

DOI: 10.5578/fmbd.66803

Poli(2-Hidroksi-3-Benzofenoksi-3-propil Metakrilat-Benzil Metakrilat) Kopolimerinin Ters Gaz Kromatografisi ile Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

*Aşlışah AÇIKSES¹, **Fatih BİRYAN¹

1: Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü 23119-Elazığ/Türkiye.

*bacikses@firat.edu.tr

Geliş Tarihi : 22.12.2017

; Kabul Tarihi :13.04.2018

Özet

Anahtar Kelimeler:

“Termodinamik Özellikler”; “Ağırlık Kesri Aktiflik Katsayısı”; “Flory-Huggins Etkileşim Parametresi”; “Sorption”

Bu çalışmada (2-hidroksi-3-benzofenoksi-3-propil metakrilat0.45 - benzil metakrilat) kopolimerinin ters gaz kromatografisi (IGC) ile polimer-prob sistemleri için termodinamik özellikleri incelendi. Farklı sıcaklıklarda prob olarak bir seri alkan ve alkol kullanıldı. Her bir prob kolona enjekte edilerek problemlerin spesifik alıkonma hacimleri (V_g^o) tayin edildi. Camı geçiş sıcaklığı T_g 'yi tayin etmek için ($1/T$; $\ln V_g^o$) grafikleri çizildi. Her iki grafikten de P(HBFPMA0.45-ko-BMA)'nin camı geçiş sıcaklığı 98 °C olarak bulundu. T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon ısısı ΔH_a ve T_g 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔG_1^s , ΔH_1^s ve ΔS_1^s değerleri hesaplandı. Sonsuz seyreltik hal için polimer-çözücü etkileşimleri Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔG_1^∞ ve ΔH_1^∞ değerleri ve aynı sıcaklık aralığında kopolimerin çözünürlük parametreleri (δ_2) bulundu. P(HBFPMA0.45-ko-BMA)'nin çözünürlük parametreleri (δ_2) sıcaklık arttıkça azaldı. Bulunan sonuçlar kullanılan problemlerin kopolimer için zayıf çözücü olduğunu gösterdi.

Investigation of Thermodynamic Properties of Poly (2-Hydroxy-3-Benzophenoxypropyl Methacrylate-Benzyl Methacrylate) Copolymer by Inverse Gas Chromatography

Abstract

Keywords: é-
“Thermodynamic Properties”; “Weight Fraction Activity Coefficient”; “Flory-Huggins Interaction Parameter”; “Sorption”

In this work, The thermodynamic properties of (2-hydroxy-3-benzophenoxypropyl methacrylate0.45-benzyl methacrylate) copolymer were investigated by inverse gas chromatography (IGC) for polymer-probe systems. A series of alkanes and alcohols were used as probes at different temperatures. The specific retention probe volumes (V_g^o) of probes were determined by injecting each probe into the colon. The glass transition temperatures were determined by the plot of $\ln(V_g^o)$ againsts $1/T$. In both graphs, the glass transition temperature of P(HBFPMA0.45-ko-BMA) was found to be 98 °C. The adsorption temperature ΔH_a at temperatures below T_g and ΔG_1^s , ΔH_1^s and ΔS_1^s of the sorption at temperatures above T_g were calculated. The polymer-solvent interactions Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔG_1^∞ and ΔH_1^∞ for the infinite diluted state and the solubility parameters (δ_2) of the copolymer at the same temperature range were found. The solubility parameters (δ_2) of P(HBFPMA0.45-ko-BMA) decreased as the temperature increased. These results showed that the probes used were poor solvents for the copolymer.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Ters Gaz Kromatografisi (IGC) metodu polimerlerin yapısı, çeşitli sıvı ve gazlar ile

polimerik materyallerin etkileşimi ve polimer-prob karışımları gibi çalışmalarda yaygın olarak kullanılmıştır (Vilcu ve Leca 1990). IGC metodu, kromatografik kolonda fiziko kimyasal özellikleri tayin etmek için bir gaz fazı tekniğidir (Aspler 1985, Galin 1989). Ters terimi, özellikleri incelenecek olan polimerin bir dolgu maddesi ile kaplanıp kolona doldurulması ve zamanın bir fonksiyonu olarak enjekte edilen probun alıkonma süresini ölçmektir. Bu da yüzeyi geniş katı bir destek üzerinde hareketsiz duran faz ile bu faz üzerinde hareket eden faz arasında ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılır (Erdik 1975). IGC saf polimer çözeltilerinin ve karışımlarının büyüklük farkını tayin etmek için de kullanılır (Etxeberria vd. 1992). Bunlardan biri camsı geçiş sıcaklığı (T_g) (Smidsrod and Guillet 1969) ve polimer-polimer etkileşim parametresi IGC'nin ana konusudur (Desphande vd. 1974, Mandal vd. 1989). Ayrıca polimer-çözücü, polimer-çözücü olmayan, çözünürlük parametresi, molar ısı, semi kristal polimerlerin kristallik derecesi ve polimerlerin yüzey enerjisi tayininde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Price vd. 1986, Sanetra vd. 1987).

Bu çalışmada, kullanılan P(2-hidroksi-3-benzofenoksiopropil metakrilat0.45-ko-benzil metakrilat) polimeri daha önce sentezlenen ve literatürde bilinen (Biryen ve Demirelli 2017) kopolimerdir. Hazır kullanılan bu kopolimerin ters gaz kromatografisi ile bir seri alkol (polar) ve alkanlar (polar olmayan) çözücüler kullanılarak (333-473 K) sıcaklıkları arasında termodinamik özellikleri araştırılacaktır.

