



Aslışah Açıkşes

Fırat University, bacikses@firat.edu.tr, Elazığ-Turkey

Mustafa Hamdi Karagöz

Van Yüzüncü Yıl University, mhkaragoz@yahoo.com.tr, Van-Turkey

DOI	http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2018.13.2.3A0082	
ORCID ID	0000-0003-3645-5990	0000-0002-6830-7725
CORRESPONDING AUTHOR	Aslışah Açıkşes	

DIETANOLAMİN YAN GRUP İHTİVA EDEN METİL METAKRİLAT KOPOLİMERİNİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'polimerinin, (polimer-prob) sistemine ait bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri ters gaz kromatografisi metoduyla incelendi. Bu amaçla, kopolimer kromosorb-W destek katısı üzerine kaplanarak çelik kolon içine dolduruldu. Çalışmada prob olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan bir seri alkol ve alkanlar kullanıldı. 333-473 K aralığında her 10°C'de bir enjeksiyon yapılarak problemlerin kopolimer üzerindeki spesifik alıkonma süreleri bulundu. Bu sürelerden spesifik alıkonma hacimleri hesaplandı. $1/T; \ln Vg^0$ grafiğinden kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 110°C olarak belirlendi. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda problemlerin kopolimer üzerindeki adsorpsiyon ısıları hesaplandı. Alkollerin adsorpsiyon ısıları, alkanlarınkine göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde, sorpsiyona ait ΔG_1^s , ΔH_1^s ve ΔS_1^s değerleri tayin edildi. Sonsuz seyreltik hal için, problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ , kısmi molar serbest enerjileri ΔG_1^∞ ve kısmi molar ısı ΔH_1^∞ değerleri bulundu. Bu değerler (polimer-çözücü olmayan) sistemleri için bulunan değerlerle uygunluk gösterdi. Ayrıca, kopolimerin çözünürlük parametreleri δ_2 , Flory-Huggins etkileşiminin parametresi değerlerinden faydalanılarak hesaplandı. Kopolimerin çözünürlük parametresinin sıcaklıkla azaldığı görüldü. Problemlerin camsı geçiş sıcaklığı altında kopolimer için çözücü olmadığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: (4-Dietanolaminometil Stiren-ko-Metil Metakrilat),
Ters Gaz Kromatografisi, Camsı Geçiş Sıcaklığı,
Termodinamik Özellikler, Entropi

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF METHYL METHACRYLATE COPOLYMER CONTAINING DIETHANOLAMINE SIDE GROUP

ABSTRACT

In this study, some physical and thermodynamic properties of the (polymer-probe) system of P(DEAMSt0.19-co-MMA) polymer were investigated by Inverse gas chromatographic method. For this purpose, the copolymer was coated on the support matrix of Chromosorb-W and filled into a steel column. In this study, a series of alcohols and alkanes with different physical and chemical properties were used as probes. The probes had specific retention times on the copolymer by performing an injection of 10 °C at 333-473 K. The specific retention volumes have been calculated over this period. The glass transition temperature (Tg) of the copolymer from $\ln Vg^0; 1/T$ graph was determined to be 110 °C. The heats of the adsorption of the probes on the copolymer were calculated at temperatures below the glass transition temperature. The adsorption heats of the alcohols were higher than those of the alkanes. The values of ΔG_1^s , ΔH_1^s and ΔS_1^s of the sorption were determined on the glass transition temperature. For the infinitely diluted state, the weight fraction activity coefficient $(a_1/w_1)^\infty$ of the probes, Flory-Huggins interaction parameter χ_{12}^∞ , partial molar free energy ΔG_1^∞ and partial molar temperature ΔH_1^∞ were found. These values corresponded to the values found for (polymer-nonsolvent) systems. In addition, the solubility parameters of the copolymer were calculated using the parameter values of the Flory-Huggins interaction. The solubility parameter of the copolymer was found to decrease with temperature. It was determined that the probe was not a solvent for the copolymer under the glass transition temperature.

Keywords: (4-Diethanolaminomethyl Styrene-co-Methyl Methacrylate),
Inverse Gas Chromatography, Glass Transition Temperature,
Thermodynamic Properties, Entropy

How to Cite:

Açıkşes, A. ve Karagöz, M.H., (2018). Dietanolamin Yan Grup İhtiva Eden Metil Metakrilat Kopolimerinin Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, **Physical Sciences (NWSAPS)**, 13(2):7-23, DOI: 10.12739/NWSA.2018.13.2.3A0082.



1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polimerik maddelerin uçuculuk göstermemesi nedeniyle özelliklerinin araştırılmasında gaz kromatografisi uygulaması sınırlı kalmıştır. Termal bozunma ürünlerinin incelenmesi (piroloz gaz kromatografisi) veya polimerlerdeki monomerik safsızlıklarının araştırılması gibi alanlarda gaz kromatografisi kullanılmışsa da ancak 1969 Smidrod ve Guillet tarafından geliştirilen ve moleküler prob tekniği olarak adlandırılan "Ters Gaz Kromatografisi" tekniği, polimerik maddelerin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin araştırılmasında önemli bir teknik olarak ortaya atılmıştır [1]. Ters gaz kromatografisi özellikle polimerik materyallerin organik sıvılar ve gazların, sorpsiyon özellikleri ve polimer-polimer karışımlarının etkileşimi gibi polimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin araştırılmasında çok kullanılmaktadır [2-4]. Bu yöntem basit, hızlı, ekonomik ve polimerik materyallerin karakterizasyonu için termodinamik özelliklerinin incelenmesi de oldukça önemlidir [5-10].

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Bu çalışmada, kullanılan P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimeri daha önce sentezlenen ve literatürde bilinen [11] kopolimerdir. Hazır halde kullanılan bu kopolimerin ters gaz kromatografisi ile termodinamik özellikleri incelenecektir. Polimerler için termodinamik özellikler ve çözücülerle etkileşimleri büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimerinin alkoller (polar) ve alkanlar (polar olmayan) çözücülerle etkileşimleri 333-473 K sıcaklıkları arasında, bütün problemler için kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı T_g , camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda, kopolimer üzerinde problemlerin adsorpsiyon ısıları ΔH_a , camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde, sorpsiyona ait entalpi ΔH_1^s , serbest enerji ΔG_1^s , entropi ΔS_1^s , sonsuz seyreltik hal için, ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ , kısmi molar entalpi ΔH_1^∞ , kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ ve kopolimerin çözünürlük parametreleri (δ_2) tayin edilecektir.

