. Bu metot ile polimerlerin faz geçiş sıcaklıkları belirlenebilmekte, bu sıcaklıkların üstünde polimer-çözücü etkileşimleri hakkında, daha düşük sıcaklıklarda ise polimerin yüzey özellikleri hakkında değerli bilgiler elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada öncelikle polistiren esaslı polimerler olan, PVBC-DMAC, PVBC-Dietanolamin ve PVBC-Dibutilamin yapılarının sentezi ve karakterizasyonun gerçekleştirilmesi, son aşama da ise bu polimerlerin TGK metodu ile faz geçişlerinin, termodinamik ve yüzey özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

TGK metodu ile bu polimerler için belirlenen faz geçiş sıcaklıkları, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile bulunan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

PVBC-DMAC, PVBC-Dietanolamin ve PVBC-Dibutilamin polimerlerinin izomerleri ayırma gücü yine TGK metoduyla incelenmiştir.

1.3 Hipotez

TGK, polimerler gibi birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini geniş bir alanda araştırmak için kullanılmaktadır. TGK ölçümleri sonsuz seyreltiklikte gerçekleştirildiği için kullanılan çözücü miktarı diğer metotlara göre çok az olmaktadır. Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar, uygun koşullar altında yapılan ölçümlerin termodinamik denge bilgilerini ve yüzey özelliklerini tam olarak verebildiğini göstermiştir. TGK metodu ile alıkonma hacminin ölçülmesi, polimer-çözücü etkileşimleri ve bu etkileşimlerin çözücünün yapısına, sıcaklığa bağlılığı konusunda doğru bilgiler vermektedir. Bu çalışmada polistiren esaslı PVBC-DMAC, PVBC-Dietanolamin ve PVBC-Dibutilamin polimerleri için faz geçiş sıcaklıklarının, termodinamik ve yüzey özelliklerinin, ayrıca izomer seçiciliklerinin TGK metodu ile belirlenmesi amaçlanmıştır.

2.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

IUPAC'ın resmi tanımına göre “kromatografi”, ayrılacak bileşenlerin biri *sabit faz* diğeri ise belli bir yönde ilerleyen *hareketli faz* olmak üzere iki faz arasında dağılım gösterdiği, bir fiziksel ayırma metodudur [146]. İlk kez 20. yüzyılın başlarında Rus botanikçi Mikhail Tswett [147] tarafından terimleştirilen kromatografi, günümüzde yaygın olarak kullanılan güçlü bir analitik metottur. Bu sayede karışımdaki her bir bileşenin analizine olanak sağlanır. Tüm kromatografik metotlar bir destek katısı üzerine kaplanmış sabit faz ve karışımın üzerinde sürüklendiği hareketli fazdan oluşur. Karışımdaki her bileşenin sabit fazda sürüklenme hızının farklı olması, ayırmanın temelini oluşturur. Kromatografik metotlar, farklı sınıflarda incelenmekle birlikte, aşağıda bazı sınıflandırmalar mevcuttur.

➤ **Ayrılma mekanizmalarına göre:**

- Adsorpsiyon kromatografisi
- Partisyon (dağılma) kromatografisi
- İyon değiştirme kromatografisi
- Jel filtrasyon (moleküler eleme) kromatografisi
- İyon çifti kromatografisi
- Afinite kromatografisi

➤ **Uygulama biçimine göre:**

- Düzlemsel kromatografi (*Kâğıt kromatografisi, İnce tabaka kromatografisi*)
- Kolon kromatografisi (*Gaz kromatografisi, Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi*)

➤ **Faz tipine göre:**

- Sıvı kromatografisi (*Sıvı-katı kromatografisi, Sıvı-sıvı kromatografisi*)
- Gaz kromatografisi (*Gaz-katı kromatografisi, Gaz-sıvı kromatografisi*)

2.2 Gaz Kromatografisi

1952 yılında Martin ve James tarafından geliştirilen modern gaz kromatografi (GK) metodu, günümüzde en önemli ve yaygın analitik metotlardan biri haline gelmiştir. Gaz kromatografisi metodu, bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin analizi için kullanılır. Bir gaz kromatografisinde hareketli faz bir gazdır. Eğer sabit faz katı ise metot “gaz-katı kromatografisi”, sıvı ise “gaz-sıvı kromatografisi” adını alır. Hareketli fazın gaz olması, sistemin sızdırmazlık özelliğine sahip olmasını gerektirir. Bu özellik, “kolon” olarak adlandırılan cam veya metal boru kullanılarak sağlanır. Şekil 2.1’ de kromatografik işlemin şematik bir temsili yer almaktadır. Şekildeki yatay çizgiler kolonu temsil ederken, her bir çizgi farklı zamanlarda kromatografik işlemin anlık bir görüntüsünü yansıtır. A ve B bileşenlerini içeren bir karışım kolona enjekte edildikten sonra, hareketli faz yardımıyla kolon boyunca taşınır. Düz çizginin üzerindeki pikler bileşenin hareketli fazdaki, çizginin altındaki pikler ise bileşenin sabit fazdaki miktarını gösterir. A bileşeninin hareketli fazdaki dağılımı, B bileşeninin dağılımından daha büyüktür. Bunun sonucu olarak A bileşeni kolonda daha hızlı bir şekilde taşınarak kolonu ilk önce, B bileşeni ise en son terk eder. Bileşenler kolondan çıkarak detektöre ulaşır ve oluşan sinyal Şekil 2.1’nin sağ tarafındaki gibi bir “kromatogram” elde edilmesine neden olur.

Gaz kromatografisindeki enstrümantasyon 1954’te ilk ticari sistemin tanıtılmasından bu yana sürekli olarak geliştirilmiştir. Basit bir GK cihazının temel parçaları (Şekil 2.2) şunlardır;

- taşıyıcı gaz
- örnek giriş kısmı
- kolon
- fırın
- dedektör
- kaydedici

GK cihazı çalışma prensibi şu şekildedir; gaz tüpünden çıkan bir inert taşıyıcı gaz, enjeksiyon hücresi, kolon ve dedektör boyunca akar. Taşıyıcı gazın akış hızı,

The diagram illustrates the principle of chromatography. It shows a column with a stationary phase (sabit faz) and a mobile phase (hareketli faz). A mixture of components A and B is injected at the top. As the mobile phase moves down, components A and B separate based on their interaction with the stationary phase. Component B moves faster than component A. The diagram shows the concentration profiles of A and B at different points along the column and the resulting chromatogram peaks.

10

2.2.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gazın ana amacı hem örneği kolon boyunca taşımak hem de örnek bileşenlerini ölçmede dedektör için uygun bir matris sağlamaktır. Hareketli fazı oluşturan taşıyıcı gaz, örnek ve kolon dolgusu ile kimyasal etkileşime girmemeli ve yüksek saflıkta olmalıdır. Aşağıda çeşitli dedektörler için tercih edilen taşıyıcı gazlar verilmiştir.

- Termal iletkenlik: Helyum (He), Hidrojen (H_2)
- Alev iyonizasyon: Helyum (He), Azot (N_2)
- Elektron yakalama: Azot (N_2) (Kuru)

Termal iletkenlik dedektörü için, ısı iletkenliği yüksek He ve H_2 gazları kullanılır. H_2 gazı, He gazının pahalı olduğu bölgelerde tercih edilir, ancak patlama ve yangın tehlikesi sebebiyle önerilmez. Alev iyonizasyon dedektörü ile He veya N_2 gazı kullanılabilir. N_2 yüksek duyarlılık sağlarken, He gazına göre daha uzun analiz süresine neden olur. Elektron yakalama dedektörleri için ise çok kuru oksijensiz- N_2 gazı kullanılması tavsiye edilir.

Taşıyıcı gaz akışının ölçümü ve kontrolü hem kolon verimliliği hem de nitel analiz açısından önemlidir. Tekrarlanabilir alıkonma zamanları de edebilmek için, sabit bir gaz akış hızında çalışmak gereklidir. Taşıyıcı gazın basıncı regülatörler yardımı ile düşürülür ve gaz sabit bir akış hızında kolona gönderilir. Bazı tipik kolonlar için optimum gaz akış hızları belirlenmiş olsa da çalışılan her kolon için bu değer deneysel olarak belirlenmelidir.

2.2.2 Örnek Giriş Kısımı

Örneğin sisteme verilmesi işlemi çok önemlidir. Sisteme verilecek örnek miktarı için bir optimum değer olmamakla birlikte, bazı kolon tipleri için örnek miktarları belirlenmiştir. Gaz örneklerin sisteme verilmesinde özel vanalar veya enjektörler kullanılır. Enjektörler ucuz olmaları sebebiyle sık kullanılır. Özel vanalar daha iyi tekrarlanabilir ölçümler ve konforlu bir işlem sağlar. Sıvı örnekler ısıtıldıklarında önemli derecede hacim artışı görüldüğünden, küçük miktarlarda sisteme enjekte edilmesi istenir. Bunun için 0,1 μ L miktardaki örnekleri bile sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler mevcuttur. Katı örnekler ise, uygun bir çözücüde çözülerek veya ısıtılmış enjektörler kullanılarak sisteme verilir.

Septum, örnek giriş kısmında bulunan, yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı polimerik yapıli bir malzemedir. Örnek buradan enjekte edildiğinde, kendi kendine hızlıca geri kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engeller.

2.2.3 Kolon

Sistemin en önemli kısmı olan kolon; cam, bakır, alüminyum, paslanmaz çelik veya plastikten yapılmış olan ince ve uzun bir borudur. İçleri uygun bir sabit faz ile doldurulmuş veya kaplanmış haldedir. Ayırma işleminin verimli olması için, uygun çap ve uzunlukta kolon seçimi önemlidir.

2.2.4 Fırın

Kolon, termostatlı bir fırın içerisinde yer alır. Çünkü sıcaklık kontrolü, ayrılma olayını sağlayan en kolay ve etkili yollardan biridir. Kolon, fazla yer kaplamaması için genellikle spiral şeklinde bükülerek fırına yerleştirilir. Fırın ortam sıcaklığı veya çok daha yüksek sıcaklıklara programlanabilir.

2.2.5 Dedektör

Dedektör, kolondan çıkan örnek bileşenlerini algılayarak sinyale dönüştüren kısımdır. Dedektör şu özelliklere sahip olmalıdır;

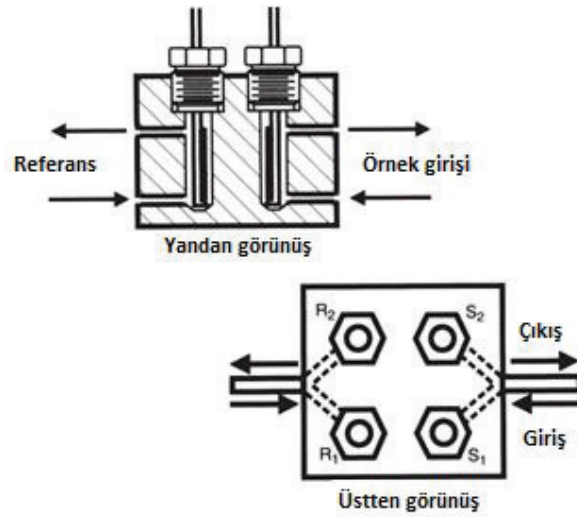
- taşıyıcı gaz içindeki derişim değışikliklerine doğrusal ve hızlı bir yanıt verebilme,
- sıcaklık ve gaz akış hızındaki değışimlerden etkilenmeme,
- tekrarlanabilirlik,
- yüksek güvenilirlik ve kullanım kolaylığı.

GK cihazında kullanılabilen onlarca evrensel ve seçici özellikte dedektör bulunmasına karşın, en yaygınları; alev iyonlaştırmalı dedektör (FID), termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve termiyonik detektörler (TD) dir. Bu tez çalışmasında dedektör olarak TCD kullanılmıştır.

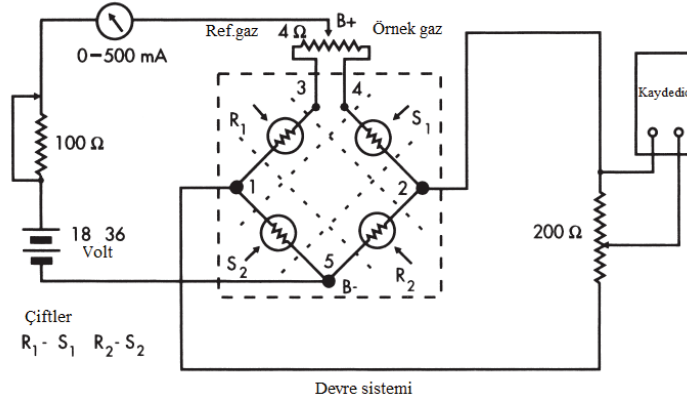
Termal İletkenlik Detektörü (TCD)

TCD, taşıyıcı gaz içindeki örnek bileşenin termal iletkenliğini, saf taşıyıcı gazın termal iletkenliği ile kıyaslayarak ölçen diferansiyel bir detektördür. Geleneksel bir dedektörde en az iki metal oyuk bulunmasına karşın, dört oyuklu olanlar daha

yaygındır (Şekil 2.3). Her bir oyuk, bir direnç teli veya filament içerir. Filamentler tungsten veya tungsten-renyum alaşımından yapılır. Filamentler direnç ölçümü için klasik bir yöntem olan Wheatstone Köprü devresinde yer alır. Filamentlerden bir DC akımı geçirilir. Bir analit ile karşılaşıldığında, iki metal boşluktaki gaz karışımının ısı iletkenliği azalır, filament sıcaklıkları hafifçe artar ve bu da dirençte artışa ve köprü dengesinde bozulmaya neden olur (Şekil 2.4'te 1 ve 2 noktaları). Filament dirençlerinin artışı köprüde bir voltaj oluşturur. Bu voltaj, bir voltaj bölücünden geçtikten sonra kaydediciye ulaşır. Gaz karışımındaki bileşen tamamen ayrıldıktan sonra, metal oyuklardaki ısı iletkenlik eski değerine döner ve köprü dengeye ulaşır. TCD dedektörü, evrensel ve yüksek kararlılığa sahip bir detektördür.



Şekil 2.3 Dört filament içeren tipik bir TCD dedektörü [149]



Şekil 2.4 TCD dedektöründe Wheatstone köprüsü [149]

H₂ ve He gazlarının ısı iletkenlikleri çoğu organik bileşikten oldukça yüksektir. Bu sayede, organik maddelerin miktarı çok az olsa dahi kolondan çıkan gazın ısı iletkenliğinde önemli azalmalar görülür. Bunun sonucu olarakta dedektör önemli ölçüde ısınır. Tercih edilebilecek diğer taşıyıcı gazların iletkenliği, organik bileşenlerin iletkenliğine daha yakındır. Bu sebeple, termal iletkenlik dedektöründe, H₂ veya He gazı kullanılmalıdır. Bağlı olarak düşük bir duyarlılığa sahip olması, TCD için sınırlayıcı bir özelliktir. Ancak bu dedektörün bazı önemli üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir;

- basittir ve geniş bir doğrusal dinamik aralığına sahiptir,
- organik ve inorganik türlere duyarlıdır,
- numuneyi yok etmez (böylece tayin sonrası analit toplanabilir).

Kılcal kolonlarda çok az numune kullanılır. Düşük duyarlılığı sebebiyle TCD bu kolonların yer aldığı sistemlerde kullanılmaz.

2.3 Bazı Terimler

Bölünme katsayısı (*K*)

K, buhar haldeki *A* bileşeninin hareketli fazdaki derişiminin [*A*]_{*S*}, sabit fazdaki derişimine [*A*]_{*M*}, bölünmesi ile elde edilir (Eşitlik 2.1).

$$K = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad (2.1)$$

K değeri sıcaklığa bağımlı termodinamik bir değerdir. Buharın iki faz arasında dağılma eğilimi ile ilişkilidir. K değerindeki farklılıklar, kolondan farklı hızlarda taşınmayı tanımlar.

Kapasite oranı (k)

Hareketli fazın hacmi V_G , sabit fazın hacmi V_L olmak üzere, kapasite oranı ile kapasite katsayısı arasında aşağıdaki ilişki mevcuttur (Eşitlik 2.2).

$$K = \frac{V_G}{V_L} \cdot k \quad (2.2)$$

Buradan hareketle, kapasite oranı;

$$k = \frac{\text{buharın sabit fazdaki kütlesi}}{\text{buharın hareketli fazdaki kütlesi}} \quad (2.3)$$

olarak tanımlanırken, V_G/V_L , ise faz oranı olarak tanımlanır.

k değeri ne kadar büyükse, buharın sabit fazdaki miktarı daha fazla olacağından, buhar kolonda daha uzun süre alıkonulur.

Alıkonma süresi (t_R)

$k = 0$ olduğu durumlarda buhar, belli bir süre içerisinde kolonun bir ucundan diğer ucuna sabit faz ile hiç etkileşime girmeden taşınmış demektir. Bu süre, t_A sembolü ile gösterilir ve “gaz gecikme zamanı” olarak adlandırılır. Bu maddelerin piklerinin görüldüğü ana kadar geçen zamana “alıkonmamış maddelerin alıkonma zamanı” denir. Sabit faz ile etkileşime giren maddelerin, sabit fazda geçirdikleri süre t'_R ile gösterilirse, bu maddelerin deney süresince ölçülen alıkonma zamanı, t_R ;

$$t_R = t_A + t'_R \quad (2.4)$$

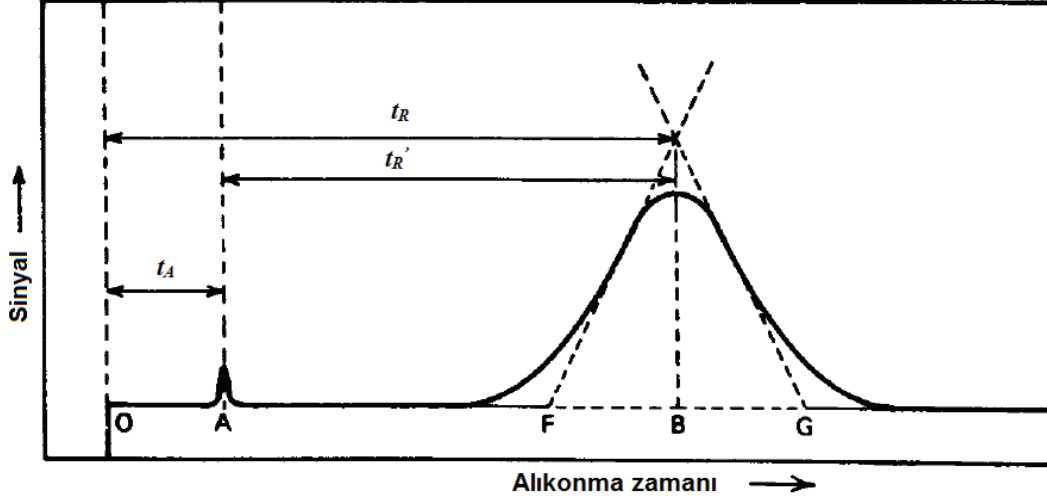
eşitliği ile verilebilir (Şekil 2.5).

Diğer taraftan, k aynı zamanda aşağıdaki eşitlik ile de ifade edilebilir.

$$k = \frac{t'_R}{t_A} \quad (2.5)$$

Bu durumda, (2.6) eşitliğinin her iki yanı t_A ile bölünürse, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$t_R = t_A(1 + k) \quad (2.6)$$



Şekil 2.5 Tipik bir GK kromatogramı [149]

2.4 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

Ters gaz kromatografisi, küçük molekül ağırlıklı maddeler ile polimer etkileşimlerini inceleyerek, polimer özellikleri hakkında bilgi sağlayan güçlü bir metottur. Polimerler büyük molekül ağırlıklarına sahiptirler. Kolay bir şekilde uçucu hale getirilemedikleri için yaygın gaz kromatografisi metodu ile incelenemezler. Bu yüzden, polimerin sabit faz olarak kullanıldığı ters gaz kromatografisi metodu kullanılmaktadır.

GK ve TGK cihazlarının temel kısımları aynıdır. Ancak GK'nde incelenecek olan örnek sistemin hareketli fazını oluşturur. TGK metodunda ise özellikleri bilinmeyen polimer örneği kromatografik kolona sabit faz olarak doldurulur.

Düşük molekül ağırlığına sahip çözücü, bir taşıyıcı gaz (He gibi) içerisine enjekte edilir. Çözücüler polimerik sabit faza olan adsorpsiyon ilgilerine göre kolonda farklı sürelerde zaman geçirirler.

TGK metodunun çözücü-polimer etkileşimlerini incelemeye kullanılan diğer yöntemlere göre, şu üstünlükleri vardır;

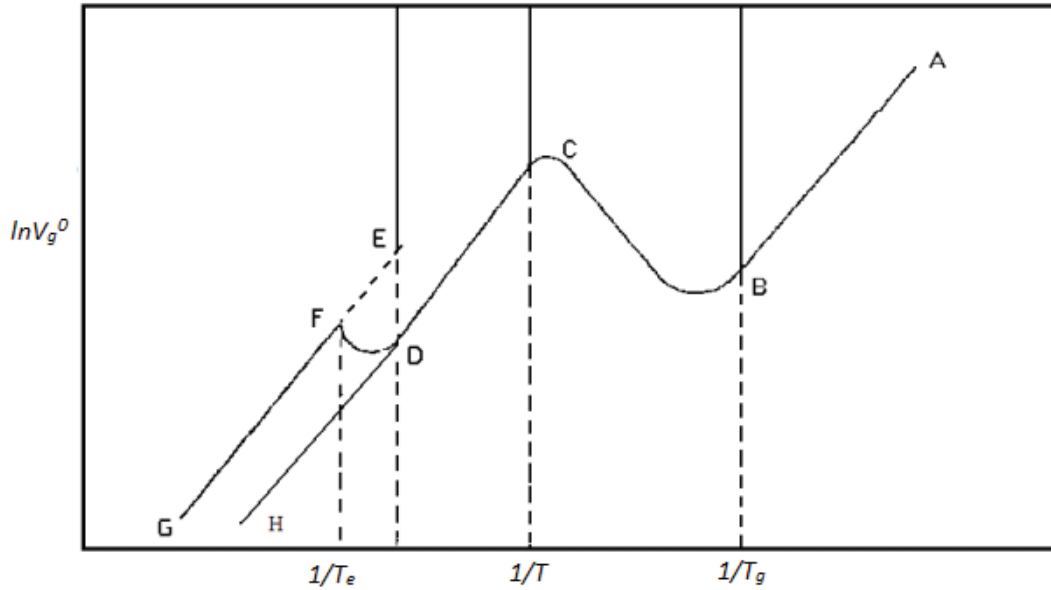
- deney süreleri kısadır,

- kullanılan polimer miktarı azdır,
- formüller eser miktarda çözücü için türetildiği için, kullanılan çözücü miktarı çok az düzeydedir,
- numune hazırlama işlemleri, diğer metotlara göre nispeten daha kolaydır.

TGK metoduyla elde edilen polimer-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilişki vardır. Alıkonma hacmi, V_g , çözücünün kolonda kaldığı süre içinde, kolondan geçen taşıyıcı gazın net hacmi olarak tanımlanır. Spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 , ise sıfır kolon basıncında düzeltilmiş alıkonma hacmidir.

2.5 TGK Metodu ile Polimer Davranışlarının İncelenmesi

Spesifik alıkonma hacminin logaritması, $(\ln V_g^0)$, ve mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$), arasında çizilen grafiğe “alıkonma grafiği” denir (Şekil 2.6). Alıkonma grafikleri sayesinde polimer-çözücü arasındaki ilişkiler hakkında bilgi sağlanır. Kolon sıcaklığı arttıkça alıkonma hacimleri değişir-



Şekil 2.6 Alıkonma grafiği [21]

Kolonda sabit faz olarak bulunan polimer, çalışılan sıcaklık aralığında faz değişimine uğramıyorsa, alıkonma diyagramı düz bir çizgi şeklindedir. Polimer bir camı geçiş sıcaklığı (T_g) gösteriyorsa grafik Z şeklini alır (ABCD bölgesi). Ayrıca polimer kristalin bir yapıya sahip ise kristallerin erime bölgesi (T_e) ortaya çıkar (DFG bölgesi).

AB bölgesinde polimer camsı haldedir. Bu yüzden çözücü molekülleri polimer faz içerisine giremez ve sadece yüzey adsorpsiyonu olayı gerçekleşir. Artan kolon sıcaklığı ile desorpsiyon hızlanır ve adsorpsiyon yavaşlar. Dolayısıyla alıkonma hacmi de azalır. Bu sıcaklık bölgesinde, polimerin yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlanabilir.

Diyaframda eğrinin yukarı dönmeye başladığı B noktası, polimerin camsı geçiş sıcaklığının elde edildiği $1/T_g$ değerine denk gelir. BD aralığında polimer camsı halden kauçuğumsu hale geçer. BC bölgesinde çözücü molekülleri camsı hale geçiş sebebi ile polimerin iç kısmına yayılmaya (difüze olmaya) başlar. Sıcaklık arttıkça, polimer segmentleri camsı halden uzaklaşmaya başlar. Böylece çözücü molekülleri, polimerde daha fazla yayılmaya ve polimer içinde daha uzun süre kalmaya başlar. Bunun sonucunda alıkonma hacmi artar.

Sıcaklığın C noktasına artışı ile camsı geçiş hali tamamlanır.

CD bölgesinde, polimer kauçuğumsu halde bulunur. Sıcaklık artışı ile, çözücünün polimerin içine ve dışına difüzyonu hızlanır; dolayısıyla alıkonma hacmi tekrar azalır. Çözücü moleküllerinin bir kısmı polimer yüzeyinde adsorplanmış halde iken bir kısmı polimer içerisinde çözünmüştür.

DF bölgesinde, polimerdeki kristalin bölgeler erimeye başlar ve çözücünün amorf bölgelere difüzyonu söz konusudur. Alıkonma hacminin artışı, sıcaklık artışı sebebiyle F noktasına kadar devam eder.

F noktası polimerin erime noktasının (T_e) elde edildiği ($1/T_e$) değerine karşılık gelir.

FG bölgesinde, polimer viskoz haldedir. Sıcaklık artışı ile çözücünün polimerde çözünmesi ve difüzyonu hızlanır. Bu yüzden alıkonma hacmi azalmaya başlar.

EFG bölgesi ise polimerin tamamen amorf olduğu durumlarda beklenen alıkonma hacimlerini ifade eder.

Eğer polimer amorf yapıda ise, çözünürlük termodinamiği CD bölgesinde, kristalin yapıda ise FG bölgesinde incelenir.

Özet olarak, $1/T$ ve $\ln V_g^0$ değerleri arasında çizilen alıkonma grafiği sayesinde, polimer için T_g ve T_e değerleri belirlenebilir. Çünkü, polimer-çözücü sisteminde adsorpsiyon

entalpisi, çözünme entalpisinden farklı olduğu için grafikte farklı eğimlere sahip bölgeler ortaya çıkmaktadır. Amorf yapıli bir polimerin alıkonma grafiğinde DFG bölgesi mevcut değildir, çünkü polimerde kristalin bölgeler yoktur. Bir polimerin kristallik derecesi çok yüksekse, camsı geçiş bölgesi (ABC bölgesi) belirgin olmayabilir veya hiç görülmeyebilir.

2.6 TGK Metodu ile Polimerlerin Termodinamik Davranışlarının İncelenmesi

TGK metodunda polimer numunesi ile çözücü arasındaki etkileşimler, spesifik alıkonma hacimleri ile ilişkilendirilir. Spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 , kolon basıncının 0°C olduğu durum için düzeltilmiş alıkonma hacmi olarak ifade edilir. V_g^0 değerleri yardımıyla elde edilen termodinamik parametreler çözücü-polimer etkileşimlerini açıklamada kullanılır. Spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 , TGK deneyleri ile aşağıdaki (2.7) eşitliği kullanılarak hesaplanır [8, 150-151];

$$V_g^0 = Q \cdot (t_R - t_A) \cdot 273.2 / (T_r \cdot w) J \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gazın hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; J , basınç düzeltme faktörü; w , kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi ve T_r , ortam sıcaklığıdır.

Basınç düzeltme faktörü, J ise;

$$J = (3/2)[(P_i/P_0)^2 - 1/(P_i/P_0)^3 - 1] \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada, P_i , kolon giriş basıncı; P_0 , kolon çıkış basıncıdır. Genelde atm (atmosfer) birimi ile ifade edilir.

Kolonda bulunan polimer, uygun bir sıcaklıkta sıvı hale getirilerek üzerinden sıvı buharı geçirilir. Enjekte edilen çözücü molekülleri polimer içinde sonsuz seyreltiklikte çözünür. Böylece polimerin hacim kesri 1 değerine yaklaşır ve bu konsantrasyonda, çözünmeye ait termodinamik özelliklerin eldesi mümkündür.

Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ , ile V_g^0 arasında (2.9) eşitliği ile verilen ilişki mevcuttur [3].

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln(273.2R/V_g^0 P_1^0 M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (2.9)$$

Burada, R , ideal gaz sabiti; T , kolon sıcaklığı; P_1^0 , çözücünün buhar basıncı; V_1^0 , çözücünün molar hacmi; M_1 , çözücünün molekül ağırlığı; B_{11} , buhar fazındaki çözücünün ideallikten sapmasına ait ikinci virial katsayıdır.

$\ln V_g^0$, ile mutlak sıcaklığın tersi, $1/T$, arasındaki çizilen grafiklerde, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistem dengeye ulaşmış olarak düşünülür. Bu yüzden bu doğrusal eğrilerin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta \bar{H}_1^s$, (2.10) eşitliği ile hesaplanabilir [152-153].

$$\Delta \bar{H}_1^s = -R \frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \quad (2.10)$$

Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta \bar{H}_1^\infty$, ise, çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının logaritması, $\ln \Omega_1^\infty$, ile mutlak sıcaklığın tersi, $1/T$, arasındaki çizilen grafiklerden de aynı şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında eşitlik (2.11) ile bulunabilir.

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (2.11)$$

Çözücüler için molar buharlaşma ısıları, $\Delta \bar{H}_v$, ise aynı sıcaklık aralığında (2.12) eşitliği ile hesaplanabilir.

$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_1^\infty - \Delta \bar{H}_s \quad (2.12)$$

2.6.1 Florry-Huggins Teorisi

Flory-Huggins etkileşim parametresi, χ , yüksek molekül ağırlıklı polimer ve düşük molekül ağırlıklı çözücü arasındaki etkileşim hakkında bilgi veren önemli bir ifadedir. Flory-Huggins teorisine göre polimerin hacim kesri 1'e yaklaştığı durumlarda, χ ve V_g^0 arasında (2.13) eşitliği ile ifade edilen bir ilişki mevcuttur [154-156].

$$\chi_{12}^\infty = \ln(273.2Rv_2/V_g^0 P_1^0 V_1^0) - 1 - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (2.13)$$

Burada, v_2 , sabit faz olan polimerin spesifik hacmidir.

Flory-Huggins teorisi polimer çözeltilerinin birçok özelliğinin belirlenmesinde anlaşılabilir ve açık bir modeldir.

2.6.2 Hal Denklemi Teorisi

Flory-Huggins teorisi polimer zincir moleküllerinin karışmasına bağlı olarak χ 'ın konsantrasyon bağımlılığını, karışımda negatif yöndeki hacim değişikliklerini ve düşük kritik çözünme sıcaklıklarının oluşumunu açıklamada yetersizdir [157]. Farklı çözelti teorileri, Flory ve Patterson tarafından polimer çözeltilerine başarıyla uygulanmıştır. Bu teoriler, bütün moleküllerin sıvı durumda bir serbest hacimleri olduğu ve polimer zincirleri ile çözücü moleküllerinin serbest hacimleri arasında büyük bir fark olduğu varsayımına dayanır. Serbest hacim teorilerinin temel varsayımı, bütün sıvıların, amorf polimerlerin ve bunların karışımlarının, sadece indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan indirgenmiş haller eşitliğine uymasındır.

Hal denklemi teorisine göre etkileşim parametresi, χ_{12}^* , (2.14) eşitliği ile ifade edilir.

$$\chi_{12}^* = \ln(273.2Rv_2^*/V_g^0P_1^0V_1^*) - 1 - P_1^0(B_{11} - V_1^0)/RT \quad (2.14)$$

Burada, R , evrensel gaz sabiti; v_2^* , polimerin karakteristik hacmi; V_1^* çözücünün karakteristik molar hacmi; B_{11} , buhar fazındaki çözücünün ideallikten sapmasına ait ikinci virial katsayı ve T , çalışılan kolon sıcaklığıdır.

Buradan hareketle, Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi, χ_{eff} , ise aşağıdaki (2.15) eşitliği ile tanımlanır.

$$RT\chi_{12}^* = p_1^*V_1^*\{3T_{1r} \ln[(v_{1r}^{1/3} - 1)/(v_{2r}^{1/3} - 1)] + v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1} + \chi_{eff}/P_1^*v_{2r}\} \quad (2.15)$$

Burada, p_1^* , karakteristik basınç; v_{1r} , v_{2r} ve T_{1r} ise sırasıyla çözücünün indirgenmiş hacmi, polimerin indirgenmiş hacmi ve çözücünün indirgenmiş sıcaklığıdır.

2.7 TGK Metodu ile Polimerlerin Yüzey Davranışlarının İncelenmesi

Bir katının yapıştırıcılığı, kaplama yeteneği, aşındırıcılığı ve geçirgenliği gibi özelliklerini belirlemek için doğru bir yüzey karakterizasyonu yapılmalıdır. Polimerlerin yüzeyleri

genellikle asit-baz parametreleri ve yüzey enerjileri ile karakterize edilir. TKG metodu ile bu özellikler belirlenebilir [102]. TKG deneyleri ile bu özellikler incelenirken, sonsuz seyreltik bölgede çalışılır. Bu bölgede çözücü-çözücü etkileşimleri ihmal edilerek sadece polimer-çözücü etkileşimleri dikkate alınır.

TKG metodunda, polimer-çözücü etkileşimleri ile net alıkonma hacimleri arasında (2.16) eşitliği ile verilen bir ilişki mevcuttur. Burada net alıkonma hacmi, V_N , çözücünün kolonda kaldığı süre zarfında kolondan geçen taşıyıcı gazın net hacmi olarak tanımlanır.

$$V_N = Q \cdot (t_R - t_A) \cdot (T/T_r) \cdot J \quad (2.16)$$

Burada, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gazın hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; T , kolon sıcaklığı; T_r , ortam sıcaklığı; J , basınç düzeltme faktörüdür [3,103].

2.7.1 Yüzey Serbest Enerjisi

Katıların yüzeyi, yüzey serbest enerjilerinin dispersif (dağıtıcı) bileşeni veya spesifik bileşeni ile tanımlanabilir. Bu bileşenler, yüzey özelliklerini sayısal olarak ifade edebilmek için yüzeyi, elektron alıcı veya elektron verici olarak tanımlar. Bu karakterizasyon metodunu ilk kez Fowkes rapor etmiştir. Adhezyon enerji olarak ta ifade edilebilen [158], yüzey serbest enerjisi bu bileşenlerin toplamı olarak aşağıdaki eşitlik ile verilir [159].

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^S \quad (2.17)$$

Dispersif bileşen, γ_S^D , katının London kuvvetleri gibi van der Waals dağılım kuvvetlerini tanımlarken, spesifik bileşen, γ_S^S , asit-baz, H-bağı ve dipol kuvvetleri gibi polar kuvvetlerin tümünü içerir [160].

Dispersif yüzey serbest enerjisi, γ_S^D , değerini hesaplamak için Dorris-Gray ve Schultz metotları kullanılabilir.

2.7.1.1 Dorris Gray Metodu

Yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşenini belirlemek için Dorris ve Gray tarafından bir metot önerilmiştir [161]. Bu metoda göre, dispersif yüzey serbest enerjisi, γ_S^D , aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\Delta G_{A[CH_2]} = 2N_A a_{[CH_2]} \sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L[CH_2]}} \quad (2.18)$$

Burada $\Delta G_{A[CH_2]}$, bir metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi; N_A , Avagadro sayısı; $a_{[CH_2]}$, adsorplanmış bir metilen grubu tarafından işgal edilen yüzey alanı; $\gamma_{L[CH_2]}$, metilen grupları ile kaplanmış bir katının serbest yüzey enerjisidir. Örnek olarak polietilen için bu değer şu şekilde verilir [162-163];

$$\gamma_{L[CH_2]} = 35,6 + 0,058(293,2 - T) \quad (2.19)$$

Burada, T , çalışılan kolon sıcaklığıdır. $\Delta G_{A[CH_2]}$ değeri deneysel olarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanır;

$$\Delta G_{A[CH_2]} = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \right) \quad (2.20)$$

Burada R , evrensel gaz sabiti; T , çalışılan kolon sıcaklığı; $V_{N,n}$ ve $V_{N,n+1}$, sırasıyla n ve $n + 1$ sayıda karbon atomu içeren n-alkanların alıkonma hacmidir.

Bir n-alkan çözücü serisi için $RT \ln V_N$ değerlerine karşı, n-alkanların karbon sayıları grafiği doğrusaldır. Bu doğrunun eğimi bir metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$, 'ne eşittir.

Adsorbsiyon serbest enerjisi, ΔG_A , net alıkonma hacminden yararlanılarak aşağıda verilen eşitlik ile de hesaplanabilir [164];

$$\Delta G_A = -RT \ln V_N + K \quad (2.21)$$

Burada T , çalışılan kolon sıcaklığı; K , ise bir sabittir

2.7.1.2 Schultz Metodu

Schultz geliştirdiği metot ile eld γ_S^D değerlerinin, Dorris-Gray metodu ile uyumlu olduğunu görmüştür. Bu metoda göre dispersif serbest yüzey enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$-\Delta G_A = RT \ln V_N = 2N_A a \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + K'' \quad (2.22)$$

Burada, R , evrensel gaz sabiti; T , çalışılan kolon sıcaklığı; N_A , Avagadro sayısı; a , çözücü ile kaplanmış yüzeyin kesit alanı; γ_L^D , çözücünün dispersif yüzey serbest enerjisi; K'' ise bir sabittir.

n-Alkan özücü serileri için, $RT \ln V_N$ değerlerine karşı $a\sqrt{\gamma_L^D}$ grafiği çizildiğinde, doğrunun eğiminden polimerin deney sıcaklığında γ_S^D değeri hesaplanır. $a\sqrt{\gamma_L^D}$ değerleri literatürden elde edilir [165].

