

POLİ (MORFOLİNO ETİL METAKRİLAMİD)'İN BAZI ALKOL VE AROMATİKLERLE TERMODİNAMİK ETKİLEŞİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

AYŞEGÜL AŞKIN^{1*}, Demet TOPALOĞLU YAZICI², Musa ŞÖLENER³, Osman Sermet KABASAKAL⁴

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-5781-3905>

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-9409-7397>

³ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-8168-3768>

⁴ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-0485-1780>

Anahtar Kelimeler	Öz
Çözünürlük parametresi Flory-Huggins parametresi Polimer-çözücü etkileşimleri Sorpsiyon termodinamik parametreleri Ters gaz kromatografisi	Çözümlü polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen Morfolino etil metakrilamid polimerinin (PMoEMA), aromatik hidrokarbonlar ve alkollerin sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler (kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji, ve kısmi molar entropi), ağırlık kesri aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri Ters Gaz Kromatografisi Yöntemiyle belirlenmiş, polimerin ve çözücülerin çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır.

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC INTERACTION PARAMETERS OF POLY(MORPHOLINO ETHYL METHACRYLAMIDE) WITH SOME ALCOHOL AND AROMATICS

Keywords	Abstract
Solubility parameter Flory-Huggins parameter Polimer-solvent interactions Sorption thermodynamic parameters Inverse gas chromatography	Sorption thermodynamic parameters of some aromatic hydrocarbons and alcohols, weight fraction activity, Flory-Huggins interaction parameters and solubility parameters were determined of Morpholino ethyl methacrylamide polymer (PMoEMA) synthesized by solution polymerization by Inverse Gas chromatographic Method. Additionally, solubility parameters of polymer and solvents were calculated.

Araştırma Makalesi

Research Article

Başvuru Tarihi : 13.05.2020

Submission Date : 13.05.2020

Kabul Tarihi : 07.11.2020

Accepted Date : 07.11.2020

1. Giriş

Ters gaz kromatografisi yöntemi (TGK) polimer-çözücü etkileşimlerinin incelendiği yöntemlerden biridir. İlk olarak Smidsrod ve Guillet (1969) gaz kromatografisinde polimerleri sabit faz olarak kullanarak fiziksel özellikleri bilinen uçucu maddelerle olan etkileşimlerinden polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. TGK tekniği polimerik sistemler hakkında pek çok sağlıklı bilgi edinilmesini sağlar. Polimer-organik bileşik, polimer-polimer ve kopolimer-organik bileşik sistemleri için etkileşim parametreleri, difüzyon katsayıları, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları, kristallik derecesi (oranı), çapraz bağlanma derecesi, sorpsiyon ve karışım molar ısıları bunlardan bazılarıdır (Al-Saigh, 1996; Thielman, 2004). TGK'nın avantajı uygulama kolaylığı ve hızlı veri alınabilmesidir.

Geniş sıcaklık aralığında çalışılabildiği için katalizör ve adsorbanların gerçek işlem şartlarında incelenebilmesini sağlar.

TGK dinamik bir sorpsiyon tekniği olarak düşünülebilir. Analitiksel kromatografinin aksine hareketli faza verilen bileşik (çözücü) ile etkileşen sabit fazın özellikleri incelenir. Bu yöntemi uygulamak için dolgu kolon ve standart gaz kromatografi cihazı yeterlidir. İncelenecek polimerik malzeme ya kolona direkt doldurulur ya da inert katı yüzeyine ince bir film halinde kaplanır. Uçucu madde inert gaz vasıtası ile kolon boyunca elue edilir. Çözücünün alıkonma zamanı ve elüsyon pikinin şekli, çözücü-sabit faz arasındaki etkileşime bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda polimerlerin düşük molekül ağırlıklı bileşiklerle olan etkileşimlerinin incelenmesinde yaygın

* Sorumlu yazar; e-posta : aaskin@ogu.edu.tr

olarak kullanılmaktadır (Mohammadi-Jam ve Waters, 2012; Voelkel, 2012).

Flory-Huggins parametresi, incelenen polimerlerle bileşenler arasındaki etkileşimin serbest enerjisinin bir ölçümüdür (Milczewska ve Voelkel, 2002). Sıcaklığın artmasıyla Flory-Huggins parametresinin azalması, incelenen polimerler ve bileşikler arasındaki etkileşimin arttığını göstermektedir (Etxabarren, Iriarte, Uriarte, Exteberria ve Iruin, 2002).

Polimer-organik bileşik etkileşimini karakterize eden özelliklerden biri de çözünürlük parametresidir. Çözünürlük parametresi, homojen çözeltilerin oluşumu için çözeltilerin birim hacminde meydana gelen iç enerji değişimi (çözücü ve çözünen arasında spesifik etkileşimler oluşmaz) şeklinde ifade edilir. Aynı çözünürlük parametresi değerine sahip iki materyal birbirine uygundur ve bir araya getirildiklerinde karışabilirler denilebilir. Hem polimer hem de organik bileşik için hesaplanabilen bu parametre, pek çok çalışmada çeşitli polimer-organik bileşik sistemleri için incelenmiştir (DiPaola-Baranyi, Braun ve Guillet, 1978a; 1978b).

