

**TERSİYER AMİN METAKRİLATLARA DAYALI
SUDA ÇÖZÜNEBİLİR DİBLOK KOPOLİMERLERİN
TERMODİNAMİK ETKİLEŞİMLERİ
VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU**

DEMET TOPALOĞLU YAZICI

DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı

EKİM 2005

**THERMODYNAMIC INTERACTIONS AND SURFACE
CHARACTERIZATION OF TERTIARY AMINE
METHACRYLATE BASED WATER-SOLUBLE
DIBLOCK COPOLYMERS**

DEMET TOPALOĞLU YAZICI

Ph.D. THESIS

Department of CHEMICAL ENGINEERING

OCTOBER-2005

**TERSİYER AMİN METAKRİLATLARA DAYALI SUDA ÇÖZÜNEBİLİR DİBLOK
KOPOLİMERLERİN TERMODİNAMİK ETKİLEŞİMLERİ VE YÜZEY
KARAKTERİZASYONU**

DEMET TOPALOĞLU YAZICI

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: **Yrd. Doç. Dr. AYŞEGÜL AŞKIN**

EKİM-2005

DEMET TOPALOĞLU YAZICI'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Tersiyer Amin Metakrilatlara Dayalı Suda Çözünebilir Diblok Kopolimerlerin Termodinamik Etkileşimleri ve Yüzey Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM

Üye : Prof. Dr. M. Rıza ALTIOKKA

Üye : Doç. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Doç. Dr. Vural BÜTÜN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Polimer malzemelerin termodinamik özelliklerini belirlemede başarıyla kullanılan Ters Gaz Kromatografisi (TGK) yöntemiyle tersiyer amin metakrilatlara dayalı, suda çözünebilen 2-(dietilamino)etilmetakrilat — 2-(dimetilamino)etilmetakrilat (DEA-DMA) ve 2-(dimetilamino)etilmetakrilat — 2-(*N*-morfolino)etilmetakrilat (DMA-MEMA) diblok kopolimerler, camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda incelenmiştir. T_g altındaki sıcaklıklarda; adsorpsiyon entalpileri, serbest enerjileri, entropileri, yüzey serbest enerjisinin dağılım (dispersif-London) bileşenleri ve Lewis yüzey asitlik, K_A ve bazlık, K_D sabitleri belirlenmiştir. T_g üstündeki sıcaklıklarda ise alifatik, alisiklik ve aromatik yapıdaki hidrokarbonların sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler, ağırlık kesri aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri, kullanılan hidrokarbonlar ve diblok kopolimer için çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır.

n-Alkanların diblok kopolimerler üzerine adsorpsiyonundan elde edilen adsorpsiyon entalpisi ve serbest enerji değerleri artan karbon atomu sayısı ile artmaktadır. Yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşenleri artan sıcaklıkla azalmıştır. Hesaplanan K_A ve K_D sabitlerine göre DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimer yüzeylerinin bazik yapıda olduğu görülmüştür. Sorpsiyona ait termodinamik parametreler incelendiğinde hidrokarbon grupları arasında farklılıklar gözlenmektedir. Hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayıları ve Flory-Huggins etkileşim parametreleri birlikte değerlendirildiğinde, kullanılan hidrokarbon gruplarının çözme yeteneklerinin her iki diblok kopolimer için aromatik>alisiklik>alifatik hidrokarbon grubu sırasında azaldığı görülmüştür.

Kullanılan bileşiklerle termodinamik etkileşimleri incelenen ve yüzey özellikleri belirlenen asidik sulu çözeltilerde hidrofilik-hidrofilik karakterdeki, lineer diblok kopolimerler için TGK'nın uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER

Asit-baz yüzey özellikleri	Diblok kopolimer
Ağırlık kesri aktiflik katsayısı	Flory-Huggins etkileşim parametresi
Adsorpsiyon termodinamik parametreleri	Ters gaz kromatografisi
Çözünürlük parametresi	Yüzey enerjisi

SUMMARY

The IGC method is useful in determining the thermodynamic properties of polymeric materials. Water soluble diblock copolymers 2-(diethylamino)ethyl methacrylate) — 2-(dimethylamino)ethylmethacrylate (DEA-DMA) and 2-(dimethylamino)ethylmethacrylate — 2-(*N*-morpholino)ethylmethacrylate (DMA-MEMA) which are based on tertiary amine methacrylates were investigated at the temperatures below and above their glass transition temperatures (T_g) by Inverse Gas Chromatography (IGC) method. At the temperatures below the T_g ; the adsorption enthalpies, free energies, entropies, the dispersive (London) components of the surface free energy and Lewis surface acidity, K_A and Lewis basicity, K_D were determined. At the temperatures above the T_g ; sorption thermodynamic parameters of some aliphatic, alicyclic and aromatic hydrocarbons, weight fraction activity coefficients, Flory-Huggins interaction parameters and solubility parameters for hydrocarbons and polymers were calculated.

The adsorption enthalpies and free energies obtained by the adsorption of *n*-alkanes on diblock copolymers increased with increasing number of carbon atoms. The dispersive components of the surface free energy decreased with increasing temperature. According to the calculated K_A and K_D parameters it was found that the surface of DMA-MEMA diblock copolymer was more basic than the surface of DEA-DMA diblock copolymer. In sorption thermodynamic parameters, differences were observed between hydrocarbon groups. Evaluating the calculated values of the weight fraction activity coefficients and Flory-Huggins interaction parameters together, the solving ability of used hydrocarbons for both of the diblock copolymers decreased in the following sequence: aromatic>alicyclic>aliphatic hydrocarbons.

IGC was determined as a convenient method for characterizing the surface properties of linear diblock copolymers having hydrophilic-hydrophilic character in acidic aqueous solutions and investigating their thermodynamic interactions with the used probes.

KEY WORDS

Acid-base surface properties
Weight fraction activity coefficient
Adsorption thermodynamic parameters
Solubility parameter

Flory-Huggins interaction parameter
Diblock copolymer
Inverse gas chromatography
Surface energy

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Aşkın'a,

Sentezlediği yeni tip diblok kopolimerleri vererek incelememizi sağlayan ve değerli görüşlerini paylaşan Doç. Dr. Vural Bütün'e,

Değerli katkılarıyla çalışmalarımı destekleyen Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek'e, beni yetiştiren hocalarım'a ve tüm Kimya Mühendisliği Bölümü Elemanları'na,

Çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorluklarda gayretimi tazelememi sağlayan kardeşlerime, evliliğimin ilk iki-tezimin son iki yılına rastlayan zamanda gösterdiği sabır ve hoşgörü için eşime, hayatım boyunca maddi-manevi destekleri ve de en önemlisi yürekleriyle yanımda olan anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KOPOLİMERLER	4
2.1. Kopolimerlerin Sentezlenmesi	6
2.2. Suda Çözünen Blok Kopolimerler	7
3. TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ ve POLİMERLERE UYGULANIŞI	11
3.1. Alıkonma Zamanı ve Alıkonma Hacmi	12
3.2. Elüsyon Pikleri	13
3.3. Polimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığına Göre TGK'nın Uygulanması	15
3.4. Polimerlerin T_g 'leri Altındaki Sıcaklıklarda Yapılan Uygulamalar	18
3.4.1. Adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin hesaplanması	18
3.4.2. Yüzey enerjisinin dağılım (dispersive-london) bileşeni ve adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeni	19
3.4.2.1. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeninin hesaplanması	20
3.4.2.2. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeninin hesaplanması	22
3.4.3. Asidik ve bazik parametreler	23
3.5. Polimerlerin T_g 'leri Üstündeki Sıcaklıklarda Yapılan Uygulamalar	25
3.5.1. Sorpsiyona ait parametreler	25
3.5.2. Çözücü için ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresinin belirlenmesi	25
3.5.3. Çözünürlük parametreleri	27

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.6. TKG ile Polimerler Üzerine Yapılmış Çalışmalar	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	30
4.1. Deney Sistemi	30
4.1.1. Gaz kromatografisinin özellikleri	30
4.1.2. Adsorpsiyon kolonu	30
4.2. Materyal	31
4.2.1. Deneylerde kullanılan bileşikler ve özellikleri	31
4.2.2. Kullanılan diblok kopolimerler ve özellikleri	32
4.3. Diblok Kopolimerlerin Destek Katısı Üzerine Kaplanması ve Kolonunun Hazırlanması	32
4.4. Kullanılan Bileşikler için Elüsyon PİKlerinin Elde Edilmesi	33
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR	35
5.1. T_g Altındaki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması	35
5.1.1. n -Alkan—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar	35
5.1.2. Asidik/bazik bileşik—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar	41
5.1.3. Organik bileşik—diblok kopolimer sistemleri için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	46
5.2. T_g Altındaki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenlerinin Hesaplanması	48
5.2.1. Dorris ve Gray yöntemine göre γ_s^d değerinin hesaplanması	48
5.2.2. Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre diblok kopolimerler için γ_s^d değerlerinin hesaplanması	52
5.3. T_g Altındaki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Asitlik ve Bazlık Sabitlerin Hesaplanması	54
5.3.1. $-\Delta G^{sp}$ değerlerinin hesaplanması	54
5.3.2. $-\Delta H^{sp}$ değerlerinin hesaplanması	55
5.3.3. K_A ve K_D değerlerinin hesaplanması	58
5.4. T_g Üstündeki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Elde Edilen Sonuçlar	60

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.4.1. <i>n</i> -Alkan—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar	60
5.4.2. Sikloalkan—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar ...	76
5.4.3. Aromatik hidrokarbon—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar	84
5.4.4. Diblok kopolimerler için çözünürlük parametresinin hesaplanması	93
 6. SONUÇ ve TARTIŞMA	 96
6.1. Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri	97
6.2. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni	99
6.3. Yüzey Asitlik ve Bazlığı	100
6.4. Sorpsiyona Ait Termodinamik Parametreler	101
6.5. Ağırlık Kesri Aktivite Katsayısı, Flory-Huggins Parametresi ve Karışımın Kısmi Molar Termodinamik Parametreleri	103
6.6. Çözünürlük Parametreleri	105
 7. EK AÇIKLAMALAR	 106
Ek Açıklamalar-A	106
Ek Açıklamalar-B	107
Ek Açıklamalar-C	109
Ek Açıklamalar-D	111
Ek Açıklamalar-E	113
Ek Açıklamalar-F	115
Ek Açıklamalar-G	120
 8. KAYNAKLAR DİZİNİ	 125
 ÖZGEÇMİŞ	 135

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Zincir yapısına göre polimer çeşitleri	5
2.2. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri	5
2.3. Tersiyer amin metakrilat monomerlerin molekül yapıları	9
2.4. DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin kimyasal yapıları	10
3.1. Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram	12
3.2. Adsorpsiyon izotermi ve elüsyon pik şekilleri arasındaki ilişki	14
3.3. Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim	16
3.4. Bir yarı-kristal polimer için alıkonma diyagramı	17
3.5. $RT \ln V_N$ 'e karşı $a \sqrt{\gamma_L^d}$ grafiğinde $-\Delta G^{sp}$ 'nin belirlenmesi	23
4.1. Gaz kromatografisinin şematik olarak gösterimi	30
5.1. <i>n</i> -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri	40
5.2. <i>n</i> -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri	40
5.3. Asidik/bazik bileşikler—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri	45
5.4. Asidik/bazik bileşikler—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri	45
5.5. Çalışılan sıcaklıklarda DEA-DMA diblok kopolimeri için Karbon sayısı— $RT \ln V_N$ grafikleri	49
5.6. Çalışılan sıcaklıklarda DMA-MEMA diblok kopolimeri için Karbon sayısı— $RT \ln V_N$ grafikleri	50
5.7. Çalışılan sıcaklıklarda DEA-DMA diblok kopolimeri için $RT \ln V_N$ - $a \sqrt{\gamma_L^d}$ grafikleri	52
5.8. Çalışılan sıcaklıklarda DMA-MEMA diblok kopolimeri için $RT \ln V_N$ - $a \sqrt{\gamma_L^d}$ grafikleri	53
5.9. 30 °C'de organik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $RT \ln V_N$ - $a \sqrt{\gamma_L^d}$ grafiği	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.10. DEA-DMA diblok kopolimerinde asidik/bazik bileşiklerin $\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T}\right) - \left(\frac{1}{T}\right)$ grafikleri	56
5.11. DMA-MEMA diblok kopolimerinde asidik/bazik bileşiklerin $\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T}\right) - \left(\frac{1}{T}\right)$ grafikleri	57
5.12. DEA-DMA diblok kopolimeri için $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği	58
5.13. DMA-MEMA diblok kopolimeri için $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği	59
5.14. <i>n</i> -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri	64
5.15. <i>n</i> -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri	64
5.16. <i>n</i> -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri	72
5.17. <i>n</i> -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri	72
5.18. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri	78
5.19. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri	78
5.20. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri	82
5.21. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri	82
5.22. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri	87
5.23. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.24. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri	91
5.25. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri	91
5.26. DEA-DMA diblok kopolimeri için çalışılan sıcaklıklarda δ_1 karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ grafikleri	94
5.27. DMA-MEMA diblok kopolimeri için çalışılan sıcaklıklarda δ_1 karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ grafikleri	95
C.1. DEA-DMA diblok kopolimerinin TGA termogramı	109
C.2. DEA-DMA diblok kopolimerinin DSC termogramı	110
D.1. DMA-MEMA diblok kopolimerinin TGA termogramı	111
D.2. DMA-MEMA diblok kopolimerinin DSC termogramı	112
E.1. Organik bileşik— DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri	114
F.1. <i>n</i> -Heptan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için 30-50°C'deki elüsyon pikleri	115
F.2. <i>n</i> -Heptan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için T_g altında enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	115
F.3. TKM—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için 30-50°C'deki elüsyon pikleri	116
F.4. TKM—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için T_g altında enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	116
F.5. <i>n</i> -Heptan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri	117
F.6. <i>n</i> -Heptan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	117
F.7. Siklohekzan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri	118
F.8. Siklohekzan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	118

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
F.9. Benzen—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri	119
F.10. Benzen—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için T _g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	119
G.1. <i>n</i> -Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için 30-50°C'deki elüsyon pikleri	120
G.2. <i>n</i> -Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için T _g altında enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	120
G.3. DKM—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için 30-50 °C'deki elüsyon pikleri	121
G.4. DKM—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için T _g altında enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	121
G.5. <i>n</i> -Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri	122
G.6. <i>n</i> -Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için T _g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	122
G.7. Sikloheksan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri	123
G.8. Sikloheksan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için T _g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi.....	123
G.9. Benzen—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri	124
G.10. Benzen—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için T _g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. T_g 'nin altındaki çalışmalarda kullanılan bileşikler ve özellikleri	31
4.2. T_g 'nin üstündeki çalışmalarda kullanılan bileşikler ve özellikleri	31
4.3. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için T_g 'nin altındaki ve üstündeki çalışma şartları	34
5.1. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	36
5.2. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 833,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	37
5.3. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri	38
5.4. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri	39
5.5. Asidik/bazik bileşikler—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 1333,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri ...	41
5.6. Asidik/bazik bileşikler—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 1333,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri ...	42
5.7. Asidik/bazik bileşikler—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri	43
5.8. Asidik/bazik bileşikler—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri	44
5.9. Organik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	46
5.10. Organik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	47
5.11. Çalışılan sıcaklıklarda DEA-DMA diblok kopolimeri için n -alkanların $RT \ln V_N$ değerleri	48
5.12. Çalışılan sıcaklıklarda DMA-MEMA diblok kopolimeri için n -alkanların $RT \ln V_N$ değerleri	49
5.13. DEA-DMA diblok kopolimeri için sıcaklıkla ΔG_{CH_2} , γ_{CH_2} ve γ_S^d değerlerinin değişimi	51
5.14. DMA-MEMA diblok kopolimeri için sıcaklıkla ΔG_{CH_2} , γ_{CH_2} ve γ_S^d değerlerinin değişimi	51
5.15. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için sıcaklıkla γ_S^d değerlerinin değişimi	53

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.16. Organik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri	55
5.17. Organik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri	55
5.18. Organik bileşik—diblok kopolimer sistemi için hesaplanan $-\Delta H^{sp}$ değerleri	57
5.19. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için hesaplanan K_A ve K_D değerleri.....	59
5.20. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	60
5.21. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 500 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	61
5.22. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri	62
5.23. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri	63
5.24. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve $\square S_1^s$ değerleri	66
5.25. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri	67
5.26. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri	68
5.27. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri	69
5.28. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri.....	70
5.29. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri	71
5.30. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri	73
5.31. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri	74
5.32. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için n -alkanların çözünürlük parametreleri	75

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.33. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 333,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	76
5.34. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 500 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	76
5.35. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri	77
5.36. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri	77
5.37. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri	79
5.38. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri	79
5.39. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri	80
5.40. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri	80
5.41. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri	81
5.42. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri	81
5.43. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri	83
5.44. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri	83
5.45. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için sikloalkanların çözünürlük parametreleri	84
5.46. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	85
5.47. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 500 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri	85
5.48. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri	86
5.49. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri	86

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.50. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri	88
5.51. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri	88
5.52. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri	89
5.53. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri	89
5.54. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri	90
5.55. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri	90
5.56. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri ..	92
5.57. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri	92
5.58. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için aromatik hidrokarbonların çözünürlük parametreleri	93
5.59. DEA-DMA diblok kopolimeri için eğimden ve kesim noktasından hesaplanan çözünürlük parametreleri	94
5.60. DMA-MEMA diblok kopolimeri için eğimden ve kesim noktasından hesaplanan çözünürlük parametreleri	95
B.1 Kullanılan bileşiklerin kritik özellikleri.....	107
B.2 Kullanılan bileşiklerin buhar basıncını hesaplamak için kullanılan sabitler	108
E.1. Organik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için elde edilen özgül alıkonma hacmi değerleri	113

1. GİRİŞ

Ters gaz kromatografisi dinamik bir sorpsiyon tekniği olarak düşünülebilir. Analitiksel kromatografinin aksine hareketli faza verilen bileşik (probe) ile etkileşen sabit fazın özellikleri incelenir. TGK ile katı sabit fazın özellikleri belirlenebildiği gibi (gaz-katı kromatografisi), inert destek katısına kaplanmış yüksek viskoziteye sahip sıvı sabit fazın (gaz-sıvı kromatografisi) özellikleri de belirlenebilir (Thielmann, 2004).

İlk olarak Smidsrod ve Guillet (1969) gaz kromatografisinde, polimerleri sabit faz olarak kullanmış ve özellikleri bilinen uçucu maddelerle olan etkileşimlerinden fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemişlerdir.

TGK, 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).

TGK'nın en önemli avantajı uygulama kolaylığıdır. Bu yöntemin başka bir avantajı da geniş sıcaklık aralığında çalışılabildiği için katalizör ve adsorbanların gerçek işlem şartlarında incelenebilmesini sağlar. Ayrıca çok düşük yüzey kaplanmalarında bile çalışmaya imkan sağlar. Kullanılan adsorban ve adsorplama miktarı çok az olduğu için diğer yöntemlere kıyasla daha az madde sarfiyatı olur. TGK, kısa bir dolgulu kolon ve standart gaz kromatografi cihazı gerektirmektedir. İncelenecek polimer malzemeler ya kolona direkt doldurulur ya da inert katı yüzeyine ince bir film halinde kaplanmalıdır. Analiz için çok farklı özelliklerde ve derişimlerdeki uçucu maddeler kullanılabilir.

TGK, polimerlerin karakterizasyonunda, özellikle onların Lewis asidik-bazik özelliklerini belirlemede ve termodinamik davranışlarını incelemde kullanılan yaygın bir yöntem olmuştur (Kunaver et al., 2004). Yüzey yapısı, yüzey enerjisinin dağılımı ve/veya asit-baz özelliklerini belirten parametreler ile karakterize edilir. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni (γ_s^d) ve yüzeyin elektron alma ya da verme yeteneğini gösteren spesifik etkileşim parametreleri, polimerlerin yüzey özelliklerini belirlemek için kullanılır.

Bu yüzey karakteristikleri, polimerler, silikatlar, mineraller vb. malzemelerin yüzeylerinin, kimyasal modifikasyon, oksidasyon ya da plazma işlemleri sırasında olan değişimlerin gözlenmesinde kullanılabilir (Voelkel, 2004).

Buna ek olarak polimer-organik bileşik, polimer-polimer arayüzey etkileşimleri de belirlenebilmektedir. Polimer-organik bileşik çiftinin çeşitli termodinamiksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan parametrelerden en önemli ikisi ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins polimer-organik bileşik etkileşim parametreleridir (Zhao and Choi, 2001; Etxabarren et al., 2002; Milczewska and Voelkel, 2002; Ourdani and Amrani, 2002; Price, 2002; Zhao and Choi, 2002).

Polimer-organik bileşik etkileşimini karakterize eden diğer bir özellik çözünürlük parametresidir. Hem polimer hem de bileşik için hesaplanabilen bu parametre çeşitli polimer-organik bileşik sistemleri için pek çok araştırmada incelenmiştir (DiPaola-Baranyi et al., 1978a, 1978b; Bogillo and Voelkel, 1995; Kaya and Demirelli, 2000; Demirelli et al., 2001; Kaya et al., 2002).

Birkaç yıl öncesine kadar blok kopolimer miselleri ile ilgili pek çok çalışma, organik çözücülerle sınırlandırılmıştı (Stejskal et al., 1992; Grubisic-Gallot et al., 1994; Khougaz et al., 1996). Son yıllarda ise suda çözünebilen blok kopolimer sentezi ve bunların sulu çözelti davranışlarına (miselleşme, bulanıklaşma noktası ve yüzey aktivitesi gibi) yönelik çalışmalar artmıştır. Polimerlerin bu sınıfı, biyopolimerleri (nükleik asitler, proteinler, polisakkaritler, selülozikler ve nişastalar gibi) ve sentetik makromolekülleri [poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(akrilik asit), poli(laktik asit), poli(vinil piridin)ler, ve poli(N-vinil pirolidon) gibi] içerir (Munk, 1989). Sentetik suda çözünebilen polimerlerin sanayide geniş bir uygulama alanı vardır (Lochhead, 1992). Örneğin kozmetik sanayiinde, saç şekillendiricilerde yapıştırıcı olarak, şampuanlardaki şekillendiriciler ve sıvı makyaj malzemelerindeki emülsiyonlar için süspansiyon yapıcı madde olarak, jellerde viskozite düzenleyici olarak, ilaç sanayiinde taşıyıcı, stabilizör veya çözücü olarak kullanılır. Bu uygulamalar, polimerin kolloidal karışımları stabilize edebilme ve ara yüzeylere adsorbe olabilme kabiliyetine dayanır (Lochhead, 1992; Turner, 1992). Diğer taraftan, polimerlerin uygulamaları aynı zamanda onların suda çözünebilirlik derecesine bağlıdır. Polimerin çözünürlük derecesi, polimerin çözücü ile iyon-dipol, dipol-dipol, dispersiyon ve/veya hidrojen bağı

etkileşmeleri ile belirlenmekte olup, polimerin sudaki çözünürlüğü, özellikle polimerin sahip olduğu hidroksil, amin, amit veya karboksilik asit gibi polar ve/veya yüklü gruplara bağlıdır.

Bu çalışmada öncelikle camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda sonsuz seyrelme bölgesinde TKG tekniği kullanılarak *n*-alkanların (*n*-C₅'den *n*-C₈'e kadar) ve farklı asidik ve bazik özelliklerdeki bazı organik bileşiklerin (aseton, benzen, diklorometan (DKM), etil asetat, triklorometan (TKM), tetrahidrofuran (THF)) 2-(dietilamino)etil metakrilat — 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve 2-(dimetilamino)etil metakrilat — 2-(*N*-morfolino)etil metakrilat diblok kopolimerleri üzerine adsorpsiyonunda; adsorpsiyon entalpileri, entropileri, serbest enerjileri belirlenmiştir. Ayrıca diblok kopolimerlerin yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri ve Lewis yüzey asitlik ve bazlık sabitleri belirlenmiştir.

İkinci olarak da camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri üzerine bazı alifatik (*n*-C₅'den *n*-C₁₀'a kadar), alisiklik (siklopentan, sikloheksan, sikloheptan) ve aromatik (benzen, toluen) hidrokarbonların sorpsiyonları incelenmiştir. Elde edilen alıkonma zamanı verilerinden sorpsiyona ait kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve kısmi molar entropi değerleri, polimer-organik bileşik sistemi için sonsuz seyreltik duruma ait kısmi molar entalpileri, kısmi molar serbest enerjileri, ağırlık kesri aktiflik katsayıları, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve son olarak da kullanılan bileşikler ve polimerler için çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır.

2. KOPOLİMERLER

Büyük molekül yapılarından dolayı makromoleküller olarak da adlandırılan polimerler varlığımız için gereklidir. Örneğin; proteinler ve polinükleik asitler olarak vücudumuzda, nişasta ve selüloz olarak bitkilerde, elyaf, plastikler ve elastomerler olarak günlük hayatımızda rol alan önemli polimerlerdendirler. Polimerler, küçük moleküllerin (monomerlerin) kimyasal bağla birleşerek bir zincir oluşturmasıyla meydana gelen moleküllerdir.

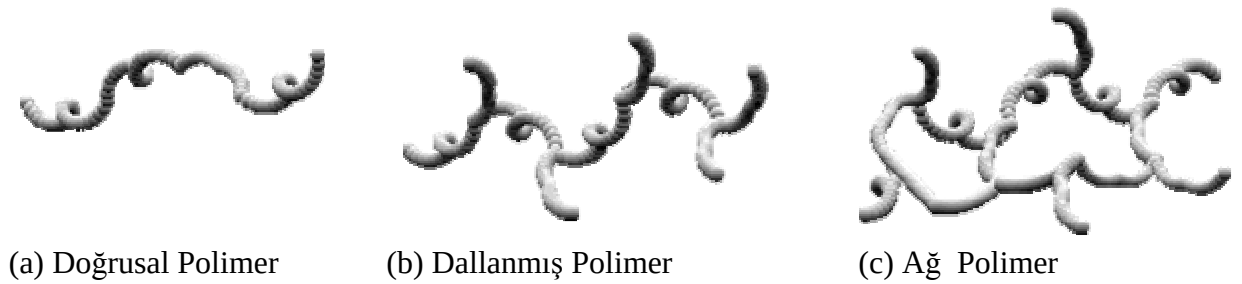
Polimerlerin davranışları büyük ölçüde zincir yapısı ve polimerizasyon yöntemi gibi özelliklerine bağlıdır. Aynı monomer birimin farklı şartlarda polimerizasyonundan elde edilen polimerler çok farklı özelliklere sahiptir (Berkem, 1996).

Zincir yapısına göre incelendiğinde; tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri *homopolimer*, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise *kopolimer* olarak adlandırılır. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak *rastgele (random) kopolimeri* oluşturur. Bununla beraber, ardışık, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. *Ardışık kopolimerde* monomer birimleri birbiri ardına gelir. *Blok kopolimer* farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Şekil 2.1’de zincir yapısına göre polimer çeşitleri verilmiştir.

Ayrıca homopolimer ya da kopolimerler, doğrusal (lineer), dallanmış veya ağ (çapraz bağlı) olabilir. Doğrusal polimerde hiçbir dallanma yoktur (Şekil 2.2.a). Lineer moleküller birbirine daha yakın sarmallanabildiğinden daha büyük yoğunluklara sahiptirler. Dallanmış (nonlineer) polimerlerin (Şekil 2.2.b) dalları lineer polimerler kadar yakın sarmallanmalarını engellediğinden yoğunlukları daha düşüktür. Ağ polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelir. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsar (Şekil 2.2.c). Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybeder. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akamayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler (Baysal, 1994).

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Homopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	Ardışık kopolimer
-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B-	Rastgele (random) kopolimer
-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-	Blok kopolimer
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- C -B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-	Çapraz bağlı kopolimer

Şekil 2.1. Zincir yapısına göre polimer çeşitleri



Şekil 2.2. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri

İki ayrı maddenin fiziksel karışımından yapılan ürünler, bazı durumlarda, kendini oluşturan maddelerin saf hallerinden daha iyi özellikler taşıyabilmektedir. Örneğin; tunç gibi metal alaşımları, alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptir. Ancak, metallerde başarıyla uygulanan bu yöntem

polimerlerde çoğu kez iyi sonuç vermez. Polimerler genelde birbirleriyle uyumlu değildirler ve fiziksel karışımlarında ayrı fazlar halinde bulunmaya eğilimlidirler. Buna karşın, uyumlu olmayan iki polimerin monomerlerinin bir polimer zincirinde birlikte bulunması (kopolimer) polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir (Saçak, 2004).

2.1. Kopolimerlerin Sentezlenmesi

Kopolimer sentezi için birçok polimerizasyon tekniği kullanılmaktadır. Bunlardan başlıcaları; kondenzasyon (basamaklı), katılma (zincir) ve canlı zincir polimerizasyonlarıdır.

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir.

Katılma, zincir reaksiyonlarıyla monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleriyle meydana gelmektedir. Zincir taşıyıcısı bir iyon (bu anyon ya da kation olabilir) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Zincir polimerizasyonları (a) iyonik ve (b) radikal zincir reaksiyonları olmak üzere başlıca iki ana grupta toplanabilir. Polimerizasyon sırasında zincir taşıyıcılar, karbonyum iyonlarıysa bu tür polimerizasyonlara kationik polimerizasyon; zincir taşıyıcılar karbanyonlar ise bu tür polimerizasyonlara da anyonik polimerizasyon denir. Radikalik polimerizasyon ise zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türü olup, bu polimerizasyonda çok sayıda doymamış molekül birleşerek büyük bir molekül oluşturmaktadır.

Canlı polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi, tekrar monomer ilavesinde de polimerizasyon devamı söz konusu olmaktadır. Bu canlı özellik, mükemmel yapıli kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla beraber, tahmin edilebilir moleküler ağırlıklı ve dar moleküler ağırlık dağılımlı polimerler de elde edilebilmektedir. Başlıca canlı polimerizasyon teknikleri, canlı anyonik, canlı kationik, oksianyonik, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer

polimerizasyonundan (GTP) oluşmaktadır. ATRP, kontrollü ortamda polistirenler, metakrilatlar ve diğer monomerlerin pek çoğu için uygulanan en başarılı metotlardan biridir.

