

35

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI POLİMERLERİN ÇEŞİTLİ FİZİKOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

İsmet KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
1991

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

“Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne”

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan _____

Üye

Y. Doç. Dr. Kadim Ceylan

Üye _____

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

...../...../ 1991

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada ters faz gaz kromatografisi (invers phase gas chromatography) tekniği kullanılarak polivinilklorürün çözücü ve çözücü olmayan organik çözgen sistemlerindeki bazı termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Bu amaçla Chromosorb W DMCS destek katısı olarak seçilip üzerine polivinilklorür kaplanmış ve bu şekilde hazırlanan dolgu maddesi kullanılarak cam kolonlar doldurularak kromatografi kolonu hazırlanmıştır. Bu kolon içerisinden 125°C'de 46 saat süreyle taşıyıcı gaz (azot) geçirilerek safsızlıklardan arındırılmış ve daha sonra 160°C'den başlamak üzere 30°C'ye kadar kademeli olarak her 10°C'de bir tetrahidrofur, metilasetat, n-hekzan, benzen ve toluen bileşikleri prob olarak seçilip kolona enjekte edilmiştir. Herbir prob için net alıkonma (t_r) süreleri yardımıyla spesifik alıkonma hacimleri (V_g^0) tayin edilmiş ve bundan yararlanarak polivinilklorürün camsı geçiş sıcaklığı 82°C olarak belirlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde her bir prob için sorbsiyona ait molar ısı (H_1^S), serbest enerji (G_1^S), entropi (S_1^S) değerleri; sonsuz seyreltik hal için problemin ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, sonsuz seyreltik haldeki kısmi molar ısıları (H_1^∞) ve Flory-Huggins parametresi (χ) hesaplanmıştır. Flory-Huggins değerlerinden (χ) faydalanarak hesaplanan $(S_1^2/RT - \chi/V_1)$ değerleri problemin çözünürlük parametresine karşı grafiğe alınarak düzgün doğrular elde edildi. Bu doğruların eğim ve kaymalarından polimerin çözünürlük parametresi hesaplanmıştır. Bulunan değerler Polimer-çözücü ve polimer-çözücü olmayan sistemler için literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Polimer, PVC, Gaz kromatografisi

SUMMARY

In this work, some thermodynamic properties of polyvinylchloride have been investigated in solvent and nonsolvent organic vehicle systems by inverse phase gas chromatography technique.

For this purpose, a glass chromatography column has been prepared by using Chromosorb W DMCS as the supporting material and polyvinylchloride as the stationary liquid phase. The column was purged with the carrier gas (nitrogen) for 46 hours at 160°C to remove the impurities. The probe molecules, tetrahydrofurane, methylacetate, n-hexane, benzene and toluene, were then injected with 10°C intervals, starting from 160°C to 30°C as the isothermal column temperature. The adjusted retention times (t_r) and the specific volumes were determined for every probe molecule. Based on these data the glass transition temperature of polyvinylchloride was established as approximately 82°C. The molar heat (H_1^S), free enthalpy (G_1^S) and entropy (S_1^S) of the sorption have been determined for every probe over the glass transition temperature. In addition, weight fraction activity coefficient $(a_1/w_1)^\infty$, partial molar heats (H_1^∞) and Flory-Huggins parameter (χ) were calculated for the infinite dilute solutions. By employing Flory-Huggins parameter (χ), ∂_1 and $\partial_1^2 / RT - \chi / V_1$ values were calculated and graphed versus the solubility parameters of the probes and straight lines were obtained. Based on the slope and intercept of the lines, the solubility parameter of the polymer was calculated. The results are in accord with values given in literature for the polymer-solvent and polymer-nonsolvent systems.

Keywords : Polymer, PVC, Gas Chromatography

AMAÇ

Bu tezde, ters faz kromatografisi tekniği kullanılarak Polivinilklorürün bazı termodinamik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amacı gerçekleştirmek üzere yapılan bu çalışmada polimeri çözen ve çözmeyen bazı prob moleküllerin adı geçen polimer ile hazırlanmış özel bir kromatografı kolonunda ve önceden belirlenmiş şartlar altındaki net elikonna zamanları ölçülmüştür. Bu veriler kullanılarak Polimer-Prob sistemleri için adsorpsiyon entalpisi ΔH_A , Sorpsiyon entalpisi Sorpsiyon serbest enerjisi ΔH_1^S , Sorpsiyon entropisi ΔH_1^S , Sonsuz seyreltik haldeki entalpisi ΔH_1^{∞} ağırlıkça aktiflik kesrı $(a_1/v_1)^{\infty}$, Flory-Huggins parametresi χ ve polimerin çözünürlük parametresi δ_2 hesaplanarak amaçlanan değerler belirlenmiştir.

TEŐEKKÜR

Bu çalıőmanın gerçekleőmesinde her tűrlű yardımlarını esirgemeyen deęerli hocam Yrd. Doç. Dr. Kadim CEYLAN'a teőekkűrlerimi sunarım.

Ayrıca çalıőmam için gerekli olan literatűrleri saęlamada yardımlarını esirgemeyen F.Ŭ. Fen-Edebiyat Fakűltesi Kimya Bűlűmű Őđretim Ŭyesi Doç. Dr. Eyűp ŐZDEMİR'e ve İ.Ŭ. Fen-Edebiyat fakűltesi Kimya Bűlűmű Őđretim Ŭyesi Yrd. Doç. Dr. Turgay SEÇKİN'e teőekkűr ederim.

Ayrıca, Y.Y. Ŭ. Fen-Edebiyat Fakűltesi Kimya Bűlűmű elamanlarına teőekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Polimerin Özellikleri	3
1.2.1. Polimerlerin molekül ağırlıkları	3
1.2.2. Polimerlerin ısı özellikleri	4
1.2.3. Polimerlerin viskoziteleri	8
1.2.3.1. Polimer çözeltilerinin viskozite ölçümleri	11
1.2.4. Polimerlerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesi	12
1.3. Gaz Kromatografisi	13
1.3.1. Gaz kromatografisinin polimerlere uygulanışı	17
1.3.2. Ters faz gaz kromatografisi ile polimer özelliklerinin belirlenmesi	24
2. DENEYSEL BÖLÜM	32
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler	32
2.3. Deneysel Yöntem	34
2.3.1. Metan hazırlanması	34
2.3.2. Kolon dolgu maddesinin hazırlanması	36
2.3.3. Kolonun doldurulması	36
2.3.4. Gaz kromatografisi(GC) cihazının hazırlanması	37
2.4. P.V.C.'ün Viskozitesinin Ölçümü	38
2.5. IR Spektrofotometresi için Film Hazırlanması	38
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	57

TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. İzotaktik Polipropilenin Farklı Problar İçin Karışım Entalpisi (H_m) [∞] ve Adsorpsiyon Entalpi (H_a) Değerleri .	25
Tablo 1.2. Bazı Seçilmiş Sistemlerin Karışımının Kısmi Molar Isıları	26
Tablo 1.3. Polietilen, Karbonmonoksit-n-Oktan Sistemi İçin Aktiflik Katsayıları	27
Tablo 1.4. Etilen-Propilen Kauçuğundaki Hidrokarbonların 73 ⁰ C'deki Termodinamik Parametreleri	29
Tablo 1.5. Sıcaklığın Bir Fonksiyonu Olarak P.V.C.-Prob Etkileşim Parametreleri	31
Tablo 2.1. G.C. Analiz Şartları	37
Tablo 3.1. Polivinilklorürle Kaplı Kolon Üzerinde n-Hekzan, Metilasetat, Tetrahidrofuran, Benzen, Toluen ve metan Gazı Enjeksiyonlarında Elde Edilen Alıkonma Süreleri, Kolon Giriş Basınçları ve Taşıyıcı Gazın Akış Hızı	40
Tablo 3.2. Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Enjeksiyonlardaki Çeşitli Proplar İçin Alıkonma Zamanlarından Hesaplanan Spesifik Alıkonma Hacim Değerleri	41
Tablo 3.3. Probların Polivinilklorür Üzerindeki Adsorpsiyon Isıları	42
Tablo 3.4. Polivinilklorür Üzerinde Probların Sorpsiyona Ait ΔH_1^S , Değerleri	42
Tablo 3.5. Polivinilklorür Üzerinde Probların Sorpsiyona Ait ΔG_1^S , Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi	43

Tablo 3.6. Polivinilklorür Üzerinde Probların Sorpsiyona Ait ΔS_1^S , Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi	43
Tablo 3.7. Polivinilklorür Üzerinde (393-433 K) Sıcaklıkları Arası Hesaplanan $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve X Değerleri	48
Tablo 3.8. PVC ve Çeşitli Problar İçin Belirlenen Sonsuz Seyreltik Kısmi Molar Entalpisi (H_1^∞), Sorpsiyon Entalpisi (H_1^S) ve Buharlaşma Entalpisi(H_v) Değerleri	50
Tablo 3.9. (363-403 K) Sıcaklıkları Arasında Problar İçin Hesaplanan Çözünürlük Parametreleri, ∂_1 ve $\partial_1^2/RT)-(X/V_1)$ Değerleri	51
Tablo 3.10. Polivinilklorürün Farklı Sıcaklıklardaki Çözünürlük Parametreleri	54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Spesifik hacim V_g , T grafiği	5
Şekil 1.2. Polimerin T_g 'sinin molekül ağırlığıyla değişimi	7
Şekil 1.3. Spesifik hacmin $1/T$ ile değişimi	19
Şekil 2.1. Gaz kromatografisi düzeneği	33
Şekil 2.2. Viskozimetre Düzeneği	35
Şekil 3.1. n-Hekzanın prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433 K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği	45
Şekil 3.2. Metilasetatın prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433 K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği	45
Şekil 3.3. T.H.F.'in prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433 K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği	46
Şekil 3.4. Benzen'in prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433 K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği	46
Şekil 3.5. Toluen'in prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433 K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği	47
Şekil 3.6. (393-433 K) Sıcaklıkları arasında problemlerin polivinil- klorür kolonu için ($1/T \ln(a_1/w_1)^{\infty}$) grafiği	49
Şekil 3.7. 363 K de polivinilklorür kolon için ∂_1 ; $[(\partial_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği	51
Şekil 3.8. 373 K de polivinilklorür kolon için ∂_1 ; $[(\partial_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği	52

Şekil 3.9. 383 K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği	52
Şekil 3.10. 393 K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği	53
Şekil 3.11. 403 K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği	53
Şekil 3.12. PVC filminin IR analizi	55

KISALTMALAR

T_g	Polimerin Camı Geçiş Sıcaklığı
V_g^0	Probların Spesifik Hacmi
T_e	Polimerin Erime Sıcaklığı
K, k', k'', a ve b	Polimerlere Özgü Sabit Değerler
μ	Çözelti Viskozitesi (Poise)
μ_s	Çözücü Viskozitesi (Poise)
μ_r	Bağıl Viskozite (Boyutsuz)
C	Polimer Konsantrasyonu (gr/desilitre)
d	Polimer Yumagının Ortalama Yoğunluğu
t_r	Net Alınma Zamanı
F	Taşıyıcı Gazın Akış Hızı (ml/dak)
T	Sıcaklık (K)
P_i	Taşıyıcı Gazın Giriş Basıncı (mm-Hg)
P_0	Taşıyıcı Gazın Çıkış Basıncı (mm-Hg)
H_a	Adsorpsiyon Isısı (cal/mol)
H_v	Buharlaştırma Isısı (cal/mol)
R	Gaz Sabiti (Lt. atm/mol K)
ΔG_1^s	Kısmi Molar Serbest Enerji (cal/mol)
ΔH_1^s	Sorpsiyona Ait Entalpi (cal/mol)
ΔS_1^s	Sorpsiyona Ait Entropi (cal/mol)
V_1	Probun Molar Hacmi

VII

P_1	Probun Buhar Basıncı
A,B,C	Proba Ait Sabit Değerler
$(a_1/w_1)^\infty$	Probun Ağırlıkca Aktiflik Kesri
B_{11}	Probun İkinci Virial Katsayısı
T_c, V_c	Proba Ait Kritik Sıcaklık ve Hacim
V_2	Polimerin Hacim Kesri
ΔH_1^∞	Karışımın Kısmi Molar Isısı
ΔG_1^∞	Karışımın Kısmi Molar Serbest Enerjisi
χ	Flory-Huggins Parametresi
∂_1	Probun Çözünürlük Parametresi
∂_2	Polimerin Çözünürlük Parametresi
T_r	İndirgenmiş Sıcaklık
T_r^R	Referans İndirgenmiş Sıcaklık
v^R	Probun Molekül Ağırlığının Yoğunluğuna oranı
W	Asentrik Faktörü
$\Gamma, V_r^{(0)}$	İndirgenmiş Sıcaklık Fonksiyonları

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Sayımsız kullanım alanına sahip olan polimerler esas itibarıyla birkaç farklı atomun veya fonksiyonel grubun az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturdukları dev moleküler yapılardır. Tabiatta polimerik yapı arzeden pek çok madde bulunmakla beraber günümüzde kullanılmakta olan polimerlerin büyük bir kısmı sentetik olarak hazırlanmıştır. Endüstriyel olarak henüz üretim safhasına girmemiş olmakla beraber sentezlenen yeni polimerlerin sayısı da hızla artmaktadır. Ayrıca, bilinen polimerlere farklı işlemler uygulayarak yeni ve üstün özellikler kazandırılmaktadır. Bu durum, polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mukayesesinde kullanılabilir parametre sayısını artırmakta ve dolayısıyla da sınıflandırılmasında değişik ve çok çeşitli parametrelerin göz önüne alınmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, bir polimeri veya genel olarak polimerleri belirli bir veya birkaç özelliği ile tanımlamak onun tüm özelliklerini tanıtmaya açısından yeterli olmamaktadır. Bununla beraber polimerler doğal polimerler-sentetik polimerler, organik polimerler-inorganik polimerler gibi genel gruplara ayrılrsa da bu ayırım artık yetersiz kalmaktadır. Zira doğal polimerlerin sentetik modifikasyonlarının hazırlanması veya inorganik polimerlere organik yapıların bağlanmasıyla yeni yapılar hazırlanabilmektedir. Bu bakımdan polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından incelenmeleri ve kıyaslanmaları, polimer özelliklerinin belirlenmesinde daha uygun bir

yöntem olarak düşünülebilir. Bunun içinde öncelikle polimerlerin fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu tür çalışmaların sonucu olarak polimerlerin yeni kullanım alanlarının bulunması muhtemel görülmektedir. Bu nedenle, bilinen polimerlerin özelliklerinin belirlenmesi konusundaki çalışmalar da sürdürülmektedir.