2.7.2 Spesifik Adsorpsiyon Serbest Enerjisi

Kolon içerisine bir polar çözücü enjekte edildiğinde, çözücü sabit faz ile hem spesifik hem dispersif etkileşime girer. Spesifik etkileşimler, dispersif etkileşimlerin dışında kalan, polar, H-bağı, metalik veya manyetik gibi diğer tüm etkileşimleri ifade eder [166]. Bu yüzden, spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG_A^S , aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir;

$$\Delta G_A = \Delta G_A^S + \Delta G_A^D \quad (2.23)$$

Burada ΔG , adsorpsiyon serbest enerjisi; ΔG_A^S , spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi; ΔG_A^D , dispersif adsorpsiyon serbest enerjisidir.

ΔG_A^S değerini (2.24) eşitliği ile verilir;

$$\Delta G_A^S = -RT \ln \left(\frac{V_N}{V_{N,ref}} \right) \quad (2.24)$$

Burada V_N , polar çözücünün net alıkonma hacmi; $V_{N,ref}$ ise n-alkanlar için imgesel net alıkonma hacmidir. ΔG_A^S değeri, polar çözücünün adsorpsiyon serbest enerjisi ve polar

çözücüyle aynı $a\sqrt{\gamma_L^D}$ değerine karşılık gelen apolar çözücünün adsorpsiyon serbest enerjisi arasındaki farktan bulunur [167].

2.7.3 Asitlik-Bazlık Sabitleri

Bir polar çözücünün adsorban yüzeye adsorpsiyonu söz konusu olduğunda, sistemin entalpi ve entropisinde değişim olur. Bu değerler ile spesifik adsorpsiyon serbest enerjisinin ΔG_A^S , arasında aşağıdaki eşitlikle verilen bir ilişki vardır;

$$\Delta G_A^S = \Delta H_A^S - T \cdot \Delta S_A^S \quad (2.25)$$

Burada ΔH_A^S , spesifik adsorpsiyon entalpisi; T , kolon sıcaklığı; ΔS_A^S , spesifik adsorpsiyon entropisidir.

Spesifik adsorpsiyon entropisi ve entalpisi Lewis asit-baz özellikleri ile ilişkilidir [167]. Her bir polar çözücü için, $-\Delta G_A^S/T$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiğinde doğrunun eğiminden $-\Delta H_A^S$, kesim noktasından ise ΔS_A^S değeri bulunur.

Adsorban yüzeyi ve polar çözücü arasındaki spesifik etkileşimlerin neden olduğu entalpi değeri ile asidik/bazik karakter arasında aşağıdaki eşitlik ile verilen bir ilişki vardır;

$$-\Delta H_A^S/AN^* = K_A \cdot DN/AN^* + K_D \quad (2.26)$$

Burada AN^* ve DN sırasıyla polar çözücüler için Gutmann'ın elektron alıcı ve verici sayısıdır. K_A ve K_D ise sırasıyla adsorban yüzeyin Lewis asitliği ve bazlığını ifade eder. Eşitliğe göre; $-\Delta H_A^S/AN^*$ değerlerine karşı DN/AN^* değerleri grafiğe geçirildiğinde, doğrunun eğimi K_A , kesim noktası ise K_D değerini verir. $K_D/K_A > 1$ olduğunda yüzeyin bazik, $K_D/K_A < 1$ olduğunda ise yüzeyin asidik davranış sergilediği ifade edilir. Tablo 2.1' de bu çalışmada kullanılan çözücüler için a , γ_L^D , AN^* ve DN değerleri yer almaktadır.

Tablo 2.1 Kullanılan çözücüler için a , γ_L^D , $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri [74,168-171]

Çözücü	a ($\times 10^{-10} m^2$)	γ_L^D (kJ/m^2)	$a(\gamma_L^D)^{0.5}$ ($m^2(kJ/m^2)^{0.5}$)	AN^* (kJ/mol)	DN (kJ/mol)
Hekzan	51,5	18,4	$2,21 \times 10^{-18}$	-	-
Heptan	57,0	20,3	$2,57 \times 10^{-18}$	-	-
Oktan	62,8	21,3	$2,90 \times 10^{-18}$	-	-
Nonan	69,0	22,7	$3,28 \times 10^{-18}$	-	-
Dekan	75,0	23,4	$3,63 \times 10^{-18}$	-	-
Diklormetan	31,5	27,6	$1,65 \times 10^{-18}$	16,4	0,0
Triklormetan	44,0	25,9	$2,24 \times 10^{-18}$	22,7	0,0
THF	45,0	22,5	$2,13 \times 10^{-18}$	2,1	84,0
Etil asetat	48,0	19,6	$2,13 \times 10^{-18}$	6,3	71,8
Asetan	42,5	16,5	$1,73 \times 10^{-18}$	10,5	71,4

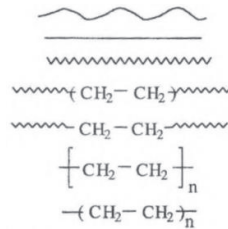
Bu tahmini yüzey karakteristiği; mineral, silika, sıvı kristal veya polimer gibi yüzeylerde meydana gelen kimyasal modifikasyonları, oksidasyonları veya plazma davranışlarını göstermek için kullanılabilir.

3.1 Polimerler

Günlük hayatta çevremizde birçok sentetik polimer mevcuttur. Bunlar arasında, polietilen market poşetleri, polietilen teraftalat soda şişeleri gibi yaygın ve ucuz polimerlerden, Kevlar™ kurşun geçirmez yelek, jet motorlarında kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı florlanmış polimer contalar gibi üstün özellik gösteren daha az yaygın ve çok daha pahalı polimerler bulunmaktadır. Üreticiler sürekli olarak yeni polimerik malzemeler tanıtmakta ve ürün yelpazelerini genişletmektedirler.

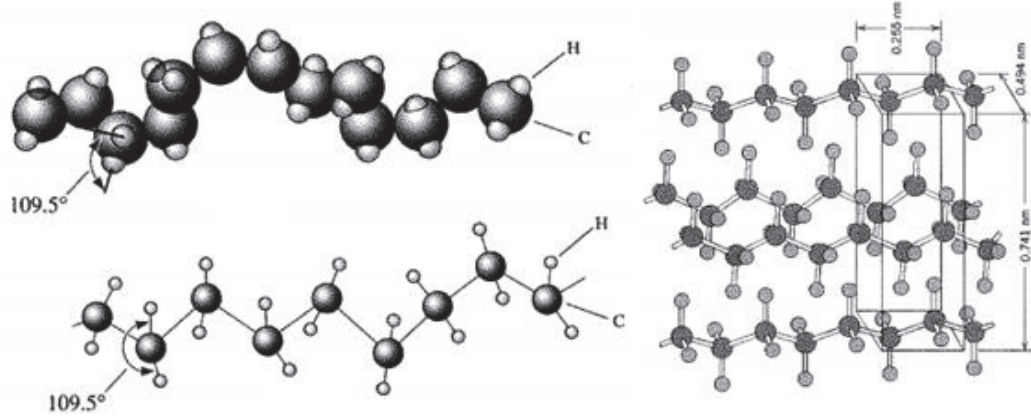
En basit anlatımla, bir polimer molekülü, uzunluğunun en azından kalınlığından daha büyük bir değere sahip olduğu bir zincir oluşturmak için kovalent bağlarla bağlanmış yüzlerce, binlerce veya hatta milyonlarca atomdan oluşur. Pratikte ise polimerler bu tanımdan daha karmaşık halde bulunurlar. Polimer örneklerinde, molekül ağırlığı (uzunluğu), dallanma, sterik konfigürasyon gibi özellikler kimyasal çeşitliliğe neden olurken, komşu zincirlerin farklı dizilimleri gibi özellikler ise fiziksel çeşitliliğe neden olur. Herhangi bir polimerik maddenin özellikleri, moleküllerinin kimyasal ve fiziksel konfigürasyonlarının istatistiksel dağılımının toplamını temsil eder.

Polietilen örneğinde etilen molekülleri polimerizasyon tepkimesi yoluyla birbirlerine bağlanarak bir polimer molekülü (polimer zinciri veya makromolekül) elde edilir. Bir doğrusal polietilen zinciri Şekil 3.1'deki gösterimlerden biriyle ifade edilebilir.



Şekil 3.1 Polimer zincirlerinin basit gösterimleri [172]

Gerçekte, polimer ana zincirinde yer alan karbon (C) atomları, düz bir çubuk şeklinde dizilmeyip, zincir boyunca sp^3 melezleşmesine bağlı olarak düzgün dörtyüzlü geometrik yapısında bulunur (Şekil 3.2). Basit bir polietilen örneğinde yer alan zincirlerden birisi ortalama 50 000 kadar atom içerebilir, bu durumda da zincir uzunluğu 25 000 Å° gibi bir değer alabilir [172].



Şekil 3.2 Polietilen'in iki ve üç boyutlu şekilleri [173]

3.2 Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

Polimer kelimesi, Yunan dilindeki poli (birçok) ve meros (parça)'tan türetilmiştir. Günümüzde kimyagerlik, kimya mühendisliği, gıda mühendisliği, diş hekimliği, tekstil mühendisliği gibi meslekler polimer bilimi ve teknolojisi alanına yönelik bilgilere her zaman ihtiyaç duymaktadır. Özellikle, bilim ve teknolojideki son gelişmelerde, polimerik malzemelerin yeri göze alındığında, içinde bulunduğumuz çağ "polimer çağı" olarak adlandırılrsa da polimerler her çağda hayatımızda yer almıştır. İnsanlar, ilk çağlardan bu tarihe kadar doğal polimerleri çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Yün, ipek, pamuk ve keten gibi doğal lifler kullanılarak giyim eşyası yapımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. Eski Güney Amerika uygarlıkları, doğal kauçuktan (*Hevea brasiliensis*) elastik ve su geçirmez malzemeler yapmışlardır [172]. Bilimin henüz yeterince gelişmediği 1830'lu yıllarda, Charles Goodyear, doğal kauçuğu kükürt ile ısıtarak elastomer ve daha ilerisinde sert termoset plastiğe (ebonit) dönüştürerek ilerleyen süreçte kauçuk endüstrisi için önemli bir keşifte bulunmuştur. 1889' da Chardonnet, Menard'ın selüloz nitrat'tan sentezlediği collodionu, basınç altında küçük deliklerden

geçirerek lif haline getirmeyi başarmıştır. Sonraları Baekeland, önemli bir adım atarak, uygun miktarlarda fenol ve formaldehit ile termoplastik reçineler sentezlenmiş ve elde ettiği ürünleri termoset polimer haline getirmeyi başarmıştır. Bakelite olarak adlandırılan ürün, ilk sentetik polimerik malzeme olarak kabul edilmiştir [174]. Baumann 1872 yılında poli(vinil klorür) (PVC) keşfetmiştir. Ancak B. F. Goodrich'in levha ve yapıştırıcı yapımında PVC kullanması ile "vinil çağı"nın başladığı 1926 yılına kadar pek ilgi görmemiştir. Polistiren polimeri ise, muhtemelen ilk olarak 1839 yılında Simon tarafından tanımlanmışken, piyasalardaki yerini alması 1930'lu yılları bulmuştur. John Dunlop 1888 yılında, ilk pnömatik veya şişme lastikleri icat etmiştir. Andre Michelin ise, otomobillerde pnömatik lastiği ilk kullanan kişi olmuştur.

Nobel ödüllü Staudinger modern polimer bilimine çok önemli katkılar sağlamıştır. 1920 yılında polimerlerin zincire benzer uzun moleküllerden oluştuğunu iddia etmiştir. Ancak o dönemki bilim adamlarınca bu denli büyük molekül ağırlıklarına sahip organik moleküllerin varlığı iddiası ciddiye alınmamıştır. 1928 yılında Meyer ve Mark selüloz ve doğal kauçuğun kristalin bölgelerini X-ışınları metodu ile incelemeye çalışmışlardır. İlerleyen yıllarda sentetik polimer biliminde çok önemli katkıları olan Wallace Hume Carothers, poliamit sentezi ile ilgilenmiş ve naylon adı verilen polimerleri sentezlemeyi başarmıştır. 1930'lu yıllara gelindiğinde, Staudinger'in 1920'li yıllarda ortaya attığı düşünceleri kabul görmeye başlamıştır. Bu adım polimer biliminin daha hızlı bir şekilde gelişmesine neden olmuştur. 1950 yıllarında ise Flory, polimer kimyasının teorik temellerini aydınlatmaya yönelik çalışmalar yapmıştır. Özellikle II. Dünya Savaşı döneminde farklı polimerlerin sentezi ve ticari olarak üretimi noktasında büyük gelişmeler yaşanmıştır. Diğer kimya alanlarından farklı olarak, polimer alanındaki temel araştırmaların çoğu sanayide yapılmıştır, böylece keşifler ve ticarileşmeleri arasında yakın bir ilişki ortaya çıkmıştır. Tablo 2.2'de ticari polimerlerin 1800 yıllarından 2007 yılına kadar tarihsel gelişimi yer almaktadır.

Tablo 2.2 Bazı önemli ticari polimerlerin tarihsel gelişimi [174-175]

Yıl	Malzeme
1800 öncesi	Pamuk, yün, keten, ipek lifleri; cam ve hidrolik çimentolar; deri ve selüloz levha (kâğıt); ve doğal kauçuk (Hevea brasiliensis), gutta-percha, balata ve gomalak
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu (Charles Goodyear)
1845	Selüloz esterleri (Schonbein)
1846	Selülozün nitrasyonu (Schonbein)
1851	Ebonit (Nelson Goodyear)
1860	Gomalak ve gutta-percha'nın kalıplanması
1868	Selüloid (plastikleştirilmiş selüloz nitrat; Hyatt)
1888	Pnömatik lastikler (Dunlop)
1889	Selüloz nitrat fotografik filmler (Reichenbach)
1890	Cupramonyum rayon lifleri (Despeisses)
1892	Viskos rayon lifler (Cross, Bevan, and Beadle)
1903	İlk tubes lastik (Litchfield of Goodyear Tire Co.)
1897	Poli(fenilen sülfid)
1901	Glifal polyesterler
1907	Fenol-formaldehit reçineler (Bakelite; Baekeland)
1908	Selüloz asetat fotografik lifler
1912	Rejenere selüloz tabakalar (selofan)
1913	Poli(vinil asetat)
1920	Üre-formaldehit reçineler
1924	Selüloz asetat lifler
1927	Poli(vinil klorür) (PVC) duvar kaplaması
1927	Selüloz asetat levhalar
1927	Aşı kopolimerleri
1928	Naylon(Carothers, DuPont)
1929	Polisülfid sentetik elastomer (Thiokol; Patrick)
1929	Üre-formaldehit reçineler
1930	Polietilen (Friedrich/Marvel)
1931	Poli(metal metakrilat) (PMMA) plastikleri
1934	Epoksi reçineler (Schlack)
1935	Etil selüloz
1936	Poli(vinil asetat)
1936	Poli(vinil butiral) (güvenlik camları)
1937	Polistiren
1937	Sitiren-bütadien (Buna-S) ve stiren-akrilonitril (Buna-N) elastomer
1939	Melamin-formaldehit reçineler
1939	Naylon 6 (Schlack)
1939	Nitril kauçuk
1940	Izobutilen-izopren elastomer (butil kauçuk, Sparks and Thomas)
1941	Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)
1941	Poli(etilen tereftalat) (PET)
1942	Butil kauçuk
1943	Silikonlar
1943	Poliüretanlar (Baeyer)
1945	SBR
1948	Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri (ABS)
1949	Siyanoakrilat (Goodrich)
1950	Poliester lifler (Whinfield and Dickson)
1950	Poliakrilonitril lifler
1952	Blok kopolimerler
1953	Polikarbonatlar (Whinfield and Dickson)
1957	Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)

Tablo 2.2 Bazı önemli ticari polimerlerin tarihsel gelişimi [174-175] (devamı)

Yıl	Malzeme
1957	Polipropilen
1958	Poli(dihidroksimetilsikloheksil tereftalat)(Kodel, Eastman Kodak)
1960	Etilen-propilen kopolimer elastomers
1961	Aromatik naylonlar (Nomex, Dupont)
1962	Poliimid reçineler
1964	Poli(fenilen oksit)
1964	İyonomerler
1965	Polisülfon
1965	Stiren-bütadien blok kopolimerleri
1966	Sıvı kristaller
1970	Poli(butilen tereftalat)
1974	Poliasetilen
1982	Polieterimid (GE)
1983	Polibenzimidazoller
1984	Termotropik sıvı kristal poliesterler
1984	Etilen ve karbon monoksit alternatif kopolimeri (PECO)
1990	Ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen
1990	Naylon 4,6
1991	Karbon nanotüpler (Iijima; NEC Lab)
1992-1993	PIPD lif
1998	PBO lif
2007	Naylon 4,T

3.3 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler sahip oldukları fiziksel veya kimyasal özelliklere göre farklı sınıflarda incelenebilir.

➤ Bileşiklerin kaynağına göre:

Doğal polimer: Bitki ve hayvan gibi doğal kaynaklardan elde edilen polimerlerdir. Örnek olarak polisakkaritler, proteinler ve doğal kauçuk verilebilir.

Sentetik polimer: Doğal olmayan yollarla sentezlenerek elde edilen polimerlerdir. Polietilen, PVC, sentetik kauçuk, naylon polimerleri örnek olarak verilebilir.

➤ Kimyasal Yapısına göre:

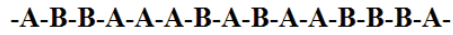
Organik polimer: Yapısında C, H ve O atomu içeren polimerlerdir. Poliesterler, poliamidler, selüloz ve kauçuk gibi günlük hayatta kullanılan çoğu doğal ve sentetik polimer organik yapıdadır.

İnorganik polimer: Yapısında metal ve/veya ametal atomları bulunduran polimerlerdir. Polimer ana zincirinde C atomu bulunmaz. Seramikler, silikalar, poli(sülfür nitrit) gibi polimerler inorganik polimer örnekleridir.

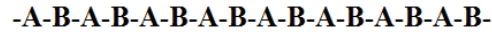
➤ Monomer Şekline göre:

Polimerler monomer şekline göre üç grupta incelenebilir. Polimer zinciri boyunca tek bir kimyasal yapı mevcut ise “homopolimer”, iki farklı monomer birimi söz konusu ise “kopolimer”, polimer sentezinde üç farklı monomer kullanılmış ise “terpolimer” adlandırmaları kullanılır [172]. Kopolimerler, monomerlerin diziliş şekline göre de kendi içerisinde sınıflandırılırlar.

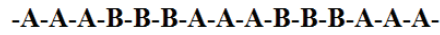
Rastgele kopolimer: Monomer birimleri zincir boyunca gelişigüzel olarak dizilmiştir.



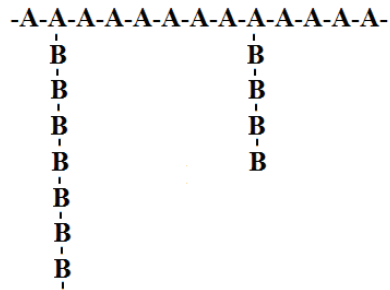
Ardarda kopolimer: Monomer birimleri zincir boyunca ardışık olarak dizilmişlerdir.



Blok kopolimer: Farklı monomer birimleri bloklar halinde zincirde yer alır.



Aşı kopolimer: Bir monomer birimi ana zincirde yer alırken, diğer monomer biriminin zinciri yan zincir olarak yapıda yer alır.



➤ Zincir şekillerine göre:

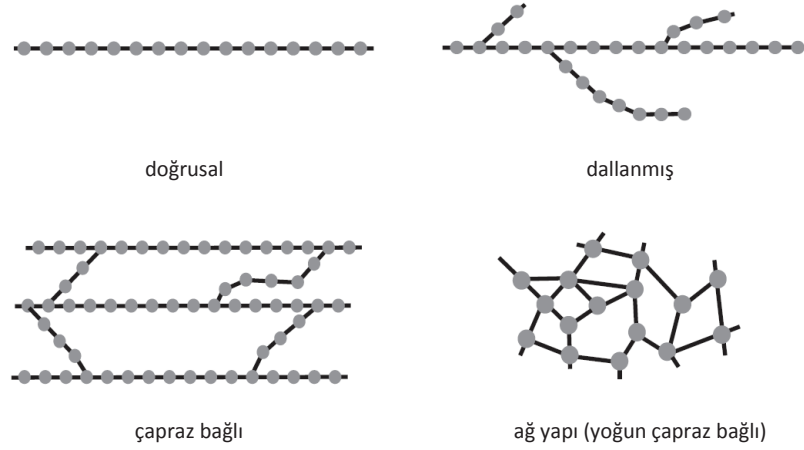
Polimer zincirlerinin şekilleri polimer özelliklerini önemli derecede etkiler.

Doğrusal polimer: Polimer ana zincirini oluşturan atomlara yalnızca yan gruplar bağlıdır. Ana zincirler kovalent bağlar ile başka zincirlere bağlı değildir. Bu polimerler

uygun çözücülerinde çözünürler, eritildiklerinde yeniden şekillendirilebilirler. İyi bir şekilde paketlenmiş yapı oluşturmak üzere, birbirleri üzerine istiflenirler. Bu yüzden bu polimerler, yüksek yoğunluğa, yüksek mukavemet ve yüksek erime noktasına sahiptir. Polietilen, polyester ve naylon gibi polimerler bu grupta incelenir.

Dallanmış polimer: Ana zincirlere dal görüntüsü verecek şekilde kovalent bağlar ile başka zincirler bağlanmıştır. Yan dallar polimerizasyon tepkimesi esnasında yan tepkimeler sonucu oluşabilir. Yan dalların boyu birbirlerinden farklı olabilir ve yan dalların üzerinde başka dallarda bulunabilir. Dallanmış polimerler, yan dalların engellemesi nedeniyle kristallenme eğilimleri zayıftır ve düzensiz olarak paketlenirler. Yüksek basınçta elde edilmiş polietilenin zincirleri dallanmış halde olup yan dalların boyları genelde kısadır (yüksek basınç polietileni, alçak yoğunluklu polietilen). Yan dalların engellemesi sonucu zincirler birbirlerine çok fazla yaklaşamaz ve polimerin yoğunluğu düşük düzeyde kalır (Şekil 3.3). Dallanmış polimerler doğrusal polimerler ile kıyaslandığında, daha düşük yoğunluğa, daha düşük çekme mukavemetine ve yine daha düşük erime noktalarına sahiptirler [176]. Bu polimerler, doğrusal polimerlerin çözücülerinde çözünebilirler ancak çözeltilerin viskoziteleri ve ışık saçma özellikleri bunlardan farklıdır [172].

Çapraz bağlı polimer: Bu polimerlerin zincirleri, kovalent bağlar yoluyla farklı uzunlukta zincir parçaları ile birbirlerine bağlanmıştır. Çapraz bağın yoğun olduğu durumlarda ağ yapılı polimer oluşur. Ağ yapılı polimerlerde, tüm zincirler birbirlerine bağlı olduğundan, sistem tek bir molekül gibi değerlendirilebilir. Çapraz bağlı polimerler bir çözücüde çözünmezler, yalnızca belli oranda o çözücüde şişerler. Çapraz bağ oranı arttıkça polimerin şişme derecesi azalırken, yoğun çapraz bağ durumunda polimer çözücüden etkilenmez. Bu tür polimerlerin en yaygın örnekleri arasında, bakalit, formaldehit reçine ve melamin yer almaktadır.



Şekil 3.3 Farklı polimer zincir şekilleri [177]

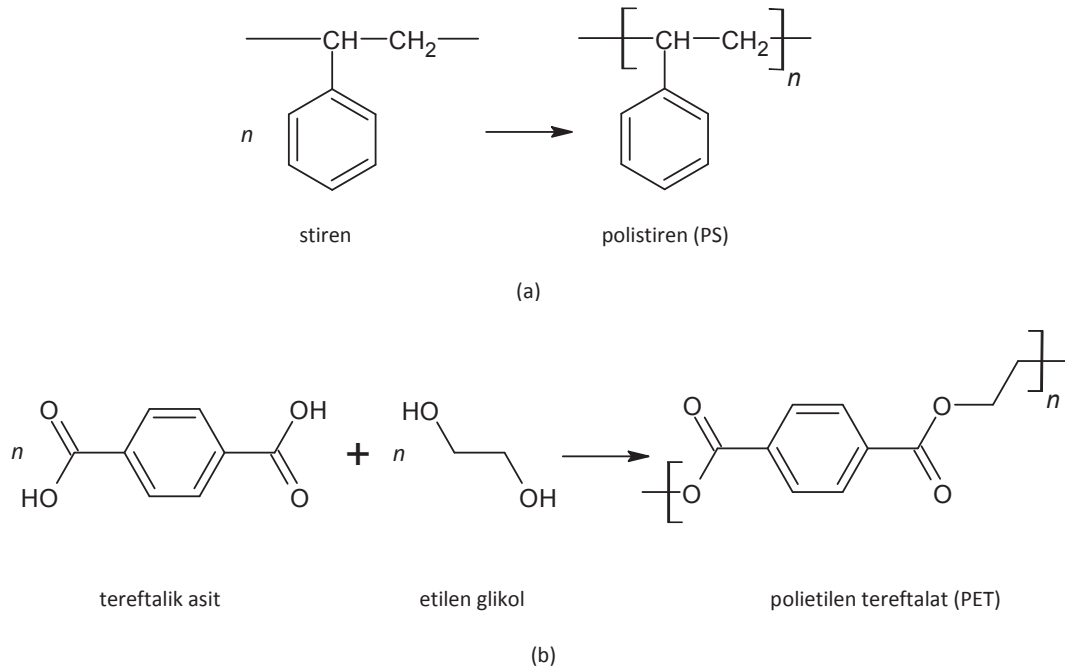
➤ Sentez yöntemine göre:

1929 yılında Carothers, polimerleri yapısal özellikleri ve monomer tepkinlik farklılıklarına bağlı kalarak katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon olarak iki sınıfta incelemeyi önermiştir [173]. Polimerleşecek kimyasal maddeler, bu iki metottan birini izleyerek polimer zincirine katılır ve zincirin büyümesini sağlarlar. Polimerizasyon metodunun bilinmesi, istenen özelliklerde polimer eldesi için önemlidir.

Katılma polimerizasyonu: Katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimere katılma polimeri denir. Büyümekte olan polimer zincirine monomer birimleri teker teker ve hızlıca katılır. Hızlı zincir büyümesi sebebiyle, tepkimenin her aşamasında ortamda yalnızca yüksek mol kütleli polimer zinciri ve tepkimeye girmemiş monomer mevcuttur. Katılma polimerizasyonunu yaygın başlatma metotlarından birisi ortamda kimyasal veya fiziksel etkenler yardımıyla serbest radikaller oluşturmaktır [172]. Ticari bir polimer olan polistiren, stirenin radikalik katılma polimerizasyonu ile üretilir (Şekil 3.4).

Basamaklı polimerizasyon: Basamaklı polimerler, kondensasyon, Diels-Alder katılması ve Michael katılması gibi organik tepkimeler ile elde edilebilirler. Bunlar arasında hem laboratuvar hem de sanayide basamaklı polimer eldesine en uygunu kondensasyon polimerizasyonudur. Bu yüzden basamaklı polimerizasyonu yerine çoğu kez, kondensasyon polimerizasyonu kavramı kullanılır. Bu tür polimerizasyon metodunda,

monomerlerin birbirleri ile tepkimesi sırasında H_2O , NH_3 ve ROH gibi küçük bir molekülün ayrılması gerçekleşir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyür. Bu yüzden polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı boylarda zincirler bulunur. Katılma polimerizasyonuna göre kıyaslandığında tepkime yüksek sıcaklık, yüksek basınç gibi daha zor koşullarda ilerler. Önemli bir ticari poliester olan poli (etilen tereftalat) (PET) polimerinin, etilen glikol ve tereftalik asit arasındaki kondensasyon polimerizasyonu ile eldesi Şekil 3.4' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 a) PS eldesi, b) PET eldesi

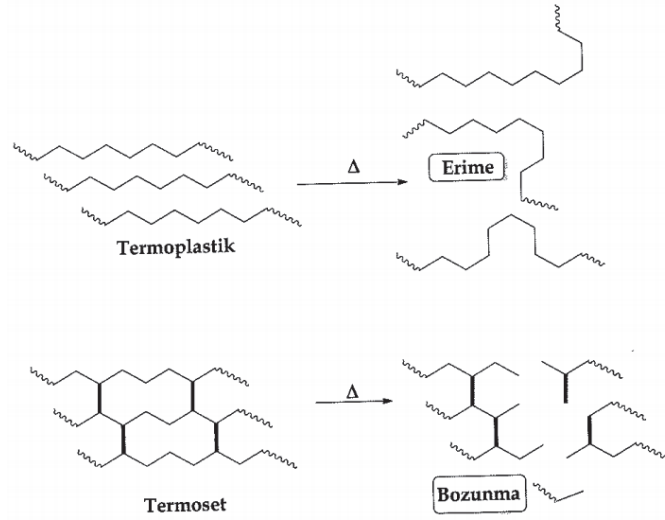
➤ Isısal davranışlarına göre:

Polimerler ısı etkisiyle eriyebilir veya erimeden bozunabilir. Buna göre polimerler iki grupta incelenebilir.

Termoplastikler: Çapraz bağ içermeyen, doğrusal ya da dallanmış halde olabilen bu polimerler, ısı karşısında kolayca yumuşar ve erirler (Şekil 3.5). Eriyik haldeyken, şekillendirilmek üzere kalıplanabilir, soğutulduğunda sert bir yapı elde edilebilir. Isıtma-soğutma işlemleri ile yumuşama-sertleşme hali tersinir olarak defalarca tekrarlanabilir.

Ayrıca bu polimerler uygun çözücülerde çözünebilirler. Günlük hayatta çok fazla kullanıma sahip bu polimerlere polietilen, polistiren ve PVC örnek olarak verilebilir.

Termosetler: Yoğun çapraz bağ içeren ağ yapılı bu polimerler, ısı etkisi ile eritilip yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar (Şekil 3.5). Termoset polimerler şekillendirilmeden önce reçine diye adlandırılan viskoz bir sıvı haldedir. İçerisine çeşitli dolgu ve katkı maddeleri ilave edildikten sonra ısı, ışın gibi etkilerle çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek termoset ürün elde edilir. Bakalit, günlük hayatta en çok kullanılan termoset polimer örneğidir.



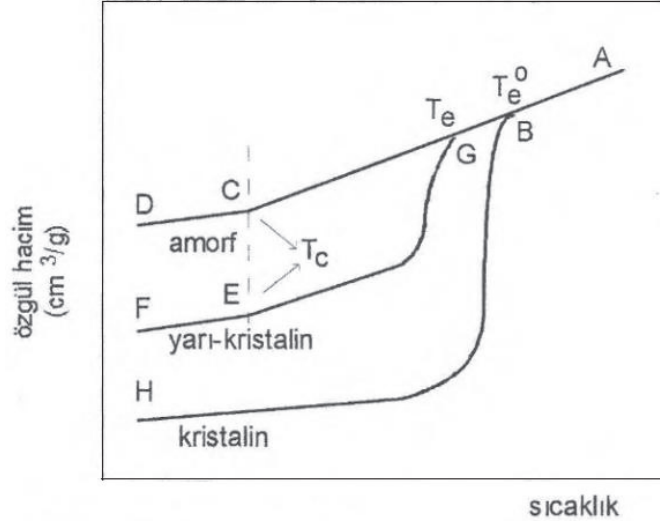
Şekil 3.5 Termoplastik ve termoset polimerlerin ısı davranışları [173]

3.4 Polimerlerde Moleküller Arası Düzen ve Isıl Geçişler

Polimerler farklı uzunluklarda zincir molekülleri içerir. Bu zincirlerin birbirlerine göre düzenlenme şekli, polimerin fiziksel halini belirler. Katı haldeki bir polimer için amorf, kristalin veya yarı kristalin halden söz edilir. Ancak, polimerler biyopolimerler hariç tamamen kristal yapı oluşturmazlar [173].

Doğrusal ve çapraz bağ oranı düşük polimerler, yeterince düşük sıcaklık koşullarında sert ve kırılgan bir haldedirler. Bu polimerler sıcaklık artışı ile bazı ısı geçişler gösterirler. Bu ısı geçiş noktaları, sıcaklığa karşı özgül hacim, kırma indisi, yoğunluk ve entalpideki değişim izlenerek belirlenebilir [172].

Amorf, yarı kristalin ve kristalin yapıdaki polimerlerde gözlenebilecek özgül hacim-sıcaklık eğrileri Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 Amorf, yarı kristalin ve kristalin polimerlerin özgül hacim-sıcaklık ilişkisi [172].

Amorf Polimer

Amorf yapıdaki bir polimerde, polimer zincirleri rastgele bir düzen içerisinde ve sürekli hareket halindedir (Şekil 3.6). Değişik boylarda kesilmiş ve karışmış haldeki ip parçaları bu yapıya model olabilir [172]. Zincirler bir konformasyondan diğerine geçişte gelişigüzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Amorf polimerlerin sıcaklık-hacim değişimi Şekil 3.6'daki A-D eğrisi ile gösterilir. C-D bölgesinde polimer camsı davranış sergiler ve kırılkan haldedir. Sıcaklık artırıldığında numune hacminin arttığı görülür. Isıtmanın devam etmesi halinde amorf polimer, camsı geçiş sıcaklığı, T_g , denilen bir noktaya ulaşır ki, bu noktada yumuşama ve kauçuğumsu hal söz konusudur. Bu nokta bir faz geçişi değildir ve ikinci dereceden bir geçiş olarak adlandırılır. T_g üzerindeki noktalarda, sıcaklık artışı ile Brownian hareketler ve serbest hacim artar. Sıcaklıkla polimer zincirleri birbiri üzerinden akmaya yetecek enerjiyi kazanacağından, C-A eğrisi boyunca polimer numunesi kauçuğumsu halden, sıvı hale kadar uzanır.

Kristalin yapı

Tam kristalin polimerlerin Şekil 3.6'daki sıcaklık-hacim ilişkisine bakıldığında, H-B-A eğrisi çizilebilir. Bu polimerler birincil geçiş olan erime noktası, T_e^0 , değerine sahiptirler.

Bu polimerlerde bulunan kristalin birimlerde, atomlar belirli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmişlerdir.

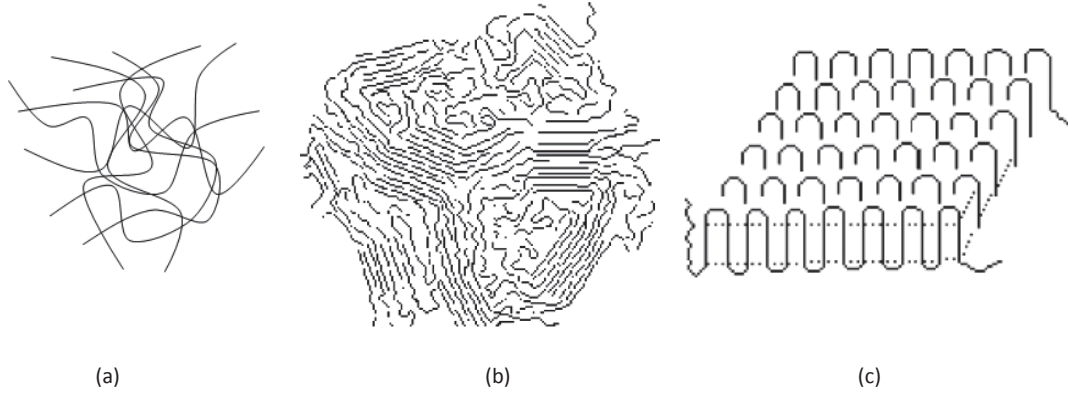
T_e , noktasında örnek akma yeteneği kazanır ve sıvı hale geçer. T_e üzerinde polimer numunesi oldukça viskoz bir sıvı halindedir. Kristalin polimerde kristaller mükemmel olmayıp, her boyda zincirler ve kristaller vardır. Bu yüzden T_e genellikle bir tek sıcaklık değil bir sıcaklık aralığıdır [172]. Sıcaklık arttığında ise, B-A eğrisinde görüldüğü gibi, viskozite gittikçe düşer ve malzeme daha akıcı bir hale gelir.

Yarı Kristalin Yapı

Polimerlerin çoğunluğu hem amorf hem kristalin yapıların bir arada bulunduğu, yarı kristalin haldedir. Amorf ve kristalin bölgelerin birbirine oranı, polimerden polimere değişir. Yarı kristalin polimerler için, Şekil 3.7’da görülen saçaklı-misel ve katlanmış zincir modelleri önerilmiştir [172]. Saçaklı misel yapıda, kristal ve amorf bölgeler iki ayrı faz oluşturur. Saçakların olduğu amorf kısımlar, iç içe geçmiş ve karmaşık halde bulunan zincir yapılardan oluşmuştur. Katlanmış zincir modelinde ise, kristal kısım, belli bir kalınlığı olan bir lamel içerisinde katlanmış zincir yapıları halinde bulunur. Amorf bölgeler lameller arasındadır. Bu polimerlerde, sıcaklık-hacim davranışları F-E-G-A eğrisi gibidir ve amorf ve kristalin bölgeler sebebiyle hem T_g hem T_e değeri görülür. F-E aralığında camsı davranış sergileyen numune, E-G aralığında kauçuğumsu ve esnek haldedir. G noktasında ise numune erir.

Tam kristal yapıdaki polimer numunesinin erime noktası, T_e^0 , yarı kristalin yapının erime noktası, T_e , değerine göre biraz daha büyüktür. Çünkü, yarı kristalin numunedeki farklı uzunluktaki zincirler ve kusurlu kristal bölgeler erime noktasını düşürür. Bu durum, numunenin tek bir sıcaklıkta değil, bir sıcaklık aralığında erimesine neden olur.

Polimerik yapıların tasarımında, son ürünün işlenebilmesi için çoğunlukla T_g ve T_e değerinin bilinmesi gerekmektedir [173].