GTP ise normal ya da yüksek sıcaklıklarda akrilik monomerlerin (ve özellikle de metakrilatların) canlı polimerizasyonuna olanak sağlayan bir polimerizasyon tekniğidir. GTP'nin canlı karakter göstermesinden yararlanarak, sınırlı monomer katılmasıyla dar moleküler ağırlık dağılımlı rastgele, diblok, triblok ya da ardışık kopolimerler sentezlenebilmektedir. GTP akademik açıdan gereksinim duyulan ve dar dağılımlı kopolimerlerin sentezi için mükemmel bir teknik olup, akrilat ve metakrilatlara dayalı monomerlerin polimerleştirilmesinde çok kullanışlıdır (Bütün, 1999). Çift bağın açılmasını kolaylaştıran karbonil ve nitril yan grupları içeren monomerlerin polimerizasyonunda uygulanan yeni bir yaklaşımdır (Saçak, 2004).

Anyonik, katyonik, serbest radikal polimerizasyonu veya GTP tekniği kullanılarak suda çözünür polimerler, monomer türüne bağlı olarak (akrilatlar, metakrilatlar, etilenoksitler ve vinil piridinler gibi pek çok monomer tipi) sentezlenebilirler. Klasik anyonik polimerizasyon, metakrilat bazlı suda çözünür polimerlerin sentezinde kullanılsa da, yan reaksiyonları elimine etmek için düşük sıcaklık ve özel dikkat gerekmektedir (Creutz, et al., 1997). Son on yılı aşkın süredir, düşük molekül ağırlık dağılımına sahip ve yapısı kontrol edilebilen metakrilat kopolimerlerin sentezi için GTP'nin diğerlerine göre üstün bir metot olduğu kabul edilmektedir (Webster, et al., 1983; Dicker, et al., 1990).

2.2. Suda Çözünen Blok Kopolimerler

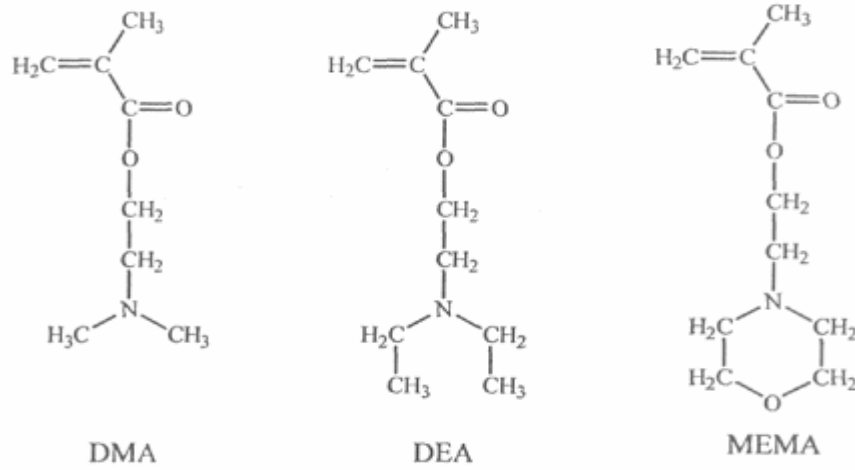
Suda çözünen blok kopolimerler iki gruba ayrılabilir. Birinci grup, hidrofilik bloğun nötral, katyonik, anyonik veya betain yapıları olduğu hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerdir. Çeşitli hidrofilik komonomerler (nötral etilen oksit, anyonik (met)akrilik asit, bazik vinil piridinler ve bunların katyonik türevleri vs.) kullanılarak hazırlanan polistiren esaslı, pek çok hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerin sentezi ve sulu çözelti özellikleri incelenmiştir. Suda çözünür polimerlerin ikinci grubu, hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerlerdir. Bu kopolimerlerde her iki blok da nötral olabildiği gibi, nötral-anyonik, katyonik-nötral veya çift iyonlu bloklar da olabilir. Bu

kopolimerlerin her iki bloğu da suda çözündüğünden, hidrofilik-hidrofobik polimerlere oranla önemli avantajlar sunarlar. Hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler, alternatif bir yaklaşım sağlamaktadırlar. Suda çözünür nötral polimerlerin en yaygın davranışı, çözelti sıcaklığı polimerin bulanıklaşma noktasının üzerine çıkarıldığında sulu çözeltiden çökmeleridir. Bu yüzden hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler, her iki bloğun çözünmesinden dolayı, oda sıcaklığında moleküler olarak çözünmelidirler. Bu iki bloğun bulanıklaşma noktaları çok farklı ise, çözelti sıcaklığı artırıldığında, öncelikle bloklardan birinin çökmesi ile (daha sonra ikinci blok çöktüğünde bunu makroskopik çökme izler) bir unimer-misel geçişi meydana gelmelidir. Sıcaklığa ve blok bileşimine bağlı olarak miselleşme ve jelleşme davranışı gözlenebilir; böyle kopolimerler, polimerik yüzey aktif maddeler olarak ve ilaç salımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Bütün, 1999).

Suda tamamen moleküler olarak çözünebilen tersiyer amin metakrilatlara dayalı yüzey aktif diblok kopolimerler, GTP tekniği ile sentezlenebilmektedirler (Bütün, et al., 1997; 2001; Styrcas, et al., 2000). Bu yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin komonomer oranları, molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları çok iyi kontrol edilebilmektedir. Buna GTP'nin canlı karakteri, ardışık monomer katılması yoluyla olanak sağlar. Bütün ve arkadaşlarının (2001) çalışmasında kullanılan monomerlerden bazıları, 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMA), 2-(dietilamino) etil metakrilat (DEA) ve 2-(*N*-morfolino) etil metakrilat (MEMA) monomerleridir. Polimerizasyonda moleküler ağırlık, monomer/başlatıcı oranı değiştirilerek kontrol edilmiştir. DMA ve MEMA homopolimerlerinin her ikisinin de hem asidik, hem de nötral ortamda 20 °C'de suda çözündüğü görülmüştür. Ayrıca, pH 8'de bu, DMA ve MEMA homopolimerlerinin molekül ağırlıklarına bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda tersinir çözünürlük davranışı gösterdikleri saptanmıştır. Elde edilen bu homopolimerden özellikle MEMA homopolimerleri ilave edilen elektrolite çok duyarlıdır. DEA homopolimeri 20 °C'de nötral pH'ta çözünmezlerken, asidik ortamda tersiyer amin kısımları protonlandığında, katyonik polielektrolitler olarak çözünmektedirler. Ayrıca, DMA monomerleri, diğer iki tersiyer amin metakrilat komonomeriyle ilk kez Bütün ve arkadaşları tarafından ayrı ayrı blok kopolimerleştirilmiştir. Bu, tersiyer amin

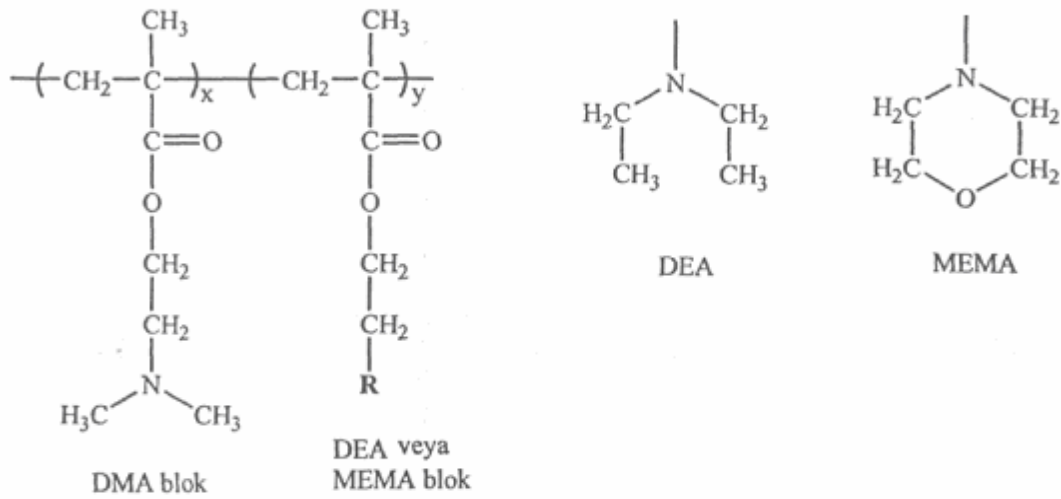
metakrilat diblok kopolimerler asidik ortamda hidrofilik-hidrofilik davranış sergilemektedirler ve zayıf dibazik karakterdedirler.

Bu çalışmada kullanılmış diblok kopolimerlere ait tersiyer amin metakrilat monomerlerin molekül yapıları Şekil 2.3'te, DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin (DEA-DMA ve DMA-MEMA) kimyasal yapıları da Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Tersiyer amin metakrilat monomerlerin molekül yapıları;

DMA : 2-(dimetilamino)etil metakrilat MEMA : 2-(*N*-morfolino)etil metakrilat
 DEA : 2-(dietilamino)etil metakrilat



Şekil 2.4. DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin kimyasal yapıları (DEA-DMA, DMA-MEMA diblok kopolimerleri)

Hidrofilik kopolimerlerin sentezi, türevlerinin eldesi, karakterizasyonu ve sulu çözelti davranışlarının incelenmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Bütün, et al., 1997, 2001; Bütün, 2003; Weaver, et al., 2002). Tersiyer amin metakrilatlara dayalı bu diblok kopolimerler, oldukça yüzey aktif olup polimer bloklarından birinin çözelti şartlarına bağlı olarak (pH, tuz konsantrasyonu, sıcaklık değişimi ile) tersinir bir şekilde dehidratasyona uğraması sonucu miselleşme davranışı göstermektedirler. DMA-DEA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri oda sıcaklığında suda moleküler olarak çözünür ve daha sonra bu moleküler halden, çözelti sıcaklığının artırılması (DMA-MEMA ve DEA-MEMA diblok kopolimerleri) veya çözelti pH'ının değiştirilmesi ile (DMA-DEA ve DEA-MEMA diblok kopolimerleri) miselleşme gerçekleştirilebilir. DMA-MEMA diblok kopolimer çözeltisinin (pH>6,0) sıcaklığı artırıldığında veya ortama elektrolit ilave edildiğinde MEMA bloğunun dehidratasyonu ile MEMA-çekirdekli miseller oluşur. DMA-DEA, DEA-MEMA diblok kopolimerleri asidik pH'larda moleküler olarak çözünür nitelikte olup, çözelti pH'ının artırılması ile DEA bloğunda yer alan tersiyer amin gruplarının deprotonasyonu sonucu hidrofobikleşmesi ile DEA-çekirdekli miseller oluşur. Bu miselleşmelerin tümü tamamen tersinirdir (Bütün, 1999).

3. TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ ve POLİMERLERE UYGULANIŞI

Gaz kromatografisi, uçucu bileşiklerin sabit bir faz üzerinden farklı hızda göç etmeleri esasına dayanarak birbirinden ayrılması için kullanılır. Kolon içerisindeki uçucu olmayan sabit fazın incelendiği TKG yöntemi geleneksel gaz kromatografisinin bir uzantısı ve de tersidir. Ters gaz kromatografisi, prensipleri basit olan bir tekniktir. Silindirik kolon içerisine toz, lif veya film tipinde olabilen polimerler, modifiye edilmiş silikatlar, sürfaktantlar gibi çeşitli tipteki incelenen katı maddeler uniform şekilde doldurulur. Özellikleri bilinen uçucu bir madde, sabit hız ve sıcaklıktaki taşıyıcı gaz geçen kolona, tercih edilen bir yöntemle verilir ve kolondan çıkış (elue olma) zamanı dedektör ile tespit edilir. Alıkonma zamanından yola çıkarak dolgu maddesine ait pek çok fiziko-kimyasal özellikler belirlenebilir.

Gaz kromatografisinde örneğin kolona verilmiş tarzına göre başlıca dört yöntem uygulanır: Elüsyon kromatografisi (elution chromatography), ön sınır analizi (frontal analysis), birleştirilmiş elüsyon ve ön sınır metodu (combined frontal and elution method), yerdeğiştirme metodu (displacement method).

Bu çalışmada elüsyon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Bu kromatografi yönteminde taşıyıcı gaz akımına, belirli bir miktar adsorplanacak madde enjekte edilir. Bu madde (probe) kolondan geçerken, hareketli ve sabit fazlar arasında belirli bir oranda dağılır. Bir başka ifadeyle numune, taşıyıcı gaz ile birlikte kolon içerisinde sürüklenirken, kolonun her noktasında sabit ve hareketli fazlar arasında termodinamik ilkeler uyarınca uygun bir şekilde dağılır ve dengeye gelir. Bu fazlar arasındaki dağılım oranı veya denge sabitine dağılım katsayısı (distribution veya partition coefficient) (K) denir.

$$K = \frac{C_s}{C_h} \quad (3.1)$$

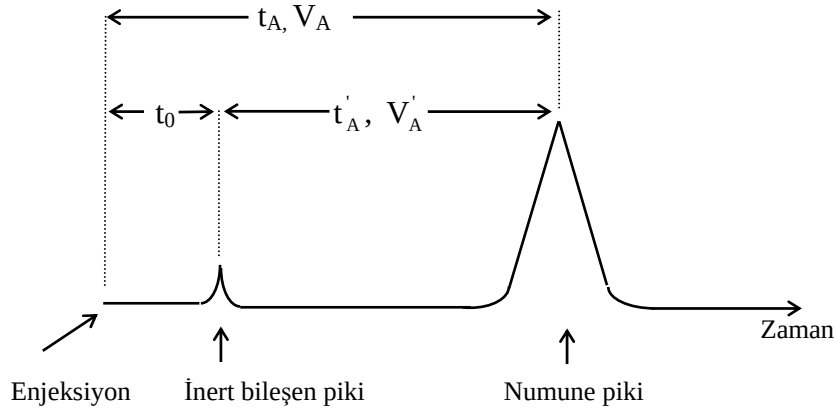
C_s ve C_h sırasıyla, kolona enjekte edilen maddenin sabit ve hareketli fazdaki derişimleridir (Braun, 1983; Mc Nair and Miller, 1998).

Kolona enjekte edilen madde bir karışım ise ve bu karışımındaki bileşenlerin dağılım katsayıları farklı ise, her bir bileşen kolondan ayrı bir pik vererek çıkar.

3.1. Alıkonma Zamanı ve Alıkonma Hacmi

Alıkonma zamanı (t_A) numunenin enjeksiyonundan dedeksiyonuna (belirlenmesine) kadar geçen süredir. Alıkonma hacmi (V_A) ise numunenin kolon tarafından alıkonulan hacmidir.

Şekil 3.1’de görüldüğü üzere, t_A iki niceliğin toplamıdır. t_0 süresi numunenin kolondan geçebilmesi için gerekli süreyi, t'_A süresi ise numunenin sabit faz (adsorban) üzerinde geçirdiği süreyi gösterir (Fowlis, 1995).



Şekil 3.1. Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram

$$t'_A = t_A - t_0 \quad (3.2)$$

Eşitliğin her iki tarafı taşıyıcı gazın kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçülen akış hızı (F_o) ile çarpılırsa,

$$t'_A \cdot F_o = t_A \cdot F_o - t_0 \cdot F_o \quad (3.3)$$

$$V'_A = (t_A - t_0) \cdot F_o \quad (3.4)$$

ifadesi yazılabilir. Burada V'_A numunenin kolondaki sabit faz tarafından alıkonulan hacmidir ve ayarlanmış alıkonma hacmi (adjusted retention volume) olarak tanımlanır.

Akış hızı kolon çıkışında ölçüldüğü için, kolon boyunca basınç düşüşünü hesaba katmak gerekir. Bunun için basınç düzeltme faktörü (j) kullanılır (pressure gradient correction factor).

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_g/P_\zeta)^2 - 1}{(P_g/P_\zeta)^3 - 1} \right] \quad (3.5)$$

P_g ve P_ζ kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır.

Net alıkonma hacmi (V_N) ise aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$V_N = j \cdot V_A \cdot \frac{T}{T_o} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikteki T/T_o oranı, akış hızı oda sıcaklığında (T_o) ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki (T) akış hızı değerine geçmek için kullanılır.

Eşitlik 3.4-3.6'nın birleştirilmesiyle de,

$$V_N = F_o \cdot \frac{T}{T_o} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_g/P_\zeta)^2 - 1}{(P_g/P_\zeta)^3 - 1} \right] \cdot (t_A - t_o) \quad (3.7)$$

eşitliği elde edilir.

Net alıkonma hacminin adsorban miktarına (m) oranı ise “özellik alıkonma hacmi” olarak adlandırılır (V_g = specific retention volume).

$$V_g = \frac{V_N}{m} \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilir. Özellik alıkonma hacmi mutlak sıcaklık için düzeltilirse,

$$V_g^0 = V_g \frac{273,2}{T} \quad (3.9)$$

eşitliği elde edilir (Tranchant, 1969; Braun, 1983; Mc Nair and Miller, 1998).

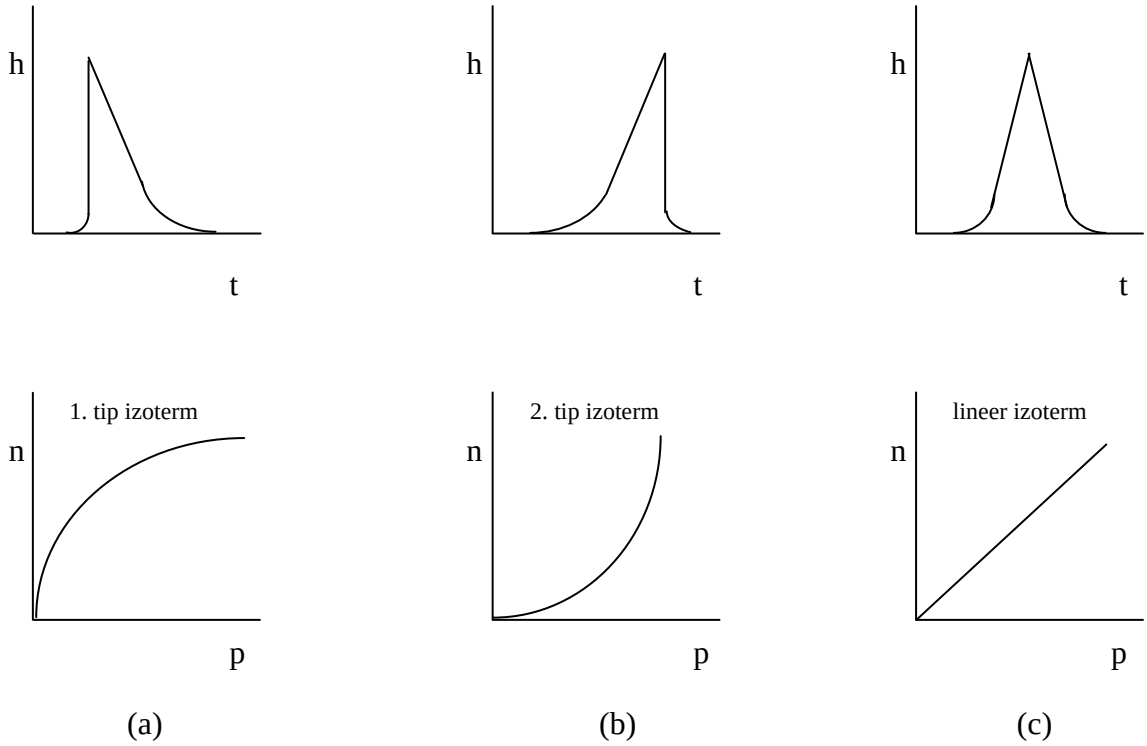
3.2. Elüsyon Pikleri

Bileşenin konsantrasyon profili elüsyon piki olarak adlandırılır.

Şekil 3.2'de izoterm tipleri ile elüsyon pik şekilleri arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Numunenin taşıyıcı gaz içindeki derişiminin çok küçük olduğu sonsuz seyrelme bölgesinde (infinite dilution region) moleküller arasında etkileşim yoktur ve dağılım katsayısı K derişimden bağımsızdır. Bu durumda elde edilen elüsyon piki simetrik, dar bir piktir ve bu hal için adsorpsiyon izotermi doğrusaldır.

Doğrusal olmayan izoterm ise sonlu derişim bölgesini (finite concentration region) temsil eder. Adsorpsiyon sonlu yüzey kaplanmalarında meydana geldiğinde elüsyon pikleri asimetriktir ve alıkonma hacimleri gaz faz içindeki adsorplanan derişimine bağılıdır. Pikin şekli ve alıkonma zamanı enjeksiyon hacmine bağılı olarak değışir.



Şekil 3.2 Adsorpsiyon izotermi ve elüsyon pik şekilleri arasındaki ilişki: (a), (b) sonlu derişim bölgesi için, (c) sonsuz seyrelme bölgesi için (Kiselev and Yashin, 1969)

Elüsyon pikinin tepe noktasına kadar olan ön kısmı (front boundary) prosesin adsorpsiyon aşamasını, elüsyon pikinin tepe noktasından sonraki arka kısmı (rear boundary) ise desorpsiyon aşamasını temsil eder. Gaz-katı kromatografisinden elde edilen izotermi genellikle 1. Tip (Langmuir tipi) izotermi ve elüsyon pikinin

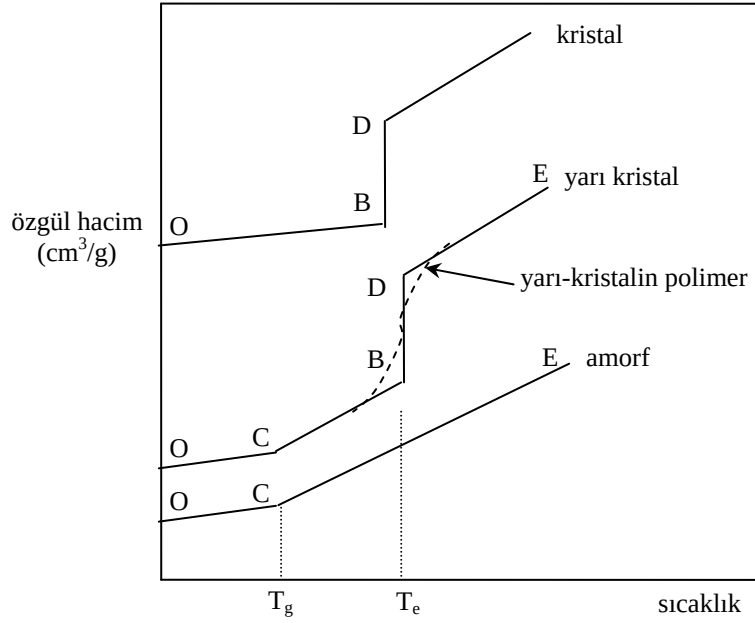
difüzenmiş arka kısmının (diffuse rear boundary) analizinden elde edilir (Cremer and Huber, 1961; Yıldırım, 1988; Betz and Supina, 1989; Dose et al., 1991; Witkiewicz et al., 1991; Akın, 1996).

3.3. Polimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığına Göre TGK'nın Uygulanması

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir sarmaldan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile kristallenir. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğunu belirleyen faktörlerden biri kristal erime noktası T_e , diğeri camsı geçiş sıcaklığı T_g 'dir.

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtma sürdürülürse yarı-kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler; Amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar göstererek sıvılaşır. Bu ısıl geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim, özgül ısınma ısısı gibi bazı özellikleri değişir. Isıtılmakta olan (veya soğutulan) bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları bulunabilir. Şekil 3.3'te amorf, yarı-kristal ve kristal maddeler için tipik sıcaklık-özgül hacim ilişkileri verilmiştir.

Tam kristal maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar (OB doğrusu). Erime noktasına ulaşıldığında (B noktası) kristal yapı yıkılarak madde erir. Erime sırasında kristal yapının tamamen bozunmasını sağlayacak ısı alınana kadar sistemin sıcaklığı sabit kalır. Sıvı faza geçildiği için de hacimde sıçrama şeklinde bir artış (BD doğrusu) gözlenir (su, bizmut, antimon dışında). Hal değişiminin gözlemlendiği bu tür ısıl geçişlere, birincil ısıl geçişler denir.



Şekil 3.3. Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim.

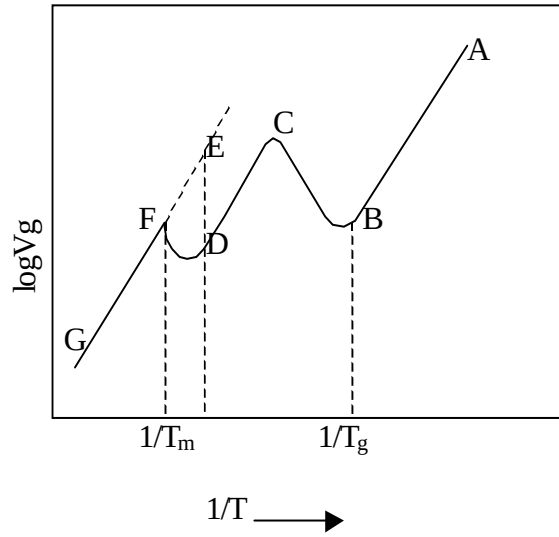
Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf bir madde ısıtıldığı zaman yine özgül hacim belli bir hızla artar. Bu artış Şekil 3.3'te OC doğrusuyla verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Ticari polimerler genelde yarı-kristaldır ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgeler de bulunur. Bu özellikleri nedeniyle yarı-kristal polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında (C noktası) polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir (CB doğrusu), erime noktasında (B noktası) polimerin kristal bölgeleri erir.

Küçük moleküllü kristallerin erime noktaları belirgindir ve erime sıcaklıkları tek bir sayı ile verilir. Polimerler, küçük moleküllü maddeler gibi belli bir sıcaklıkta değil, bir sıcaklık aralığında erirler. Erimenin sürdüğü sıcaklık aralığı polimer türüne bağlı

olarak 10 °C'a yayılabilir. Şekil 3.3'teki kesikli eğri ile, tipik bir yarı-kristal polimerin erime sırasındaki sıcaklık-ölgül hacim değışimi ayrıca gösterilmiştir (Saçak, 2004).

Bir yarı-kristal polimer-çözücü sistemi için ters gaz kromatografisinden elde edilen alıkonma zamanı verilerinden hesaplanan $\log V_g$ 'ye karşı $1/T$ değeri grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.4'teki gibi bir grafik elde edilir. Burada, A-B bölgesi polimerin camsı geçiş sıcaklığının altını göstermektedir. Bu bölgede çözücünün alıkonması polimer yüzeyi üstünde çözücünün adsorpsiyonu ve yoğunlaşmasından kaynaklanır.



Şekil 3.4. Bir yarı-kristal polimer için alıkonma diyagramı

T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda, çözücü sadece yüzey ile etkileşir, çünkü çözücünün polimere yayılım hızı çok yavaştır. A-B doğrusunun eğimi $(\Delta H_v - \Delta H_a)/2,3R$ ile verilir, burada; ΔH_v ; çözücünün buharlaşma gizli ısı, ΔH_a ; polimer yüzeyindeki çözücünün adsorpsiyon entalpisidir. T_g 'nin birkaç derece üzerinde, alıkonma hacimleri yığın polimeri ile çözücünün etkileşiminin bir ölçüsüdür. B-C bölgesi dengede olmayan adsorpsiyonu gösterir. T_g 'ye yaklaştıkça, hem adsorpsiyon hem de difüzyon alıkonmaya katılır. Sıcaklık arttıkça, artan nüfuz edilebilirlik artan buhar basıncı etkilerini bastırır. Böylece bu bölgede alıkonma hacimleri sıcaklık artışıyla artar. Polimer matrisi içine çözücü moleküllerinin difüzyonu öyle yavaştır ki dengeye ulaşılmasına izin vermez. C-D amorf polimer fazındaki denge adsorpsiyonunu

göstermektedir. D-F bölgesi erime olayını F-G erimiş polimerdeki çözücünün çözülmesini temsil eder (Guillet et al., 1989; Etxeberria et al., 1992).

Polimerlerin termodinamik etkileşimleri, yüzey özellikleri ve polimer-çözücü sistemlerine ait pek çok parametre, çeşitli sıcaklıklarda elde edilen alıkonma hacmi değerlerinden hesaplanabilir.

TGK ölçümlerinin uygunluğu deney sırasında yığın içine önemli miktarda buhar moleküllerinin difüze olup olmamasına bağlıdır. Sıcaklık önemli bir etkidir. Genellikle yığın ve yüzey adsorpsiyonunun toplamı olan sabit fazın TGK verileri T_g 'nin yaklaşık 50°C üzerinde alınır. T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda yüzey etkileri yığın sorpsiyon katkılarını ihmal edecek kadar baskındır. Bu nedenle polimerlerde yüzey özelliklerini incelemenin amaçlandığı çalışmalarda T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda, diğer termodinamiksel verilerin elde edilmesi amaçlı çalışmalarda T_g 'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılır (Price , 1989; Mukhopadhyay and Schreiber, 1993).

3.4. Polimerlerin T_g 'leri Altındaki Sıcaklıklarda Yapılan Uygulamalar

3.4.1. Adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin hesaplanması

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir.

Sonlu derişim bölgesinde, alıkonma hacmi gaz fazdaki adsorplananın derişimine bağlıdır. TGK'deki sonsuz seyrelme koşullarında, sıfır yüzey kaplanmasına yaklaşmak için az miktarda numune kolona enjekte edilir. Bu koşullar altında adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir. Termodinamik fonksiyonlar sadece adsorban-adsorplanan arasındaki etkileşimlere bağlıdır ve adsorpsiyonun, adsorpsiyon izotermelerinin lineer kısmında yer aldığı düşünülebilir (Henry yasası bölgesi).

Adsorpsiyon Henry yasası bölgesinde gerçekleştiğinde, standart adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^0), V_N 'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{V_N \cdot P_o}{m.S. \Pi_o} \right) \quad (3.10)$$

Burada , R : İdeal gaz sabiti

m : Kolondaki polimerin ağırlığı, g.

S : Polimerin özgül yüzey alanı , m²/g.

P_o: 101,3 kN/m² (1 atm) değerinde adsorplananın standart halde buhar basıncı.

Π_o : Standart halde, iki boyutlu referans yüzey basıncı (Π_o =0,338 mJ/m² olduğu de Boer tarafından önerilmiştir) (de Boer, 1953).

Bu eşitlik ;

$$\Delta G^0 = -RT \ln V_N + C \quad (3.11)$$

şeklinde de yazılabilir.

Sıfır yüzey kaplanmasında adsorplananın diferansiyel adsorpsiyon ısısı, (ΔH^0) V_N' nin sıcaklığa bağlı değişiminden hesaplanabilir.

$$\Delta H^0 = -R \frac{d \ln V_N}{d(1/T)} \quad (3.12)$$

ΔH^0 sıcaklıktan bağımsız olduğunda, eşitlik 3.12 ΔH^0 ve ΔG^0 arasındaki lineer ilişkiyi verir. Bu eşitlikten sıfır yüzey kaplanmasında standart adsorpsiyon entropisi ΔS^0 hesaplanabilir (Vidal, et al., 1987; Chappel and Williams, 1989; Rodriguez, et al., 1997; Milonjic, 1999).