Çeşitli sınıflandırma yöntemleri mümkün olmakla beraber, sentetik polimerler ilk defa Carothers'in yaptığı bir bölümlenmeye göre; polimeri oluşturan kimyasal reaksiyon türüne göre sınıflandırılmıştır.

a. Katılma (zincir) polimerleri: Polimerin tekrarlanan ünitesi ile monomerin kimyasal yapısı benzerdir. Polimerleşme reaksiyonu mekanizmaları zincir katılma reaksiyonlarının kinetiği gibi olup, zincir büyümesinden radikalik ve iyonik gruplar sorumludur.

b. Kondenzasyon polimerleri: Polimerin tekrarlanan ünitesi farklı iki veya daha fazla fonksiyonel grubun birbiri ile reaksiyona girmesiyle oluşur. Tekrarlanan ünite monomerlerinden yapısal olarak farklıdır. Nisbeten büyük iki molekül arasında H_2O , HCl gibi küçük grupların ayrılmasıyla oluşan polimer türleridir.

c. Doğal polimerler: Doğal olarak bulunan organik veya inorganik yapı arzeden dev moleküllerdir.

Polimerler, doğal veya sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşenlerine göre de sınıflandırılıp adlandırılabilir. Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere, genel olarak hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını içerirler. İnorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine periyodik cetveldeki IV ve VI grup elementleri yer alır.

Polimerler son kullanılış yerlerine göre ise plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplayıcılar, izolatörler ve yapıştırıcılar gibi sınıflandırılırlar.

Fiziksel özelliklerine göre de amorf, kristalin ve yarı kristalin olarak sınıflandırılabilirler.

1.2. Polimerlerin Özellikleri

1.2.1. Polimerlerin molekül ağırlıkları

Bir polimerik malzemenin yapısının, özelliklerinin, sentez ve kullanım alanları arasındaki ilişkinin anlaşılabilmesi için polimerin molekül ağırlığının bilinmesi gerekir. Polimerler değişik zincir uzunluklarında değişik molekül ağırlıklarına sahip gruplar içerirler. Polimerler, polidispers ve heterojen sistemler olup molekül ağırlık verileri tamamen ortalama değerden ibarettir. Polimerizasyon istatistiksel olarak seçimli bir proses olduğundan, polimerin molekül ağırlığı denilince akla ilk gelen ortalama molekül ağırlığıdır.

Bir polimerin molekül ağırlığının artmasıyla yapıdaki moleküller arası çekim kuvveti artar ki bu da polimerik yapının mekanik ve ısıl özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir.

Polimerlerin molekül ağırlığını hesaplamak için bir kaç yöntem vardır. Yaygın olarak kullanılan molekül ağırlığı tanımları;

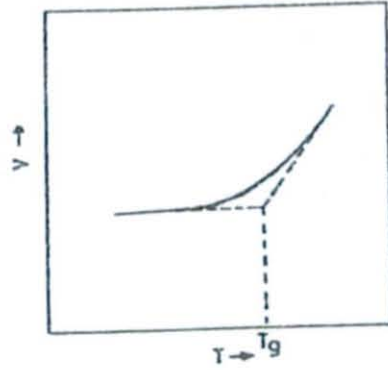
- a. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n);
- b. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w);
- c. Viskozite molekül ağırlığı (M_v) gibi.

1.2.2. Polimerlerin ısısal özellikleri

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g):

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı kristalin yapılardır. Polimerler zincirlerinin yapı içinde gelişi güzel bir düzende bulunduğu amorf bir yapıda bulunabilirler; veya sıcaklığa bağlı olarak camsı, kauçuğumsu ve akıcı hallerde bulunabilir. Düşük sıcaklıklarda camsı halde bulunan amorf yapıda serbest hacim oranı çok düşüktür ve polimer molekülünde ısısal Brownian hareketler tamamen kısıtlanmıştır. Böyle bir yapı ısıtıldığında spesifik hacim (V_g^0), sıcaklıkla (T) önce yavaşça artar. Belirli bir sıcaklığa erişince bu artış hızlanır. Bu sıcaklık camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılır. Sıcaklığa bağlı olarak spesifik hacimdeki bu değişimler Şekil 1.1. de temsil edilmiştir.

Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa, (T_e) erime sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar. Genellikle bir miktar amorf madde içeren polimerin önemli bir kısmı kristallenmeksizin (T_e) sıcaklığının altına soğuyabilir. Bu durumda, termodinamik bakımdan yarı kararlı, aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Sıcaklık daha da düşürülürse, moleküllerin rotasyon hareketleri gittikçe yavaşlar ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında durur. Bu durumda polimer, sert, kırılğan, camsı bir katı durumunu alır. T_g sıcaklığının üstünde ve altında kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri farklıdır. T_g 'nin altında kristallenmiş polimer, camsı amorf



Şekil 1.1. Spesifik hacim V_g , T grafiği (Ref. 1)

bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur.

Bir polimer, morfolojisine bağlı olarak T_g ve T_e sıcaklıklarının her ikisine veya yalnız birine sahip olabilir. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_e geçişi gösterirler. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde T_e değerleri düşük ise, T_g değerlerinde genellikle düşük, T_e yüksek ise T_g 'nin de yüksek olduğu görülür.

Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu başlıca T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) sıcaklıkları ile belirlenir. T_g çok yüksek olursa liflerin gerilmesi güçleşeceği gibi, ütüleme işlemi de zorlaşır. Camsı geçiş sıcaklığı çok düşük olan liflerden dokunan kumaşlar buruşuk olur. Polimere bağlı yan gruplar T_g 'nin yükselmesini ve polimerin sert olmasını sağlarlar.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörlerin başında

molekül ağırlığı gelir. Şekil 1.2. de görüldüğü gibi molekül ağırlığının artmasıyla T_g önce hızla artmakta sonra artış yavaşlayarak T_g sabit bir değere ulaşmaktadır. T_g 'nin molekül ağırlığına bağımlılığını veren çeşitli ifadeler geliştirilmiştir. Bunlardan yaygın olarak kullanılanı aşağıdaki gibi verilmiştir (1).

$$T_g = T_{g\infty} - (K/M)$$

T_g = Polimerin camı geçiş sıcaklığı

$T_{g\infty}$ = Camı geçiş sıcaklığının limit değeri

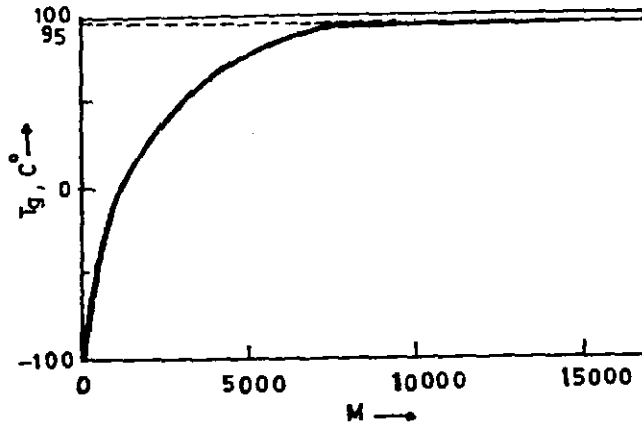
K = Polimere özgü bir sabit

M = Ortalama molekül ağırlığı

Camı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Polimer zincirinin esnekliği ve moleküller arası etkileşme enerjisi T_g 'yi önemli oranda etkiler.

Moleküller arası esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler polimerin T_g değerinin artmasına neden olur (2).

T_g değerini etkileyen bazı önemli parametreler de şunlardır. Bağ uzunluğu, bağ polaritesi, rotasyonel serbestlik, fonksiyonel grupların türü, ikinci bağlar, vs.



Şekil 1.2. Polimer T_g 'sinin molekül ağırlığıyla değişimi (Ref. 1)

Kristalin erime sıcaklığı:

Yarı kristalin polimerlerde T_g sıcaklığında gözlenen geçişin yanısıra, erime sıcaklığında (T_e) bir geçiş daha gözlenir. Kristalizasyon derecesi ne olursa olsun bütün yarı kristalin polimerlerde T_g , T_e geçiş sıcaklıkları vardır. T_e sıcaklığında kristaller moleküller arası bağlarını kaybederek amorf yapıya dönüşür.

Yarı kristalin polimerlerin T_e değerlerine polimerik yapının etkisi kristaliniteye etki eden parametreler ile ilgilidir. Kristaliniteyi artıran moleküler yapıdaki doğrusallık, yüksek simetri, moleküller arası yüksek çekim kuvvetleri vb. parametreler polimerin erime sıcaklığını artırır.

1.2.3. Polimerlerin viskoziteleri

Polimerlerin viskozitesi, polimerin kimyasal veya fizikokimyasal karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli özelliklerinden birisidir. Bu nedenle, bir polimerin özelliklerinin belirlenmesiyle ilgili çalışmalarda ortak olarak incelenen parametrelerden birisi de viskozite olup bu ölçümlere dayanarak polimerler hakkında çeşitli bilgiler elde edilmektedir. Ancak polimerler genelde oldukça yüksek sıcaklıklara kadar katı halde bulunurlar ve saf haldeki viskoziteleri çok yüksektir. Bu nedenle çözeltilerinin viskozite ölçümü yapılarak buradan polimer viskozitesine geçilir.

Polimer çözeltilerinin viskozitelerini etkileyen bir çok faktör vardır ve bu nedenle çözelti viskozitesini ifade etmek için çeşitli tanımlar kullanılır. Polimer çözeltisi viskozitesi ile çeşitli parametreler arasındaki ilişkiler aşağıda özetlenmiştir.

Polimer çözeltilerinde viskozite ile polimer konsantrasyonu arasındaki en basit ilişki Einstein viskozite kuramında görülmektedir. Bu kuramda çözeltideki polimer partikülleri düzgün küreler şeklinde kabul edilir ve çözelti viskozitesi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\mu = \mu_s * (1 + 2.5 * \Phi) \quad (1)$$

$$\mu / \mu_s - 1 = \mu_{sp} = 2.5 * \Phi \quad (2)$$

μ = Çözelti viskozitesi

μ_s = Çözücü viskozitesi

μ_{sp} = Spesifik viskozite

Burada $\bar{\phi}$ çözünen partiküllerin çözücüdeki hacim kesridir. Eğer c: polimer konsantrasyonu, d: polimer yumağının ortalama yoğunluğu olmak üzere $\bar{\phi} = c / d$ şeklinde tanımlanırsa, $(\mu_{sp} / c) = 2.5 / d$ şeklinde yazılabilir. Buradan da viskozite sayısına geçilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$(\mu) = \lim_{c \rightarrow 0} (\mu_{sp} / c) = 2.5 / d \quad (3)$$

Çözeltide polimer yumaklarının yoğunluğu polimerin yapısı ve polimer-çözücü etkileşmesiyle yakından ilgilidir. Polimerler iyi çözücülerde çözüldükleri zaman oluşan yumaklar çözücü ile solvatize durumdadır. Bu durumda polimer yumakları çok daha fazla şişmiş olup, yumak yoğunluğu düşüktür. Dolayısıyla polimerlerin iyi çözücülerdeki çözeltilerinin viskozite sayıları aynı polimerin zayıf çözücülerle hazırlanmış olanlara göre daha yüksektir (2).

Polimerin zincir yapısı da, yumak yoğunluğunu, dolayısıyla viskoziteyi etkiler. Örneğin sert ve bükülmez zincirli ve dallanmış polimerlerin çözeltilerinde yumaklar daha az yoğun, dolayısıyla viskozite sayılarında düşüktür. Bazı polimerler yine polimerik zincir yapıları nedeniyle, yumak halinde çok farklı konfigürasyon ve konformasyonlarda bulunabilirler. Elipsoid, disk veya heliks oluşumu nedeniyle çubuk şeklinde polimer molekülleri oluşabilir. Çubuk şeklindeki moleküler yapı doğal ve sentetik polipeptidlerin çözeltilerinde de gözlenir. Bu tür moleküllerin varlığında yumak yoğunluğu değişmese de küreden sapma olduğundan Einstein formülündeki 2.5 değeri geçersiz olur.

Viskozitenin konsantrasyonla ilişkisini veren çeşitli ampirik bağıntılar geliştirilmiştir. Polimerik maddenin viskozitesi ile ortalama

molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi veren bağıntılardan Huggins ve Kraemer eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

$$\text{Huggins eşitliği : } \mu_{sp} / C = (\mu) + k' (\mu)^2 * C \quad (4)$$

$$\text{Kraemer eşitliği : } \ln \mu_r / C = (\mu) - k'' (\mu)^2 * C \quad (5)$$

μ_r = Çözücüye göre bağlı viskozite

k', k'' = Polimerlere bağlı sabitler

C = Konsantrasyon (gr/ decilitre)

Bu bağıntılar μ_r değerinin 2'den küçük olduğu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Konsantre polimer çözeltilerinin viskoziteleri ile konsantrasyon arasındaki ilişkileri ile ilgili olarak önerilen Lyons ve Tabolsky bağıntıları aşağıdaki gibidir.

$$(\mu_{sp} / C * (\mu)) = \exp [k_1' (\mu) * C / (1-b)] \quad (6)$$

Burada k' ve b polimerle ilgili sabitlerdir.

Molekül ağırlığı ile viskozite arasındaki ilişki ilk defa Staudinger tarafından ileriye sürülmüştür. Bu bağıntı sonra diğer araştırmacılar tarafından aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir.

$$(\mu) = K * Mv^a \quad (7)$$

Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliği olarak bilinen bu ifadede (K) ve (a) sabitler olup (Mv) ise molekül ağırlığıdır.

Teorik olarak gelişi güzel yumak şeklinde moleküllerin zayıf çözücülerdeki çözeltileri için $a = 0.5$, yüksek molekül ağırlıklı, gelişi güzel yumak şeklinde, iyi çözücüler için $a = 0.8$; düşük molekül ağırlıklı, gelişi güzel yumak için $a = 1$; sert ve bükülmez çubuk şeklinde moleüller için $a = 2$ 'dir.

1.2.3.1. Polimer çözeltilerinde viskozite ölçümü

Polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesinde genellikle kapiler viskozimetreler kullanılmaktadır. Bu cihazlarda uzunluğu ve yarıçapı belli ve ölçülandırılmış bir kapiler boru vardır. Viskozitesi ölçülecek polimer çözeltisi, kapiler içinden akıtılarak, iki işaretli nokta arasında sıvının akış süresi ölçülür. Bu viskozimetrelerde kapiler bölmedeki akışın Newtonumsu olması gerekir. Bu nedenle kapilerin ölçüm yapılacak sıvının özelliğine göre seçilmesi ve laminar akış sağlanması gerekir. Saf çözücü akış süresinin 80-120 sn veya daha büyük olacak şekilde bir kapiler uzunluğu seçilmelidir.

Polimer çözeltileri, yüksek molekül ağırlığı nedeniyle, yüksek viskozite gösterirler (çözücü viskozitesinin 10-20 katı). Viskozite ölçümlerinde, moleüller arası etkileşmeleri azaltmak ve daha doğru ölçüm yapabilmek için 1 gr /100 ml ve daha düşük konsantrasyonlarda polimer çözeltileri hazırlanmalıdır.

Sıcaklık da viskozite ölçümlerini etkileyen önemli bir parametredir.

Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılmalıdır. Polimer çözeltileri denge haline yavaş ulaştıkları için, viskozite ölçümü yapılmadan önce, polimer çözeltilerinin sıcaklığı ölçüm sıcaklığına getirilmeli ve bu sıcaklıkta belli bir süre beklendikten sonra ölçüm yapılmalıdır.

1.2.4. Polimerlerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesi

Polimerlerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesi özellikle polimer yapısının aydınlatılmasında ve kullanılmasında yararlı olmaktadır. Bu nedenle gerek bilinen ve gerekse yeni sentezlenen polimerlerin incelenmesinde çeşitli termodinamik özelliklerinin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak polimer özelliklerinin bir çoğu, çözeltilerinin özellikleri ile ilgili ölçümlerden yararlanılarak belirlenmektedir. Polimerlerin sorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde yararlı olan sorpsiyon serbest entalpisi, sorpsiyon entropisi, ağırlık kesri aktivite katsayısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi önemli bir yer tutmaktadır. Günümüzde polimerlerin bu tür özelliklerinin belirlenmesinde özellikle ters faz gaz kromatografisi tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte enjekte edilen maddeden ziyade sabit fazda bulunan maddenin özellikleri incelenmektedir. Yöntemin esası ile ilgili temel prensipler aşağıda özetlenmiştir.

1.3. Gaz Kromatografisi

Kromatografik yöntemlerle analiz genel olarak değişik maddelerin sabit bir fazla adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin farklı olması ilkesine dayanır. Yürütücü bir faz yardımıyla bir kolon içerisinden geçirilen maddelerin adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları farklı hızlarda olduğundan bu maddeler kolon içerisinden geçerken birbirinden ayrılırlar. Kolon çıktılarının analizi ile karışım içindeki bileşenler tesbit edilir. Gerek nitel gerekse nicel tayinde genellikle model bileşiklerden (standart karışımlardan) yararlanır.

Yürütücü maddenin gaz olduğu kromatografik yöntemde gaz kromatografisi denir. Gaz kromatografisi, uçucu bileşiklerin sabit faz üzerinden geçerken tutulmalarındaki farklılık nedeniyle ayrılması ilkesine dayanır. Eğer kromatografi kolonundaki ayrılma örnekle kolondaki bir sıvı faz (uçucu olmayan bir sıvı) arasındaki etkileşim sonucu gerçekleşiyorsa bu tür kromatografiye de gaz-sıvı kromatografisi (GLC), eğer kolondaki ayırma örnek ile bir katı faz arasındaki etkileşim sonucu gerçekleşiyorsa bu tür kromatografiye gaz-katı kromatografisi (GSC) denir. Uçucu olmayan sıvı faz genel olarak taşıyıcı (support) denilen uygun boyuttaki bir katı üzerine emdirilerek kolona yerleştirilir. Kolondaki sabit faz olarak Chromosorb W, DMCS gibi diatomeli topraklar kullanılır.

Gaz kromatografisinde genel olarak analizlenecek örnek kolon girişinde bulunan ve önceden ısıtılmış olan enjeksiyon blokuna verilir. Burada buharlaşan karışım taşıyıcı bir gaz yardımıyla kolon içerisinden sürüklenir. Her bileşen, taşıyıcı gazdan sabit faza ve/veya sabit fazdan gaz faza farklı hızlarla göç ederek devamlı taşınır. Karışımdaki maddeler

kolondaki tutulma sürelerine bağlı olarak farklı zamanlarda kolondan çıkarlar. Kolon sonuna tesbit edilen uygun dedektörle herbir bileşen için bir yanıt alınır. Dedektör sıcaklığı enjekte edilen maddelerin kaynama sıcaklığından yüksek olmalıdır. Düzenegin temel kısımları ve görevleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Taşıyıcı Gaz Tankı: Taşıyıcı gaz, analizi yapılacak örneği kolon içerisinde sürüklemeye yarar. En çok kullanılan gazlar azot, argon veya helyumdur. Ancak amaca göre farklı gazlarda kullanılabilir. Kullanılan gaz saf ve kuru olmalı, enjekte edilen bileşikler ve sabit faz ile reaksiyona girmemeli ve ayrıca kullanılan dedektörlere uygun olmalıdır. Gaz akış hızı analiz şartlarına göre seçilmeli ve analiz süresince sabit kalmalıdır. Gaz akış hızı akış ölçer (flowmetre) yardımıyla ölçülür ve analize başlamadan önce istenilen değere ayarlanabilir. İzotermal çalışmalarda kolonun geçirgenliği ayırma süresince değişmez, dolayısıyla gaz akış hızı sabit kalır. Sıcaklık programlanması gereken çalışmalarda ise sıcaklık arttıkça faz viskozitesi ve kolon direnci artacağından gaz akış hızı değişir. Isıl iletkenlik dedektörü kullanılacağı durumlarda diferansiyel hız kontrol ediciler kullanılarak gaz akış hızı kararlı halde tutulmalıdır.

2. Enjeksiyon Bloku: Örneğin kolona verildiği kısım olup sıcaklığı ayarlanabilen bir sistem içerisine oturtulmuştur. Örnek bir defada ve ani olacak şekilde verilmelidir. Burada buharlaştırılan örnek taşıyıcı gaz yardımıyla kolona sürüklenir. Gaz halinde bulunan örnekler gaz kaçırmayan enjektörler veya özel gaz muslukları kullanılarak, sıvı ve katılar ise inert bir çözücüde çözülerek çözeltisi halinde ve mikro enjektörler yardımıyla enjekte edilir. Enjeksiyon blokunda gaz kaçaklarının olmamasına özen gösterilmelidir.

3. Kolon ve Fırın: Sistemin en önemli kısmı kolonlar olup ayırma burada gerçekleşir. Kolon bir fırın içerisine yerleştirilmiştir. Deney süresince kolon sıcaklığı sabit tutulabilir veya programlı olarak değiştirilebilir. Eğer analizlenecek karışım düşük ve yüksek kaynamalı bileşenlerden oluşuyorsa etkin bir ayırma için sıcaklık programlamalı analiz tercih edilmelidir. Kolonlar; cam, bakır, alüminyum, çelik veya plastikten olabilir. Amaca göre bunlardan uygun olanı seçilir. Ayırmada etkin olan, kolon dolgu materyalidir. Ayırmanın etkinliği, kolon dolgu maddesi ve kolon boyutlarının seçimi ile yakından ilgilidir. Kolon dolgu maddesi sabit faz ve destek katkısından oluşur.

Sabit faz seçiminde bütün örnek çeşitleri için uygulanabilecek kesin bir metod yoktur. İstenen bir ayırma için en iyi sabit faz deneme ile belirlenir. Bununla beraber analizlenecek örnekte bulunacak bileşenlerin yapısı örneğin polar veya apolar olması veya aromatik, parafinik olması gibi bilgiler sabit faz seçiminde yardımcı olur. Uygun bir sabit faz, ayrılacak bileşenler için iyi bir çözücü olmalı, uçucu olmamalı, termal kararlılığı olmalı ve örnekle reaksiyona girmemelidir.

Sabit faz bir destek katısı üzerine bir film tabakası halinde kaplanır. Seçilecek destek katısı ise aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- a) Geniş bir yüzey alanı olmalıdır.
- b) Gözenekli yapıda ve gözeneklerinin çapı homojen ve küçük olmalıdır.
- c) Ayrılacak bileşenlerle reaksiyona girmemelidir.
- d) Tanecik şekli ve büyüklüğü düzgün olmalıdır.
- e) Mekanik dayanıklılığı olmalıdır.

Gaz kromatografisi destek katılarının büyük bir kısmı sularda yaşayan diatome denem alglerin silisli kabuklarından elde edilir. Bu maddeler çok gözenekli olduklarından yüzeyleri geniştir ve amorf silika

yapısındadır. İçerilerinde safsızlık olarak az miktarda aktif metaller bulunabilir. Ticari adları Chromosorb A, W, T, P, G vb. dir.

4. Dedektörler: Analizlenen örnek içerisindeki bileşenlerin sayısını ve miktarını saptamak ancak uygun bir dedektörle mümkün olur. Dedektörler de enjeksiyon bloku gibi genelde sıcaklığı kontrol edilebilir bir ünite içerisine yerleştirilir. Kalitatif ve kantitatif analiz için model bileşiklerden hazırlanmış standart karışımlardan yararlanır. Uygun bir dedektörde aranan şartlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- a) Duyarlılığı yüksek olmalıdır (detectability ve sensitivity).
- b) Duyarlılığı geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalıdır (linearity).
- c) Her çeşit bileşiğe duyarlı olmalıdır (selectivity).
- d) Analiz şartlarındaki değişimlerden çok etkilenmemelidir (stability)
- e) Sağlam olmalıdır.

En sık olarak kullanılan dedektörlerden bazıları, alev iyonlaşmalı dedektör (FID), ısı iletkenlik dedektörü (TCD) ve elektron yakalama dedektörü (ECD) dır. Bunların çalışma prensipleri çok kısa olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Alev İyonlaşma dedektörü: Organik maddelerin hidrojen-oksijen alevinde yakıldıkları zaman ara ürün olarak negatif yüklü iyonlar vermesine dayanır. Meydana gelen negatif yüklü iyonlar özel bir düzenele sinyale çevrilir. Karbonil, karboksil alkol ve amin grupları taşıyan yükseltgenmiş karbonlar ya çok az iyon verirler veya hiç vermezler.

Isıl İletkenlik Dedektörü: Bunlar çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanır. Böyle bir dedektörde sabit bir akımla ısıtılmış wolfram telinden yararlanır. Telin sıcaklığının düşmesi,

üzerinden geçen gazın ısı iletkenliği ile orantılıdır. Bu değişimden yararlanarak sinyal elde edilir.

Elektron Yakalama Dedektörü: Bir Tritiyum veya Ni^{63} kaynağı ile azot molekülleri iyonlaştırılarak yavaş elektronlar oluşturulur. Bu elektronlar sabit bir hücre potansiyelindeki anoda göç ederek bir akım geçmesine neden olur. Eğer ortamda elektron yakalayıcı bir molekül varsa oluşacak akım miktarı düşer. Bu düşme miktarı bileşik ve miktarıyla ilgili olmaktadır.

1.3.1. Gaz kromatografisinin polimerlere uygulanışı

Polimerik bileşiklerin uçucu olmamaları nedeniyle bu tür maddelerin normal gaz kromatografisi yöntemiyle analizlenmeleri oldukça sınırlı kalmıştır. 1969 yılında Smidsrod ve Gullied (3) tarafından geliştirilen ters faz gaz kromatografisi, polimerlerin fiziksel ve termodinamik özelliklerinin incelenmesinde çok önemli bir teknik olarak ortaya atılmış ve yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu tür kromatografi moleküler probe tekniği olarak da isimlendirilmektedir.

Ters faz kromatografisinde enjekte edilen örnekten ziyade sabit fazdaki maddenin özellikleri incelenir. Bu amaçla, incelenecek madde bir dolgu maddesi üzerine kaplanarak kromatografi kolonu hazırlanır ve prob moleküllerin bu faz üzerinde alıkonma hacimleri belirlenir. Bu tür bir tekniğin temel avantajları kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Polimerik madde, çözeltisi yerine katı fazda incelendiğinden uygulama alanlarındaki kullanım şekline daha uygun bir yapıda analizlenmektedir.

2. Çözücüsü bilinen her tür polimere uygulanabilmektedir.

3. Yöntemin uygulanması basit ve nisbeten ekonomiktir.

Ters faz gaz kromatografisi ile polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, çözünürlük ve etkileşim parametreleri, yüzey ve adsorpsiyon özellikleri ve çeşitli termodinamik özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir. Metodun uygulanmasında, incelenecek polimer uygun bir çözücüde çözülüp bir taşıyıcı üzerinde emdirilir. Bu şekilde hazırlanmış dolgu maddesi kullanılarak kolonlar hazırlanır ve çeşitli prob moleküller enjekte edilerek alıkonma hacimleri belirlenir. Bu hacimlerin belirlenmesi içinde önce analiz koşullarında probe molekülün ve metanın (veya havanın) alıkonma süreleri tesbit edilerek probun gerçek alıkonma süresi belirlenir. Buna göre gerçek alıkonma süresi

$$t_r = t_p - t_g \quad (1)$$

denklemini ile ifade edilir. Burada t_r net alıkonma süresi veya düzeltilmiş süre, t_p probe molekülün ölçülen çıkış süresi, t_g ise ölü hacim için gerekli süre (metan veya havanın alıkonma zamanı) dir. Belirli bir sıcaklıktaki net alıkonma süresi ölçümünü yardımıyla spesifik alıkonma hacmi aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenir.

$$V_g^0 = \frac{t_r * 273.12 * F}{T_k * W} * \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right] \quad (2)$$

Bu eşitlikte;

t_r : Net alıkonma zamanı

F : Taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dak)

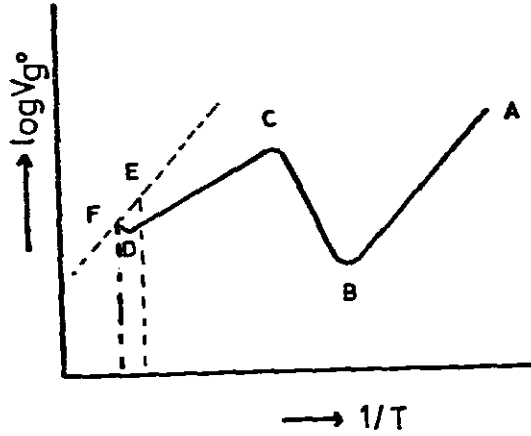
W : Kolondaki polimerin ağırlığı (gr)

T_k : Kolon sıcaklığı (kelvin cinsinden)

P_i : Taşıyıcı gazın giriş basıncı (mm Hg)

P_o : Taşıyıcı gazın çıkış basıncı (genelde atmosfer basıncı olarak alınır) (mm Hg) (4, 5).

Farklı sıcaklıklarda elde edilen V_g^0 değerlerinin logaritması $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse Şekil 1.3. de görüldüğü gibi (2) şeklinde bir eğri elde edilir.



Şekil 1.3. S pesifik hacmin $1/T$ ile değişimi (Ref 6,7)

Bu şekildedeki eğrinin AB kısmı polimerin camısı geçiş sıcaklığından önceki durumunu gösterir. Bu kısımda prob, polimer kütlesi içine difüzlenmemekte ve probun alıkonma özelliği polimer yüzeyine olan adsorpsiyonundan ileri gelmektedir. AB doğrusunun eğimi $(H_v - H_a) / (2.303 \cdot R)$ 'ye eşit olup, H_v probun buharlaşma ısısı H_a 'da probun adsorpsiyon ısısıdır. BC kısmı denge halinde olmayan adsorpsiyonu, CD kısmı ise polimerle prob arasındaki denge adsorpsiyonunu göstermektedir. Farklı sıcaklıklardaki V_g^0 değerinden polimer-prob sistemi için

sorbsiyona ve sonsuz seyreltik durumlara ait birçok termodinamik değerler hesaplanabilir (6,7). Bunlardan ΔG_1^S , ΔH_1^S , ΔS_1^S gibi parametrelerin hesabı aşağıda özetlenmiştir.