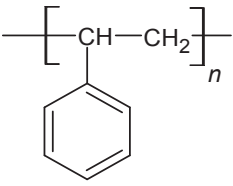
Şekil 3.7 a) amorf yapı, b) saçaklı-misel modeli c) katlanmış zincir modeli [178]

3.5 Polimerlerin Çözünmesi

Polimerlerin zincir hareketliliği, bir polimerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik davranışını belirlemeye yardımcı olan önemli bir kavramdır. Polimerin çözünürlüğü için, polimer ve çözücü arasında yapısal ve kimyasal benzerlik gerekir. Polimerlerin çözünme işlemi küçük moleküllerden farklı olarak iki adımda gerçekleşir. İlk adım yavaş bir şişme işlemidir. Doğrusal ve dallanmış polimerler ikinci adımda çözünmeye devam ederken, ağ yapılı polimerler yalnızca şişmiş halde kalırlar. Çünkü polimer üniteleri birbirlerine bağlı olduğundan kendi başlarına hareket etme özgürlükleri yoktur. Bu yüzden polimer zincirlerinin olası düzenlenmeleri sınırlıdır. Şekil 3.8 bu durumu göstermektedir. Poli(etilen glikol) (PEG) birimlerinin düzenlenmeleri sınırlı olduğundan, zincirlerin her bir tabakası arasına su molekülleri difüzlenir ve tamamen çözünmeden önce şişmiş jel yapı meydana gelir. İkinci aşamada, bu yapı gerçek bir çözelti verecek şekilde dağılır. Bu durum, polimerlerin saatler bazen de haftalar sürebilen çözünmelerine sebep olur.

metotlarla kolayca şekillendirilebilir. Soğutulduğunda ise katılaşır. Polistiren bazlara ve suya karşı dayanıklıdır. Ayrıca iyi bir elektrik yalıtkanidir ve optik özellikleri de mükemmeldir. Ucuz olması sebebiyle çeşitli tüketici ürünleri elde etmede çok yönlü bir termoplastiktir. Renklendiriciler, katkı maddeleri veya diğer plastiklerle bir araya getirildiğinde, ambalajlar, elektronik cihaz ve otomobil parçaları, tekstil aksesuarları, oyuncaklar ve ev aletleri gibi sayısız çeşitlilikte ürün elde etmek mümkündür. Polistiren köpükleri ise özellikle elektrik, ses ve ısı yalıtımı uygulamalarında da oldukça kullanışlıdır.

Üstün özelliklerinin yanı sıra polistirenin bazı dezavantaj olarak kabul edilebilecek özellikleri de vardır. Örneğin; vurma dayanımının düşüktür, UV ışını polistiren yapısının bozunmasına neden olduğundan uzun süreli dış ortamda kullanıma uygun değildir [179]. Polistirenin zayıf kalan özelliklerini geliştirmek veya yeni özellikler katmak amacı ile modifikasyon işlemleri yapılmaktadır [180-181]. Böylelikle kullanım alanlarının genişletilmesi mümkündür.

	<i>Yoğunluğu:</i> 1,05 g/cm³ <i>Dielektrik sabiti:</i> 2,4-2,7 <i>Termal iletkenlik:</i> 0.08 W/(m.K) <i>Young's modülü:</i> 3000-3600 Mpa <i>Çekme mukavemeti:</i> 46-60 Mpa <i>Camsı geçiş sıcaklığı:</i> 100 °C <i>Erime noktası:</i> 240 °C <i>Su absorpsiyonu:</i> 0,03-0,1
---	---

Şekil 3.9 PS yapısı ve bazı özellikleri [182]

3.6.1 Polistiren Esaslı Modifiye Polimerler

Polimerlerin kimyasal modifikasyonları polimer kimyasının en eski uygulamalarından biridir. İlk reaksiyonlardan biri 1781'deki asitlerin varlığında doğal kauçuğun izomerizasyonuna kadar uzanır [183]. Tamamen sentetik bir polimer üzerinde gerçekleştirilen ilk kimyasal reaksiyon ise 1845 yılındaki polistirenin nitrasyonu olarak bilinmektedir [184].

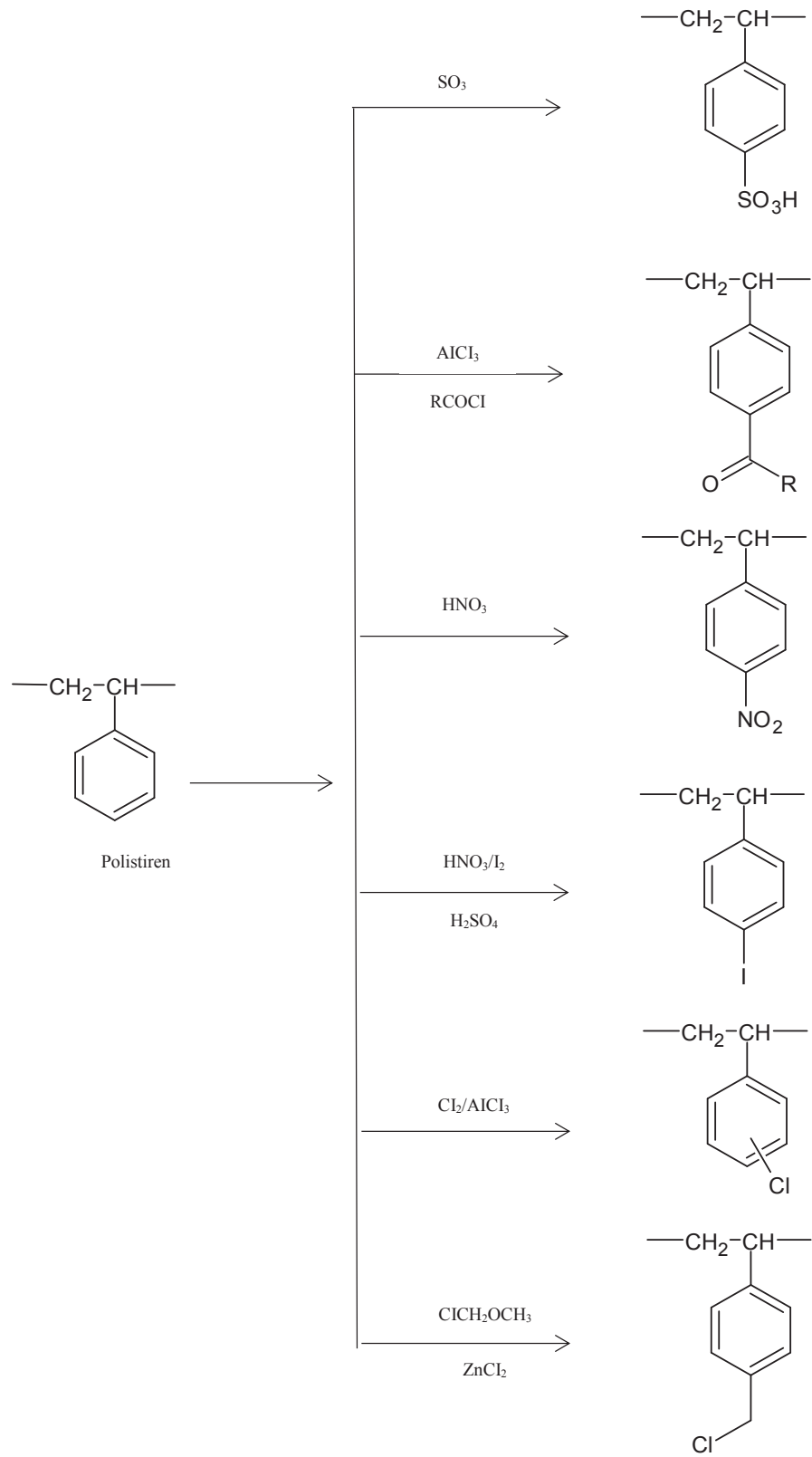
Gelişen teknoloji ile birlikte polimerik malzemelere duyulan ihtiyaç artmakta ve yaşam içerisindeki kullanım alanları da genişlemektedir. Bu malzemelere farklı özellikler

katmak veya mevcut özelliklerini iyileştirerek daha verimli bir kullanım sağlamak mümkündür. Bu amaçla yapılan işlemlere polimerin modifikasyonu denilmektedir. Modifikasyon fiziksel veya kimyasal yolla yapılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda polimerler mekanik olarak karıştırılır. Kimyasal modifikasyonda ise, polimerler farklı fonksiyonel grupta küçük kimyasal moleküller ile reaksiyona sokulur.

Polistiren, reaksiyon şartlarına göre hem alifatik karbon zinciri hem de aromatik halkası üzerinden yer değiştirme reaksiyonu verebilir [185]. Sahip olduğu aktif fenil grubu sebebiyle iyi bir verimle sülfolama, açılme, alkilleme, klorlama ve klorometilleme gibi çok çeşitli reaksiyonlar için elverişlidir (Şekil 3.10) [186-190]. Bu sayede polistirenin aromatik halkasına çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması hem yeni polistiren esaslı modifiye polimerlerin eldesine hem de bazı özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlar.

Literatürde polistirenin modifikasyonu ile elde edilen homo- ve kopolimerleri konu edinen sayısız değerli bilimsel yayın ve patent mevcuttur. Modifiye polistiren malzemelerin, bakterisidal polimerler, foto-duyarlılaştırıcılar, güneş enerjisi depolayıcıları, non-lineer optikler, iyon değiştirici reçineler, biyoteknoloji ve biyomedikal ürünleri gibi geniş potansiyel uygulama alanlarına sahip olduğu görülmektedir [191-202].

Gelişen teknoloji ile birlikte üstün özellikleri nedeniyle modifiye polimerlere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu açıdan, kullanım kolaylığı ve ucuzluğu düşünüldüğünde, polistiren çeşitliliğinin artırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi çalışmaları ekonomik açıdan da oldukça önemlidir.



Şekil 3.10 Polistiren ana halkasında gerçekleşen bazı kimyasal modifikasyonlar

4.1 Kullanılan Polimerler

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan üç adet polimer, 3-(4-(dimetil amino) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on modifiye polistiren esaslı polimer (PVBC-DMAC), dietanol amin modifiye polistiren esaslı polimer (PVBC-Dietanol amin) ve dibutil amin modifiye polistiren esaslı polimer (PVBC-Dibutil amin) İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda sentezlendi ve karakterize edildi.

4.2 Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan n-butil asetat (nBA), i-butil asetat (iBA), t-butil asetat (tBA), n-butil alkol (nBAI), i-butil alkol (iBAI), t-butil alkol (tBAI), n-amil alkol (nAAI), izo-amil alkol (iAAI), t-amil alkol (tAAI), etil asetat (EA), toluen (T), aseton (A), dietileter (DEE), kloroform (TKM), diklormetan (DKM), tetrahidrofuran (THF), n-hekzan (Hk), n-heptan (Hp), n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D), n-undekan (UD), n-dodekan (DD), n-tri dekan (TD), etil benzen (EB), n-propil benzen (nPB), izo-propil benzen (iPB) ve klor benzen (KB) çözücüler ve polimeri çözme işleminde kullanılan dimetil sülfoksit (DMSO) kimyasalı Merck firmasından temin edildi. Kolon destek katısı olarak Merck marka Chromosorb-W (AW-DMCS-treated, 80/100 mesh), kolon uçlarını kapatmak için ise Alltech marka silanize cam yünü kullanıldı.

4.3 Kullanılan Cihazlar

4.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Çalışma kapsamında kullanılan polimerlerin analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan TA / Discovery DSC251 model DSC cihazı kullanılarak yapıldı.

4.3.2 Gaz Kromatografisi

Çalışma kapsamında, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında bulunan termal iletkenlik dedektörlü Agilent Technologies 6890N model gaz kromatografi cihazı kullanıldı.

4.3.3 FT-IR (Fourier Transform Infared) Spektrometresi

Çalışma kapsamında kullanılan polimerlerin FT-IR (Fourier Transform Infared Spektrometre) spektrumları İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific marka Nicolet 380 model spektrometre cihazıyla elde edildi.

4.4 Deneysel Yöntem

4.4.1 Gaz Kromatografisi Cihazı

GK cihazı, taşıyıcı gaz, örnek giriş kısmı, kolon, dedektör ve kaydedici olmak üzere 5 kısımdan oluşmaktadır. Bu çalışmada kullanılan GK cihazı Şekil 4.1’ de verilmiştir.



Şekil 4.1 Gaz kromatografi cihazı

4.4.1.1 Taşıyıcı Gaz

Bu tez çalışmasında taşıyıcı gaz olarak Habaş malı He gazı kullanıldı. Hazırlanan kolon gaz kromatografi cihazına yerleştirildi ve deneylere başlamadan önce 100 °C’de içinden He gazı 24 saat boyunca geçirilerek şartlandırma işlemi yapıldı. He gazının regülatörler kullanılarak basıncı düşürüldü ve sabit akış hızında kolon sistemine gönderildi. He tüpü üzerine Yıldız marka manometre başlığı takıldı. Taşıyıcı gazın akış hızı 6 ml/dk’nın altında olduğunda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği deneysel olarak saptanmıştır. Bu yüzden, He gazı akış hızı 3-4 ml/dk arasına ayarlandı.

4.4.1.2 Örnek Giriş Kısmı

Sıvı numuneler, septumdan cihaz giriş kısmına enjekte edilir. Giriş kısmındaki numune hızlıca buharlaşır ve taşıyıcı gaz ile kolona taşınır. Bu çalışmada çözücülerin sisteme enjeksiyonu için 0,01 µL duyarlıklı 1 µL ’lik Hamilton şırıngaları kullanıldı. Çalışılan her bir sıcaklık için çözücü enjeksiyonu işlemi 4 kez tekrarlandı.

4.4.1.3 Kolon

Bir gaz kromatografi cihazında kullanılan kolonun iç çapı ve uzunluğu kullanım amacına göre değişmektedir. Bu çalışmada 1m uzunluğunda paslanmaz çelikten imal edilmiş Alltech Associates Inc. marka 1/8” lik içi boş kolonlar kullanıldı. Kolon çıkış basıncı değerleri ise, deneyin yapıldığı tarih için atm basıncı olarak kaydedildi.

Kolon İçi Hazırlama

Kolon veriminin yüksek olması için sabit faz destek katısının üzerinde bir film tabakası oluşturacak miktarda kullanılır. Pratikte, sabit fazın miktarı destek katısının ağırlıkça %30’unu geçtiğinde kolon verimliliğinde düşme gözlemlenir.

İncelenecek polimerin DMSO’daki çözeltisine, destek katısı olarak kullanılan Chromosorb-W (AW-DMCS-treated, 80/100 mesh) ilave edildi. Elde edilen karışım, bir ısıtıcı tabla üzerinde hafifçe ısıtılarak karıştırıldı ve DMSO’nun uzaklaşması sağlandı. Polimer ile kaplanmış destek katısını içeren bu dolgu maddesi, yüksek vakum etüvünde 50°C’de 48 saat bekletildi. Hazırlanan bu dolgu maddesi daha sonra bir ucu silanize cam yünü ile kapatılmış kolona, manuel olarak dolduruldu ve kolonun diğer ucu da silanize

cam yünü ile kapatıldı. Kolon, gaz kromatografi cihazına yerleştirilerek, He gazı altında şartlandırıldı.

Hazırlanan kolon dolgusundaki polimerin gerçek yüzdesini bulmak amacıyla, yaklaşık 0,2 g kolon dolgusu 600 °C'a ısıtılmış kül fırınında yakıldı. Yakma işlemi sonucu ulaşılan ağırlık kaybı dikkate alınarak, polimer ağırlıkları PVBC-DMAC için $w=0,1389$ g, PVBC-Dietanol amin için $w=0,1685$ g, PVBC-Dibütil amin için ise $w=0,0459$ g olarak belirlendi. Bu metot ile, destek katısı üzerine % 10,68 oranında PVBC-DMAC, % 10,39 oranında PVBC-Dietanol amin ve % 3,31 oranında PVBC-Dibütil amin kaplanarak üç farklı kolon dolgu maddesi hazırlandı.

4.4.1.4 Dedektör

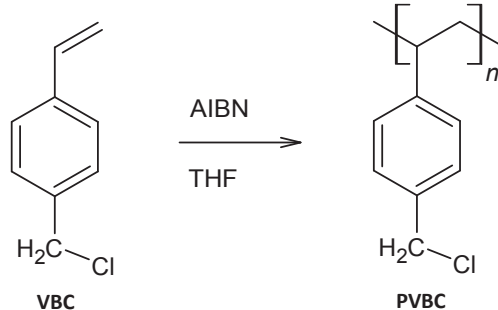
Bu çalışmada dedektör olarak termal iletkenlik dedektörü (TCD) kullanıldı.

4.4.1.5 Kaydedici

Bu çalışmada analiz verilerinin alımında HP-3365 bilgisayar yazılımı kullanıldı.

5.1 Poli (vinil benzil klorür) (PVBC) Hazırlanması

10 mL (0,071 mol) vinil benzil klorür (VBC) ve 0,155 g (0,95 mmol) AIBN 50 mL 1-metil-2-pirolidon (NMP) içinde çözüldü. Daha sonra çözelti 100 mL 'lik azot girişi, riflaks başlığı olan üç boyunlu balona aktarıldı. Karışım, azot atmosferinde 70 °C'de manyetik karıştırıcı yardımı ile sürekli karıştırıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 5 saat sürdürüldü (Şekil 5.1). Sonrasında elde edilen viskoz karışım soğutuldu ve etil alkolde çöktürüldü. Oluşan beyaz renkli PVBC oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Elde edilen polimerin ağırlığı 9,50 g olarak bulundu. PVBC, bu tez çalışmasında kullanılan PVBC-DMAC, PVBC-Dietanol amin ve PVBC-Dibutil amin polimerlerinin sentezlerinde kullanılmıştır.

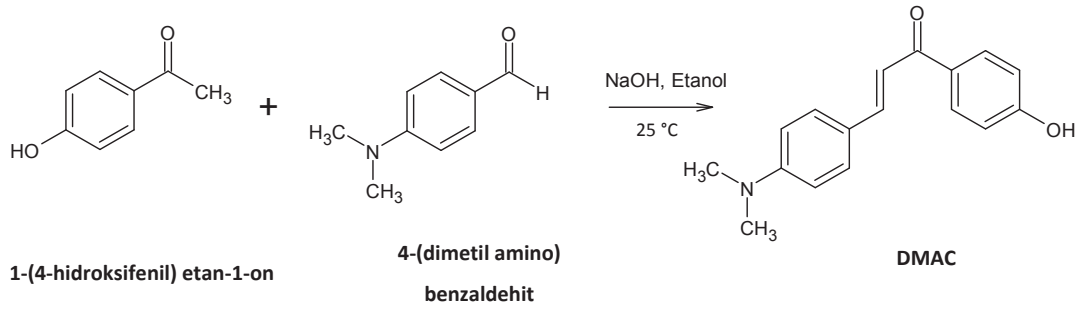


Şekil 5.1 Vinil benzil klorür (VBC) polimerizasyonu

5.2 PVBC-DMAC Polimerinin Sentezi

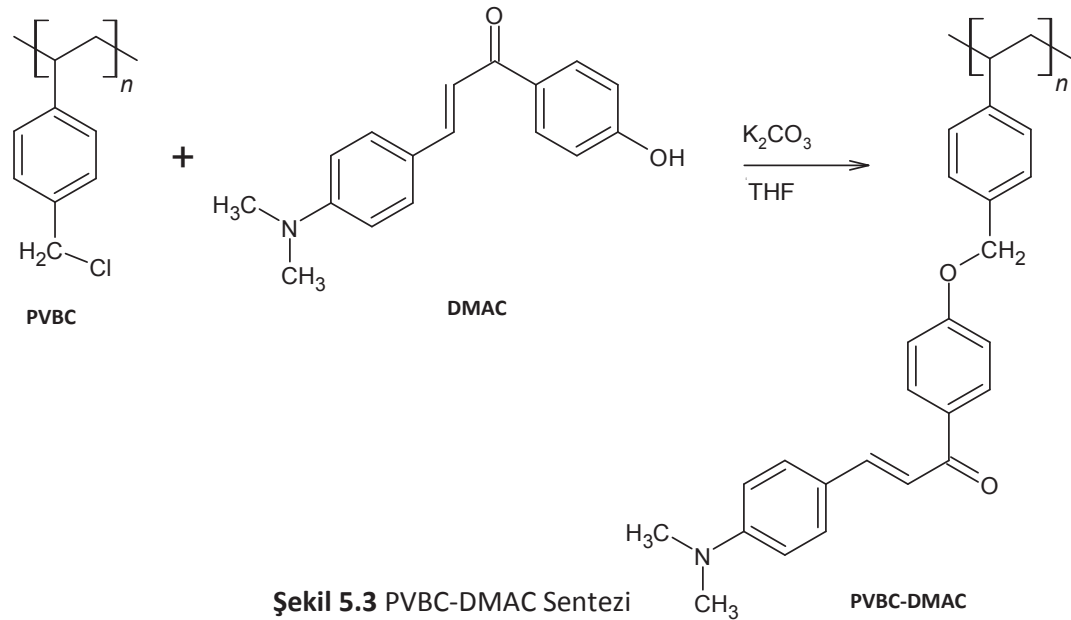
3-(4-(dimetil amino) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on, literatürde [203] tanımlandığı şekilde Claisen-Schmidt reaksiyonu kullanılarak sentezlendi. 5 g (0,0367 mol) 1-(4-hidroksifenil) etan-1-on 25 mL etanol içerisinde çözüldü. Ortama, 10 mL distile suda 3,23 g (0,0807 mol) NaOH'in çözülmesi ile hazırlanan baz katalizörü çözeltisi ilave edildi. 35 mL etanolde 6,6 g (0,0444 mol) 4-(dimetil amino) benzaldehit çözüldü ve bu çözelti reaksiyon karışımına damla damla eklendi. Reaksiyon 25 °C'de 24

saat sürdürüldü. Reaksiyon tamamlandığında, karışım buzlu suya aktarıldı ve süzme yoluyla sarı renkli toz görünümlü DMAC elde edildi (Şekil 5.2). DMAC' ın saflaştırma işlemi Soxhlet ekstraktöründe petrol eteri kullanılarak gerçekleştirildi. Saflaştırma işlemi sonunda %60 verimle 5,8 g (0,022 mol) açık sarı renkli DMAC kristalleri elde edildi.



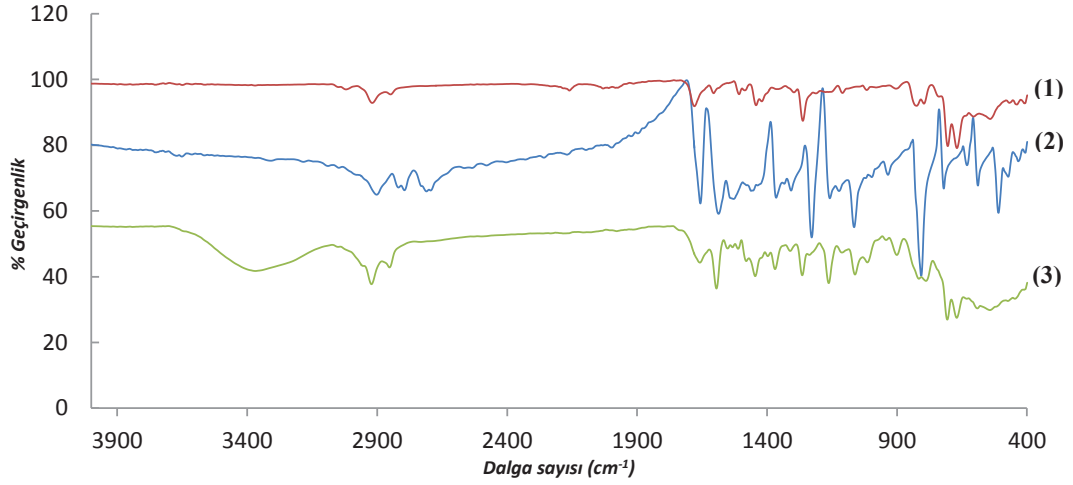
Şekil 5.2 DMAC Sentezi

2 g PVBC 20 mL DMF'de çözülerek içersine, açığa çıkan asidi nötrale etmek için 2 mL trietil amin eklendi. Daha sonra, 3,5 g (0,0131 mol) DMAC 10 mL DMF'de çözüldü ve reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyon karışımı önce oda sıcaklığında 24 saat, daha sonra 60 °C' da 5 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan PVBC-DMAC eter içersinde çöktürüldü (Şekil 5.3). Polimer süzüldü, eterin aşırısı ile yıkandı ve oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Elde edilen ürün miktarı 4,70 g olarak kaydedildi.



Şekil 5.3 PVBC-DMAC Sentezi

Sentezlenen tüm bileşiklerin FT-IR spektrumları Thermo Scientific marka Nicolet 380 model spektrometre cihazı ile alındı ve Şekil 5.4'te sunuldu.



Şekil 5.4 Sentezlenen (1) PVBC, (2) DMAC ve (3) PVBC-DMAC yapılarının FT-IR spektrumları

Şekil 5.4'te, (1) PVBC' nin spektrumunda yaklaşık 698 cm^{-1} de C-Cl bağına ait karakteristik gerilme görülmektedir. (2) DMAC'nin spektrumunda 1656 cm^{-1} de C=O gerilme titreşimine ait absorpsiyon piki yer almaktadır. Yine (2) DMAC için 1585 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimini gösteren orta derecede güçlü absorpsiyon piki, olefinik bağı ifade etmektedir. Aynı zamanda (3) PVBC-DMAC için olefinik absorpsiyon bandı ve karbonil gerilme titreşimleri, sırasıyla $1594,63\text{ cm}^{-1}$ ve $1685,45\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir.

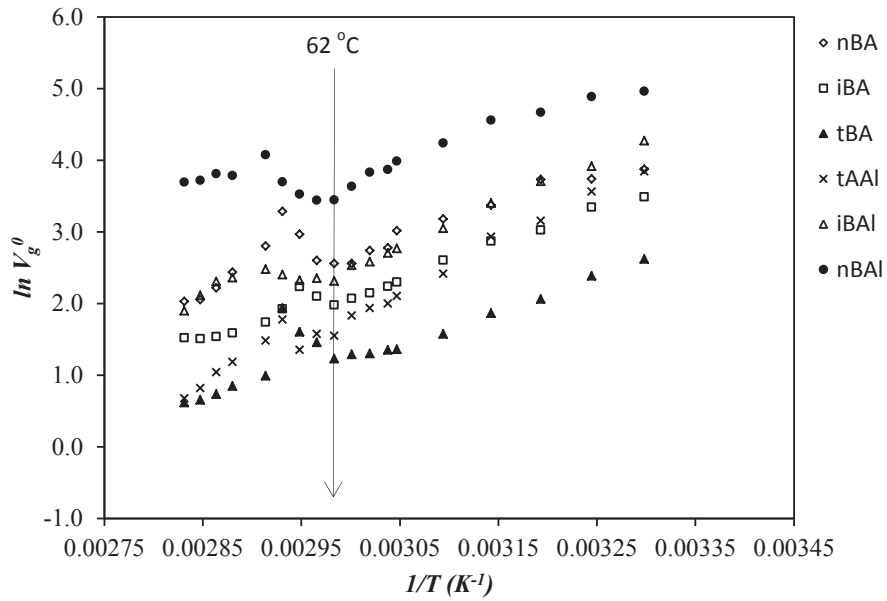
5.3 PVBC-DMAC Polimerinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK Metodu ile İncelenmesi

PVBC-DMAC polimerinin izomerleri ayırma gücü, dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesi ve faz geçiş sıcaklıklarını gözlemleyebilmek için çözücülerin $\ln V_g^0$ değerlerinin $1/T$ ile değişiminden alıkonma diyagramları elde edildi. Bu amaçla PVBC-DMAC polimeri ile hazırlanan kolondan $30\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 5'er derece, $56\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 2'şer derece aralıklar ile nBA, iBA, tBA, nBAI, iBAI ve tAAI izomerleri geçirildi. Bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 2.7'den hesaplandı ve $30\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında elde

edilen sayısal değerler Tablo 5.1' de verildi. Çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.5' te sunuldu.

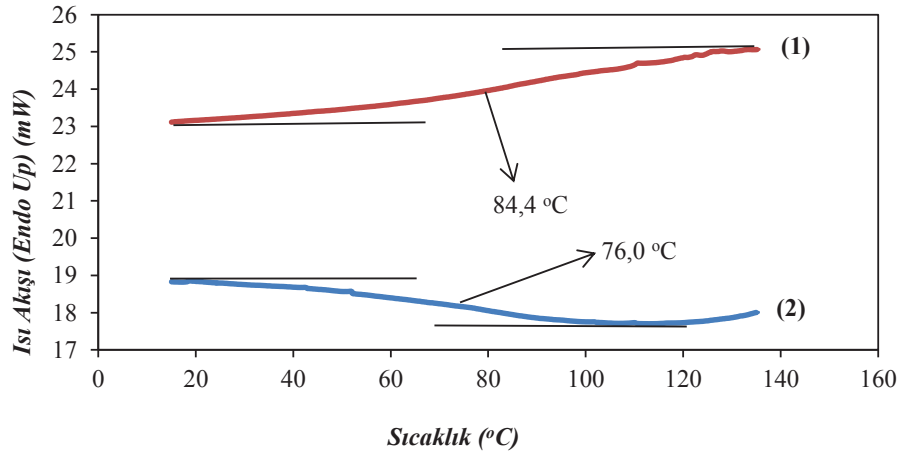
Tablo 5.1 Çalışılan çözücülerin 30-80 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$.

T (°C)	nBA	iBA	tBA	nBAI	iBAI	tAAI
30	48,09	32,55	13,73	142,71	71,66	46,59
35	41,98	28,29	10,84	132,34	50,08	35,15
40	41,59	20,51	7,85	106,29	40,64	23,39
45	29,09	17,61	6,44	95,31	30,01	18,73
50	23,99	13,51	4,82	69,24	21,03	11,16
55	20,35	9,91	3,88	53,70	15,90	8,17
56	16,03	9,37	3,85	47,88	14,93	7,38
58	15,46	8,52	3,67	46,08	13,21	6,91
60	12,89	7,90	3,61	37,84	12,59	6,22
62	12,90	7,21	3,41	31,30	10,10	4,71
64	13,41	8,15	4,28	31,17	10,49	4,83
66	19,35	9,34	4,96	33,81	10,16	3,86
68	26,63	6,84	6,91	40,22	11,01	5,91
70	16,42	5,67	2,68	58,78	11,88	4,39
74	11,41	4,88	2,33	43,97	10,56	3,25
76	9,17	4,63	2,08	44,97	10,03	2,83
78	7,79	4,50	1,92	41,03	8,24	2,26
80	7,59	4,57	1,84	40,06	6,66	1,96



Şekil 5.5 30-80 °C aralığında nBA, iBA, tBA, nBAI, iBAI ve tAAI çözücülerinin PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı

Alıkonma diyagramlarında görülen doğrusallık, sabit fazın yani polimerin bu aralıkta aynı termodinamik halde olduğunu gösterir. Faz geçişleri gerçekleştiğinde ise sabit fazın yapısında değişiklik olur ve doğrusallıktan bir sapma görülür. PVBC-DMAC için camı geçiş sıcaklığı, Şekil 5.5’ teki grafiklerin doğrusallıktan saptığı ilk nokta olan 62 °C olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık, PVBC-DMAC polimerinin DSC analizinde soğuma eğrisinden bulunan 76 °C ve ısınma eğrisinden bulunan 84 °C olan T_g değerleri ile uyumludur (Şekil 5.6). Asetat ve alkol izomerlerinin alıkonma diyagramlarına bakıldığında, PVBC-DMAC polimerinin izomerleri ayırabildiği anlaşılmıştır.

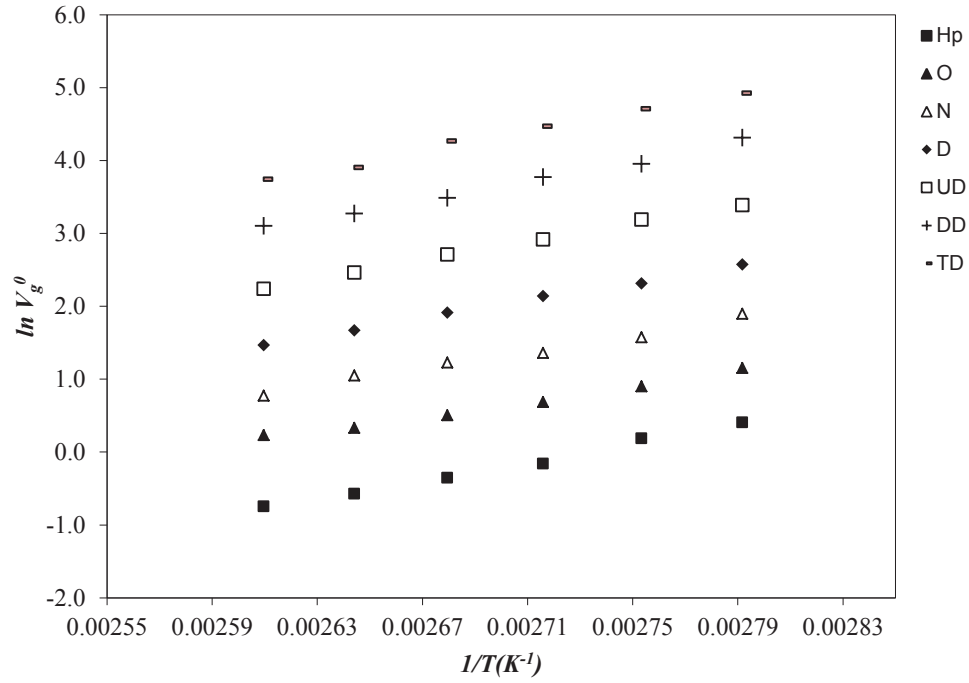


Şekil 5.6 PVBC-DMAC polimerinin DSC datası (1) ısınma eğrisi, (2) soğuma eğrisi (ısıtma ve soğutma hızı 10 °C min⁻¹)

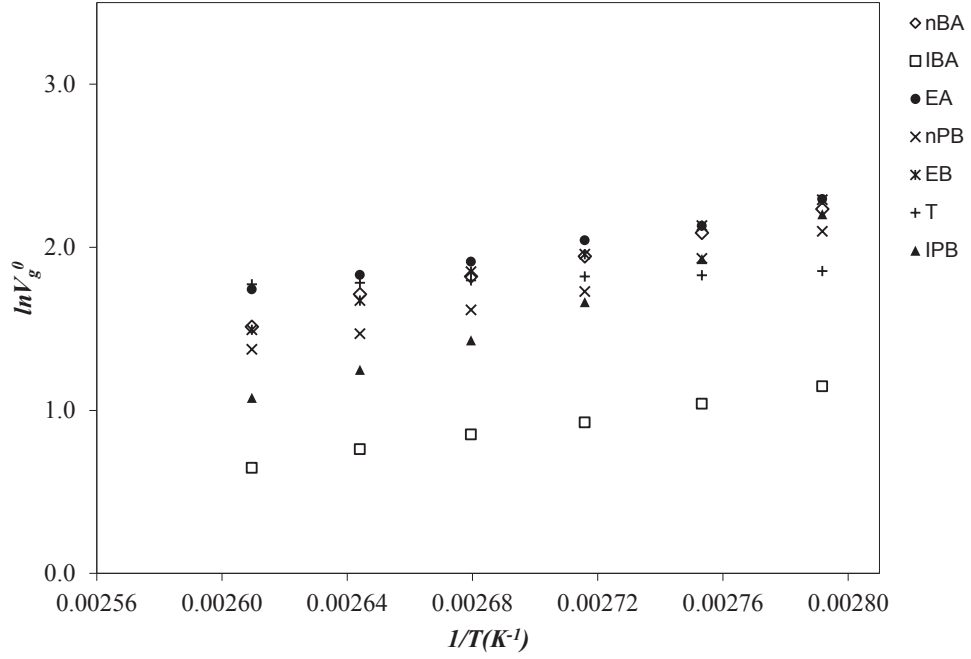
Termodinamik dengenin genel olarak T_g 'nin yaklaşık 10 derece üzerindeki sıcaklıklardan itibaren oluştuğu bilinir. Bu nedenle, PVBC-DMAC'a ait termodinamik parametreler 85 °C üzerinde hesaplandı. 85-110 °C arasında 5'er derece sıcaklık aralıklarıyla kolondan polar EA, EB, nBA, iBA, nPB, iPB, T çözücüleri ile apolar Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücüleri geçirildi. Çalışılan sıcaklıklarda Eşitlik 2.7'den hesaplanan çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , için elde edilen sayısal değerler Tablo 5.2'de verildi. Çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları Şekil 5.7 ve Şekil 5.8' da sunuldu. Alıkonma diyagramlarının doğrusal olması çalışılan sıcaklık bölgesinde denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermiştir.

Tablo 5.2 Çalışılan çözücülerin 85-110 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$.

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	1,50	1,20	0,85	0,70	0,56	0,47
O	3,17	2,46	1,99	1,65	1,39	1,26
N	6,64	4,83	3,89	3,41	2,86	2,16
D	13,10	10,09	8,51	6,75	5,31	4,34
UD	29,59	24,28	18,47	14,99	11,71	9,38
DD	74,54	52,04	43,35	32,61	26,36	22,20
TD	137,63	110,80	87,25	71,12	49,63	42,21
nBA	9,32	8,06	6,98	6,17	5,53	4,53
iBA	3,15	2,83	2,52	2,34	2,14	1,91
EA	9,92	8,41	7,70	6,75	6,23	5,70
nPB	8,13	6,89	5,63	5,03	4,35	3,95
iPB	9,03	6,87	5,27	4,17	3,48	2,93
EB	9,87	8,43	7,07	6,35	5,33	4,45
T	6,38	6,21	6,16	6,03	5,94	5,88



Şekil 5.7 Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı



Şekil 5.8 EA, EB, nBA, iBA, nPB, iPB ve T çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı

Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞} , Eşitlik 2.13'den ve Hal denklemi teorisinin etkileşim parametresi, χ_{12}^* , Eşitlik 2.14'den hesaplandı. Elde edilen değerler sırasıyla Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'te verildi.