1.1. Ters Gaz Kromatografisi (IGC) Metodu

IGC metodu, önceleri birçok araştırmacı tarafından polimerlerin termodinamik özellikleri çalışılmıştır (Al-Saigh 1987, Munk vd. 1985, Al-Saigh 1999). IGC ile yalnızca alıkonma süresi (t_r) gereklidir ve bundan spesifik

alıkonma hacmi (V_g^o) tayin edilir. 0 °C'de spesifik alıkonma hacmi aşağıdaki eşitlik kullanılarak tayin edilir (Smidsrod ve Guillet 1973).

$$V_g^o = \Delta t \frac{F(273.2)}{WT} \cdot J \quad (1)$$

$$J = \frac{3}{2} \left[\frac{\left(\frac{P_i}{P_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_o}\right)^3 - 1} \right] \quad (2)$$

Burada Δt = t_p - t_m, probun alıkonma süresi (t_p) ve metanın alıkonma (t_m) süresi arasındaki farka eşittir. t_m, kolondaki ölü zamanı bulmak için kullanılır. F; 273,2 K ve 1 atm basınçta taşıyıcı gazın akış hızıdır. T; kolon sıcaklığı (K), W; sabit fazdaki polimerin kütlesi, J; gazın sıkıştırılabilirliği için James Martin düzeltme faktörü, P_i ve P_o sırasıyla kolona giriş ve çıkış basıncını gösterir. Sorpsiyona ait parametreler T_g sıcaklığının yaklaşık 40 °C üzeri molar ısı (entalpi) ΔH₁^s, molar serbest enerji ΔG₁^s ve sorpsiyona ait entropi ΔS₁^s değerleri (Munk vd. 1985, Al-Saigh 1999, Acikses vd. 2005, Di Paola-Baranyi and Guillet 1978) aşağıdaki eşitliklerden hesaplandı.

$$\Delta H_1^s = -R \delta \ln V_g^o / \delta (1/T) \quad (3)$$

$$\Delta G_1^s = -R T \ln (M_1 \cdot V_g^o / 273,2 \cdot R) \quad (4)$$

Sorpsiyon entropi ΔS₁^s ise

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

Sonsuz seyreltik haldeki ağırlık kesri aktiflik katsayısı Ω₁[∞] ve Flory-Huggins etkileşim parametresi χ₁₂[∞] değerleri (Yampolskii and Belov 2015) aşağıdaki eşitliklerden hesaplandı.

$$\Omega_1^{\infty} = \ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^{\infty} = \frac{273,2 \cdot R}{V_g^o P_1^o M_1} - \left(\frac{P_1^o (B_{11} V_1)}{RT} \right) \quad (6)$$

P_1^0 ; T sıcaklığında probun buhar basıncı, B_{11} ; gaz halinde organik çözünenin ikinci virial katsayısı ve M_1 ; probun molekül ağırlığı. Ayrıca P_1^0 ve B_{11} değerleri literatürden hesaplandı (Braun and Guillet 1977). V_1 ; çözücünün molar hacmi.

$$\chi_{1,2}^\infty = \ln \left(\frac{273,2 \cdot V_2}{V_g^\circ V_1 P_1^0} \right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} V_1) \quad (7)$$

Burada V_2 ; polimerin spesifik hacmidir. Yine sonsuz seyreltik hal için ortalama kısmi molar ısı (entalpi) ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\Delta G_1^\infty = R \cdot T \ln \Omega^\infty \quad (8)$$

$$\Delta H_1^\infty = R \delta \ln \left(\frac{\Omega_1^\infty}{\delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad (9)$$

Probu (δ_1) ve polimerin çözünürlük parametresi (δ_2) aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (Kong vd. 2002, Karagöz vd. 2009).

$$\Delta H_1^\infty = \Delta G_1^\infty = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (10)$$

$$\delta_1 = \left[\frac{(\Delta H_v - RT)}{V_1} \right]^{0,5} \quad (11)$$

Burada ΔH_v probun molar buharlaşma entalpisidir ve aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s \quad (12)$$

Probların kopolimer üzerindeki molar buharlaşma entalpileri (ΔH_v) eşitlik 12 ve problemlerin çözünürlük parametreleri eşitlik 11.'den hesaplandı.

2. Materyal ve Metod

2.1. Materyal

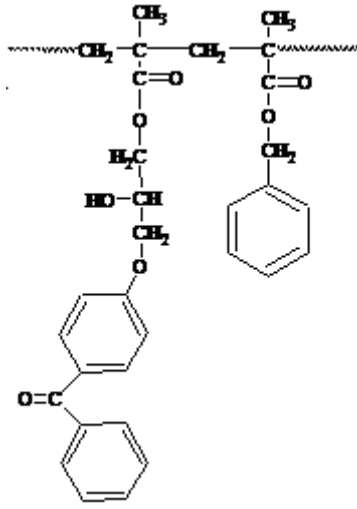
2-hidroksi-3-benzofenoksiopropil metakrilat (HBFPPMA), benzil metakrilat (BMA), P(HBFPPMA0.45-ko-BMA) polimeri, Fırat üniversitesi kimya bölümü laboratuvarında

sentezlendi. Çalışmamızda hazır alınıp kullanıldı (Biryen ve Demirelli 2017). Diklorometan (CH_2Cl_2), aseton, sodyum hidroksit, sodyum asetat, dolgu maddesi olarak (80 mesh) Kromosorb-W (Sigma), prob olarak bir seri alkol; etil alkol, 1-propil alkol, 1-bütül alkol, 1-pentil alkol ve alkanlar; n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, (Merck). Kullanılan kimyasallar hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı.