Literatürde ağırlık kesri aktiflik katsayıları, Flory Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri ile polimer ve çözücünün çözünürlük parametrelerinin TKG yöntemiyle belirlendiği pek çok çalışma bulunmaktadır.

Poli(metakrilat), (Diaola-Baranyi ve diğ., 1978a,1978 b), poli(etilvinilbenzen-divinilbenzen) (Djordjevic ve Laub, 1988), poliakrilat (Tihminlioğlu ve Danner 1999), Poly[(glycidyl methacrylate-co-methyl, ethyl, butyl) methacrylate] (Kaya, İter ve Şenol, 2002), polistiren (Tümsek, Börekçi, Topaloğlu Yazıcı ve Aşkın, 2011; Etxabarren, ve diğ., 2002), poli(5,6-bis(trimetilsilil)norbornen) (Yampolskii, Soloviev ve Gringolts, 2004) ve izotaktik poli(1-büten) (Kozłowska, Domanska, Lempert ve Rogalski, 2005) için polimer-çözücü sistemlerinin termodinamik etkileşimlerinin incelendiği çalışmalar bunlara örnek olarak verilebilir. Son yıllarda iyonik sıvıların çözünürlük parametrelerinin bu teknikle belirlendiği çalışmalar ağırlık kazanmıştır (Zhu, Wang, Hu ve Abliz, 2019).

Çözücünün cinsi veya sıcaklık gibi şartlar değiştirildikçe çözünürlüğün olması veya olmaması polimer hakkında birçok bilgi sağlar. Polimerin çapraz bağlı veya düz zincirli olması çözünürlük açısından önemlidir. Çapraz bağlı polimerler çözücü ile etkileşimlerinde çözünmez, sadece şişerler. Kristallik gibi bazı özelliklerde çözünmeye engel olabilecek yüksek moleküller arası kuvvetler yaratabilirler. Pek çok kristalin polimer sıcaklıkları erime noktasına yaklaşırsa ancak o zaman çözünebilirler. Kristalin polimerler arasında hidrojen bağları gibi bağlar mevcutsa, oda sıcaklığında bile hidrojen bağı oluşturabilen çözücülerde çözünebilirler.

Çözelti polimerizasyonu, uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde gerçekleştirilir. Monomerin kendisi de çoğu kez seyreltici faz gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Polimerizasyon gaz, sıvı veya katı fazın bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir. Bu tür sürecin en önemli avantajı çözücü veya seyreltici etkisi ile ortamın viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir.

Fonksiyonel polimerlerde monomere bağlı süstitüentlerin polimerin birçok özelliğini değiştirdiği bilinmektedir (Barım ve Coşkun, 2012). Akrilat veya metakrilat türü monomerler kullanmak polimerlerin fonksiyonaltisini değiştirmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Metakrilat türü polimerler yüksek ışık geçirgenlikleri, iyi mekanik ve termal dayanıma sahip olduklarından geniş bir kullanım alanına sahiptir (Çankaya ve Besci, 2018; Soykan ve İter, 2001). Akrilat ve metakrilat türü monomerler bu monomerlerden elde edilen polimerler ayrıca başta tıp, ortopedi ve biyomedikal uygulamalar olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır (Açıkbaş, Çankaya, Capan, Erdogan ve Soykan 2016; Patel, Dolia, Patel ve Patel, 2006).

Morfolino fonksiyonel grubu ucuz ve polar olması sebebiyle kimyasal reaksiyonlarda yaygın kullanılan bir gruptur. Bu fonksiyonel grup ve metakrilamid grubu ile hazırlanan polimerin suda çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada (Gu, Vegas, Anderson, Langer, Kilduff ve Belfort, 2013) Hansen çözünürlük parametreleri grup katılım yöntemi ile belirlenmiştir. Ancak bu yöntemin, birkaç polar grup gibi çoklu fonksiyonel grup içeren yapıların sonuçlarını olumsuz etkileyebileceği bilinmektedir (Hansen, 2000). Bu sebepten, morfolino fonksiyel grubu ve metakrilamid grubu ile hazırlanan PMoEMA'nın çözünürlük parametresinin, yapıdaki en küçük değişikliğin etkilerinin bile görülebileceği hassas bir metot olarak bilinen, TKG yöntemi ile hesaplanması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada çözelti polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen PMoEMA'nın camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, TKG yöntemi kullanılarak, aromatik hidrokarbonların (benzen toluen) ve alkollerin (metanol, etanol, propanol, butanol) sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler (kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji, ve kısmi molar entropi), polimer-çözücü sistemi için ağırlık kesri aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ile polimer ve çözücüler için çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır.

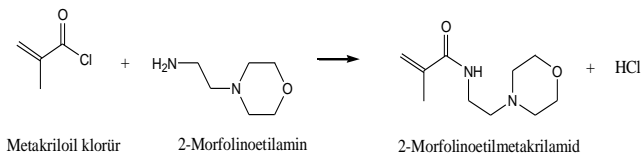
2. Deneysel Yöntem

2.1. Materyal

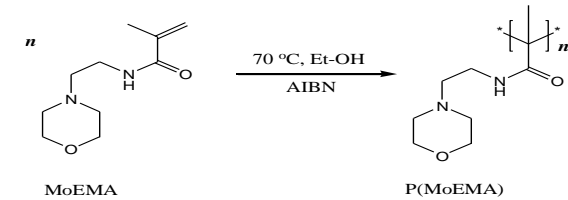
- Polimerizasyonda kullanılan kimyasallar:
2-Morfolinoetilamin (Aldrich), Metakrilolil klorür (%97, Fluka), Azobisisobutyronitrile (AIBN) (BDH Chemicals, Poole, UK)
- Test sıvısı olarak kullanılan çözücüler:
Metanol (%99,8), etanol (%96), propanol (%99), bütanol (%99), benzen (%99,5), toluen (%99). (Tüm çözücüler Merck firmasından temin edilmiştir)
- Destek katısı:
Chromosorb W-AW-DMCS (Asitle yıkanmış ve dimetildiklorosilan ile muamele edilmiş Alltech, 60-80 mesh).