Yeni bir polimer olan P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'nın (polimer-prob) sistemine ait bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. Polimerin kullanım alanlarına yönelik en önemli kriterlerden biri olan camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Polimerin çözünürlük parametreleri hesaplanmış ve ne tür çözücülerde çözünebileceği, yüksek sıcaklıklarda çözücü olmayan problemlerin polimerin çözünürlüğüne etkisi incelenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı altında problemlerin polimer yüzeyinde adsorpsiyonları gözlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise sorpsiyon ve sonsuz seyreltik bölgelere ait termodinamik verilerden hareketle polimer-prob etkileşimleri değerlendirilmiştir.

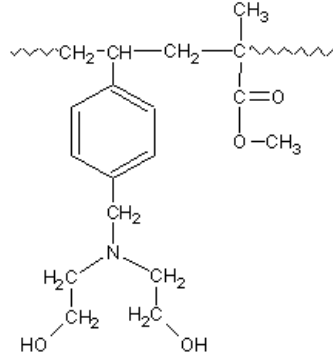
3. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler (Chemical Substances Used)

Metil metakrilat (MMA) monomeri, 4-diethanolaminometil stiren (DEAMSt) monomeri, P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimeri, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenip çalışmamızda hazır alınıp kullanıldı [11], diklorometan (CH_2Cl_2), prob olarak; n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, etil alkol, 1-propil alkol, 1-bütül alkol, 1-pentil alkol Merck firmasından temin edildi. Problemler kromatografik saflıkta olup üzerlerinde herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı. Kolon destek dolgu maddesi olarak Kromosorb-W (80-100 mesh), Sigma firmasından temin edilip herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı.

3.2 Ters Gaz Kromatografisi (IGC) Cihazı (Inverse Gas Chromatography (IGC) Device)

Deneylerde GC-2010 Shimadzu model gaz kromatografisi (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi), FID alev iyonlaşmalı dedektör kullanıldı. Tüm veriler gaz kromatografisine bağlı bilgisayar programından takip edildi. Çalışma boyunca helyum akış hızı 20mL/dak, hidrojen gazı akış hızı 40mL/dak, havanın akış hızı 400mL/dak. Enjeksiyon sıcaklığı 200°C, kolon sıcaklığı ise 220°C'ye ayarlandı. Kullanılan organik çözücüler (333-473K) sıcaklıkları arasında 0,3 mikrolitre enjekte edilerek alıkonma süreleri tayin edildi.



Şekil 1. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimerinin formülü
(Figure 1. P(DEAMSt019-ko-St) formula of polymer)

3.3. Kolon Hazırlanması (Column Preparation)

Elde edilen P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimerinden 0.200 g alınarak üzerine 50 mL diklormetan (CH₂Cl₂) ilave edilerek çözününceye kadar oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra çözelti üzerine (0.19'luk kopolimer için) 2.000g Kromosorb-W ilave edilip evaporatörde buharlaştırıldı kopolimerle kaplanmış Kromosorb-W 40°C'de vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Hazırlanan bu dolgu maddesi 80mesh'lik elekten geçirilerek 3.2mm çapında 1m boyundaki çelik kolona doldurularak ters gaz kromatografisi cihazına uygun hale getirildi. Kolon içerisine doldurulan polimerin ağırlığı 0.221g olarak tartıldı.

4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'nin (Şekil 1) bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri Ters Gaz Kromatografisi (IGC) ile (333-473K) sıcaklıkları arasında çalışıldı. Kopolimer ile kaplı dolgu maddesi içeren kolona yapılan bir seri alkol ve alkan enjeksiyonları sonucu bulunan alıkonma süreleri hesaplandı. (333-473K) sıcaklıkları arasında problemlerin alıkonma sürelerinden faydalanarak spesifik alıkonma hacimleri V_g^o aşağıdaki eşitlikten hesaplandı [12].

$$V_g^o = \left(tr. 273.2 \frac{F}{W.T} \right) \cdot \frac{3}{2} \left[\left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1 \right] / \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1 \right] \right] \quad (1)$$

- tr : Net alıkonma süresi
F : Taşıyıcı gazın akış hızı
W : Polimerin kolona doldurulan g miktarı
P_i : Taşıyıcı gazın giriş basıncı
P_o : Taşıyıcı gazın kolondan çıkış basıncı olup genellikle deneyin yapıldığı andaki atmosfer basıncı değeri kullanılır [12].

Problar için hesaplanan spesifik alıkonma hacim değerleri V_g^o (cm³/g) Tablo 1 ve 2'de verilmiştir.



Tablo 1. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için farklı sıcaklıklarda (333-473K) alkanlar için hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/g) değerleri
(Table 1. The specific retention volume (cm^3/g) values calculated for alkanes at different temperatures (333-473K) for P(DEAMSt0.19-co-MMA))

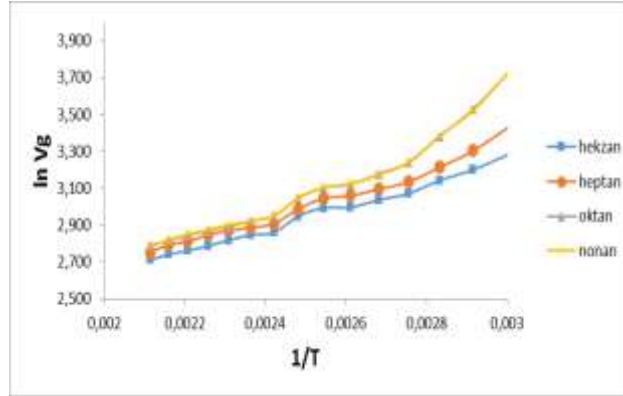
Sıcaklık (K)	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan	n-Nonan
333	26.68	30.89	41.54	41.67
343	24.56	27.20	34.07	33.82
353	23.17	24.88	29.44	29.59
363	21.57	22.97	25.53	25.53
373	20.83	22.09	23.99	23.86
383	20.02	21.30	22.66	22.74
393	19.96	20.99	22.27	22.29
403	19.08	19.85	21.06	21.06
413	17.45	18.32	19.16	19.13
423	17.25	17.95	18.58	18.59
433	16.75	17.64	18.06	18.22
443	16.25	17.24	17.65	17.70
453	15.82	16.64	17.19	17.30
463	15.51	16.31	16.71	16.76
473	15.05	15.69	16.29	16.19

Tablo 2. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için farklı sıcaklıklarda (333-473K) alkoller için hesaplanan spesifik alıkonma hacim V_g^o (cm^3/g) değerleri
(Table 2. The specific retention volume (cm^3/g) values calculated for alcohols at different temperatures (333-473K) for P(DEAMSt0.19-co-MMA))