2.2. Ters Gaz Kromatografisi (IGC) Analiz İşlemleri

Analizde GC-2010 Shimadzu model gaz kromatografisi (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi), alev iyonlaşmalı dedektör (FID), taşıyıcı gaz olarak helyum gazı, metan gazı kolonda ölü hacmi bulmak için etkileşmeyen bir marker olarak kullanıldı. Net alıkonma süresini, her bir sıcaklıkta her bir prob için ve metan için maksimum pik yüksekliğinden tayin edildi. Deneye ait tüm parametreler gaz kromatografisine bağlı bilgisayar programından denetlendi. Deneylemiz süresince Helyum gazı akış hızı yaklaşık 20 mL/dk. hidrojen gazı akış hızı 40 mL/dak. havanın akış hızı 400 mL/dak olarak kullanıldı. çelik kolon (3.2 mm çapında 1 m boyunda) aseton ile yıkandı. Kolon dolgu maddesi olarak Kromosorb-W (80-mesh) kullanıldı. Kolon hazırlarken P(HBFPPMA0.45-ko-BMA) kopolimerinden 0.350 g 50 mL CH_2Cl_2 çözüldü ve 3.500 g katı dolgu maddesi Kromosorb-W karışıma ilave edildi ve oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıyla ısıtmadan karıştırıldı. Daha sonra CH_2Cl_2 vakum altında evaporatörde buharlaştırılıp 40 °C'de vakumlu etüvde sabit tartıma getirilinceye kadar kurutuldu. Kopolimer ile kaplı dolgu maddesi (0.265 g) kolona doldurulup dedektöre uygun hale getirilerek monte edilip kullanılmadan önce 24 saat içinden taşıyıcı gaz geçirilerek reflaks edildi. Problemler kolon içine 0.3 µL Hamilton şırınga ile enjekte edildi. Enjeksiyonlar her bir prob için (alkol ve

alkanlar) yapıldı. Probların alıkonma süresi (333-473 K) sıcaklıkları arasında ölçüldü. Metan, laboratuvarında sodyum hidroksit ile



Şekil 1. P(HBFPMA0.45 –ko- BMA) polimerinin formülü

sodyum asetatın reaksiyonundan hazırlandı (Erdik 1975).

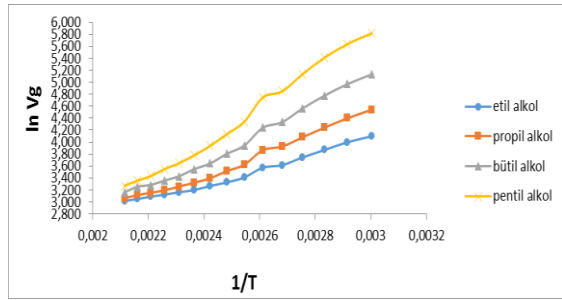
3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Termodinamik Özellikler

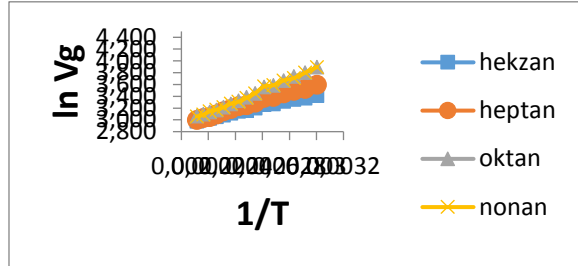
Bu çalışmada, P(HBFPMA0.45-ko-BMA) kopolimeri (Şekil 1) ile kaplı kolona 8 probun alıkonma süresinden faydalanılarak (333-473 K) sıcaklıkları arasında eşitlik (1) kullanılarak spesifik alıkonma hacim V_g^o değerleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 1.'de verildi. Spesifik alıkonma hacmi her bir prob için sıcaklık arttıkça azaldığı görüldü. Her bir prob için $(1/T: \ln V_g^o)$ grafiğinden (Şekil 2-3) P(HBFPMA0.45-ko-BMA) kopolimerinin camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 98 °C olarak bulundu.

Çizelge 1. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri için (333-473 K) sıcaklıkları arasında alıkonma süresinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^o (cm^3/g) değerleri

Sıcaklık (K)	V_g^o (cm^3/g)								
	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan	n-Nonan	Etil Alkol	1-Propil Alkol	1-Bütil Alkol	1-Pentil Alkol	
333	30,30	36,33	49,05	49,15	60,24	93,81	169,28	336,51	
343	28,99	33,83	44,60	44,69	54,52	81,39	143,92	281,13	
353	28,26	32,72	41,90	40,76	47,87	69,53	118,67	223,70	
363	27,46	31,33	39,07	39,11	42,36	59,27	96,05	170,37	
373	26,22	29,60	35,99	36,14	37,17	50,75	76,27	127,59	
383	25,96	29,11	34,93	35,38	35,60	47,68	69,37	115,02	
393	24,47	26,88	31,39	31,48	30,25	37,44	51,59	76,84	
403	23,45	25,65	29,36	29,18	27,84	33,62	44,85	62,31	
413	23,13	25,24	27,67	27,31	26,21	29,82	38,20	51,20	
423	22,41	24,02	26,24	26,37	24,50	27,71	34,74	43,72	
433	21,68	23,18	24,84	24,80	23,60	25,95	30,86	38,33	
443	21,18	21,98	23,66	23,78	22,69	24,41	28,70	34,75	
453	20,60	21,06	22,96	23,13	21,93	23,37	26,68	30,91	
463	20,21	20,62	22,08	21,92	21,11	22,57	25,87	28,65	
473	19,59	19,99	21,35	21,27	20,43	21,31	23,60	26,33	