2.2. Yöntem

Polimerizasyonda kullanılan MoEMA monomeri Metakrilolil klorür ile 2-Morfolinoetilamin arasındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Sezgin, 2007). Elde edilen MoEMA monomeri 70 °C'de etanol ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak çözelti polimerizasyonu yöntemiyle polimerleştirilmiş ve sonuçta düz zincirli PMoEMA polimeri elde edilmiştir. Söz konusu reaksiyonlar sırasıyla Şekil 1 ve 2 de verilmiştir.



Şekil 1. Metakrilolil Klorür ile 2-Morfolinoetilamin Arasındaki Nükleofilik Süstitüsyon Reaksiyonu

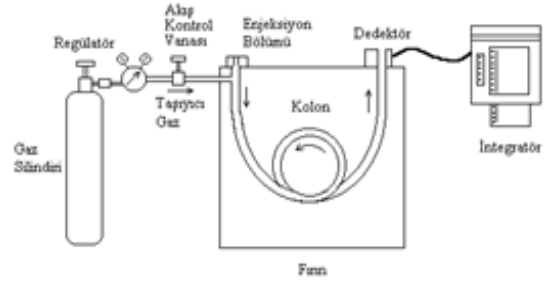


Şekil 2. MoEMA Monomerinden Düz Zincirli P(MoEMA) Polimerinin Sentezi

Yaklaşık %10 oranında PMoEMA Chromosorb W-AW-DMCS destek katısı üzerine kaplanmıştır. Bunun için literatürde "soaking metodu" olarak verilen kaplama yöntemi kullanılmıştır (Al-Saigh ve Munk, 1984).

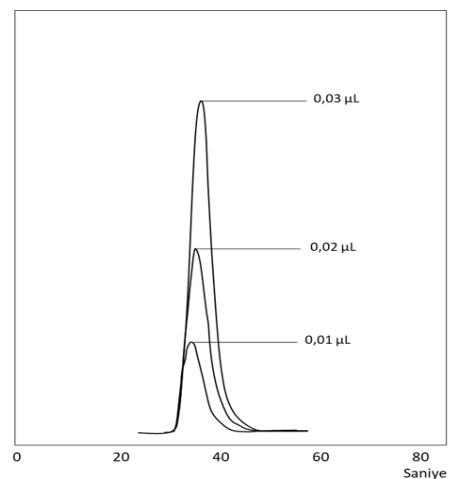
Polimer yükleme oranı, kalsinasyon ile ağırlıkça %10,33 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan dolgu maddesi 5,35 mm iç çaplı, 2 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolona doldurulmuştur (12,9 g).

Çözücülerin alıkonma hacimleri Unicam 610 GC cihazında, alev iyonlaşma dedektörü ve 50 ml/dk akış hızında azot taşıyıcı gazı kullanılarak elde edilmiştir. TGK sisteminin şematik gösterimi Şekil 3. de verilmiştir.



Şekil 3. TGK Sistemi

Kolondaki ölü zaman metanın alıkonma zamanı ile belirlenmiştir. PMoEMA'nın camı geçiş sıcaklığı Perkin Elmer-Diamond DSC ile 102,3 °C olarak belirlenmiştir. Yoğunluğu kalibre edilmiş piknometre ile 1,009 g/ml olarak tayin edilmiştir. Tg değerinin (102,3 °C) üzerindeki kolon sıcaklıklarında (160, 170, 180 °C) alıkonma zamanı enjeksiyon hacmiyle değişmeyen, simetrik elüsyon pikleri elde edilmiştir (Şekil 4). Bu sonuç, adsorpsiyon verilerinin çalışılan deneysel koşullar altında Henry kanunu bölgesine (sonsuz seyrelme bölgesine) uyduğunu gösterir. Bu bölgede çalışıldığında çözücü-çözücü etkileşimleri ihmal edilir, sadece çözücü-polimerik sabit faz etkileşimleri gözlenir (Thielman, 2004)



Şekil 4. Propanol-PMoEMA Sistemi İçin Enjeksiyon Hacminin Pik Şekli Üzerine Etkisi (T=160 °C, T_A=38 s)

DeneySEL çalışma aşağıdaki verilen iş basamakları ile özetlenebilir:

1. MoEMA monomer sentezi
2. PMoEMA polimeri eldesi
3. Destek katısı üzerine PMoEMA'nın kaplanması
4. Kolonun doldurulması
5. Kolonun şartlandırılması
6. GC çalışma şartlarının ayarlanması
7. Farklı hacimlerde çözücü enjeksiyonu yapılarak enjeksiyon hacmiyle değişmeyen alıkonma zamanı elde edilip edilmediğinin kontrolü (sonsuz seyrelme bölgesinde çalışıldığının göstergesidir)
8. Elüsyon piklerinin eldesi
9. Çalışma şartlarında ölü zamanın belirlenmesi
10. Ayarlanmış alıkonma zamanlarından yararlanarak hesaplamaların yapılması

Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

3. Hesaplamalar

Organik çözücülerin elüsyon piklerinin alıkonma zamanlarından özgül alıkonma hacimleri Denklem 1 yardımıyla hesaplanabilir.

$$V_g^0 = \frac{1}{m} \cdot F_o \cdot \frac{273,2}{T_o} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right] (t_A - t_0) \quad (1)$$

Burada, m kolondaki polimer miktarı, t_A çözücünün alıkonma zamanı, t_0 inert gazın kolondaki alıkonma zamanı (ölü zaman), P_i ve P_o sırasıyla taşıyıcı gazın kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır. F_o çıkış basıncı (P_o) ve sıcaklığında (T_o) sabun köpüklü akış ölçerle ölçülen taşıyıcı gazın akış hızıdır.

Akma sıcaklığının üzerindeki (T_g üstü) sıcaklıklarda polimer tarafından sorulanmış çözücünün kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^s), kısmi molar entalpi (ΔH_1^s) ve kısmi molar entropi (ΔS_1^s) aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta H_1^s = -R \frac{\partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \quad (2)$$

$$\Delta G_1^s = -RT \ln \left(\frac{M_1 V_g^0}{273,2R} \right) \quad (3)$$

$$\Delta S_1^s = \frac{(\Delta H_1^s - \Delta G_1^s)}{T} \quad (4)$$

Burada M_1 bileşiğin molekül ağırlığı, R ideal gaz sabitidir (Gray, 1977; Kaya ve diğ., 2002).

Artan sıkı çevre politikaları ve sağlık kriterleri nedeniyle polimer ürünlerindeki uçucu bileşen kalıntılarının incelenmesinde difüzyon parametresi ile birlikte aktiflik katsayısının bilinmesi önemli yer tutmaktadır.

Sonsuz seyreltik durumda elde edilen bu parametreler molekül-molekül etkileşimi ile ilgili önemli bilgiler verir (Zhang, Tsuboi, Nakata ve Takeshi, 2002). Bir organik bileşik için ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (DiPaola-Baranyi ve diğ., 1978a; Gray, 1977).

$$\ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_g^0 M_1 p_1^0} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (5)$$

Burada M_1 , organik bileşiğin molekül ağırlığı p_1^0 , buhar basıncı, V_1 molar hacmi ve B_{11} organik bileşiğe ait ikinci virial katsayıdır. V_1 , p_1^0 ve B_{11} kolon sıcaklığında hesaplanır (Topaloğlu Yazıcı, Aşkın ve Bütün, 2008). Denklem 5'ten de görüldüğü gibi $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerini hesaplayabilmek için B_{11} değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Henry bölgesi virial katsayıların gerçek değerlerinin eldesini sağlar. Bu katsayıların sıcaklık bağımlılığı da katı yüzeylerin heterojenliği hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir (Charmas ve Lebeda, 2000).

Polimer ile organik bileşiğin etkileşimini karakterize eden Flory-Huggins parametresi,

$$\chi_{12}^\infty = \ln \frac{273,2Rv_2}{V_g^0 V_1 p_1^0} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) - 1 \quad (6)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada, v_2 , polimerin özgül hacmidir.

Polimer tarafından sorulanmış çözücünün molar buharlaşma entalpisi ΔH_v , ΔH_1^∞ ve ΔH_1^s ile ilişkilidir.

$$\Delta H_1^\infty = \Delta H_v + \Delta H_1^s \quad (7)$$

Burada ΔH_1^∞ çözücünün sonsuz seyrelme bölgesinde kısmi molar karışım entalpisidir ve aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$\Delta H_1^\infty = R \frac{\partial \ln(a_1/w_1)^\infty}{\partial (1/T)} \quad (8)$$

Organik bileşiğe ait çözünürlük parametresi (δ_1), Hildebrand-Scathard theorisine göre,

$$\delta_1 = \left[\frac{(\Delta H_v - RT)}{V_1} \right]^{0,5} \quad (9)$$

eşitliği ile tanımlanır (Price, 1989).

χ_{12}^∞ , herhangi bir polimerde bir sıvı ya da bir buharın çözünürlüğünün modellemesinde anahtar parametredir. Polimerin çözünürlük parametresi (δ_2) hem sıcaklık hem de bileşik değiştirilerek belirlenen χ_{12}^∞ 'leri ile aşağıdaki denklem yardımıyla bulunur (DiPaola-Baranyi ve diğ.,1978b; Price, 1989).