Tablo 5.3 PVBC-DMAC polimerinin Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞} .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	4,33	4,40	4,60	4,65	4,73	4,77
O	4,39	4,47	4,51	4,54	4,55	4,50
N	4,44	4,57	4,60	4,55	4,55	4,66
D	4,56	4,61	4,58	4,61	4,66	4,67
UD	4,55	4,51	4,56	4,55	4,59	4,61
DD	4,43	4,53	4,47	4,51	4,50	4,45
TD	4,64	4,58	4,55	4,49	4,60	4,52
nBA	3,51	3,47	3,43	3,39	3,33	3,37
iBA	4,24	4,17	4,12	4,03	3,96	3,92
EA	2,09	2,10	2,05	2,04	1,99	1,94
nPB	4,62	4,59	4,60	4,53	4,50	4,43
iPB	4,22	4,31	4,39	4,45	4,46	4,47
EB	3,76	3,74	3,74	3,68	3,69	3,72
T	3,31	3,17	3,03	2,90	2,77	2,65

Tablo 5.4 PVBC-DMAC polimerinin hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^* .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	3,69	4,54	4,74	4,80	4,88	4,92
O	4,51	4,59	4,64	4,66	4,68	4,63
N	4,56	4,68	4,71	4,66	4,66	4,77
D	4,67	4,72	4,68	4,71	4,76	4,77
UD	4,66	4,62	4,66	4,65	4,68	4,70
DD	4,53	4,63	4,56	4,61	4,59	4,53
TD	4,74	4,67	4,64	4,58	4,68	4,60
nBA	3,63	3,59	3,56	3,52	3,46	3,50
iBA	4,37	4,31	4,25	4,16	4,10	4,06
EA	2,25	2,27	2,22	2,22	2,17	2,13
nPB	4,72	4,69	4,70	4,63	4,60	4,53
iPB	4,32	4,41	4,49	4,55	4,56	4,57
EB	3,87	3,85	3,85	3,79	3,81	3,83
T	3,43	3,30	3,15	3,03	2,90	2,78

Flory-Huggins teorisine göre, $\chi_{12}^{\infty} < 0,5$ ise çözücü polimer için iyi çözücü, $\chi_{12}^{\infty} = 0,5$ ise çözücü teta, $\chi_{12}^{\infty} > 0,5$ ise zayıf çözücüdür. Tablo 5.3 ve Tablo 5.4 incelendiğinde, çalışılan sıcaklıklarda, kullanılan tüm çözücülerin polimer için zayıf çözücü olduğu görülmektedir. Genel olarak TD, nBA, iBA, EA, nPB, EB ve T'nin artan sıcaklıkla çözünürlüğün arttığı yani endotermik çözünürlük gösterdiği görüldü. Hp, O, N, D, UD ve iPB için ise çözünürlüğün artan sıcaklıkla azaldığı yani ekzotermik çözünürlük gösterdiği anlaşıldı. χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* parametreleri için bulunan değerlerin, Ω_1^{∞} değerleri için verilen tartışmayı genel anlamda desteklediği görülmektedir.

Etkin değişim enerji parametresi, χ_{eff} , Eşitlik 2.15'den hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.5'te verildi.

Tablo 5.5 PVBC-DMAC polimerinin etkin değişim enerji parametreleri, χ_{eff} .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	123,48	127,24	135,18	138,59	142,98	146,03
O	111,95	115,60	118,38	120,45	122,41	122,39
N	102,35	106,78	108,82	108,93	110,27	114,48
D	96,40	98,65	99,00	100,91	103,25	104,81
UD	88,45	88,72	90,77	91,61	93,43	94,89
DD	79,59	82,52	82,21	84,08	84,68	84,60
TD	78,10	77,89	78,24	78,11	81,03	80,42
nBA	109,31	109,31	109,46	109,06	108,31	111,00
iBA	122,69	122,04	121,78	120,26	119,43	119,56
EA	81,49	83,26	81,47	82,03	80,29	79,15
nPB	136,76	137,64	139,83	139,36	140,09	139,35
iPB	127,70	132,11	136,49	140,14	142,28	144,27
EB	129,82	130,69	132,46	131,82	133,97	136,50
T	132,45	128,39	123,58	119,47	115,06	110,50

χ_{eff} , parametrelerinin iyi çözücüler için küçük değerde, zayıf çözücüler için ise büyük değerde olması beklenmektedir. Tablo 5.5'e bakıldığında, χ_{eff} değerlerinin genel olarak büyük olduğu görüldü. χ_{eff} değerlerinin; χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* değerleri ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır.

Polimerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^{∞} , değerleri Eşitlik 2.9 kullanılarak hesaplandı. Elde edilen Ω_1^{∞} değerleri Tablo 5.6' de verildi.

Tablo 5.6 PVBC-DMAC polimerinin ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^{∞} .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	234,09	250,89	306,15	322,76	350,21	364,08
O	229,03	248,05	259,91	265,46	269,93	256,56
N	226,10	256,20	263,41	251,13	251,39	280,30
D	240,64	251,73	242,40	249,76	261,80	265,45
UD	224,17	215,38	225,17	222,46	229,97	233,74
DD	187,46	207,13	193,61	202,27	198,33	188,11
TD	219,23	205,04	198,16	186,85	207,79	191,29
nBA	81,51	78,49	76,02	72,56	68,71	71,54
iBA	180,02	168,29	159,58	145,86	136,48	131,57
EA	21,06	21,47	20,38	20,29	19,32	18,62
nPB	249,89	242,49	245,51	228,77	221,70	205,72
iPB	165,52	180,25	195,67	207,40	209,79	211,19
EB	108,50	106,17	106,50	100,29	101,73	104,13
T	71,65	62,81	54,35	47,98	42,25	37,19

$\Omega_1^{\infty} < 5$ çözücü o polimer için iyi çözücü, $5 < \Omega_1^{\infty} < 10$ ise çözücü orta derecede iyi çözücü, $\Omega_1^{\infty} > 10$ ise zayıf çözücü olarak adlandırılır. Bu kabule göre; Tablo 5.6 incelendiğinde, çalışılan sıcaklıklarda kullanılan tüm çözücülerin zayıf çözücü oldukları anlaşıldı. Elde edilen sonuçların, χ_{12}^{∞} ve χ_{eff} sonuçlarını desteklediği görüldü.

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_1^s$, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ ve molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$, sorpsiyon mekanizmasını anlamada kullanışlı parametrelerdir. $\Delta\bar{H}_1^s$ Eşitlik 2.10'dan, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ Eşitlik 2.11'den, $\Delta\bar{H}_v$ ise Eşitlik 2.12'den hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.7' de sunuldu. Tablodan, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ 'in işaretine ve büyüklüğüne bakılarak ekzotermik (negatif) ve endotermik (pozitif) çözünürlük gösteren çözücüler kolayca tespit edilebilmektedir.

Tablo 5.7 $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden elde edilen molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_{vl}$ (kcal/mol) [204]

Çözücü	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_1^s$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vl}$
Hp	-5,1	-12,9	7,8	7,6
O	-1,3	-10,2	8,8	8,2
N	-1,5	-11,4	9,9	8,8
D	-0,9	-11,9	10,9	9,4
UD	-0,6	-12,7	12,1	9,9
DD	0,1	-13,1	13,2	10,4
TD	1,1	-13,3	14,4	10,9
nBA	1,7	-7,6	9,3	8,6
iBA	3,6	-5,3	8,9	8,7
EA	1,4	-5,9	7,4	7,7
nPB	2,0	-7,9	10,0	9,1
iPB	-2,7	-12,3	9,6	9,0
EB	0,6	-8,5	9,1	8,5
T	7,2	-0,9	8,0	7,9

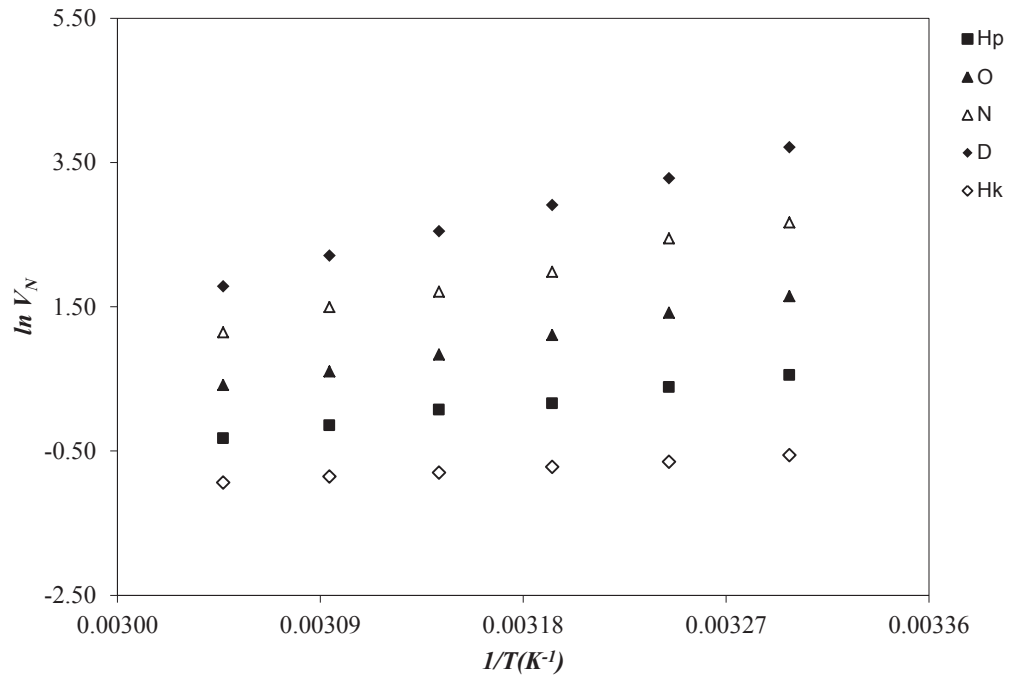
$\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinin işaretine ve büyüklüğüne bakıldığında, polimerin TD, nBA, iBA, EA, nPB, EB ve T'deki çözünürlüğü endotermik iken, Hp, O, N, D, UD ve iPB'deki çözünürlüğü ekzotermiktir. Çalışılan çözücülerin kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa, TKG ile bulunan $\Delta\bar{H}_v$ değerleri, literatürde verilen $\Delta\bar{H}_{vl}$ değerleri ile uyumaktadır. Bu karşılaştırma, çalışmada elde edilen termodinamik özelliklerin güvenilirliğini göstermektedir.

5.4 PVBC-DMAC Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TKG Metodu ile İncelenmesi

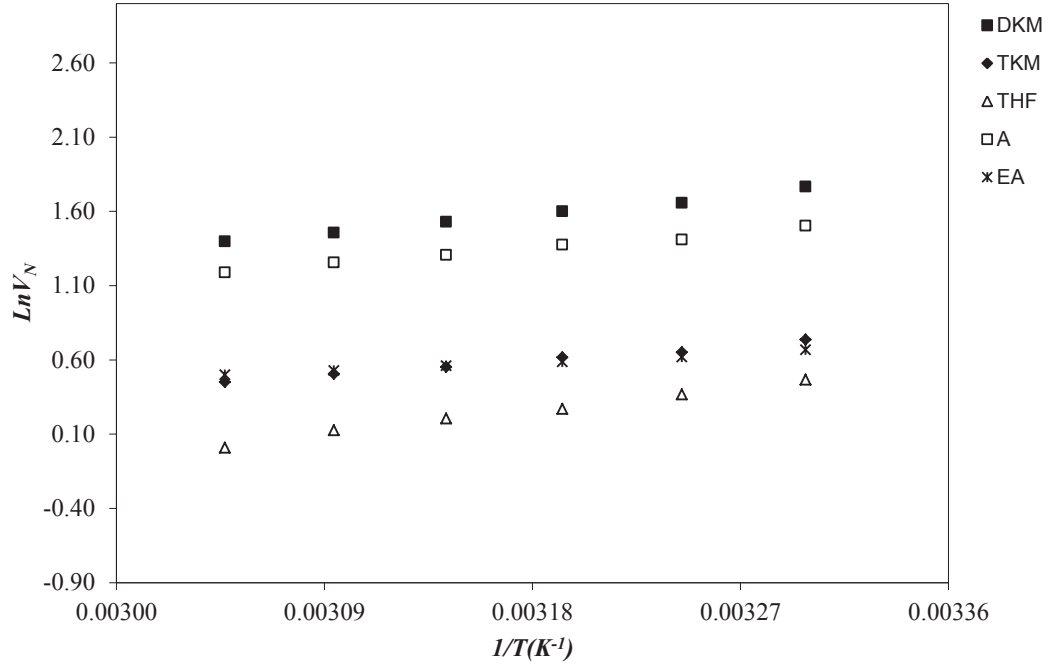
Çalışmamızın bu kısmında PVBC-DMAC polimerinin adsorpsiyon, yüzey ve Lewis asit-baz özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla kolondan 30-55 °C arasında 5'er derece sıcaklık aralıklarıyla polar EA, A, DKM, TKM, THF çözücüleri ile apolar Hk, Hp, O, N, D, çözücüleri geçirildi. Çalışılan sıcaklıklarda Eşitlik 2.16'dan hesaplanan çözücülerin net alıkonma hacimleri, V_N , için elde edilen sayısal değerler Tablo 5.8'de verildi. Çözücüleri için çizilen alıkonma diyagramları Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da sunuldu.

Tablo 5.8 Çalışılan çözücülerin 30-55 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki net alıkonma hacimleri, $V_N(cm^3/g)$.

T (°C)	30	35	40	45	50	55
Hk	0,57	0,52	0,49	0,45	0,43	0,39
Hp	1,73	1,47	1,17	1,07	0,87	0,72
O	5,18	4,12	3,03	2,30	1,82	1,51
N	14,41	11,53	7,27	5,50	4,45	3,14
D	40,94	26,58	18,31	12,75	9,10	5,95
EA	1,95	1,86	1,80	1,75	1,69	1,65
A	4,49	4,09	3,95	3,69	3,51	3,28
DKM	5,84	5,24	4,95	4,61	4,28	4,04
TKM	2,09	1,92	1,85	1,74	1,66	1,57
THF	1,60	1,44	1,31	1,23	1,14	1,01



Şekil 5.9 Hk, Hp, O, N, ve D çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı



Şekil 5.10 EA, A, DKM, TKM ve THF çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-DMAC üzerindeki alıkonma diyagramı

5.4.1 Dispersif Yüzey Enerjileri

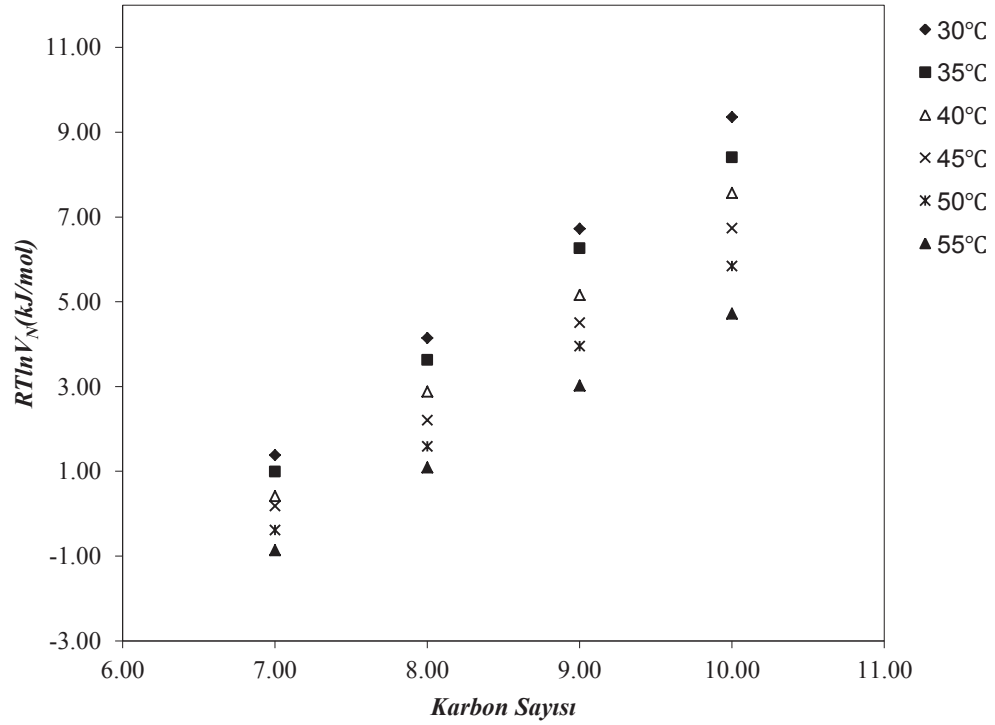
PVBC-DMAC polimerinin dispersif yüzey enerjisi, Dorris-Gray ve Schultz metotlarına göre iki farklı yol ile hesaplandı.

5.4.1.1 Dorris-Gray Metodu ile γ_S^D Değerlerinin Hesaplanması

Dorris-Gray metodu kullanılarak [172], 30-55 °C aralığında alkanların karbon sayısı ile $RT\ln V_N$ arasında çizilen doğruların eğiminden bir metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$, değerleri bulundu. Bu değerler yardımıyla Eşitlik 2.19 ve 2.20 kullanılarak γ_S^D ve $\gamma_{L[CH_2]}$ değerleri hesaplandı. Şekil 5.11’de alkanların karbon sayısına karşı $RT\ln V_N$ grafikleri, Tablo 5.9’da ise $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{L[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri sunuldu.

Tablo 5.9 PVBC-DMAC polimerinin Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\gamma_{L[CH_2]}$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri.

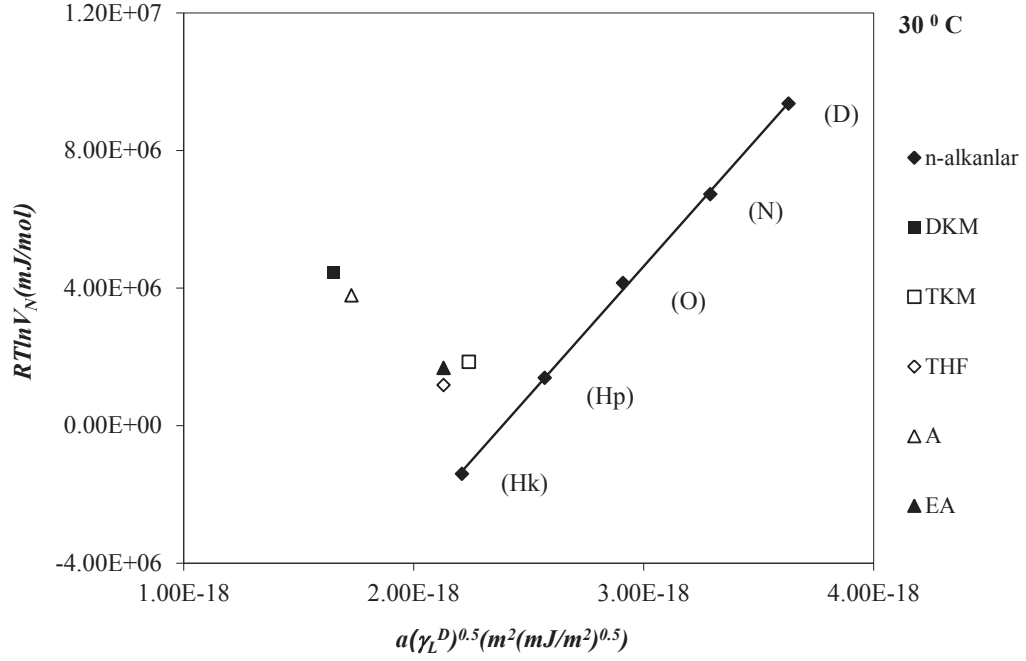
T (°C)	$\gamma_{L[CH_2]}$ (mj/m ²)	$\Delta G_{A[CH_2]}$ (10 ⁶ mj/mol)	γ_S^D (mj/m ²)
30	35,02	2,69	39,45
35	34,73	2,54	35,62
40	34,44	2,36	31,05
45	34,15	2,20	27,24
50	33,86	2,05	23,83
55	33,57	1,83	19,08



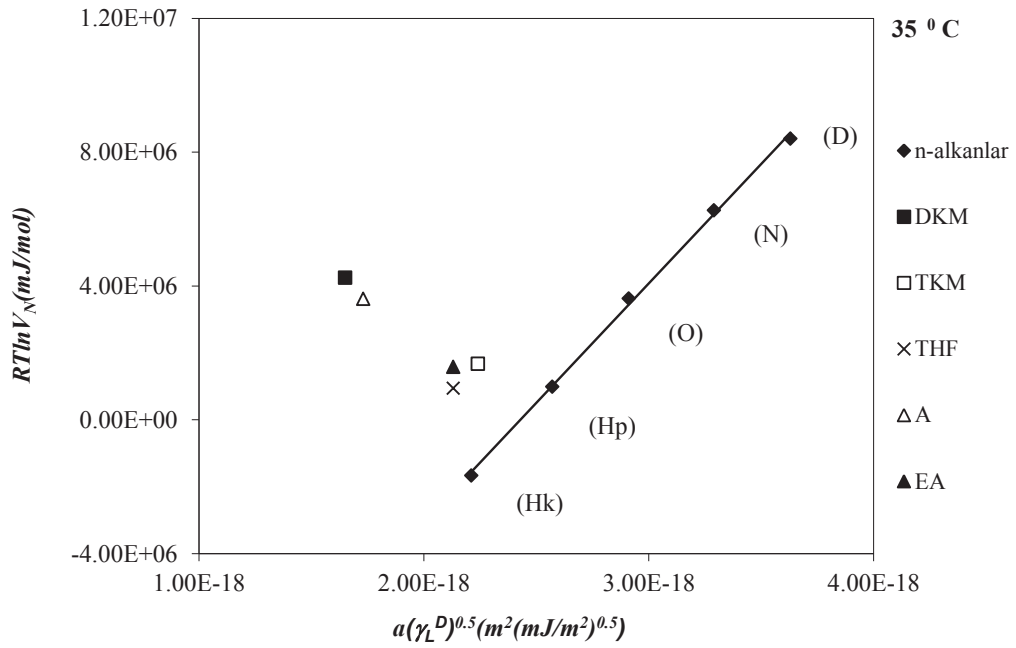
Şekil 5.11 PVBC-DMAC polimeri için $RT\ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi grafiği

5.4.1.2 Schultz Metodu ile γ_S^D Değerlerinin Hesaplanması

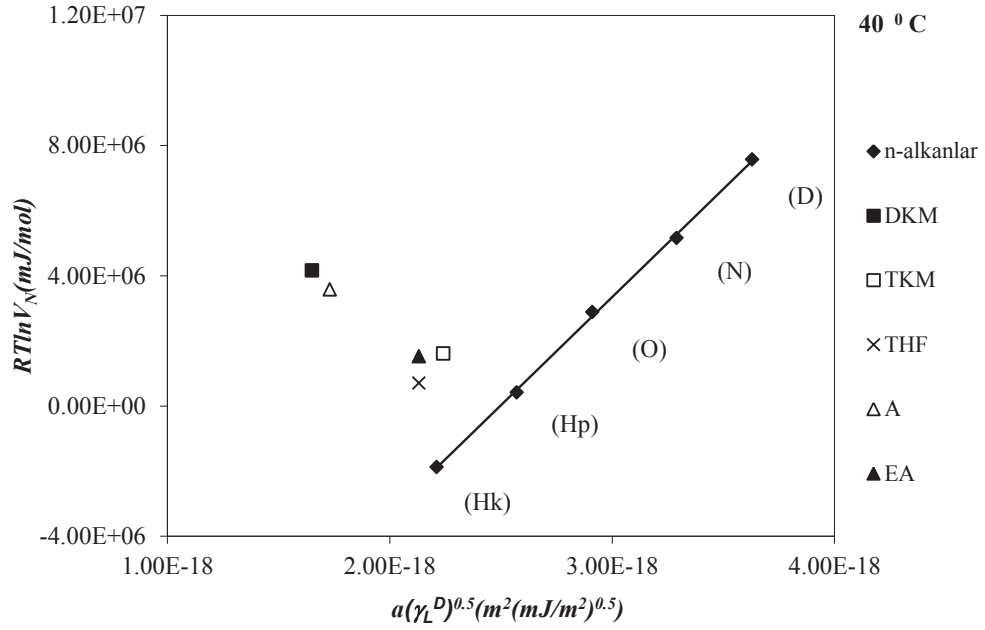
30-55 °C aralığı için Eşitlik 2.22'den $RT\ln V_N$ değerleri hesaplandı. Çalışılan çözücülerin $a\sqrt{\gamma_L^D}$ değerleri ise literatürden elde edildi. $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafikleri Şekil 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17'de verildi. Schultz metoduna göre, bu grafiklerdeki alkanların referans doğrusunun eğiminden bulunan γ_S^D değerleri ise Tablo 5.10'da sunuldu.



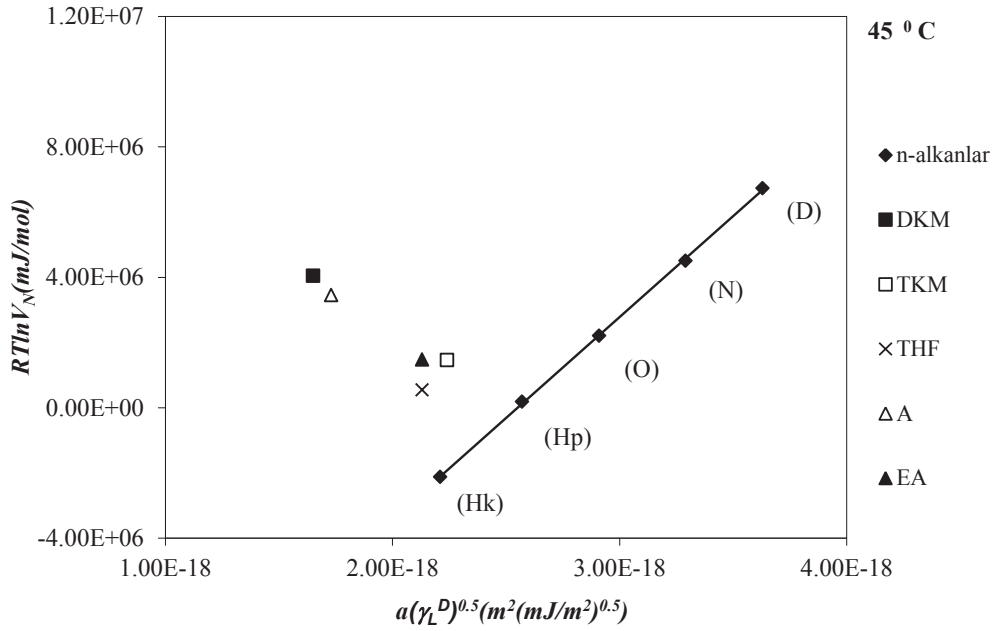
Şekil 5.12 PVBC-DMAC polimerinin 30 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



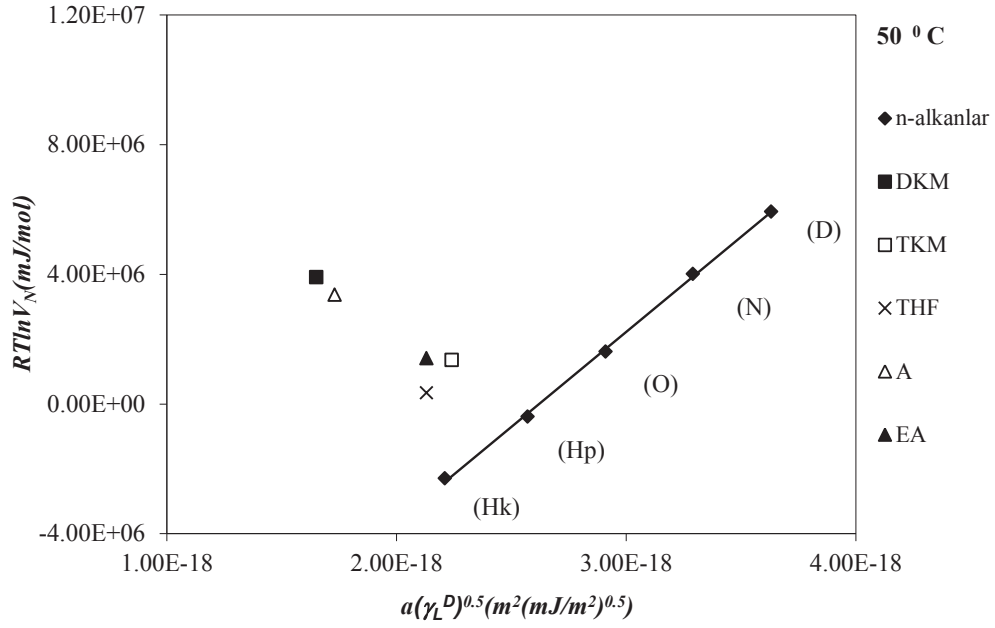
Şekil 5.13 PVBC-DMAC polimerinin 35 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



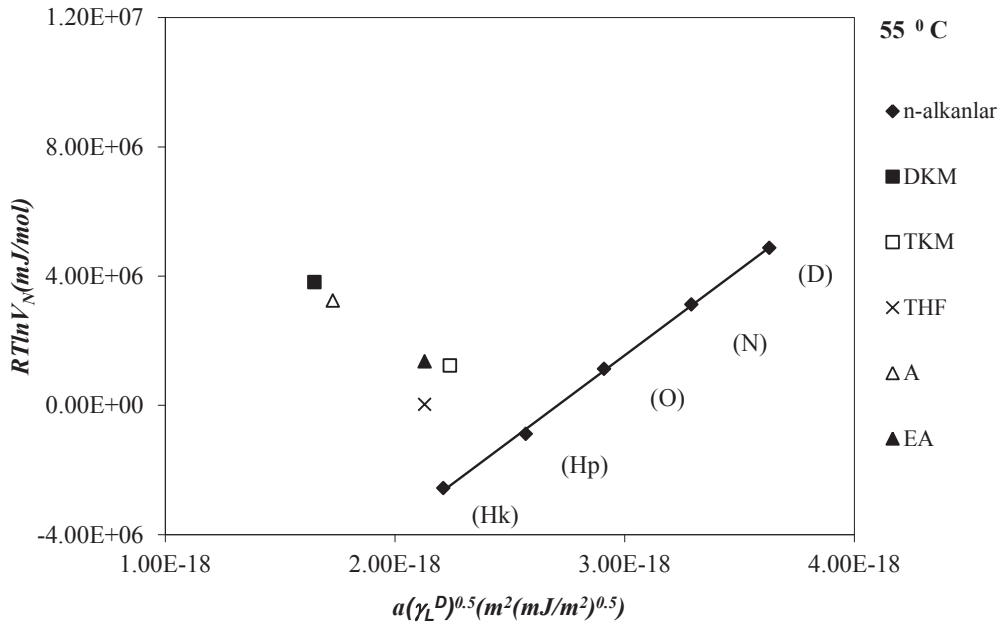
Şekil 5.14 PVBC-DMAC polimerinin 40 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.15 PVBC-DMAC polimerinin 45 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.16 PVBC-DMAC polimerinin 50 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.17 PVBC-DMAC polimerinin 55 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.

Tablo 5.10 PVBC-DMAC polimerinin Schultz metoduna göre hesaplanan γ_S^D değerleri.

T (°C)	Eğim ($\times 10^{24}$)	γ_S^D (mj/m^2)
30	7,54	39,25
35	7,14	35,17
40	6,64	30,39
45	6,19	26,45
50	5,77	22,95
55	5,14	18,21

Çalışılan sıcaklık aralığında, γ_S^D değerleri Dorris-Gray metoduna göre 39,45-19,08 mj/m^2 aralığında değişirken Schultz metoduna göre 39,25-18,21 mj/m^2 aralığında değişmiştir. Her iki metoda göre bulunan γ_S^D değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür.

5.4.2 Asitlik-Bazlık Sabitleri

5.4.2.1 ΔG_A^S Değerlerinin Hesaplanması

ΔG_A^S , değerleri Eşitlik (2.24) yardımıyla hesaplandı. Şekil 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17 kullanılarak, n-alkanlara ait doğru ile polar çözücülerin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklıktan, o çözücüye ait ΔG_A^S değeri bulundu. PVBC-DMAC polimeri için bulunan ΔG_A^S değerleri Tablo 5.11’de sunuldu.

Tablo 5.11 PVBC-DMAC polimerinin $-\Delta G_A^S(kj/mol)$ değerleri.

T (°C)	EA	A	DKM	TKM	THF
30	3,61	8,74	10,00	2,96	3,11
35	3,72	8,60	9,80	3,01	3,07
40	3,95	8,66	9,77	3,30	3,13
45	4,08	8,53	9,62	3,38	3,14
50	4,28	8,58	9,59	3,58	3,20
55	4,22	8,45	9,49	3,45	2,89

ΔG_A^S değeri ne kadar büyükse, çözücü, katı maddenin yüzeyine adsorplanmak için o kadar isteklidir. Tablo 5.11’e göre, en büyük ΔG_A^S değerine DKM’ nin, en düşük ΔG_A^S değerine THF’ nin sahip olduğu diğer çözücülerin ise bunların arasında yer aldığı görüldü. Genel olarak, tüm çözücüler için ΔG_A^S değerlerinin artan sıcaklıkla çok fazla değişmediği anlaşıldı.

5.4.2.2 ΔH_A^S Değerlerinin Hesaplanması

Eşitlik 2.25'e göre $-\Delta G_A^S / T$ değerlerine karşı $1/T$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğiminden ΔH_A^S değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 5.12' de sunuldu.

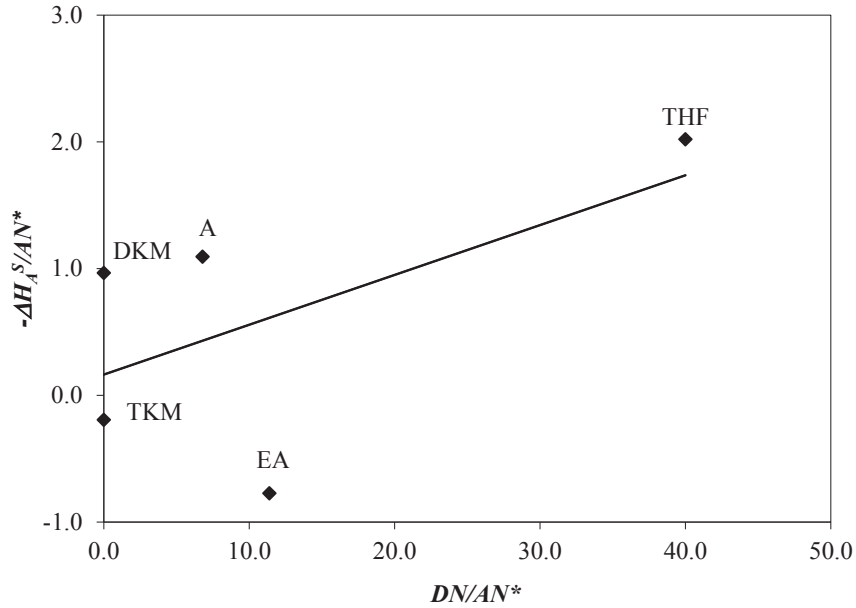
İncelenen yüzey ve çözünen molekülün asit-baz özelliklerinden kaynaklanan ΔH_A^S değeri, entropik faktörleri göz önüne almadan, sıcaklıktan bağımsız olarak, çözücünün madde yüzeyine ne kadar güçlü bir şekilde adsorplandığını, çözücü ile polimer yüzeyi arasındaki etkileşimi ifade eder [152]. Tablo 5.12' den sırasıyla değer artışı DKM<A <THF<TKM<EA olarak gözlenmektedir.

Tablo 5.12 PVBC-DMAC polimerinin $-\Delta H_A^S$ değerleri

Çözücü	EA	A	DKM	TKM	THF
$-\Delta H_A^S (kJ/mol)$	-4,88	11,46	15,84	-4,44	4,24

5.4.2.3 K_A ve K_D Değerlerinin Hesaplanması

K_A ve K_D değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.26 kullanıldı. $-\Delta H_A^S / AN^*$ ve DN / AN^* değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden $K_A=0,0393$ kesim noktasından ise $K_D=0,1635$ olarak bulundu (Şekil 5.18).



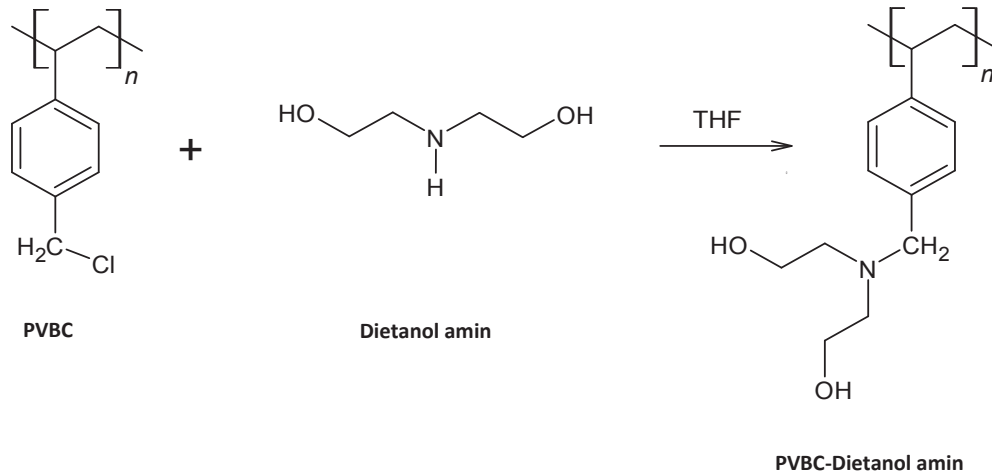
Şekil 5.18 PVBC-DMAC polimeri için $-\Delta H_A^S / AN^*$ 'e karşı DN / AN^* grafiği

$K_D/K_A > 1$ olduğunda katı yüzeyinin bazik, $K_D/K_A < 1$ olduğunda ise asidik olduğu kabul edilir. PVBC-DMAC polimeri için $K_D/K_A > 1$ olduğundan, polimer yüzeyinin bazik karakterde olduğu anlaşılmıştır.

5.5 PVBC-Dietanol Amin Polimerinin Sentezi

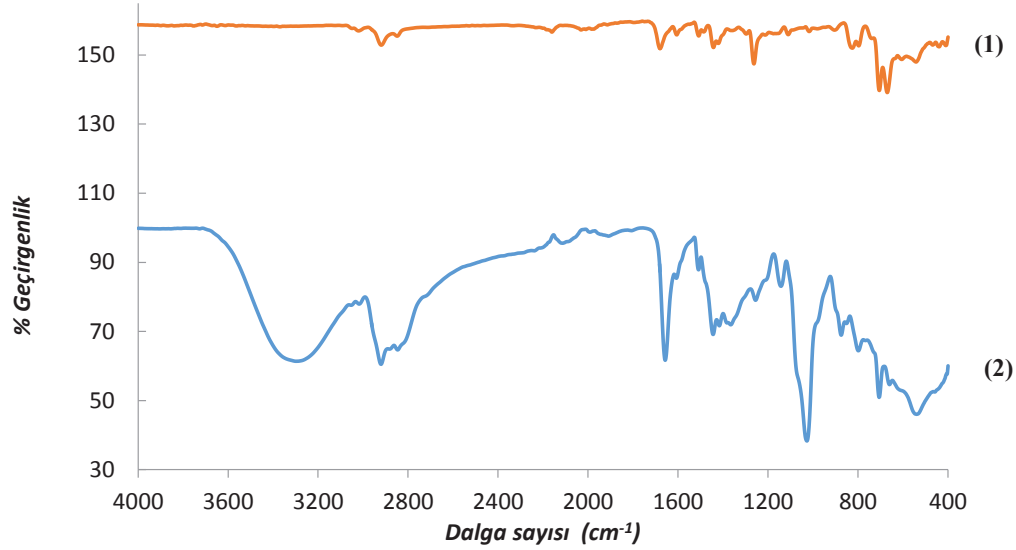
Literatürde yer alan bir çalışmada [205], PVBC-Dietanol amin polimeri eldesi için VBC yapısı dietanol amin ile modifiye edilmiş, daha sonra bu monomer polimerleştirilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında ise; sentezlenen PVBC, dietanol amin ile modifiye edilerek PVBC-Dietanol amin polimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, 1 g PVBC 15 mL THF içerisinde çözüldü. Daha sonra 0 °C 'da bu çözeltiye, 5 mL THF içerisinde 0,80 mL (7,80 mmol) dietanol amin içeren çözelti yavaş yavaş eklendi. Hazırlanan karışım önce oda sıcaklığında 18 saat, daha sonra 60 °C'da 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra 50 ml hekzan içerisine döküldü ve dietanol amin modifiye polimer çöktürüldü. Elde edilen ürün miktarı 1,30 g olarak kaydedildi (Şekil 5.19).