Şekil 2. Alkoller için (333-473 K) arasında (1/T; lnVg°) grafiği

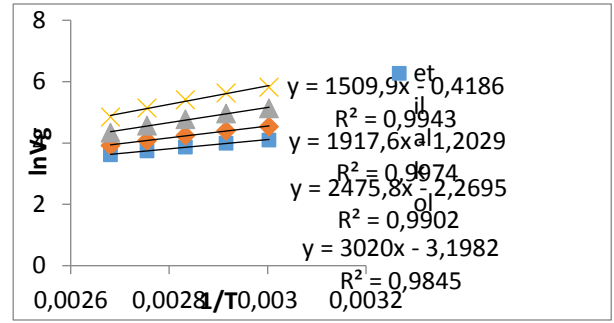


Şekil 3. Alkanlar için (333-473 K) arasında (1/T; lnVg°) grafiği

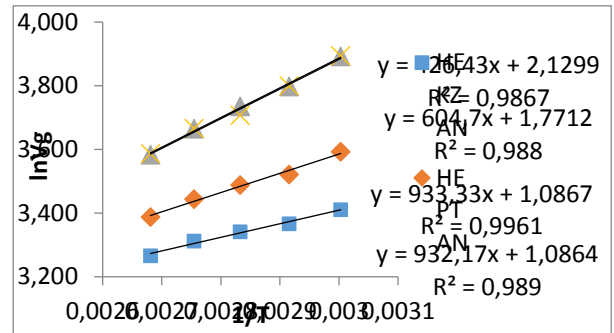
Camsı geçiş sıcaklığı altında problemlerin P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri üzerindeki adsorbsiyon ısıları (ΔH_a), camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda (333-373 K) $1/T$; $\ln Vg^\circ$ grafiğinin eğiminden bulundu (Şekil 4-5). Doğrunun eğimi ($\Delta H_v - \Delta H_a$)/R değerine eşittir. Bu değerler Çizelge 2.'de verildi. Tablodan da görüldüğü gibi etil alkol, propil alkol ve alkanlar için ΔH_a pozitif bütül alkol ve pentil alkol için negatif bulunmuştur. Bu da kopolimerin sadece bütül ve pentil alkolle etkileştiğini diğer problemlerle etkileşimlerinin olmadığını gösterir (Karagöz vd. (2009)).

Çizelge 2. Problemlerin P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri üzerindeki adsorbsiyon ısıları (ΔH_a (kal/mol)) (333- 373 K) sıcaklıkları arasında

Problar	ΔH_a (kal/mol)
Etil Alkol	2359,75
1-Propil Alkol	1216,56
1-Bütül Alkol	-1014,40
1-Pentil Alkol	-3201,40
n-Hekzan	4947,21
n-Heptan	4812,52
n-Oktan	3959,68
n-Nonan	4562,98



Şekil 4. Alkoller için P(HBFPMA0.45-ko-BMA) ait (333-373 K) aralığı için (1/T; lnVg°) grafiği.



Şekil 5. Alkanlar için P(HBFPMA0.45-ko-BMA) ait (333-373 K) aralığı için (1/T; lnVg°) grafiği.

P(HBFPMA0.45-ko-BMA) – prob sistemleri için sorpsiyona ait parametreler (383-423 K) sıcaklıkları arasında ΔG_1^s , ΔS_1^s ve ΔH_1^s değerleri (3, 4 ve 5) eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 3-5.'de verildi. Çizelge 3-5.'den de görüldüğü gibi ΔH_1^s ve ΔS_1^s değerleri hem alkol hem de alkan serisi için negatif, ΔG_1^s ise pozitif olarak bulundu. Her iki seri prob için sorpsiyon ısı ve sorpsiyon entropisi ekzotermik ve negatiftir. Sorpsiyon serbest enerji değişimi ise endotermik ve pozitiftir (Chen and Al-Saigh 1990). Sorpsiyon ısı değişimi prob ve P(HBFPMA0.45-ko-BMA) arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu da her bir probun karbon sayısı ve kimyasal yapısı birbirinden farklı olmasından dolayıdır. Problemlere daha fazla CH_2 grubu eklendiğinde adsorpsiyon ısı daha fazla ekzotermik hale gelir. Bu bireysel CH_2 grubunun probun kimyasal niteliğine bakılmaksızın

P(HBFPMA0.45-ko-BMA) ile önemli bir etkileşime sahip olduğunun bir göstergesidir.

Alkoller alkanlardan daha ekzotermik değerler gösterir. Çünkü alkoller P(HBFPMA0.45-ko-BMA) ile OH üzerinden iki kat katkıda bulunurken alkanlar CH₂ üzerinden yalnızca bir kat katkıda bulunur. Bizim çalışmamızda da alkollerin kopolimerlerle etkileşimi; alkollerdeki CH₂ grubu sayısı arttıkça (yüzey etkileşime alanı artacağı için), alkoller ve

kopolimer arasındaki Landon dispersiyon kuvveti artar. Dolayısıyla, kopolimerin C sayısı diğer alkollere göre fazla olan 1-butenol ve 1-pentanol ile etkileşimi daha yüksek olur. Ayrıca alkollerdeki OH grubunun varlığı, alkanlardan farklı olarak kopolimerle C=O grubu arasında dipol-dipol etkileşimlerinin olması ve kopolimerde bulunan (2-hidroksi-3-benzofenoksi-propil metakrilat segmentteki) OH grupları ile moleküller arası H bağı etkileşiminin olmasından kaynaklanır.

Çizelge 3. Alkol ve alkanların P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri üzerinde sorpsiyona ait ΔG_1^s (kal/mol) değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (°K)	ΔG_1^s (kal/mol)				
	383	393	403	413	423
Etil Alkol	1988,93	2168,08	2289,66	2395,98	2510,68
1-Propil Alkol	1564,3	1794,04	1925,90	2071,90	2183,82
1-Bütil Alkol	1119,40	1379,91	1527,02	1696,74	1817,59
1-Pentil Alkol	602,71	933,46	1124,99	1314,16	1478,71
n-Hekzan	1752,74	1844,52	1925,48	1984,74	2059,30
n-Heptan	1550,80	1653,37	1733,12	1789,19	1874,07
n-Oktan	1312,29	1430,12	1519,88	1606,47	1689,94
n-Nonan	1214,47	1337,42	1432,03	1521,93	1588,44