Sorbsiyonun kısmi molar serbest enerjisi ΔG_1^S aşağıdaki denklemden hesaplanabilir.

$$\Delta G_1^S = -R \cdot T \cdot \ln (M_1 \cdot V_g / (273 \cdot R)) \quad (3)$$

bu eşitlikte M_1 probun molekül ağırlığı, R , ideal gaz sabittir. Sorbsiyonun molar entalpi ve entropi değerleri aşağıdaki denklemlerden hesaplanır.

$$\Delta H_1^S = -R \cdot \partial \ln V_g^0 / \partial (1/T) \quad (4)$$

$$\Delta S_1^S = (\Delta H_1^S - \Delta G_1^S) / T \quad (5)$$

probların buhar basınçları da Antoine denkleminde hesaplanabilir.

$$\ln P_1^0 = A - B / (Tk + C) \quad (6)$$

Eşitlikte P_1 probun buhar basıncı, T sıcaklık, A , B ve C ise proba ait sabit değerler olup referans kitaplardan bulunur (8).

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

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln \frac{273.2 \cdot R}{P_i^0 \cdot V_g \cdot M_1} - \frac{P_i^0(B_{11} - V_1)}{R \cdot T} \quad (7)$$

denkleminde hesaplanır. (6). B_{11} probun ikinci virial katsayısıdır. M_1 ve V_1 probun molar kütlesi ve hacmidir. B_{11} 'in değeri aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$\frac{B_{11}}{V_c} = 0.43 - 0.886 \cdot \frac{T_c}{T} - 0.694 \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - 0.0375 \cdot (n-1) \left(\frac{T_c}{T}\right)^{4.5} \quad (8)$$

T_c ve V_c probe ait kritik sıcaklık ve hacimdir. n ise prob karbon sayısını ifade eder.

Polimer ile prob arasındaki etkileşmeyi ifade eden Flory-Huggins serbest enerji parametreleri (χ) ise,

$$\chi = \ln \frac{273.2 \cdot R \cdot V_2}{P_i^0 \cdot V_g^0 \cdot V_1} - \frac{P_i^0(B_{11} - V_1)}{R \cdot T} - 1 \quad (9)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanır. Denklemdaki V_2 , polimerin hacim kesri V_1 ise probun molar hacmidir.

Seyreltik çözeltide karışımın kısmi molar ısı ΔH_1^∞ aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$\Delta H_1^\infty = R \cdot \frac{\partial \ln(a_1/w_1)^\infty}{\partial (1/T)} \quad (10)$$

karişımın kısmi molar serbest enerjisi ise

$$\Delta G_1^{\infty} = R * T * \ln (a_1/w_1)^{\infty} \quad (11)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanır. Probun molar buharlaşma entalpisi de ΔH_1^{∞} le ΔH_1^S nin farkından hesaplanır.

$$\Delta H_v = \Delta H_1^{\infty} - \Delta H_1^S \quad (12)$$

Kromatografik deneylerde polimer ile probun karişmasıyla hacim ve basınç olmadığı kabul edildiğinden

$$\Delta H_1^{\infty} = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (13)$$

$$\Delta G_1^{\infty} = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (14)$$

bağıntıları yazılabilir.

Yukarıdaki denklemde δ_1 ve δ_2 prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. Bu son yazılan 13 ve 14 nolu eşitlikler Hildebrand Scatchard denklemleri olarak bilinir ve Flory-Huggins denklemleriyle birleştirildiğinde

$$X = \frac{V_1 * (\delta_1 - \delta_2)^2}{R * T} \quad (15)$$

elde edilir veya yeniden düzenlenerek

$$\frac{\partial_1^2}{R * T} \frac{\chi}{V_1} = \frac{2 * \partial_1 * \partial_2}{R * T} - \frac{\partial_2^2}{R * T} \quad (16)$$

denklemini elde edilir (9).

∂_1 ve V_1 değerleri de

$$\partial_1 = (\Delta H_v - RT/V_1)^{1/2} \quad (17)$$

$$V_r^{(0)} = 1 + 1.3(1 - T_r)^{1/2} \text{Log}(1 - T_r) - 0.50879(1 - T_r) - 0.91534(1 - T_r)^2 \quad (18)$$

$$V_1/V^R = V_r^{(0)}(T_r)[1 - wP(T_r)]/V_r^{(0)}(T_r^R)[1 - wP(T_v^R)] \quad (19)$$

denklemlerinden bulunur. V^R , Proben molekül ağırlığının yoğunluğuna oranı, T_r ve T_r^R , indirgenmiş ve referans indirgenmiş sıcaklık, w , esentrik faktörü, P , $V_r^{(0)}$ indirgenmiş sıcaklık fonksiyonları değerlerini gösterir.

Polimerin çözünürlük parametresi ∂_2 , 14 nolu denkleme göre ∂_1 'e karşı $\partial_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$ değerinin grafiğe alınmasından veya 16 nolu denkleme göre ∂_1 'e karşı $\partial_1^2 / (R * T) - \chi / V_1$ 'in grafiğe alınmasıyla bulunur. Bu yöntemler izlenerek çeşitli polimerlerin muhtelif termodinamik parametreleri tayin edilmiş literatürlerde verilmiştir (10).

1.3.2. Ters faz gaz kromatografisi ile polimer özelliklerinin belirlenmesi

Bu yöntemin uygulanmasıyla polimerlerin camı geçiş sıcaklığı T_g , adsorpsiyon ısı (H), ağırlık kesri aktiflik katsayısı (a_1/w_1), serbest enerji ve entropi (G ve S) çözünürlük parametresi (δ), Flory-Huggins parametresi (χ), difüzyon katsayısı ve yüzey alanı (D ve S) gibi özellikleride hesaplanabilmektedir (11). Silvana ve Audisio (12) polipropilenin üç izomeri (izotaktik, sindio taktik ve ataktik) için moleküler prob gaz kromatografisi tekniğini kullanarak yukarıda bahsedilen özelliklerini tayin etmişlerdir. Prob olarak 2.6.10-trimetil dodekan, siklododekan, dodekan, naftalin, 1-dodekan, heptan ve hekzan kullanarak yaptıkları çalışmalarda polimerlerin bahsedilen termodinamik özelliklerinin tayini ile ilgili olarak aşağıda özetlenen sonuçlara varmışlardır.

a) Uygun moleküler problemler seçilmelidir.

b) Düşük sıcaklıklardaki camı geçiş sıcaklığını belirlemek için polimeri çözen problemlerin, yüksek sıcaklıklardaki camı geçiş sıcaklığını tayin etmek için ise polimeri çok az veya hiç çözmeyen bir problemlerin seçilmesi daha uygun olmaktadır.

c) Çözünmeyen polimerler ve erime ısısının fazla olduğu durumlar için erime noktası, kristallik oranı, camı geçiş sıcaklığı gibi özelliklerin belirlenmesinde moleküler prob tekniği, diğer durumlarda olduğu kadar başarılı değildir.

$\log V_g^0$ 'in $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınmasından elde edilen doğrunun

Tablo 1.1. İzotaktik Polipropilenin Farklı Problar İçin Karışım

Entalpi (H_m)[∞] ve Adsorpsiyon Entalpi (H_a) değerleri (Ref. 12)

Prob	H _v (kcal/mol)	H _a (kcal/mol)	H _m [∞] (kcal/mol)
Nonan	10.4	-0.3	+1.3
Dodekan	11.8	-1.6	+1.3
1-Dodekan	12.6	-0.4	+2.1
Naftalin	12.3	+1.6	+2.8
1,2-Etandiol	14.0	+2.6	+6.8

eğiminden hesaplanan adsorpsiyon entalpi (H_a) ve karışımın entalpi değerleri daha önce ve diğer yöntemlerle bulunan değerlere uygunluk göstermektedir. Ters faz gaz kromatografisi tekniği kullanılarak farklı problemlerle Silvana ve Audisio (12) tarafından bulunan değerler Tablo 1.1.'de verilmiştir.

Dipaola ve arkadaşları, ters faz gaz kromatografisi tekniği ile ve çeşitli problemler kullanarak bazı sentetik polimerlerin kısmi molar ısıları, H₁[∞] ve ağırlıkça aktiflik kesirleri, (a₁/w₁)[∞] gibi termodinamik parametreleri hesaplamışlardır (13). Bu değerler de Tablo 1.2. ve Tablo 1.3. de verilmiştir. Bu tablolardan da görüldüğü gibi yüksek ve düşük yoğunluklu polietilen, polietilen vinilasetat, polietilen-karbonmonoksit, polipropilen ve poli-1-buten'in alkanlarla olan kısmi molar ısılarının büyüklüğü birbirine çok yakındır. Polistiren, polivinilklorür,

Tablo 1.2. Bazı Seçilmiş Sistemlerin Karışımının Kısmi Molar Isıları
(Ref. 12)

Polimer	Prob	Sıcaklık Aralığı	ΔH_1^∞ , cal/mol
Düşük yoğunluklu			
Poliytilen	n-Oktan	110-143	325±30
Poliytilen wax	n-Oktan	110-136	245±35
Poliytilen			
vinilasetat	n-Oktan	92-120	390±15
Poliytilen-co	n-Oktan	110-140	258±57
Polipropilen	n-Dekan	175-210	-145±40
	n-Dodekan	175-210	-145±40
	n-Tetradekan	180-210	196±150
Yüksek yoğunluklu			
Poliytilen	n-Tetradekan	180-210	324±60
Poli(1-Buten)	n-Tetradekan	180-210	145±50
Poliyvinilklorür	n-Dodekan	130-160	3403±76
Polistiren	n-Dekan	168-218	966±150
	n-Dodekan	168-218	1000±64
	n-Tetradekan	168-218	1143±35
	n-Hekzadekan	168-218	1370±36
Polimetil akrilat	n-Oktan	88-112	2676±88
	n-Dekan	78-108	3215±60
	n-Dodekan	88-112	3379±34
	n-Tetradekan	88-112	4120±39
Poli(N-izopropil akril amid)	n-Butil Alkol	139-176	1800±200

Tablo 1.3. Polietilen-Karbonmonoksit-n-Okтан Sistemi İçin Aktiflik Katsayıları. (Ref. 12)

Temp. C	γ_g cm ³ /gr	P_1^0 mm Hg	$(a_1/w_1)^{\infty}$ car	$(a_1/w_1)^{\infty}$ uncar	$P_1^0/(R.T)*(B_{11}-\gamma_1)$
108.08	58.64	453.90	5.84	5.60	0.040
110.06	55.40	482.38	5.82	5.58	0.042
112.05	52.17	512.43	5.83	5.58	0.041
114.05	49.36	544.10	5.82	5.58	0.041
116.06	46.94	577.48	5.77	5.50	0.048
118.07	44.11	612.46	5.80	5.52	0.050
120.06	41.71	649.09	5.80	5.51	0.052
122.09	40.08	687.42	5.72	5.41	0.054
124.08	37.65	727.11	5.76	5.45	0.056
126.09	36.03	769.01	5.71	5.38	0.058
128.09	33.62	812.55	5.80	5.46	0.061
130.08	32.41	857.77	5.71	5.36	0.063
132.08	30.41	905.18	5.79	5.42	0.065
134.08	29.60	954.61	5.65	5.28	0.068
136.08	27.60	1006.12	5.76	5.37	0.070
138.08	26.79	1059.77	5.65	5.25	0.073

polimetilakrilat ve poli N-izopropil akrilamid gibi kısmen polar yapılara sahip polimerlerin H_1^{∞} değerleri daha büyüktür. Endotermik karışma ısısı polimer-çözücü olmayan sistemleri için karakteristik bir değer olurken, polimer-çözücü sistemleri için ekzotermik bir değer olur. Polimer-çözücü karışımı iyi bir durumda ise ekzotermiktir.

Polimerlerin buhar basınçları fazla olmadığından ve molar hacimleri tam olarak bilinmediğinden bir polimer için δ_2 değeri deneysel olarak tam olarak bulunamaz. Bu sebepten dolayı bu değer çözünürlük ve viskozite değerlerinden veya uygun bir yöntemle hesaplanabilir. Bu yöntemlerde fazla zaman aldığından kullanılması pek uygun değildir. Buna karşılık invers gaz kromatografisi, polimerlerin çözünürlük parametrelerini daha kolay bir şekilde tayin etmek için uygulanabilir. Bu yöntem polimer-prob sistemlerinin ΔH_1^{∞} , ΔG_1^{∞} ve Flory-Huggins değerlerini tayin etmek için kullanıldığından δ_2 değerleri 13, 14 ve 16 nolu denklemlerin yardımıyla bulunabilir.

Ito ve Guillet (11); 73°C de farklı proplar kullanarak etilen-probilen kauçuğunun farklı termodinamik özelliklerini, örneğin aktiflik katsayısı, $(a_1/w_1)^{\infty}$; karışımın kısmi molar ısısı, (H_1^{∞}) ; ve Flory-Huggins parametreleri (χ) hesaplanmışlardır. Bulunan değerler Tablo 1.4. de verilmiştir.

Tablo 1.4. Etilen-Propilen Kauçuğundaki Hidrokarbonların 73⁰C deki Termodinamik Parametreleri. (Ref 11).

Prob	V_1 cm ³ /mol	δ_1	$(a_1/w_1)^{\infty}$	ΔH_1^{∞} kcal/mol	χ
2,2,4-Trimetil					
Pentan	176.2	6.36	4.9	0.31±0.02	0.33
n-Hekzan	141.4	6.68	5.5	0.25±0.09	0.38
n-Okta	173.4	7.01	4.7	0.33±0.03	0.30
n-Dekan	206.3	7.21	4.4	0.24±0.05	0.28
Siklo Hekzan	115.6	7.60	3.9	0.22±0.05	0.22
Tersiyer					
Butil Benzen	163.0	7.87	3.7	0.46±0.04	0.27
Etil Benzen	129.5	8.24	3.8	0.51±0.02	0.31
Benzen	95.1	8.49	4.3	0.57±0.02	0.44

Gaz kromatografisiyle polimerlerin camsı geçiş, erime sıcaklıkları, kristallik, aktiflik katsayıları ve etkileşim parametreleri gibi özelliklerinin oranının incelenmesi için çok faydalı bir metod olarak geliştirilmiştir. Gareth J. Princ ve Alta Agravat (14) prob olarak Dekan ve Toluen'i kullanıp farklı sıcaklıklardaki spesifik alıkonma hacimlerini $[1/T(k)]$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek polistirenin camsı geçiş sıcaklığını 96⁰C olarak bulmuşlardır.