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (3.13)$$

3.4.2. Yüzey enerjisinin dağılım (dispersive-London) bileşeni ve adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeni

Bir katının yüzey serbest enerjisinin (γ_s) dağılım bileşeni ve spesifik bileşeni olmak üzere iki bileşeni vardır. Dağılım bileşeni (γ_s^d) katının London tipi etkileşim potansiyelini tanımlar. Spesifik bileşen (γ_s^{sp}) hidrojen bağı, polar, asit-baz vb. diğer etkileşimlerin tümünü içerir.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (3.14)$$

Apolar maddelerin (*n*-alkanlar) kolona enjeksiyonu ile γ_s^d , farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin (benzen, kloroform vb.) enjeksiyonu ile γ_s^{sp} TGK ile belirlenebilir (Saada, et al., 1995).

Enjekte edilen maddenin yapısına bağlı olarak standart adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG^o), apolar ve polar kuvvetlerin etkisinde olacaktır.

Apolar maddeler yalnızca dağılım (dispersiyon) kuvvetleri ile etkileşir.

$$\Delta G^o = \Delta G^d \quad (3.15)$$

Farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin katı ile olan asit-baz etkileşimlerinden kaynaklanan spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG^{sp} katkısı nedeniyle daha yüksek adsorpsiyon serbest entalpisine sahip olacaktır.

$$\Delta G^o = \Delta G^d + \Delta G^{sp} \quad (3.16)$$

3.4.2.1. Yüzey enerjisinin dağılım bileşeninin hesaplanması

Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni iki farklı yöntemle hesaplanabilir.

1) Dorris ve Gray yöntemi

Deneysel verilerden hesaplanan ΔG_{CH_2} değerleri yardımıyla, γ_s^d

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_{CH_2})^2}{4 \cdot N^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (3.17)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada;

$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \right) \quad (3.18)$$

denkleminde bulunur. Bu eşitliklerde;

$V_{N,n}$: *n* sayıda karbon içeren *n*-alkanın alıkonma hacmi (ml)

$V_{N,n+1}$: *n*+1 sayıda karbon içeren *n*-alkanın alıkonma hacmi (ml)

a_{CH_2} : Bir -CH₂- grubu tarafından kaplanan yüzey (0,06 nm²)

γ_{CH_2} : Polietilen benzeri yüzeyler için bir $-CH_2-$ grubunun yüzeyi kaplaması ile oluşan yüzey serbest enerjisi.

$$\gamma (mJ/m^2) = 35,6 + 0,058(293 - T(K)) \quad (3.19)$$

N : Avogadro sayısıdır (Dorris and Gray, 1979; Voelkel, 2004).

2) Schultz ve arkadaşları yöntemi

Apolar sıvılar sadece dağılım etkileşimlerinde bulunduğundan apolar bir sıvının adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^o), adezyon işi ile ilişkilidir.

$$\Delta G^o = N \cdot a \cdot W \quad (3.20)$$

W, adezyon işi, N, avogadro sayısı, a, sıvı molekülün yüzey alanıdır.

Adezyon işi W,

$$W = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} \quad (3.21)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada;

γ_s^d : Katının dağılım bileşeni

γ_L^d : Sıvının dağılım bileşenidir.

Eşitlik 3.10, 3.19 ve 3.20'nin birleştirilmesi ile

$$RT \ln V_N = 2 N \cdot \sqrt{\gamma_s^d} \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_L^d} + \text{sabit} \quad (3.22)$$

eşitliği yazılabilir.

n-Alkan serisi için $a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ değerlerine karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden γ_s^d hesaplanabilir (Schultz, et al., 1987; Voelkel, 2004).

3.4.2.2. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeninin hesaplanması

ΔG^{sp} değerinin belirlenmesi için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan her yöntemle göre kolona verilen sıvının farklı karakteristik özellikleri ile alıkonma hacmi arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklerin çizilmesi gerekmektedir.

Yöntem 1 Eşitlik 3.21'e göre $RT \ln V_N$ 'e karşı $a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ grafiği çizilir (Santos, et al., 2002a).

Yöntem 2 Papirer ve arkadaşlarının (Saint-Flour and Papirer, 1982a, 1982b ; Papirer, et al., 1988) izlediği yöntemle göre, $RT \ln V_N$ değerleri ile $\ln P_0$ arasındaki lineer ilişkiye bağlı olarak $RT \ln V_N$ değerlerine karşı $\ln P_0$ değerleri grafiğe geçirilir.

$$RT \ln V_N = A \ln P_0 + B \quad (3.23)$$

n -Alkanların homolog serisi için yazılan eşitlikte, A ve B katının yapısına bağlı sabitlerdir. P_0 da enjekte edilen sıvının buhar basıncıdır.

Yöntem 3 Sawyer ve arkadaşlarının önerdiği yöntemle göre (Brookman and Sawyer, 1968; Sawyer and Brookman, 1968), $RT \ln V_N$ değerlerine karşı incelenen sıvıların kaynama noktaları grafiğe geçirilir.

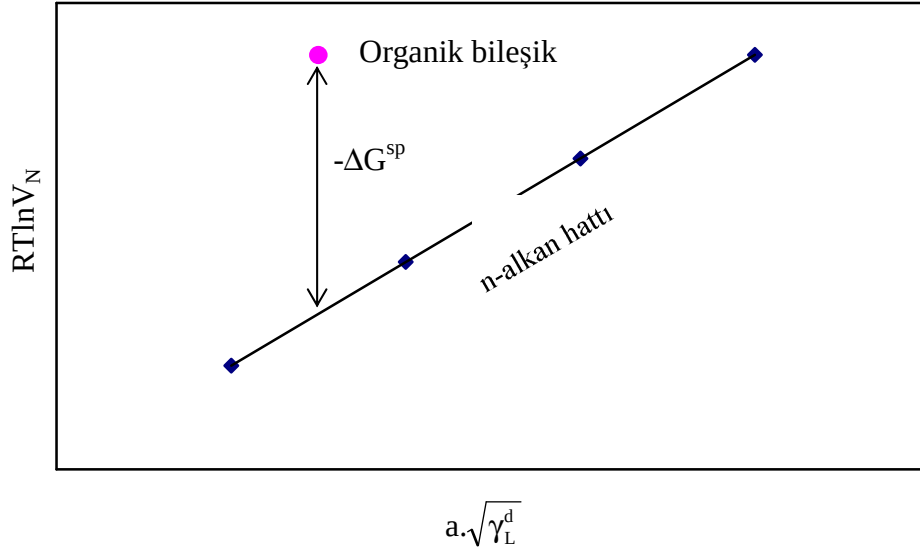
Yöntem 4 Dong ve arkadaşlarının kullandığı yöntemle göre (Dong, et al., 1989), $RT \ln V_N$ değerlerine karşı kullanılan bileşiklerin refraktif indeksinin ve molar hacminin bir fonksiyonu olan, molar deformasyon polarizasyon sabitleri (P_D) grafiğe geçirilir.

Yukarıdaki yöntemlere göre çizilen grafiklerde n -alkan çizgisi ile asidik ya da bazik özellikteki organik bileşiğin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklık, o organik bileşiğin $-\Delta G^{sp}$ 'sini verir. Şekil 3.5'de yöntem 1 uygulanarak $-\Delta G^{sp}$ 'nin belirlenmesi gösterilmiştir.

$$-\Delta G^{sp} = -(\Delta G^o - \Delta G^d) = RT \ln \left(\frac{V_N}{V_{N,ref}} \right) \quad (3.24)$$

Burada; V_N : Asidik ya da bazik özellikteki organik bileşiğin net alıkonma hacmi

$V_{N,ref}$: n -alkan hattındaki imgesel net alıkonma hacmidir.



Şekil 3.5. $RT\ln V_N$ 'e karşı $a\sqrt{\gamma_L^d}$ grafiğinde $-\Delta G^{sp}$ 'nin belirlenmesi

3.4.3. Asidik ve bazik parametreler

Adsorpsiyon entalpisinin spesifik bileşeni (ΔH^{sp}), ΔG^{sp} 'nin sıcaklıkla ilişkisinden belirlenebilir.

$$\Delta H^{sp} = -T^2 \cdot \frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{\Delta G^{sp}}{T} \right) \quad (3.25)$$

Burada, T 'nin birimi K dir. Bu eşitliğe göre $\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T} \right)$ değerlerine karşı $\left(\frac{1}{T} \right)$

değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi ΔH^{sp} 'yi verir.

Adsorban–adsorplanan arasındaki spesifik etkileşim entalpileri, asit-baz özellikleri ile ilişkilidir.

$$-\Delta H^{sp} = K_A \cdot DN + K_D \cdot AN \quad (3.26)$$

Burada K_A ve K_D parametreleri incelenen yüzeyin elektron alabilme (acceptor) ve verebilme (donor) kabiliyetini tanımlar. AN, DN sırasıyla adsorplanan test maddesinin alıcı sayısını (acceptor number) ve verici sayısını (donor number) gösterir.

DN, Lewis bazikliğinin bir ölçüsüdür. 10^{-3} M 1,2-dikloroetan çözeltisindeki standart bir Lewis asidi SbCl_5 (acceptor) ve incelenen baz (donor) arasındaki reaksiyonun ekzotermik molar reaksiyon entalpisi olarak açıklanır. Birimi kJ/mol'dür.

AN, incelenen alıcıda (acceptor) çözünmüş trietilfosfin oksidin (Et_3PO), ^{31}P NMR daki bağlı kimyasal kaymasından belirlenir ve boyutsuzdur.

Riddle ve Fowkes (1990) kimyasal kayma üzerindeki van der Waals kuvvetlerinin etkisini çıkararak AN değerlerinde düzeltme yapmışlar ve modifiye edilmiş alıcı sayılarını (AN^* (kJ/mol)) türetmişlerdir. Bu uygulama K_A ve K_D değerlerini karşılaştırma olanağı ve yüzey karakterini tanımlayan bir parametre (S_c) öngörülmesini sağlar.

$$S_c = K_D / K_A \quad (3.27)$$

S_c 'nin 1'den büyük olması yüzeyin bazik karakterde, S_c 'nin 1'den küçük olması yüzeyin asidik karakterde olduğunun bir göstergesidir.

Eşitlik 3.26'nın tekrar düzenlenmesi ile aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{-\Delta H^{\text{sp}}}{\text{AN}^*} = K_A \cdot \frac{\text{DN}}{\text{AN}^*} + K_D \quad (3.28)$$

Asidik, bazik ve amfoterik olmak üzere farklı özelliklere sahip dikkatlice seçilmiş test maddeleri yardımıyla K_D ve K_A değerleri hesaplanabilir. Eşitlik 3.28'e göre $\left(\frac{-\Delta H^{\text{sp}}}{\text{AN}^*} \right)$ ve $\left(\frac{\text{DN}}{\text{AN}^*} \right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi K_A 'yı kesim noktası K_D 'yi verir.

3.5. Polimerlerin T_g 'leri Üstündeki Sıcaklıklarda Yapılan Uygulamalar

3.5.1. Sorpsiyona ait parametreler

Sorpsiyona ait olan kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^s), kısmi molar entalpi (ΔH_1^s) ve kısmi molar entropi (ΔS_1^s) aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta G_1^s = -RT \ln \left(\frac{M_1 V_g^0}{273,2R} \right) \quad (3.29)$$

$$\Delta H_1^s = -R \frac{\partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \quad (3.30)$$

$$\Delta S_1^s = \frac{(\Delta H_1^s - \Delta G_1^s)}{T} \quad (3.31)$$

Burada M_1 : bileşiğin molekül ağırlığı, R ideal gaz sabitidir (Gray, 1977; Kaya, et al., 1995; Kaya, et al., 2002).

3.5.2. Organik bileşik için ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresinin belirlenmesi

Sonsuz seyreltik durumda organik bileşik için ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir (Gray, 1977; DiPaola-Baranyi, et al., 1978a).

$$\ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_g^0 M_1 p_1^0} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3.32)$$

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.

Organik bileşiğin molar hacmi ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$V_1 = \frac{V_c}{\rho_r} \quad (3.33)$$

Burada V_c organik bileşiğin kritik hacmi ve ρ_r bileşiğin indirgenmiş yoğunluğudur ve aşağıdaki şekilde verilir.

$$\rho_r = 1,20 + (5,565 - 11,03Z_c)(1 - \frac{T}{T_c})^{(0,8Z_c+0,31)} \quad (3.34)$$

Burada Z_c kritik sıkıştırılabilirlik faktörü, T_c ise kritik sıcaklıktır (Kaya, et al., 2002; Yılmaz and Baysal, 1993; Kaya and Demirelli, 1999).

B_{11} ise ikinci virial katsayıdır ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır;

$$\frac{B_{11}}{V_c} = 0,430 - 0,886 \frac{T_c}{T} - 0,694 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 - 0,0375(n-1) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{4,5} \quad (3.35)$$

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

$$\chi_{12}^\infty = \ln \frac{273,2Rv_2}{V_g^0 V_1 P_1^0} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) - 1 \quad (3.36)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. v_2 , polimerin özgül hacmidir.

Sonsuz seyreltik duruma ait diğer termodinamik özellikler aktiflik katsayısı kullanılarak bulunur. Karışımın kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) eşitlik 3.37 yardımıyla, karışımın kısmi molar entalpisi (ΔH_1^∞) ise eşitlik 3.38'e göre $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanır (Guillet, et al., 1989; Gray, 1977).

$$\Delta G_1^\infty = RT \ln(a_1 / w_1)^\infty \quad (3.37)$$

$$\Delta H_1^\infty = R \frac{\partial \ln(a_1/w_1)^\infty}{\partial (1/T)} \quad (3.38)$$

Karışımın kısmi molar entropisi ise entalpi ve serbest enerji kullanılarak bulunur;

$$\Delta S_1^\infty = \frac{\Delta H_1^\infty - \Delta G_1^\infty}{T} \quad (3.39)$$

Karışımın kısmi molar entalpisinin molar buharlaşma entalpisi (ΔH_v) ve sorpsiyon entalpisi (ΔH_1^s) ile ilişkisi aşağıdaki gibi verilir.

$$\Delta H_1^\infty = \Delta H_v + \Delta H_1^s \quad (3.40)$$

3.5.3. Çözünürlük parametreleri

Çözünürlük parametresi, çeşitli organik bileşikler ve bileşik karışımları içindeki polimerin pratik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Organik bileşiğe ait çözünürlük parametresi (δ_1), moleküler arası kuvvetin bir ölçüsü olarak kullanılan ve Hildebrand-Scatchard teorisi ile verilen kohezif enerji yoğunluğunun (δ^2) karekökü olarak tanımlanır.

$$\delta_1 = \left[\frac{\Delta U_v}{V_1} \right]^{0.5} = \left[\frac{(\Delta H_v - RT)}{V_1} \right]^{0.5} \quad (3.41)$$

Bu eşitlik küçük moleküllü sıvılar için çözünürlük parametresinin belirlenmesinde kullanılır. Polimer ve diğer uçucu olmayan bileşikler için uygulanamaz (Price, 1989).

Polimer ve organik bileşiğin karışması sırasında hacim ve basınç değişimi olmadığı kabul edildiğinde Hildebrand-Scatchard eşitliği

$$\Delta H_1^\infty = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.42)$$

ve

$$\Delta G_1^\infty = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.43)$$

şeklinde yazılabilir. Bu teoremin Flory-Huggins teorisiyle birleştirilmesi sonucunda eşitlik 3.44 elde edilir.

$$\chi_{12}^\infty = \frac{V_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.44)$$

Bu eşitlik yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} = \frac{2\delta_2}{RT}\delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} \quad (3.45)$$

elde edilir (DiPaola-Baranyi, et al., 1978b; Price, 1989). Bu denkleme göre δ_1 değerlerine karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} \right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ya da kesme noktasından polimerin çözünürlük parametresi (δ_2) hesaplanabilir.

3.7. TGK ile Polimerler Üzerine Yapılmış Çalışmalar

TGK'nın polimerlere uygulanmaya başlaması ile bu konuya ilişkin literatürdeki çalışmaların sayısı hızla artmıştır ve bu çalışmalar artan bir ivmeyle devam etmektedir.

TGK'de polimerler ile yapılan çalışmalar, polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında veya üstünde olmasına göre gruplandırılabilir. Bu durumlara göre incelenen parametreler de değişiklik göstermektedir. Literatürde polimerin T_g altının ve üstünün bir arada incelendiği çalışmalar da vardır. Örneğin; stiren-bütadien T_g altında ve üstünde incelenerek polimerin yüzey ve yığın etkisi değerlendirilmiş, yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri ve Lewis yüzey asitlik ve bazlık sabitleri belirlenmiştir (Mukhopadhyay and Schreiber, 1993). Başka bir çalışmada ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik polimetil metakrilat yine T_g altında ve üstünde incelenerek yüzey enerjisinin dağılım bileşenleri ve Lewis yüzey asitlik-bazlık sabitleri hesaplanmış, polimerin T_g ile değişen davranışı belirlenmiştir (Hamieh, et al., 2001a, 2001b). Polivinilklorür (Kaya and Ceylan, 1993) ve poli(bütilenterafitalat)'ın da (Santos, et al., 2002a) TGK ile T_g altında ve üstünde incelenerek termodinamik özellikleri belirlenmiştir.

Panzer ve Schreiber (1992), TGK ile polikarbonatı T_g altında incelemişler ve adsorban-adsorplanan arasındaki spesifik etkileşimleri ve Lewis yüzey asitlik-bazlık sabitlerini belirlemişlerdir. Santos ve arkadaşları (2002b) da bisfenol A polikarbonat - poli(bütilen terafitalat) karışımının yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile Lewis asit ve baz bölgelerini ilişkilendirmeye çalışmışlardır. Uhlmann ve Schneider (2002), polietilenin susuz maleik ile radikalik aşılınmış halinin asit-baz yüzey özelliklerini T_g üstünde, dolayısıyla yığın absorpsiyonu katkısıyla incelemişlerdir. Bu nedenle, polialkenler için literatürde bulunan verilerden daha yüksek veriler elde edildiği belirtilmiştir.

Yüzey enerjisinin dağılım bileşenlerinin ve adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin hesaplandığı bir çalışmada, (metilmetakrilat)-ko-(etilenglikol dimetakrilat) ve (glisidil metakrilat)-ko-(etilenglikol dimetakrilat) kopolimerleri kullanılmış ve her iki kopolimer göreceli olarak karşılaştırılmıştır (Onjia, et. al., 2000). Poli(p-fenilen terafitalamit)'in (Chappel and Williams, 1988), polistiren, stiren-nonil

metakrilat kopolimerinin (Bogillo and Voelkel, 1995), politetrafloroetilen'in (Hamieh and Schultz, 2002a), ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik polimetil metakrilatların (Hamieh and Schultz, 2002b) ve (glisidilmetakrilat)-ko-(etilenglikoldimetakrilat) kopolimerin (Nastasovic, et al., 2005) yüzey özellikleri TKG ile incelenmiştir.

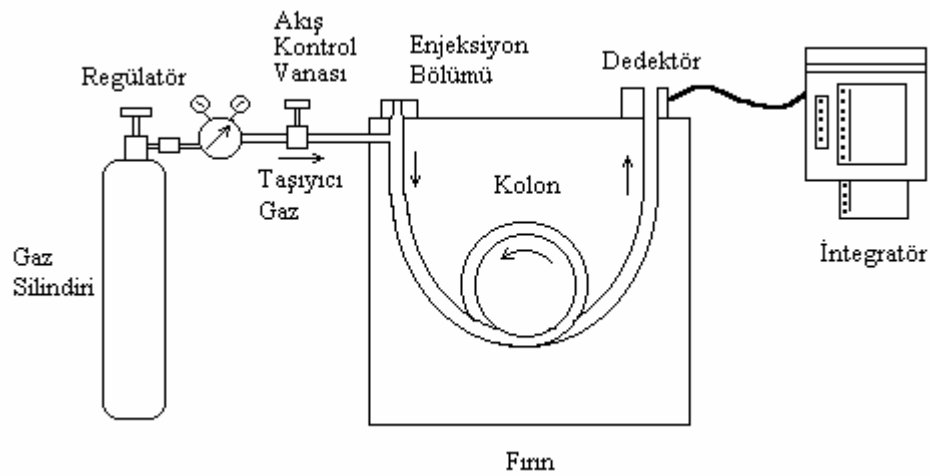
Poli(metilmetakrilat), polistiren (DiPaola-Baranyi, et al., 1978a, 1978b), poli(etilvinilbenzen-divinilbenzen) (Djordjevic and Laub, 1988), poli(p-klorostiren) (Yılmaz, et al., 1992), poliizobütilen (Abdel-Azim, 1993), poli(vinil klorür) (Kaya, et al., 1995), poliakrilat (Tihminlioğlu and Danner, 1999), poli[2-(3-fenilsiklobütil)-2-hidroksietilmetakrilat], poli[2-(3-fenilsiklobütil)-2-hidroksietilmetakrilat-akrilonitril], poli[2-(3-metil-3-fenilsiklobütil)-2-hidroksietilmetakrilat-stiren] (Kaya and Demirelli, 2000), 3,4-diklorobenzilmetakrilat-ko-etilmetakrilat (Demirelli, et al., 2001), poli(metilmetakrilat) (Cankurtaran, et al., 2001), poli[(glisidilmetakrilat-ko-metil, etil, bütül) metakrilat] (Kaya, et al., 2002), polistiren (Etxabarren, et al., 2002), polikaprolakton (Saraç, et al., 2002), poli(5,6-bis(trimetilsilil)norbornen) (Yampolskii, et al., 2004) ve izotaktik poli(1-büten) (Kozłowska, et al., 2005) için polimer-organik bileşik sistemlerinin termodinamik etkileşimleri, polimerlerin T_g 'leri üstünde incelenmiş; ağırlık kesri aktiflik katsayıları, Flory-Huggins polimer-bileşik etkileşim parametreleri ve hem polimer hem de bileşik için hesaplanabilen çözünürlük parametreleri belirlenmiştir. Bu nicelikler; sıcaklık, organik bileşik grubu gibi değişen koşullar için değerlendirilmiştir.

Literatürde yer alan, TKG ile çalışılmış polimerler hidrofobik çapraz bağlı ya da hidrofobik doğrusal kopolimerlerden oluşmaktadır. Hidrofilik kopolimerler ile yapılmış çalışmalara literatürde rastlanmamıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Deney Sistemi

Deney sistemi gaz kromatografisi cihazı, integratör, termometre, barometre, akış ölçer ve taşıyıcı gaz tüpünden oluşmaktadır. Gaz kromatografisinin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Gaz kromatografisinin şematik olarak gösterimi

4.1.1. Gaz kromatografisinin özellikleri

Elüsyon pikleri Unicam 610 gaz kromatografisi cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Cihazın bazı özellikleri Ek Açıklamalar A’da verilmiştir. Kromatografik veriler Unicam 4815 integratörden alınmıştır.

4.1.2. Adsorpsiyon kolonu

İç çapı 5,35 mm olan 2 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır.

4.2. Materyal

4.2.1. Deneylerde kullanılan bileşikler ve özellikleri

Çizelge 4.1. T_g'nin altındaki çalışmalarda kullanılan bileşikler ve özellikleri

	Molekül ağırlığı (g/mol)	Özgül ağırlığı (g/cm ³)	Safılık (%)	a ⁽¹⁾ (A°) ²	γ _L ^{d (1)} (mJ/m ²)	DN ⁽²⁾ (kJ/mol)	AN* ⁽²⁾ (kJ/mol)
<i>n</i> -Pentan	72,15	0,63	99	45,0	16,1	-	-
<i>n</i> -Hekzan	86,18	0,66	95	51,5	18,4	-	-
<i>n</i> -Heptan	100,21	0,68	99	57,0	20,3	-	-
<i>n</i> -Oktan	114,23	0,70	99	63,0	21,3	-	-
Aseton	58,08	0,79	99,5	42,5	16,5	71,40	10,46
Benzen	78,11	0,88	99,5	46,0	26,7	0,42	0,71
DKM	86,95	1,33	99,8	38,0	26,5	0	16,32
Etil asetat	88,11	0,90	99	48,0	19,6	71,82	6,28
THF	72,11	0,89	99,5	45,0	22,5	84,42	2,09
TKM	119,38	1,47	100	44,0	25,9	0	22,59

Çizelge 4.2. T_g'nin üstündeki çalışmalarda kullanılan bileşikler ve özellikleri

	Molekül ağırlığı (g/mol)	Özgül ağırlığı(g/cm ³)	Safılık(%)
<i>n</i> -Pentan	72,15	0,63	99
<i>n</i> -Hekzan	86,18	0,66	95
<i>n</i> -Heptan	100,21	0,68	99
<i>n</i> -Oktan	114,23	0,70	99
<i>n</i> -Nonan	128,26	0,72	99
<i>n</i> -Dekan	142,29	0,73	99
Siklopentan	70,14	0,75	75
Sikloheksan	84,16	0,78	99
Sikloheptan	98,19	0,81	97
Benzen	78,11	0,88	99,5
Toluen	92,14	0,87	99

⁽¹⁾ a, γ_L^d değerleri Schultz et al., 1987; Kamdem et al., 1993'ten alınmıştır.

⁽²⁾ DN, AN* değerleri Panzer and Schreiber, 1992; Santos et al., 2002a'dan alınmıştır.

T_g üstündeki sıcaklıklarda kullanılan bileşiklerin kritik özellikleri ve buhar basınçlarını hesaplamada kullanılan sabitler Ek Açıklamalar B’de verilmiştir.

4.2.2. Kullanılan diblok kopolimerler ve özellikleri

Bu çalışmada yüzey özellikleri belirlenecek olan DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri (sırasıyla $M_n=28300$; $M_n=33500$, $PD=1,06$; $PD=1,14$) yüzey aktif maddeler olup GTP tekniği ile Doç. Dr. Vural Bütün tarafından sentezlenmiştir (Bütün et al., 2001). DEA-DMA kopolimeri % 81,6 ve DMA-MEMA kopolimeri ise %50 DMA birimi içermektedir.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında Perkin Elmer/Pyris 1 - Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile diblok kopolimerlerin TGA (Thermo Gravimetric Analize) ve DSC analizleri yapılmıştır. TGA ve DSC termogramları Ek Açıklamalar C ve D’de verilmiştir. DSC cihazı -155°C ’dan 300°C ’a $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile ısıtılarak diblok kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, [DEA-DMA] için $49,5^{\circ}\text{C}$, [DMA-MEMA] için ise $59,35^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

TGK ile de T_g belirlemesi yapılabilmektedir (Kaya et al., 1993; Bogillo and Voelkel, 1995; Hamieh et al., 2001; Shillcock and Price, 2003; Kunaver et al., 2004). Bunu test etmek amacıyla, DMA-MEMA diblok kopolimerinin T_g değeri TGK yöntemiyle de belirlenmiştir. Bulunan T_g değeri DSC yöntemiyle bulunan T_g değeriyle yaklaşık aynıdır. Yapılan bu çalışmanın açıklaması Ek Açıklamalar E’de verilmiştir.

4.3. Diblok Kopolimerlerin Destek Katısı Üzerine Kaplanması ve Kolonunun Hazırlanması

Chromosorb W-AW-DMCS (Aldrich, 60-80 mesh partikül boyutunda, asitle yıkanmış ve dimetildiklorsilan ile muamele edilmiş) destek katısı üzerine kaplanmıştır. Bunun için literatürde “soaking metodu” olarak verilen kaplama yöntemi kullanılmıştır.

Bu metoda göre kütlesi belli polimer uygun çözücünde çözülüp, çözelti haline getirilir. Miktarı bilinen destek katısı cam plaka üzerine ince bir katman şeklinde yayılır. Hazırlanan polimer çözeltisi, destek katısı üzerine yavaş yavaş ilave edilir. Bu işlem sırasında polimer çözeltisinin cam plaka yüzeyi ile temas etmemesine dikkat edilmelidir. Bir süre beklenerek çözücünün buharlaşmasına izin verilir ve karıştırılır.

Tekrar ince bir katman halinde yayılan katı üzerine polimer çözeltisi aynı şekilde ilave edilir, çözücünün buharlaşmasına izin verilir, karıştırılır. Bu işlemler tüm çözelti destek katısı üzerine ilave edilinceye kadar tekrarlanır. Helva haline gelen katı etüvde vakum altında kurutulur (Al Saigh and Munk, 1984).

Bu çalışmada polimerler THF’de çözülmüş, yaklaşık %10 yükleme oranında olacak şekilde ChromosorbW-AW üzerine kaplanmış ve oda sıcaklığında etüvde vakum altında 48 saat kurutulmuştur.

Bu kaplama yöntemiyle polimer kaybı ihmal edilebilecek kadar azdır. %10 diblok kopolimer yükleme oranı, hazırlanan dolgu maddesinin 800 °C’de kalsinasyonu ile test edilmiştir. Sonuçta DEA-DMA diblok kopolimeri için %9,82; DMA-MEMA diblok kopolimeri için %10 yükleme oranı bulunmuştur.

Hazırlanan dolgu maddelerinin yüzey alanları TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında Micromeritics-Flow Sorb II 2300 cihazı ile azot adsorpsiyonu yöntemiyle (B.E.T. metodu) belirlenmiştir.

Kolon önce su, sonra da etanol ve asetonla temizlendikten sonra, azot gazı geçirilerek kurutulmuştur. Dolgu maddesi kolona vakum ve titreştirici yardımıyla doldurulmuştur. Dedektör bağlantısı yapılmadan 2 saat süreyle kolondan taşıyıcı gaz geçirilmiştir. Deney öncesinde kolondan T_g altı çalışmaları için T_g sıcaklığında, T_g üstü çalışmaları için maksimum çalışma sıcaklığında (140°C’de) 24 saat azot taşıyıcı gazı geçirilerek adsorban şartlandırılmıştır.