Çizelge 4. Alkol ve alkanların P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri üzerinde sorpsiyona ait $T.\Delta S_1^s$ (kal/mol) (kal/mol) değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (°K)	$T.\Delta S_1^s$ (kal/mol)				
	383	393	403	413	423
Etil Alkol	-4871,47	-5050,62	-5172,20	-5278,52	-5393,22
1-Propil Alkol	-5814,12	-6043,83	-6175,70	-6321,69	-6433,61
1-Bütil Alkol	-6567,36	-6827,86	-6974,97	-7144,69	-7265,55
1-Pentil Alkol	-8174,76	-8505,52	-8697,04	-8886,22	-9050,77
n-Hekzan	-2886,80	-2978,58	-3059,54	-3118,80	-3193,36
n-Heptan	-2995,90	-3098,48	-3178,23	-3234,29	-3319,18
n-Oktan	-3569,72	-3687,55	-3777,31	-3863,90	-3947,37
n-Nonan	-3576,82	-3699,77	-3794,38	-3884,28	-3950,78

Çizelge 5. Alkol ve alkanların P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri üzerinde sorpsiyona ait ΔH_1^s (kal/mol) değerleri.

Problar	ΔH_1^s (kal/mol)
Etil Alkol	-2882,54
1-Propil Alkol	-4249,79
1-Bütil Alkol	-5447,95
1-Pentil Alkol	-7572,05
n-Hekzan	-1134,06
n-Heptan	-1445,10
n-Oktan	-2257,43
n-Nonan	-2362,34

Sonsuz seyreltik hal için (433-473 K) sıcaklıkları arasında eşitlik (6, 7, 8 ve 9) kullanılarak Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔG_1^∞ ve ΔH_1^∞ değerleri hesaplandı. Elde edilen Ω_1^∞ ve χ_{12}^∞ değerleri Çizelge 6-7.'de verildi.

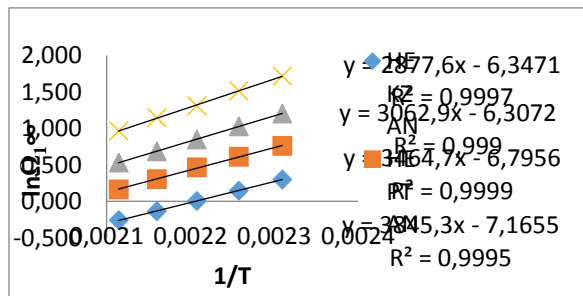
Çizelge 6. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait sonsuz seyreltik halde problemlerin ağırlık kesri aktiflik katsayısı $\ln \Omega_1^\infty$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473 K).

Sıcaklık (°K)	$\ln \Omega_1^\infty$				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	0,46	0,26	0,06	-0,11	-0,29
1-Propil Alkol	0,72	0,54	0,35	0,16	0,01
1-Bütül Alkol	0,96	0,77	0,59	0,30	0,25
1-Pentil Alkol	1,23	1,06	0,92	0,75	0,60
n-Hekzan	0,30	0,14	0,00	-0,13	-0,25
n-Heptan	0,75	0,61	0,46	0,30	0,16
n-Oktan	1,20	1,03	0,84	0,68	0,53
n-Nonan	1,71	1,51	1,31	1,14	0,96

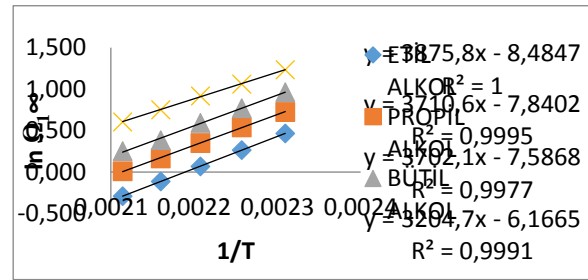
Çizelge 7. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait sonsuz seyreltik halde problemlerin, Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473 K).

Sıcaklık (°K)	χ_{12}^∞				
	Etil Alkol	1-Propil Alkol	1-Bütül Alkol	1-Pentil Alkol	
433	-0,94	-0,67	-0,42	-0,14	
443	-1,14	-0,86	-0,62	-0,32	
453	-1,33	-1,05	-0,80	-0,46	
463	-1,51	-1,24	-1,00	-0,63	
473	-1,67	-1,39	-1,13	-0,78	
	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan	n-Nonan	
433	-1,20	-0,73	-0,28	0,21	
443	-1,35	-0,88	-0,46	0,00	
453	-1,49	-1,02	-0,64	-0,20	
463	-1,63	-1,18	-0,80	-0,37	
473	-1,75	-1,32	-0,96	-0,55	

Sonsuz seyreltik haldeki karışımın kısmi molar ısılarını (ΔH_1^∞) bulmak için her prob için $1/T$ değerine karşı $\ln \Omega_1^\infty$ değerleri grafiğe alındı (Şekil 6-7.). Grafikteki doğruların eğimlerinden tayin edildi.



Şekil 6. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait ($1/T; \ln \Omega_1^\infty$) grafiği (alkanlar).



Şekil 7. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait ($1/T; \ln \Omega_1^\infty$) grafiği (alkoller).

Şekil 6-7'deki grafiklerin eğimlerinden (Eğim = $\Delta H_1^\infty/R$) bulunan sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları Çizelge 8.'de verilmiştir. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait sonsuz seyreltik halde problemlerin kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞ (kal/mol)) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473 K) Çizelge 9' da verildi.

Çizelge 8. Probların P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri üzerindeki sonsuz seyreltik hale ait kısmi molar ısıları (ΔH_1^∞ (kalmol))

Problar	ΔH_1^∞ (kalmol)
Etil Alkol	7701,21
1-Propil Alkol	7372,96
1-Bütül Alkol	7356,07
1-Pentil Alkol	6367,73
n-Hekzan	5717,79
n-Heptan	6085,98
n-Oktan	6884,35
n-Nonan	7640,61

Çizelge 9. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait sonsuz seyreltik halde probların kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞ (kal/mol)) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473 K).