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} = \frac{2\delta_2}{RT} \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{RT} + \frac{\chi_s}{V_1} \right) \quad (10)$$

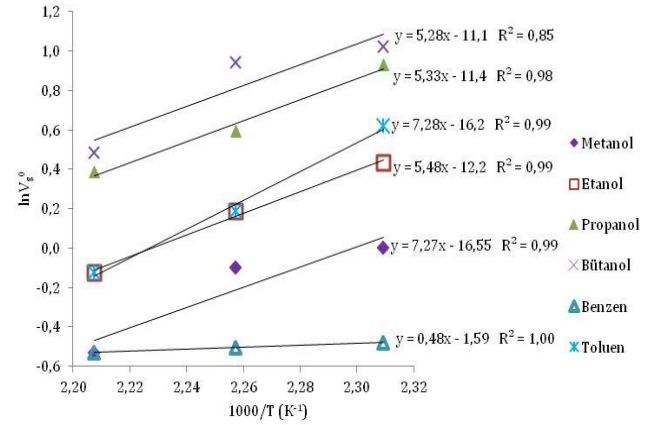
Bu denkleme göre δ_1 değerlerine karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} \right)$

değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ya da kesme noktasından polimerin çözünürlük parametresi (δ_2) hesaplanabilir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Elüsyon piklerinin alıkonma zamanlarından Denklem 1 yardımıyla hesaplanan V_g^0 değerleri bütün çözücüler için sıcaklık artışıyla azalmış ve homolog serilerde molekül ağırlığı ile artmıştır. Denklem 1'e göre $1/T$ 'ye karşı

$\ln V_g^0$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğimleri ΔH_1^s değerlerini vermiştir (Şekil 5). Denklem 3 ve 4 den de ΔG_1^s ve ΔS_1^s 'lar hesaplanmıştır. Tablo 1'den de görüldüğü gibi bütün çözücüler için ΔS_1^s değerleri negatif, ΔG_1^s değerleri pozitif çıkmıştır. Sorpsiyona ait kısmi molar entropi değişimi enjekte edilen bileşiğin gaz fazdan sonsuz seyreltik çözeltiliye geçmesi sonucu eksilen entropiyi ifade eder. Yüksek $-\Delta H_1^s$ ve $-\Delta S_1^s$ değerlerinin artması polimer-çözücü etkileşiminin arttığının göstergesidir. Alkollerde $-\Delta H_1^s$ ve $-\Delta S_1^s$ değerleri artan C sayısı ile azalırken, aromatiklerde artan C (bir başka deyişle polaritenin azalmasıyla) sayısı ile artmıştır.



Şekil 5. 1000/T'ye Karşı $\ln V_g^0$ Değerleri

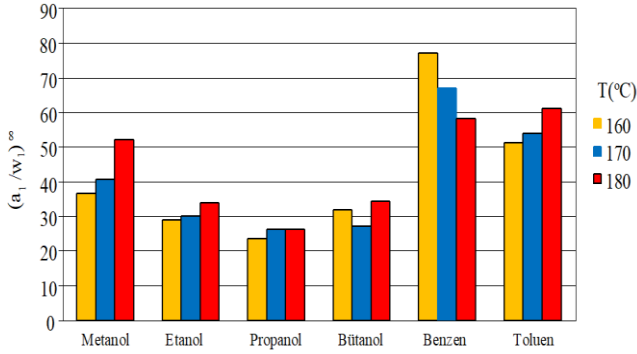
Tablo 1

Alkollerin ve Aromatiklerin Sorpsiyon Termodinamik Parametreleri

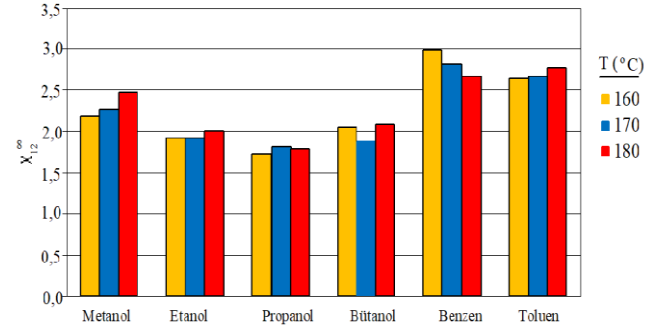
Çözücü	$-\Delta H_1^s$ (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_1^s (kJ.mol ⁻¹)			$-\Delta S_1^s \cdot 10^3$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
	160-180 °C	160 °C	170 °C	180 °C	160 °C	170 °C	180 °C
Metanol	60,44	22,83	24,50	26,67	192,2	191,7	192,2
Etanol	45,60	20,71	22,11	23,78	153,1	152,8	153,1
Propanol	44,40	17,98	19,63	20,85	144,0	144,5	144,0
Bütanol	36,94	16,89	17,58	19,70	124,2	123,5	124,3
Benzen	3,96	22,11	22,71	23,32	60,2	60,2	60,2
Toluen	45,60	18,22	19,55	21,17	147,3	147,0	147,3

Tüm çözücüler için Denklem 5'ten hesaplanan $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri Şekil 6'de, Denklem 6'dan hesaplanan χ_{12}^∞ değerleri ise Şekil 7'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Bu hesaplamaları yapabilmek için gerekli olan B_{11} değerlerinin bütün çözücüler için artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür.