Sıcaklık (K)	Etil Alkol	1-Propil Alkol	1-Bütil Alkol	1-Pentil Alkol
333	42.64	53.78	78.44	140.84
343	36.77	46.23	68.91	114.65
353	32.34	39.45	57.63	88.20
363	27.34	32.59	44.48	65.09
373	25.08	29.21	37.13	50.84
383	22.28	26.39	31.48	40.29
393	22.15	25.54	29.72	37.07
403	20.84	22.21	25.11	30.31
413	18.59	19.24	20.69	23.56
423	17.79	18.32	20.02	22.98
433	17.38	18.01	19.32	21.86
443	16.67	17.65	19.15	19.70
453	16.08	17.30	17.76	18.83
463	15.71	16.51	17.12	18.22
473	15.25	16.09	16.39	17.82

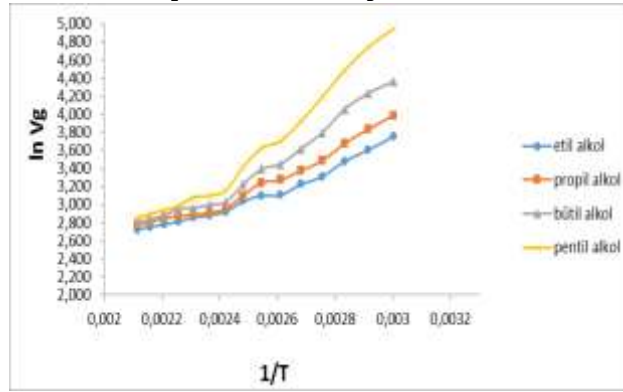
Tablo 1 ve 2'den de görüldüğü gibi spesifik alıkonma hacim değerleri sıcaklık artışıyla azalmıştır. Ayrıca hem alkollerde hem de alkanlarda karbon sayısı artıkça spesifik alıkonma hacim V_g^o değerleri de artmıştır. Buna benzer sonuçlar başka polimer-prob sistemleri içinde gözlenmiştir [13 ve 14]. Tablo 1 ve 2'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilen spesifik alıkonma hacim değerlerinden ayrı ayrı problemler için ($1/T$; $\ln V_g^o$) grafikleri çizildi. Eğrilerin tamamında yaklaşık 110°C civarında kırılmalar gözlemlendi (Şekil 2 ve 3). Bu eğrilerde gözlenen kırılma noktası polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını, T_g 'yi gösterir. Aynı kopolimerin diferansiyel taramalı

kalorimetri (DSC) ile T_g'si 105°C olarak tayin edildi [11]. Her iki yöntemle bulunan sonuçlar birbirini doğrulamaktadır.



Şekil 2. Alkanlar için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'e ait (333-473K) sıcaklık aralığında 1/T; $\ln V_g^o$ grafiği

(Figure 2. 1/T; $\ln V_g^o$ graph of P(DEAMSt0.19-ko-MMA) in the (333-473K) temperature range for alkanes)



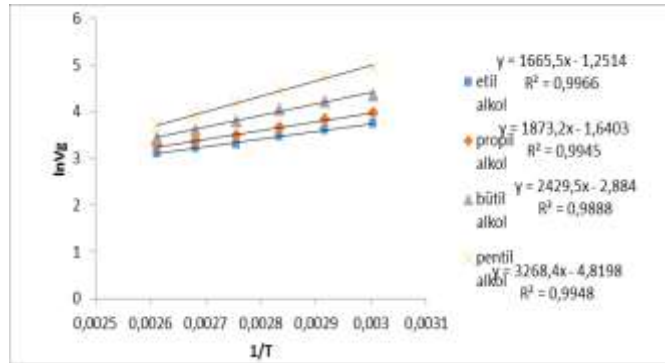
Şekil 3. Alkoller için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'e ait (333-473K) sıcaklık aralığında 1/T; $\ln V_g^o$ grafiği

(Figure 3. 1/T; $\ln V_g^o$ graph of P(DEAMSt0.19-ko-MMA) in the (333-473K) temperature range for alchols)

Camsı geçiş sıcaklığı altında problemlerin P(DEAMSt0.19-ko-MMA) üzerindeki adsorpsiyon ısıları (ΔH_a), camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda (333-383K) 1/T; $\ln V_g^o$ grafiğinin eğiminden bulundu (Şekil 4-5). Doğrunun eğimi ($\Delta H_v - \Delta H_a$)/R değerine eşittir. Bu değerler Tablo 3.'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi Alkollerin adsorpsiyon ısıları alkanlara göre daha yüksek bulundu. Bu da kopolimer ile alkoller arasındaki -OH gruplarından dolayı etkileşimlerin daha yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca ΔH_a değerlerinin pozitif çıkması prob ile kopolimer arasında etkileşimlerin hemen hemen olmadığı anlamına gelmektedir.

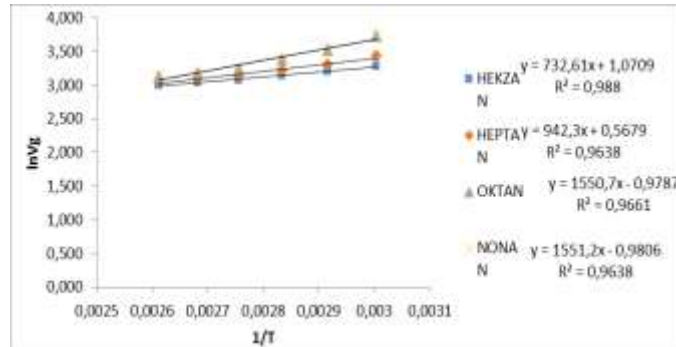
Tablo 3. Probların P(DEAMSt0.19-ko-MMA) üzerindeki adsorbsiyon ısıları (ΔH_a (kal/mol)) (333-383K) sıcaklıkları arasında.
(Table 3. The adsorption enthalpies (ΔH_a (cal / mol) of the probes in the temperatures (333-383K) over P(DEAMSt0.19-co-MMA).)

Problar	ΔH_a
Etil Alkol	1648.67
1-Propil Alkol	1420.39
1-Bütül Alkol	802.82
1-Pentil Alkol	4334.76
n-Hekzan	3547.97
n-Heptan	3269.69
n-Oktan	1138.30
n-Nonan	1734.02



Şekil 4. Alkoller için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'nin (333-383K) sıcaklık aralığında $1/T; \ln V_g^o$ grafiği

(Figure 4. $1/T; \ln V_g^o$ graph of P(DEAMSt0.19-ko-MMA) in the (333-383K) temperature range for alcohols)



Şekil 5. Alkanlar için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'nin (333-383K) sıcaklık aralığında $1/T; \ln V_g^o$ grafiği

(Figure 5. $1/T; \ln V_g^o$ graph of P(DEAMSt0.19-ko-MMA) in the (333-383K) temperature range for alkanes.)

Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait molar entalpi (ΔH_1^s), aşağıdaki eşitlikten hesaplandı [15].

$$\Delta H^s = - R \delta \ln V_g^o / \delta (1/T) \quad (2)$$

Sorpsiyona ait molar serbest enerji (ΔG_1^s), aşağıdaki eşitlikten hesaplandı [16].

$$\Delta G_1^s = - R T \ln (M_1 \cdot V_g^o / 273,2 \cdot R) \quad (3)$$



Burada M_1 : Proben moleköl ağırlığı

R : İdeal gaz sabiti olup ($1.98 \text{ kal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Sorpsiyona ait molar entropi ΔS_1^s aşağıdaki eşitlikten hesaplandı [17].

$$\Delta S_1^s = (\Delta H_1^s - \Delta G_1^s) / T \quad (4)$$

Sorpsiyona ait termodinamik parametreler ($393\text{-}423 \text{ K}$) sıcaklıkları arasında ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri 2, 3 ve 4 eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için ΔH_1^s , ΔG_1^s , $T\Delta S_1^s$ ve ΔH_1^s , değerleri Tablo 4-6.'da verildi.

Tablo 4. Alkan ve Alkoller için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'deki ΔG_1^s (kal/mol) değerleri

(Table 4. ΔG_1^s (cal/mol) values over P(DEAMSt0.19-co-MMA) for alkane and alcohols)

Sıcaklık (K)	ΔG_1^s			
	393	403	413	423
Etil Alkol	2411.52	2521.93	2678.29	2780.17
1-Propil Alkol	2092.70	2258.06	2431.99	2531.94
1-Bütil Alkol	1810.69	1991.59	2199.88	2280.89
1-Pentil Alkol	1493.55	1698.97	1951.27	2052.22
n-Hekzan	2003.88	2090.85	2216.02	2279.31
n-Heptan	1846.64	1938.59	2052.61	2119.51
n-Oktan	1698.11	1786.36	1909.58	1979.98
n-Nonan	1607.26	1693.61	1814.53	1882.63

Tablo 5. Alkan ve Alkoller için P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için $T\Delta S_1^s$ (kal/mol) değerleri.

(Table 5. $T\Delta S_1^s$ (cal/mol) values over P(DEAMSt0.19-co-MMA) for alkane and alcohols)

Sıcaklık (K)	$T\Delta S_1^s$			
	393	403	413	423
Etil Alkol	-4966.61	-5077.01	-5233.37	-5335.25
1-Propil Alkol	-5875.75	-6041.10	-6215.05	-6314.99
1-Bütil Alkol	-6384.37	-6565.27	-6773.56	-6854.57
1-Pentil Alkol	-7602.98	-7808.39	-8060.70	-8161.65
n-Hekzan	-3747.31	-3834.29	-3959.45	-4022.75
n-Heptan	-3672.29	-3764.19	-3878.26	-3945.16
n-Oktan	-3814.07	-3902.31	-4025.54	-4095.94
n-Nonan	-2178.51	-2264.83	-2385.76	-2453.86



Tablo 6. Alkan ve Alkollere için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'deki ΔH_1^s (kal/mol) değerleri
(Table 6. ΔH_1^s (cal/mol) values over P(DEAMSt0.19-co-MMA) for alkane and alcohols)

Problar	ΔH_1^s
Etil Alkol	-2555.08
1-Propil Alkol	-3783.05
1-Bütil Alkol	-4573.68
1-Pentil Alkol	-6109.43
n-Hekzan	-1743.43
n-Heptan	-1825.66
n-Oktan	-2115.96
n-Nonan	-571.22

Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri (Tablo 4-6)'dan da görüldüğü gibi ΔG_1^s değerleri pozitif, ΔH_1^s ve $T\Delta S_1^s$ değerleri ise negatif bulunmuştur. P(DEAMSt0.19-ko-MMA)-prob sistemleri için bulunan bu sonuçlar literatürlerle uygunluk göstermektedir [18,19].

Bulunan sonuçlara göre bu değerler (polimer - çözücü olmayan) sistemleri için beklenen değerler cinsindedir. Kullanılan bütün problemler için $\Delta G_1^s > 0$ ve $T\Delta S_1^s < 0$ olarak bulundu. Bu da kopolimer-prob arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğunu gösterir.

Kopolimerin sonsuz seyreltik halde camsı geçiş sıcaklığı T_g 'nin 40-50 °C üzeri (433-473 K) kopolimer-prob sistemleri için ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins, χ_{12}^∞ , etkileşim parametreleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı [20]. Elde edilen sonuçlar Tablo 7. ve 8.'de verildi.

$$\ln (a_1/w_1)^\infty = \ln (273.2 R/P_1^0 \cdot V_g^o \cdot M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1)/RT \quad (5)$$

Burada; P_1^0

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

t = sıcaklık (°C), A, B ve C organik çözücüye ait sabitler olup literatürden alınmıştır [21].

B_{11} , ikinci virial katsayısı olup aşağıdaki eşitlikten bulunur.

$$B_{11}/V_c = 0,430 - 0,886(T_c/T) - 0,694(T_c/T)^2 - 0,0375(n-1)(T_c/T)^{4,5} \quad (7)$$

T_c ve V_c : Proba ait kritik sıcaklık ve kritik hacim.

n : Probdaki karbon sayısı.

Flory-Huggins etkileşim parametresi;

$$\chi_{12}^\infty = \ln(273 \cdot R V_2 / P_1^0 V_g^o V_1) - P_1^0 [((B_{11} - V_1)/RT) - 1] \quad (8)$$

Burada V_2 : Polimerin sipesifik hacmidir.

V_1 : Probun molar hacmi

R: Gaz sabitidir.



Tablo 7. Sonsuz seyreltik halde problemlerin P(DEAMSt0.19-ko-MMA) üzerinde ağırlık kesri aktiflik katsayısı ($\ln(a_1/w_1)^\infty$) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473K)

(Table 7. The change in the weight fraction activity ($\ln(a_1/w_1)^\infty$) values of the probes in infinite dilute state P(DEAMSt0.19-co-MMA) with temperature (433-473K))

Sıcaklık (K)	$\ln(a_1/w_1)^\infty$				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	0.78	0.58	0.38	0.18	0.02
1-Propil Alkol	1.09	0.87	0.65	0.48	0.29
1-Bütil Alkol	1.44	1.18	1.00	0.80	0.62
1-Pentil Alkol	1.80	1.63	1.41	1.21	1.03
n-Hekzan	0.56	0.41	0.27	0.13	0.06
n-Heptan	1.03	0.86	0.70	0.54	0.41
n-Oktan	1.52	1.33	1.14	0.97	0.80
n-Nonan	2.03	1.81	1.60	1.41	1.24

Tablo 8. Sonsuz seyreltik halde problemlerin P(DEAMSt0.19-ko-MMA) üzerinde Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473K)