Sıcaklık (°K)	ΔG_1^∞ (kal/mol)				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	420,71	243,44	64,34	-108,34	-283,76
1-Propil Alkol	654,91	498,07	329,76	157,35	10,63
1-Bütül Alkol	867,95	709,34	557,24	370,82	248,28
1-Pentil Alkol	1111,77	975,07	864,33	722,07	594,22
n-Hekzan	271,14	134,95	4,72	-131,31	-253,79
n-Heptan	682,85	562,80	436,54	292,71	160,61
n-Oktan	1083,89	947,92	798,00	659,66	519,28
n-Nonan	1547,01	1394,37	1232,78	1098,92	946,11

Literatürde önerilen (Guillet and Purnel, 1973) Ω_1^∞ değerlerinin polimer-çözücü sistemleri için 5'den küçük olması lazım. Bu durumda polimer için problar iyi çözücü olarak karakterize edilir. Yine Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) değerinden polimer-çözücü etkileşim değerlerinin polimeri çözebilmesi için 0,5'den küçük olması gerekir (Klein and Jeberien 1980). Bizim bulduğumuz Çizelge 6-7.'den de görüldüğü gibi Ω_1^∞ ve χ_{12}^∞ değerleri hem alkol hem de alkanlar için polimer-çözücü olmayan sistemler için bulunan değerler cinsindedir, yani 5'den büyük bulunmuştur. Kullanılan alkol ve alkan serisi P(HBFPMA0.45-ko-BMA) için polimer-çözücü olmayan sistemleri içerir. Bu değerler (alkol ve alkanlarda) probların karbon sayısı arttıkça artmış, sıcaklık artışı ile de azalmıştır.

Sonsuz seyreltik hal için kısmi molar ısı (Şekil 6-7.)'dan hesaplanan ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ değerleri bütün problar için pozitif ve endotermik bulundu, Çizelge 8-

Çizelge 10. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) üzerindeki molar buharlaşma ısıları (ΔH_v (kal/mol))

9.'de verildi. Karışımın kısmi molar ısı ΔH_1^∞ değerleri probların karbon sayısına göre değişiklik gösterdi. ΔG_1^∞ değerleri ise bütün problar için sıcaklık artışı ile azaldı. Bu da polimer-çözücü olmayan sistemler için beklenen değerler cinsindedir. Bütün problar için bulunan ΔH_1^∞ , ΔG_1^∞ , ΔS_1^∞ , Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri polimer-çözücü olmayan sistemler için bulunan değerler cinsindedir (Açıkse vd. 2003).

P(HBFPMA0.45-ko-BMA) problar için çözünürlük parametresi (δ_1) (eşitlik 11) kullanılarak hesaplandı (İlter vd. 2016, Yazıcı vd. 2008, Açıkse vd. 2006). Probların kopolimer üzerindeki molar buharlaşma entalpileri (ΔH_v) (eşitlik 12) kullanılarak tayin edildi. Eşitlik 10.'a göre polimerlerin çözünürlük parametresi δ_2 hesaplamak için her proba ait ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$) değerleri bulundu. Bu değerler Çizelge 10-12 de verildi.

Problar	$\Delta H_v(\text{kal/mol})$
Etil Alkol	10583,75
1-Propil Alkol	11622,75
1-Bütil Alkol	12804,02
1-Pentil Alkol	13939,79
n-Hekzan	6851,85
n-Heptan	7531,08
n-Oktan	9141,78
n-Nonan	10002,95

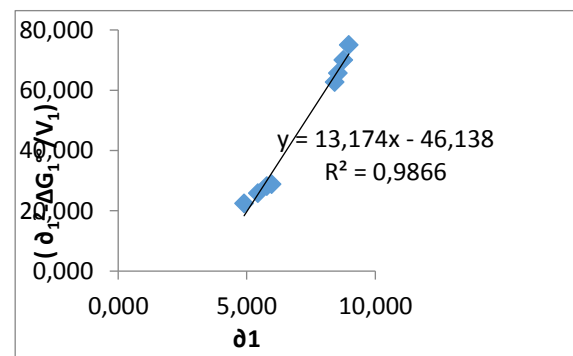
Çizelge 11. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri için ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$) değerleri

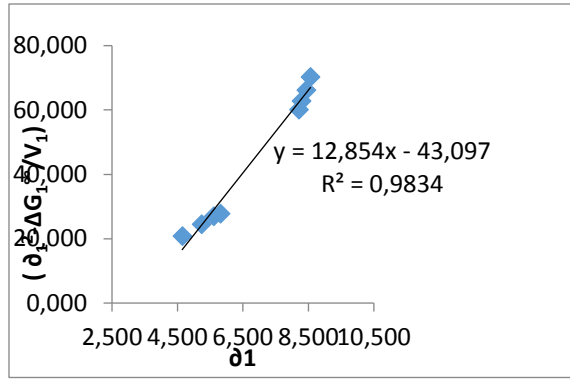
Sıcaklık(K)	$(\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1)$				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	75,09	70,33	65,37	60,06	54,45
1-Propil Alkol	70,10	66,22	62,32	58,31	53,89
1-Bütil Alkol	65,67	62,79	59,78	56,94	53,49
1-Pentil Alkol	62,69	60,18	57,43	54,83	52,07
n-Hekzan	22,44	20,82	19,09	17,26	15,22
n-Heptan	25,92	24,48	23,02	21,59	20,04
n-Oktan	28,18	26,97	25,78	24,50	23,18
n-Nonan	28,81	27,80	26,79	25,63	24,52

Çizelge 12. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait problemlerin çözünürlük parametreleri. δ_1 ((kal/cm^3)^{1/2})