P.V.C. termoplastik materyal olup bir serbest radikal ürünüdür. Son

zamanlarda besinlerde ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. P.V.C. için birçok uygun plastikleştiriciler vardır. Genelde düşük molekül kütleli plastikleştiriciler "monomerik" diye isimlendirilmiştir. Bu plastikleştiricilerin esnekliği ve işlenebilirliği düzeltilebilir, fakat genelde istenmeyen süreklilik (dışlanma, göç etme, çekme gibi) davranırlar (15). Bunun dezavantajı, bu materyaller besin ambalajlamada çeşitli işlemlerde kullanıldığında daha belirgindir (16).

İnvers gaz kromatografisi metodu Deshpande tarafından 1974'de ilk önce polimer tanelerindeki termodinamik etkileşmeleri incelemek için kullanılmıştır (17). Bu çalışmada P.V.C. ve poliadipat ester plastikleştirici arasındaki termodinamik etkileşim incelenmiştir. Polimer-prob etkileşimi ile ilgili Flory -Huggins değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Tablo 1.5. de verilmiştir (18).

Tablo 1.5. Sıcaklığın Bir Fonksiyonu Olarak P.V.C.-Prob Flory-Huggins Etkileşim Parametreleri (χ) (Ref. 18).

Prob	90 ⁰ C	100 ⁰ C	110 ⁰ C	120 ⁰ C
THF	0.57	0.56	0.56	0.56
CHCl ₃	0.41	0.40	0.39	0.41
CCl ₄	0.55	0.52	0.53	0.53
C ₆ H ₆	0.53	0.51	0.50	0.49
Toluen	0.66	0.64	0.63	0.62
nC ₆	1.78	1.76	1.73	1.74
nC ₇	1.80	1.78	1.78	1.76
nC ₈	1.81	1.79	1.79	1.78
nC ₉	1.82	1.80	1.81	1.80
nC ₁₀	1.85	1.84	1.82	1.82

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polivinilklorür: Çalışmada kullanılan polivinilklorür, Aliğa Petkim ürünü olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.

Problar: n-Hekzan, metilasetat, tetrahidrofuran, benzen ve toluen prob olarak kullanıldı. Bu kimyasal maddeler Merck marka olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Metan Aşağıda açıklandığı şekilde laboratuvarında hazırlanmıştır.

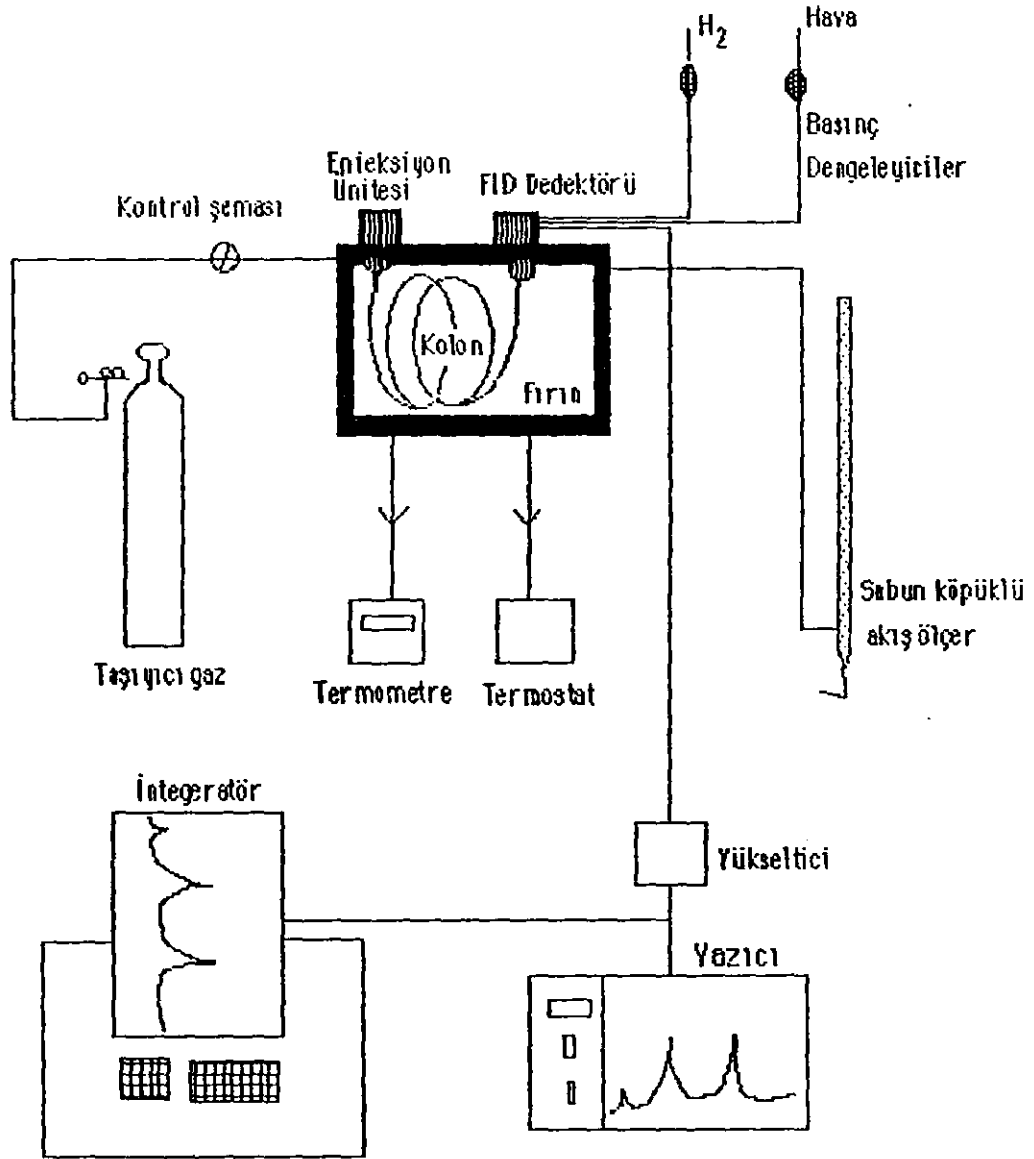
Azot, Hidrojen ve Kuru Hava Gazları: Habaş tesislerinde doldurulmuş gaz tanklarından doğrudan doğruya kullanılmıştır.

Chromosorb W DMCS: Kolonda destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W DMCS (60-80 mesh) Shimadzu firmasına ait olup üzerinde herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın alındığı gibi kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Gaz Kromatografi Cihazı : Gaz kromatografik analizlerde FID dedektörü monte edilmiş ve Shimadzu CR. 6 A integratör ünitesine bağlı Shimadzu GC 14 A model gaz kromatograf kullanılmıştır. Düzenegin temel kısımları şematik olarak Şekil 2.1. de verilmiştir.

Viskozimetre Viskozite ölçümleri, Haake model VT 01 viscotester



Şekil 2.1. Gaz kromatografisi Düzenegi

rotasyonel viskozimetre kullanılarak yapılmıştır. Düzenegin temel kısımları şematik olarak Şekil 2.2. de verilmiştir.

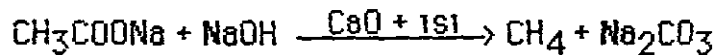
Infrared Spektrofotometresi (IR): Shimadzu IR 435 model bir spektrofotometre kullanılmıştır.

Manometre : U şeklinde bir cam boru içerisine cıva doldurularak yapılp gaz kromatografisi aletine monte edilmiştir.

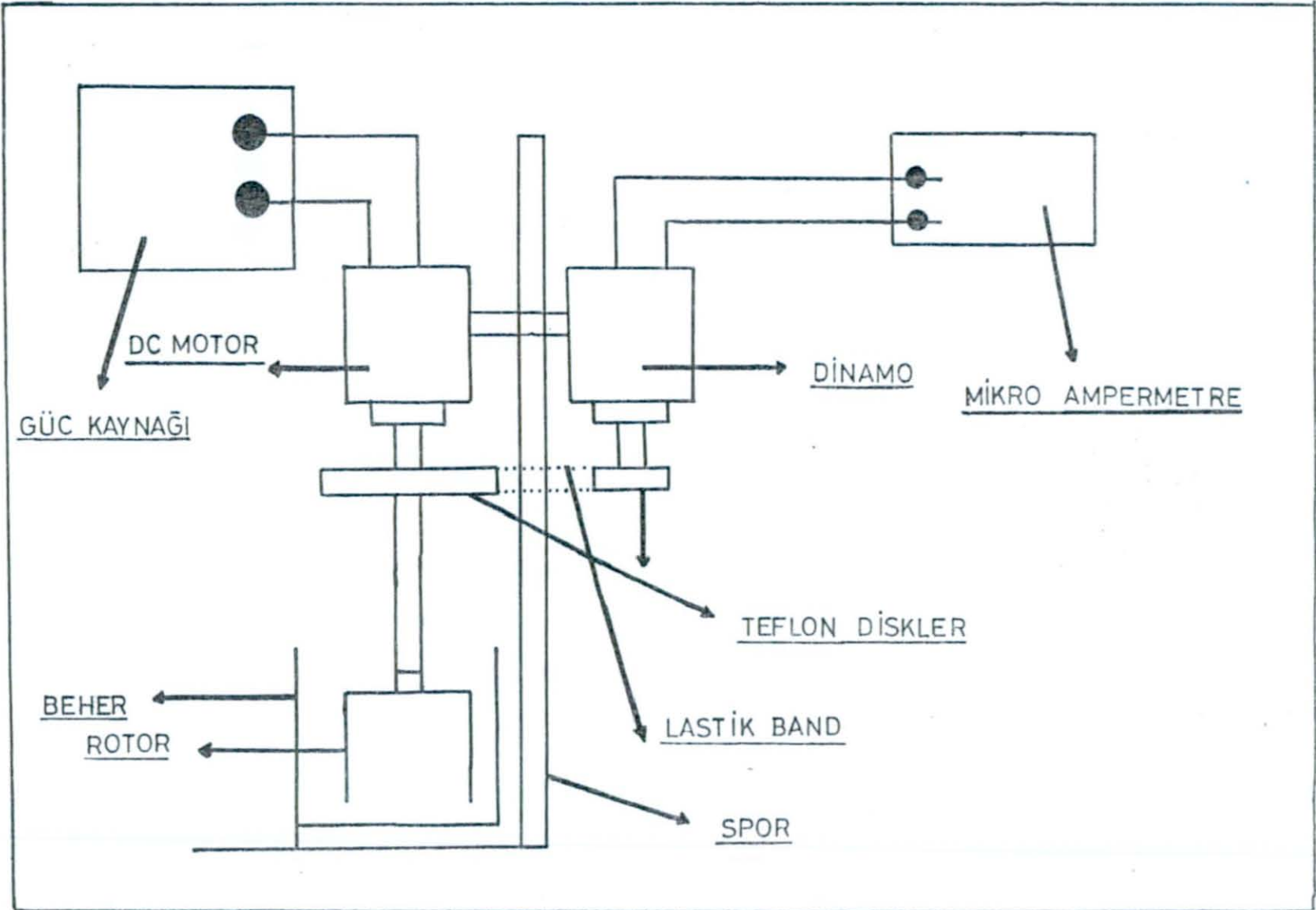
2.3. Deneysel Yöntem

2.3.1. Metan hazırlanması

Metan gazı laboratuvarda 19 nolu referansa göre laboratuvar şartlarında elde edilmiştir. Porselen bir havanda belli bir miktar CaO, 650°C de fırında 4.5 saat bekletildi. Daha sonra sodyum asetat, kalsiyum oksit ve sodyum hidroksit homojen bir hale gelinceye kadar havanda birlikte öğütüldü. Nem kapma olasılığını minimuma indirmek için bu işlemin kısa sürede yapılmasına özen gösterildi. Bu homojen karışım bir litrelik balona alınıp, balonun ağzı delik bir tıpa ile kapatılarak içinden ince bir cam boru geçirildi. Bek alevi ile ısıtılarak,



reaksiyonun yürümesi sağlandı. CH₄ çıkışı alev denemesi ile tesbit edildi.



Şekil 2.2. Viskozimetre düzeneği

2.3.2. Kolon dolgu maddesinin hazırlanması

Belirli bir miktar (0.51880 gr) polivinilklorür alınarak 100 ml tetrahidrofuran da çözüldü ve sonra belirli bir miktardaki (5.76442 gr) Chromosorb w DMCS (60-80 mesh) ile karıştırılarak bir bulamaç haline getirildi. Karışım 24 saat süreyle kapalı bir ortamda dinlendirildi. Daha sonra 60⁰C sabit sıcaklıktaki vatum etüvünde ve düzenli aralıklarla karıştırmak suretiyle sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerle kaplanmış ve toz halinde olan dolgu maddesi kullanılacağı zamana kadar numune saklama kabında desikatörde bekletildi.

2.3.3. Kolonun doldurulması

Shimadzu firmasında temin edilen 3 mm iç çapında ve 2 metre uzunluğunda ki spiral cam kolon tetrahidrofuran ile iyice yıkayıp etüvde kurutuldu. Kolonun bir ucu özel cam pamuğu ile kapatıldı. Açık olan diğer ucundan polimerle kaplanmış dolgu maddesi vakum pompası yardımıyla hiç hava kabarcığı kalmayacak şekilde dolduruldu. Sonra kolonun bu ucu da cam pamuğu ile kapatıldı.

2.3.4. Gaz kromatografisi (GC) cihazının hazırlanması

Kolon şartlandırma; hazırlanmış kolon alete takıldıktan sonra 125⁰C sıcaklıkta 46 saat içerisinde taşıyıcı gaz geçirilerek kolon içindeki safsızlıklar uzaklaştırıldı. Bu işlemden sonra dedektör ve enjeksiyon kısmı uygun çalışma sıcaklığına ayarlandı. Taşıyıcı gaz, hava ve hidrojen hızları ayarlandı. Dedektör, kaydedici ve integratör üniteleri hazır hale geldikten sonra incelenecek prob enjekte edildi ve analiz başlatıldı. Analiz sırasında taşıyıcı gazın giriş ve çıkış basınçları U manometresi ile kontrol edilerek sabit değerde kaldığı gözlemlendi ve bu değerler kaydedildi. Enjekte edilen prob moleküllere ait alıkonma süreleri integratörde otomatik olarak kaydedildi. Bu işlemler 25⁰C ile 160⁰C arasında her bir prob için 0.3 µL alınarak tekrar edildi. Enjeksiyonlar 160⁰C den başlayıp 10⁰C düşürülerek tekrarlandı.

Analiz şartlarının seçimi : GC analizleri sırasında seçilen kromatografik şartlar aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 2.1. GC Analiz Şartları

Kolon	: Spiral Cam	N ₂ Hızı (ml/dk)	: 30
Kolon Boyutu	: 2m x 3 mm	Hava Hızı (ml/dk)	: 270
Kolon Dolgu	: Chromosorb w DMCS	H ₂ Hızı (ml/dk)	: 23
Dolgu Boyutu	: 60-80 mesh	Örnek (µL)	: 0.3
Sıvı	: Polietilen	Dedektör (FID)	: 220C
Enjeksiyon Bloku	: 180 ⁰ C	Kolon Sıcaklığı	: Değişik

2.4. P.V.C.'ün Viskozitesinin Ölçümü

Viskozite değerlerinin ölçümünde çözücü olarak T.H.F. ve dikloretan kullanılmıştır. Her iki çözücünün de viskozite değerleri ölçüldükten sonra 0.5 gr polimer 100 ml çözücülerde çözülüp, çözeltilerin viskoziteleri de ayrı ayrı ölçülmüştür.