Şekil 5.19 PVBC-Dietanol amin sentezi

Sentezlenen tüm bileşiklerin FT-IR spektrumları Thermo Scientific marka Nicolet 380 model spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.20).



Şekil 5.20 (1) PVBC ve (2) PVBC-Dietanol amin yapılarının FT-IR Spektrumları

Şekil 5.20’de (1) PVBC yapısına ait spektrumda, karakteristik C-Cl gerilmesi yaklaşık 669 cm^{-1} görülmektedir. Polimerde, metil ve metilen gruplarına ait asimetrik gerilme 2918 cm^{-1} dolayındadır. (2) PVBC-Dietanol amin yapısına ait spektrumda $3297,91\text{ cm}^{-1}$ de görülen band PVBC-Dietanol amin yapısına aittir. Amin grubunun C-N gerilme frekansları ise $1365,43\text{ cm}^{-1}$ ve $1254,95\text{ cm}^{-1}$ arasında ortaya çıkmaktadır. (1) PVBC için görülen C-Cl bandının, (2) PVBC-Dietanol amin yapısının spektrumunda olmadığı görülmektedir. Buradan PVBC yapısının dietanol amin ile modifikasyonunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

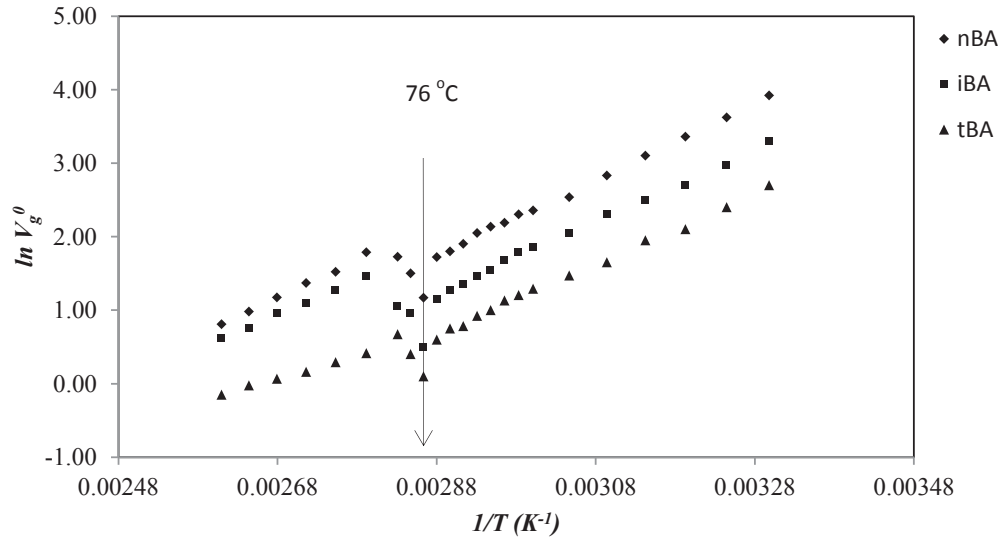
5.6 PVBC-Dietanol Amin Polimerinin Termodinamik Etkileşim

Parametrelerinin TGK Metodu ile İncelenmesi

PVBC-Dietanol amin polimerinin izomerleri ayırma gücü, dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesi ve faz geçiş sıcaklıklarını gözlemleyebilmek için çözücülerin $\ln V_g^0$ değerlerinin $1/T$ ile değişiminden alıkonma diyagramları elde edildi. Bu amaçla PVBC-Dietanol amin polimeri ile hazırlanan kolondan $30\text{-}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında 5°C ’er derece, $60\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında 2°C ’er derece, $85\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında 5°C ’er derece aralıklarla nBA, iBA ve tBA izomerleri geçirildi. Bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 2.7’den hesaplandı ve $30\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında elde edilen sayısal değerler Tablo 5.13’ te verildi. Çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.21’ te sunuldu.

Tablo 5.13 Çalışılan çözücülerin 30-110 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$.

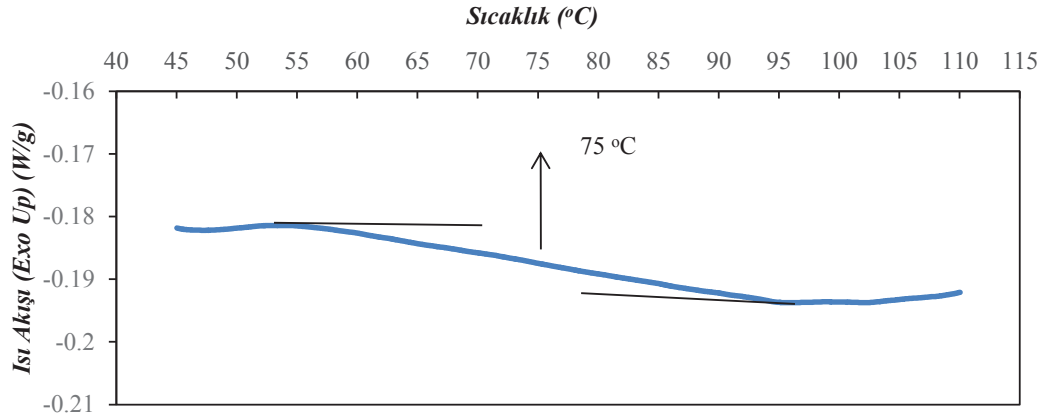
T (°C)	nBA	iBA	tBA
30	50,26	27,11	14,88
35	37,36	19,49	11,02
40	28,68	14,88	8,17
45	22,22	12,18	7,03
50	16,91	9,97	5,21
55	12,60	7,77	4,35
60	10,53	6,36	3,63
62	9,97	5,94	3,33
64	8,91	5,36	3,09
66	8,44	4,65	2,72
68	7,77	4,31	2,51
70	6,69	3,88	2,19
72	6,05	3,58	2,12
74	5,58	3,14	1,82
76	3,21	1,65	1,11
78	4,48	2,59	1,49
80	5,61	2,85	1,96
85	5,95	4,31	1,51
90	4,57	3,58	1,34
95	3,93	2,98	1,17
100	3,22	2,60	1,07
105	2,66	2,12	0,97
110	2,24	1,86	0,86



Şekil 5.21 30-110 °C aralığında nBA, iBA ve tBA çözücülerinin PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı

Şekil 5.21' teki grafiklerin doğrusallıktan saptığı ilk nokta, PVBC-Dietanol amin için T_g değerini ifade etmektedir. Grafikten bu nokta 76 °C olarak belirlenmiştir. Bu değer,

DSC analizinde ısınma eğrisinden (Şekil 5.22) bulunan 75 °C ve literatürde yer alan 82 °C T_g değerleri ile uyumludur [205]. Ayrıca, asetat izomerlerinin alıkonma diyagramlarına bakıldığında, PVBC-Dietanol amin polimerinin bu izomerleri ayırabildiği anlaşılmıştır.



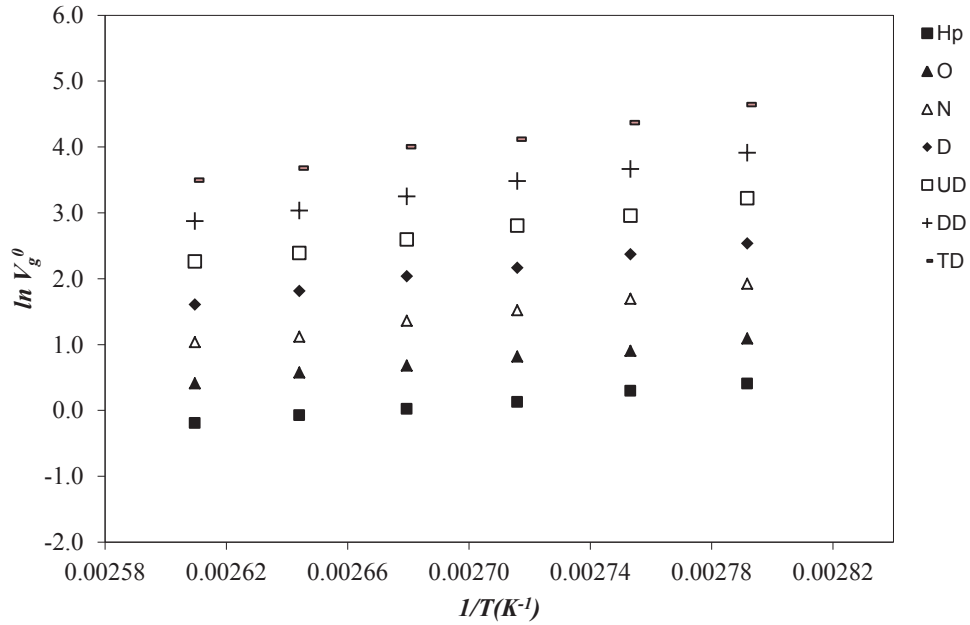
Şekil 5.22 PVBC-Dietanol amin polimerinin DSC ısınma eğrisi (ısıtma hızı 5 °C min⁻¹)

Şekil 5.21'deki diyagramdan termodinamik dengenin görüldüğü sıcaklık aralığı dikkate alınarak, PVBC-Dietanol amin'e ait termodinamik parametreler 85 °C üzerinde hesaplandı.

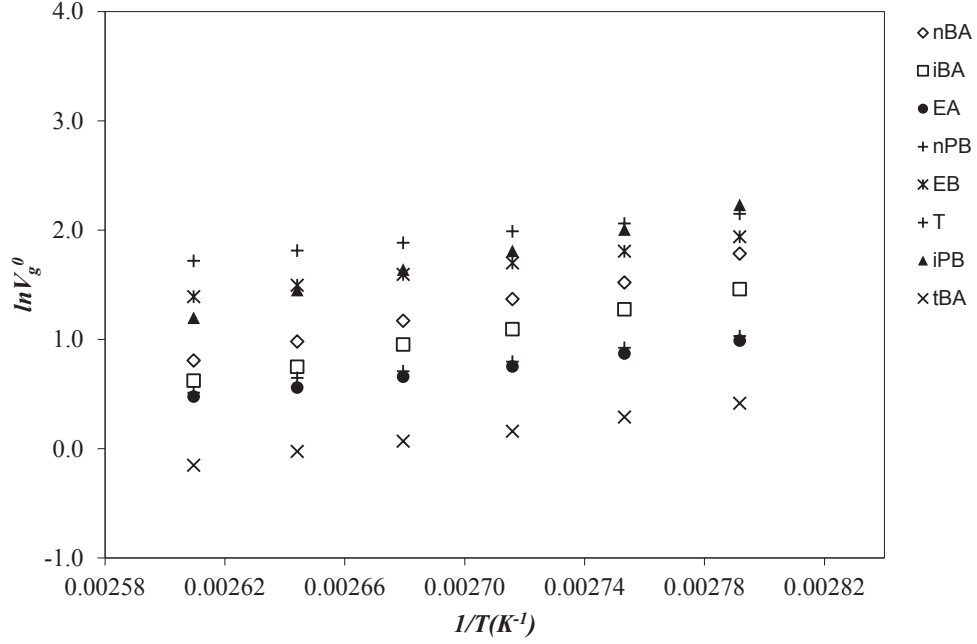
Kolondan 85-110 °C arasında 5'er derece sıcaklık aralıklarıyla polar EA, EB, nBA, iBA, tBA, nPB, iPB, T çözücüleri ile apolar Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücüleri geçirildi. Çalışılan sıcaklıklarda, kullanılan çözücüler için spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 2.7'den elde edildi. Hesaplanan, V_g^0 , değerleri Tablo 5.14'te verildi. Çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'te sunuldu. Çalışılan sıcaklık bölgesinde alıkonma diyagramlarının doğrusal olması denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermiştir.

Tablo 5.14 Çalışılan çözücülerin 85-110 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$.

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	1,50	1,34	1,14	1,02	0,93	0,83
O	2,97	2,47	2,26	1,98	1,78	1,51
N	6,83	5,45	4,57	3,89	3,07	2,83
D	12,63	10,71	8,71	7,68	6,14	4,99
UD	25,07	19,23	16,51	13,39	10,91	9,59
DD	49,98	39,06	32,60	25,80	20,75	17,75
TD	104,09	78,96	61,50	54,67	39,65	33,04
nBA	5,95	4,57	3,93	3,22	2,66	2,24
iBA	4,31	3,58	2,98	2,60	2,12	1,86
tBA	1,51	1,34	1,17	1,07	0,97	0,86
EA	2,69	2,39	2,12	1,93	1,75	1,61
nPB	8,57	7,85	7,30	6,58	6,12	5,57
iPB	9,30	7,41	6,10	5,15	4,27	3,31
EB	6,94	6,08	5,47	4,92	4,46	4,01
T	2,80	2,51	2,21	2,03	1,91	1,67



Şekil 5.23 Hp, O, N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC- Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı



Şekil 5.24 EA, EB, nBA, iBA, tBA, nPB, iPB ve T çözücülerinin 85-110 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı

Eşitlik 2.13 ve 2.14 yardımıyla Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞} , ve Hal denklemleri teorisinin etkileşim parametreleri, χ_{12}^* , hesaplandı. Elde edilen değerler sırasıyla Tablo 5.15 ve Tablo 5.16’da verildi.

Tablo 5.15 PVBC-Dietanol amin polimerinin Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞} .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	4,69	4,65	4,67	4,64	4,60	4,59
O	4,84	4,86	4,78	4,76	4,71	4,73
N	4,84	4,87	4,87	4,85	4,92	4,84
D	5,06	5,01	5,02	4,95	4,98	5,01
UD	5,21	5,24	5,17	5,17	5,16	5,09
DD	5,35	5,35	5,28	5,28	5,28	5,21
TD	5,48	5,48	5,46	5,32	5,40	5,34
nBA	4,27	4,36	4,34	4,37	4,40	4,41
iBA	4,27	4,29	4,30	4,28	4,33	4,31
EA	3,64	3,61	3,59	3,55	3,52	3,47
nPB	4,90	4,80	4,68	4,61	4,51	4,43
iPB	4,52	4,56	4,58	4,58	4,60	4,69
EB	4,41	4,36	4,30	4,24	4,18	4,13
T	4,39	4,34	4,32	4,26	4,18	4,18

Tablo 5.16 PVBC- Dietanol amin polimerinin hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^* .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	3,79	4,72	4,74	4,70	4,66	4,65
O	4,89	4,91	4,83	4,80	4,75	4,76
N	4,88	4,91	4,90	4,88	4,94	4,86
D	5,09	5,04	5,04	4,96	4,99	5,01
UD	5,23	5,26	5,18	5,17	5,16	5,09
DD	5,37	5,36	5,29	5,28	5,27	5,20
TD	5,49	5,48	5,46	5,31	5,38	5,32
nBA	4,34	4,43	4,40	4,43	4,46	4,47
iBA	4,34	4,35	4,37	4,34	4,39	4,37
EA	3,76	3,73	3,71	3,67	3,64	3,59
nPB	4,95	4,85	4,73	4,65	4,54	4,47
iPB	4,57	4,61	4,63	4,62	4,64	4,73
EB	4,47	4,42	4,36	4,30	4,23	4,18
T	4,47	4,42	4,40	4,34	4,25	4,25

Tablo 5.15 ve Tablo 5.16 incelendiğinde, çalışılan sıcaklıklarda kullanılan tüm çözücülerin polimer için zayıf çözücü olduğu görülmektedir. Genel ifade ile Hp, O, D, UD, DD, TD, EA, nPB, EB ve T'nin endotermik çözünürlük gösterdiği, nBA, iBA ve iPB'nin ise ekzotermik çözünürlük gösterdiği görülmüştür. χ_{12}^∞ ve χ_{12}^* parametreleri için bulunan değerler, Ω_1^∞ değerleri için verilen tartışmayı genel olarak desteklemektedir.

Etkin değişim enerji parametresi, χ_{eff} , Eşitlik 2.15'den hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.17'de verildi.

Tablo 5.17 PVBC- Dietanol amin polimerinin etkin değişim enerji parametreleri, χ_{eff} .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	132,41	132,79	135,05	135,67	135,9	137,15
O	122,46	124,42	123,69	124,47	124,46	126,42
N	110,31	112,5	113,63	114,49	117,56	116,66
D	105,78	105,96	107,27	106,81	108,81	110,62
UD	100,36	102,22	101,88	102,89	103,94	103,5
DD	95,62	96,60	96,47	97,51	98,40	98,19
TD	91,40	92,45	93,20	91,69	94,07	94,03
nBA	133,67	138,21	139,01	141,69	144,38	146,62
iBA	121,69	123,51	125,44	126,18	129,23	129,89
EA	154,77	155,3	156,04	155,74	155,99	155,53
nPB	144,05	142,58	140,71	139,99	138,30	137,44
iPB	135,70	138,72	140,9	142,49	144,86	149,68
EB	151,75	151,98	151,44	151,05	150,42	150,31
T	177,05	177,24	178,41	178,01	176,46	178,56

Tablo 5.17'den, χ_{eff} değerlerinin yüksek değerleri bu sıcaklıklarda çözünürlüğün az olduğunu göstermektedir.

Polimerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ , değerleri Eşitlik 2.9 kullanılarak hesaplandı. Elde edilen Ω_1^∞ değerleri Tablo 5.18’ de verildi.

Tablo 5.18 PVBC-Dietanol amin polimerinin ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^∞ .

T (°C)	85	90	95	100	105	110
Hp	234,34	224,62	228,75	221,22	211,66	209,11
O	244,03	247,43	228,10	222,18	210,74	214,09
N	219,79	226,84	224,31	219,63	234,24	214,61
D	249,47	237,06	236,84	219,59	226,21	231,04
UD	264,60	271,94	251,89	249,01	246,81	228,74
DD	279,59	275,94	257,51	255,65	251,87	235,30
TD	289,88	287,72	281,09	243,09	260,07	244,42
nBA	127,60	138,60	135,09	138,92	142,85	144,93
iBA	131,61	132,95	134,75	131,69	138,01	134,64
EA	77,77	75,69	74,03	70,98	68,87	65,94
nPB	237,17	212,8	189,14	174,9	157,37	145,62
iPB	160,75	167,06	169,07	168,02	170,99	186,94
EB	154,39	147,19	137,69	129,58	121,43	115,55
T	163,10	155,28	151,40	142,67	131,34	131,16

Tablo 5.18’e göre polimer için çalışılan tüm çözücüler, verilen sıcaklıklarda zayıf çözücüdür. Elde edilen sonuçlar χ_{12}^∞ ve χ_{eff} sonuçları ile uyumludur. Çözücüler için $\Delta\bar{H}_1^s$, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ ve $\Delta\bar{H}_v$ değerleri sırası ile Eşitlik 2.10, Eşitlik 2.11 ve Eşitlik 2.12’den hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 5.19’ da sunuldu.

Tablo 5.19 $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden elde edilen molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_{vl}$ (kcal/mol) [204]

Çözücü	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_1^s$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vl}$
Hp	1,2	-6,5	7,8	7,6
O	1,8	-7,0	8,8	8,2
N	0,1	-9,8	9,9	8,8
D	0,9	-10,0	10,9	9,4
UD	1,6	-10,5	12,1	9,9
DD	1,8	-11,4	13,2	10,4
TD	2,0	-12,4	14,4	10,9
nBA	-1,2	-10,5	9,3	8,6
iBA	-0,3	-9,2	8,9	8,7
EA	1,8	-5,6	7,4	7,7
nPB	5,3	-4,7	10,0	9,1
iPB	-1,3	-10,9	9,6	9,0
EB	3,3	-5,9	9,1	8,5
T	2,6	-5,5	8,0	7,9

$\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerleri dikkate alındığında polimerin, Hp, O, D, UD, DD, TD, EA, nPB, EB ve T’deki çözünürlüğünün endotermik iken, nBA, iBA ve iPB’deki çözünürlüğünün ise

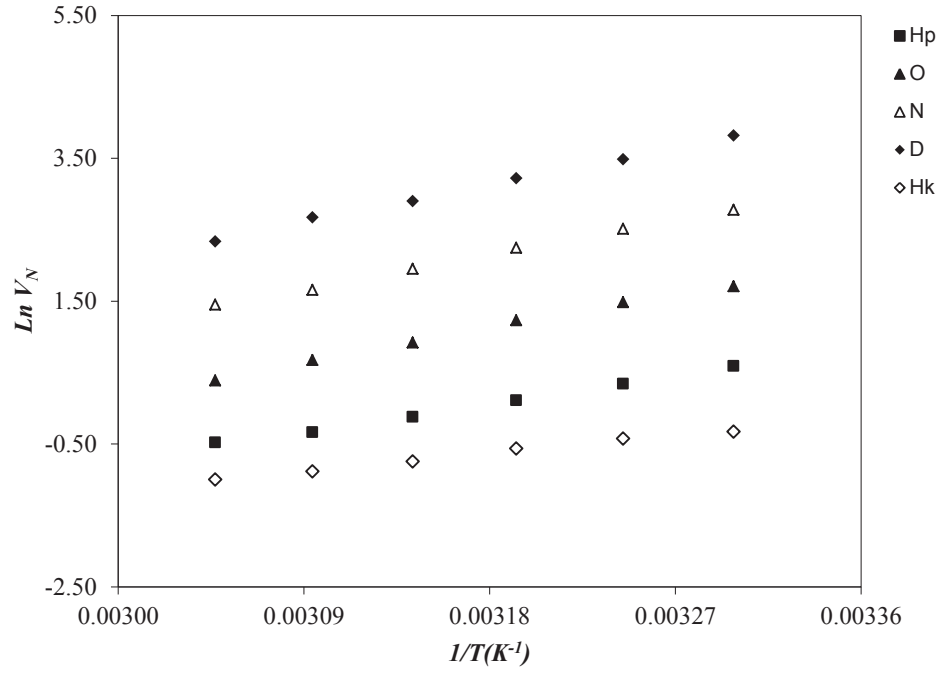
ekzotermik olduğu açıkça anlaşılmaktadır. TKG deneyleri ile elde edilen $\Delta\overline{H}_v$ değerleri, literatürde verilen $\Delta\overline{H}_{vl}$ değerleri ile genel olarak uyusmaktadır.

5.7 PVBC-Dietanol Amin Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TKG Metodu ile İncelenmesi

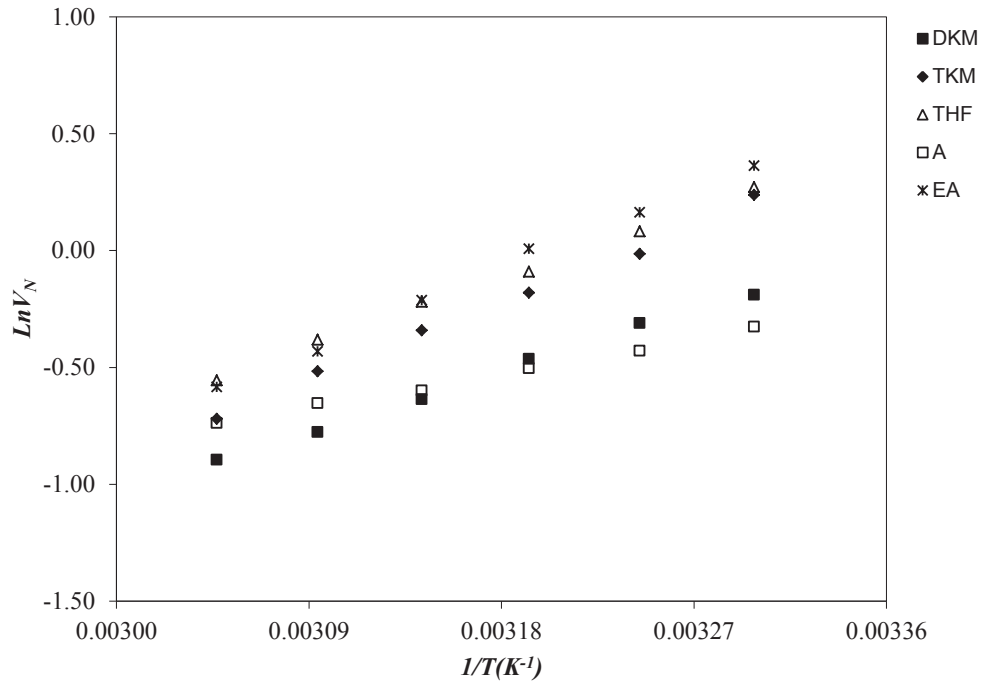
PVBC-Dietanol amin polimerinin adsorpsiyon, yüzey ve Lewis asit-baz özelliklerini incelemek için, kolondan 30-55 °C sıcaklık aralığında 5'er derece sıcaklık artışıyla polar EA, A, DKM, TKM, THF, T, DEE çözücülerini ile apolar Hk, Hp, O, N ve D çözücülerini geçirildi. Eşitlik 2.16 yardımıyla çözücülerin net alıkonma hacimleri, V_N , her bir çalışılan sıcaklık için hesaplandı. Elde edilen sayısal değerler Tablo 5.20'de sunuldu. Kullanılan çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'de verildi.

Tablo 5.20 Çalışılan çözücülerin 30-50 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki net alıkonma hacimleri, $V_N (cm^3/g)$.

T (°C)	30	35	40	45	50	55
Hk	0,72	0,65	0,57	0,47	0,41	0,37
Hp	1,81	1,41	1,12	0,89	0,71	0,62
O	5,51	4,40	3,42	2,51	1,96	1,48
N	16,12	12,35	9,46	7,04	5,25	4,26
D	45,53	32,69	25,02	18,19	14,50	10,31
EA	1,44	1,18	1,01	0,81	0,65	0,56
A	0,72	0,65	0,60	0,55	0,52	0,48
DKM	0,83	0,73	0,63	0,53	0,46	0,41
TKM	1,27	0,99	0,83	0,71	0,60	0,49
THF	1,31	1,08	0,91	0,80	0,68	0,57
T	4,80	3,80	2,81	2,27	1,73	1,48
DEE	0,40	0,39	0,39	0,44	0,24	0,62



Şekil 5.25 Hk, Hp, O, N, ve D çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı



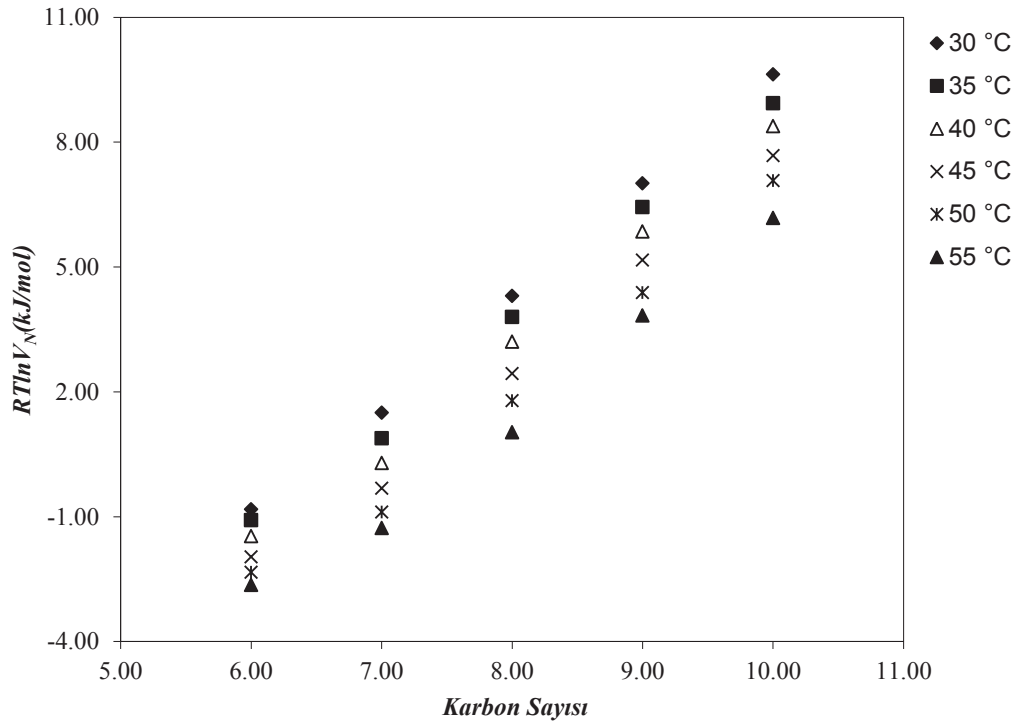
Şekil 5.26 EA, A, DKM, TKM ve THF çözücülerinin 30-55 °C aralığında PVBC-Dietanol amin üzerindeki alıkonma diyagramı

5.7.1 Dispersif Yüzey Enerjileri

PVBC-Dietanol amin polimerinin dispersif yüzey enerjisi Dorris-Gray ve Schultz olmak üzere iki farklı metot ile hesaplandı.

5.7.1.1 Dorris-Gray Metodu ile γ_S^D Değerlerinin Hesaplanması

Bu metota göre, 30-55 °C aralığında alkanların karbon sayısı ile $RT\ln V_N$ arasında çizilen doğruların eğiminden, bir metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$, değerleri belirlendi. Belirlenen değerler yardımıyla Eşitlik 2.19 ve 2.20 kullanılarak γ_S^D ve $\gamma_{L[CH_2]}$ değerleri hesaplandı. Şekil 5.27’de alkanların karbon sayısı- $RT\ln V_N$ grafikleri, Tablo 5.21’de ise $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{L[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri verildi.



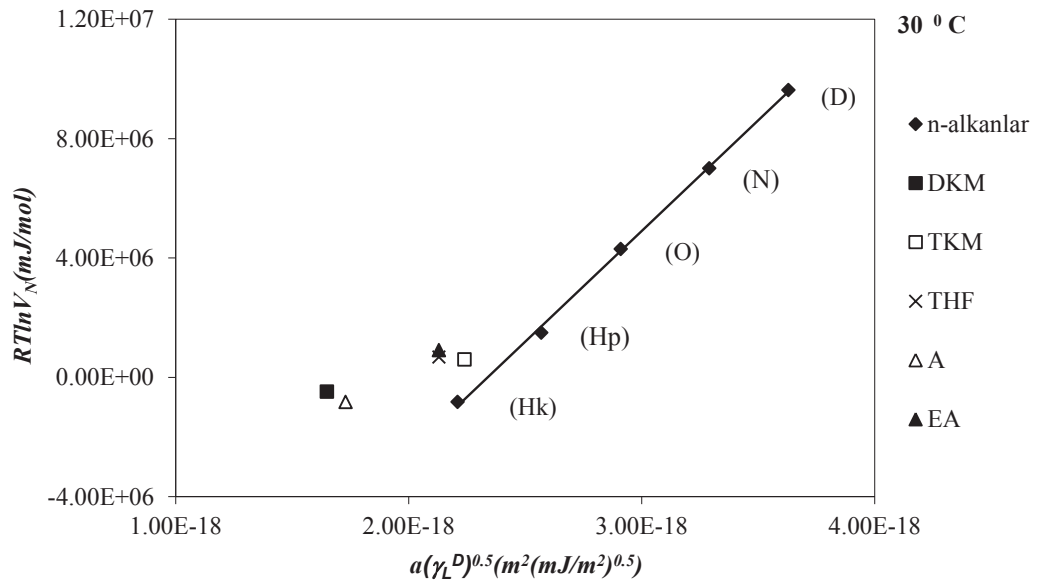
Şekil 5.27 PVBC- Dietanol amin polimeri için $RT\ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi grafiği

Tablo 5.21 PVBC-Dietanol amin polimerinin Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\gamma_{L[CH_2]}$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri.

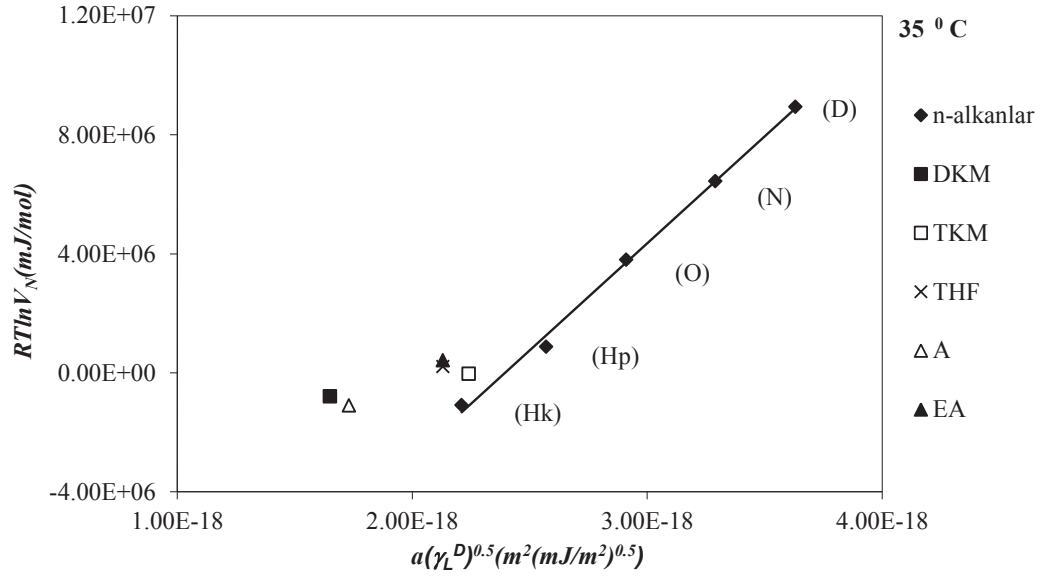
T (°C)	$\gamma_{L[CH_2]}$ (mj/m ²)	$\Delta G_{A[CH_2]}$ (10 ⁶ mj/mol)	γ_S^D (mj/m ²)
30	35,02	2,64	38,12
35	34,73	2,56	36,13
40	34,44	2,53	35,48
45	34,15	2,48	34,40
50	33,86	2,41	32,82
55	33,57	2,27	29,49

5.7.1.2 Schultz Metodu ile γ_S^D Değerlerinin Hesaplanması

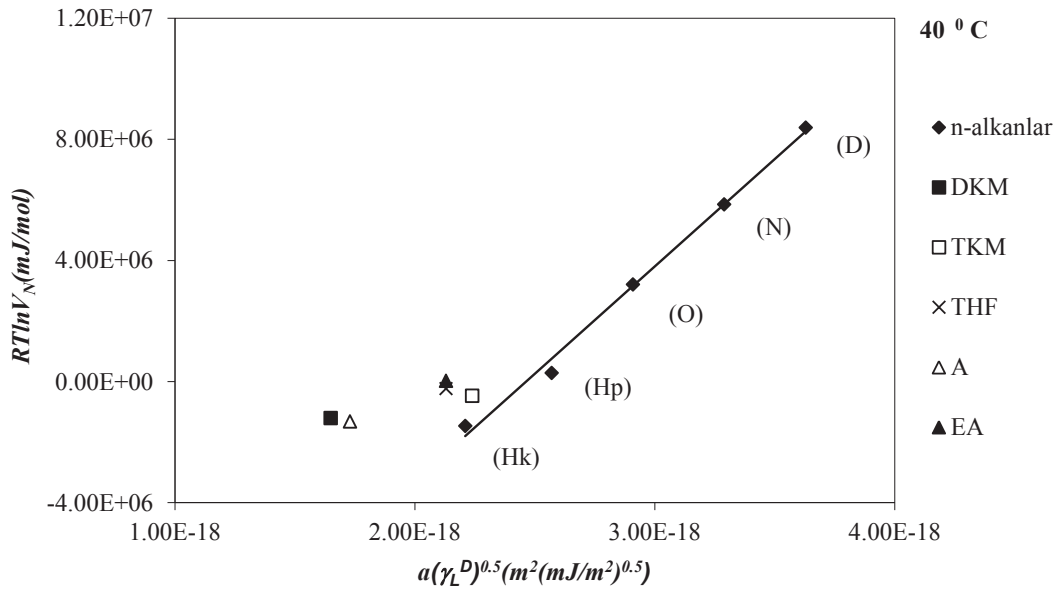
Eşitlik 2.22 yardımıyla 30-55 °C aralığı için $RTLnV_N$ değerleri hesaplandı. Tüm çalışılan çözücülerin $a\sqrt{\gamma_L^D}$ değerleri literatürden elde edildi. $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafikleri Şekil 5.28, 5.29, 5.30, 5.31, 5.32 ve 5.33’de verildi. Metoda göre çizilen grafiklerdeki alkanların referans doğrusunun eğiminden bulunan γ_S^D değerleri ise Tablo 5.22’de sunuldu.