4.4. Kullanılan Bileşikler için Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi

Sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılan polimer-organik bileşik sistemi için taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmış ve pikler alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılarak belirlenmiştir. Kolon, dedektör ve enjektör sıcaklıkları istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra, taşıyıcı gazın akış hızı sabun köpüklü akış ölçerle, giriş basıncı manometreyle, çıkış basıncı da atmosfer basıncı varsayılarak barometreyle ölçülmüştür. Kolondaki ölü zaman metan gazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen pikler simetriktir ve alıkonma zamanı enjeksiyon hacmiyle değişmemektedir. Bu piklerin örnekleri Ek Açıklamalar F ve G’de verilmiştir. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için T_g ’nin altındaki ve üstündeki çalışma şartları Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için T_g'nin altındaki ve üstündeki çalışma şartları

	DEA-DMA				DMA-MEMA			
Dolgu maddesinin miktarı (g kuru ağırlık)	10,06				10,1			
Dolgu maddesinin özgül yüzey alanı (m ² /g)	1,47				0,95			
	T _g 'nin altı için		T _g 'nin üstü için		T _g 'nin altı için		T _g 'nin üstü için	
	<i>n</i> - Alkanlar için	Diğer bileşikler için	<i>n</i> - Alkanlar için	Diğer bileşikler için	<i>n</i> - Alkanlar için	Diğer bileşikler için	<i>n</i> - Alkanlar için	Diğer bileşikler için
Dedektör sıcaklığı (°C)	180		250		180		250	
Enjektör sıcaklığı (°C)	150		230		150		230	
Kolon sıcaklığı (°C arası)	30-50		110-140		30-50		110-140	
Taşıyıcı gazın akış hızı (ml/dk)	50	80	20 (dekan için 40)	20 (Benzen ve toluen için 40)	50	80	30	30

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR

5.1. T_g Altındaki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

5.1.1 *n*-Alkan—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar

Çizelge 5.1 *n*-Alkan—DEA-DMA, Çizelge 5.2 *n*-Alkan—DMA-MEMA blok kopolimer sistemleri için elde edilen elüsyon pikleri ile ilgili verileri içermektedir. Bu çizelgelerde T kolon sıcaklığı, T_o oda sıcaklığı, F_o oda sıcaklığında ölçülen taşıyıcı gazın akış hızı, P_g ve $P_ç$ kolon giriş ve çıkış basınçları, t_0 inert gazın alıkonma zamanı, t_A enjekte edilen bileşiğin alıkonma zamanıdır.

Her bir sıcaklık için eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplanan net alıkonma hacimleri, Çizelge 5.3 ve 5.4'te verilmiştir.

$$V_N = F_o \cdot \frac{T}{T_o} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_g/P_ç)^2 - 1}{(P_g/P_ç)^3 - 1} \right] (t_A - t_0) \quad (3.7)$$

$$\Delta H^o = -R \frac{d \ln V_N}{d(1/T)} \quad (3.12)$$

Daha sonra eşitlik 3.12'ye göre $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 5.1 ve 5.2) eğimden standart diferansiyel adsorpsiyon entalpisi, hesaplanmıştır.

Standart adsorpsiyon serbest enerjisi de eşitlik 3.10'dan bulunmuştur.

$$\Delta G^o = -RT \ln \left(\frac{V_N \cdot P_o}{m \cdot S \cdot \prod_o} \right) \quad (3.10)$$

Standart adsorpsiyon entropisi ΔS^o , ΔG^o ve ΔH^o arasındaki lineer ilişkiyi veren eşitlik 3.13'ten hesaplanmıştır.

$$\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T} \quad (3.13)$$

n-Alkanlar ve diğer bileşikler için hesaplanan adsorpsiyon termodinamik parametreleri Bölüm 5.1.3'teki Çizelge 5.9 ve 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.1. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	F ₀ (mm ³ /s)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
<i>n</i> -Pentan	30	24	833,33	949,36	690,79	48	79
	35	24	833,33	973,72	689,29	46	74
	40	24	833,33	989,24	689,29	46	71
	45	23	833,33	1002,58	692,29	42	65
	50	23	833,33	1002,58	692,29	42	63
<i>n</i> -Hekzan	30	24	833,33	949,36	690,79	48	139
	35	24	833,33	973,72	689,29	46	125
	40	24	833,33	989,24	689,29	46	113
	45	23	833,33	1002,58	692,29	42	101
	50	23	833,33	1002,58	692,29	42	94
<i>n</i> -Heptan	30	24	833,33	948,61	690,04	48	305
	35	24	833,33	973,72	689,29	46	261
	40	24	833,33	989,24	689,29	46	225
	45	24	833,33	1002,58	692,29	42	189
	50	23	833,33	1002,58	692,29	42	170
<i>n</i> -Oktan	30	25	1333,33	1091,92	688,54	31	485
	35	25	1333,33	1097,09	688,54	30	401
	40	24	1333,33	1103,01	689,29	30	338
	45	24	1333,33	1110,43	691,54	30	284
	50	23	1333,33	1111,18	692,29	29	243

Çizelge 5.2. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 833,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

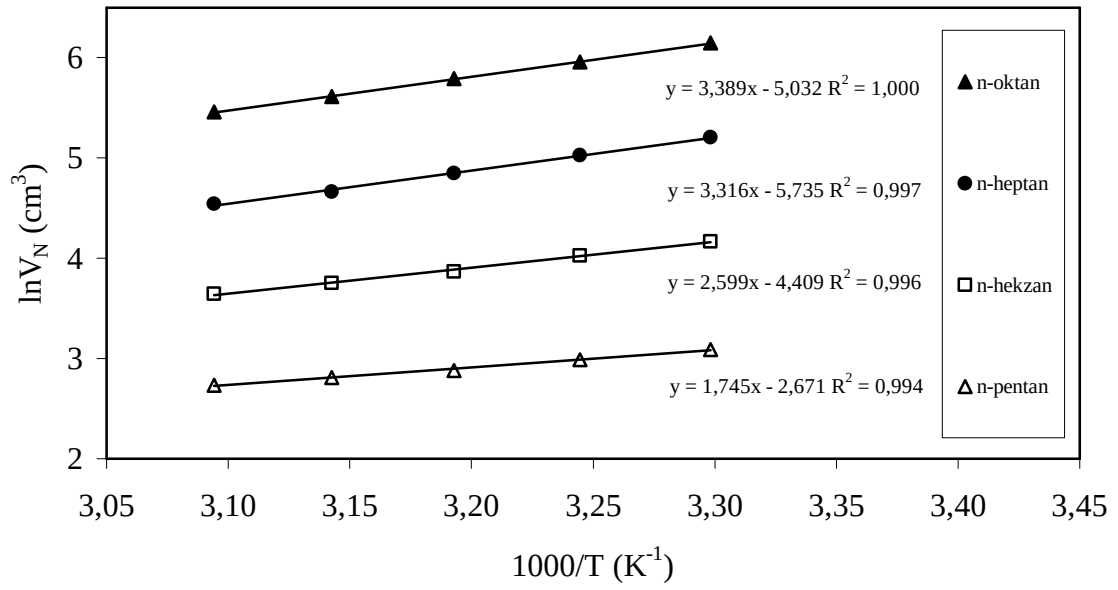
<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
<i>n</i> -Pentan	30	22	1003,33	693,04	48	52
	35	23	1013,67	693,04	45	49
	40	23	1030,69	694,54	43	48
	45	23	1043,20	691,54	43	48
	50	23	1077,90	690,04	40	46
	60	24	1090,42	687,04	40	46
<i>n</i> -Hekzan	30	22	1003,33	693,04	48	55
	35	23	1013,67	693,04	45	53
	40	23	1030,69	694,54	43	53
	45	23	1063,14	690,79	41	53
	50	23	1077,15	689,29	40	54
	60	24	1090,42	687,04	40	52
<i>n</i> -Heptan	30	24	1007,75	692,29	47	63
	35	23	1011,50	696,04	47	72
	40	23	1030,69	694,54	43	73
	45	23	1063,14	690,79	41	74
	50	23	1077,15	689,29	40	76
	60	24	1091,17	687,79	40	72
<i>n</i> -Oktan	30	22	1003,33	693,04	48	110
	35	23	1011,50	696,04	47	140
	40	23	1029,94	693,79	43	143
	45	23	1063,14	690,79	41	138
	50	24	1076,40	688,54	41	135
	60	24	1091,17	687,79	40	117

Çizelge 5.3. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri

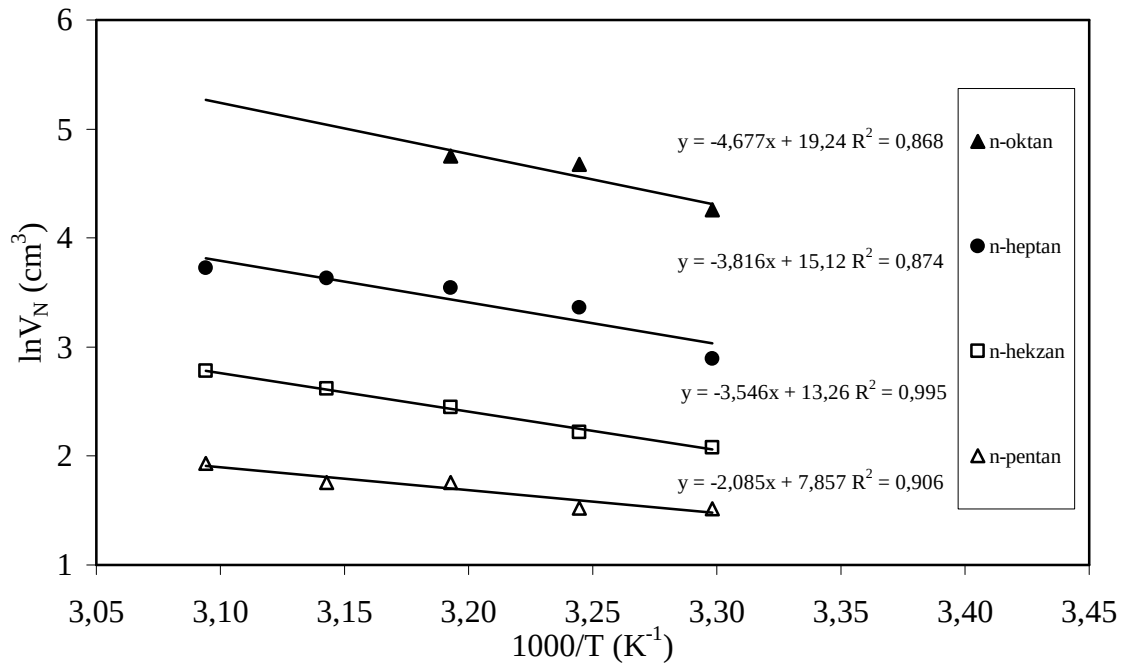
<i>n</i> -Alkanlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _N (cm ³)	lnV _N
<i>n</i> -Pentan	303,2	3,298	22,018	3,092
	308,2	3,245	19,865	2,989
	313,2	3,193	17,842	2,882
	318,2	3,143	16,635	2,811
	323,2	3,094	15,427	2,736
<i>n</i> -Hekzan	303,2	3,298	64,632	4,169
	308,2	3,245	56,047	4,026
	313,2	3,193	47,816	3,867
	318,2	3,143	42,672	3,754
	323,2	3,094	38,200	3,643
<i>n</i> -Heptan	303,2	3,298	182,499	5,207
	308,2	3,245	152,533	5,027
	313,2	3,193	127,747	4,850
	318,2	3,143	105,961	4,663
	323,2	3,094	94,031	4,544
<i>n</i> -Oktan	303,2	3,298	468,033	6,149
	308,2	3,245	387,519	5,960
	313,2	3,193	327,068	5,790
	318,2	3,143	273,382	5,611
	323,2	3,094	234,805	5,459

Çizelge 5.4. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _N (cm ³)	lnV _N
<i>n</i> -Pentan	303,2	3,298	2,767	1,018
	308,2	3,245	2,784	1,024
	313,2	3,193	3,503	1,254
	318,2	3,143	3,521	1,259
	323,2	3,094	4,192	1,433
	333,2	3,001	4,260	1,449
<i>n</i> -Hekzan	303,2	3,298	4,842	1,577
	308,2	3,245	5,568	1,717
	313,2	3,193	7,006	1,947
	318,2	3,143	8,337	2,121
	323,2	3,094	9,778	2,280
	333,2	3,001	8,521	2,143
<i>n</i> -Heptan	303,2	3,298	10,953	2,394
	308,2	3,245	17,474	2,861
	313,2	3,193	21,018	3,045
	318,2	3,143	22,926	3,132
	323,2	3,094	25,143	3,225
	333,2	3,001	22,728	3,124
<i>n</i> -Oktan	303,2	3,298	42,882	3,758
	308,2	3,245	65,002	4,174
	313,2	3,193	70,045	4,249
	318,2	3,143	67,390	4,210
	323,2	3,094	65,413	4,181
	333,2	3,001	54,690	4,002



Şekil 5.1. n -Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri



Şekil 5.2. n -Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

5.1.2. Asidik/bazik bileşik—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar

Çizelge 5.5 asidik/bazik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi, Çizelge 5.6 asidik/bazik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemleri için elde edilen elüsyon pikleri ile ilgili verileri içermektedir.

Çizelge 5.5. Asidik/bazik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 1333,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
Aseton	30	25	1092,67	689,29	32	147
	35	25	1096,34	687,79	30	130
	40	24	1103,01	689,29	30	111
	45	24	1110,43	691,54	30	99
	50	23	1111,18	692,29	29	89
Benzen	30	25	1091,92	688,54	31	443
	35	25	1095,59	687,04	30	368
	40	25	1103,01	689,29	30	311
	45	24	1109,68	690,79	30	262
	50	24	1110,43	691,54	29	226
DKM	30	24	1094,17	690,79	32	267
	35	25	1095,59	687,04	30	218
	40	25	1103,01	689,29	30	185
	45	24	1109,68	690,79	30	158
	50	24	1110,43	691,54	29	138
Etilasetat	30	25	1091,92	688,54	31	305
	35	25	1095,59	687,04	30	254
	40	25	1103,01	689,29	30	211
	45	24	1110,43	691,54	30	179
	50	24	1110,43	691,54	29	153
THF	30	25	1091,92	688,54	31	293
	35	25	1095,59	687,04	30	249
	40	24	1103,01	689,29	30	209
	45	24	1110,43	691,54	30	177
	50	24	1110,43	691,54	29	154
TKM	30	25	1092,67	689,29	32	737
	35	25	1096,34	687,79	30	589
	40	24	1103,01	689,29	30	479
	45	24	1110,43	691,54	30	390
	50	23	1111,18	692,29	29	325

Çizelge 5.6. Asidik/bazik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 1333,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
Aseton	30	24	1168,82	693,04	32	109
	35	24	1187,33	696,04	32	102
	40	23	1205,77	693,79	30	89
	45	23	1202,02	690,04	30	83
	50	23	1205,69	688,54	30	74
	60	24	1204,19	687,04	30	63
Benzen	30	24	1169,57	693,79	32	215
	35	24	1185,83	694,54	32	214
	40	23	1205,02	693,04	30	188
	45	23	1202,02	690,04	30	174
	50	24	1204,94	687,79	30	156
	60	23	1204,19	687,04	30	126
DKM	30	24	1169,57	693,79	32	205
	35	24	1186,58	695,29	32	180
	40	23	1205,02	693,04	30	150
	45	23	1202,02	690,04	30	133
	50	24	1204,94	687,79	30	115
	60	23	1204,19	687,04	30	91
Etilasetat	30	24	1168,82	693,04	32	187
	35	24	1186,58	695,29	32	173
	40	23	1205,02	693,04	30	146
	45	23	1202,02	690,04	30	132
	50	23	1204,94	687,79	30	116
	60	24	1204,19	687,04	30	92
THF	30	24	1169,57	693,79	32	138
	35	24	1186,58	695,29	32	144
	40	23	1205,02	693,04	30	128
	45	23	1202,02	690,04	30	117
	50	23	1204,94	687,79	30	108
	60	24	1204,19	687,04	30	88
TKM	30	24	1168,82	693,04	32	431
	35	23	1186,58	695,29	32	377
	40	23	1205,02	693,04	30	309
	45	23	1202,02	690,04	30	269
	50	23	1205,69	688,54	30	229
	60	23	1204,19	687,04	30	166

Her bir sıcaklık için hesaplanan net alıkonma hacimleri DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için Çizelge 5.7’de, DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için Çizelge 5.8’de verilmiştir.

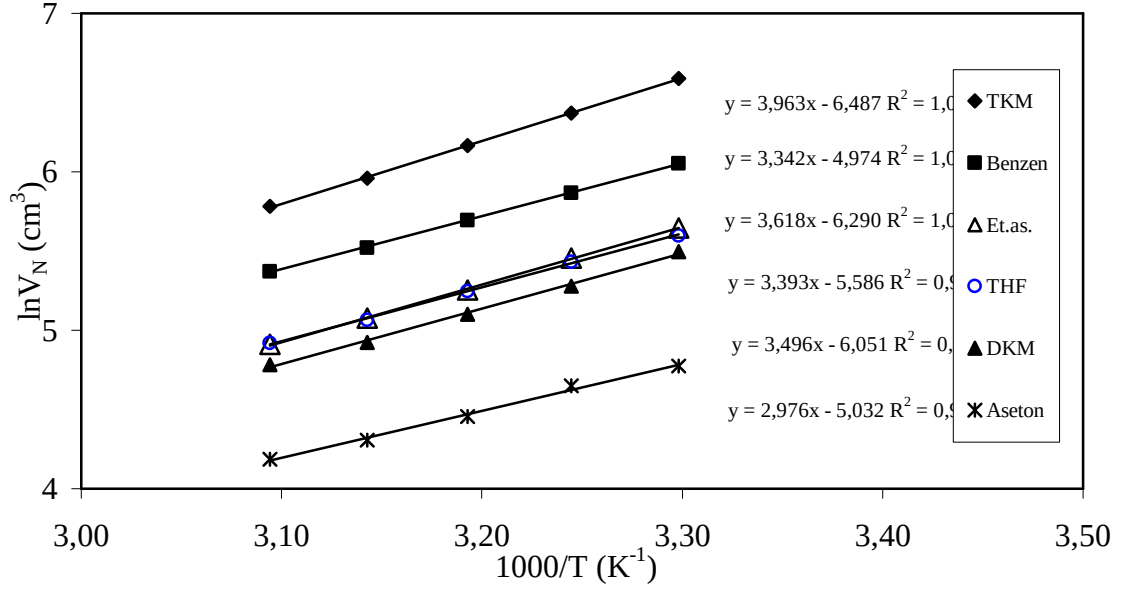
Çizelge 5.7. Asidik/bazik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri

Asidik/bazik bileşikler	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _N (cm ³)	lnV _N
Aseton	303,2	3,298	118,587	4,776
	308,2	3,245	104,424	4,648
	313,2	3,193	86,015	4,455
	318,2	3,143	74,265	4,308
	323,2	3,094	65,833	4,187
Benzen	303,2	3,298	424,735	6,051
	308,2	3,245	352,853	5,866
	313,2	3,193	297,396	5,695
	318,2	3,143	249,633	5,520
	323,2	3,094	215,365	5,372
DKM	303,2	3,298	243,279	5,494
	308,2	3,245	196,262	5,279
	313,2	3,193	164,044	5,100
	318,2	3,143	137,729	4,925
	323,2	3,094	119,161	4,780
Etilasetat	303,2	3,298	282,469	5,644
	308,2	3,245	233,844	5,455
	313,2	3,193	191,561	5,255
	318,2	3,143	160,370	5,077
	323,2	3,094	135,559	4,909
THF	303,2	3,298	270,098	5,599
	308,2	3,245	228,624	5,432
	313,2	3,193	190,082	5,247
	318,2	3,143	158,217	5,064
	323,2	3,094	136,653	4,917
TKM	303,2	3,298	726,991	6,589
	308,2	3,245	583,728	6,369
	313,2	3,193	476,798	6,167
	318,2	3,143	387,471	5,960
	323,2	3,094	324,777	5,783

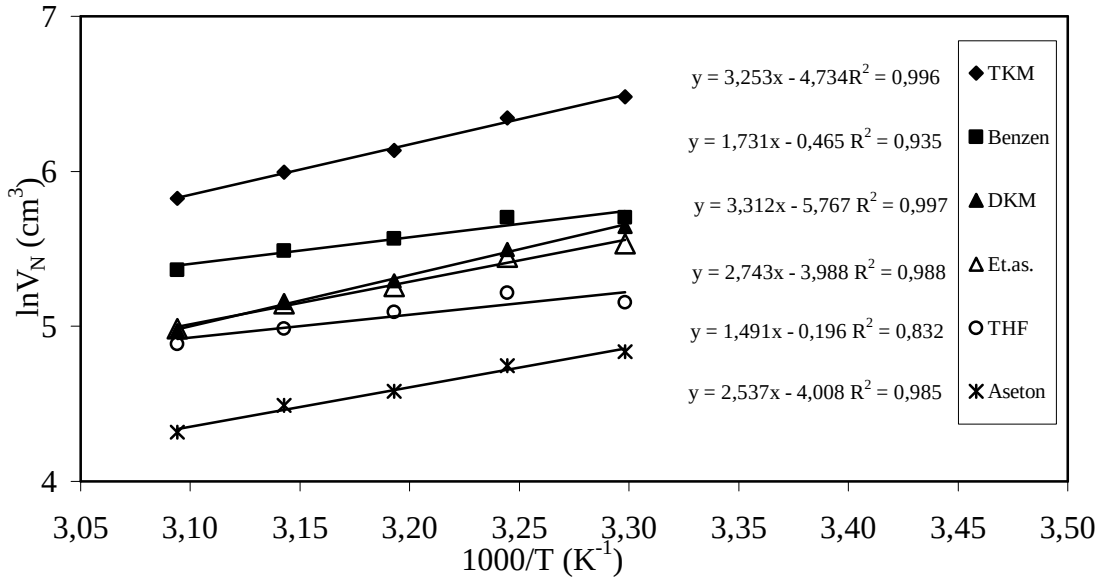
Çizelge 5.8. Asidik/bazik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için net alıkonma hacimleri

Asidik/bazik bileşikler	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _N (cm ³)	lnV _N
Aseton	303,2	3,298	76,313	4,335
	308,2	3,245	69,953	4,248
	313,2	3,193	59,326	4,083
	318,2	3,143	54,054	3,990
	323,2	3,094	45,409	3,816
	333,2	3,001	34,969	3,554
Benzen	303,2	3,298	181,424	5,201
	308,2	3,245	181,763	5,203
	313,2	3,193	158,820	5,068
	318,2	3,143	146,864	4,990
	323,2	3,094	129,555	4,864
	333,2	3,001	102,072	4,626
DKM	303,2	3,298	171,511	5,145
	308,2	3,245	147,855	4,996
	313,2	3,193	120,623	4,793
	318,2	3,143	105,048	4,654
	323,2	3,094	87,398	4,470
	333,2	3,001	64,858	4,172
Etilasetat	303,2	3,298	153,618	5,034
	308,2	3,245	140,861	4,948
	313,2	3,193	116,602	4,759
	318,2	3,143	104,028	4,645
	323,2	3,094	88,725	4,486
	333,2	3,001	65,700	4,185
THF	303,2	3,298	105,087	4,655
	308,2	3,245	111,890	4,718
	313,2	3,193	98,509	4,590
	318,2	3,143	88,730	4,486
	323,2	3,094	80,472	4,388
	333,2	3,001	61,461	4,118
TKM	303,2	3,298	395,442	5,980
	308,2	3,245	345,825	5,846
	313,2	3,193	280,448	5,636
	318,2	3,143	243,753	5,496
	323,2	3,094	205,375	5,325
	333,2	3,001	144,602	4,974

Şekil 5.3 ve 5.4'te asidik/bazik bileşik—diblok kopolimer sistemleri için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.3. Asidik/bazik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri



Şekil 5.4. Asidik/bazik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafikleri

5.1.3. Organik bileşik — diblok kopolimer sistemleri için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

Çizelge 5.9’da organik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri verilmiştir.

Çizelge 5.9. Organik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

	$-\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$-\Delta S^{\circ} \cdot 10^3$ (kJ/mol.K)	$-\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)
<i>n</i> -Pentan	14,505	-22,102	21,427
<i>n</i> -Hekzan	21,604	-7,653	24,001
<i>n</i> -Heptan	27,569	3,367	26,515
<i>n</i> -Oktan	28,175	-2,474	28,950
Aseton	24,743	-2,473	25,517
Benzen	27,784	-2,954	28,709
DKM	30,273	9,863	27,185
Etil asetat	30,082	7,985	27,581
THF	28,207	2,132	27,540
TKM	32,951	9,622	29,937

Çizelge 5.10’da organik bileşik— DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri verilmiştir.

Çizelge 5.10.Organik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

	ΔH° (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ} \cdot 10^3$ (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
<i>n</i> -Pentan	17,331	113,076	-18,084
<i>n</i> -Hekzan	29,481	157,967	-19,994
<i>n</i> -Heptan	31,722	173,463	-22,606
<i>n</i> -Oktan	38,882	206,174	-25,679
Aseton	-21,088	14,431	-25,608
Benzen	-14,393	43,889	-28,139
DKM	-27,533	-0,192	-27,473
Etil asetat	-22,805	14,600	-27,378
THF	-12,396	46,131	-26,844
TKM	-27,044	8,396	-29,673

5.2. T_g Altındaki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenlerinin Hesaplanması

5.2.1. Dorris ve Gray yöntemine göre γ_s^d değerinin hesaplanması

Bu yöntemle göre, γ_s^d değerleri eşitlik 3.17'den hesaplanmıştır.

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_{CH_2})^2}{4.N^2.a_{CH_2}^2.\gamma_{CH_2}} \quad (3.17)$$

Buradaki ΔG_{CH_2} değerlerini 3.17 denkleminde göre çalışılan sıcaklıklar için n -alkanların karbon sayısına karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi vermiştir.

$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \right) \quad (3.18)$$

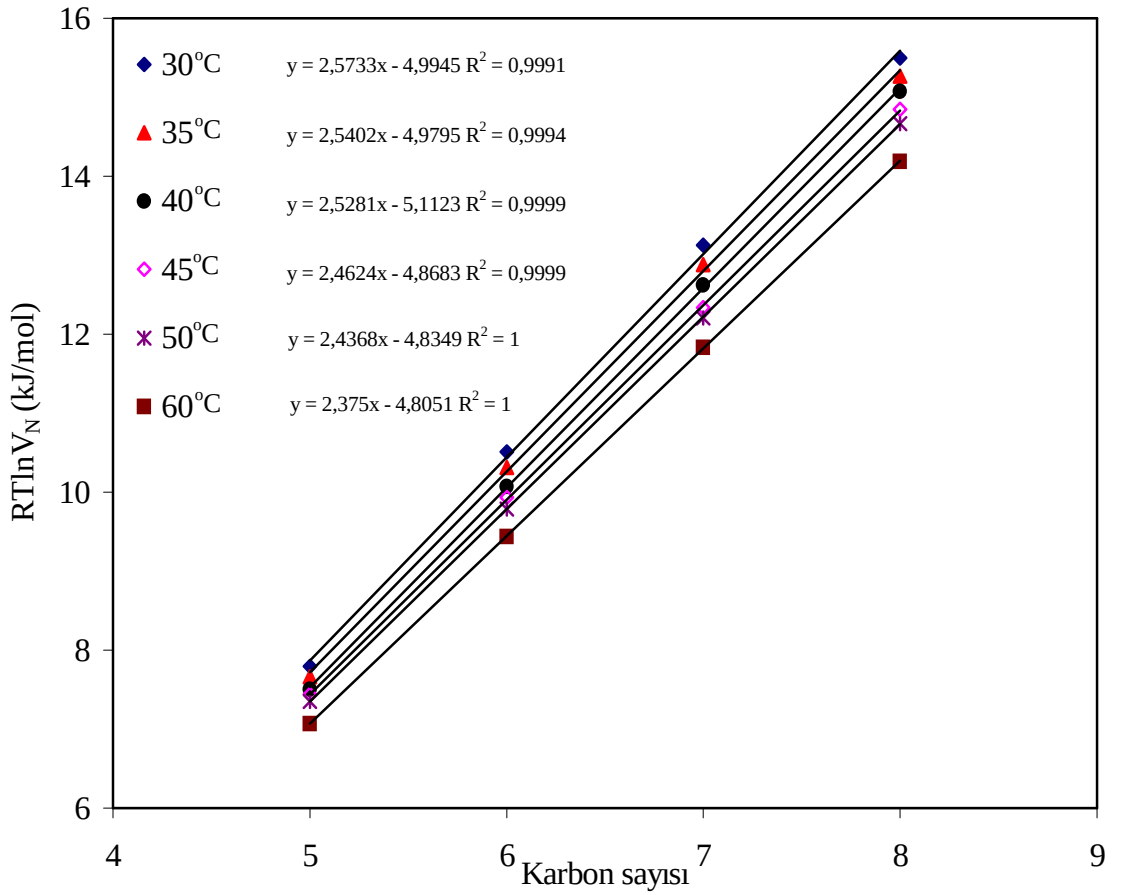
Çizelge 5.11 ve 5.12'de çalışılan sıcaklıklarda DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için n -alkanların $RT \ln V_N$ değerleri verilmiştir. Şekil 5.5 ve 5.6'da da bu sıcaklıklardaki C sayısı- $RT \ln V_N$ grafikleri verilmiştir

Çizelge 5.11. Çalışılan sıcaklıklarda DEA-DMA diblok kopolimeri için n -alkanların $RT \ln V_N$ değerleri

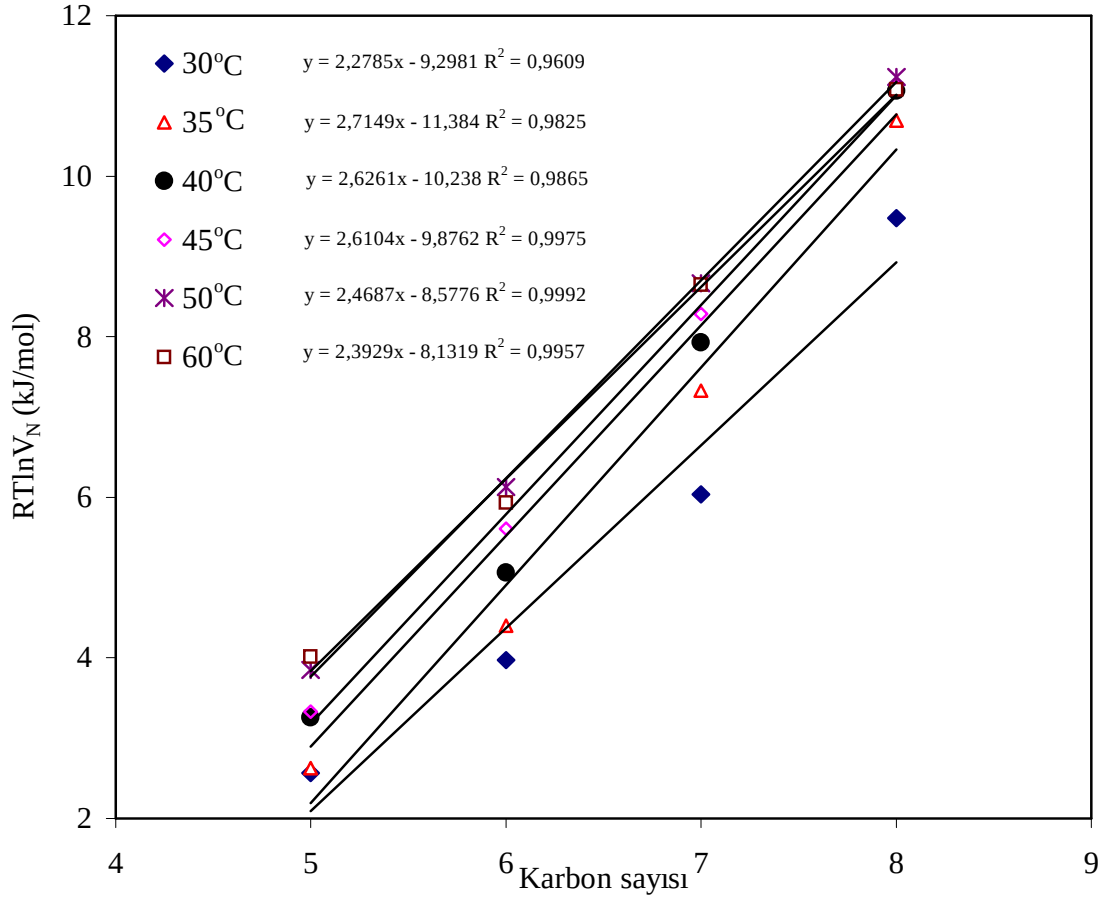
	RTlnV _N (kJ/mol)					
	30 (°C)	35 (°C)	40 (°C)	45 (°C)	50 (°C)	60 (°C)
<i>n</i>-Pentan	7,794	7,659	7,503	7,438	7,352	7,069
<i>n</i>-Hekzan	10,509	10,317	10,070	9,930	9,789	9,439
<i>n</i>-Heptan	13,125	12,882	12,629	12,336	12,209	11,835
<i>n</i>-Oktan	15,499	15,271	15,077	14,844	14,668	14,187

Çizelge 5.12. Çalışılan sıcaklıklarda DMA-MEMA diblok kopolimeri için n -alkanların $RT\ln V_N$ değerleri

	$RT\ln V_N$ (kJ/mol)					
	30 (°C)	35 (°C)	40 (°C)	45 (°C)	50 (°C)	60 (°C)
<i>n</i>-Pentan	2,565	2,624	3,264	3,330	3,851	4,015
<i>n</i>-Hekzan	3,976	4,400	5,069	5,610	6,127	5,935
<i>n</i>-Heptan	6,034	7,330	7,930	8,287	8,665	8,653
<i>n</i>-Oktan	9,474	10,696	11,065	11,139	11,234	11,086



Şekil 5.5. Çalışılan sıcaklıklarda DEA-DMA diblok kopolimeri için Karbon sayısı- $RT\ln V_N$ grafikleri



Şekil 5.6. Çalışılan sıcaklıklarda DMA-MEMA diblok kopolimeri için Karbon sayısı- $RT \ln V_N$ grafikleri

Eşitlik 3.17'deki γ_{CH_2} değeri $\gamma_{CH_2} \text{ (mJ/m}^2\text{)} = 35,6 + 0,058(293-T(K))$ eşitliğiyle hesaplanmıştır. a_{CH_2} değeri de $0,06 \text{ nm}^2$ alınarak γ_s^d değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.13 ve 5.14'te hesaplanan bu değerler verilmiştir.