2.5. IR Spektrofotometresi İçin Film Hazırlanması

İçerisinde T.H.F. bulunan bir behere (100 ml) bir miktar (2.5 gr) polimer ilave edilip çözüldü. Hazırlanan çözeltiden 2-3 ml lamel üzerine dikkatle yayılarak film hazırlandı. Bu film içerisinde hava kabarcıklarının kalmamasına özen gösterildi. Film laboratuvar atmosferinde kurumaya bırakıldı. Sonra lamel su içerisinde bırakılarak filmin lamelden ayrılması sağlandı. Tekrar kurutulan film kullanılarak IR spektrumu alındı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneyde kullanılan polivinilklorür polimerinin saflık derecesinin kontrolü için hazırlanan polimer filminin IR spektrumları alınmış ve literatürle karşılaştırılmıştır. Polimerin IR spektrumunda 3000-2900 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} de karakteristik alifatik C-H gerilme titreşimleri 700 cm^{-1} de de -C-Cl titreşimlerine ait pikler görülmüştür. Spektrumda beklenmedik bir pike raslanmadığından kullanılan polimerin bir katkı maddesi içermediği sonucuna varılmıştır. (Şekil 3.12.)

Chromosorb w DMCS üzerine kaplanmış polivinilklorür ihtiva eden cam kolona farklı sıcaklıklarda yapılan n-hekzan, metilasetat, tetrahidrofuran, benzen, toluen ve metan enjeksiyonları sonucu elde edilen alıkonma süreleri, kolon giriş basınçları ve taşıyıcı gazın akış hızı tablo 3.1. de, farklı sıcaklıklarda yapılan enjeksiyonlardaki çeşitli problemler için alıkonma zamanlarından hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri Tablo 3.2.de, camısı geçiş sıcaklığı altında problemlerin polivinilklorür üzerindeki adsorbsiyon ısıları, doğrunun eğiminden faydalanılarak bulunan değerler Tablo 3.3.de verilmiştir.

Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde (3), (4) ve (5) nolu denklemlerden hesaplanan sorpsiyona ait ΔG_1^S , ΔH_1^S ve ΔS_1^S değerleri Tablo 3.4, 3.5 ve 3.6 da verilmiştir.

Tablo 3.1. Polivinilklorürle Kaplı Kolon Üzerinde n-Hekzan, Metilasetat, Tetrahidrofuran, Benzen, Toluen ve Metan Gazı Enjeksiyonlarında Elde Edilen Alıkonma Süreleri, Kolon Giriş Basıncını ve Taşıyıcı Gazın Akış Hızı

T (K)	Alıkonma Süresi t_p (ml/dk)						Pi mm Hg	F ml/dk
	n-Hekzan	MA	THF	Benzen	Toluen	Metan		
298	3.735	2.156	4.160	5.604	14.130	1.115	1299.66	22.74
303	3.145	1.902	3.485	4.643	10.440	1.103	1304.66	22.36
313	2.484	1.650	2.733	3.545	7.837	1.068	1311.66	21.64
323	2.007	1.482	2.227	2.794	5.667	1.050	1321.66	20.97
333	1.756	1.474	2.045	2.479	4.718	1.032	1358.33	20.36
343	1.610	1.440	1.774	2.095	3.673	0.998	1377.33	19.75
353	1.370	1.381	1.780	2.061	3.352	0.982	1391.00	19.17
363	1.483	1.487	2.195	2.135	4.192	0.970	1409.00	18.64
373	1.374	1.461	1.897	2.060	3.308	0.953	1424.84	18.14
383	1.352	1.444	1.886	2.044	3.087	0.945	1435.84	17.66
393	1.350	1.422	1.870	1.934	2.806	0.944	1443.84	17.22
403	1.342	1.395	1.763	1.865	2.581	0.939	1453.84	16.79
413	1.340	1.488	1.667	1.750	2.293	0.987	1468.84	16.38
423	1.335	1.383	1.664	1.714	2.145	0.936	1491.84	15.99
433	1.325	1.373	1.610	1.655	2.040	0.930	1529.84	15.63

T: Sıcaklık, M.A.: Metilasetat, T.H.F.: Tetrahidrofuran, Pi: Gaz giriş basıncı, F: Gaz akış hızı

Tablo 3.2. Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Enjeksiyonlardaki Çeşitli Problar İçin Alıkonma Zamanlarından Hesaplanan Spesifik Alıkonma Hacim Değerleri.

T (K)	n-Hekzan $\gamma_g^0 \text{ cm}^3/\text{gr}$	Metil Asetat $\gamma_g^0 \text{ cm}^3/\text{gr}$	THF $\gamma_g^0 \text{ cm}^3/\text{gr}$	Benzen $\gamma_g^0 \text{ cm}^3/\text{gr}$	Toluen $\gamma_g^0 \text{ cm}^3/\text{gr}$
298	65.96	26.26	76.33	112.89	327.68
303	49.57	19.40	57.83	86.02	226.66
313	32.07	13.18	37.71	56.05	153.31
323	20.23	9.13	24.89	36.68	97.22
333	14.12	8.62	19.76	28.24	71.90
343	11.12	8.05	14.10	19.94	48.61
353	6.59	6.77	13.55	18.34	40.23
363	8.15	8.21	19.46	18.51	51.20
373	6.28	7.57	14.08	16.51	35.12
383	5.72	7.01	13.22	15.44	30.10
393	5.40	6.35	12.31	13.17	24.75
403	5.07	5.73	10.36	11.63	20.64
413	4.76	5.35	8.66	9.66	16.09
423	4.46	4.99	8.13	8.69	13.50
433	4.13	4.63	7.11	7.58	11.60

Tablo 3.3 Probların Polivinilklorür Üzerindeki Adsorpsiyon Isıları

Problar	Eğim	ΔH_g (cal/mol)
n-Hekzan	2580.0093	-3587
Metilasetat	1387.0731	- 273
T.H.F.	1929.9438	-2093
Benzen	2321.4735	-3396
Toluen	2927.2822	-5163

Tablo 3.4. Polivinilklorür Üzerinde Probların Sorpsiyona Ait ΔH_1^S Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

	n-Hekzan	Metilasetat	Tetrahidrofuran	Benzen	Toluen
ΔH_1^S	-5126	-2756	-3835	-4613	-5817

Tablo 3.2'ye göre alıkonma hacimleri probun yapısına göre değişmektedir. Probların alıkonma hacimlerinin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.

Tablo 3.5. Polivinilklorür Üzerinde Problemlerin Sorpsiyona Ait ΔG_1^S Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

T (K)	n-Hekzan	Metilasetat	Tetrahidrofuran	Benzen	Toluen
373	2759	2733	2293	2115	1433
383	2904	2864	2402	2223	1507
393	3025	3016	2520	2405	1784
403	3152	3175	2723	2566	1974
413	3282	3310	2937	2783	2228

Tablo 3.6. Polivinilklorür Üzerinde Problemlerin Sorpsiyona Ait ΔS_1^S Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

T (K)	n-Hekzan	Metilasetat	Tetrahidrofuran	Benzen	Toluen
373	-21.14	-14.72	-16.43	-18.04	-19.44
383	-20.97	-14.67	-16.28	-17.85	-19.12
393	-20.74	-14.68	-16.17	-17.86	-19.34
403	-20.54	-14.21	-16.27	-17.81	-19.33
413	-20.36	-14.69	-16.40	-17.91	-19.46

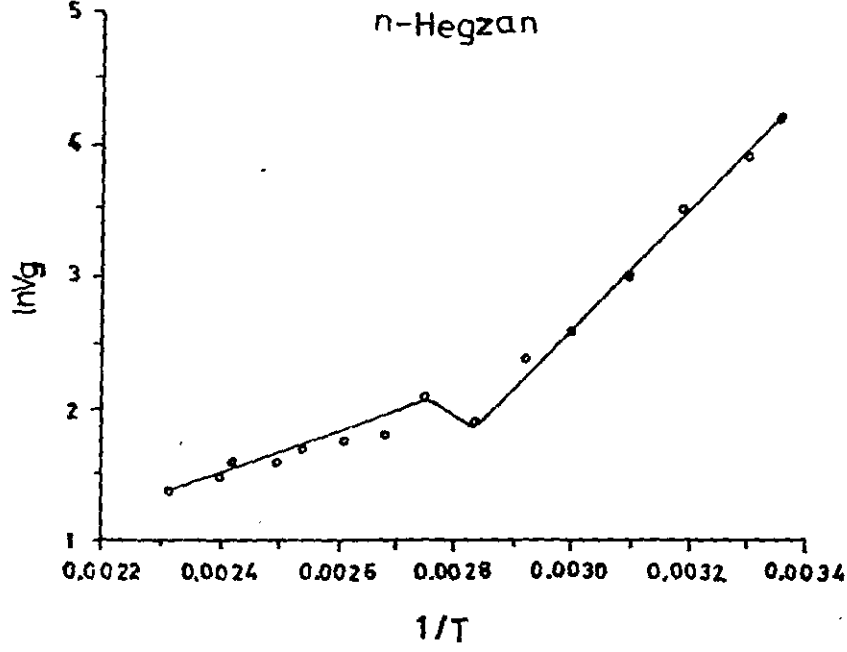
Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda problar polimer içine difüzenemediğinden prob-polimer ilişkisi zayıf Van Der Waals kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Probu polimer üzerindeki adsorpsiyonunun bu kuvvetlerden ileri geldiğİ, elde edilen sonuçlardan anlaşılmıştır. Adsorpsiyon ısılarının metilasetat < tetrahidrofuran < benzen < n-hekzan < toluen sırasına göre arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, probun etkileşim yüzeyi arttıkça proba polimer arasındaki etkileşmenin arttığını göstermiştir. Başka bir polimer-prob sistemi için buna benzer sonuçlar bulunmuştur (21).

Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔH_1^S , ΔG_1^S ve ΔS_1^S değerleri hesaplandığında ΔG_1^S değerlerinin pozitif ΔH_1^S ve ΔS_1^S değerlerinin ise negatif olduğu görülmüştür. Kendiliğinden oluşamayan olaylarda $\Delta G > 0$ ve kendiliğinden oluşan olaylarda ise $\Delta G < 0$ olması gerekir.

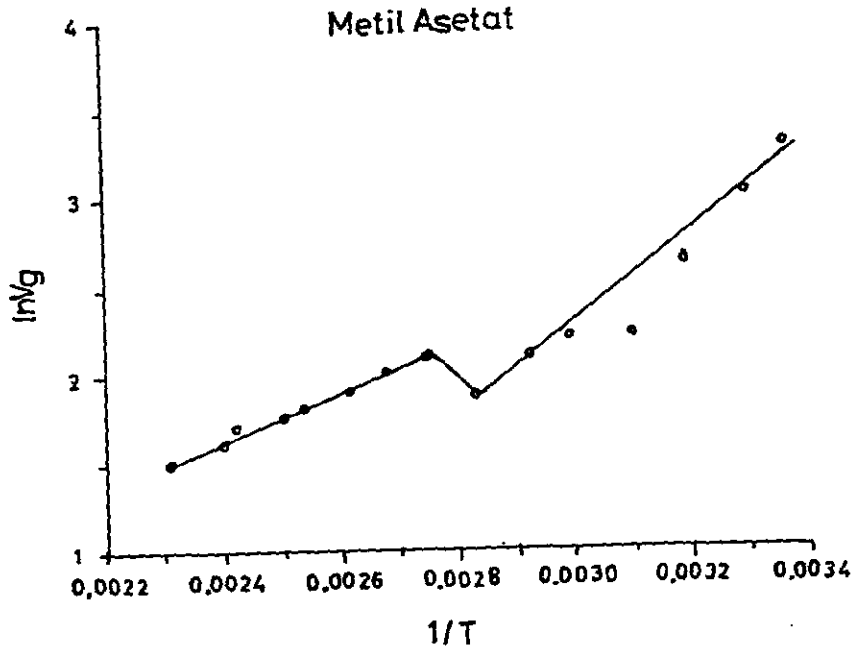
Probların sorpsiyona ait molar ısıları ΔH_1^S metilasetat < tetrahidrofuran < benzen < toluen < n-hekzan sırasına göre değışmektedir. (Tablo 3.4.).

Sonsuz seyreltik halde P.V.C.-prob sistemleri için ΔH_1^∞ , $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve X termodinamik parametreleri ile P.V.C.'nin çözünürlük parametre değerleri bulunmuştur.

Tablo 3.2. de verilen problemlerin spesifik hacim değerlerinden polimerin camsı geçiş sıcaklığını tayin etmek için $(1/T; \ln V_g^0)$ değerleri grafiğe alınmıştır. Sonuçlar Şekil 3.1., 3.2., 3.3., 3.4. ve 3.5. de temsil edilmiştir.