(Table 8. The change in the interaction parameter (χ_{12}^∞) values of the probes in infinite dilute state P(DEAMSt0.19-co-MMA) with temperature (433-473K))

Sıcaklık (K)	(χ_{12}^∞)			
	Etil Alkol	1-Propil Alkol	1-Bütil Alkol	1-Pentil Alkol
433	-0.64	-0.31	0.05	0.43
443	-0.84	-0.54	-0.22	0.25
453	-1.03	-0.76	-0.39	0.03
463	-1.22	-0.93	-0.59	-0.19
473	-1.39	-1.11	-0.77	-0.37
Sıcaklık ($^\circ$ K)	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan	n-Nonan
433	-0.94	-0.46	0.04	0.52
443	-1.09	-0.64	-0.17	0.30
453	-1.23	-0.79	-0.36	0.90
463	-1.37	-0.95	-0.53	-0.10
473	-1.49	-1.09	-0.69	-0.28

Sonsuz seyreltik haldeki kopolimer-prob sistemleri için ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ değerleri, problemlerin çözücü olup olmadığı Guillet tarafından geliştirilen bağıntılar yardımıyla açıklanmaktadır [22].

$(a_1/w_1)^\infty < 5$ ise iyi çözücü

$5 < (a_1/w_1)^\infty < 10$ ise orta çözücü

$(a_1/w_1)^\infty > 10$ ise kötü çözücülerdir.

Tablo 7'den de görüldüğü gibi bulunan sonuçlara göre $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri kopolimer için de 10'dan büyük değerler bulunmuştur. Bu da hem alkanların hem de alkollerin kopolimer için kötü çözücü olduğunu göstermektedir [23 ve 24].

Aynı sonuçlar Flory-Huggins χ_{12}^∞ etkileşim parametresi değerleri için de geçerlidir. Benzer bir literatür çalışmasında probun polimeri

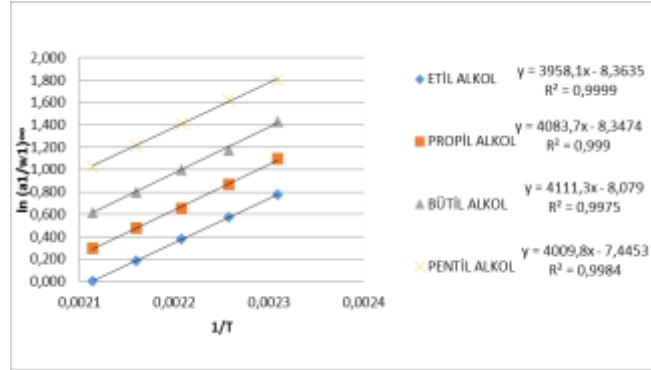
çözebilmesi için χ_{12}^{∞} değerinin 0.5'den küçük olması gerekir [25]. Tablo 8'den görüldüğü gibi sonsuz seyreltik halde kopolimerin Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^{∞} değerleri düşük sıcaklıklarda 0.5'den büyük çıkması kullanılan problemlerin kopolimer için kötü çözücü olduğunu göstermektedir. Bu da ağırlıkça aktiflik katsayısı için bulunan sonuçları desteklemektedir. Yine sıcaklık arttıkça hem $(a_1/w_1)^{\infty}$ hem de χ_{12}^{∞} değerleri azalmaktadır. Bu da yüksek sıcaklıklarda problemlerin P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimerini çözebileceğini gösterir [26 ve 27].

Sonsuz seyreltik haldeki kopolimerin (433-473K) sıcaklıkları arasındaki kısmi molar entalpi ΔH_1^{∞} , Tablo 9 ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^{∞} değerleri aşağıdaki eşitliklerden hesaplandı [28] ve sonuçlar Tablo 10'da verildi.

$$\Delta G_1^{\infty} = R.T \ln (a_1/w_1)^{\infty} \quad (9)$$

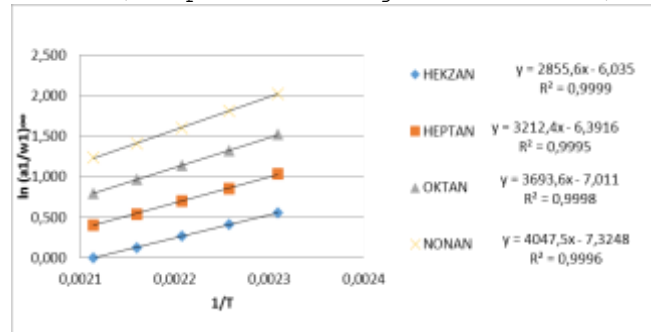
$$\Delta H_1^{\infty} = R (\delta \ln(a_1/w_1)^{\infty} / \delta \ln (1 / T)) \quad (10)$$

Sonsuz seyreltik haldeki Kısmi molar entalpi değerleri ΔH_1^{∞} , (433-473 K) sıcaklıkları arasında ağırlık kesri aktiflik katsayısı değerleri $(a_1/w_1)^{\infty}$ her bir prob için $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^{\infty}$ grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve Şekil 6 ve 7'de verildi.



Şekil 6. Alkoller için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'nin (433-473K) sıcaklık aralığında $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^{\infty}$ grafiği

(Figure 6. $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^{\infty}$ graph of P(DEAMSt0.19-ko-MMA) in the (433-473K) temperature range for alcohols)



Şekil 7. Alkanlar için P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'nin (433-473K) sıcaklık aralığında $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^{\infty}$ grafiği

(Figure 7. $1/T$; $\ln(a_1/w_1)^{\infty}$ graph of P(DEAMSt0.19-ko-MMA) in the (433-473 K) temperature range for alkanes)



Tablo 9. Sonsuz seyreltik halde problemlerin P (DEAMSt0.19-ko-MMA)

üzerinde kısmi molar entalpi (ΔH_1^∞ kal/mol) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473K)

(Table 9. The change in the partial molar enthalpy (ΔH_1^∞ cal/mol) values of the probes in infinite dilute state P (DEAMSt0.19-co-MMA) with temperature (433-473K))

Problar	ΔH_1^∞
Etil Alkol	7864.75
1-Propil Alkol	8114.31
1-Bütil Alkol	8169.15
1-Pentil Alkol	7967.47
n-Hekzan	5674.08
n-Heptan	6383.04
n-Oktan	7339.18
n-Nonan	8042.38

Tablo 10. Sonsuz seyreltik halde problemlerin P (DEAMSt0.19-ko-MMA)

üzerinde kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^∞) (kal/mol) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473 K)

(Table 10. The change in the partial molar free energy (ΔG_1^∞) (cal/mol) values of the probes in infinite dilute state P (DEAMSt0.19-co-MMA) with temperature (433-473 K))