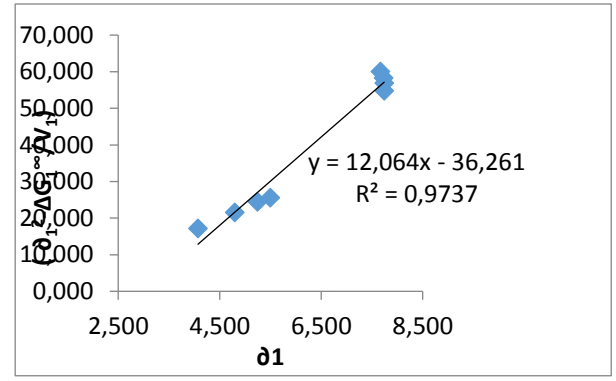
Sıcaklık(K)	δ_1 ((kal/cm^3) ^{1/2})				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	8,96	8,56	8,13	7,66	7,15
1-Propil Alkol	8,75	8,43	8,09	7,73	7,34
1-Bütil Alkol	8,54	8,29	8,02	7,74	7,44
1-Pentil Alkol	8,42	8,20	7,97	7,74	7,49
n-Hekzan	4,89	4,64	4,37	4,07	3,73
n-Heptan	5,43	5,23	5,02	4,80	4,56
n-Oktan	5,78	5,61	5,43	5,24	5,05
n-Nonan	5,96	5,81	5,66	5,49	5,33

Bulunan ($\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$) değerleri farklı sıcaklıklarda problemlerin çözünürlük parametrelerine (δ_1) karşı grafiğe alınarak (Şekil 8-12) her bir problemin farklı sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri (δ_2), doğrunun eğiminden ve kaymasından bulundu. Elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından kopolimer için çözünürlük parametreleri (δ_2) tayin edildi. Çizelge 13'de verildi.

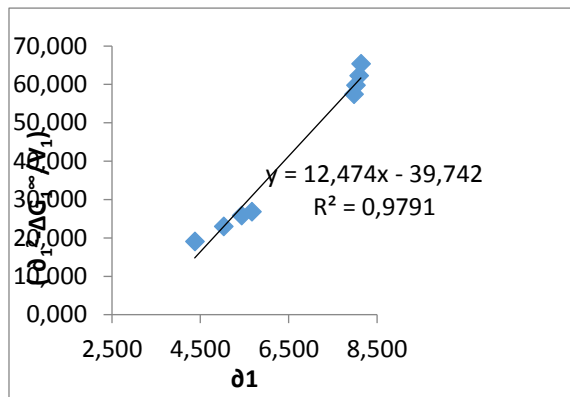
Şekil 8. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait 433 K de δ_1 ; [$\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1$] grafiği.



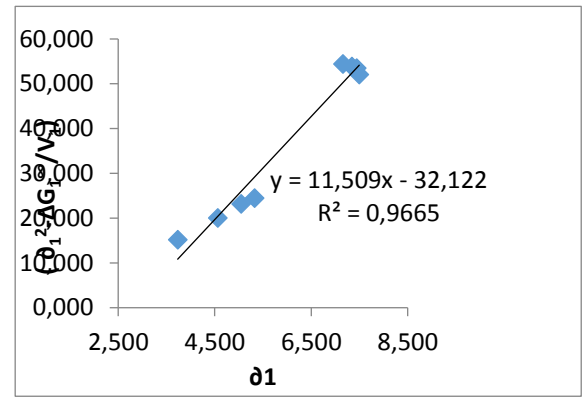
Şekil 9. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait 443 K de δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.



Şekil 11. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait 463 K de δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.



Şekil 10. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait 453 K de δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.



Şekil 12. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerine ait 473 K de δ_1 ; $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\infty / V_1]$ grafiği.

Çizelge 13. (433-473 K) arasında P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerinin eğim ve kaymadan hesaplanan çözünürlük parametreleri δ_2 (kal/cm³)^{1/2}

T(°K)	Eğim	Kayma	δ_2 (kal/cm ³) ^{1/2}	
			Eğimden	Kaymadan
433	13,17	46,13	6,58	6,79
443	12,85	43,09	6,42	6,56
453	12,47	39,74	6,23	6,30
463	12,06	36,26	6,03	6,02
473	32,12	5,75	5,66	5,66

Şekil 8-12. ve Çizelge 13.'e göre P(HBFPMA0.45-ko-BMA) için çözünürlük parametresi 433 K'de eğim ve kaymaları sırasıyla 6.58 (cal/cm³)^{1/2}, 6.79 (cal/cm³)^{1/2} olarak bulundu. Kopolimerin çözünürlük parametresi (δ_2) değeri sıcaklık arttıkça azaldı. Bu da yüksek sıcaklıklarda kullanılan problemlerin P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimerini çözeceği anlamına gelir.

Ters gaz kromatografisi tekniği oldukça hızlı, basit ve ekonomiktir. Ayrıca polimerik materyallerin karakterizasyonu, fizikokimyasal özellikleri ve termodinamik özelliklerin tayini için güvenilir bilgiler sağlar. IGC tekniği polimer-çözücü ve polimer-çözücü olmayan sistem için uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılır. P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri için T_g: 98 °C ve etil alkol, propil alkol ve alkanlar için ΔH_a pozitif bütil alkol ve pentil alkol için negatif bulunmuştur. Sorpsiyona ait ΔH_1^s , ΔG_1^s , ΔS

s_1 ve sonsuz seyreltik hal için Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri ve polimer-çözücü olmayan sistemleri cinsinden bulundu. Alkollerin polimerlerle etkileşimi alkanlardan daha iyi olduğu görüldü. Bu da alkollerde (OH) gruplarının alkanlardaki CH₂ gruplarından daha fazla katkıda bulunduğu anlamına gelir. Sonsuz seyreltik hal için bulunan Ω_1^∞ ve χ_{12}^∞ değerleri polimer-çözücü olmayan sistemler için bulunan sonuçları destekledi. Kullanılan problemlerin camı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda kopolimer için iyi bir çözücü olmadığı görüldü.