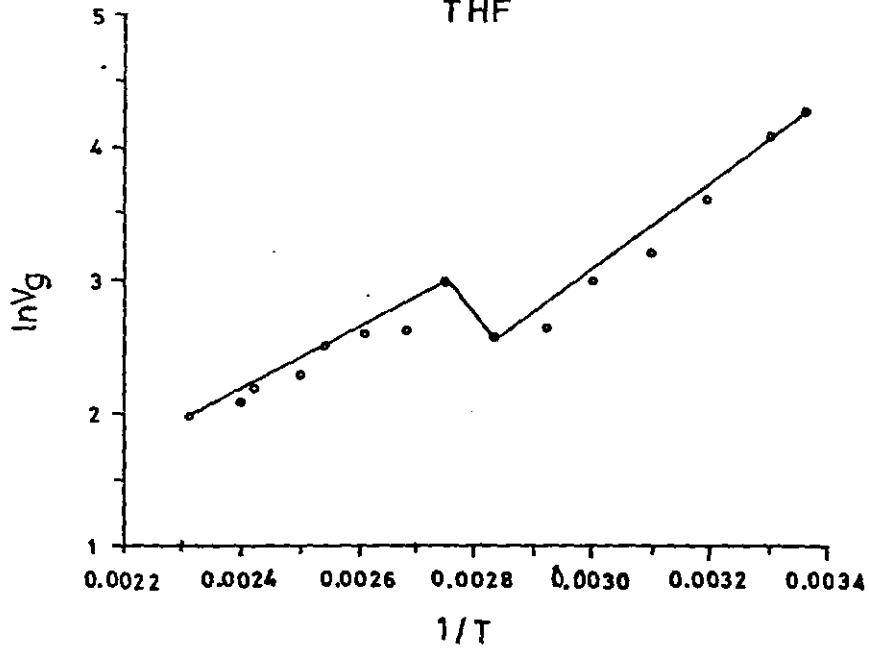


Şekil 3.1. n-Hekzanın prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği

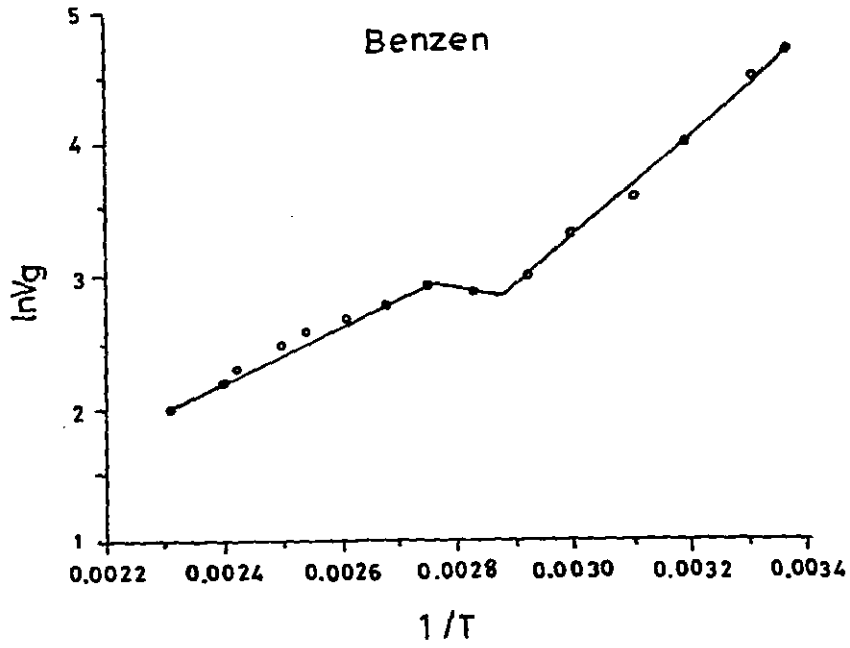


Şekil 3.2. Metilasetatın prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği

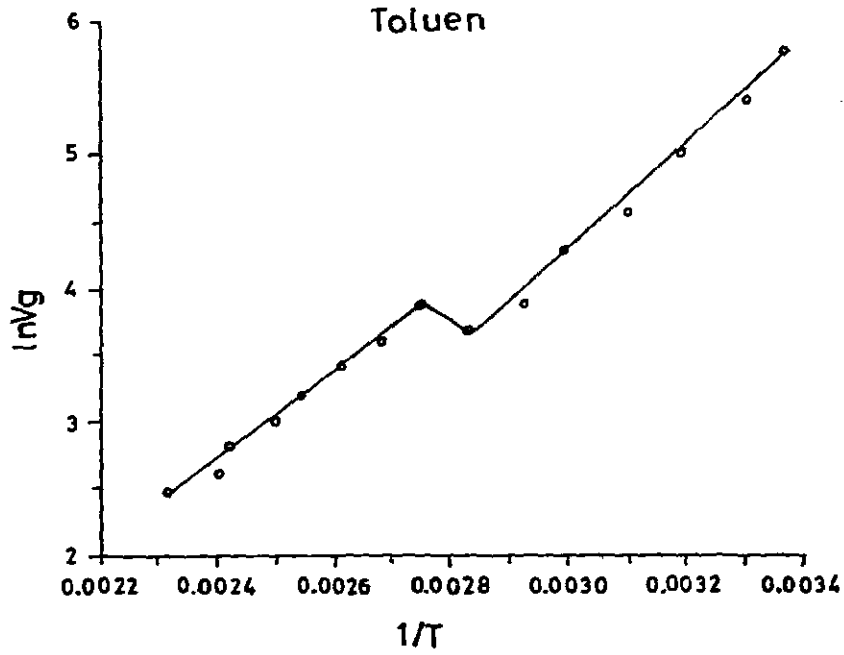
THF



Şekil 3.3. T.H.F.'nin prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 296-433K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği



Şekil 3.4. Benzen'in prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği



Şekil 3.5. Toluen'in prob olarak kullanıldığı polivinilklorür kolon için 298-433K arası ($1/T$; $\ln V_g^0$) grafiği

Şekil 3.1-5'in incelenmesinden görüleceği üzere polivinilklorürün camı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri 82°C civarındadır. Literatürde P.V.C. için verilen T_g değeri $80-87^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir (20). Bu çalışmada bulunan değer ortalama molekül ağırlığı 150.000'in üzerinde olan polivinilklorür için uygun düşmektedir. 100 ml çözücünde 0.5 gr. PVC çözmek suretiyle yapılan viskozite ölçümlerinde çözücü olarak kullanılan T.H.F. kullanıldığında $\mu = 1.353$; dikloreten kullanıldığında $\mu = 1.377$ cp olarak belirlenmiştir. P.V.C. yoğunluğunun yaklaşık 0.73 olduğunda dikkate alınacak Denklem 3'e göre hesaplanan MA 121.000 civarında bulunmuştur.

Sonsuz seyreltik halde, 393-433K aralığındaki sıcaklıklarda her beş prob için (7) ve (9) denklemlerinden hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayıları ve Flory-Huggins etkileşim parametre değerleri Tablo 3.7. de verilmiştir.

Tablo 3.7. Polivinilklorür Üzerinde (393-433 K) Sıcaklıkları Arası

Hesaplanan $\ln(a_1/w_1)^\infty$ ve X değerleri

T(K)	$\ln(a_1/w_1)^\infty$				X					
	n-Hekzan	MASETAT	T.H.F.	Benzen	Toluen	n-Hekzan	MASETAT	T.H.F.	Benzen	Toluen
393	14.055	14.954	6.338	10.587	8.035	1.155	1.169	0.469	1.222	0.856
403	12.280	13.695	6.141	9.452	7.745	0.896	1.096	0.324	1.008	0.695
413	10.901	12.185	6.008	9.177	7.600	0.621	0.913	0.191	0.906	0.645
423	9.786	11.314	5.349	8.231	7.290	0.320	0.756	0.163	0.673	0.510
433	9.006	10.213	5.168	7.783	6.913	0.216	0.615	0.377	0.509	0.342

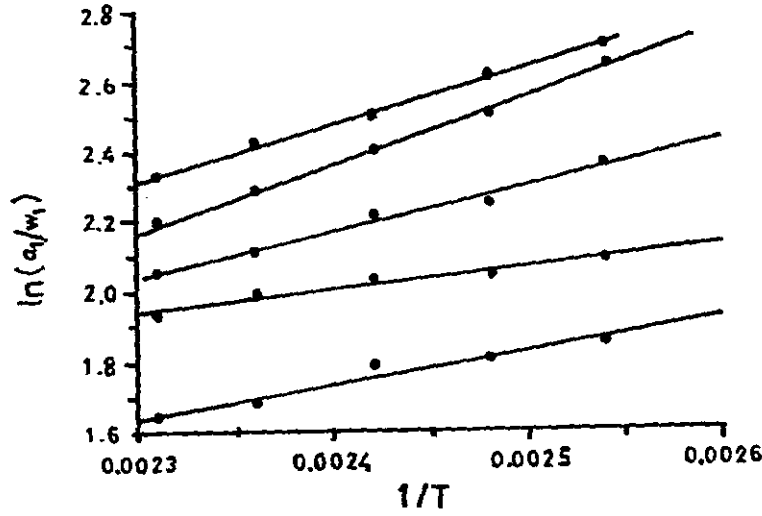
Genellikle problemlerin polimer için çözücü olup olmadığı hakkındaki bilgiler J.E. Guillet tarafından geliştirilen bağıntılar yardımıyla da bulunabilir.

$\ln(a_1/w_1)^\infty < 5$ iyi çözücüler

$5 < \ln(a_1/w_1)^\infty < 10$ ise orta derecede çözücüler

$\ln(a_1/w_1)^\infty > 10$ ise kötü çözücüler (22).

Yapılan deneyler sonucunda bulunan $\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerlerine göre ; T.H.F. iyi çözücü, benzen ve toluen orta derecede, n-hekzan ve metilasetat ise kötü çözücü olarak belirlenmiştir. Tablo 3.7'den görüldüğü gibi sıcaklık



Şekil 3.6. (393-433 K) sıcaklıkları arasında probların polivinil-klorür kolonu için $(1/T \ln(a_1/w_1)^\infty)$ grafiği.

artıkça $\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerleri azalmaktadır. Bu karşılaştırma Flory-Huggins (χ) parametreleri ile de gösterilebilir. Proben polimeri iyi çözebilmesi için Flory-Huggins (χ) değerlerinin 0.5 den küçük olması gerekmektedir (22). Tablo 3.7. de verilen Flory-Huggins değerlerine göre T.H.F. çözücü, benzen ve toluen yüksek sıcaklıklarda çözücü olabilir iken n-hekzan ve metilasetat çözücü değildir.

Tablo 3.7'den 393-433 K sıcaklıkları arasındaki $\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerleri yardımıyla çizilen $(1/T, \ln(a_1/w_1)^\infty)$ grafiginden elde edilen doğruların eğimlerinden sonsuz seyreltikte karışımların kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞) hesaplanmıştır.

Şekil 3.6. grafiğinden problar için elde edilen doğruların eğiminden bulunan sonsuz seyreltikteki karışımların kısmi molar ısıları ΔH_1^∞ bulunabilir. Bu grafikten bulunan ΔH_1^∞ değerleri ve Tablo 3.5. deki

ΔH_1^S değerleri ve denklem 12 ile hesaplanan ΔH_V değerleri Tablo 3.8.'de gösterilmiřtir. Denklem 17 ve 18'e göre hesaplanan δ_1 ve $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ değerleri Tablo 3.9 da verilmiř ve bu değerler şekil 3.7-11 de grafiksel olarak temsil edilmiştir.

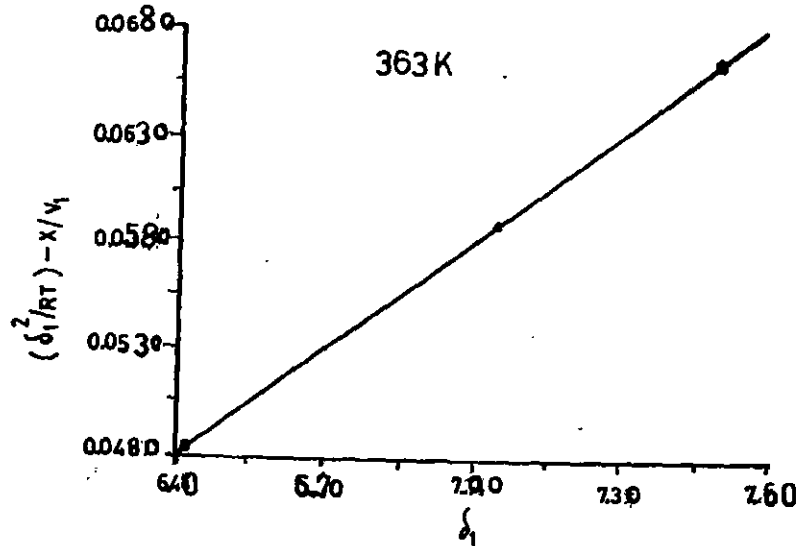
Tablo 3.8. PVC ve çeşitli Problar İçin Belirlenen Sonsuz Seyreltik Kısmi Molar Entalpisi (H_1^{∞}), Sorpsiyon Entalpisi (H_1^S) ve Buharlaşma Entalpisi (H_V) Değerleri

Prob	ΔH_1^{∞} (cal/mol)	ΔH_1^S (cal/mol)	ΔH_V^* (cal/mol)
n-Hekzan	1851	-5126	6977
Metilasetat	3833	-2756	6589
T.H.F.	2584	-3835	6419
Benzen	1233	-4613	5846
Toluen	3261	-5817	9078

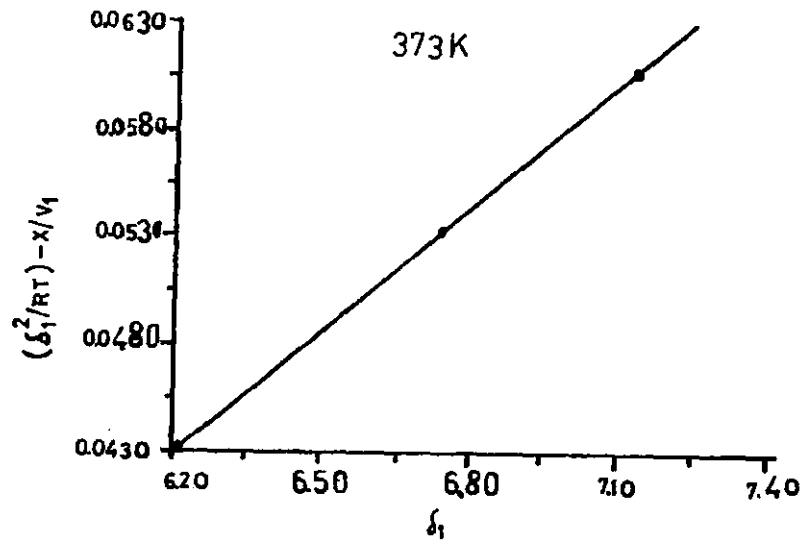
* Denklem 12'ye göre hesaplanmıştır.