Çizelge 5.13. DEA-DMA diblok kopolimeri için sıcaklıkla ΔG_{CH_2} , γ_{CH_2} ve γ_s^d değerlerinin değişimi

T (°C)	ΔG_{CH_2} (J/mol)	γ_{CH_2} (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
30	2573,3	35,02	36,23
35	2540,2	34,73	35,60
40	2528,1	34,44	35,56
45	2462,4	34,15	34,02
50	2436,8	33,86	33,60
60	2375,0	33,28	32,48

Çizelge 5.14. DMA-MEMA diblok kopolimeri için sıcaklıkla ΔG_{CH_2} , γ_{CH_2} ve γ_s^d değerlerinin değişimi

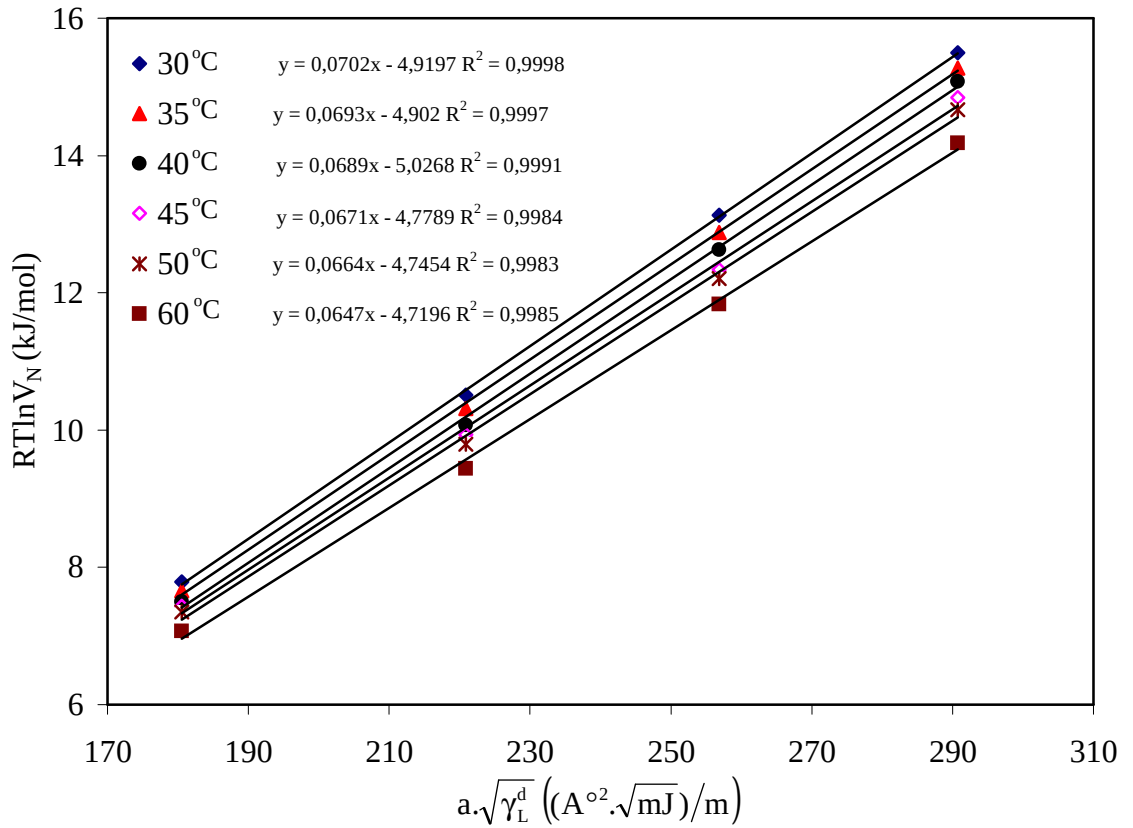
T (°C)	ΔG_{CH_2} (J/mol)	γ_{CH_2} (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)
30	2278,5	35,02	28,41
35	2714,9	34,73	40,67
40	2626,1	34,44	38,37
45	2610,4	34,15	38,24
50	2468,7	33,86	34,49
60	2392,9	33,28	32,97

5.2.2. Schultz ve arkadaşlarının yöntemine göre diblok kopolimerler için γ_s^d değerlerinin hesaplanması

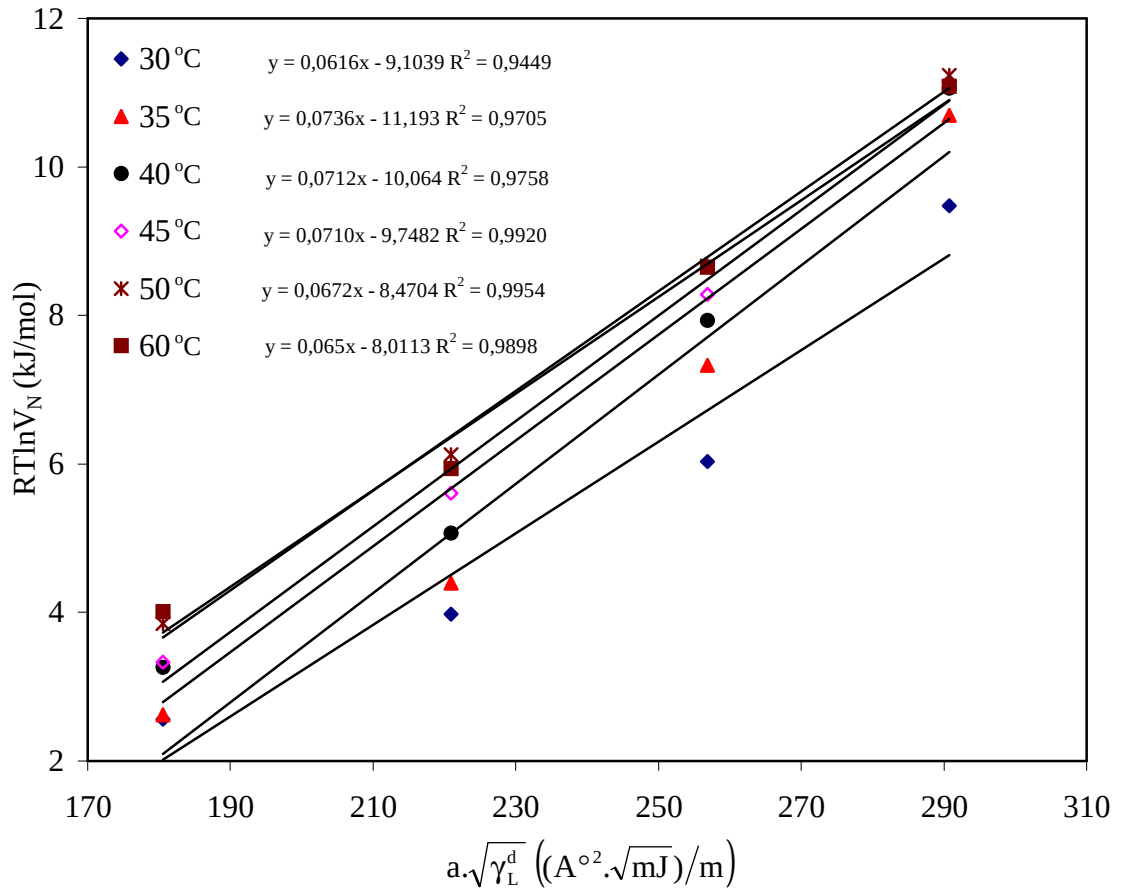
n-Alkan serisi için Çizelge 4.1'deki verilere göre hesaplanan $a.\sqrt{\gamma_L^d}$ değerlerine karşı Çizelge 5.11 ve 5.12'deki $RT\ln V_N$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğimleri $2N.\sqrt{\gamma_s^d}$ değerlerini vermiştir (Eşitlik 3.22).

$$RT\ln V_N = 2N.\sqrt{\gamma_s^d} .a.\sqrt{\gamma_L^d} + \text{sabit} \quad (3.22)$$

Çalışılan her bir sıcaklık için elde edilen grafikler Şekil 5.7 ve 5.8'de, bu grafiklerden hesaplanan γ_s^d değerleri de Çizelge 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.7. Çalışılan sıcaklıklarda DEA-DMA diblok kopolimeri için $RT\ln V_N - a.\sqrt{\gamma_L^d}$ grafikleri



Şekil 5.8. Çalışılan sıcaklıklarda DMA-MEMA diblok kopolimeri için $RT\ln V_N - a.\sqrt{\gamma_L^d}$ grafikleri

Çizelge 5.15. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için sıcaklıkla γ_s^d değerlerinin değişimi

T (°C)	γ_s^d (mJ/m ²)	
	[DEA-DMA]	[DMA-MEMA]
30	33,98	26,179
35	33,10	37,337
40	32,75	34,982
45	31,04	34,750
50	30,40	31,134
60	28,88	29,189

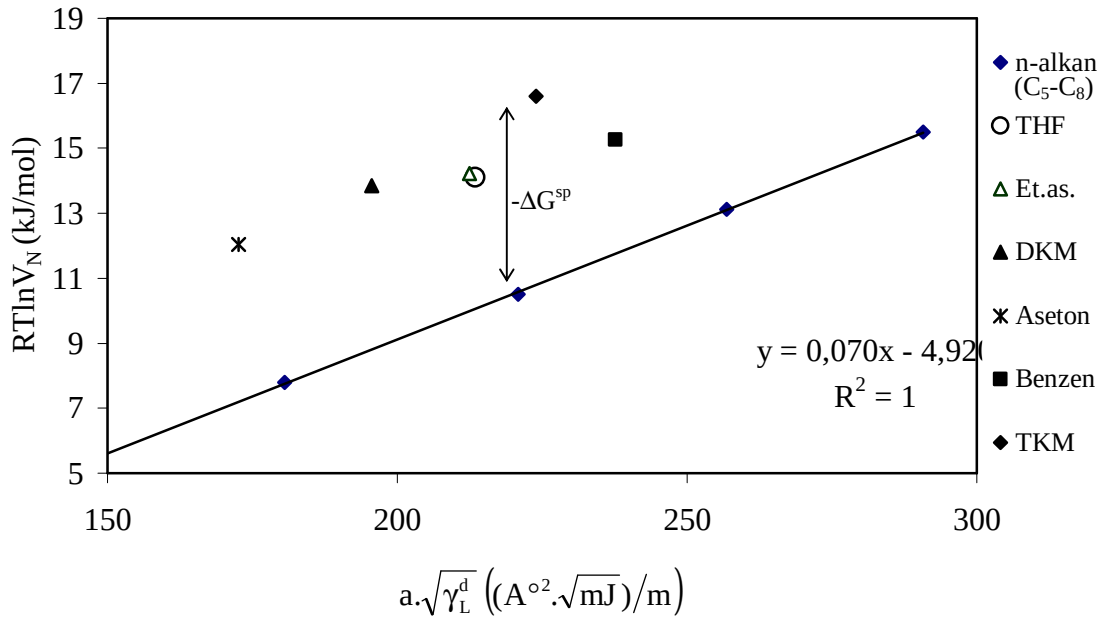
5.3. T_g Altındaki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Asitlik ve Bazlık Sabitlerinin Hesaplanması

5.3.1. $-\Delta G^{sp}$ değerlerinin hesaplanması

$-\Delta G^{sp}$ değerlerinin hesaplanmasında Bölüm 3.4.2.2’de anlatılan ilk yöntem kullanılmıştır.

Şekil 5.9’da gösterildiği gibi n -alkan hattı ile asidik ya da bazik özellikteki organik bileşiğin bulunduğu nokta arasındaki dikey uzaklıktan, o bileşiğe ait $-\Delta G^{sp}$ değeri bulunmuştur.

Bu yöntemle bulunan $-\Delta G^{sp}$ değerleri DEA-DMA diblok kopolimeri için Çizelge 5.16 ve DMA-MEMA diblok kopolimeri için Çizelge 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.9. 30 °C’de organik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için

$RT\ln V_N - a \cdot \sqrt{\gamma_L^d}$ grafiği

Çizelge 5.16. Organik bileşik—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)				
Organik bileşik	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Aseton	4,842	4,855	4,732	4,594	4,537
Benzen	3,493	3,469	3,480	3,437	3,403
DKM	5,041	4,880	4,830	4,687	4,605
Etilasetat	4,232	4,159	4,070	3,956	3,831
THF	4,053	4,036	3,984	3,857	3,789
TKM	5,814	5,712	5,658	5,524	5,421

Çizelge 5.17. Organik bileşik—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ değerleri

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)					
Organik Bileşik	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C
Aseton	9,396	9,377	8,402	8,051	7,126	6,628
Benzen	7,572	7,037	6,334	6,078	5,572	5,364
DCM	11,415	11,268	10,224	9,783	8,861	8,316
Etilasetat	9,784	9,527	8,571	8,197	7,425	6,922
THF	7,688	7,577	6,816	6,465	5,921	5,535
TKM	10,384	9,698	8,795	8,395	7,735	7,224

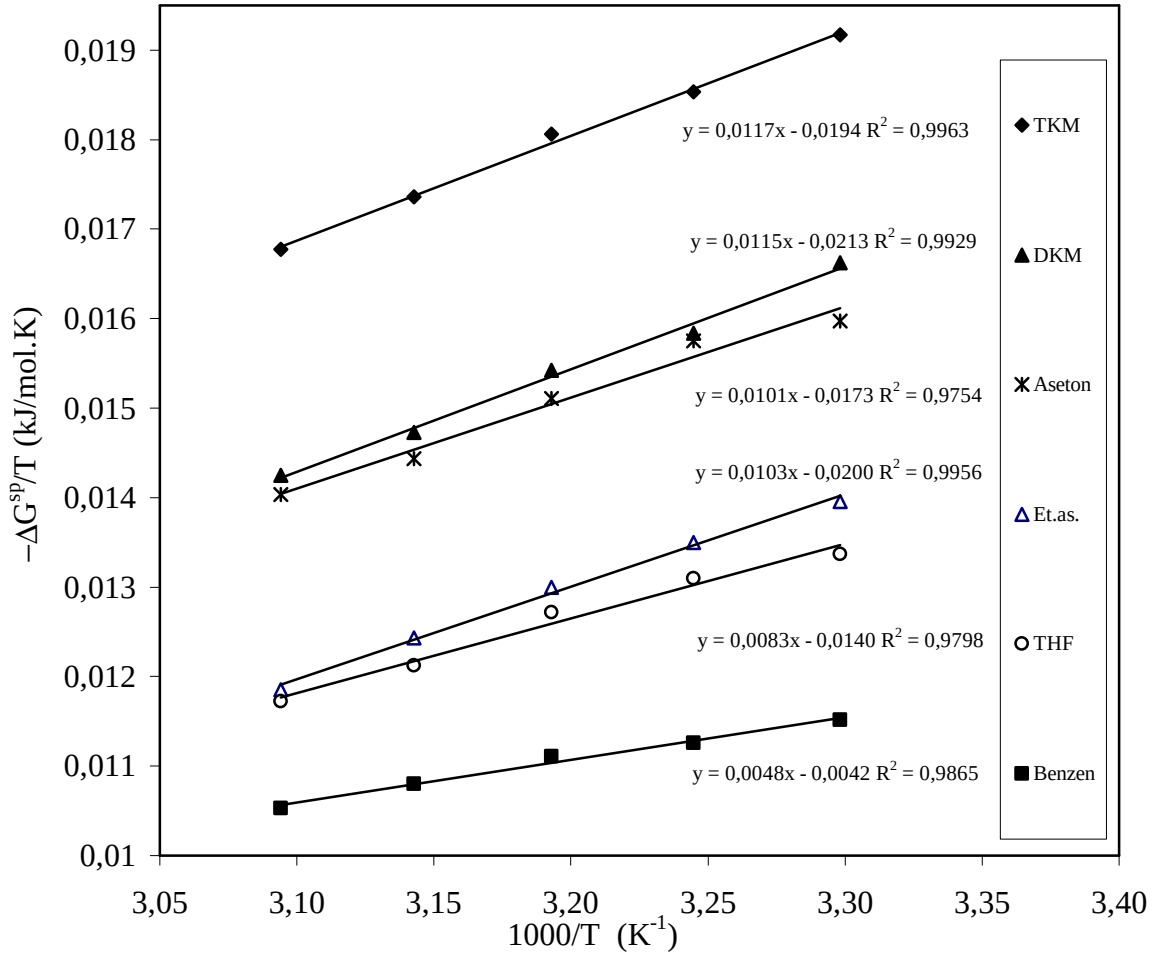
5.3.2. $-\Delta H^{sp}$ değerlerinin hesaplanması

$-\Delta H^{sp}$ değerleri eşitlik 3.25'e göre $\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T}\right)$ değerlerine karşı $\left(\frac{1}{T}\right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplanmıştır.

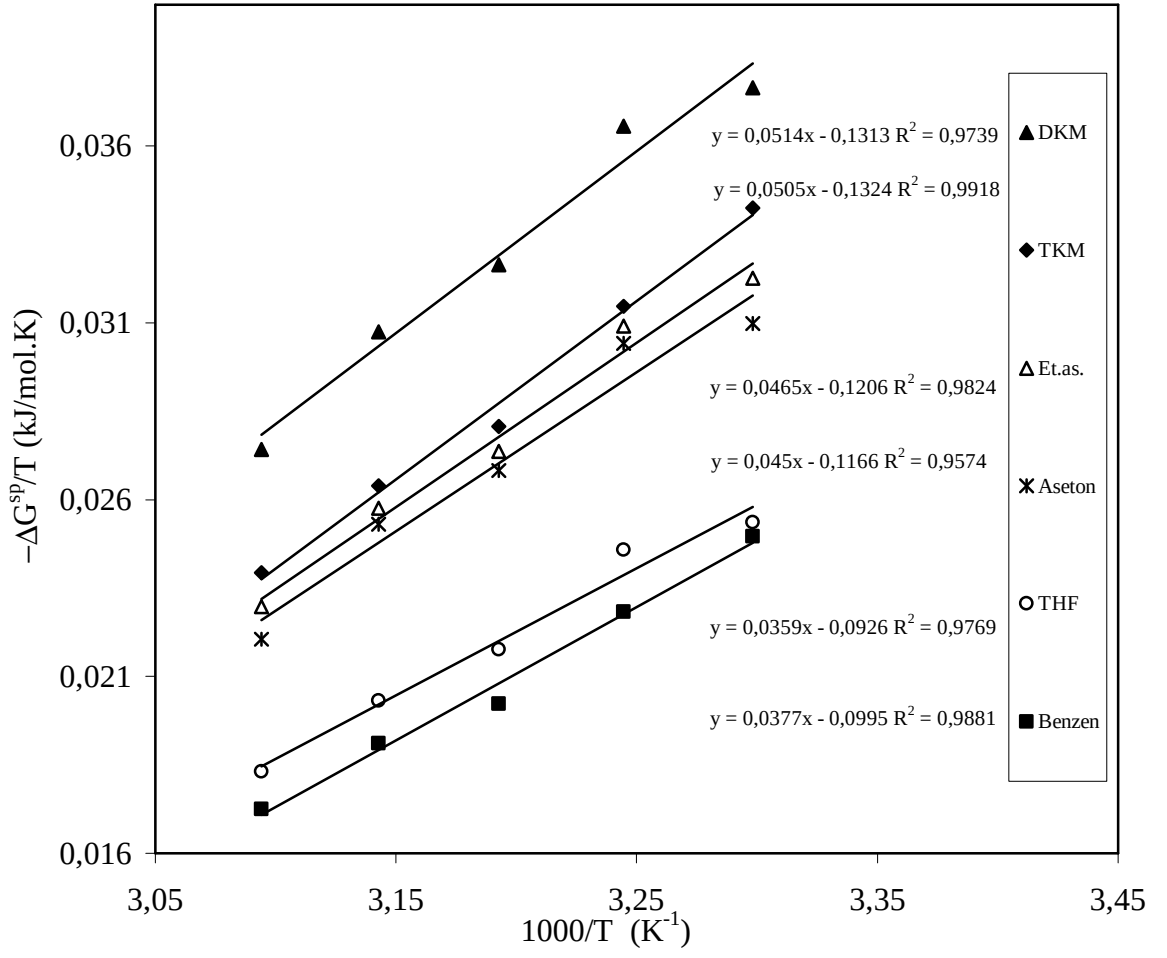
$$\Delta H^{sp} = -T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^{sp}}{T} \right) \quad (3.25)$$

$\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T} \right) - \left(\frac{1}{T} \right)$ grafikleri DEA-DMA diblok kopolimeri için Şekil 5.10'da ve DMA-MEMA diblok kopolimeri için Şekil 5.11'de verilmiştir.

Bu grafiklerin eğimlerinden bulunan $-\Delta H^{sp}$ değerleri de Çizelge 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.10. DEA-DMA diblok kopolimerinde asidik/bazik bileşiklerin $\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T} \right) - \left(\frac{1}{T} \right)$ grafikleri



Şekil 5.11. DMA-MEMA diblok kopolimerinde asidik/bazik bileşiklerin $\left(\frac{\Delta G^{sp}}{T}\right) - \left(\frac{1}{T}\right)$ grafikleri

Çizelge 5.18. Organik bileşik—diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ΔH^{sp} değerleri

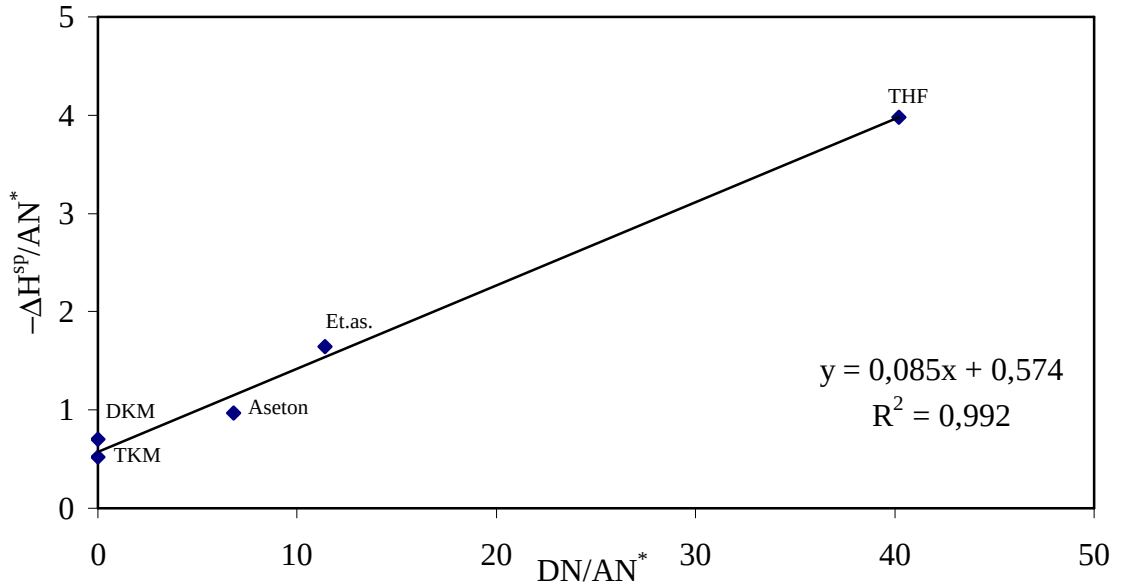
Organik Bileşikler	$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)	
	[DEA-DMA]	[DMA-MEMA]
Aseton	10,145	44,980
Benzen	4,765	37,676
DKM	11,489	51,421
Etilasetat	10,322	46,487
THF	8,325	35,905
TKM	11,714	50,456

5.3.3 K_A ve K_D değerlerinin hesaplanması

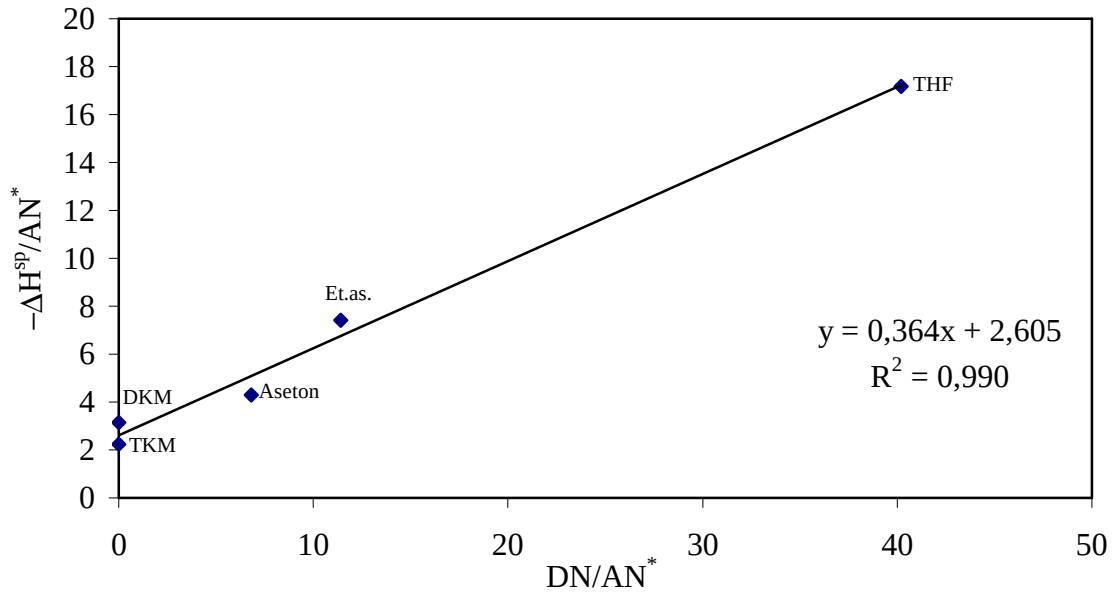
Eşitlik 3.28'ye göre $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right)$ ve $\left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden K_A , kesim noktasından da K_D hesaplanmıştır.

$$\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*} = K_A \cdot \frac{DN}{AN^*} + K_D \quad (3.28)$$

Şekil 5.12'de DEA-DMA diblok kopolimeri için, Şekil 5.13'de DMA-MEMA diblok kopolimeri için elde edilen $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden hesaplanan K_A ve K_D değerleri de Çizelge 5.19'da verilmiştir. Grafik ve hesaplamalarda benzene ait veriler dahil edilmemiştir.



Şekil 5.12. DEA-DMA diblok kopolimeri için $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*}\right) - \left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ grafiği



Şekil 5.13. DMA-MEMA diblok kopolimeri için $\left(\frac{-\Delta H^{sp}}{AN^*} \right) - \left(\frac{DN}{AN^*} \right)$ grafiği

Çizelge 5.19. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için hesaplanan K_A ve K_D değerleri

	[DEA-DMA]	[DMA-MEMA]
K_A	0,085	0,364
K_D	0,574	2,605
$S_c = K_D / K_A$	6,753	7,157

5.4. T_g Üstündeki Sıcaklıklarda Diblok Kopolimerler için Elde Edilen Sonuçlar

5.4.1. *n*-Alkan—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar

Çizelge 5.20 *n*-alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için, Çizelge 5.21 *n*-alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için elde edilen elüsyon pikleri ile ilgili verileri içermektedir.