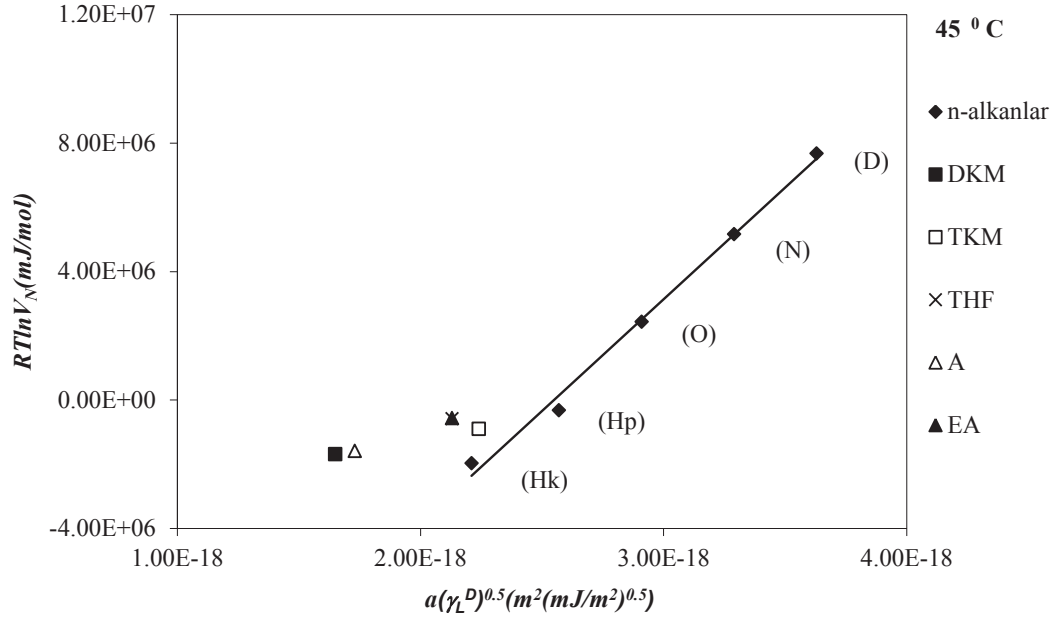
Şekil 5.28 PVBC-Dietanol amin polimerinin 30 °C’ de $(RTLnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



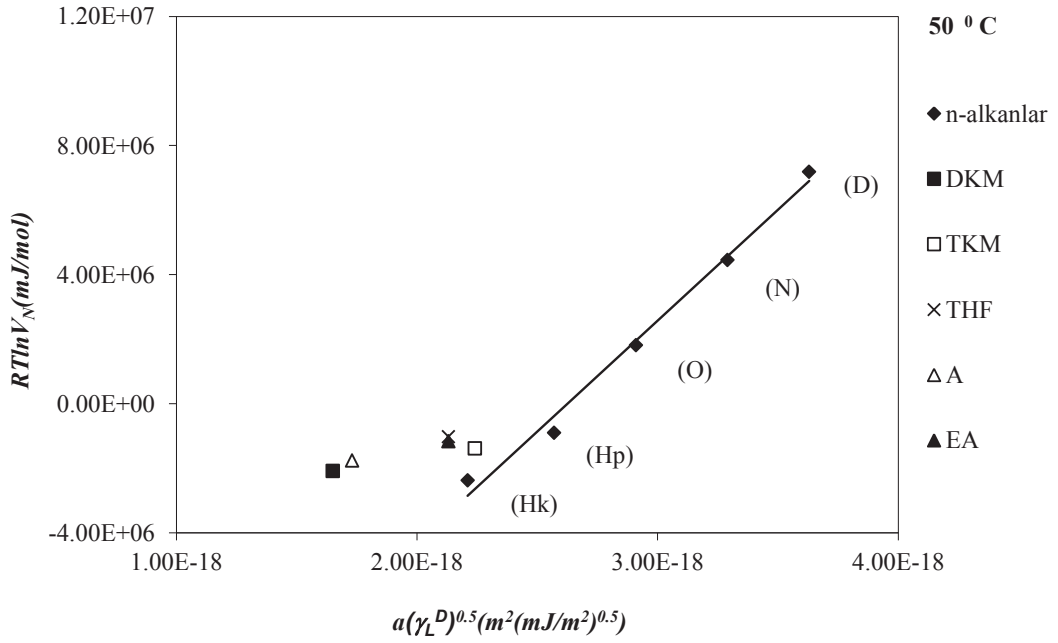
Şekil 5.29 PVBC-Dietanol amin polimerinin 35 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



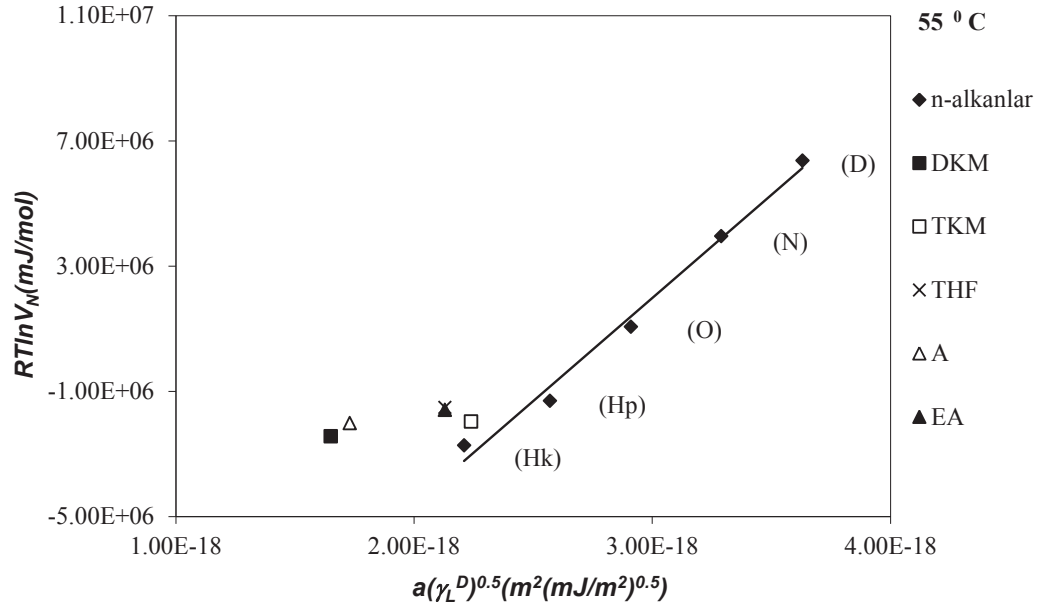
Şekil 5.30 PVBC-Dietanol amin polimerinin 40 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.31 PVBC-Dietanol amin polimerinin 45 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.32 PVBC-Dietanol amin polimerinin 50 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.33 PVBC-Dietanol amin polimerinin 55 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.

Tablo 5.22 PVBC-Dietanol amin polimerinin Schultz metoduna göre hesaplanan γ_S^D değerleri.

T (°C)	Eğim ($\times 10^{24}$)	γ_S^D (mJ/m^2)
30	7,42	37,94
35	7,19	35,65
40	7,10	34,72
45	6,96	33,40
50	6,77	31,58
55	6,39	28,16

γ_S^D değerleri çalışılan sıcaklık aralığında, Dorris-Gray metodu ile 38,12-29,49 mJ/m^2 aralığında değişirken, Schultz metodu ile 37,94-28,16 mJ/m^2 aralığında değişti. İki metot ile hesaplanan γ_S^D değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve artan sıcaklık ile azaldığı belirlenmiştir.

5.7.2 Asitlik-Bazlık Sabitleri

5.7.2.1 ΔG_A^S Değerlerinin Hesaplanması

Eşitlik 2.24 kullanılarak ΔG_A^S değerleri hesaplandı. Her bir çözücü için, n-alkanlara ait doğru ile polar çözücülerin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklık belirlenerek ΔG_A^S değerleri bulundu (Şekil 5.28-5.33). Elde edilen ΔG_A^S değerleri Tablo 5.23'te sunuldu.

Tablo 5.23 PVBC-Dietanol amin polimerinin $-\Delta G_A^S(kj/mol)$ değerleri.

T (°C)	EA	A	DKM	TKM	THF
30	2,47	3,70	4,63	1,34	2,24
35	2,32	3,68	4,56	1,07	2,11
40	2,39	3,89	4,57	1,12	2,13
45	2,35	4,11	4,57	1,25	2,34
50	2,25	4,40	4,62	1,26	2,38
55	1,82	4,14	4,27	0,68	1,89

Tablo 5.23'e göre, en büyük ΔG_A^S değerine DKM'nin, en düşük ΔG_A^S değerine TKM' nin sahip olduğu, diğer çözücülerin ise bunların arasında yer aldığı anlaşıldı. ΔG_A^S değerlerinin, genel olarak tüm çözücüler için artan sıcaklıkla çok değişmediği görüldü.

5.7.2.2 ΔH_A^S Değerlerinin Hesaplanması

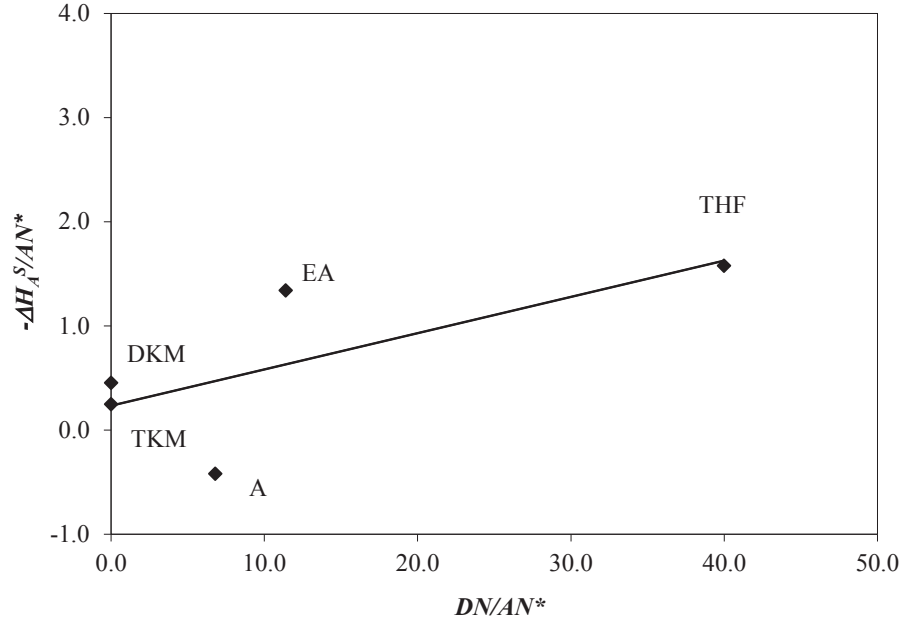
Polar çözücüler için ΔH_A^S değerleri Eşitlik 2.25 yardımıyla çizilen $(-\Delta G_A^S / T) - (1/T)$ grafiği kullanılarak belirlendi. Elde edilen değerler Tablo 5.24' te sunuldu. Tablo 5.24' ten sırasıyla değer artışı EA<DKM<TKM<THF<A olarak gözlenmektedir.

Tablo 5.24 PVBC- Dietanol amin polimerinin $-\Delta H_A^S$ değerleri

Çözücü	EA	A	DKM	TKM	THF
$-\Delta H_A^S(kj/mol)$	8,43	-4,41	7,41	5,61	3,31

5.7.2.3 K_A ve K_D Değerlerinin Hesaplanması

Eşitlik 2.26 kullanılarak çizilen $(-\Delta H_A^S / AN^*) - (DN / AN^*)$ grafiği yardımıyla, K_A ve K_D değerleri belirlendi. Elde edilen grafik Şekil 5.34'te sunuldu. Grafik yardımıyla K_A değeri 0,0348, K_D değeri ise 0,2331 olarak bulundu. $K_D / K_A > 1$ olduğundan, PVBC-Dietanol amin polimer yüzeyinin bazik karaktere sahip olduğu tespit edilmiştir.

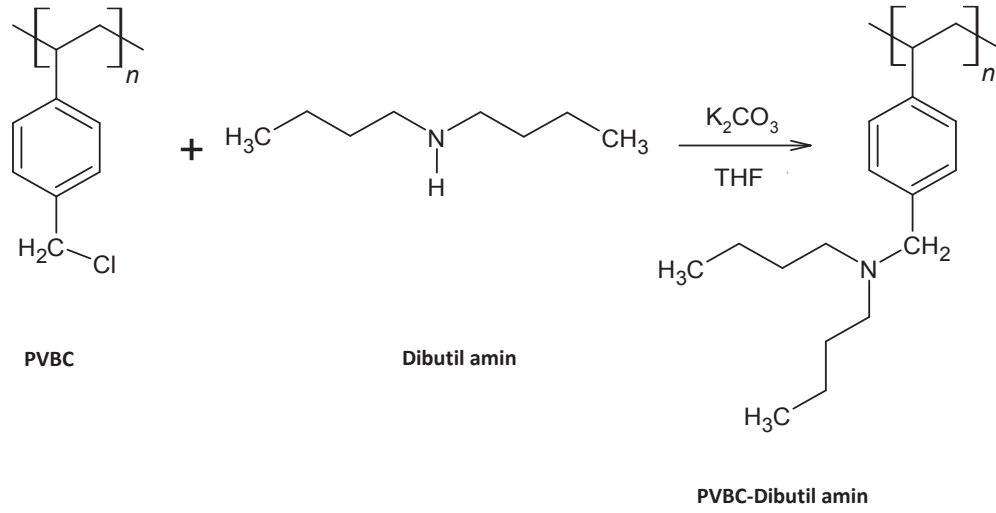


Şekil 5.34 PVBC-Dietanol amin polimeri için $-\Delta H_A^S/AN^*$ 'e karşı DN/AN^* grafiği

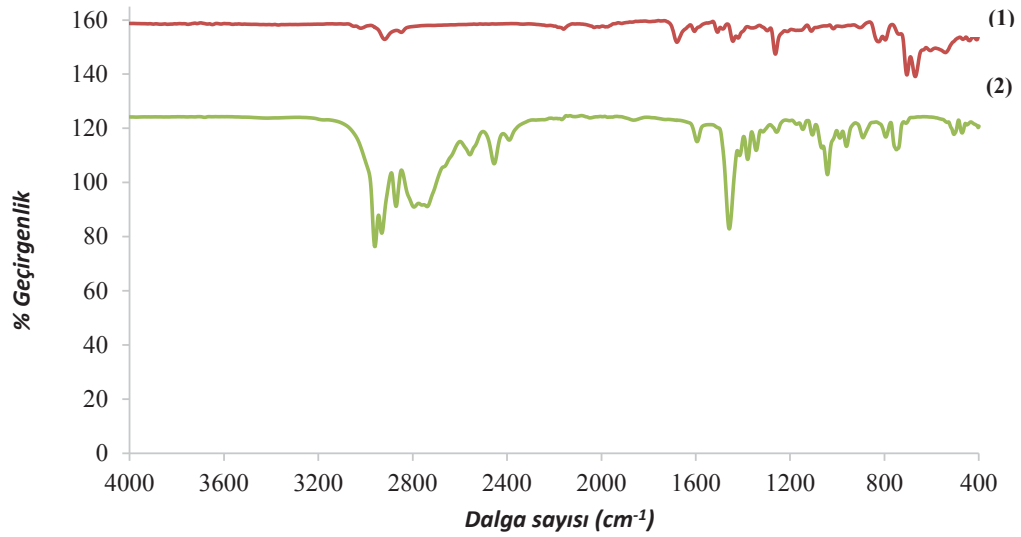
5.8 PVBC-Dibutil Amin Polimerinin Sentezi

Literatürde yer alan bir çalışmada [206], VBC yapısı dibutil amin ile modifiye edilmiş, elde edilen bu monomer sonrasında polimerleştirilerek PVBC-Dibutil amin polimeri elde edilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında, öncelikle PVBC yapısı sentezlenmiş ve dibutil amin ile modifiye edilerek PVBC-Dibutil amin polimeri sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, 1 g PVBC 15 mL THF içerisinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiye 0 °C'da, 5 mL THF içerisinde 1,20 mL (6,55 mmol) dibutil amin içeren çözelti yavaş yavaş eklendi. Hazırlanan karışım önce oda sıcaklığında 18 saat, daha sonra 60 °C'da 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 50 ml hekzan içerisine döküldü ve polimer çöktürüldü. Elde edilen PVBC-Dibutil amin süzüldü, sırasıyla hekzan ve eter ile yıkandı. Polimer oda sıcaklığında vakum altında 24 saat boyunca tutularak kurutuldu. Ürün 1,51 g olarak elde edilmiştir (Şekil 5.35).



Şekil 5.35 PVBC-Dibutil amin sentezi



Şekil 5.36 Sentezlenen (1) PVBC ve (2) PVBC-Dibutil amin yapılarının FT-IR spektrumları

Şekil 5.36'da, (1) PVBC yapısının spektrumunda, yaklaşık 669 cm^{-1} de C-Cl gerilmesi için karakteristik bir band görülmektedir. Polimerde, metil ve metilen gruplarına ait asimetrik gerilme 2918 cm^{-1} dolayındadır. (2) PVBC-Dibutil amin polimerinin spektrumunda $1379,64\text{ cm}^{-1}$ ve $1257,35\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, amin grubunun C-N gerilme frekanslarını ifade etmektedir.

(1) PVBC için görülen C–Cl bandının, (2) PVBC-Dibutil amin yapısının spektrumunda olmadığı görülmektedir. Buradan PVBC yapısının dibutil amin ile modifikasyonunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

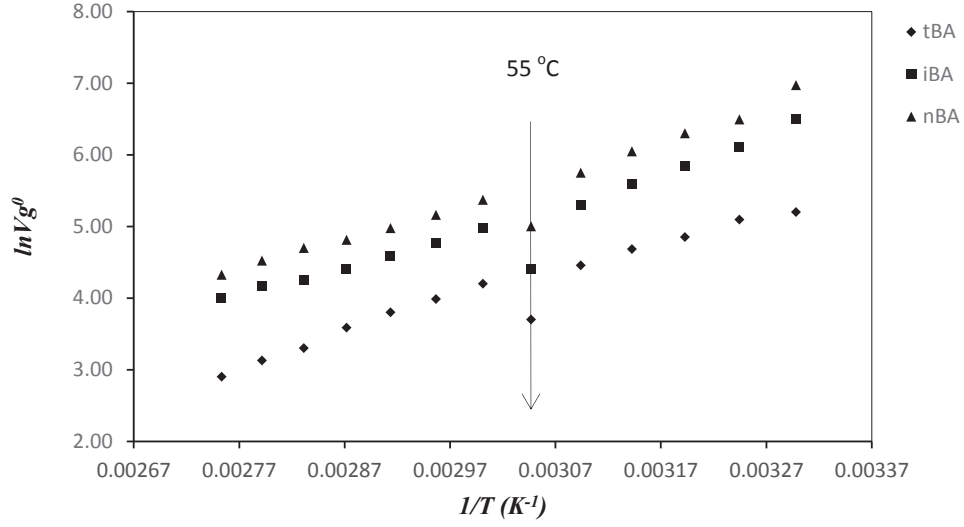
5.9 PVBC-Dibutil Amin Polimerinin Termodinamik Etkileşim

Parametrelerinin TGK Metodu ile İncelenmesi

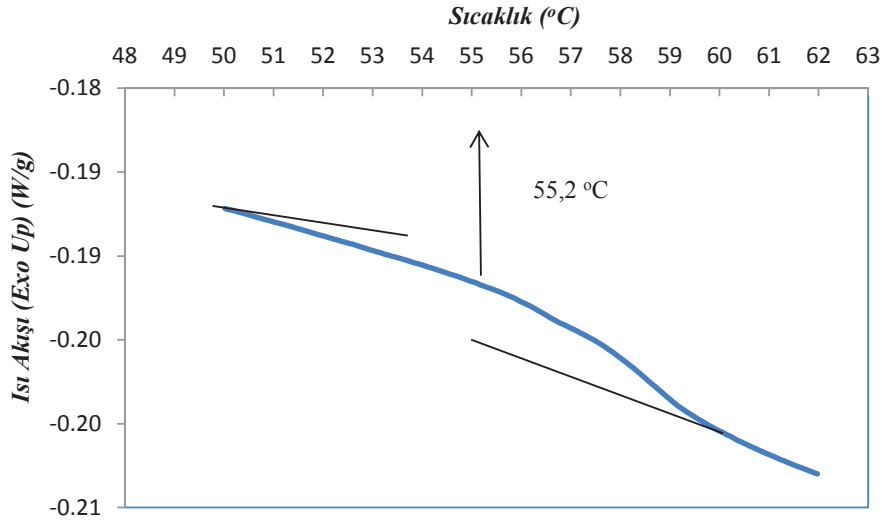
PVBC-Dibutil amin polimeri için izomerleri ayırma gücü, dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesi ve faz geçiş sıcaklıklarını belirlemek için çözücülerin $\ln V_g^0$ değerlerinin $1/T$ ile değişiminden alıkonma diyagramları elde edildi. Bu amaçla PVBC-Dibutil amin polimeri ile hazırlanan kolondan 30-90 °C arasında 5'er derece aralıklarla nBA, iBA ve tBA izomerleri geçirildi. Bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 2.7'den hesaplandı ve 30-90 °C sıcaklık aralığında elde edilen sayısal değerler Tablo 5.25'te verildi. Çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.37' de sunuldu.

Tablo 5.25 Çalışılan çözücülerin 30-90 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$.

T (°C)	tBA	iBA	nBA
30	181,27	665,14	1064,43
35	162,83	445,86	661,02
40	127,77	343,91	544,13
45	107,79	268,55	422,62
50	85,89	200,34	313,35
55	40,45	81,45	148,41
60	66,69	144,43	215,27
65	53,78	117,74	173,91
70	44,70	98,29	144,66
75	36,07	80,97	122,77
80	27,11	70,11	109,95
85	22,75	64,07	92,03
90	18,17	54,60	75,41



Şekil 5.37 30-90 °C aralığında tBA, iBA ve nBA çözücülerinin PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı



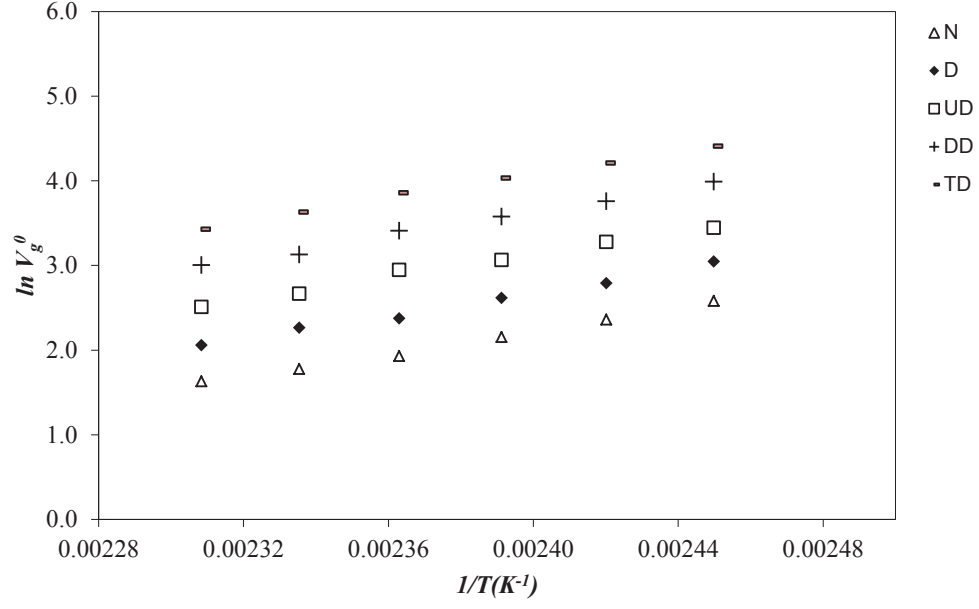
Şekil 5.38 PVBC-Dibutil amin polimerinin DSC ısınma eğrisi (ısıtma hızı 5 $^{\circ}C \min^{-1}$)

Şekil 5.37’ deki grafiklerin doğrusallıktan saptığı ilk nokta olan 55 $^{\circ}C$, PVBC-Dibutil amin için camı geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık, PVBC-Dibutil amin polimerine ait DSC analizindeki ısınma eğrisinden belirlenen 55,2 $^{\circ}C$ T_g değeri ile uyumludur (Şekil 5.38). Asetat izomerlerinin alıkonma diyagramlarından, PVBC-Dibutil amin polimerinin bu izomerleri ayırabildiği anlaşılmıştır.

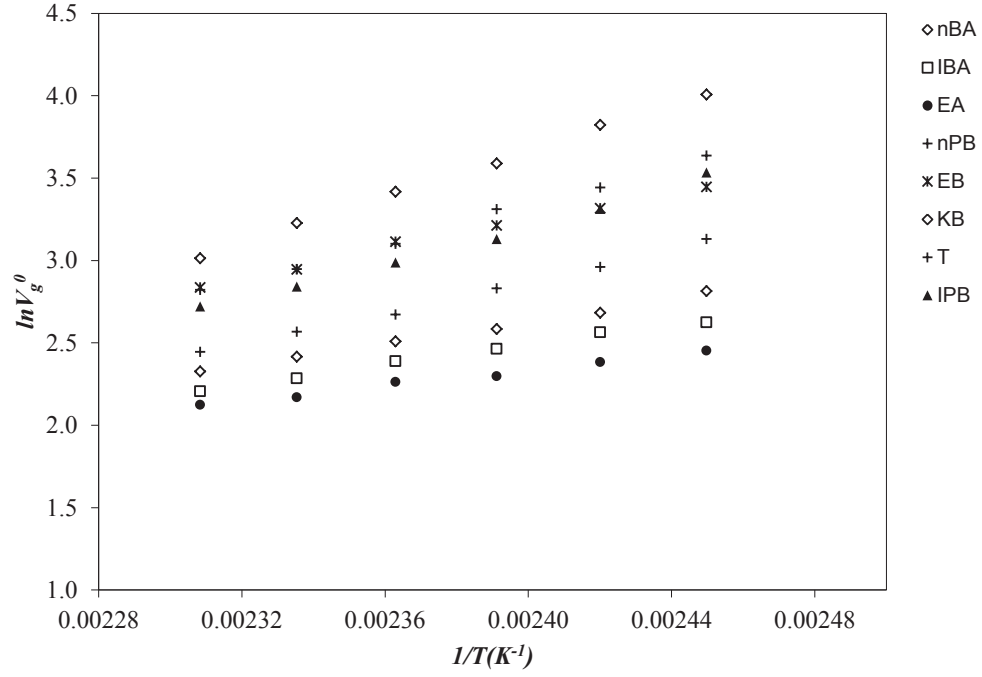
PVBC-Dibutil amin'e ait termodinamik parametreler termodinamik dengenin görüldüğü 85°C üzerinde hesaplandı. Bu amaçla kolondan 135-160 °C arasında 5'er derece sıcaklık aralıklarıyla polar EA, EB, nBA, iBA, nPB, iPB, T ve KB çözücüleri ile apolar N, D, UD, DD ve TD çözücüleri geçirildi. Kullanılan çözücüler için çalışılan sıcaklıklardaki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 2.7'den elde edildi. Hesaplanan, V_g^0 , değerleri Tablo 5.26'da verildi. Çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.39 ve Şekil 5.40'te sunuldu. Çalışılan sıcaklık aralığında alıkonma diyagramlarının doğrusal olması denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermiştir.

Tablo 5.26 Çalışılan çözücülerin 135-160 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, $V_g^0 (cm^3/g)$.

T (°C)	135	140	145	150	155	160
N	13,17	10,60	8,62	6,88	5,91	5,10
D	21,06	16,27	13,65	10,74	9,61	7,81
UD	31,34	26,48	21,41	19,02	14,36	12,29
DD	53,95	42,84	35,77	30,21	22,78	20,11
TD	81,99	67,26	56,29	47,30	37,68	30,78
nBA	16,67	14,62	13,25	12,29	11,19	10,24
iBA	13,80	12,98	11,74	10,89	9,81	9,07
EA	11,61	10,84	9,94	9,61	8,76	8,35
nPB	37,92	31,29	27,39	22,20	19,05	16,80
iPB	34,24	27,44	22,88	19,83	17,13	15,20
EB	31,36	27,57	24,84	22,49	19,01	17,05
KB	54,98	45,72	36,17	30,50	25,22	20,34
T	22,86	19,29	16,97	14,45	13,02	11,52



Şekil 5.39 N, D, UD, DD ve TD çözücülerinin 135-160 °C aralığında PVBC- Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı



Şekil 5.40 EA, EB, nBA, iBA, nPB, iPB, KB ve T çözücülerinin 135-160 °C aralığında PVBC- Dibütil amin üzerindeki alıkonma diyagramı

Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞} , ve Hal denklemi teorisinin etkileşim parametreleri, χ_{12}^* , sırasıyla Eşitlik 2.13 ve 2.14 yardımıyla hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.27 ve Tablo 5.28’de verildi.

Tablo 5.27 PVBC-Dibutil amin polimerinin Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞} .

T (°C)	135	140	145	150	155	160
N	2,68	2,77	2,85	2,95	2,98	3,01
D	2,87	2,98	3,02	3,12	3,10	3,18
UD	3,13	3,14	3,20	3,17	3,30	3,32
DD	3,25	3,30	3,32	3,32	3,44	3,42
TD	3,50	3,50	3,50	3,49	3,55	3,58
nBA	1,82	1,83	1,80	1,76	1,74	1,72
iBA	1,76	1,70	1,69	1,65	1,65	1,62
EA	1,04	1,01	1,00	0,94	0,93	0,89
nPB	1,87	1,93	1,93	2,01	2,04	2,04
iPB	1,74	1,83	1,88	1,90	1,93	1,93
EB	1,49	1,49	1,48	1,46	1,51	1,51
KB	0,89	0,95	1,07	1,12	1,19	1,30
T	1,06	1,12	1,14	1,20	1,20	1,22

Tablo 5.28 PVBC-Dibutil amin polimerinin hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^* .

T (°C)	135	140	145	150	155	160
N	2,52	2,60	2,67	2,76	2,79	2,82
D	2,67	2,78	2,81	2,90	2,87	2,95
UD	2,91	2,91	2,96	2,92	3,04	3,05
DD	2,99	3,04	3,04	3,04	3,16	3,12
TD	3,21	3,21	3,20	3,18	3,23	3,26
nBA	1,76	1,76	1,73	1,69	1,66	1,64
iBA	1,68	1,61	1,60	1,56	1,55	1,52
EA	1,09	1,05	1,04	0,98	0,98	0,94
nPB	1,77	1,82	1,82	1,89	1,92	1,92
iPB	1,64	1,73	1,78	1,80	1,82	1,82
EB	1,43	1,43	1,41	1,39	1,44	1,44
KB	0,86	0,92	1,03	1,08	1,16	1,26
T	1,04	1,10	1,12	1,17	1,18	1,20

Tablo 5.27 ve Tablo 5.28 incelendiğinde, alkanların polimer için çalışılan sıcaklıklarda zayıf çözücü olduğu görülmektedir. nBA, iBA, EA, nPB, iPB, EB, KB ve T’nin ise polimer için orta derecede zayıf çözücü olduğu söylenebilir. Genel olarak nBA, iBA, EA’nın endotermik çözünürlük gösterdiği, N, D, UD, DD, TD, nPB, iPB, KB ve T’nin ise ekzotermik çözünürlük gösterdiği belirlenmiştir. EB’nin ise atermale yakın bir çözünürlük sergilediği görülmüştür. χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* parametreleri için bulunan değerlerin, Ω_1^{∞} değerleri için verilen tartışmayı genel anlamda desteklediği görülmektedir.

Etkin değişim enerji parametresi, χ_{eff} , Eşitlik 2.15'den hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.29'te verildi.

Tablo 5.29 PVBC-Dibutil amin polimerinin etkin değişim enerji parametreleri, χ_{eff} .

T (°C)	135	140	145	150	155	160
N	57,24	60,05	62,70	66,09	67,47	68,91
D	56,60	59,85	61,11	64,23	64,06	66,61
UD	57,87	58,40	60,14	59,71	63,42	64,17
DD	55,72	57,29	57,88	58,33	61,50	61,19
TD	56,81	57,33	57,56	57,83	59,34	60,46
nBA	48,25	48,65	47,93	46,40	45,76	45,04
iBA	39,56	37,54	37,10	35,81	35,80	34,94
EA	24,96	23,28	22,84	19,59	19,92	17,82
nPB	50,02	52,23	52,49	55,72	57,06	57,53
iPB	46,46	49,95	52,19	53,17	54,44	54,86
EB	43,99	44,25	43,63	42,96	45,42	45,50
KB	26,71	29,66	35,48	38,29	42,38	48,11
T	30,98	33,93	35,05	38,01	38,30	39,73

Tablo 5.29 incelendiğinde, χ_{eff} değerlerinin genel olarak zayıf çözünürlük gösteren alkanlarda daha büyük olduğu, alkanlara göre çözünürlüğü daha iyi olan çözücülerde ise değerin daha düşük olduğu görölmektedir. χ_{eff} değerlerinin; χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* değerleri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Polimerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^{∞} , değerleri Eşitlik 2.9 kullanılarak hesaplandı. Elde edilen Ω_1^{∞} değerleri Tablo 5.30' de verildi.

Tablo 5.30 PVBC-Dibutil amin polimerinin ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^{∞} .

T (°C)	135	140	145	150	155	160
N	21,45	23,23	24,98	27,49	28,22	29,00
D	23,43	26,02	26,73	29,42	28,63	30,76
UD	27,59	27,59	29,00	27,88	31,69	31,92
DD	28,09	29,46	29,55	29,47	33,09	31,88
TD	32,71	32,68	32,21	31,81	33,34	34,26
nBA	9,52	9,53	9,29	8,87	8,67	8,46
iBA	9,17	8,62	8,47	8,13	8,08	7,84
EA	5,19	5,02	4,96	4,67	4,67	4,48
nPB	9,84	10,35	10,32	11,14	11,42	11,43
iPB	8,57	9,34	9,82	9,98	10,21	10,21
EB	7,26	7,26	7,11	6,96	7,32	7,29
KB	3,45	3,66	4,09	4,31	4,64	5,14
T	5,13	5,43	5,54	5,85	5,86	6,00

Tablo 5.30'a göre, elde edilen sonuçlar χ_{12}^{∞} ve χ_{eff} sonuçlarını desteklemektedir. Çözücüler için, $\Delta\bar{H}_1^s$ Eşitlik 2.10'dan, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ Eşitlik 2.11'den, $\Delta\bar{H}_v$ Eşitlik 2.12'den hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.31' de sunuldu.

Tablo 5.31 $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol), ve literatürden elde edilen molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_{vl}$ (kcal/mol) [204]

Çözücü	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_1^s$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vl}$
N	-4,41	-13,51	9,1	8,8
D	-3,51	-13,63	10,1	9,4
UD	-2,21	-1,33	11,1	9,9
DD	-1,96	-14,01	12,1	10,4
TD	-0,55	-13,66	13,1	10,9
nBA	1,84	-6,66	8,5	8,6
iBA	2,06	-6,05	8,1	8,7
EA	2,01	-4,66	6,7	7,7
nPB	-2,26	-11,59	9,3	9,1
iPB	-2,34	-11,30	9,0	9,0
EB	-0,03	-8,55	8,5	8,5
KB	-5,53	-13,90	8,4	8,7
T	-2,15	-9,58	7,4	7,9

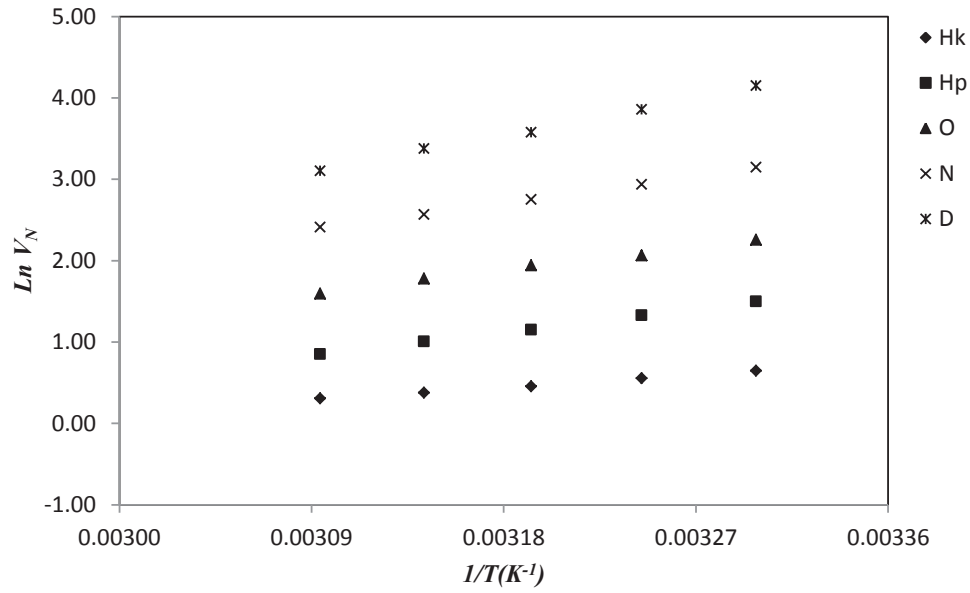
Tablo 5.31' deki $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerine göre polimerin, EA, nBA ve iBA' daki çözünürlüğü endotermik iken, N, D, UD, DD, TD, EB, nPB, iPB, KB ve T'deki çözünürlüğünün ise ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır. TGK deneyleri ile elde edilen $\Delta\bar{H}_v$ değerleri, literatürden alınan $\Delta\bar{H}_{vl}$ değerleri ile genel olarak uyuşmaktadır.

5.10 PVBC-Dibutil Amin Polimerinin Yüzey Özelliklerinin TGK Metodu ile İncelenmesi

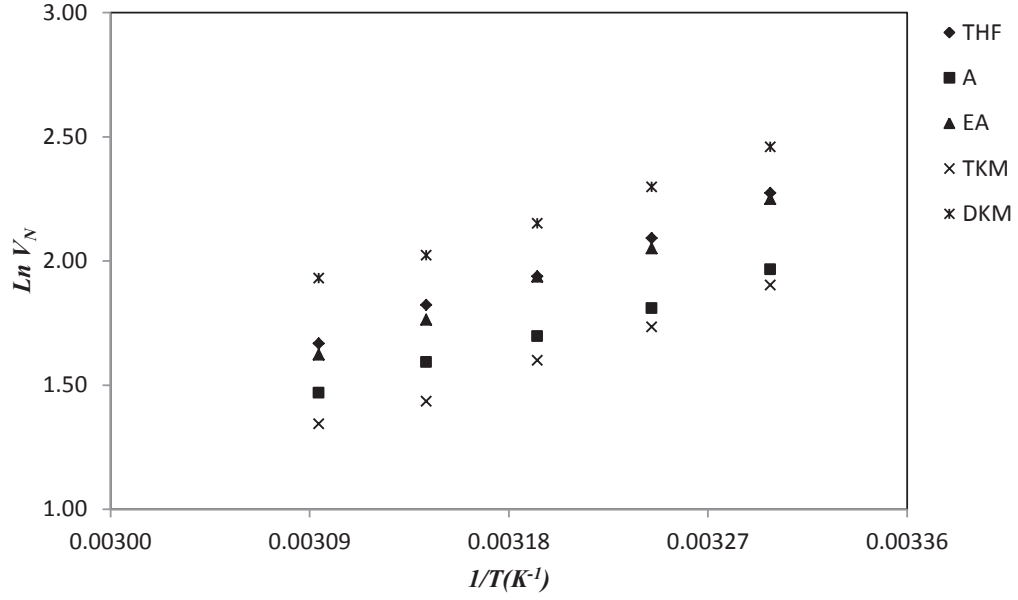
PVBC-Dibutil amin polimerinin adsorpsiyon, yüzey ve Lewis asit-baz özelliklerini incelemek için, 30-50 °C arasında 5'er derece sıcaklık aralıklarıyla kolondan polar EA, A, DKM, TKM, THF çözücüleri ile apolar Hk, Hp, O, N, D, çözücüleri geçirildi. Bu sıcaklık aralığında Eşitlik 2.16'dan elde edilen çözücülerin net alıkonma hacimleri, V_N , değerleri Tablo 5.32'de verildi. Çözücüler için çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.41 ve Şekil 5.42'de sunuldu.