Sıcaklık (K)	ΔG_1^∞				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	696.74	527.67	356.25	175.45	3.15
1-Propil Alkol	984.25	796.82	612.73	457.65	286.20
1-Bütil Alkol	1289.89	108.80	939.99	767.62	605.79
1-Pentil Alkol	1620.52	1494.19	1327.51	116.65	1006.90
n-Hekzan	504.02	378.85	253.08	123.23	4.711
n-Heptan	928.93	786.63	658.14	517.80	397.84
n-Oktan	1371.30	1217.74	1069.74	927.34	784.69
n-Nonan	1825.02	1666.38	1505.73	1356.56	1213.83

Tablo 9 ve 10'dan da görüldüğü gibi, kopolimerin kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ ve kısmi molar entalpi ΔH_1^∞ değerleri hem alkanlar hem de alkoller için pozitif bulunmuştur ki, bu da problemlerin kopolimer ile etkileşimlerini belirtir. Her ikisi için de bunun bir endotermik reaksiyon olduğunu gösterir. Literatürde polimer çözücü için ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri negatif polimer-çözücü olmayan sistemler için de pozitif olduğu bulunmuştur [29]. Yine kısmi molar serbest enerji değerleri alkan ve alkollerde karbon sayısı arttıkça artmıştır.

Kromatografik deneylerde polimer ile probun karışmasıyla hacim ve basınç değişimi olmadığı kabul edildiğinde, ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri biri birine eşit olarak alınabilir ve bu özellik göz önüne alındığında, Ters gaz kromatografisi ile kopolimerin çözünürlük parametresini tayin etmek için aşağıdaki eşitlik kullanıldı [30].

$$\Delta H_1^\infty = \Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11)$$

Eşitlikteki δ_1 ve δ_2 ayrı ayrı prob ve polimerin çözünürlük parametreleridir. Hildebrand Scatchard denklemi olarak bilinir. Eşitlik 11'e göre polimerlerin çözünürlük parametresi δ_2 hesaplamak için her proba ait $(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$ değerleri bulundu. Bu değerler Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için $(\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1)$ değerleri
(Table 11. $(\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1)$ values for P (DEAMSt0.19-co-MMA))

Sıcaklık (K)	$(\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1)$				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	71.58	66.81	61.85	56.73	51.18
1-Propil Alkol	66.78	63.27	59.59	55.49	51.37
1-Bütil Alkol	62.09	59.69	56.65	53.76	50.62
1-Pentil Alkol	58.92	56.40	54.11	51.74	49.23
n-Hekzan	21.12	19.48	17.75	15.94	13.91
n-Heptan	24.62	23.33	21.91	20.49	18.90
n-Oktan	26.76	25.69	24.55	23.28	21.99
n-Nonan	27.60	26.63	25.64	24.56	23.42

Probların çözünürlük parametreleri δ_1 aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\delta_1 = [(\Delta H_v - RT)/V_1]^{0.5} \quad (12)$$

Burada ΔH_v probun molar buharlaşma entalpisi olup aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\Delta H_v = \Delta H_1^{\infty} - \Delta H_1^s \quad (13)$$

Probların kopolimer üzerindeki molar buharlaşma entalpileri (ΔH_v) eşitlik 13 ve probların çözünürlük parametreleri eşitlik 12. den hesaplandı. Bu değerler Tablo 12 ve 13'de verildi.

Tablo 12. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) üzerindeki probların molar buharlaşma ısıları (ΔH_v (kal/mol))

(Table 12. Molar evaporation enthalpy values (ΔH_v (cal/mol)) of probes on P(DEAMSt0.19-co-MMA))

Problar	ΔH_v
Etil Alkol	10419.83
1-Propil Alkol	11897.36
1-Bütil Alkol	12742.83
1-Pentil Alkol	14076.90
n-Hekzan	7417.51
n-Heptan	8208.69
n-Oktan	9455.14
n-Nonan	8613.61

Tablo 13. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için probların çözünürlük parametresi değerleri δ_1 ((kal/cm³)^{1/2})

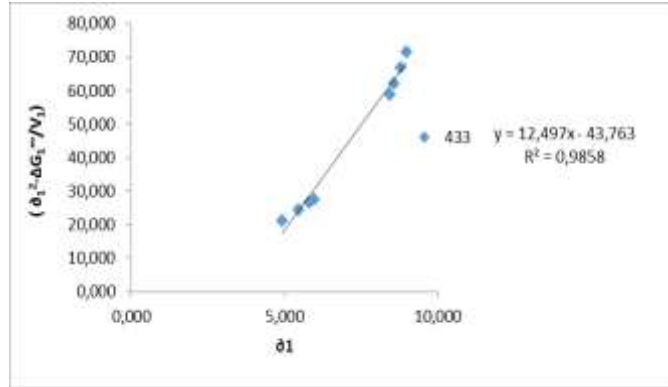
(Table 13. The solubility parameter (δ_1 ((cal/cm³)^{1/2})) values of probes for P(DEAMSt0.19-co-MMA))

Sıcaklık (K)	δ_1 ((kal/cm ³) ^{1/2})				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	8.97	8.57	8.13	7.67	7.16
1-Propil Alkol	8.76	8.44	8.09	7.73	7.35
1-Bütil Alkol	8.55	8.29	8.02	7.74	7.45
1-Pentil Alkol	8.42	8.21	7.98	7.74	7.49
n-Hekzan	4.89	4.65	4.37	4.07	3.73
n-Heptan	5.43	5.24	5.02	4.80	4.57
n-Oktan	5.78	5.61	5.44	5.25	5.05
n-Nonan	5.97	5.82	5.66	5.49	5.33

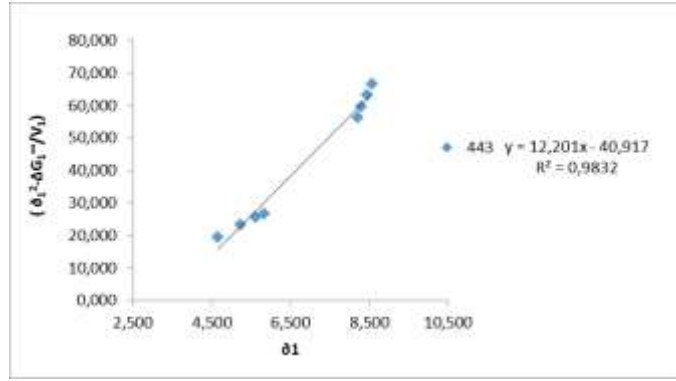
433-473K arasındaki sıcaklıklarda çözünürlük parametreleri (δ_2), doğrunun eğiminden ve kaymasından bulundu.