Şekil 6. $(a_1/w_1)^\infty$ Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Şekil 7'den de görüldüğü gibi alkollerde metanol için χ_{12}^∞ parametreleri artan sıcaklıkla artarken diğer alkoller için sıcaklıkla belirgin bir ilişki gözlenmemektedir. Aromatiklerde, benzen için artan sıcaklıkla χ_{12}^∞ parametreleri azalırken toluen için artmıştır. Bu parametre polimer ile çözücü arasındaki etkileşimin serbest enerjisinin bir ölçüsüdür. Hesaplanan parametrelerin teknolojik olarak özel önem taşıyan sıcaklığa bağlılığı, polimer-dolgu sistemlerinde bileşiklerle aralarındaki etkileşimin sıcaklıkla nasıl değişeceğinin tahmininde kullanılabilir. Sıcaklığın artmasıyla χ_{12}^∞ etkileşim parametresinin azalması polimer ve çözücü arasındaki etkileşimin arttığını gösterir. Çözücünün polimeri ne kadar iyi çözdüğünün ölçütü olan χ_{12}^∞ parametresinin artması ile çözeltiliye ait serbest enerjinin arttığı, çözücünün çözeltili içindeki kimyasal potansiyeli ile saf halinin kimyasal potansiyeli arasındaki farkın da arttığı dolayısıyla çözücünün o çözeltili için yeterince iyi olmadığı sonucuna varılır ki bu da faz ayrışmasına neden olur. Bunların tam aksinin gerçekleştiği, yani bahsedilen parametrelerin azaldığı durumda ise çözücünün iyi olduğu düşünülerek $\chi_{12}^\infty < 0,5$ ise çözücü iyi, $\chi_{12}^\infty > 0,5$ ise çözücü zayıf olarak yorumlanır (Etxabarren ve diğ., 2002).

Şekil 7. χ_{12}^∞ Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi

$(a_1/w_1)^\infty$ parametresi < 5 ise, bileşik polimer için iyi çözücü, $5 < (a_1/w_1)^\infty < 10$ aralığında ise, kısmen çözücü, $(a_1/w_1)^\infty > 10$ ise zayıf çözücü olarak yorumlanır. $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinin küçük olması çözücünün polimerle güçlü etkileşime girdiğini gösterir (Price, 1989; Guillet ve Purnel, 1973).

Bu limitlere göre $(a_1/w_1)^\infty$ ve χ_{12}^∞ değerlerinin beraber değerlendirilmesiyle PMoEMA için çalışılan tüm çözücülerin zayıf çözücü olduğu sonucuna varılmıştır. Test edilen çözücüler içinde polaritesi en düşük olan benzen, kısmen polar yapıya sahip PMoEMA ile etkileşimi en zayıf olan çözücüdür. Apolar yapıdaki benzenin diğer çözücülerden farklı olarak $(a_1/w_1)^\infty$ ve χ_{12}^∞ değerlerinde gözlenen sıcaklıkla belirgin azalma, PMoEMA yapısındaki farklılıktan kaynaklanabilir.

Denklem 7 ve 8 den hesaplanan ΔH_v ve ΔH_1^∞ değerleri Tablo 2 de, Denklem 9 dan hesaplanan δ_1 parametreleri Tablo 3'de verilmiştir. Tüm bileşikler için ΔH_v değerleri karbon sayısı ile artmıştır.

Tablo 2

Kısmi Molar Entalpiler Ve Molar Buharlaştırma Entalpileri

Çözücü	ΔH_1^∞ (kj.mol ⁻¹)	ΔH_v (kj.mol ⁻¹)
Metanol	-28,70	31,75
Etanol	-12,73	32,87
Propanol	- 9,35	35,05
Bütanol	1,34	38,15
Benzen	22,86	26,82
Toluen	-14,67	30,93

Alkollerin çözünürlük parametreleri artan karbon sayısı ve sıcaklık ile azalmış, aromatiklerin çözünürlük parametreleri artan karbon sayısı ve azalan sıcaklıkla hafif artış göstermiştir. PMoEMA' ya ait çözünürlük parametreleri ise sıcaklıkla bir miktar azalmıştır.

Tablo 3

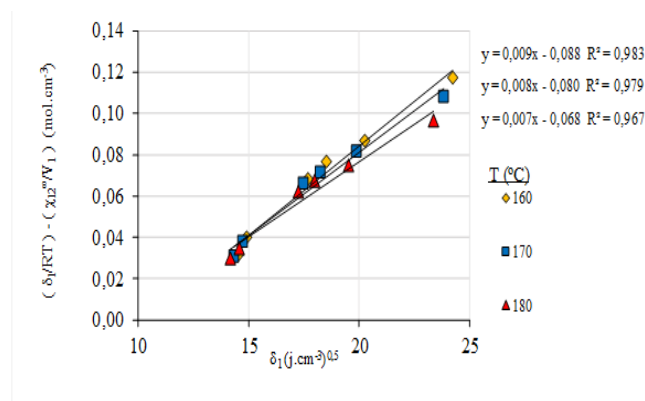
Alkollerin ve Aromatiklerin Çözünürlük Parametreleri

Çözücü	δ_1 (j.cm ⁻³) ^{0,5}		
	160°C	170°C	180°C
Metanol	24,241	23,810	23,342
Etanol	20,241	19,892	19,514
Propanol	18,524	18,264	17,989
Bütanol	17,648	17,442	17,226
Benzen	14,529	14,352	14,169
Toluen	14,896	14,742	14,582

PMoEMA için çözünürlük parametresi δ_2 , çalışılan her bir sıcaklık için Denklem 10'a göre δ_1 değerlerine karşı

$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde

edilmiş doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır. Şekil 8 de 3 sıcaklık için elde edilen doğrular ve bu doğruların denklemleri toplu olarak verilmiştir. Bu doğruların eğimlerinden hesaplanan polimerin çözünürlük parametresi δ_2 , sıcaklıkla bir miktar azalmıştır ve ortalaması 14,5 (j.cm⁻³)^{0,5} olarak bulunmuştur.