Tablo 3.9. 363-403 K Sıcaklıkları Arasında Problar İçin Hesaplanan
Çözünürlük Parametreleri, δ_1 ve $(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$ Değerleri

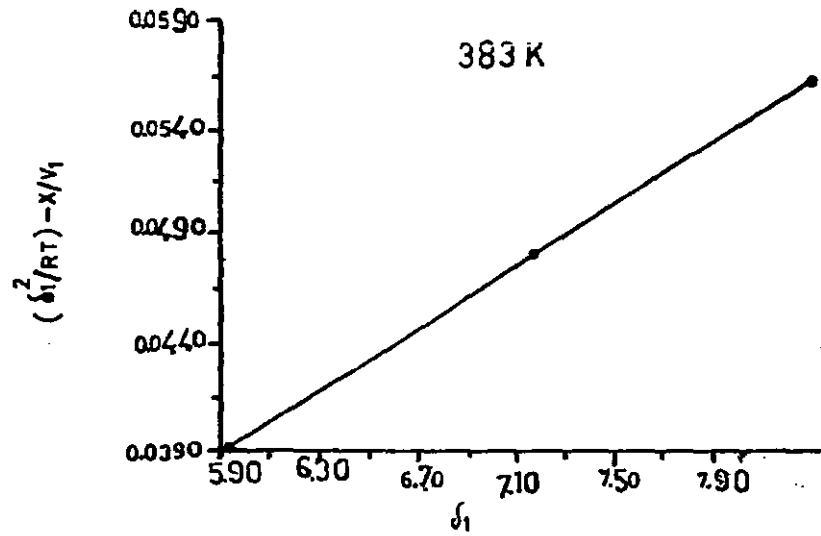
T(K)	δ_1					$(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)$				
	n-Hekzan	M Asetat	T.H.F.	Benzen	Toluen	n-Hekzan	M Asetat	T.H.F.	Benzen	Toluen
363	6.48	7.39	7.41	7.35	7.30	0.0487	0.0612	0.0664	0.0586	0.0651
373	6.22	7.09	7.16	7.12	7.07	0.0433	0.0577	0.0618	0.0547	0.0592
383	5.96	6.78	6.90	6.89	6.86	0.0394	0.0522	0.0560	0.0516	0.0552
393	5.70	6.51	6.66	6.66	6.65	0.0360	0.0448	0.0530	0.0478	0.0512
403	5.45	6.22	6.40	6.42	6.44	0.0329	0.0398	0.0486	0.0443	0.0476



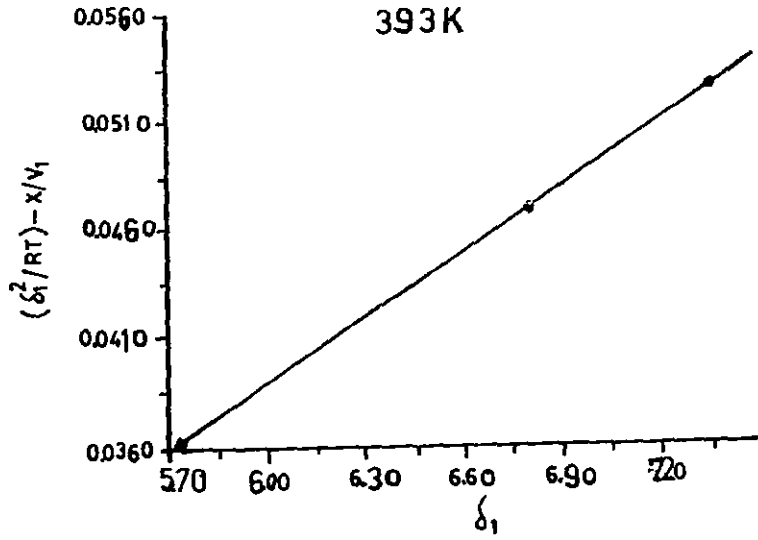
Şekil 3.7. 363K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$
grafığı.



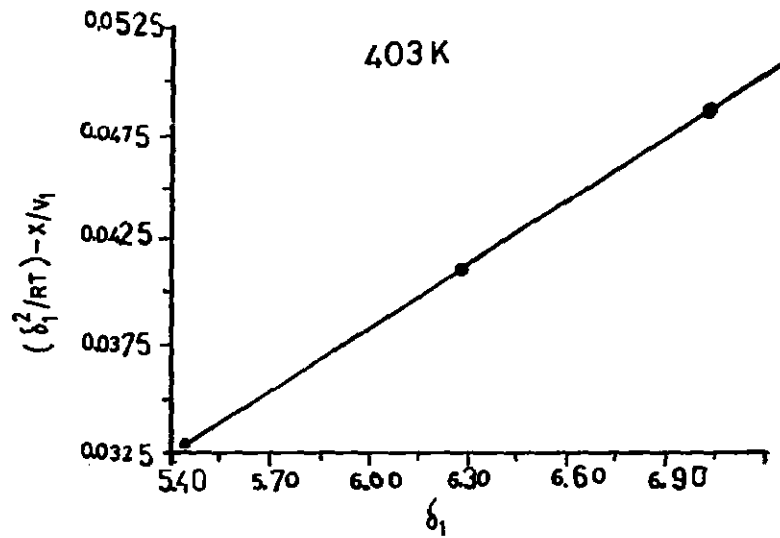
Şekil 3.8. 373 K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT) - (x/v_1)]$ grafiği.



Şekil 3.9. 383K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT) - (x/v_1)]$ grafiği.



Şekil 3.10. 393K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği.

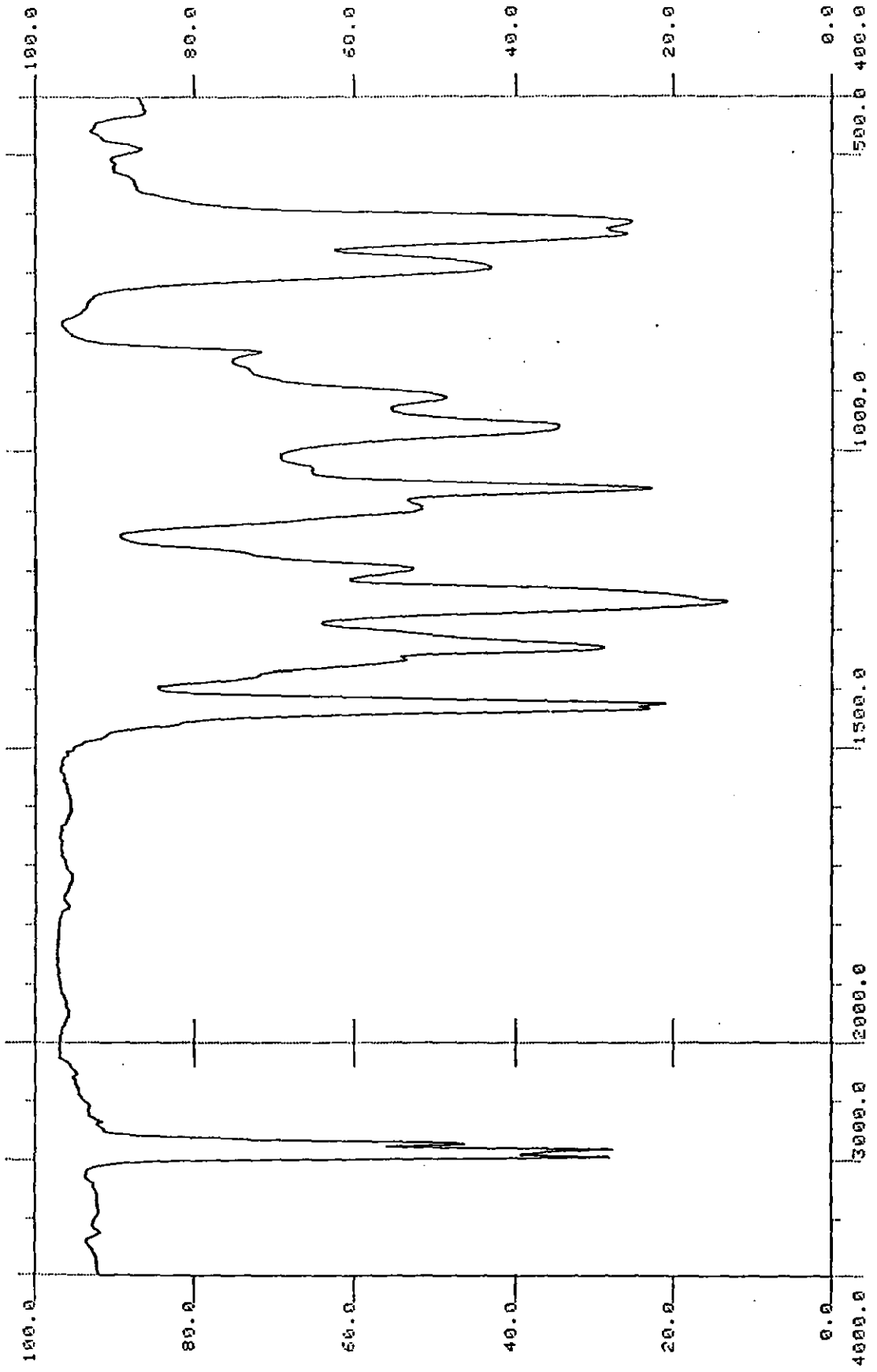


Şekil 3.11. 403K de polivinilklorür kolon için δ_1 ; $[(\delta_1^2/RT)-(X/V_1)]$ grafiği.

Şekil 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11 den elde edilen doğrunun eğim ve kaymalarından faydalanarak polivinilklorürün farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri hesaplanmış ve bulunan değerler Tablo 3.10'da verilmiştir. Bu Tablodan görüleceği üzere polivinilklorürün çözünürlük parametresi (∂_2) sıcaklığa bağlı olarak 2.94'den (363 K'da) 2.37'ye (403 K'de) değişmektedir.

Tablo 3.10. Polivinilklorürün Farklı Sıcaklıklardaki Çözünürlük Parametreleri

T(K)	Kayma	Eğim	Kaymadan	Eğimden
363	0.0120	1.2070	2.94	435.29
373	0.0105	1.1799	2.79	437.24
383	0.0098	1.1560	2.73	439.87
393	0.0095	1.1492	2.72	448.70
403	0.0070	1.0141	2.37	406.03



Şekil 3.12. PVC filminin IR analizi

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Chromosorb W DMCS üzerinde sıvı faz olarak % 9 PVC içerecek şekilde hazırlanan kromatografik kolon kullanılarak çeşitli prob moleküllerin alıkonma süreleri (t_r) belirlenmiştir. Ölçülen bu süreler yardımıyla bu moleküller için adsorpsiyon ΔH_a entalpisi, kısmi molar serbest entalpisi, ΔG_1^S , kısmi molar entropi ΔS_1^S ve ağırlıkça aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins (X) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Ayrıca Polivinilklorürün camısı geçiş sıcaklığı tayin edilmiştir.

Bulunan sonuçlar göstermiştir ki, THF PVC için iyi çözücü; benzen ve toluen orta dereceli çözücü; n-hekzan ve metilasetat kötü çözücülerdir. Bu çözücülerin polimer üzerindeki sorpsiyona ait entalpi değerleri (ΔH_1^S) negatif fakat serbest entalpi değerleri (ΔG_1^S) pozitifdir. Bu değerlerin büyüklüğü prob molekülün cinsine göre değişmektedir.

Bütün problemlerle PVC için bulunan camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 82°C civarındadır. Ayrıca PVC için çözünürlük parametresi δ_2 'nin sıcaklığa bağlı olarak 2.37'den (403 K'de) 2.94'e (363 K'de) değiştiği belirlenmiştir.

Değişik sınıftan polimerler için bu tür fizikokimyasal parametrelerin belirlenmesi ve bu parametrelerle diğer fiziksel özellikleri arasındaki ilişkilerin kurulması bu polimerlerin kullanım sınırlarının belirlenmesinde yararlı olacaktır. Dolayısıyla bu konuda daha ileri çalışmalar düşünülebilir. Bu tür tayinlerde ters faz gaz kromatografisi başarı ile kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Pişkin, E., "Polimer Teknolojisine Giriş", İnkilap Kitapevi, İstanbul, 1987.
2. Seçkin, T., "Elyaf Niteliğinde Polibenzimidazollerin Sentezi ve Fiziko-kimyasal özelliklerin İncelenmesi; Doktora Tezi, Malatya, 1990.
3. James, E. Guillet; Marianne, R., Gareth J., Price and Robertus Van Der Marks; "Studies of Polymer Structure and Interactions by Automated Inverse Gas Chromatography.
4. Caccamese, S., Foti, S., Maravigna, P., Montaudo, G., Recca, A., Luderwald, I., and Przybylski, M.J., *Polymer Sci. A1*, 15, 5, 1977.
5. Galin, M., and Rupprecht, M.C., *Polymer*, 19, 506, 1978.
6. Hammers, W.E., Bos, B.C., Vaas, L.H., Loomans, Y.J.W.A., and Deligny, G., *J. Polymer Sci. A2*, 13, 401, 1975.
7. Ito, K., Sakakura, H., and Yamashita, Y., *J. Polymer Sci. B*, 14, 189, 1971.
8. Robert, C. Reid; John, M. Prausmtz; Sherwood, T.U., "The Properties of Gases and Liquids"; 3.rd. Edition, Mc. Graw-Hill Book Comp. 1977.
9. Sanetra, R., Kolarz, B.N., and Wtochowicz, A., "Determination of Thermodynamic Data for The Interaction of Aliphatic Alcohols With Poly (Styrene-co-Divinyl Benzene) Using Inverse Gas Chromatography", *Polymer*, vol. 28, 1753-57, 1987.
10. Dipaola Baranyi, G., and Guillet, J.E., "Estimation of Polymer Solubility Parameters by Gas Chromatography", *Macromolecules*, Vol. 11, N. 1, 228-36, 1978.
11. Ito, K., and Guillet, J.E., "Estimation of Solubility Parameters for some Olefin Polymers and Copolymers by Inverse Gas Chromatography",; *Macromolecules*, Vol. 12, 1163-67, 1979.

12. Galassi, S., and Audisio, G., "The Application of The Molecular Probes Gas Chromatographic Tecnuque to The Study of Polypropylene Transitions", *Die Macromoleculare Chemie*, Vol. 175, 2975-82, 1974.
13. Dipaola-Baranyi, G., Braun, J.M., and Guillet, J.E., "Partial Molar Heats of Mixing of Small Molecules With Polymers by Gas Chromatography", *Macromolecules*, Vol. 11, 224-27, 1978.
14. Gareth, J.P., and Agravat, A., "Determination of Phase Separation in Polymer Blends Using Gas Chromatography", *Polymer Communications*, Vol. 30, 89-91, 1989.
15. Hammer, C.F., "In Polymer Blends", Vol. 2 (Edited by D.R. Paul and S. Newman), P. 219, Acedemic Press, New York, 1978.
16. Daun, H., and Gilbert, S.G., *J. Food. Sci.*, 42, 561, 1977.
17. Su, C.S., Dashpande, D., Patterson, D., and Schreiber, H.P., *Applied Polymer Sci.*, 20, 1025, 1976.
18. Demertzis, P.G., Riganakos, K.A., and Akrida-Demertzi, K., "Study of Compatibilitiy of P.V.C. and Polyester-Type Plasticizer Blends by Inverse Gas Chromatography", *Eur. Polymer J.*, Vol. 26, No. 2, pp. 137-40, 1990.
19. Erdik, E. ve Arkadaşları, "Denel Organik Kimya", A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, No. 145, s. 199, Ankara, 1987.
20. Brandmrup, J., Immergut, E.H., "Polymer Handbook" 2.nd ed. John Wiley and Sons Inc London, 1975.
21. Gozdz, A.S., and Wergman, H., "Surface Charecterization of Intact Fibers by Inverse Gas Chromatography", *Journal of appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, 3979, 1984.
22. Klein, J., Jeberien, Hans-Edwin; "Chainlength Dependense of Thermodynamic Properties of Poly (ethylene glycol)", *Macromol. Chem*; 181, 1237-49, 1980.

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Sivas'ın Gürün ilçesinin Karahisar Köyünde doğdum. İlk öğrenimimi Karahisar Köyü İlkokulunda, Orta ve Lise Tahsilimi Darende'de tamamladım. 1984 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 1988 Temmuz'unda aynı fakülteden mezun oldum. Aynı yıl Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. 1989 Ekiminde İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildim.

Halen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi'nde Görev Yapmaktayım. Askerlik Hizmetimi henüz yapmadım ve bekarım.