Ayrıca P(HBFPMA0.45-ko-BMA) polimeri için çözünlülük parametresi (δ_2) 473 K'de eğim kaymadan sırasıyla) 5.66 (cal/cm³)^{1/2}, 5.66 (cal/cm³)^{1/2} olarak hesaplandı. Sıcaklık arttıkça kopolimerin çözünlülük parametresi değerleri azaldı. Bu da yüksek sıcaklıklarda probun polimeri çözebileceğini gösterir.

4. Kaynaklar

- Açıkse, A., Kaya, I., Ilter, Z., 2003. Study of some thermodynamic of poly[2-phenyl-1,3-dioxolane-t-yl) methyl methacrylate-co-butyl methacrylate] by inverse gas chromatography, *Polym. Plast Technol. Eng.*, **42**(3), 431.
- Açıkse, A., Kaya, İ., Horoz, G., 2006. Synthesis, characterization and thermodynamic properties of poly (3-mesityl-2-hydroxypropyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **101**, 101-109.
- Açıkse, A., Kaya, İ., Sezek, U., Kırılmış, C., 2005. Synthesis, characterization and thermodynamic properties of poly(3-mesityl-2-hydroxypropyl methacrylate-co-an vinyl-2-pyrrolidone), *Polymer*, **46**, 11322-11329.
- 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
- Al-Saigh, Z.Y., 1996. Inverse gas chromatography characterization of poly(ethyl oxide), *Polymer*, **40**, 25-32.
- Aspler, J.S., 1985. Theory and applications of inverse gas chromatography. In Liebman S.A, Levy EJ editors. *Chromatographic science*. New York: Marcel Dekker, p.29.
- Biryen, F., Demirelli, K., 2017. Copolymerization of benzyl methacrylate and methacrylate bearing benzophenoxy and hydroxyl side groups: monomer reactivity ratios, thermal studies and dielectric measurements, *Fibers and polymers*, Vol. **18**, No: 9, 1629-1637.
- Braun, J.M., Guillet, J.E, 1977. Determination of crystallinity by gas chromatography effect of curvature of retention diagrams, *Macromolecules*, **10**, 101.
- Chen, C.T., Al-Saigh, Z.Y., 1990. Characterization of poly (ethyl-methacrylate) by inverse gas chromatography. *Polymer*, **3**, 1170.
- Desphande, D.D., Patterson, D., Scriber, H.P., Su, C.S., 1974. Probability dependency of polymer-plasticizer and polymer-polymer interaction parameters in inverse gas chromatography. *Macromolecules*, **7**, 530.
- Di Paola-Baranyi, G., and Guillet, J.E., 1978. Estimation of polymer solubility parameters by gas chromatography, *Macromolecules*, Vol. **11**, 228-235.
- Etcheberria, A., Alfageme, J., Uriarte, C., Iruin, J.J., 1992. Inverse gas chromatography in the characterization of polymeric materials. *Journal of Chromatography*, **607**, 227.
- Erdik, E., 1975. Denel Organik Kimya, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları No: **45**, Ankara.
- Galin, M, 1989. Gas-liquid chromatography study of the thermodynamic of interactions between linear polyethylene

- end non-polar and polar solutes. *Polymer*, Vol. **30**, 2074
- Guillet, J.E., Purnel, J.H., 1973. Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography, New York.
- İlter, Z., Öncü, İ., Karagöz, M.H., Ercan, S., 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.
- Karagöz, M.H., Erge, M.H., 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
- Klein, J., Jeberien, H.E., 1980. Dependence of thermodynamic properties of poly(ethylene glycol), *Macromolecules Chemistry*, **181**, 1237.
- Kong, X., Dulce, M., Silveira, L.V., Zhao, L. and Choi, P., 2002. A Pseudo Equation-of-State Approach for the Estimation of Solubility Parameters of Polyethylene by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, **35**, 8586-8590
- Mandal, B.M, Bhattacharya, C, Bhattacharya, S.N., 1989. Thermodynamic characterization of binary polymer blends by inverse gas-chromatography, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, **A26**: 1, 175-212.
- Munk, P., Al-Saigh, Z.Y., Card, T.W., 1985. Inverse gas chromatography. 3. Dependence of retention volume on the amount of probe injected, *Macromolecules*, **18**, 2196.
- Price, G.J., Guillet, J.E, Purnell, J.H, 1986. Measurement of solubility parameters by gas-liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*(**369**): 273.
- Sanetra, R., Kolarz, B.N., Wlochowicz, A., 1987. Determination of thermodynamic data for the interaction of aliphatic alcohols with poly(styrene-co-divinyl benzene) using inverse gas chromatography. *Polymer*, **28**: 1753.
- Smidsrod, O. and Guillet, J.E., 1969. Study of polymer-solute interactions by gas chromatography, *Macromolecules*, **11** (1): 228–235.
- Smidsrod, O., Guillet, J.E., 1973. Advances in analytical chemistry and instrumentation gas chromatography, New York, Vol. **11**, p. 187.
- Vilcu, R., Leca, M., 1990. Polymer thermodynamic by gas chromatography. *Studies in Polymer Science*. Vol. **4**. Amsterdam. Elsevier, p.132.
- Yampolskii, Y., Belov, N., 2015. Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, **48**, 6751-6767.
- Yazıcı, D.T., Aşkın, A., Bütün, V., 2008. GC investigation of the solubility parameters of water-soluble homopolymers and doublehydrophilic diblock copolymers. *Chromatographia*, Vol. **67**, 741–747