Şekil 8. δ_1 Değerine Karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ Grafikleri

Sonuç

TGK yöntemi kullanılarak bu çalışmada polimer-çözücü arasındaki etkileşime ait farklı parametreler hesaplanmış ve bu etkileşimler üzerine bazı sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar sırasıyla; CH₂ grubu arttıkça, ekzotermik molar sorpsiyon ısıları ve entropileri alkollerde azalırken, aromatiklerde artmıştır. $(a_1/w_1)^\infty$ ve χ_{12}^∞ değerleri, çalışılan alkol ve aromatik bileşiklerin deneysel sıcaklık aralığında PMoEMA için zayıf çözücü olduğunu göstermiştir. Çözme gücü alkollerde karbon sayısı ile azalmaktadır. Aromatiklerin çözme gücünün alkollere göre biraz daha zayıf olduğu görülmüştür. Çalışılan sıcaklık aralığında, PMoEMA'nın çözünürlük parametresinin ise sıcaklıkla bir miktar azaldığı belirlenmiştir.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Ayşegül AŞKIN, TGK deneylerinin yapılması, makalenin oluşturulması; Demet TOPALOĞLU YAZICI, literatür araştırması ile hesaplamaların yapılması, grafik ve tabloların oluşturulması; Musa ŞÖLENER, polimerin sentezlenmesi; Osman Sermet KABASAKAL, sonuçların yorumlanması konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Simgeler ve Kısaltmalar

Simgeler

- B_{11} Organik bileşiğe ait ikinci virial katsayı
- F_0 Taşıyıcı gazın akış hızı
- m Kolondaki polimer miktarı
- M_1 Bileşiğin molekül ağırlığı
- P_i Taşıyıcı gazın kolon giriş basıncı
- P_0 Taşıyıcı gazın kolon çıkış basıncı
- p_1^0 Organik bileşiğin buhar basıncı
- R İdeal gaz sabiti
- t_A Çözücünün alıkonma zamanı
- t_0 İnert gazın kolondaki alıkonma zamanı
- V_1 Organik bileşiğin molar hacmi
- V_g^0 Özgül alıkonma hacmi

v_2	Polimerin özgül hacmi
ΔG_1^s	Kısmi molar serbest enerji
ΔH_1^s	Kısmi molar entalpi
ΔS_1^s	Kısmi molar entropi
ΔH_v	Organik bileşiğin molar buharlaşma entalpisi
ΔH_1^∞	Karışımın kısmi molar entalpisi
δ_1	Organik bileşiğe ait çözünürlük parametresi
δ_2	Polimerin çözünürlük parametresi
$(a_1/w_1)^\infty$	Ağırlık kesri aktiflik katsayısı
χ_{12}^∞	Flory-Huggins parametresi

Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobutyronitrile
AW-DMCS	Asitle yıkanmış ve dimetildiklorsilan ile muamele edilmiş
DSC	Differential scanning calorimeter
IGC	Inverse Gas Chromatography
MoEMA	2-Morfolinoetilmetakrilamid monomeri
PMoEMA	Morfolino etil metakrilamid polimeri
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TGK	Ters Gaz Kromatografisi

Kaynaklar

- Açıkbaş Y., Çankaya N., Capan R., Erdogan M., & Soykan C. (2016). Swelling behavior of the 2-(4-methoxyphenylamino)-2-oxoethyl methacrylate monomer LB thin film exposed to various organic vapors by quartz crystal microbalance technique, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 53 (1), 18-25. doi : <https://doi.org/10.1080/10601325.2016.1113>.
- Al-Saigh, Y.Z. (1996). Characterization of poly(vinyl methyl ketone) using the inverse gas chromatography method, *Polymer International*, 40, 25-32. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199605\)40:1<25::AID-PI509>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199605)40:1<25::AID-PI509>3.0.CO;2-9).
- Al-Saigh, Z.Y. & Munk, P. (1984). Study of polymer-polymer interaction coefficient in polymer blends using inverse gas chromatography, *Macromolecules*, 17, 803-809. doi: <https://doi.org/10.1021/ma00134a047>.
- Barım G. ve Coşkun M. (2012). (2,3-Difenil-1,3-oksazolidin-5-il) metil metakrilat'ın metil metakrilat ile kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri, *Adıyaman Üniversitesi, Fen*

Bilimleri Dergisi, 2(2), 75- 85. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/adyuisci/issue/1379/16242>.