Tablo 5.32 Çalışılan çözücülerin 30-50 °C aralığında PVBC- Dibutil Amin üzerindeki net alıkonma hacimleri, $V_N(cm^3/g)$.

T (°C)	30	35	40	45	50
Hk	1,91	1,74	1,57	1,46	1,36
Hp	4,47	3,77	3,15	2,73	2,34
O	9,53	7,87	6,96	5,91	4,93
N	23,27	18,81	15,68	13,01	11,16
D	63,29	47,38	35,77	29,28	22,23
DKM	11,69	9,95	8,60	7,56	6,89
TKM	6,71	5,66	4,95	4,20	3,83
THF	9,72	8,10	6,95	6,19	5,30
A	7,14	6,10	5,45	4,91	4,35
EA	9,48	7,77	6,94	5,83	5,07



Şekil 5.41 Hk, Hp, O, N, ve D çözücülerinin 30-50 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı



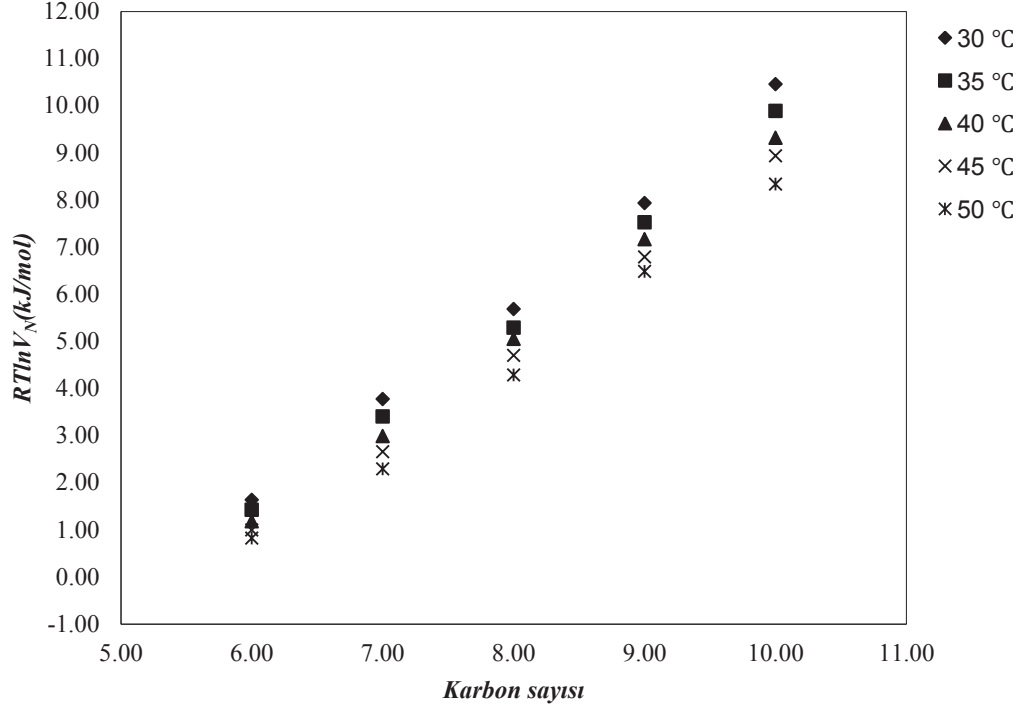
Şekil 5.42 EA, A, DKM, TKM ve THF çözücülerinin 30-50 °C aralığında PVBC-Dibutil amin üzerindeki alıkonma diyagramı

5.10.1 Dispersif Yüzey Enerjileri

PVBC-Dibutil amin polimerinin dispersif yüzey enerjisi, Dorris-Gray ve Schultz metotları ile iki farklı şekilde hesaplandı.

5.10.1.1 Dorris-Gray Metodu ile γ_S^D Değerlerinin Hesaplanması

Bu metoda göre; 30-50 °C aralığında alkanların karbon sayısı ile $RTLnV_N$ arasında çizilen doğrular yardımıyla bir metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$, değerleri bulundu. Elde edilen değerler kullanılarak Eşitlik 2.19 ve 2.20 yardımıyla γ_S^D ve $\gamma_{L[CH_2]}$ değerleri hesaplandı. Şekil 5.43 'de alkanların karbon sayısı- $RTLnV_N$ grafikleri, Tablo 5.33'te ise $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{L[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri sunuldu.



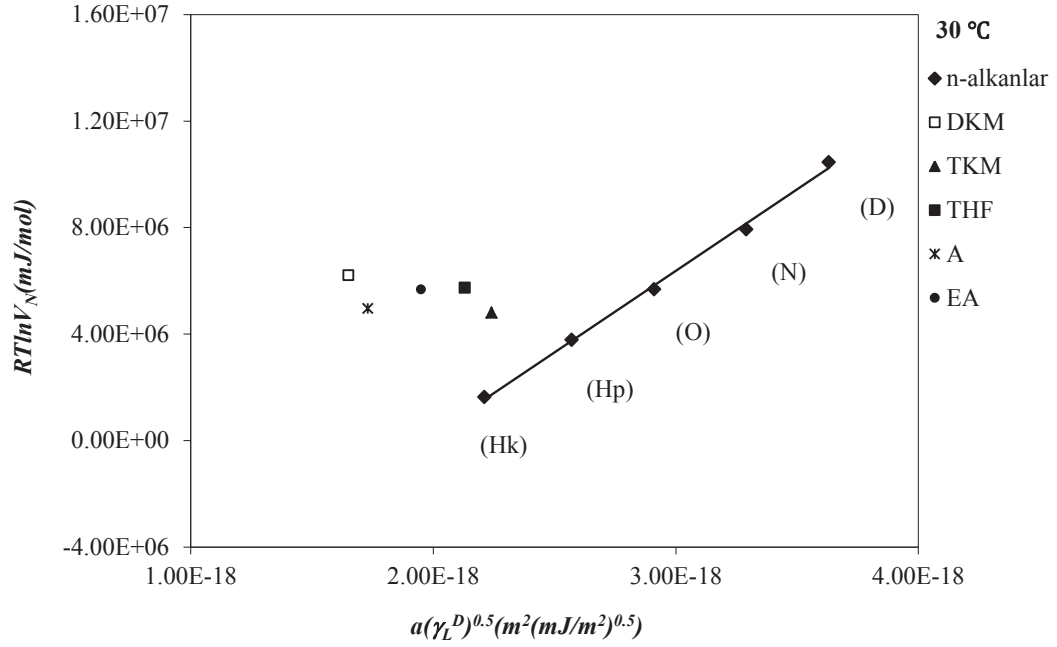
Şekil 5.43 PVBC-Dibutil amin polimeri için $RT\ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi grafiği

Tablo 5.33 PVBC-Dibutil amin polimerinin Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\gamma_{L[CH_2]}$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri.

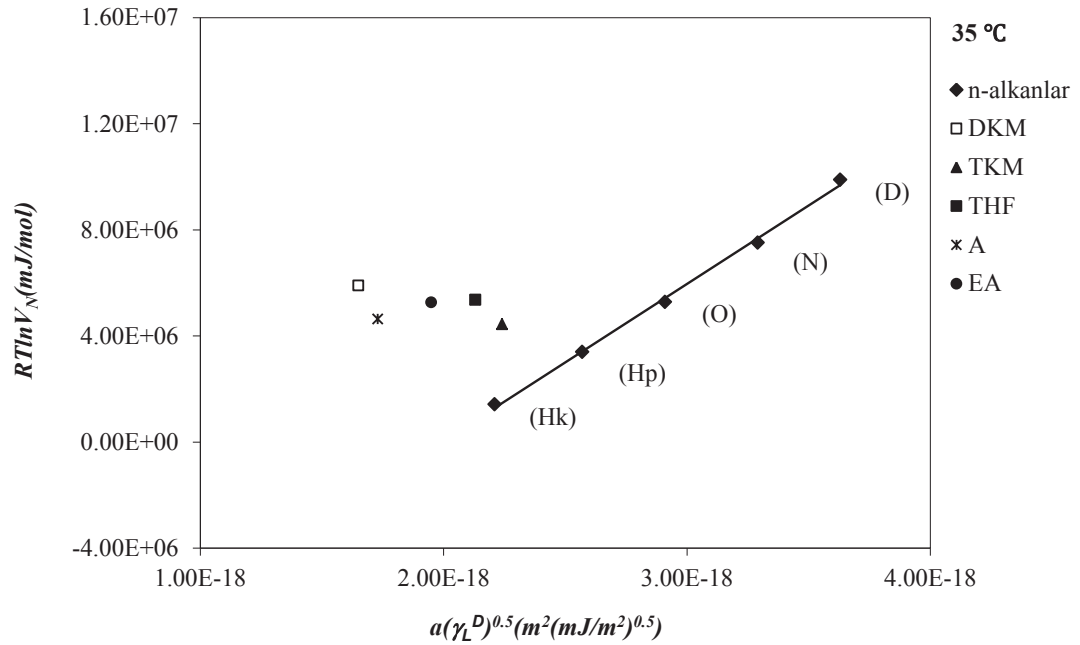
T (°C)	$\gamma_{L[CH_2]}$ (mj/m ²)	$\Delta G_{A[CH_2]}$ (10 ⁶ mj/mol)	γ_S^D (mj/m ²)
30	35,02	-2,18	25,99
35	34,73	-2,11	24,43
40	34,44	-2,04	23,23
45	34,15	-2,00	22,44
50	33,86	-1,92	20,88

5.10.1.2 Schultz Metodu ile γ_S^D Değerlerinin Hesaplanması

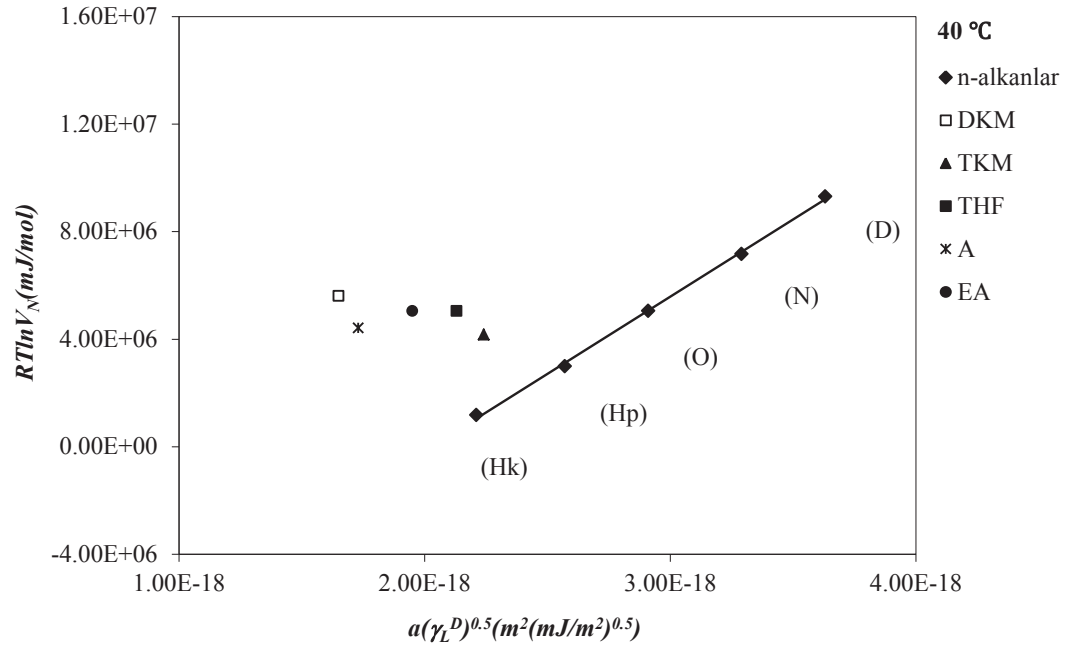
30-50 °C aralığında $RT\ln V_N$ değerlerini hesaplamak için Eşitlik 2.22 kullanıldı. Çalışılan çözücülerin $a\sqrt{\gamma_L^D}$ değerleri literatürden elde edildi. $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafikleri Şekil 5.44, 5.45, 5.46, 5.47 ve 5.48’de verildi. Schultz metoduna göre çizilen grafiklerdeki alkanların referans doğrusunun eğiminden bulunan γ_S^D değerleri Tablo 5.34’te sunuldu.



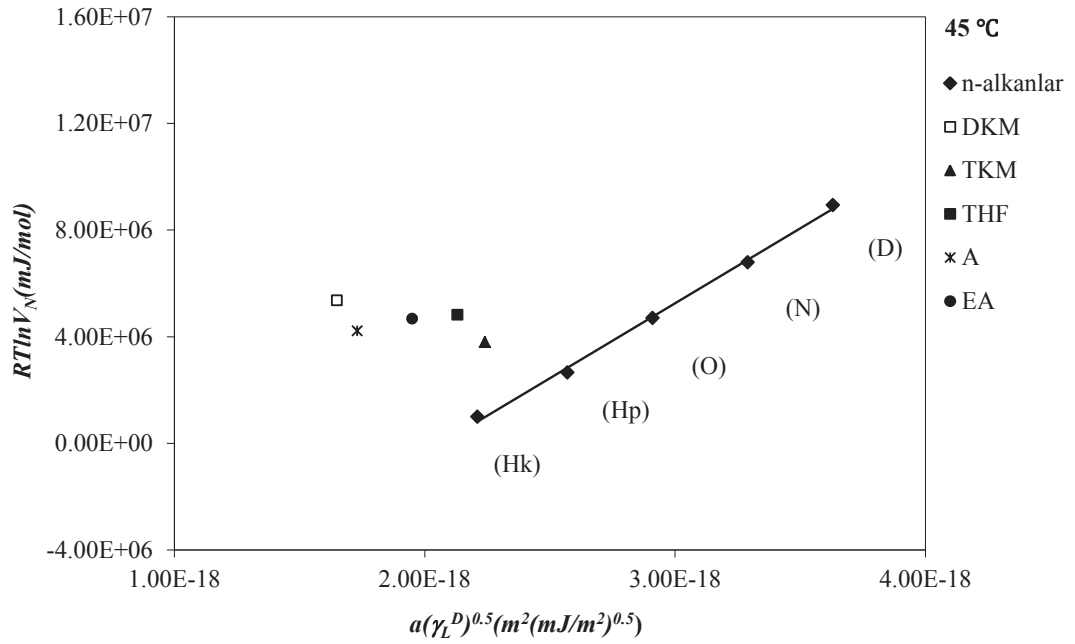
Şekil 5.44 PVBC-Dibutil amin polimeri için 30 °C' de $(RTlnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



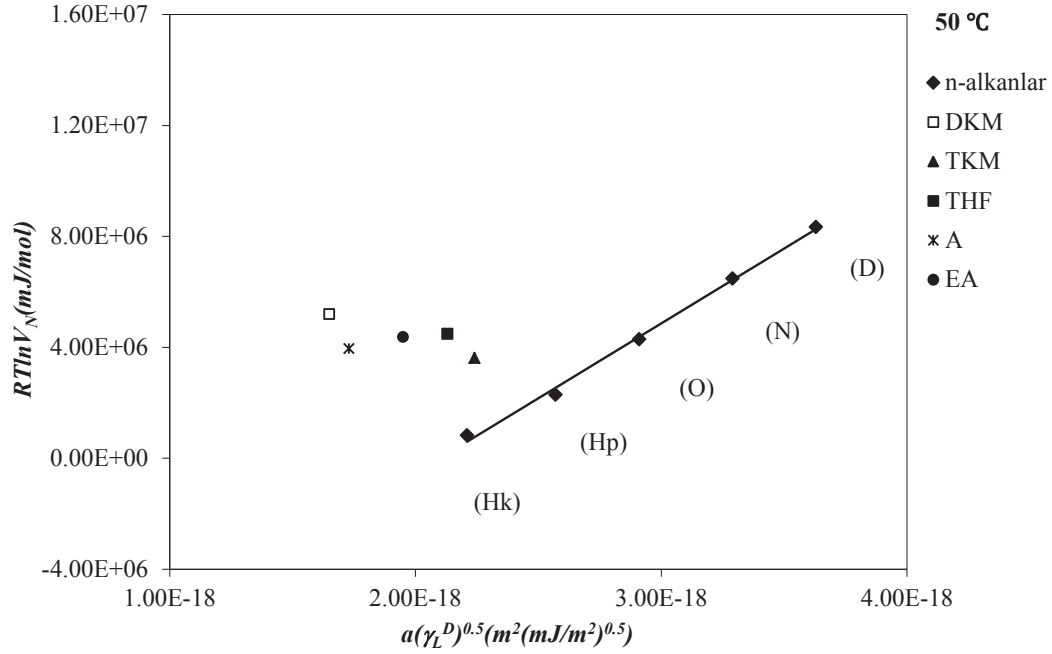
Şekil 5.45 PVBC- Dibutil amin polimeri için 35 °C' de $(RTlnV_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.46 PVBC- Dibutil amin polimeri için 40 °C' de $(RT \ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.47 PVBC- Dibutil amin polimeri için 45 °C' de $(RT \ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.



Şekil 5.48 PVBC- Dibutil amin polimeri için 50 °C' de $(RT\ln V_N) - (a\sqrt{\gamma_L^D})$ grafiği.

Tablo 5.34 PVBC-Dibutil amin polimerinin Schultz metoduna göre hesaplanan γ_S^D değerleri.

T (°C)	Eğim ($\times 10^{24}$)	γ_S^D (mj/m^2)
30	6,12	25,87
35	5,91	24,12
40	5,74	22,74
45	5,62	21,78
50	5,40	20,11

30-50°C aralığında γ_S^D değerleri Dorris-Gray metodu ile 25,99-20,28 mj/m^2 aralığında değişirken, Schultz metodu ile 25,87-20,11 mj/m^2 aralığında değişmiştir. Her iki metot ile hesaplanan γ_S^D değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür.

5.10.2 Asitlik-Bazlık Sabitleri

5.10.2.1 ΔG_A^S Değerlerinin Hesaplanması

ΔG_A^S , değerleri Eşitlik 2.24 kullanılarak hesaplandı. Şekil 5.44, 5.45, 5.46, 5.47 ve 5.48 kullanılarak, n-alkanlara ait doğru ile polar çözücülerin bulunduğu nokta arasındaki

dikey uzaklıktan, o çözücüye ait ΔG_A^S değeri belirlendi. PVBC-Dibutil amin polimeri için bulunan ΔG_A^S değerleri Tablo 5.35’de sunuldu.

Tablo 5.35 PVBC-Dibutil amin polimerinin hesaplanan $-\Delta G_A^S(kj/mol)$ değerleri.

T (°C)	DKM	TKM	THF	A	EA
30	8,09	3,08	4,69	6,36	5,73
35	7,91	2,97	4,54	6,18	5,50
40	7,76	2,94	4,45	6,12	5,48
45	7,68	2,81	4,46	6,09	5,31
50	7,61	2,85	4,31	5,94	5,17

Tablo 5.35’e göre, en büyük ΔG_A^S değerine DKM’ nin, en düşük ΔG_A^S değerine TKM’ nin sahip olduğu diğer çözücülerin ise bunların arasında yer aldığı görüldü. ΔG_A^S değerlerinin genel olarak, tüm çözücüler için artan sıcaklıkla az değiştiği anlaşılmıştır.

5.10.2.2 ΔH_A^S Değerlerinin Hesaplanması

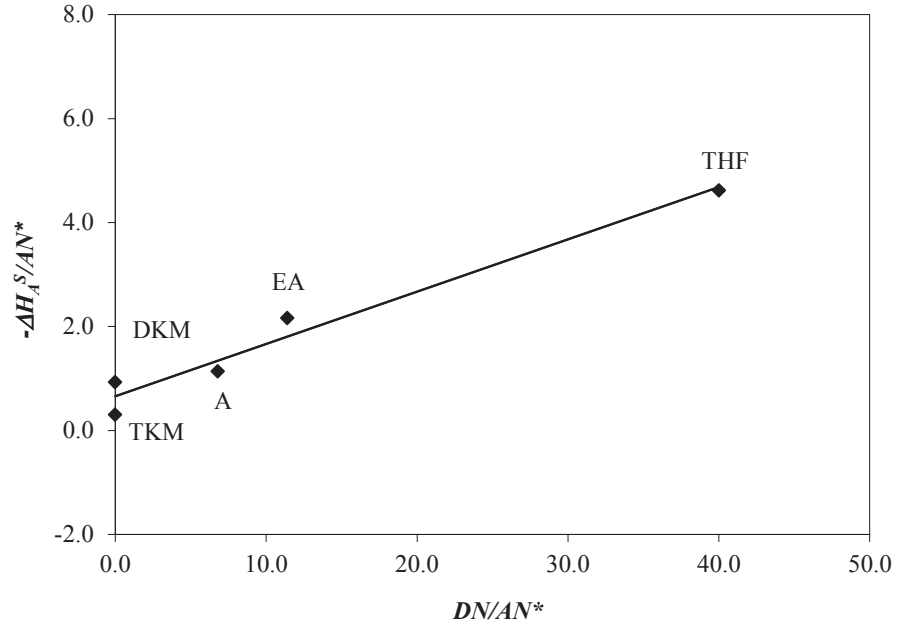
Eşitlik 2.25 kullanılarak $(-\Delta G_A^S / T) - (1/T)$ grafiği elde edildi. Bu grafikten ΔH_A^S değerleri belirlendi. Elde edilen değerler Tablo 5.36’ da verildi. Tablo 5.36’ dan sırasıyla değer artışı DKM<EA<A<THF<TKM olarak gözlenmektedir.

Tablo 5.36 PVBC-Dibutil amin polimerinin hesaplanan $-\Delta H_A^S$ değerleri

Çözücü	EA	A	DKM	TKM	THF
$-\Delta H_A^S(kj/mol)$	13,62	11,93	15,26	6,81	9,69

5.10.2.3 K_A ve K_D Değerlerinin Hesaplanması

Eşitlik 2.26 kullanılarak $(-\Delta H_A^S / AN^*) - (DN / AN^*)$ grafiği çizildi (Şekil 5.49). Bu grafikten K_A ve K_D değerleri bulundu. Şekil 5.49 yardımıyla K_A değeri 0,1006, ve K_D değeri 0,6576 olarak bulundu. $K_D / K_A > 1$ olduğundan, PVBC-Dibutil amin polimeri yüzeyinin bazik özellikte olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.49 PVBC-Dibutil amin polimeri için $-\Delta H_A^S/AN^*$ 'e karşı DN/AN^* grafiği

Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, öncelikle PVBC-DMAC, PVBC-Dietanol amin ve PVBC-Dibutil amin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Daha sonra bu polimerlerin TGK metodu ile termodinamik ve yüzey özellikleri ile faz geçiş sıcaklıkları incelendi. Çalışmaların sonuçları aşağıda özetlendi;

1. PVBC-DMAC polimeri için T_g değeri TGK metodu ile 62°C olarak bulunmuştur. Bu değer DSC analizinin soğutma eğrisinden 76°C ve ısınma eğrisinden 84,4°C olarak bulunan T_g değerleri ile uyumludur. Ayrıca 30-80 °C arasında nBA, iBA, tBA, nBAI, iBAI ve tAAI çözücüleri için çizilen alıkonma diyagramlarına göre, polimerin bu izomer çözücülerini ayırabildiği grlmştur.
2. PVBC-DMAC polimerinin 30-55°C sıcaklık aralığında, γ_S^D değerleri Dorris-Gray metodu ile 39,45-19,08 mj/m² aralığında, Schultz metodu ile ise 39,25-18,21 mj/m² aralığında bulunmuştur. Her iki metot ile bulunan γ_S^D değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve artan sıcaklık ile azaldığı anlaşılmıştır.
3. PVBC-DMAC polimeri için K_D/K_A oranı 4,1603 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre polimerin yüzeyinin bazik karakterde olduğu tespit edilmiştir.
4. PVBC-DMAC polimeri için χ_{12}^∞ , χ_{12}^* , χ_{eff} ve Ω_1^∞ termodinamik parametreleri ile sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, değerleri hesaplanmış, birlikte değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleri ile uyumludur. Bu sonuçlara göre kullanılan tüm çözücülerin polimer için zayıf çözücü olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak TD, nBA, iBA, EA, nPB, EB ve T'nin endotermik znrlk, Hp, O, N, D, UD ve iPB'nin ise ekzotermik çözünürlük gösterdiği belirlenmiştir.
5. PVBC-Dietanol amin polimeri için T_g değeri TGK metodu ile 76°C, DSC analizi ile 75°C olarak bulunmuştur. Bu değerler PVBC-Dietanol amin için literatürde [205] mevcut bulunan 82°C T_g değeri ile de uyumludur. Aynı zamanda 30-110 °C aralığında nBA, iBA ve tBA çözücülerinin alıkonma diyagramlarına göre, polimerin bu izomer çözücülerini ayırabildiği anlaşılmıştır.
6. PVBC-Dietanol amin polimerinin 30-55°C sıcaklık aralığında, γ_S^D değerleri Dorris-Gray metodu ile 38,12-29,49 mj/m² aralığında, Schultz metodu ile ise 37,94-28,16

- mj/m² aralığında bulunmuştur. Her iki metot ile hesaplanan γ_S^D değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve artan sıcaklık ile azaldığı belirlenmiştir.
7. PVBC-Dietanol amin polimeri için K_D/K_A oranı 6,6982 olarak bulunmuştur. Bu değere göre polimer yüzeyinin bazik karakterli olduğu tespit edilmiştir.
 8. PVBC-Dietanol amin polimeri için χ_{12}^∞ , χ_{12}^* , χ_{eff} ve Ω_1^∞ termodinamik parametreleri ile sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, değerleri hesaplanmış, birlikte değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre kullanılan tüm çözücülerin polimer için zayıf çözücü olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, Hp, O, D, UD, DD, TD, EA, nPB, EB ve T'nin endotermik çözünürlük, nBA, iBA ve iPB'nin ise ekzotermik çözünürlük gösterdiği anlaşılmıştır.
 9. PVBC-Dibutil amin polimeri için TGK metodu ile 55°C olarak bulunan T_g değerinin, DSC analizinden bulunan 55,2 °C ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca 30-90 °C aralığında tBA, iBA ve nBA çözücülerinin alıkonma diyagramlarından, polimerin bu izomer çözücülerini ayırabildiği anlaşılmıştır.
 10. PVBC-Dibutil amin polimerinin 30-50°C sıcaklık aralığında, γ_S^D değerleri Dorris-Gray metodu ile 25,99-20,28 mj/m² aralığında değişirken, Schultz metodu ile 25,87-20,11 mj/m² aralığında değişmiştir. Her iki metot ile elde edilen γ_S^D değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve artan sıcaklık ile azaldığı belirlenmiştir.
 11. PVBC-Dibutil amin polimeri için K_D/K_A oranı 6,5368 olarak hesaplanmıştır. Bu değere göre polimer yüzeyinin bazik özellikte olduğu tespit edilmiştir.
 12. PVBC-Dibutil amin polimeri için χ_{12}^∞ , χ_{12}^* , χ_{eff} ve Ω_1^∞ termodinamik parametreleri ile sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, değerleri hesaplanmış, birlikte değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre alkanların polimer için çalışılan sıcaklıklarda zayıf çözücü olduğu görülmüştür. nBA, iBA, EA, nPB, iPB, EB, KB ve T'nin ise polimer için orta derecede zayıf çözücü olduğu söylenebilir. Genel olarak nBA, iBA, EA'nın endotermik çözünürlük gösterdiği, N, D, UD, DD, TD, nPB, iPB, KB ve T'nin ise ekzotermik çözünürlük gösterdiği belirlenmiştir. EB'nin ise atermale yakın bir çözünürlük sergilediği anlaşılmıştır.

- [1] L. K. James, "Nobel laureates in chemistry 1901–1992", Wiley-VCH, 1993.
- [2] A.V. Kiselev, Y. I. Yashin, and J. Bradley, "Gas-adsorption chromatography", New York Plenum Press, 1969.
- [3] J. R. Conder, C. L. Young, "Physicochemical measurement by gas chromatography", New York Wiley; 1979.
- [4] D. Butler and D.R. Williams, "Particulate characterization: inverse gas chromatography", Encyclopedia of Separation Science, pp. 3609–3614, 2000.
- [5] K. Shcherbakova, Y. I. Yashin, and V. Andrej, "Kiselev's contributions to the science of adsorption, molecular interaction and chromatography", Pure and Applied Chemistry, vol. 61, pp. 1829–1834, 1989.
- [6] T. Davis, J. Petersen, and W. Haines, "Inverse gas–liquid chromatography. A new approach for studying petroleum asphalts", Analytical Chemistry, vol. 38, no. 2, pp. 241–243, 1966.
- [7] A. Lavoie and J. Guillet, "Estimation of glass transition on temperatures from gas chromatographic studies on polymers", Macromolecules, vol. 2, no. 4, pp. 443–446, 1969.
- [8] O. Smidsrød and J. Guillet, "Study of polymer–solute interactions by gas chromatography", Macromolecules, vol. 2, no. 3, pp. 272–277, 1969.
- [9] J.R. Conder, D.C. Locke, and J. H. Purnell, "Concurrent solution and adsorption phenomena in chromatography. I", The Journal of Physical Chemistry, vol. 73, no. 3, pp. 700–708, 1969.
- [10] J. Conder and J. Purnell, "Gas chromatography at finite concentrations. Part 2.—A generalised retention theory", Transactions of the Faraday Society, vol. 64, pp. 3100–3111, 1968.
- [11] J. Conder and J. Purnell, "Gas chromatography at finite concentrations. Part 3.—Theory of frontal and elution techniques of thermodynamic measurement", Transactions of the Faraday Society, vol. 65, pp. 824–838, 1969.
- [12] J. Conder and J. Purnell, "Gas chromatography at finite concentrations. Part 4.—Experimental evaluation of methods for thermodynamic study of solutions", Transactions of the Faraday Society, vol. 65, pp. 839–48, 1969.
- [13] J. Conder and J. Purnell, "Gas chromatography at finite concentrations. Part 1.—Effect of gas imperfection on calculation of the activity coefficient in solution from experimental data", Transactions of the Faraday Society, vol. 64, pp. 1505–1512, 1968.
- [14] J. E. Guillet, "Molecular probes in the study of polymer structure", Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry, vol. 4, no. 7, pp. 1669–74, 1970.
- [15] O. Olabisi, "Polymer compatibility by gas–liquid chromatography", Macromolecules, vol. 8, no. 3, pp. 316–322, 1975.

- [16] D. Gray and J. E. Guillet, "A gas chromatographic method for the study of sorption on polymers", *Macromolecules*, vol. 3, no. 5, pp. 316–21, 1972.
- [17] A. Lavoie and J. E. Guillet, "Estimation of glass transition temperatures from gas chromatographic studies on polymers", *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 46, no. 1, pp. 1–6, 1973.
- [18] J. Hradil, J. Stamberg, A.L. Kaganov and P. Synek, "Investigation of the surface structure of polymers by chromatographic methods. I. Hydrophilized polyethylene capillaries for medical applications", *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 47, no. 1, pp. 123–129, 1974.
- [19] J. M. Braun and J. E. Guillet, "Determination of crystallinity of olefin copolymers and polyolefin powders by inverse gas chromatography", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 13, no. 5, pp. 1119–1131, 1975.
- [20] I. Schneider and C. Elena-Maria, "The estimation of phase modifications in polymers by the method of "molecular probes" in gas chromatography—III. Glass transition behavior and compatibility in mixtures of poly (methyl methacrylate) with poly(vinyl chloride)", *European Polymer Journal*, vol. 11, no. 12, pp. 861–863, 1975.
- [21] J. M. Braun and J. E. Guillet, "Study of polymers by inverse gas chromatography", *Mechanisms of Polyreactions—Polymer Characterization*, pp. 107–145, 1976.
- [22] J. M. Braun and J. E. Guillet, "Inverse gas chromatography in the vicinity of T_g effects of the probe molecule", *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 340–344, 1976.
- [23] G. J. Courval and D. G. Gray, "Surface and kinetic effects in gas chromatographic studies of polystyrene", *Can. J. Chem.*, vol. 54, pp. 3496–3507, 1976.
- [24] M. Evans and R. Newton, "Inverse gas chromatography in the study of polymer degradation. Part I. Oxidation of squalene as a model for the oxidative degradation of natural rubber", *Chromatographia*, vol. 9, pp. 561–566, 1976.
- [25] K. Shoji, K. Nakamura, R. Endo, and M. Takeda, "Melting behavior of poly (ethylene oxide)-polystyrene-poly(ethylene oxide)triblock copolymer by gas chromatography", *Polymer Journal*, vol. 8, no. 5, pp. 471–473, 1976.
- [26] A. M. Abushihada, F. E. Shunbo, F. Al-Hajjar, and Y.Y. Al-Sultan, "Determination of the glass transition temperature of polystyrene, poly(vinyl chloride) and poly(methylmethacrylate) using gas chromatography", *Journal of High Resolution Chromatography*, vol. 2, no. 8, pp. 512–516, 1979.
- [27] K. Ito and J. Guillet, "Estimation of solubility parameters for some olefin polymers and copolymers by inverse gas chromatography", *Macromolecules*, vol. 12, no. 6, pp. 1163–7, 1979.
- [28] E. Papirer, H. Balard, Y. Rahmani, A. Legrand, L. Facchini, and H. Hommel, "Characterization by inverse gas chromatography of the surface properties of silicas modified by poly (ethylene glycols) and their models (oligomers, diols)", *Chromatographia*, vol. 23, pp. 639–647, 1987.
- [29] A. Vidal, E. Papirer, W. M. Jiao, and J. Donnet, "Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I-Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage", *Chromatographia*, vol. 23, pp. 121–128, 1987.

- [30] E. Papirer, H. Balard, and A. Vidal, "Inverse gas chromatography: a valuable method for the surface characterization of fillers for polymers (glass fibres and silicas)", *European Polymer Journal*, vol. 24, no. 8, pp. 783–790, 1988.
- [31] M. Nardin and E. Papirer, "Relationship between vapor pressure and surface energy of liquids: application to inverse gas chromatography", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 137, no. 2, pp. 534–545, 1990.
- [32] H. Helen, S. Gilbert, "Moisture sorption of dry bakery products by inverse gas chromatography", *Journal of Food Science*, vol. 50, no. 2, pp. 454–458, 1985.
- [33] T. W. Card, Z. Y. Al-Saigh and P. Munk, "Inverse gas chromatography. 2. The role of "inert" support", *Macromolecules*, vol. 18, no. 5, pp. 1030–1034, 1985.
- [34] P. Demertzis, K. Riganakos, and M. Kontominas, "Water sorption isotherms of crystalline raffinose by inverse gas chromatography", *Institute of Food Science Technology*, vol. 24, no. 6, pp. 629–636, 1989.
- [35] D. R. Lloyd, T. C. Ward, and H. P. Schreiber, "Inverse gas chromatography", 1989.
- [36] G. J. Price, D. R. Lloyd, T. C. Ward and H. P. Schreiber, "Calculation of solubility parameters by inverse gas chromatography", *ACS Symposium Series*, ACS Publications, 1989, pp. 48–58.
- [37] K. Ito, N. Usami, and Y. Yamashita, "Syntheses of methyl methacrylate–stearyl methacrylate graft copolymers and characterization by inverse gas chromatography", *Macromolecules*, vol. 13, pp. 216–221, 1980.
- [38] G. DiPaola-Baranyi, "Thermodynamic miscibility of various solutes with styrenebutyl methacrylate polymers and copolymers", *Macromolecules*, vol. 14, no. 3, pp. 683–687, 1981.
- [39] T. Ward, D. Sheehy, J. McGrath, and J. Riffle, "Inverse gas chromatography studies of poly(-dimethylsiloxane)-polycarbonate copolymers and blends", *Macromolecules*, vol. 14, no. 16, pp. 1791–1797, 1981.
- [40] Z. Y. Al-Saigh and P. Munk, "Study of polymer–polymer interaction coefficients in polymer blends using inverse gas chromatography", *Macromolecules*, vol. 17, no. 4, pp. 803–809, 1984.
- [41] A. K. Nandi, B. M. Mandal, and S. N. Bhattacharyya, "Miscibility of poly(methyl acrylate) and poly (vinyl acetate): incompatibility in solution and thermodynamic characterization by inverse gas chromatography", *Macromolecules*, vol. 18, no. 7, pp. 1454–1460, 1985.
- [42] C. T. Chen and Z. Y. Al-Saigh, "Characterization of semicrystalline polymers by inverse gas chromatography. 1. poly(vinylidene fluoride)", *Macromolecules*, vol. 22, pp. 2974–2981, 1989.
- [43] J. E. Guillet, M. Romansky, G. J. Price GJ and R. van der Mark, "Studies of polymer structure and interactions by automated inverse gas chromatography", *ACS Symposium Series*, Inverse gas chromatography, vol. 391, no. 3, pp. 20–32, 1989.
- [44] R. H. Schuster, H. Gräter, and H. J. Cantow, "Thermodynamic studies on polystyrene-solvent systems by gas chromatography", *Macromolecules*, vol. 17, no. 4, pp. 619–625, 1984.