Bulunan $(\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1)$ değerleri farklı sıcaklıklarda probların çözünürlük parametreleri (δ_1) karşı grafiğe alınarak (Şekil 8-12)

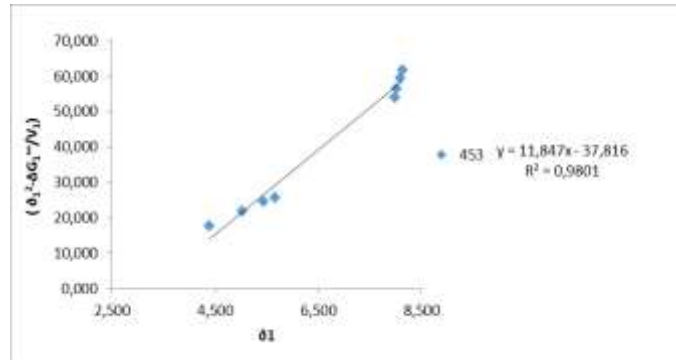
edilen doğrunun eğim ve kaymasından kopolimer için çözünürlük parametreleri (δ_2) tayin edildi. Tablo 14'de verildi.



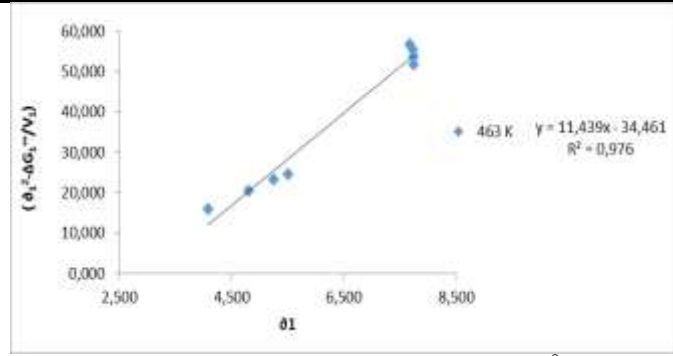
Şekil 8. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için 433K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0 / V_1]$; δ_1 grafiği.
(Figure 8. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0 / V_1]$; δ_1 graph at 433K for P(DEAMSt0.19-ko-MMA))



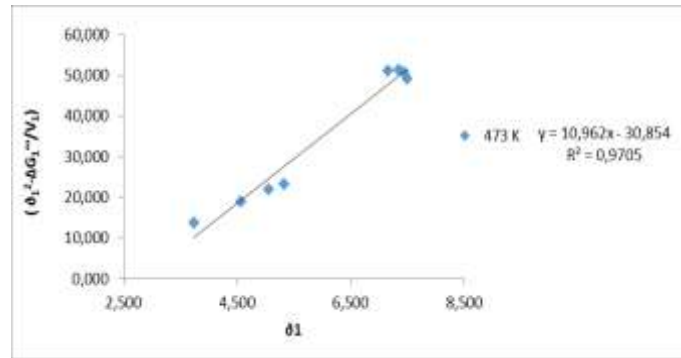
Şekil 9. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için 443K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0 / V_1]$; δ_1 grafiği.
(Figure 9. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0 / V_1]$; δ_1 graph at 443K for P(DEAMSt0.19-ko-MMA))



Şekil 10. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için 453K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0 / V_1]$; δ_1 grafiği.
(Figure 10. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0 / V_1]$; δ_1 graph at 453K for P(DEAMSt0.19-ko-MMA))



Şekil 11. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için 463K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0/V_1]$; δ_1 grafiği.
(Figure 11. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0/V_1]$; δ_1 graph at 463K for P(DEAMSt0.19-ko-MMA))



Şekil 12. P(DEAMSt0.19-ko-MMA) için 473K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0/V_1]$; δ_1 grafiği.
(Figure 12. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^0/V_1]$; δ_1 graph at 473K for P(DEAMSt0.19-ko-MMA))

Tablo 14. (433-473K) arası P(DEAMSt0.19-ko-MMA)'nin çözünürlük parametreleri δ_2 (kal/cm³)^{1/2}

(Table 14. The solubility parameters δ_2 (cal / cm³)^{1/2} of P(DEAMSt0.19-co-MMA) (433-473K) temperatures)

T (°K)	Eğim	Kayma	δ_2 ((kal/cm ³) ^{1/2})	
			Eğimden	Kaymadan
433	12.49	43.76	6.25	6.62
443	12.20	40.92	6.10	6.39
453	11.85	37.82	5.93	6.15
463	11.44	34.46	5.72	5.87
473	10.96	30.86	5.48	5.56

(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimerine ait çözünürlük parametreleri Tablo 14'den de görüldüğü gibi hem eğimden hem de kaymadan bulunan değerler birbirine yakın değerlerdir. Sıcaklık arttıkça bu değerler azalmaktadır. Buda yüksek sıcaklıklarda problemlerin kopolimeri çözebileceği anlamına gelmektedir. Yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur [15,19].

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Ters gaz kromatografisi tekniği polimerik materyallerin karakterizasyonu, fizikokimyasal özellikleri ve termodinamik özelliklerin tayini için oldukça önemli bilgiler verir. IGC tekniği polimer-çözücü ve polimer-çözücü olmayan sistemler için uygulamalarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre spesifik alıkonma hacim (Vg^o) değerleri probda ki karbon sayısı arttıkça arttı sıcaklık artışıyla azaldı. (DEAMSt0.19-ko-MMA) polimeri için Tg; 110°C olarak bulundu. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda



adsorpsiyon ısıları (ΔH_a) pozitif, sorpsiyona ait ΔH_1^s ve ΔS_1^s değerleri negatif, ΔG_1^s değerleri pozitif bulundu. Yine sonsuz seyreltik hal için $(a_1/w_1)^\infty$, χ_{12}^∞ , ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri polimer-çözücü olmayan sistemleri cinsinden bulundu [26-8]. Bütün veriler sonucu alkollerin kopolimer ile etkileşimi alkanlardan daha iyi olduğu görüldü. Bu da alkollerde (OH) gruplarının alkanlardaki CH_2 gruplarından daha fazla etkileşimde bulunduğu anlamına gelir. Bu durum alkollerdeki OH grupları ile kopolimer zincirindeki $\text{C}=\text{O}$ ve NH_2 grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Hem alkol hem de alkan prob serisinde sıcaklık arttıkça ΔG_1^s , ΔS_1^s değerlerinin arttığı, sonsuz seyreltik hal için $(a_1/w_1)^\infty$, χ_{12}^∞ değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı görüldü. ΔG_1^∞ değerleri de sıcaklıkla arttıkça azalmış ve probdaki CH_2 gruplarının artışıyla artmıştır. CH_2 grubu sayısı arttıkça (yüzey etkileşime alanı artacağı için), problemler ve kopolimer arasındaki Landon dispersiyon kuvveti artar. Ayrıca P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimeri için çözünürlük parametresi δ_2 433K'de eğim ve kaymadan sırasıyla $(6.25 \text{ kal/cm}^3)^{1/2}$ ve $(6.62 \text{ kal/cm}^3)^{1/2}$ olarak hesaplandı. Sıcaklık arttıkça kopolimerin çözünürlük parametresi değerleri azaldı. Bu da yüksek sıcaklıklarda probun polimeri çözebileceğini anlamına gelmektedir.