Çizelge 5.20. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	F ₀ (mm ³ /s)	P _g (mmHg)	P _c (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
<i>n</i> -Pentan	110	25	333,33	885,81	689,29	88	104
	120	23	333,33	892,48	690,79	81	95
	130	24	333,33	898,40	691,54	76	88
	140	24	333,33	906,57	694,54	71	82
<i>n</i> -Hekzan	110	24	333,33	885,81	689,29	88	118
	120	23	333,33	892,48	690,79	81	105
	130	24	333,33	898,40	691,54	76	96
	140	24	333,33	905,82	693,79	71	88
<i>n</i> -Heptan	110	24	333,33	885,81	689,29	88	145
	120	23	333,33	892,48	690,79	81	123
	130	24	333,33	898,40	691,54	76	110
	140	24	333,33	905,82	693,79	71	99
<i>n</i> -Oktan	110	24	333,33	889,48	687,79	88	194
	120	24	333,33	892,48	690,79	81	157
	130	24	333,33	898,40	691,54	76	135
	140	24	333,33	905,82	693,79	71	117
<i>n</i> -Nonan	110	24	666,67	999,58	689,29	46	144
	120	23	333,33	892,48	690,79	81	218
	130	24	333,33	898,40	691,54	76	179
	140	24	333,33	905,82	693,79	71	149
<i>n</i> -Dekan	110	22	666,67	993,74	693,79	46	226
	120	24	666,67	1001,08	690,79	46	183
	130	23	666,67	1004,83	694,54	46	150
	140	24	666,67	1014,42	693,79	46	125

Çizelge 5.21. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 500 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
<i>n</i> -Pentan	110	19	1000,41	695,29	60	66
	120	19	1003,33	693,04	59	64
	130	21	1007,00	691,54	56	61
	140	20	1014,42	693,79	55	59
<i>n</i> -Hekzan	110	19	1000,41	695,29	60	71
	120	19	1003,33	693,04	59	68
	130	21	1007,00	691,54	56	64
	140	20	1014,42	693,79	55	62
<i>n</i> -Heptan	110	19	999,66	694,54	60	81
	120	20	1003,33	693,04	59	75
	130	21	1007,00	691,54	56	70
	140	20	1014,42	693,79	55	67
<i>n</i> -Oktan	110	19	999,66	694,54	60	98
	120	20	1003,33	693,04	59	89
	130	21	1007,00	691,54	56	80
	140	20	1014,42	693,79	55	75
<i>n</i> -Nonan	110	19	1001,16	696,04	60	130
	120	20	1003,33	693,04	59	113
	130	21	1007,00	691,54	56	97
	140	21	1014,42	693,79	55	87
<i>n</i> -Dekan	110	19	999,66	694,54	60	191
	120	20	1002,58	692,29	59	155
	130	21	1007,00	691,54	56	127
	140	21	1014,42	693,79	55	109

Her bir sıcaklık için elde edilen veriler kullanılarak eşitlik 3.8 ve 3.9 yardımıyla özgül alıkonma hacmi değerleri hesaplanmıştır.

$$V_g = \frac{V_N}{m} = \frac{1}{m} \cdot F_o \cdot \frac{T}{T_o} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(P_g/P_\varsigma)^2 - 1}{(P_g/P_\varsigma)^3 - 1} \right] \cdot (t_A - t_o) \quad (3.8)$$

$$V_g^0 = V_g \frac{273,2}{T} \quad (3.9)$$

Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.22 ve 5.23'te verilmiştir.

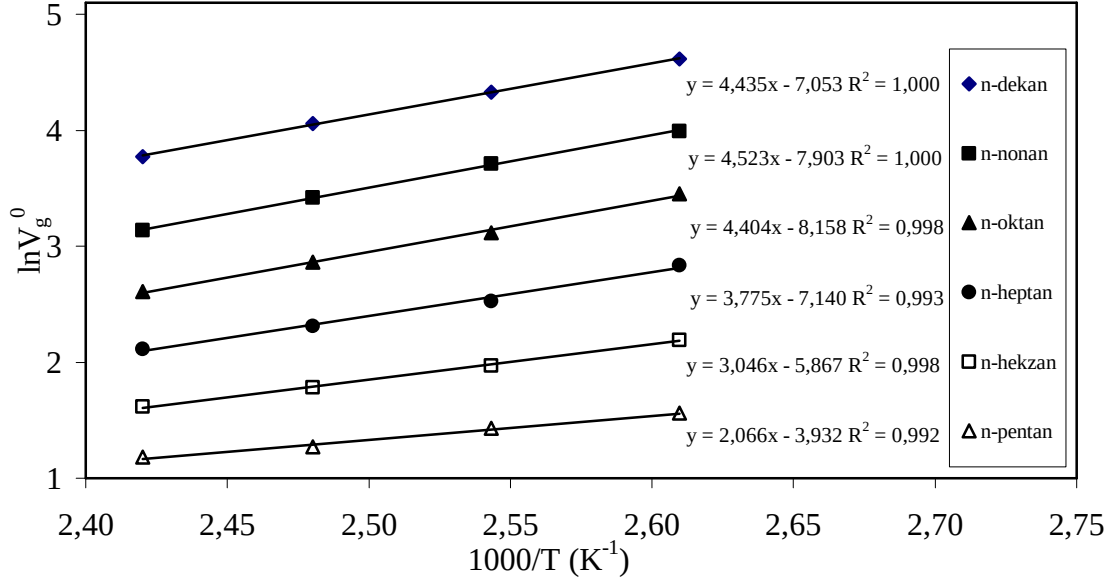
Çizelge 5.22. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _g ⁰ (cm ³ /g)	ln V _g ⁰
<i>n</i> -Pentan	110	2,6096	4,307	1,460
	120	2,5432	3,782	1,330
	130	2,4802	3,220	1,169
	140	2,4201	2,943	1,079
<i>n</i> -Hekzan	110	2,6096	8,102	2,092
	120	2,5432	6,483	1,869
	130	2,4802	5,366	1,680
	140	2,4201	4,547	1,515
<i>n</i> -Heptan	110	2,6096	15,394	2,734
	120	2,5432	11,345	2,429
	130	2,4802	9,122	2,211
	140	2,4201	7,490	2,014
<i>n</i> -Oktan	110	2,6096	28,519	3,351
	120	2,5432	20,459	3,018
	130	2,4802	15,830	2,762
	140	2,4201	12,305	2,510
<i>n</i> -Nonan	110	2,6096	49,072	3,893
	120	2,5432	37,005	3,611
	130	2,4802	27,635	3,319
	140	2,4201	20,864	3,038
<i>n</i> -Dekan	110	2,6096	91,473	4,516
	120	2,5432	68,631	4,229
	130	2,4802	52,332	3,958
	140	2,4201	39,346	3,672

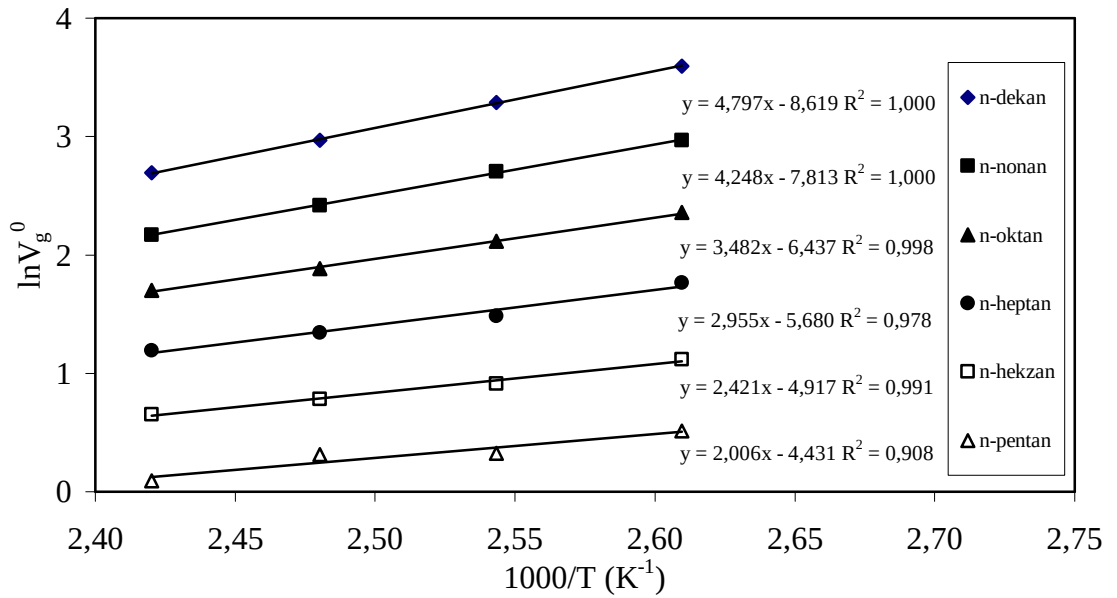
Çizelge 5.23. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _g ⁰ (cm ³ /g)	ln V _g ⁰
<i>n</i> -Pentan	110	2,6096	8,102	2,092
	120	2,5432	6,483	1,869
	130	2,4802	5,366	1,680
	140	2,4201	4,547	1,515
<i>n</i> -Hekzan	110	2,610	4,131	1,418
	120	2,543	3,366	1,214
	130	2,480	2,961	1,085
	140	2,420	2,592	0,953
<i>n</i> -Heptan	110	2,610	7,884	2,065
	120	2,543	5,964	1,786
	130	2,480	5,181	1,645
	140	2,420	4,444	1,492
<i>n</i> -Oktan	110	2,610	14,267	2,658
	120	2,543	11,182	2,414
	130	2,480	8,882	2,184
	140	2,420	7,407	2,002
<i>n</i> -Nonan	110	2,610	26,292	3,269
	120	2,543	20,128	3,002
	130	2,480	15,173	2,720
	140	2,420	11,811	2,469
<i>n</i> -Dekan	110	2,610	49,183	3,896
	120	2,543	36,149	3,588
	130	2,480	26,276	3,269
	140	2,420	19,931	2,992

Eşitlik 3.30'a göre $1/T$ değerine karşı $\ln V_g^0$ değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 5.14 ve 5.15) eğiminden sorpsiyonun kısmi molar entalpisi (ΔH_1^s) hesaplanmıştır.



Şekil 5.14. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri



Şekil 5.15. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri

Sorpsiyona ait kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^s) ve kısmi molar entropi (ΔS_1^s) değerleri eşitlik 3.29 ve 3.31 kullanılarak bulunmuştur.

$$\Delta G_1^s = -RT \ln \left(\frac{M_1 V_g^0}{273,2R} \right) \quad (3.29)$$

$$\Delta H_1^s = -R \frac{\partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \quad (3.30)$$

$$\Delta S_1^s = \frac{(\Delta H_1^s - \Delta G_1^s)}{T} \quad (3.31)$$

n-Alkan-diblok kopolimer sistemleri için hesaplanan ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri Çizelge 5.24 ve 5.25'te verilmiştir.

Sonsuz seyreltik durumda organik bileşiğin ağırlık kesri aktiflik katsayısını hesaplayabilmek için gerekli olan buhar basıncı (p_1^0), molar hacim (V_1) ve ikinci virial katsayı (B_{11}) değerleri Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde bulunmuştur (Çizelge 5.26 ve 5.27). Bunlar için gerekli sabitler ve kritik değerler Ek Açıklamalar B'de verilmiştir.

Çizelge 5.26 ve 5.27'deki parametreler kullanılarak eşitlik 3.32 ve 3.36 yardımıyla organik bileşik için ağırlık kesri aktiflik katsayıları ve Flory-Huggins parametreleri hesaplanır. Sonuçlar Çizelge 5.28 ve 5.29'da verilmiştir.

$$\ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_g^0 M_1 p_1^0} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3.32)$$

$$\chi_{12}^\infty = \ln \frac{273,2R v_2}{V_g^0 V_1 p_1^0} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) - 1 \quad (3.36)$$

Çizelge 5.24. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	ΔG_1^s (cal/mol)	ΔS_1^s (cal/mol.K)	ΔH_1^s (cal/mol)
<i>n</i> -Pentan	110	3257,9	-19,214	-4104,8
	120	3444,5	-19,200	
	130	3660,9	-19,260	
	140	3825,5	-19,193	
<i>n</i> -Hekzan	110	2641,4	-22,689	-6053,1
	120	2884,5	-22,731	
	130	3109,4	-22,724	
	140	3322,4	-22,690	
<i>n</i> -Heptan	110	2037,8	-24,891	-7500,3
	120	2329,5	-24,999	
	130	2563,4	-24,960	
	140	2788,9	-24,901	
<i>n</i> -Oktan	110	1468,6	-26,668	-8750,5
	120	1766,4	-26,747	
	130	2016,9	-26,705	
	140	2273,7	-26,680	
<i>n</i> -Nonan	110	967,2	-25,517	-8810,9
	120	1212,9	-25,493	
	130	1477,7	-25,517	
	140	1745,1	-25,547	
<i>n</i> -Dekan	110	414,0	-24,078	-8812,8
	120	649,2	-24,064	
	130	883,0	-24,047	
	140	1139,0	-24,085	

Çizelge 5.25. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	ΔG_1^s (cal/mol)	ΔS_1^s (cal/mol.K)	ΔH_1^s (cal/mol)
<i>n</i> -Pentan	110	3751,1	-20,187	-3984,5
	120	3994,6	-20,293	
	130	4104,7	-20,063	
	140	4389,1	-20,265	
<i>n</i> -Hekzan	110	3154,3	-20,785	-4810,6
	120	3396,6	-20,873	
	130	3585,8	-20,824	
	140	3783,8	-20,799	
<i>n</i> -Heptan	110	2547,3	-21,970	-5871,4
	120	2831,9	-22,135	
	130	3016,6	-22,044	
	140	3217,4	-21,996	
<i>n</i> -Oktan	110	1996,0	-23,264	-6918,9
	120	2238,4	-23,289	
	130	2479,9	-23,310	
	140	2690,4	-23,256	
<i>n</i> -Nonan	110	1442,3	-25,793	-8441,7
	120	1688,7	-25,764	
	130	1958,0	-25,793	
	140	2212,3	-25,784	
<i>n</i> -Dekan	110	886,4	-27,184	-9530,6
	120	1150,1	-27,164	
	130	1435,0	-27,196	
	140	1697,4	-27,173	

Çizelge 5.26. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	P_1^0 (atm)	V_1 (cm ³ /mol)	B_{11} (cm ³ /mol)
<i>n</i> -Pentan	110	7,275	139,603	-653,163
	120	8,949	143,823	-615,044
	130	10,896	148,602	-580,257
	140	13,145	154,103	-548,399
<i>n</i> -Hekzan	110	3,089	152,786	-979,410
	120	3,900	156,205	-918,341
	130	4,864	159,937	-863,042
	140	6,000	164,039	-812,779
<i>n</i> -Heptan	110	1,392	162,780	-1392,368
	120	1,816	165,796	-1299,704
	130	2,333	169,033	-1216,346
	140	2,956	172,522	-1141,065
<i>n</i> -Oktan	110	0,634	176,402	-1926,847
	120	0,853	179,239	-1790,766
	130	1,127	182,252	-1669,009
	140	1,467	185,463	-1559,630
<i>n</i> -Nonan	110	0,296	190,070	-2582,285
	120	0,411	192,797	-2390,048
	130	0,559	195,673	-2218,797
	140	0,748	198,714	-2065,626
<i>n</i> -Dekan	110	0,138	203,481	-3422,417
	120	0,198	206,151	-3155,842
	130	0,278	208,953	-2919,203
	140	0,382	211,901	-2708,291

Çizelge 5.27. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	P_1^0 (atm)	V_1 (cm ³ /mol)	B_{11} (cm ³ /mol)
<i>n</i> -Pentan	110	7,275	139,603	-653,163
	120	8,949	143,823	-615,044
	130	10,896	148,602	-580,257
	140	13,145	154,103	-548,399
<i>n</i> -Hekzan	110	3,089	152,786	-979,410
	120	3,900	156,205	-918,341
	130	4,864	159,937	-863,042
	140	6,000	164,039	-812,779
<i>n</i> -Heptan	110	1,392	162,780	-1392,368
	120	1,816	165,796	-1299,704
	130	2,333	169,033	-1216,346
	140	2,956	172,522	-1141,065
<i>n</i> -Oktan	110	0,634	176,402	-1926,847
	120	0,853	179,239	-1790,766
	130	1,127	182,252	-1669,009
	140	1,467	185,463	-1559,630
<i>n</i> -Nonan	110	0,296	190,070	-2582,285
	120	0,411	192,797	-2390,048
	130	0,559	195,673	-2218,797
	140	0,748	198,714	-2065,626
<i>n</i> -Dekan	110	0,138	203,481	-3422,417
	120	0,198	206,151	-3155,842
	130	0,278	208,953	-2919,203
	140	0,382	211,901	-2708,291

Çizelge 5.28. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri

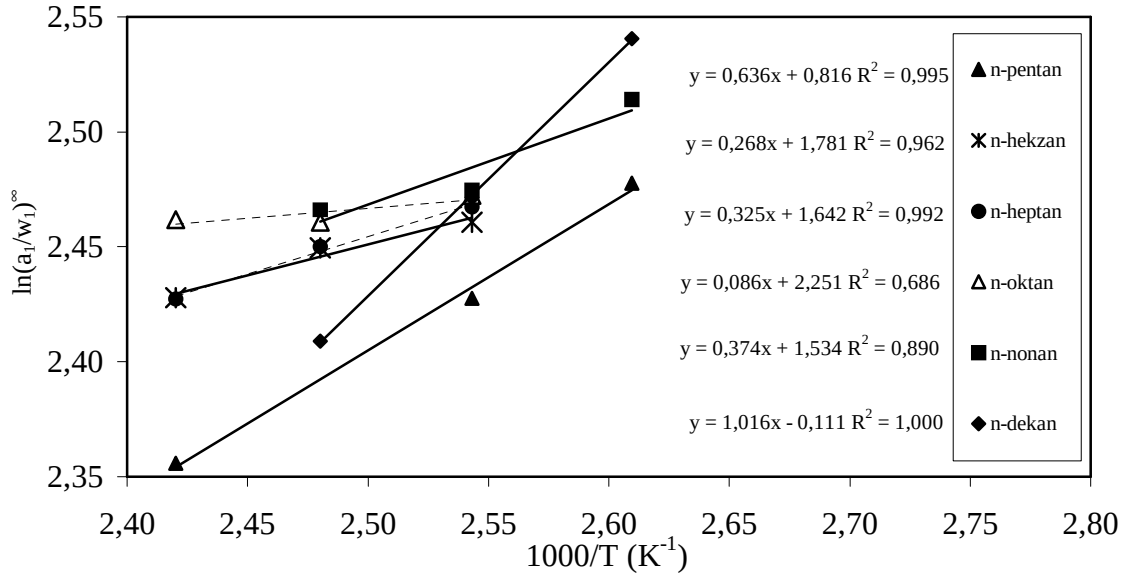
<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	1000/T (K ⁻¹)	(a ₁ /w ₁) [∞]	ln(a ₁ /w ₁) [∞]	χ ₁₂ [∞]
<i>n</i> -Pentan	110	2,6096	11,913	2,478	0,638
	120	2,5432	11,332	2,428	0,559
	130	2,4802	11,260	2,421	0,520
	140	2,4201	10,546	2,356	0,418
<i>n</i> -Hekzan	110	2,6096	11,616	2,452	0,701
	120	2,5432	11,715	2,461	0,687
	130	2,4802	11,583	2,450	0,652
	140	2,4201	11,333	2,428	0,605
<i>n</i> -Heptan	110	2,6096	11,183	2,414	0,750
	120	2,5432	11,792	2,467	0,785
	130	2,4802	11,589	2,450	0,748
	140	2,4201	11,329	2,427	0,705
<i>n</i> -Oktan	110	2,6096	11,328	2,427	0,814
	120	2,5432	11,851	2,472	0,843
	130	2,4802	11,715	2,461	0,815
	140	2,4201	11,727	2,462	0,798
<i>n</i> -Nonan	110	2,6096	12,356	2,514	0,942
	120	2,5432	11,878	2,475	0,888
	130	2,4802	11,775	2,466	0,864
	140	2,4201	11,771	2,466	0,849
<i>n</i> -Dekan	110	2,6096	12,685	2,540	1,004
	120	2,5432	11,837	2,471	0,921
	130	2,4802	11,122	2,409	0,846
	140	2,4201	10,826	2,382	0,805

Çizelge 5.29. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri

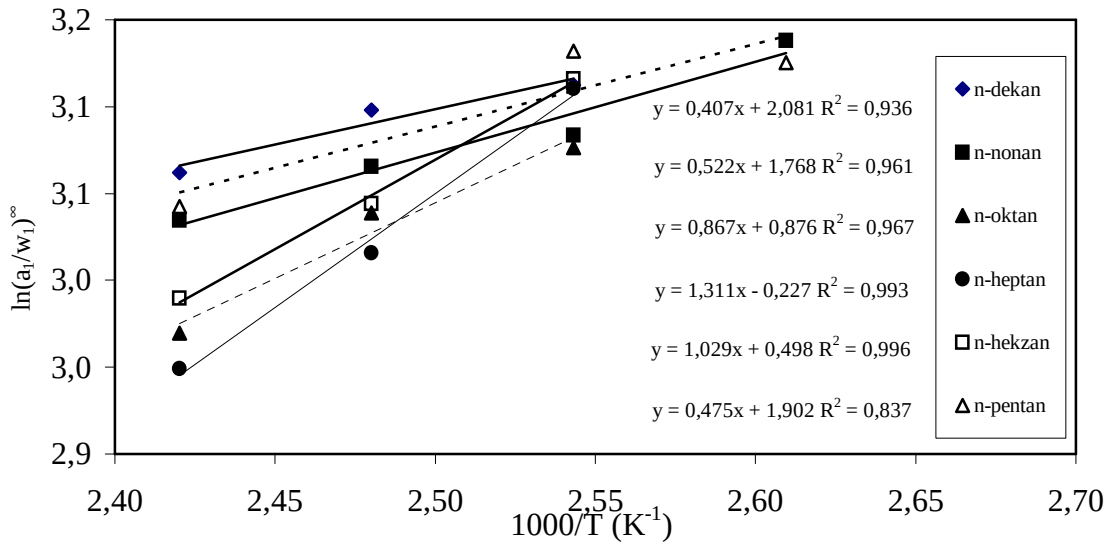
<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	1000/T (K ⁻¹)	(a ₁ /w ₁) [∞]	ln(a ₁ /w ₁) [∞]	χ ₁₂ [∞]
<i>n</i> -Pentan	110	2,610	22,770	3,125	1,385
	120	2,543	22,915	3,132	1,361
	130	2,480	19,592	2,975	1,172
	140	2,420	20,951	3,042	1,203
<i>n</i> -Hekzan	110	2,610	22,783	3,126	1,473
	120	2,543	22,560	3,116	1,441
	130	2,480	20,994	3,044	1,345
	140	2,420	19,880	2,990	1,266
<i>n</i> -Heptan	110	2,610	21,834	3,083	1,518
	120	2,543	22,431	3,110	1,526
	130	2,480	20,405	3,016	1,412
	140	2,420	19,093	2,949	1,326
<i>n</i> -Oktan	110	2,610	22,644	3,120	1,605
	120	2,543	21,683	3,077	1,546
	130	2,480	20,878	3,039	1,491
	140	2,420	19,482	2,969	1,404
<i>n</i> -Nonan	110	2,610	23,061	3,138	1,664
	120	2,543	21,838	3,084	1,596
	130	2,480	21,446	3,066	1,563
	140	2,420	20,793	3,035	1,516
<i>n</i> -Dekan	110	2,610	23,593	3,161	1,723
	120	2,543	22,474	3,112	1,661
	130	2,480	22,152	3,098	1,633
	140	2,420	21,371	3,062	1,583

Eşitlik 3.38'e göre $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 5.16 ve 5.17) eğimden sonsuz seyreltik durumdaki karışımın kısmi molar entalpisi (ΔH_1^∞) bulunmuştur.

$$\Delta H_1^\infty = R \frac{\partial \ln(a_1/w_1)^\infty}{\partial (1/T)} \quad (3.38)$$



Şekil 5.16. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri



Şekil 5.17. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri

Kısmi molar serbest enerji ise eşitlik 3.37 kullanılarak bulunmuştur.

$$\Delta G_1^\infty = RT \ln(a_1 / w_1)^\infty \quad (3.37)$$

Organik bileşiğe ait molar buharlaşma entalpisi (ΔH_v) eşitlik 3.40 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta H_1^\infty = \Delta H_v + \Delta H_1^s \quad (3.40)$$

ΔG_1^∞ , ΔH_1^∞ ve ΔH_v değerleri *n*-alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için Çizelge 5.30 ve *n*-alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için Çizelge 5.31’de verilmiştir.

Çizelge 5.30. *n*-Alkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	ΔG_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_v (cal/mol)
<i>n</i> -Pentan	110	1886,5	1262,8	5367,7
	120	1896,7		
	130	1939,8		
	140	1934,2		
<i>n</i> -Hekzan	110	1867,3	532,6	6585,7
	120	1922,6		
	130	1962,5		
	140	1993,3		
<i>n</i> -Heptan	110	1838,3	646,0	8146,2
	120	1927,8		
	130	1962,9		
	140	1992,9		
<i>n</i> -Oktan	110	1848,2	171,4	8921,9
	120	1931,7		
	130	1971,5		
	140	2021,3		
<i>n</i> -Nonan	110	1914,3	742,9	9553,8
	120	1933,5		
	130	1975,6		
	140	2024,3		
<i>n</i> -Dekan	110	1934,3	2018,5	10831,4
	120	1930,8		
	130	1930,0		
	140	1955,6		

Çizelge 5.31. *n*-Alkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	ΔG_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_v (cal/mol)
<i>n</i> -Pentan	110	2379,8	943,0	4929,6
	120	2446,8		
	130	2383,5		
	140	2497,7		
<i>n</i> -Hekzan	110	2380,2	2043,6	6854,2
	120	2434,6		
	130	2438,9		
	140	2454,6		
<i>n</i> -Heptan	110	2347,8	2604,4	8475,8
	120	2430,1		
	130	2416,1		
	140	2421,5		
<i>n</i> -Oktan	110	2375,5	1723,6	8642,5
	120	2403,7		
	130	2434,5		
	140	2438,0		
<i>n</i> -Nonan	110	2389,5	789,2	9230,9
	120	2409,2		
	130	2456,0		
	140	2491,5		
<i>n</i> -Dekan	110	2406,8	809,1	10339,6
	120	2431,7		
	130	2481,9		
	140	2514,0		

Organik bileşiğin çözünürlük parametresi (δ_1) değerleri her bir sıcaklık için eşitlik 3.41'e göre hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.32'de verilmiştir.

$$\delta_1 = \left[\frac{\Delta U_v}{V_1} \right]^{0,5} = \left[\frac{(\Delta H_v - RT)}{V_1} \right]^{0,5} \quad (3.41)$$

Çizelge 5.32. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için *n*-alkanların çözünürlük parametreleri

<i>n</i> -Alkanlar	T (°C)	$\delta_1(\text{cal/cm}^3)^{0,5}$	
		[DEA-DMA]	[DMA-MEMA]
<i>n</i> -Pentan	110	5,744	5,464
	120	5,647	5,371
	130	5,543	5,271
	140	5,432	5,163
<i>n</i> -Hekzan	110	6,174	6,315
	120	6,096	6,235
	130	6,014	6,152
	140	5,928	6,065
<i>n</i> -Heptan	110	6,735	6,884
	120	6,665	6,812
	130	6,592	6,738
	140	6,516	6,661
<i>n</i> -Oktan	110	6,802	6,684
	120	6,739	6,623
	130	6,675	6,559
	140	6,609	6,494
<i>n</i> -Nonan	110	6,801	6,675
	120	6,745	6,620
	130	6,688	6,564
	140	6,629	6,505
<i>n</i> -Dekan	110	7,035	6,861
	120	6,982	6,809
	130	6,928	6,756
	140	6,873	6,702

5.4.2. Sikloalkan—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar

Sikloalkan-diblok kopolimer sistemleri için elde edilen veriler Çizelge 5.33 ve 5.34'te, bu verilere göre hesaplanan sonuçlar Çizelge 5.35-5.45'te ve elde edilen grafikler Şekil 5.18-5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.33. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 333,33 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

Sikloalkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
Siklopentan	110	24	885,06	688,54	88	120
	120	24	893,28	691,54	81	107
	130	24	898,40	691,54	76	98
	140	24	905,82	693,79	71	89
Sikloheksan	110	24	884,31	687,79	88	150
	120	24	893,23	691,54	81	129
	130	24	898,40	691,54	76	114
	140	24	905,82	693,79	71	102
Sikloheptan	110	24	884,31	687,79	89	245
	120	24	893,23	691,54	81	199
	130	24	898,40	691,54	76	165
	140	24	905,82	693,79	71	141

Çizelge 5.34. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $F_0 = 500 \text{ mm}^3/\text{s}$ 'de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

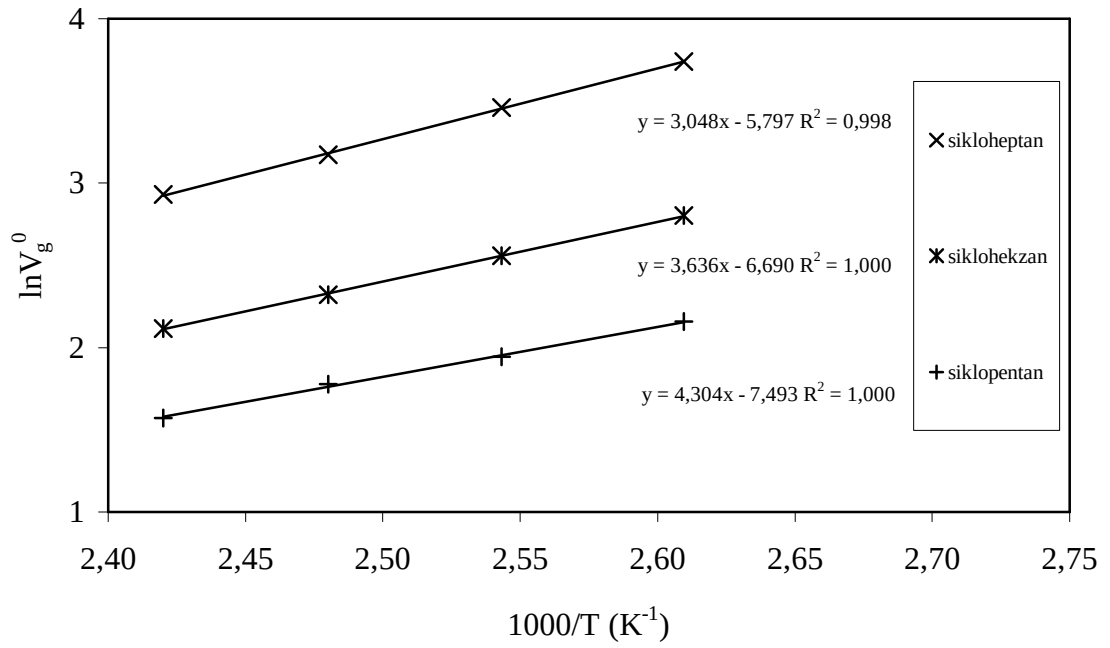
Sikloalkanlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
Siklopentan	110	19	999,66	694,54	60	73
	120	20	1002,58	692,29	58	70
	130	20	1006,25	690,79	56	66
	140	21	1014,42	693,79	55	64
Sikloheksan	110	19	998,91	693,79	60	84
	120	20	1002,58	692,29	58	78
	130	21	1007,00	691,54	56	73
	140	21	1014,42	693,79	55	69
Sikloheptan	110	19	998,91	693,79	60	122
	120	21	1002,58	692,29	58	109
	130	21	1007,00	691,54	56	96
	140	21	1014,42	693,79	55	87