- Charmas B. & Lebodan R, (2000). Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surface. Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents, *Journal of Chromatography A*, 886, (1-2),133-152. doi:[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)00432-5](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00432-5).
- Çankaya N. ve Besci G. (2018). Metoksi grubu içeren metakrilat polimerlerin sentez, karakterizasyon, termal özellik ve reaktivite oranlarının incelenmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 33(3), 1155-1170. doi: <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416417>.
- Djordjevic NM. & Laub, RJ. (1988). Effects of dilution of poly(ethylvinylbenzene-divinylbenzene) adsorbent on the adsorption of aliphatic, alicyclic, and aromatic hydrocarbon adsorbates from effective zero to finite surface coverage *Analytical Chemistry* 60(2), 124-130. doi: <https://doi.org/10.1021/AC00153A006>.
- DiPaola-Baranyi, G., Braun, J.M., & Guillet, J.E. (1978a). Partial molar heats of mixing of small molecules with polymers by gas chromatography, *Macromolecules*, 11, 224-227. doi: <https://doi.org/10.1021/ma60061a042>.
- DiPaola-Baranyi, G., Braun, J.M., & Guillet, J.E. (1978b). Estimation of polymer solubility parameters by gas chromatography, *Macromolecules*, 11, 228-235. doi: <https://doi.org/10.1021/ma60061a043>.
- Etxabarren, C., Iriarte, M., Uriarte, C., Exteberría, A., & Iruin, J.J. (2002). Polymer-solvent interaction parameters in polymer solutions at high polymer concentrations, *Journal of Chromatography A*, 969, 245-254. doi : [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00886-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00886-5).
- Gray, D.G. (1977). Gas chromatographic measurements of polymer structure and interactions, *Progress in Polymer Science*, 5 (1), 1-60. doi: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(77\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0079-6700(77)90004-1).
- Gu, M., Vegas, A.J., Anderson, D.G., Langer, R.S., Kilduff, J.E., & Belfort, G. (2013). Combinatorial synthesis with high throughput discovery of protein-resistant membrane surfaces, *Biomaterials*, 34, 6133-6138. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.04.051>.
- Guillet, J.E. & Purnel, J.H., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography*, John Wiley and Sons, New York, 1973.
- Hansen C., *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC Press, 2nd edition, NW, USA, 2000.

- Kaya, İ., İlter, Z., & Şenol, D. (2002) Thermodynamic interactions and characterisation of Poly[(glycidyl methacrylate-co-methyl, ethyl, butyl) methacrylate] by inverse gas chromatography, *Polymer*, 43, 6455-646. doi : [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00554-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00554-2).
- Kozłowska M.K., Domanska U., Lempert M., & Rogalski M. (2005). Determination of thermodynamic properties of isotactic, poly(1-butene) at infinite dilution using density and inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 1068(2), 297-305. doi : <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.090>.
- Milczewska, K. & Voelkel, A. (2002) Characterization of the interactions in polymer-filler system by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969, 255-259. doi : [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)00891-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(02)00891-9).
- Mohammadi-Jam S. & Waters K.E. (2012), Inverse gas chromatography applications: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 212,21-44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.002>
- Patel J.N., Dolia M.B., Patel K.H., & Patel R.M. (2006) Homopolymer of 4-chloro-3-methyl phenyl methacrylate and its copolymers with butyl methacrylate: synthesis, characterization, reactivity ratios and antimicrobial activity, *Journal of Polymer Research*, 13, 219-228. doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-005-9029-3>.
- Price, G.J. (1989). Calculation of solubility parameters by inverse gas chromatography, *Inverse gas chromatography characterization of polymers and other materials*, ACS Symposium Series, Ed By Comstock M.J., Washington DC, 48-58.
- Sezgin O. (2007) *Metakrilamid tabanlı hidrojel sentez ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Soykan C. ve İlter Z. (2001). Alkil metakrilatların glisidilmetakrilat ile kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17 (1-2), 103-111. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/erciyesfen/issue/25605/270206>.
- Thielman F. (2004). Introduction into the characterization of porous materials by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1037, 115-123. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.03.060>.
- Tihminlioglu, F. & Danner R.P. (1999). Application of Gas Chromatography in Polymer-Solutions Diffusion and Thermodynamic Measurements in Polyacrylate-Solvent Systems, *Journal of Chromatography A.*, 845, 93-101. doi : [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00258-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00258-7).
- Topaloğlu Yazıcı, D. Aşkın, A., & Bütün, V. (2008). Thermodynamic interactions of water-soluble homopolymers and doublehydrophilic diblock copolymer, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 353-361. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.11.005>.
- Tümsek F., Börekçi M., Topaloğlu Yazıcı D., & Aşkın A. (2011). Examination of Polystyrene by Inverse GC: Part 2. Above Glass Transition Temperature *Chromatographia*, 73 (1), 117-122. doi: <https://doi.org/10.1007/s10337-010-1830-4>.
- Voelkel A., (2012) Physicochemical Measurements (Inverse Gas Chromatography) *Gas Chromatography*, Chapter 20, 477-494. doi : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385540-4.00020-1>.
- Yampolskii YP., Soloviev SA., & Gringolts ML. (2004) Thermodynamics of sorption in and free volume of poly(5,6-bis(trimethylsilyl)norbornene), *Polymer*, 45 (16), 6945-6952. doi : <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.004>.
- Zhang S., Tsuboi A., Nakata H., & Takeshi I., (2002). Activity coefficients and diffusivities of solvents in polymers, *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 1179-1189. doi: [https://doi.org/10.1016/S03783812\(01\)00772-5](https://doi.org/10.1016/S03783812(01)00772-5).
- Zhu Q. N., Wang Q., Hu Y.B., & Abliz X., (2019), Practical Determination of the Solubility Parameters of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bromide ([CnC1im]Br, n = 5, 6, 7, 8) Ionic Liquids by Inverse Gas Chromatography and the Hansen Solubility Parameter, *Molecules*, 24, 1346-1362. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24071346>.