- [45] M. Öner and S. Dinçer, "Thermophysical properties of polymer-probe pairs by gas chromatography", *Polymer*, vol. 28. no. 2, pp. 279–282, 1987.
- [46] K. Milczewska, A. Voelkel, and K. Piğdzia, "Interactions in PEG/Aerosil® and PLA/Aerosil® composites described by IGC-determined Flory–Huggins X_{23} parameter", *Journal of Polymer Research*, vol. 21, pp. 1–7, 2014.
- [47] G. Dritsas, K. Karatasos, and C. Panayiotou, "Investigation of thermodynamic properties of hyperbranched aliphatic polyesters by inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 51, pp. 8979–8985, 2009.
- [48] S. Klotz, R. H. Schuster, and H. J. Cantow, "Compatibility of polymers in polymer blends investigated by gas chromatography", *Macromolecular Chemistry*, vol. 187, pp. 1491–1500, 1986.
- [49] İ. Kaya, "Determination of thermodynamic interactions of the PVC–PMMA blend system by inverse gas chromatography", *Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 38, no. 2, pp. 385–396, 1999.
- [50] İ. Kaya and E. Özdemir, "Thermodynamic interactions and characterization of poly (ethyl methacrylate) by inverse gas chromatography", *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, vol. 32, pp. 377–383, 1995.
- [51] M. H. Karagöz, Ö. S. Zorer, and Z. İlter, "Analysis of physical and thermodynamic properties of poly (2-phenyl-1, 3-dioxolane-4-yl-methyl-methacrylate-co-styrene) polymer with inverse gas chromatography", *Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 45, no. 7, pp. 785–789, 2006.
- [52] O. K. Duaij, A. Alghamdi, and Z. Y. Al-Saigh, "Solubility and surface thermodynamics of conducting polymers by inverse gas chromatography, III: polypyrrole chloride", *Journal of Chromatography A*, vol. 1291, pp. 1291–1137, 2013.
- [53] F. Çakar, Ö. Cankurtaran, and F. Karaman, "Relaxation and miscibility of the blends of a poly (Ether Imide)(Ultem™) and a phenol-a-based copolyester (Ardel™) by inverse gas chromatography", *Chromatographia*, vol. 75, pp. 1157–1164, 2012.
- [54] A. S. Reddy, S. Ramanaia, and K. S. Reddy, "Hansen solubility parameters of a cellulose acetate propionate-poly (caprolactone) diol blend by inverse gas chromatography", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 18, no. 3, pp. 172–180, 2013.
- [55] S. Ramanaiah, A. S. Reddy, K. S. Reddy, "Hansen solubility parameters of cellulose acetate butyrate–poly (caprolactone) diol blend by inverse gas chromatography", *Polymer Bulletin*, vol. 70, pp. 1303–1312, 2013.
- [56] K. Adamska and A. Voelkel, "Hansen solubility parameters for polyethylene glycols by inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1132, no. 1-2, pp. 260–267, 2006.
- [57] S. Ramanaiah, B. Praveen Kumar and P. Venkateswarlu, "Surface thermodynamics of poly(caprolactone) diol by inverse gas chromatography", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 20, no. 5, pp. 414–425, 2015.
- [58] A. Etxeberria, J. Elorza, J. Iruin, C. Marco, M. Gomez, and J. Fatou, "Miscibility of poly (vinyl chloride)/poly (ethylene oxide) blends—II. An inverse gas chromatography study", *European Polymer Journal*, vol. 29, no. 11, pp. 1483–1487, 1993.

- [59] J. Iribarren, M. Iriarte, C. Uriarte, and J. Iruin, "Phenoxy resin: characterization, solution properties, and inverse gas chromatography investigation of its potential miscibility with other polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 37, no. 12, pp. 3459–3470, 2003.
- [60] E. Özdemir, M. Coşkun, and A. Açlıkses, "Estimation of thermodynamic parameters of polystyrene-n₂-hydrocarbons systems using inverse gas chromatography", *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, vol. 28, no. 2, pp. 129–36, 1991.
- [61] G. DiPaola-Baranyi, S. Fletcher S, and P. Degre, "Gas chromatographic investigation of poly (vinylidene fluoride)-poly (methyl methacrylate) blends", *Macromolecules*, vol. 15, pp. 885–889, 1982.
- [62] A. Saraç, D. Şakar, Ö. Cankurtaran, and F. Karaman, "The ratio of crystallinity and thermodynamical interactions of polycaprolactone with some aliphatic esters and aromatic solvents by inverse gas chromatography", *Polymer Bulletin*, vol. 53, pp. 349–357, 2005.
- [63] D. Gray and J. Guillet, "The application of the molecular probe technique to a study of polymer crystallization rates", *Macromolecules*, vol. 4, pp. 129–133, 1971.
- [64] E. Fernandez-Sanchez, A. Fernandez-Torres, J. Garcia-Dominguez, and M. Salvador-Moya, "Gas chromatographic comparative study of superox 20 m immobilized in different ways", *Journal of Chromatography A*, vol. 556, no. 1-2, pp. 485–93, 1991.
- [65] L. Segeren, M. Wouters, M. Bos, J. Van den Berg, and G. Vancso, "Surface energy characteristics of toner particles by automated inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 969, no. 1-2, pp. 215–227, 2002.
- [66] M. Minagawa, H. Kanoh, S. Tanno, and Y. Nishimoto, "Glass-transition temperature (T_g) of free-radically prepared polyacrylonitrile by inverse gas chromatography, 1. A study on T_g of atactic monodisperse polystyrenes", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 203, pp. 2475–2480, 2003.
- [67] A. B. Nastasović and A. E. Onjia, "Determination of glass temperature of polymers by inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1195, no. 1-2, pp. 1–15, 2008.
- [68] A. Voelkel, E. Andrzejewska, R. Maga, and M. Andrzejewski, "Examination of surfaces of solid polymers by inverse gas chromatography: 1. Dispersive properties", *Polymer*, vol. 37, no. 3, pp. 455–462, 1996.
- [69] D. M. Ansari and G. J. Price, "Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene", *Polymer*, vol. 45, no. 6, pp. 1823–1831, 2004.
- [70] M-L Abel, M. M. Chehimi, F. Fricker, M. Delamar, A. M. Brown, and J. F. Watts, "Adsorption of poly (methyl methacrylate) and poly (vinyl chloride) blends onto polypyrrole: study by X-ray photoelectron spectroscopy, time-of-flight static secondary ion mass spectroscopy, and inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 969, no. 1-2, pp. 273–285, 2002.
- [71] D. Cava, R. Gavara, J. Lagaron, and A. Voelkel, "Surface characterization of poly (lactic acid) and polycaprolactone by inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1148, no. 1, pp. 86–91, 2007.

- [72] A. S. Reddy, P. R. Rani, and K. S. Reddy, "Lewis acid–base properties of cellulose acetate phthalate-polycaprolactonediol blend by inverse gas chromatography", *Polymer Engineering and Science*, vol. 53, no. 8, pp. 1780–1785, 2013.
- [73] P. Mukhopadhyay and H. Schreiber, "Aspects of acid–base interactions and use of inverse gas chromatography", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 100, pp. 47–71, 1995.
- [74] D. M. Ansari and G. J. Price, "Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide mouldings with chromatographically measured surface energies", *Polymer*, vol. 45, no. 11, pp. 3663–3670, 2004.
- [75] A. Ben Slimane, K. Boukerma, M. Chabut, and M. M. Chehimi, "An inverse gas chromatographic characterization of polypyrrole-coated poly (vinyl chloride) powder particles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 240, no. 1-3, pp. 45–53, 2004.
- [76] P. Mukhopadhyay and H. Schreiber, "Inverse gas chromatography for polymer surface characterization above and below T_g ", *Macromolecules*, vol. 26, pp. 6391–6396, 1993.
- [77] E. Papirer, E. Brendle, H. Balard, and C. Vergelati, "Inverse gas chromatography investigation of the surface properties of cellulose", *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 14, no. 3, pp. 321–337, 2000.
- [78] M. Kontominas, R. Gavara, and J. Giacin, "The adsorption of hydrocarbons on polystyrene by inverse gas chromatography: infinite dilution concentration region", *European Polymer Journal*, vol. 30, no. 2, pp. 265–269, 1994.
- [79] M. Galin and M. Rupprecht, "Study by gas-liquid chromatography of the interactions between linear or branched polystyrenes and solvents in the temperature range 60°–200°C", *Polymer*, vol. 19, no. 5, pp. 506–512, 1978.
- [80] A. Vega, F. V. Díez, P. Hurtado, and J. Coca, "Characterization of polyarylamide fibers by inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 962, no. 1-2, pp. 153–60, 2002.
- [81] U. Mohlin and D. Gray, "Gas chromatography on polymer surfaces: adsorption on cellulose", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, no. 3, pp. 747–754, 1974.
- [82] M. J. Ramstack, S. G. Wright, and D. A. Dickason, "Preparation of microparticles having improved flowability", *European Patent 1 345 682 B1*, 2013.
- [83] P. R. Rani, S. Ramanaiah, B. P. Kumar, and K. S. Reddy, "Lewis acid–base properties of cellulose acetate butyrate-poly (caprolactonediol) blend by inverse gas chromatography", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 52, no. 1-2, pp. 1228–1234, 2013.
- [84] G. DiPaola-Baranyi, J. E. Guillet, H. E. Jeberien, and J. Klein, "Thermodynamics of hydrogen bonding polymer-solute interactions by inverse gas chromatography", *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 181, no. 1, pp. 215–226, 1980.
- [85] T. Hamieh, M. B. Fadlallah, and J. Schultz, "New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution: III. Determination of the acid–base properties of some solid substrates (polymers, oxides and carbon fibres): a new model", *Journal of*

Chromatography A, vol. 969, no. 1-2, pp. 37–47, 2002.

- [86] M. Kontominas, R. Gavara, and J. Giacin, “Gas–solid chromatographic study of polymer surfaces: adsorption on polystyrene”, *European Polymer Journal*, vol. 30, no. 2, pp. 271–277, 1994.
- [87] İ. Kaya, Z. İltir, and D. Şenol, “Thermodynamic interactions and characterisation of poly [(glycidylmethacrylate-co-methyl,ethyl,butyl)methacrylate] by inverse gas chromatography”, *Polymer*, vol. 43, pp. 6455–6463, 2002.
- [88] İ. Kaya and D. Şenol, “Investigation of thermodynamic properties of PIBMA–PVC (50%/50%) and P-4-t-BS-PVC (50%/50%) blends systems by inverse gas chromatography”, vol. 44, no. 5, pp. 981–992, 2005.
- [89] İ. Kaya and E. Özdemir, “Thermodynamic interactions and characterisation of poly (isobornyl methacrylate) by inverse gas chromatography at various temperatures”, *Polymer*, vol. 40, no. 9, pp. 2405–2410, 1999.
- [90] M. Chehii, S. Lascelles, and P. Armes, “Characterization of surface thermodynamic properties of p-toluene sulfonate-doped polypyrrole by inverse gas chromatography”, *Chromatographia*, vol. 41, pp. 671–677, 1995.
- [91] J. M. Zielinski, M. Hamed, I. M. Balashova, and R. P. Danner, “Diffusion of solvents in poly (vinyl acetate) and partially and fully hydrolyzed poly (vinyl alcohol)”, *Polymer International*, vol. 63, no. 2, pp. 221–227, 2013.
- [92] R. P. Danner, “Measuring and correlating diffusivity in polymer–solvent systems using free-volume theory”, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 362, pp. 19–27, 2014.
- [93] F. Tihminlioglu, R. K. Surana, R. P. Danner, and J. Duda, “Finite concentration inverse gas chromatography: diffusion and partition measurements”, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, vol. 35, no. 8, pp. 1279–1290, 1997.
- [94] N. Bakaoukas, D. Sevastos, J. Kapalos, A. Koliadima, and G. Karaiskakis, “Characterization of polymeric coatings in terms of their ability to protect marbles and clays against corrosion from sulfur dioxide by inverse gas chromatography”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 8, no. 16, pp. 401–4013, 2013.
- [95] B. P. Kumar, S. Ramanaiah, T. M. Reddy, and K. S. Reddy, “Surface characterization of cellulose acetate propionate by inverse gas chromatography”, *Polymer Bulletin*, vol. 71, no. 1, pp. 125–32, 2014.
- [96] R. H. Mills, D. J. Gardner, and R. Wimmer R. “Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface free energy and acid–base interactions of sheet molding compound—Part II 14 Ligno-cellulosic fiber types for possible composite reinforcement”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, no. 6, pp. 3880–3888, 2008.
- [97] R. H. Mills, W. T. Y. Tze, D. J. Gardner, and A. van Heiningen, “Inverse gas chromatography for the determination of the dispersive surface free energy and acid–base interactions of a sheet molding compound. I. Matrix material and glass”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, no. 6, pp. 3519–3524, 2008.
- [98] J. Anhang and D. G. Gray, “Surface characterization of poly (ethylene terephthalate) film by inverse gas chromatography”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 27, no.

- 1, pp. 71–78, 1982.
- [99] J.M.R.C.A Santos, K. Fagelman, and J. T. Guthrie, “Characterisation of the surface Lewis acid–base properties of the components of pigmented, impact modified, bisphenol A polycarbonate–poly(butylene terephthalate) blends by inverse gas chromatography–phase separation and phase preferences”, *Journal of Chromatography A*, vol. 969, no. 1-2, pp. 119–32, 2002.
 - [100] G. S. Dritsas, K. Karatasos and C. Panayiotou, “Investigation of thermodynamic properties of hyperbranched poly(ester amide) by inverse gas chromatography”, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, vol. 46, no. 20, pp. 2166–2172, 2008.
 - [101] A. Voelkel, B. Strzemiescka, K. Adamska, and K. Milczewska, “Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data”, *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 10, pp. 1551–66, 2009.
 - [102] S. K. Papadopoulou, G. Dritsas, I. Karapanagiotis, I. Zuburtikudis, and C. Panayiotou, “Surface characterization of poly(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate) by inverse gas chromatography and contact angle measurement”, *European Polymer Journal*, vol. 46, pp. 202–208, 2010.
 - [103] Z. Y. Al-Saigh, “Review: inverse gas chromatography for the characterization of polymer blends”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 3, no. 3, pp. 249–291, 1997.
 - [104] J. Guillet and Z. Y. Al-Saigh, “Inverse gas chromatography in analysis of polymers”, *Encyclopedia of Analytical Chemistry Applications, Theory and Instrumentation*, pp. 1–34, 2006.
 - [105] M. Kunaver, J. Zadnik, O. Planinsek, and S. Srcic, “Inverse gas chromatography—A different approach to characterization of solids and liquids”, *Acta Chimica Slovenica*, vol. 51, no. 3, pp. 373–934, 2004.
 - [106] K. Adamska, A. Voelkel, and A. Berlińska, “The solubility parameter for biomedical polymers—Application of inverse gas chromatography”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 127, pp. 202–206, 2016.
 - [107] T. Školáková, Lucie Souchová, Jan Patera, Martin Pultar, Andrea Školáková, and Petr Zámotný, “Prediction of drug-polymer interactions in binary mixtures using energy balance supported by inverse gas chromatography”, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 130, pp. 247–259, 2019.
 - [108] W. Zhang, N. Wang, S. Ji, and J. Li, “Solution and diffusion properties of organic sulfur in poly[bis(phenoxy)phosphazene] by inverse gas chromatography”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 27, pp. 341–346, 2015.
 - [109] F. Çakar, M. R. Moroglu, H. Cankurtaran, and F. Karaman, “Conducting poly(ether imide)–graphite composite for some solvent vapors sensing application”, *Sensors and Actuators B*, vol. 145, pp. 126–132, 2010.
 - [110] G. Kontogeorgis, and N. von Solms, “Thermodynamics of polymer solutions”, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, Fourth Edition, pp. 499–539, 2009.
 - [111] J. R. Galdámez, S. J. Kernion, J. L. Duda, and R. P. Danner, “Determination of thermodynamic and transport properties of a polystyrene-co-acrylonitrile copolymer

- by infinite and finite concentration IGC”, *Polymer*, vol. 49, no. 12, pp. 2873–2879, 2008.
- [112] R. Vîlcu and M. Leca, “Polymer thermodynamics by gas chromatography”, vol. 4, 1st Edition, Elsevier Science, 1990.
- [113] D. T. Yazıcı, A. Aşkın, and V. Bütün, “Thermodynamic interactions of water-soluble homopolymers and double-hydrophilic diblock copolymer”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no. 3, pp. 353–361, 2008.
- [114] S. K. Papadopoulou and C. Panayiotou, “Assessment of the thermodynamic properties of poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) by inverse gas chromatography”, *Journal of Chromatography A*, vol. 1324, pp. 207–214, 2014.
- [115] T. Hamieh and J. Schultz, “New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution. II. Study of the transition temperatures of poly(methyl methacrylate) at various tacticities and of poly(methyl methacrylate) adsorbed on alumina and silica”, *Journal of chromatography A*, vol. 969, no. 1-2, pp. 27–36, 2002.
- [116] N. Platzer, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, vol. 25, no. 6, pp. 268–268, 1987.
- [117] J. Hradil and F. Švec, “Investigation of the surface structure of polymers by chromatographic methods: VI. Determination of glass transition temperature of macroporous copolymers by gas chromatography”, *Journal of Chromatography A*, vol. 287, pp. 67–76, 1984.
- [118] D. Sakar, T. Erdogan, O. Cankurtaran, G. Hiya, F. Karaman, and U. Tunca, “Physicochemical characterization of poly(tert-butyl acrylate-*b*-methyl methacrylate) prepared with atom transfer radical polymerization by inverse gas chromatography”, *Polymer*, vol. 47, no. 1, pp. 132–139, 2006.
- [119] M. Ghaemy, M. Hadjmohammadi, and R. Tabaraki, “Study of crystallinity of high-density polyethylene by inverse gas chromatography”, *Iranian Polymer Journal*, vol. 9, no. 2, pp. 117–124, 2002.
- [120] Y. Ren and P. Zhu, “Application of inverse gas chromatography to solid propellants”, *Journal of Chromatography A*, vol. 457, pp. 354–361, 1988.
- [121] D. Patterson, Y. Tewari, H. Schreiber, and J. Guillet, “Application of gas–liquid chromatography to the thermodynamics of polymer solutions”, *Macromolecules*, vol. 4, no. 3, pp. 356–359, 1971.
- [122] A. Edelman and A. Fradet, “Inverse gas chromatography study of some triacetin-polymer systems”, *Polymer*, vol. 30, no. 2, pp. 317–323, 1989.
- [123] G. J. Vancso and Z. Tan, “Solvent clustering, polar network density, and thermodynamic interactions in coordination polymers: an inverse gas chromatography study of metal-ion-containing polyesters of poly (diethylene glycol-co-succinic acid)”, *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 73, no. 11, pp. 1855–1861, 1995.
- [124] S. Klotz, R. H. Schuster, and H. J. Cantow, “Compatibility of polymers in polymer blends investigated by gas chromatography”, *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 187, no. 6, pp. 1491–1500, 1986.

- [125]Y. Murakami, T. Inui, and Y. Takegami, "Dispersion states of porous inorganic materials in polymer blends observed by inverse gas chromatography", *Polymer*, vol. 24, no. 12, pp. 1596–1600, 1983.
- [126]Y. Murakami, R. Enoki, Y. Ogoma, and Y. Kondo, "Studies on interaction between silica gel and polymer blend by inverse gas chromatography", *Polymer Journal*, vol. 30, pp. 520–525, 1998.
- [127]C. T. Chen and Z. Y. Al-Saigh, "Characterization of poly (ethylmethacrylate) by inverse gas chromatography", *Polymer*, vol. 31, no. 6, pp. 1170–1176, 1990.
- [128]T. Hamieh, "Study of the specific entropy of poly (α -n-alkyl) methacrylates adsorbed on alumina or silica by inverse gas chromatography (IGC)", *Soft Materials*, vol. 9, no. 1, pp. 15–31, 2010.
- [129]A. Onjia, S. Milonjić, N. Jovanović, and S. Jovanović, "An inverse gas chromatography study of macroporous copolymers based on methyl and glycidyl methacrylate", *Reactive and Functional Polymers*, vol. 43, no. 3, pp. 269–277, 2000.
- [130]B. X. Mayer-Helm and W. Rauter, "Determination of the minimum allowable operating temperature of stationary phases in capillary columns by inverse gas chromatography", *Analyst*, vol. 130, no. 4, pp. 502–507, 2005.
- [131]S. Mohammadi-Jam, K. E. Waters, "Inverse gas chromatography applications: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 212, pp. 21–44, 2014.
- [132]J. T. Clarke, and Hammerschlag, A. H. U.S. Pat. 2780604. 1957. assigned to Ionics; Chem. Abstr., 51, 12144, 1957.
- [133]P. Cyganowski, A. Cierlik, A. Leśniewicz, P. Pohl, and D. J. Bartkowiak, "Separation of Re(VII) from Mo(VI) by anion exchange resins synthesized using microwave heat", *Hydrometallurgy*, vol. 185, pp. 12–22, 2009.
- [134]M. S. Gong and C. W. Lee, "Humidity-sensitive properties of gel polyelectrolyte based on cross-linked copolymers containing both ammonium salt and amine function", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, no. 3, pp. 719–725, 2003.
- [135]J. P. Monthéard, C. Jegat, and M. Camps, "Vinylbenzylchloride (chloromethylstyrene), polymers, and copolymers. Recent reactions and applications", *Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews*, vol. 39, no. 1, pp. 135–174, 1999.
- [136]S. G. Srivatsan, S. Verma, and M. Parvez, "4-Vinylbenzyl analogs of adenine and uracil: reactive monomers for nucleobase polymeric resins," *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 58, no. 7, pp. 378–380, 2002.
- [137]M. Faraj, E. Elia, M. Boccia, A. Filpi, A. Pucci, and F. Ciardelli, "New anion conducting membranes based on functionalized styrene–butadiene–styrene triblock copolymer for fuel cells applications," vol. 49, no. 15, pp. 3437–3447, 2011.
- [138]G. Hua Lia, C. H. Lee, Y. M. Lee, and C. G. Cho , "Preparation of poly(vinyl phosphate-b-styrene) copolymers and its blend with PPO as proton exchange membrane for DMFC applications," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 11–12, pp. 1083–1090, 2006.
- [139]L. Sheng, T. Higashihara, S. Nakazawa, and M. Ueda, "Polystyrenes containing flexible alkylsulfonated side chains as a proton exchange membrane for fuel cell application", *Polymer Chemistry*, vol. 3, pp. 3289–3295, 2012.

- [140]X. Zhang, P. Wang, P. Zhu, C. Ye, and F. Xi, "Second order non-linear optical materials based on poly(p-chloromethyl styrene", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, no. 14, pp. 1853-1857, 2000.
- [141]C. Noel, Gangadhara, K. C. Ching, M. Large, D. Reyx, and F. Kajzar, "Synthesis and characterization of polymers containing 4-cyanobiphenyl-based side groups for nonlinear optical applications, 3.† Poly(p-chloromethylstyrene) derivatives", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 198, no. 5, pp. 1665-1678, 1997.
- [142]H. Taoda, K. Hayakawa, K. Kawase, and H. Yamakita, "Photochemical conversion and storage of solar energy by azobenzene", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 20, no. 3, pp. 265-270, 1987.
- [143]A. Botta, S. Pragliola, C. Capacchione, A. Rubino, R. Liguori, A. Girolamo, D. Mauro, and V. Venditto, "Synthesis of poly(4-(N-carbazolyl)methyl styrene)s: Tailoring optical properties through stereoregularity", *European Polymer Journal*, vol. 88, pp. 246-256, 2017.
- [144] K. Yamashita, Y. Kimura, H. Saba, and K. Tsuda, "Esterolysis of active esters by soluble thiol polymer", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 29, no. 5, pp. 777–779, 2017.
- [145]G. H. Li and C. G. Cho, "Synthesis and micellar behavior of poly(vinyl alcohol-b-styrene) copolymers containing PVA blocks with different syndiotacticity", *Colloid and Polymer Science*, vol. 283, pp. 946–953, 2005.
- [146]L. S. Ettre, "Nomenclature for chromatography", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 65, no. 4, pp. 819 – 872, 1993.
- [147]M. Tswett, "Physikalisch-chemische studien über das chlorophyll. die adsorption" *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*, vol. 24, no. 6, pp. 316–323, 1906.
- [148]J. M. Miller "Chromatography: Concepts and Contrasts", 2nd ed., John Wiley & Sons, 2005.
- [149]H. M. McNair, J. M. Miller, and N. H. Snow, "Basic gas chromatography", John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [150]F. Çakar and Ö. Cankurtaran, "Determination of secondary transitions and thermodynamic interaction parameters of poly (ether imide) by inverse gas chromatography", *Polymer Bulletin*, vol. 55, pp. 95–104, 2005.
- [151]Ö. Yazıcı, H. Ocak, F. Çakar F, Ö. Cankurtaran, B. Bilgin Eran, and F. Karaman, "Synthesis and thermodynamical interactions of (S)-5-(2-methylbutoxy)-2-[[[4-hexyloxyphenyl] imino]methyl]-phenol liquid crystal with some solvents", *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol.2, no. 6, pp. 366–370, 2008.
- [152]R. Vilcu, and M. Leca, "In Studies in Polymer Science", co-eds. Editura Acadmiei Romane and Elsevier Science Publishers, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [153]P. J. Flory and H. Shih, "Thermodynamics of solutions of poly(dimethylsiloxane) in benzene, cyclohexane and chlorobenzene", *Macromolecules*, vol. 5, no. 6, pp. 761-770, 1972.
- [154]N. A. Katsanos and G. Karaiskakis, "Time-resolved inverse gas chromatography and its

applications”, HNB Publishing, New York, 2004.

- [155] A. Voelkel and J. Fall, “Influence of prediction method of the second virial coefficient on inverse gas chromatographic parameters”, *Journal of Chromatography A*, vol. 721, no. 1, pp. 139-145, 1996.
- [156] D. T. Yazıcı, A. Aşkın, and V. Bütün, “Thermodynamic interactions of water-soluble homopolymers and double-hydrophilic diblock copolymer”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no. 3, pp. 353-361, 2008.
- [157] D. G. Gray, “Gas chromatographic measurements of polymer structure and interactions”, *Progress in Polymer Science*, vol. 5, no. 1, pp. 1-60, 1977.
- [158] J. Guillet and Z. Y. Al-Saigh, “Inverse gas chromatography in analysis of polymers”, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, pp. 1-34, 2006.
- [159] A. V. Kiselev, “Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces”, *Discussions of the Faraday Society*, vol. 40, pp. 205-218, 1965.
- [160] J. M. R. C. A. Santos, and J. T. Guthrie, “Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography”, *Materials Science and Engineering R*, vol. 50, no. 3, pp. 79-107, 2005.
- [161] G. M. Dorris and D. G. Gray, “Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 77, no. 2, pp. 353-362, 1980.
- [162] A. Voelkel, “Inverse gas chromatography in characterization of surface”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 72, no. 2, pp. 205-207, 2004.
- [163] G. M. Dorris and D. G. Gray, “Adsorption, spreading pressure, and london force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 71, no. 1, pp. 93-106, 1979.
- [164] J. M. R. C. A. Santos, and J. T. Guthrie, “Study of a core-shell type impact modifier by inverse gas chromatography”, *Journal of Chromatography A*, vol. 1070, no. 1-2, pp. 147-154, 2005.
- [165] İ. Erol, F. Çakar, H. Ocak, H. Cankurtaran, Ö. Cankurtaran, B. Bilgin Eran, and Ferdane Karaman, “Thermodynamic and surface characterisation of 4-[4-((S) citronellyloxy)benzoyloxy]benzoic acid thermotropic liquid crystal”, *Liquid Crystals*, vol. 43, no. 1, 2016.
- [166] N. M. L. Hansen, K. Jankova, and S. Hvilsted, “Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations”, *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 2, pp. 255-93, 2007.
- [167] J. M. R. C. A. Santos, K. Fagelman, and J. T. Guthrie, “Characterisation of the surface lewis acid-base properties of poly(butylene terephthalate) by inverse gas chromatography”, *Journal of Chromatography A*, vol. 969, no. 1-2, pp. 111-118, 2002.
- [168] F. L. Riddle and F. M. Fowkes, “Spectral shifts in acid-base chemistry 1. van der Waals contributions to acceptor numbers”, *Journal of American Chemical Society*, vol. 112, no. 9, pp. 3259-3264, 1990.

- [169]D. P. Kamdem, S. K. Bose, and P. Luner, "Inverse gas chromatography characterization of birch wood meal", *Langmuir*, vol. 9, pp. 3039–3044, 1993.
- [170]J. M. R. C. A. Santos, and J. T. Guthrie, "Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 50, no. 3, pp. 79–107, 2005.
- [171]J. M. R. C. A. Santos, and J. T. Guthrie, "Study of a core-shell type impact modifier by inverse gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1070, no. 1-2, pp. 147-154, 2005.
- [172]M. Saçak, "Polimer kimyasına giriş", Gazi Kitabevi, 2002.
- [173]T. Seçkin, "Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları", Seçkin Yayıncılık, 2015.
- [174]C. E. Carraher, "Introduction to Polymer Chemistry", Fourth Edition, Taylor & Francis Group, 2017.
- [175]D.W. van Krevelen, and K. te Nijenhuis, "Properties of polymers their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions", Completely Revised Edition, Elsevier, 2009.
- [176]A. L. Gupta, "Polymer Chemistry", Revised Edition, Pragati Publications, 2010.
- [177]R. Narayan, "Encyclopedia of Biomedical Engineering", Elsevier, 2018.
- [178]A. Ravve, "Principles of Polymer Chemistry", Third Edition, Springer, 2012.
- [179]M.Saçak, "Polimer Teknolojisi", Gazi Kitabevi, 2012.
- [180]R. Kurbanova, R. Mirzaoglu, İ. Karataş, ve H. Kara, "Polimer kimyası deneyler ve analizler", Selçuk Üniversitesi Yayınları, 1996.
- [181]S. Sadıkgade, R. A. Ismayilova, ve K. Aslanov, "Polistirenin epiklorhidrinle modifikasyonu", *Plastik Kütleler Dergisi*, vol. 6, pp. 65-66. 1974.
- [182] J. E. Gray, "Materials Science and Technologies: polystyrene: properties, performance and applications", Nova Science Publishers, Inc. New York, 2011.
- [183]E. Leonhardi, "Chemisches wörterbuch der allgemeinen begriffe der chemie", Leipzig, 1781.
- [184]J.Blyth and A.W. Hofmann, "Ueber das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 53, no. 3, pp. 289-329, 1845.
- [185]S. Tonimoto, "Syntheses of polystyrene-type reactive polymers", *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*, vol. 26, no. 10, pp. 849-861, 1968.
- [186]D. V. Mets and R. B. Mersobian, Alkylolation of polystyrene by isopropyl chloride, *Journal of Polymer Science*, pp. 2115. 1971.
- [187]J. M. Frect, M. D. Smet, and M. J. Faral, "Functionalization of crosslinked polystyrene resins: 2. Preparation of nucleophilic resins containing hydroxyl or thiol functionalities", *Polymer*, vol. 20, no. 6, pp. 675-680, 1979.
- [188]W. Gibson, "Chemical modification of polymers sulfonation of polystyrene surfaces", *Macromolecules*, vol. 13, pp. 34-41, 1980.
- [189]N. G. Gaylord, R. Mehta, D. R. Mohan, and V. Kumar, "Maleation of linear low-density

- polyethylene by reactive processing”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 44, no. 11, pp. 1941-1949, 1992.
- [190] N. G. Gaylord and R. Mehta, “Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride onto molten polyethylene in the presence of polar organic compounds”, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Science*, vol. 26, no. 4, pp. 1189-1198, 1988.
- [191] C. Lynwood, “Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications”, Nova Science Pub. Inc., 2014.
- [192] B. Díez-Buitrago, J. Lorenzo, N. Briz, and V. Pavlova, “Modification of chlorosulfonated polystyrene substrates for bioanalytical applications”, *Materials Science and Engineering C*, vol. 112, 110912, 2020.
- [193] T. Yamamoto, K. Arakawa, R. Furuta, and A. Teshima, “Influence of the size of polystyrene synthesized through soap-free emulsion polymerization on antimicrobial activity”, *Materials today's Communications*, vol. 20, 100572, 2019.
- [194] E. Dulos, J. Dufourcq, C. Fougnot, and M. Jozefowicz, “Adsorption of plasma proteins onto anticoagulant polystyrene derivatives: a fluorescence study”, *Biomaterials* vol. 9, no. 5, pp. 405-412, 1988.
- [195] P. Cyganowski, A. Cierlik, A. Leśniewicz, P. Pohl, and D. Jermakowicz-Bartkowiak, “Separation of Re(VII) from Mo(VI) by anion exchange resins synthesized using microwave heat”, *Hydrometallurgy*, vol. 185, pp. 12-22, 2019.
- [196] J. P. Monthéard, C. Jegat, and M. Camps, “Vinylbenzylchloride (chloromethylstyrene), polymers, and copolymers. recent reactions and applications”, *Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews*, vol. 39, no. 1, 1999.
- [197] X. Zhang, P. Wang, P. Zhu, C. Ye, and F. Xi, “Second order non-linear optical materials based on poly(p-chloromethyl styrene)”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, no. 14, 2000.
- [198] C. Noel, Gangadhara, K. C. Ching, M. Large, D. Reyx, and F. Kajzar, “Synthesis and characterization of polymers containing 4-cyanobiphenyl-based side groups for nonlinear optical applications. 3. Poly(p-chloromethylstyrene) derivatives”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 198, no. 5, pp. 1665-1678, 1997.
- [199] S. Oughlis, S. Lessim, S. Changotade, F. Bollotte, F. Poirier, F., G. Helary, J. J. Lataillade, V. Migonney, and D. Lutowski, “Development of proteomic tools to study protein adsorption on a biomaterial, titanium grafted with poly(sodium styrene sulfonate)”, *Journal of Chromatography B*, vol. 879, no. 31, pp. 3681–3687, 2011.
- [200] M. H. N. Tabrizi, S. Davaran, and A. A. Entezami, “Synthesis of diclofenac polymeric prodrugs and their hydrolysis reactivity”, *Iran Polymer Journal*, vol. 5, no. 4, pp. 243-249, 1996.
- [201] L. P. Gregory, J. Wilson, J. J. Barry, R. T. Schoephoerster, J. M. Parel, and J. P. Kennedy, “Medical applications of poly(styrene-block-isobutylene-block-styrene) (“SIBS”)”, *Biomaterials*, vol. 29, no. 4, pp. 448-460, 2008.
- [202] H. Taoda, K. Hayakawa, K. Kawase, and H. Yamakita, “Photochemical conversion and storage of solar energy by azobenzene”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 20, no. 3, pp. 265-270, 1987.

- [203]B. Korkmaz, E. A. Özerol, Y. Gürsel, B. F. Şenkal, and M. Okutan, "The synthesis and dielectric characterization of liquid crystalline hydrogen bonded complex of 3-(4-(dimethyl amino) phenyl)-1-(4-hydroxyphenyl) prop-2-en-1-one with 8-(4-cyanobiphenyl-4'-oxy) octan-1-ol", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 266, pp.132-138, 2018.
- [204]R.C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, "Properties of Gases and Liquids", Mc Graw-Hill, Inc., 1977.
- [205]A. Açıkses, N. Çömez, and F. Biryant, "Metal complexes of a homopolymer system containing diethanolamine side group: synthesis and dielectrical behaviors", *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry*, vol. 56, no. 3, pp. 253-266, 2019.
- [206]M. Dan, Y. Su, X. Xiao, S. Li, and W. Zhang, "A new family of thermo-responsive polymers based on poly[N-(4-vinylbenzyl)-N,N-dialkylamine]", *Macromolecules*, vol. 46, pp. 3137-3146, 2013.

İletişim Bilgisi: cigdem.adiguzel@btu.edu.tr

Makaleler

1. A. Ç. Adigüzel, B. Korkmaz, F. Çakar, Ö. Cankurtaran, Y. Gürsel Hepuzer, B. F. Şenkal, and F. Karaman, "Thermodynamics of a chalcone-based polymer by inverse gas chromatography method", Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, vol. 38, no. 2, pp. 581-588, 2020.
2. A. Ç. Adigüzel, F. Çakar, B. F. Şenkal, Ö. Cankurtaran, Y. Gürsel Hepuzer, and F. Karaman, "Determination of glass transition temperature and surface properties of novel chalcone modified poly (styrene) based polymer", Thermal Science, vol. 23, no. 1, pp. 193-202, 2019.

Konferans Bildirileri

1. A. Ç. Adigüzel, B. Korkmaz, F. Çakar, Ö. Cankurtaran, B. F. Şenkal, ve F. Karaman, "TGK metodu ile dibutil amin modifiye polistiren esaslı polimerin yüzey özelliklerinin incelenmesi", 31.Ulusal Kimya Kongresi 2019, Y.T.Ü, İstanbul, Eylül 2019.
2. A. Ç. Adigüzel, Ö. Cankurtaran, F. Çakar, Y. Hepuzer Gürsel, B. F. Şenkal and F. Karaman, "Physicochemical investigations on poly(2,2'-((4- vinylbenzyl)azanediyl)bis(ethan-1-ol)) by IGC method", Frühjahrssymposium & EYChem 2019, Bremen, March 2019.
3. A. Ç. Adigüzel, F. Çakar, B. F. Şenkal, Ö. Cankurtaran, Y. Hepuzer Gürsel, and F. Karaman, "Determination of the surface energy of a chalcone-based polymer by IGC method", ICAAMM 2018, İ.G.Ü, İstanbul, June 2018.
4. A. Ç. Adigüzel, B. Korkmaz, F. Çakar, Ö. Cankurtaran, Y. Hepuzer Gürsel, B. F. Şenkal and F. Karaman, "A study on thermodynamic properties by IGC method for a new chalcone-based polymer", ICAAMM 2018, İ.G.Ü, İstanbul, June 2018.
5. B. Korkmaz, A. Ç. Adigüzel, F. Çakar, Ö. Cankurtaran, B. F. Şenkal, Y. Hepuzer Gürsel, and F. Karaman, "Observation of thermodynamic interaction between a novel chalcone containing polystyrene based polymer and several solvents", ICAS2017, İstanbul, September 2017.
6. A. Ç. Adigüzel, F. Çakar, Ö. Cankurtaran, Y. Hepuzer Gürsel, B. F. Şenkal, and F. Karaman, "Study of phase transitions by means of inverse gas chromatography for a new chalcone functional group containing polymer", ICAS2017, İstanbul, September 2017.
7. A. Ç. Adigüzel, F. Çakar, Y. Hepuzer Gürsel, Ö. Cankurtaran, and F. Karaman, "Dispersive surface energy and acid-base parameters of poly (vinyl benzyl chloride) with tertiary amine containing chalcone polymer by inverse gas chromatography", ICAS2017, İstanbul, September 2017.

Projeler

1. “Polimerlerin termodinamik ve yüzey özelliklerinin ters gaz kromatografi metoduyla incelenmesi”, FDK-2018-3502, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Y.T.Ü BAP, Araştırmacı, 2018.