Çizelge 5.35. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri

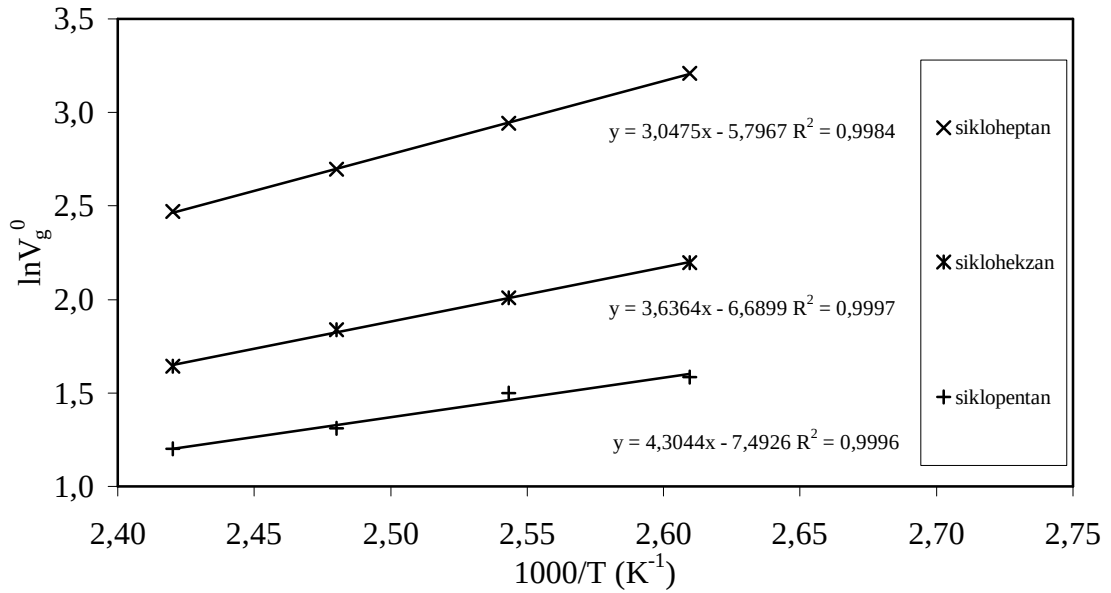
Sikloalkanlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _g ⁰ (cm ³ /g)	ln V _g ⁰
Siklopentan	110	2,610	8,641	2,157
	120	2,543	7,000	1,946
	130	2,480	5,903	1,775
	140	2,420	4,815	1,572
Sikloheksan	110	2,610	16,470	2,802
	120	2,543	12,924	2,559
	130	2,480	10,195	2,322
	140	2,420	8,292	2,115
Sikloheptan	110	2,610	42,119	3,740
	120	2,543	31,771	3,459
	130	2,480	23,879	3,173
	140	2,420	18,724	2,930

Çizelge 5.36. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri

Sikloalkanlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _g ⁰ (cm ³ /g)	ln V _g ⁰
Siklopentan	110	2,610	4,881	1,585
	120	2,543	4,472	1,498
	130	2,480	3,713	1,312
	140	2,420	3,322	1,201
Sikloheksan	110	2,610	9,009	2,198
	120	2,543	7,453	2,009
	130	2,480	6,291	1,839
	140	2,420	5,167	1,642
Sikloheptan	110	2,610	24,774	3,210
	120	2,543	18,941	2,941
	130	2,480	14,803	2,695
	140	2,420	11,811	2,469



Şekil 5.18. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri



Şekil 5.19. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri

Çizelge 5.37. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri

Sikloalkanlar	T (°C)	ΔG_1^s (cal/mol)	ΔS_1^s (cal/mol.K)	ΔH_1^s (cal/mol)
Siklopentan	110	2749,2	-22,976	-6055,3
	120	2985,5	-22,993	
	130	3198,0	-22,950	
	140	3444,6	-22,991	
Sikloheksan	110	2119,3	-24,386	-7225,6
	120	2364,0	-24,389	
	130	2614,1	-24,404	
	140	2848,6	-24,381	
Sikloheptan	110	1286,9	-25,678	-8552,8
	120	1540,8	-25,670	
	130	1808,8	-25,698	
	140	2053,3	-25,668	

Çizelge 5.38. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri

Sikloalkanlar	T (°C)	ΔG_1^s (cal/mol)	ΔS_1^s (cal/mol.K)	ΔH_1^s (cal/mol)
Siklopentan	110	3184,1	-19,301	-4211,8
	120	3335,6	-19,195	
	130	3569,5	-19,299	
	140	3749,4	-19,267	
Sikloheksan	110	2578,7	-21,803	-5776,3
	120	2794,0	-21,796	
	130	3000,9	-21,769	
	140	3236,9	-21,813	
Sikloheptan	110	1691,0	-24,693	-7771,1
	120	1944,9	-24,710	
	130	2191,9	-24,710	
	140	2431,6	-24,692	

Çizelge 5.39. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri

Sikloalkanlar	T (°C)	P_1^0 (atm)	V_1 (cm ³ /mol)	B_{11} (cm ³ /mol)
Siklopentan	110	5,132	105,439	-653,404
	120	6,362	107,726	-614,184
	130	7,797	110,214	-578,547
	140	9,458	112,939	-546,047
Sikloheksan	110	2,231	120,173	-1010,176
	120	2,842	122,221	-944,658
	130	3,572	124,404	-885,604
	140	4,436	126,739	-832,171
Sikloheptan	110	0,783	128,850	-1566,771
	120	1,035	130,611	-1456,175
	130	1,346	132,462	-1357,260
	140	1,725	134,413	-1268,436

Çizelge 5.40. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için P_1^0 , V_1 ve B_{11} değerleri

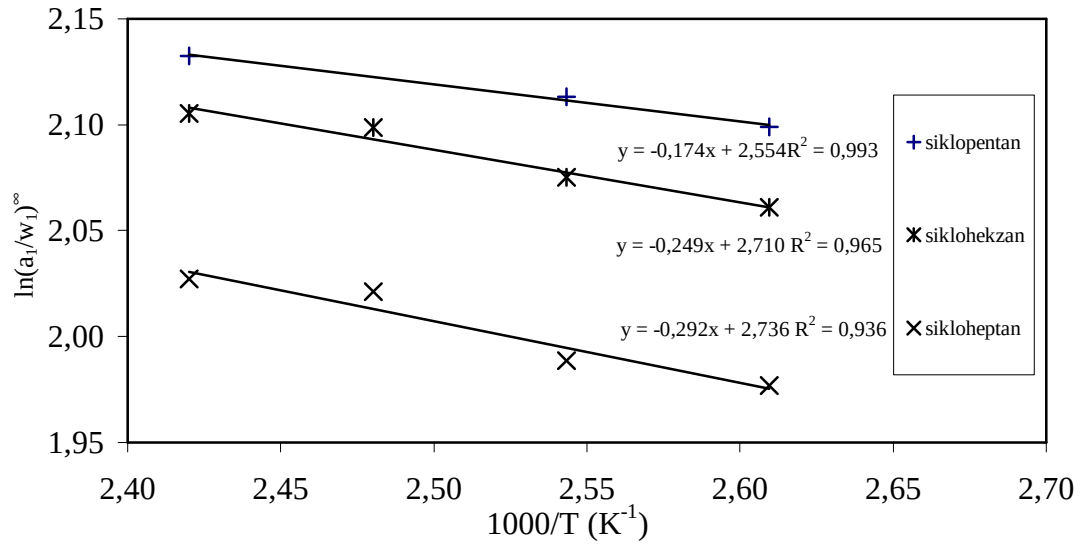
Sikloalkanlar	T (°C)	P_1^0 (atm)	V_1 (cm ³ /mol)	B_{11} (cm ³ /mol)
Siklopentan	110	5,132	105,439	-653,404
	120	6,362	107,726	-614,184
	130	7,797	110,214	-578,547
	140	9,458	112,939	-546,047
Sikloheksan	110	2,231	120,173	-1010,176
	120	2,842	122,221	-944,658
	130	3,572	124,404	-885,604
	140	4,436	126,739	-832,171
Sikloheptan	110	0,783	128,850	-1566,771
	120	1,035	130,611	-1456,175
	130	1,346	132,462	-1357,260
	140	1,725	134,413	-1268,436

Çizelge 5.41. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri

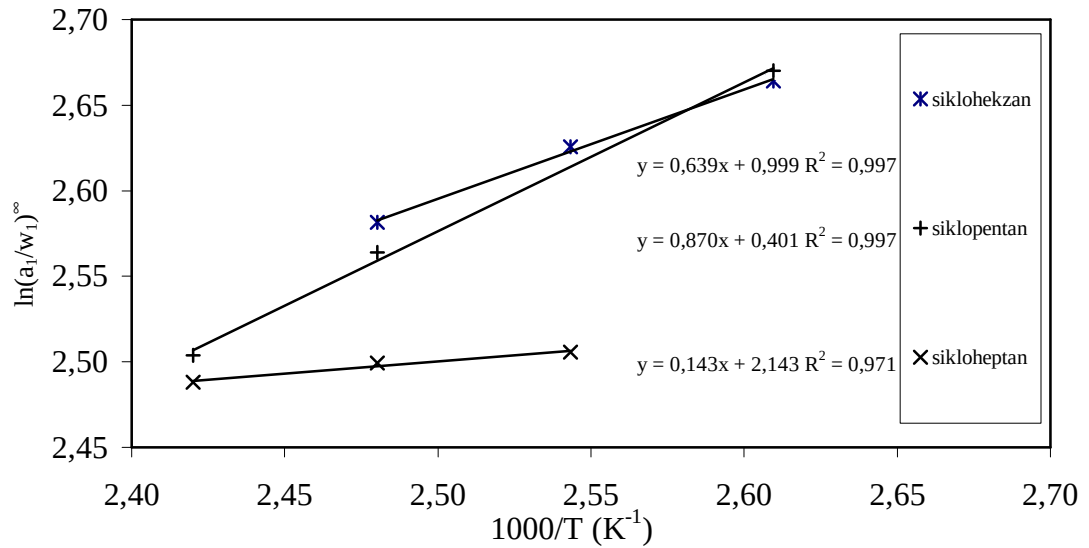
Sikloalkanlar	T (°C)	1000/T (K ⁻¹)	(a ₁ /w ₁) [∞]	ln(a ₁ /w ₁) [∞]	χ ₁₂ [∞]
Siklopentan	110	2,610	8,158	2,099	0,512
	120	2,543	8,275	2,113	0,505
	130	2,480	8,169	2,100	0,469
	140	2,420	8,435	2,132	0,477
Sikloheksan	110	2,610	7,853	2,061	0,526
	120	2,543	7,966	2,075	0,523
	130	2,480	8,156	2,099	0,529
	140	2,420	8,209	2,105	0,517
Sikloheptan	110	2,610	7,220	1,977	0,526
	120	2,543	7,305	1,989	0,524
	130	2,480	7,547	2,021	0,543
	140	2,420	7,593	2,027	0,534

Çizelge 5.42. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri

Sikloalkanlar	T (°C)	1000/T (K ⁻¹)	(a ₁ /w ₁) [∞]	ln(a ₁ /w ₁) [∞]	χ ₁₂ [∞]
Siklopentan	110	2,610	14,444	2,670	1,182
	120	2,543	12,953	2,561	1,052
	130	2,480	12,988	2,564	1,032
	140	2,420	12,227	2,504	0,947
Sikloheksan	110	2,610	14,357	2,664	1,228
	120	2,543	13,812	2,626	1,172
	130	2,480	13,217	2,581	1,110
	140	2,420	13,174	2,578	1,088
Sikloheptan	110	2,610	12,274	2,508	1,155
	120	2,543	12,252	2,506	1,140
	130	2,480	12,174	2,499	1,119
	140	2,420	12,038	2,488	1,094



Şekil 5.20. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri



Şekil 5.21. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri

Çizelge 5.43. Sikloalkan—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri

Sikloalkanlar	T (°C)	ΔG_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_v (cal/mol)
Siklopentan	110	1598,2	-345,4	5709,9
	120	1651,0		
	130	1682,7		
	140	1750,8		
Sikloheksan	110	1569,2	-493,9	6731,6
	120	1621,3		
	130	1681,4		
	140	1728,5		
Sikloheptan	110	1505,2	-579,5	7973,3
	120	1553,6		
	130	1619,3		
	140	1664,4		

Çizelge 5.44. Sikloalkan—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri

Sikloalkanlar	T (°C)	ΔG_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_v (cal/mol)
Siklopentan	110	2033,2	1728,8	5940,6
	120	2001,1		
	130	2054,2		
	140	2055,6		
Sikloheksan	110	2028,6	1269,1	7045,4
	120	2051,3		
	130	2068,2		
	140	2116,8		
Sikloheptan	110	1909,3	284,2	8055,3
	120	1957,7		
	130	2002,3		
	140	2042,8		

Çizelge 5.45. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için sikloalkanların çözünürlük parametreleri

Sikloalkanlar	T (°C)	$\delta_1(\text{cal/cm}^3)^{0,5}$	
		[DEA-DMA]	[DMA-MEMA]
Siklopentan	110	6,851	7,009
	120	6,764	6,920
	130	6,674	6,829
	140	6,579	6,733
Sikloheksan	110	7,048	7,231
	120	6,977	7,159
	130	6,904	7,085
	140	6,829	7,008
Sikloheptan	110	7,481	7,524
	120	7,421	7,463
	130	7,358	7,400
	140	7,295	7,336

5.4.3. Aromatik hidrokarbon—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen sonuçlar

Aromatik hidrokarbon—diblok kopolimer sistemleri için elde edilen veriler Çizelge 5.46 ve 5.47’de, bu verilere göre hesaplanan sonuçlar Çizelge 5.48-5.58’de ve elde edilen grafikler Şekil 5.22-5.25’te verilmiştir.

Çizelge 5.46. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	T ₀ (°C)	F ₀ (mm ³ /s)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
Benzen	110	24	666,67	999,58	689,29	46	101
	120	24	666,67	1001,08	690,79	46	91
	130	23	666,67	1004,83	694,54	46	83
	140	24	666,67	1009,25	693,79	46	76
Toluen	110	24	333,33	884,31	687,79	89	303
	120	24	666,67	1001,08	690,79	46	129
	130	23	666,67	1004,83	694,54	46	112
	140	24	666,67	1009,25	693,79	46	100

Çizelge 5.47. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için F₀ = 500 mm³/s’de elüsyon pik şartları ve alıkonma zamanı verileri

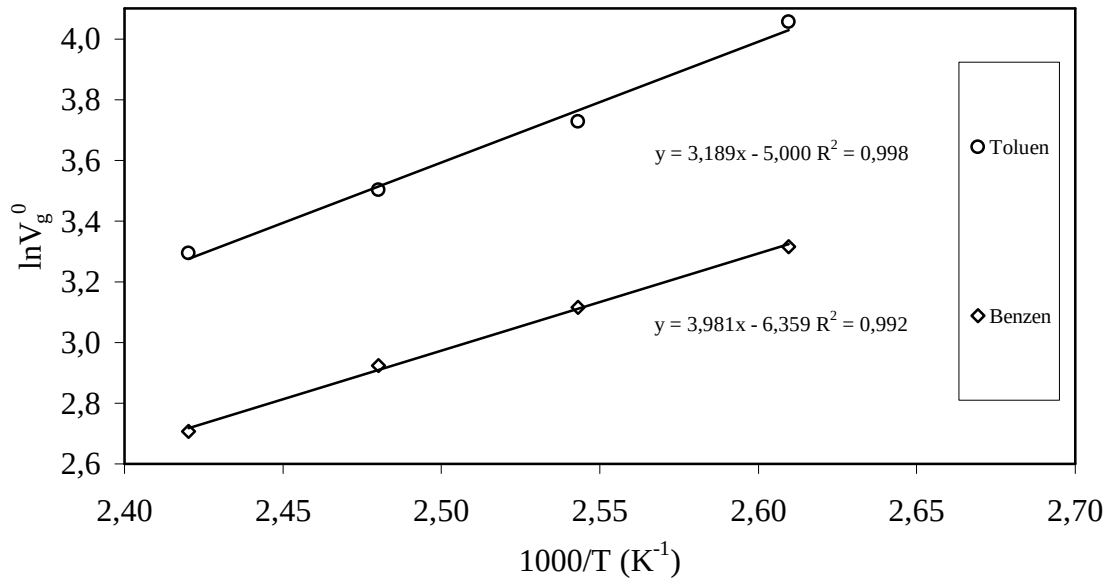
Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	T ₀ (°C)	P _g (mmHg)	P _ç (mmHg)	t ₀ (s)	t _A (s)
Benzen	110	19	1000,41	695,29	60	120
	120	20	1001,83	691,54	58	105
	130	21	1007,00	691,54	55	93
	140	21	1013,67	693,04	54	84
Toluen	110	20	998,91	693,79	60	169
	120	21	1001,83	691,54	58	142
	130	20	1007,00	691,54	55	120
	140	21	1013,67	693,04	54	105

Çizelge 5.48. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri

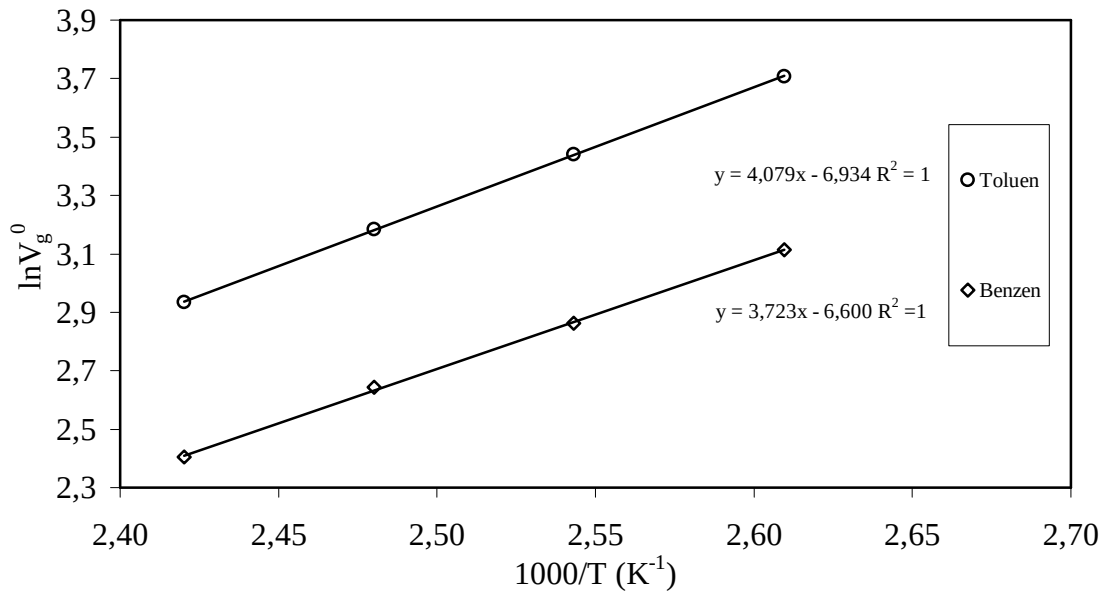
Aromatik hidrokarbonlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _g ⁰ (cm ³ /g)	ln V _g ⁰
Benzen	110	2,610	27,540	3,316
	120	2,543	22,543	3,115
	130	2,480	18,618	2,924
	140	2,420	14,992	2,707
Toluen	110	2,610	57,778	4,057
	120	2,543	41,579	3,728
	130	2,480	33,211	3,503
	140	2,420	26,985	3,295

Çizelge 5.49. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için özgül alıkonma hacimleri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°K)	1000/T (K ⁻¹)	V _g ⁰ (cm ³ /g)	ln V _g ⁰
Benzen	110	2,610	22,531	3,115
	120	2,543	17,512	2,863
	130	2,480	14,063	2,644
	140	2,420	11,070	2,404
Toluen	110	2,610	40,775	3,708
	120	2,543	31,191	3,440
	130	2,480	24,137	3,184
	140	2,420	18,819	2,935



Şekil 5.22. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri



Şekil 5.23. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri

Çizelge 5.50. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	ΔG_1^s (cal/mol)	ΔS_1^s (cal/mol.K)	ΔH_1^s (cal/mol)
Benzen	110	1784,6	-21,194	-6337,1
	120	1987,6	-21,172	
	130	2191,4	-21,152	
	140	2423,6	-21,202	
Toluen	110	1094,6	-23,497	-7909,3
	120	1380,3	-23,625	
	130	1595,4	-23,573	
	140	1805,4	-23,511	

Çizelge 5.51. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için belirlenen ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	ΔG_1^s (cal/mol)	ΔS_1^s (cal/mol.K)	ΔH_1^s (cal/mol)
Benzen	110	1937,4	-24,358	-7396,8
	120	2184,9	-23,958	
	130	2416,2	-23,938	
	140	2672,6	-23,979	
Toluen	110	1360,0	-24,698	-8104,2
	120	1604,9	-24,692	
	130	1851,1	-24,691	
	140	2101,3	-24,699	

Çizelge 5.52. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için P_1^o , V_1 ve B_{11} değerleri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	P_1^o (atm)	V_1 (cm ³ /mol)	B_{11} (cm ³ /mol)
Benzen	110	2,311	100,585	-891,370
	120	2,958	102,229	-833,116
	130	3,735	103,978	-780,652
	140	4,656	105,842	-733,219
Toluen	110	0,986	113,929	-1313,812
	120	1,300	115,573	-1222,116
	130	1,688	117,308	-1140,019
	140	2,161	119,143	-1066,222

Çizelge 5.53. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için P_1^o , V_1 ve B_{11} değerleri

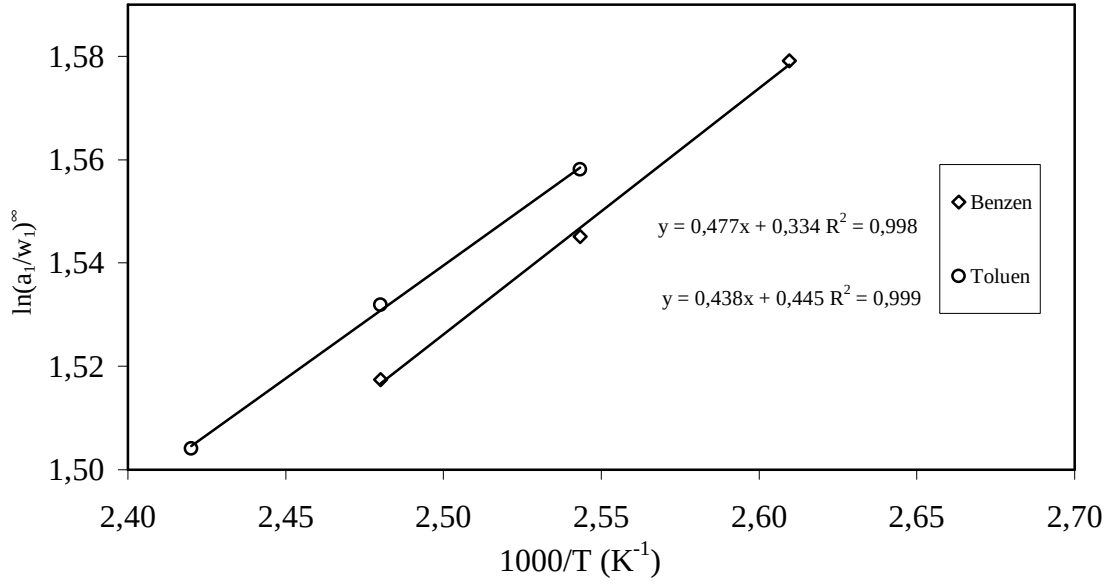
Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	P_1^o (atm)	V_1 (cm ³ /mol)	B_{11} (cm ³ /mol)
Benzen	110	2,311	100,585	-891,370
	120	2,958	102,229	-833,116
	130	3,735	103,978	-780,652
	140	4,656	105,842	-733,219
Toluen	110	0,986	113,929	-1313,812
	120	1,300	115,573	-1222,116
	130	1,688	117,308	-1140,019
	140	2,161	119,143	-1066,222

Çizelge 5.54. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri

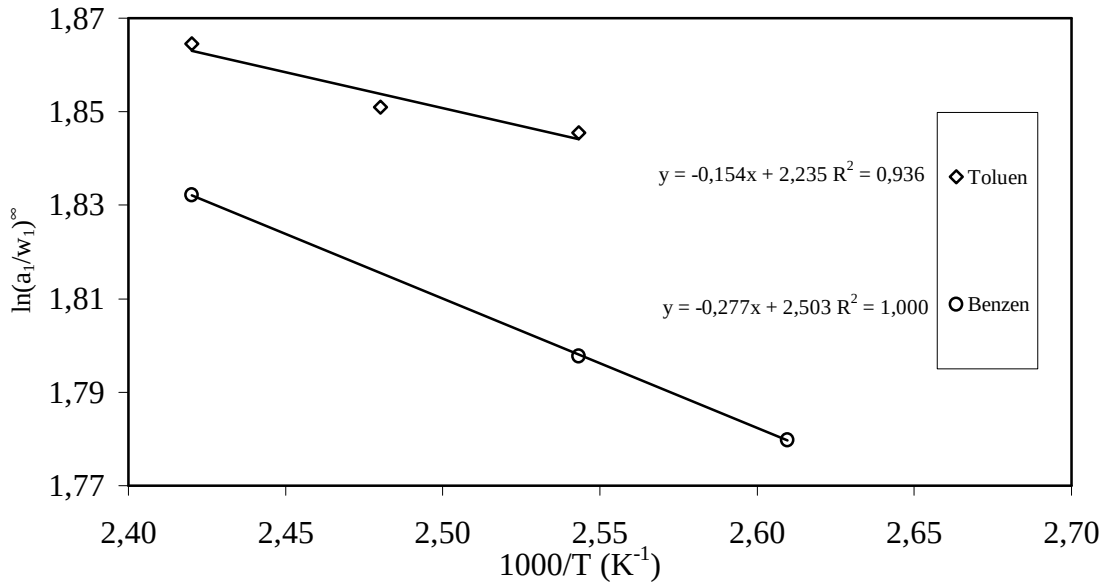
Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	1000/T (K ⁻¹)	(a ₁ /w ₁) [∞]	ln(a ₁ /w ₁) [∞]	χ ₁₂ [∞]
Benzen	110	2,610	4,851	1,579	0,147
	120	2,543	4,689	1,545	0,097
	130	2,480	4,561	1,517	0,052
	140	2,420	4,614	1,529	0,046
Toluen	110	2,610	4,468	1,497	0,285
	120	2,543	4,750	1,558	0,331
	130	2,480	4,627	1,532	0,290
	140	2,420	4,500	1,504	0,247

Çizelge 5.55. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayısı ve Flory-Huggins parametresi değerleri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	1000/T (K ⁻¹)	(a ₁ /w ₁) [∞]	ln(a ₁ /w ₁) [∞]	χ ₁₂ [∞]
Benzen	110	2,610	5,929	1,780	0,447
	120	2,543	6,036	1,798	0,448
	130	2,480	6,038	1,798	0,432
	140	2,420	6,248	1,832	0,448
Toluen	110	2,610	6,331	1,845	0,553
	120	2,543	6,331	1,846	0,538
	130	2,480	6,366	1,851	0,529
	140	2,420	6,453	1,865	0,527



Şekil 5.24. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri



Şekil 5.25. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln(a_1/w_1)^\infty$ grafikleri

Çizelge 5.56. Aromatik hidrokarbon—DEA-DMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	ΔG_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_v (cal/mol)
Benzen	110	1202,4	947,7	7284,8
	120	1207,2		
	130	1215,7		
	140	1255,4		
Toluen	110	1139,8	869,8	8779,1
	120	1217,3		
	130	1227,2		
	140	1234,9		

Çizelge 5.57. Aromatik hidrokarbon—DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve molar buharlaşma entalpisi değerleri

Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	ΔG_1^∞ (cal/mol)	ΔH_1^∞ (cal/mol)	ΔH_v (cal/mol)
Benzen	110	1355,2	-550,7	6846,1
	120	1404,5		
	130	1440,5		
	140	1504,4		
Toluen	110	1405,2	-305,6	7798,7
	120	1441,9		
	130	1482,9		
	140	1530,8		

Çizelge 5.58. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için aromatik hidrokarbonların çözünürlük parametreleri

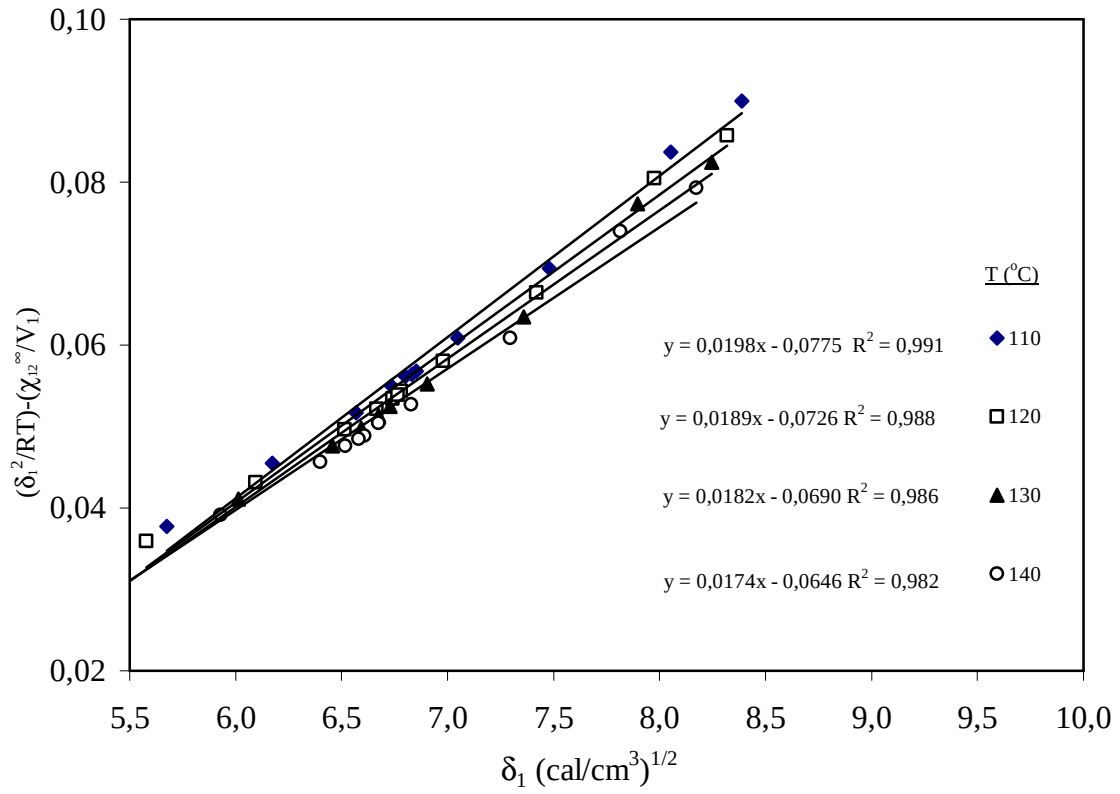
Aromatik hidrokarbonlar	T (°C)	$\delta_1(\text{cal/cm}^3)^{0,5}$	
		[DEA-DMA]	[DMA-MEMA]
Benzen	110	8,053	7,778
	120	7,976	7,702
	130	7,897	7,625
	140	7,815	7,545
Toluen	110	8,389	7,859
	120	8,319	7,792
	130	8,247	7,723
	140	8,173	7,653

5.4.4. Diblok kopolimerler için çözünürlük parametresinin hesaplanması

Diblok kopolimerler için çözünürlük parametresi (δ_2) eşitlik 3.45'e göre çalışılan her bir sıcaklıkta tüm organik bileşikler için hesaplanan δ_1 değerine karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} \right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ya da kesme noktasından hesaplanabilir.