Sonuç olarak P(DEAMSt0.19-ko-MMA) polimeri için bulunan bütün termodinamik veriler, polimer-çözücü olmayan sistemler için bulunan değerleri desteklemektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Smidsrod, O. and Guillet, J.E., (1969). Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography. *Macromolecules*, 11(1): 228-235.
2. Temüz, M.M., Coşkun, M. and Açıkşes, A., (2006). Determination of Some Thermodynamic Parameters of Poly(Styrene-Graft-Ethyl Methacrylate) Using Invers Gas Chromatography, *Journal of Macromolecules Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, 609-619.
3. Chen, C.T. and Al-Saigh, Z.Y., (1989). Characterization of Semi-Crystalline Polymers by IGC I: Poly (Vinylidene Fluoride), *Macromolecules*, 22, 2974.
4. Corder, J.R. and Young, C.L., (1979). *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, New York.
5. Al-Saigh, Z.Y., (1996). Inverse Gas Chromatographic Characterization of Polyethylene Oxide Chromatography, *Polymer*, 40, 25-32.
6. Voelkel, A., Janasj. J., and Garcia-Dominguez, A., (1993). Inverse Gas Chromatography in Characterization of Surfactants: Determination of Binary Parameter, *Journal of Chromatography A*, Volume: 654, Issue: 1, 12, Pages: 135-141
7. Etxeberria A., Alfageme J., Uriarte C., and Iruin J.J., (1992). Inverse Gas Chromatography in The Charecterization of Polymeric Materials. *J. of Chromeatography*, 607: 227
8. Braun, J.M. and Guillet, J.E, (1977). Determination of Crystallinity by Gas Chromatography Effect of Gurvilinearity of Retention Ditagrams, *Macromolecules*, 10, 101.
9. Guillet, J.E. and Purnel, J.H., (1973). *Advences in Analytical Chemistry and Instrumentation*; Wiley; New York,



10. Reid, C.R., Parusnitz, J.M., and Sherwood, T.K., (1977). *The Properties Of Gases and Liquids*, Third Ed. Mcgraw-Hill, New York, P.61.
11. Acikses, A., Taskan, G., and Barim, G., (2018). A Study on Copolymer Systems of Styrene With Diethanolamine Side Group and Methyl Methacrylate. *Hindawi, Journal of Chemistry*. (Baskıda)
12. Jin, X.R., (1987). *Gas Chromatography*, High Inducation Pres, Shanghai, P. 29.
13. Sanetra, R., Kolarz, B.N., and Wlochowicz, A., (1987). Determination of Thermodynamic Data Fort He Interaction of Aliphatic Alcohols with Poly (Styreneco-Divinyl Benzene) Using Inverse Gas Chromeatography. *Polymer*, 28: 1753.
14. Mandal, B.M., Bhattacharya, C., and Bhattacharya, S.N., (1989). Thermodynamic Characterization of Binary Polymer Blends by Inverse Gas-Chromatography, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, A26: 1, 175-212.
15. Karagöz, M.H., Erge, M.H., and İlter, Z., (2009). Analysis Of Physical And Thermodynamic Properties of Poly(2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-yl-Methyl-Methacrylate-co-Ethyl Methacrylate) Polymer with Inverse Gas Chromatography, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 21, No. 5, 403
16. Al-Saigh, Z.Y., (1987). Miscibility and Surface Characterization of a Poly(Vinylidene Fluoride)- Poly(Vinyl Methyl Ketone) Blend by Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, 40: 3479 .
17. Corder, J.R. and Young, C.L., (1979). *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, New York.
18. Kaya, İ. and Özdemir, E., (1999). Thermodynamic Interactions and Characterization of Poly (İsobornyl Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography at Various Temperatures, *Polymer*, 40, 2405-2410
19. İlter, Z., Kaya, I., and Açıkşes, A., (2002). Determination of Thermodynamic Properties of Poly [(2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-Yl) Methylmethacrylate], *journal of Plymer Engineering*, 22,45.
20. Chen, C.T. and Al-Saigh, Z.Y., (1990). Charectrization of Poly (Ethyl-Methacrylat) by Inverse Gas Chromeatography. *Polymer*, 3, 1170.
21. Reid, C.R., Prausnitz, J.M., and Sherwood, T.K., (1977). *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Ed., Mcgraw-Hill, New York, P. 61.
22. Guillet, J.E. and Purnel, J.H., (1973). *Advences in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography*, New York.
23. Açıkşes, A., Aksar, S., (2009). Synthesis, Characterization and Thermodynamic Parameters of Poly(3-Mesityl-2-Oxopropyl Methacrylate), *Turkish Journal of Science & Technology Volume 4*, No 2, 127-137.
24. İlter, Z., Öncü, İ., Karagöz, M.H., Ercan, S., and Alhanlı, F., (2016). Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of Two New 1,3-Dioxolane Containing Copolymers, *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, Vol. 38, No. 3.
25. Klein, J. and Jeberien, H.E., (1980). Depence of Thermodynamic Properties of Poly(Ethylene Glicol), *Macromolecules Chemistry*, 181, 1237.
26. Açıkşes, A., Kaya, İ., and Horoz, G., (2006). Synthesis, Charectrization and Thermodynamic Properties of Poly (3-Mesitiltilyl-2-Hydroxypropyl Methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, 101-109.
27. Sanetra, R., Kolarz, B.N., and Wlochowicz, A., (1987). Determination of Thermodynamic Data for the Interaction of



-
- Aliphatic Alcohols With Poly (Styreneco-Divinyl Benzene) Using Inverse Gas Chromatography. *Polymer*, 28: 1753.
28. Kaya, İ. and Demirelli, K., (2000). Determination of Thermodynamic Properties of Poly [2-(3-Pheny)-3-Methyl(Cylobutyl)-2-Hydroxyethyl Methacrylate] and Its Copolymers Using Inverse Gas Chromatography. *Polymer*, 41: 2855-2863.
 29. Di Paola-Baranyi, G. and Guillet, J.E., (1978). Estimation of Polymer Solubility Parameters by Gas Chromatography, *Macromolecules*, Vol. 11, 228-235.
 30. Yazıcı, D.T., Aşkın, A., and Bütün, V., (2008). GC Investigation of The Solubility Parameters of Water-Soluble Homopolymers and Doublehydrophilic Diblock Copolymers. *Chromatographia*, Vol. 67, 741-747.