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} = \frac{2\delta_2}{RT} \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} \quad (3.45)$$

Şekil 5.26 ve 5.27'de her sıcaklık için elde edilen grafikler verilmiştir. Çözünürlük parametresi değerleri bu grafiklere göre eğimden ve kesme noktasından ayrı ayrı hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 5.59 ve 5.60'ta gösterilmiştir.

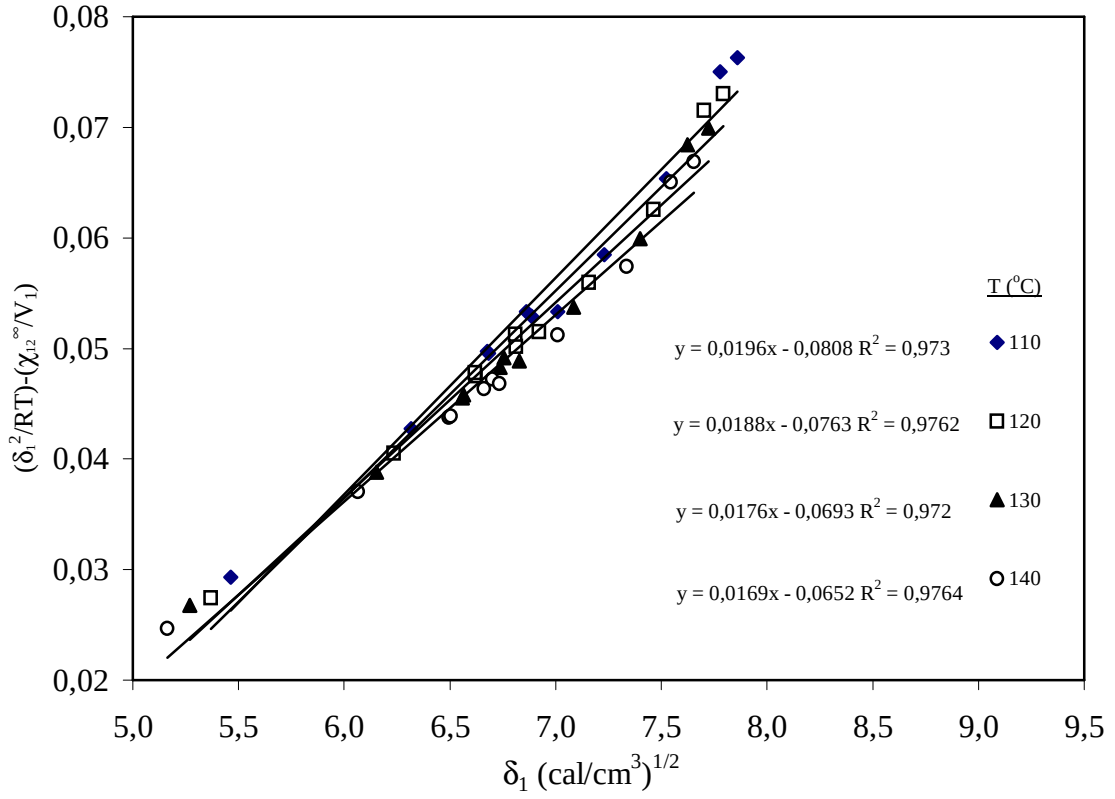


Şekil 5.26. DEA-DMA diblok kopolimeri için çalışılan sıcaklıklarda δ_1 karşı

$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} \right)$ grafikleri

Çizelge 5.59. DEA-DMA diblok kopolimeri için eğimden ve kesim noktasından hesaplanan çözünürlük parametreleri

T (°C)	$\delta_2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$	
	Eğimden	Kesim Noktasından
110	7,549	7,702
120	7,211	7,460
130	6,945	7,271
140	6,635	7,032



Şekil 5.27. DMA-MEMA diblok kopolimeri için çalışılan sıcaklıklarda δ_1 karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1}\right)$ grafikleri

Çizelge 5.60. DMA-MEMA diblok kopolimer için eğimden ve kesim noktasından hesaplanan çözünürlük parametreleri

T (°C)	$\delta_2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$	
	Eğimden	Kesim Noktasından
110	7,4588	7,8423
120	7,1561	7,6242
130	6,7144	7,2638
140	6,4305	7,0455

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Polimer sistemlerinde arayüzey etkileşimlerinin önemi ve özellikle bu etkileşimlerin polimer sistemlerinin düzenlenmesine olan etkisinin farkedilmesi sonucunda bu konu ile ilgili çalışmalar artmıştır (Mukhopadhyay and Schreiber, 1993). Endüstriyel ürünleri istenilen özelliklere getirebilmek için çok çeşitli katkı maddeleri ve polimerlerin kullanıldığı dikkate alınırsa, polimer kompozitlerinde moleküller arası etkileşimlerin ve sistem bileşenlerinin özellikleri arasındaki ilişkilerin önemi daha kolay anlaşılabilir (Santos, et al., 2002b).

Bu konuyla ilgili deneysel çalışmalar TGK üzerinde yoğunlaşmıştır. TGK; polimerlerin, liflerin, dolgu malzemelerinin ve polimer sistemlerinin diğer bileşenlerinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan güvenilir bir yöntemdir (Mukhopadhyay and Schreiber, 1993; Shillcock and Price, 2003; Lloyd, et al., 1989; Guillet and Al-Saigh, 2000; Uhlmann and Schneider, 2002; Hamieh, et al., 2001b). Bu yöntemin, özellikle normal kalorimetrik yöntemlere kıyasla yaygın olarak kullanılmasını sağlayan avantajlarından en önemlisi veri elde etme kolaylığıdır (Mukhopadhyay and Schreiber, 1993; Voelkel, 2004).

Bu çalışmada DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri üzerine T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda *n*-alkanların (C_5 - C_8) ve farklı asidik ve bazik özelliklerdeki bazı organik bileşiklerin (aseton, benzen, diklorometan, etilasetat, tetrahidrofuran, triklorometan) adsorpsiyonu ile adsorpsiyon entalpisi, entropisi, serbest enerjisi, polimerlerin yüzey enerjisinin dağılım (London) bileşeni ve Lewis yüzey asitlik ve bazlık sabitleri belirlenmiş; T_g 'nin üstündeki sıcaklıklarda *n*-alkan (C_5 - C_{10}), sikloalkan (C_5 - C_7) ve aromatik hidrokarbon (benzen, toluen) sorpsiyonu ile sorpsiyona ait kısmi molar entalpi, kısmi molar serbest enerji ve kısmi molar entropi değerleri, polimer-organik bileşik sistemleri için sonsuz seyreltik duruma ait kısmi molar entalpiler, kısmi molar serbest enerjiler, ağırlık kesri aktiflik katsayıları, Flory-Huggins parametreleri ve son olarak da kullanılan bileşikler ve diblok kopolimerler için ayrı ayrı çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca DMA-MEMA diblok kopolimeri için TGK yöntemi ile de T_g değeri belirlenmiş, DSC ile belirlenenle karşılaştırılmıştır. İki yöntemle de elde edilen T_g aynı çıkmıştır.

6.1. Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri

Polimer matrisinde bir bileşenin adsorpsiyonu adsorplananın moleküler boyutu, uçuculuğu, polimer/adsorplanan etkileşim parametreleri, polimer yapısı ve sıcaklığına bağlıdır. T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda polimer zincirleri sabit olduğundan adsorplanan moleküller, zincirlerarası bağları etkilemeksizin polimer matrisinin boşluklarında konumlanır. Bu nedenle adsorpsiyon entalpisi için elde edilen değerler, adsorplanan ve polimer arasındaki esas etkileşimin göstergesidir (Gavara, et al., 1996).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta “kendiliğinden” gerçekleştiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişiminin eksi işaretli olması beklenir (Shaw, 1992; Santos, et al., 2002a).

Gaz-katı kromatografisinde adsorpsiyon uygulamalarının çoğunda gaz-sabit faz etkileşimlerinin büyük ölçüde apolar van der Waals kuvvetlerinden ileri geldiği öne sürülür. Yani, yoğunlaşmayı da meydana getiren aynı kuvvetlerin, yüzeye adsorplanan moleküllerin adsorpsiyonundan da sorumlu olduğu kabulü yapılabilir. Adsorplanan bileşiklerin oluşturduğu tabakalar gerçekte iki boyutlu sıvılar gibi davranırlar. Sıvılaşma için gerekli sıcaklık ve basınç yakınlığında genellikle çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelir (Djordjevic and Laub, 1988).

T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda hesaplanan adsorpsiyon termodinamik parametreleri Bölüm 5.1.3'te Çizelge 9 ve 10'da verilmişti. Her iki diblok kopolimerde de bütün bileşikler için adsorpsiyon serbest enerjileri (ΔG°) negatif bulunmuştur. Serbest enerji fonksiyonu, sabit sıcaklık ve sabit basınçta yürüyen olaylar için tanımlanmıştır. Entalpi ve entropi değişimlerinin ayrı ayrı incelenmesiyle sağlanan, olayların kendiliğinden olma eğilimine ilişkin bilgiler, yalnızca serbest enerji fonksiyonundaki değişimin incelenmesi ile de sağlanabilmektedir. ΔH° , ΔS° ve ΔG° arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır (Sarıkaya, 1997).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Negatif ΔG° 'nin değerleri aşağıdaki iki koşuldan birisi ile elde edilir;

- 1) $\Delta H^\circ < 0$ ve $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$ ($\Delta H^\circ < T\Delta S^\circ < 0$ veya $\Delta H^\circ < 0 < T\Delta S^\circ$)
- 2) $\Delta H^\circ > 0$ ve $T\Delta S^\circ > 0$ ($T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ > 0$)

Çalışılan diblok kopolimerler için *n*-alkanlarda adsorpsiyon entalpisi ile adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri artan karbon atomu sayısı ile artmaktadır (Onjia, et al., 2000). Bu homolog serilerde beklenen bir durumdur (Kamdem, et al., 1993).

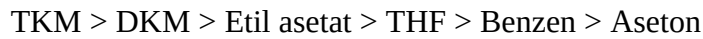
n-Alkanların DEA-DMA diblok kopolimeri üzerine adsorpsiyonu için elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri 1. koşula uymaktadır. DMA-MEMA diblok kopolimeri üzerine *n*-alkanların adsorpsiyonunda elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif bulunmuştur. Bu da 2. koşulu sağlamaktadır. Sıcaklık arttıkça *n*-alkanların DMA-MEMA diblok kopolimeri üzerindeki alıkonma hacminin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak da adsorpsiyon entalpisi pozitif bulunmuştur.

Sistemin adsorpsiyon entropisindeki artış, sistemdeki düzensizliğin önemli derecede arttığının bir göstergesidir. Santos ve arkadaşlarının (2002a) yaptığı bir çalışmada poli(bütilenterafitalat)'ın üzerine polar moleküllerin adsorpsiyonunda da ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif bulunmuştur. Buna kemisorpsiyon ve polar moleküllerin yüzeye adsorpsiyonu ile yüzeyin tekrar düzenlenmesinin neden olduğu açıklanmıştır.

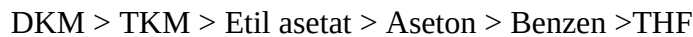
Nicolais ve arkadaşlarının (1978) yaptığı çalışmada düşük sıcaklıklarda poli(metilmetakrilat) üzerinde alkollerin adsorpsiyon entalpileri, başlangıç adsorpsiyon hızının sıcaklığa bağlılığı olan aktivasyon enerjilerinin yüksekliği nedeniyle endotermik bulunmuştur.

Farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin her iki diblok kopolimer üzerine adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon entalpilerinin ekzotermik olduğu görülmüştür (Çizelge 5.9 ve 5.10). $-\Delta H^\circ$ değerleri büyükten küçüğe aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

DEA-DMA diblok kopolimeri için;



DMA-MEMA diblok kopolimeri için;



Yukarıdaki sıralamadan görüldüğü gibi farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin arasında en yüksek değerler her iki polimer için de asidik karakterdeki triklorometan ve diklorometan ile elde edilmiştir. Bunun nedeni, asidik

karakterdeki bu maddeler ile bazik oldukları belirlenen polimerler arasındaki etkileşimin nispeten daha fazla olmasıdır. Ayrıca ikinci polimerin diğerine oranla daha bazik olmasından dolayı bazik karakterdeki THF'nin bu polimer ile daha az etkileşmesine ve bu da; DMA-MEMA diblok kopolimeri için yapılan sıralamada THF'nin en sonda yer almasına neden olmuştur. ΔH° 'ın değeri adsorbanın yapısının doğasına ve adsorplanan moleküllerin özelliklerine bağlıdır (Kamdem, et al., 1993).

6.2. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni

Yüzey enerjisi, bir katı yüzeyi üzerindeki aktif enerji bölgelerinin tanımlanması için ölçülen en yaygın parametrelerden biridir. Sıvıların yüzey enerjisine benzer şekilde birim yüzeyi tersinir olarak büyötmek için gerekli enerji olarak tanımlanır. Bu, yüzey enerjisi fazla olan yüzey daha reaktiftir anlamına gelir.

γ_s^d değeri hem Schultz ve arkadaşları, hem de Dorris-Gray yöntemi olmak üzere iki ayrı yöntemle hesaplanmıştır. Dorris-Gray yöntemine göre çizilmiş olan karbon sayısına karşı $RT\ln V_N$ değeriinin grafikleri ve Schultz yöntemine göre çizilmiş olan $a\sqrt{\gamma_1^s}$ değeriine karşı $RT\ln V_N$ 'in grafikleri sırasıyla Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7, 5.8'de verilmiştir. Bu grafiklerin doğrusal ve regresyon katsayılarının yüksek olduğu görölmektedir. Dorris-Gray ve Schultz yöntemleri ile elde edilen γ_s^d değeri DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için sırasıyla Çizelge 5.13, 5.14 ve 5.15'de verilmiştir. Her iki yöntemle de hesaplanmış γ_s^d değeri birbirine yakın çıkmıştır.

γ_s^d değeri her iki diblok kopolimer için de artan sıcaklıkla doğrusal olarak azalmaktadır. Polimerlerin γ_s^d değeriinin artan sıcaklıkla azaldığı yapılmış çalışmalarda da görölmüştür (Mukhopadhyay and Schreiber, 1993; Hamieh, 2001b). Sırasıyla, Dorris-Gray ve Schultz yöntemine göre hesaplanmış olan γ_s^d değeri oda sıcaklığına ekstrapole edildiğinde, DEA-DMA diblok kopolimerinin γ_s^d 'sinin 36,86 mJ/m²; 34,854 mJ/m² ve DMA-MEMA diblok kopolimerinin γ_s^d 'sinin ise 16,15 mJ/m²; 15,021 mJ/m² olduğu görölmüştür. Her iki diblok kopolimerin γ_s^d değeri birbirlerine yakındır. Bu da diblok kopolimerlerin benzer yüzey özelliklerine sahip oldukları

hakkında ipucu vermektedir (Onjia, et al., 2000; Planinsek and Buckton, 2003). Pek çok polimerin γ_s^d değerlerinin 20-40 mJ/m² arasında olduğu literatürde verilmektedir (Sohn and Yang, 2003). DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için bulunan değerler de bu aralıktadır.

6.3. Yüzey Asitlik ve Bazlığı

Lewis asit-baz yüzey etkileşimlerinin incelenmesi, polimer uygulamaları için büyük önem taşıyan fiziksel ve mekaniksel özelliklerine kimyasal modifikasyonun etkisinin daha iyi anlaşılmasını sağlar. Polimer yüzeyindeki asidik ve bazik bölgelerin varlığı, çözücülerle, plastikleştiricilerle, diğer polimerlerle ya da dolgu maddeleriyle kompozit ya da harman oluşturabilmek için önemli olan spesifik moleküller arası etkileşimlerin gerçekleşme olasılığını yükseltir (Dorris and Gray, 1980; Chehimi, 1999).

Endüstriyel alanlarda kullanılan polimer kompozitlerin özelliklerini uygun hale getirebilmek için, Lewis asit-baz etkileşimlerinin kontrolü ile ilgili çalışmalar artan bir önem kazanmıştır (Santos, et al., 2002b). Ters gaz kromatografisi yöntemi ile polimerlerin Lewis asit-baz parametreleri bulunabilmektedir (Schultz, et al., 1987; Santos, et al., 2002a, 2002b; Donnet, et al., 1991; Kamdem, et al., 1993). Bu parametreleri belirleyebilmek için öncelikle yüzey serbest enerjisinin spesifik bileşeni (ΔG^{sp}) ve yüzey enerjisinin spesifik bileşeni (ΔH^{sp}) bulunmuştur. Farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin alıkonma verilerinden hesaplanan $-\Delta G^{sp}$ ve $-\Delta H^{sp}$ değerleri Bölüm 5.3.1 ve 5.3.2’de Çizelge 5.16, 5.17 ve 5.18’de verilmiştir. Her iki polimerde de hesaplanan ΔG^{sp} değerleri sıcaklık artışıyla azalmaktadır (Schultz, et al., 1987; Donnet, et al., 1991; Panzer and Schreiber, 1992; Santos, et al., 2002a, 2002b). $-\Delta H^{sp}$ değerlerini bulabilmek için çizilen $1/T$ ’ye karşı $-\Delta G^{sp}/T$ grafiklerinde eğimler lineerdir ve regresyon katsayısı en düşük bileşik aseton olup DEA-DMA diblok kopolimerinde 0,97; DMA-MEMA diblok kopolimerinde 0,95’dir. Sırasıyla DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için eğimlerden elde edilen $-\Delta H^{sp}$ değerlerinin sıralaması aşağıdaki gibidir.

TKM > DKM > Etilasetat > Aseton > THF > Benzen

DKM > TKM > Etilasetat > Aseton > Benzen > THF

AN* değerleri (Çizelge 4.1) yüksek olan farklı asidik ve bazik özelliklerdeki organik bileşiklerin $-\Delta H^{sp}$ değerleri yüksek bulunmuş, sıralama amfoterik özellik gösteren bileşiklerden bazik özellik gösteren THF'ye doğru azalmıştır. DEA-DMA diblok kopolimeri için elde edilen sıralamada THF'nin $-\Delta H^{sp}$ 'sinin benzeninkinden büyük çıkması ise DMA-MEMA diblok kopolimerine nisbeten K_D/K_A oranının daha düşük yani az da olsa asitlik karakterinin daha yüksek olması ile açıklanabilir.

Şekil 5.12 ve 5.13'teki DN/AN*'a karşı $-\Delta H^{sp}/AN^*$ grafiklerindeki eğim K_A 'yı, kesim noktası da K_D 'yi vermiştir. Eğrilerin regresyon katsayıları DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için sırasıyla 0,992 ve 0,990 olarak bulunmuştur. Çizelge 5.19'da kopolimer yüzeyleri için elde edilen K_A ve K_D değerleri verilmişti. Bu değerlere göre 30-50°C sıcaklık aralığında her iki polimer yüzeyi de bazik özellik göstermiştir. DMA-MEMA diblok kopolimerinin, DEA-DMA diblok kopolimerine göre daha bazik olduğu ve yüksek K_A+K_D toplam değerinden dolayı daha güçlü etkileşim potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur (Santos, et al., 2002b).

Bütün ve arkadaşları (2001) tarafından da titrimetrik ve potansiyometrik yöntemlerle DEA, DMA ve MEMA homopolimerlerinin sulu çözeltilerinin pK_a değerleri belirlenmiştir. Titrimetrik yöntemle DEA için 7,3, DMA için 7 ve MEMA için 4,9; potansiyometrik yöntemle DEA için 6,9, DMA için 6,6 bulunmuştur.

6.4. Sorpsiyona Ait Termodinamik Parametreler

TGK, T_g üstündeki sıcaklıklarda polimerlerin düşük molekül ağırlıklı bileşiklerle olan etkileşimlerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Al Saigh and Munk, 1984; Milczewska and Voelkel, 2002).

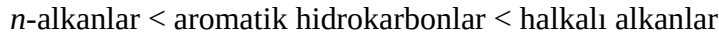
Çalışmanın bu kısmında polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının 50°C üzerindeki sıcaklıklarda çalışılarak sorpsiyona ait kısmi molar entalpi (ΔH_1^s), entropi (ΔS_1^s), serbest enerjileri (ΔG_1^s) ve sonsuz seyreltik durumda karışımın kısmi molar termodinamik parametreleri, ağırlık kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve Flory-Huggins parametresi gibi termodinamik özellikler yanında bileşiklerin ve polimerlerin çözünürlük parametreleri belirlenmiştir.

Her iki polimerde de kullanılan bileşikler için elde edilen (V_g^0) özgül alıkonma hacimleri sıcaklık artışıyla azalmakta ve homolog serilerde molekül ağırlığı arttıkça artış göstermiştir. $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim ΔH_1^s 'yi vermiştir. Grafikler doğrusaldır ve regresyon katsayıları 1 ve 1'e oldukça yakın değerlerdir.

Hidrokarbonlarda C sayısının artması, bileşiğin yüzeyinin artmasına buna paralel olarak da adsorpsiyonun ve açığa çıkan ısıнын artmasına neden olur. Bu da, ΔH_1^s değerlerinin homolog serilerde C sayısı ile değişimini açıklamaktadır.

Elde edilen sorpsiyona ait kısmi molar entalpi, entropi ve serbest enerji değerleri incelendiğinde hidrokarbon grupları arasında farklılıklar gözlenmektedir. Bu, termodinamik parametrelerin kullanılan bileşiğin kimyasal yapısına bağlı olarak da değiştiğini göstermektedir (Kaya, et al., 1995). Elde edilen $-\Delta H_1^s$ değerlerinin, *n*-alkan—polimer ve halkalı alkan—polimer sistemlerinde DEA-DMA diblok kopolimerinde daha büyük, aromatik hidrokarbon—polimer sistemlerinde ise DMA-MEMA diblok kopolimerinde daha büyük oldukları gözlenmiştir. Aynı karbon sayılı fakat farklı yapılarıdaki bileşiklerin (*n*-hekzan, siklohekzan, benzen; *n*-heptan, sikloheptan, toluen) $-\Delta H_1^s$ değerlerinin sıralaması her iki diblok kopolimer için de aşağıda verilmiştir.

DEA-DMA diblok kopolimeri için;



DMA-MEMA diblok kopolimeri için;



Aromatik hidrokarbonların $-\Delta H_1^s$ değerlerinin DMA-MEMA diblok kopolimerinde daha yüksek çıkma nedeninin, bu polimerin yapısında bulunan “morpholino” biriminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sorpsiyona ait kısmi molar entropi değişimi; enjekte edilen bileşiğin gaz fazdan sonsuz seyreltik çözeltiliye geçmesi sonucu eksilen entropiyi ifade eder (Price, et al.,

2002). Bütün bileşikler için her iki diblok kopolimerde de elde edilen ΔS_1^s değerleri negatif, ΔG_1^s değerleri pozitif bulunmuştur.

6.5. Ağırlık Kesri Aktiflik Katsayısı, Flory-Huggins Parametresi ve Karışımın Kısmi Molar Termodinamik Parametreleri

Artan sıkı çevre politikaları ve sağlık kriterleri ile polimer ürünlerdeki uçucu bileşen kalıntılarının incelenmesinde difüzyon ve aktiflik katsayısına duyulan ilgi artmıştır. Sonsuz seyreltik durumda elde edilen aktiflik katsayısı ve difüzyon verisi molekül-molekül etkileşimi ile ilgili önemli bilgiler verir (Zhang, et al., 2002).

Bileşiklerin polimer için uygun bir çözücü olup olmadığı $(a_1/w_1)^\infty$ parametresi ile aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır (Guillet and Purnel, 1973).

$$\begin{aligned} (a_1/w_1)^\infty < 5 & \quad \text{ise iyi çözücü,} \\ 5 < (a_1/w_1)^\infty < 10 & \quad \text{ise orta çözücü,} \\ (a_1/w_1)^\infty > 10 & \quad \text{ise kötü çözücü'dür.} \end{aligned}$$

Bileşiklerin $(a_1/w_1)^\infty$ 'in küçük değerleri için polimerlerle güçlü etkileşime girdikleri söylenebilir (Price, et al., 2002).

Bu çalışmada elde edilen $(a_1/w_1)^\infty$ değerleri *n*-alkanların her iki diblok kopolimer için de kötü çözücü olduğunu göstermiştir. Halkalı alkanlar DEA-DMA diblok kopolimeri için orta çözücü; DMA-MEMA diblok kopolimeri için nisbeten kötü çözücü özellik göstermiştir. Aromatik hidrokarbonlar ise DEA-DMA diblok kopolimeri için iyi çözücü; DMA-MEMA diblok kopolimeri için orta çözücü özellik göstermiştir.

$(a_1/w_1)^\infty$ 'u belirleyebilmek için ikinci virial katsayıların hesaplanması gereklidir. Henry bölgesi, virial katsayıların gerçek değerlerinin elde edilmesini sağlar. Bu katsayıların sıcaklık bağımlılığı da katı yüzeylerin heterojenliği hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir (Charmas and Leboda, 2000). Yapılan çalışmada bütün bileşenler için B^H değerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir.

Flory-Huggins parametresi, incelenen polimerlerle bileşenler arasındaki etkileşimin serbest enerjisinin bir ölçümüdür. Hesaplanan parametrelerin, teknolojik olarak özel önem taşıyan sıcaklığa olan bağılılığı, polimer-dolgu sistemlerinde bileşiklerle aralarındaki etkileşimlerin sıcaklıkla nasıl değişeceğinin tahmininde kullanılabilir (Milczewska and Voelkel, 2002). Sıcaklığın artmasıyla Flory-Huggins parametresinin azalması, incelenen polimerler ve bileşikler arasındaki etkileşimin arttığını göstermektedir (Milczewska and Voelkel, 2002; Etxabarren, et al., 2002).

$\chi_{12}^{\infty} < 0,5$ olduğunda iyi bir polimer-çözücü etkileşimi olduğu ifade edilmektedir (Klein and Jeberien, 1980; Mutelet, et al., 2002). Hem DEA-DMA diblok kopolimerinde hem de DMA-MEMA diblok kopolimerinde çalışılan bileşiklerin χ_{12}^{∞} değerleri arasında en düşük değer benzen; en yüksek değer de *n*-dekan için elde edilmiştir. Bölüm 5.4.1’de Çizelge 5.28 ve 5.29’da *n*-alkanlar için, Bölüm 5.4.2’de Çizelge 5.41 ve 5.42’de sikloalkanlar için ve Bölüm 5.4.3’te Çizelge 5.54 ve 5.55’te aromatik hidrokarbonlar için görüldüğü gibi Flory-Huggins parametresiyle iyi çözücü olarak bulunan bileşikler, ağırlık kesri aktiflik katsayısı ile elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Hesaplanan ağırlık kesri aktiflik katsayıları ve Flory-Huggins etkileşim parametreleri birlikte değerlendirildiğinde, kullanılan hidrokarbon gruplarının çözme yeteneklerinin her iki diblok kopolimer için aromatik>alisiklik>alifatik hidrokarbon grubu sırasında azaldığı belirlenmiştir.

$1/T$ ’ye karşı $(a_1/w_1)^{\infty}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen en düzgün doğrunun eğimi alınmış ve ΔH_1^{∞} değerleri elde edilmiştir (Di Paola-Baranyi, et al., 1978a). DEA-DMA diblok kopolimerinde sikloalkanlar için DMA-MEMA diblok kopolimerinde aromatik hidrokarbonlar için ΔH_1^{∞} değerleri negatif bulunmuştur. ΔH_1^{∞} ve ΔH_1^s değerleri bileşiklerin buharlaşma entalpilerini (ΔH_v) hesaplamada kullanılmıştır.

Flory-Huggins etkileşim parametresi bir bileşik-polimer sisteminin çözünürlüğünün modellenmesinde anahtar parametredir (Etxabarren, et al., 2002). Bu

parametre kullanılarak değişen sıcaklık ve bileşiklerin de yardımıyla çözünlük parametreleri hesaplanmıştır.

6.6. Çözünlük Parametreleri

Yüzey özelliklerinin karakterizasyonunda oldukça önemli olan yüzey enerjisi, doğrudan maddelerin adhezyon özellikleri ile ilgiliyken çözünlük parametreleri doğrudan koheziv enerji yoğunlukları ile ilgilidir. Bu nedenle çözünlük (bazen kohezyon olarak da isimlendirilir) parametreleri; çeşitli amaçlarla kullanılan katkı maddeleri nedeniyle yiyeceklerde, polimerlerde ve ilaç endüstrilerinde önemle incelenmesi gereken özelliklerdir (Thielmann and Levoguer, 2005).

Bileşikler için bulunan δ_1 değerleri karbon sayısı ile artmakta, sıcaklık ile azalmaktadır. Artan sıcaklıkla molar hacmin artması ve buharlaşma ısısının azalmasından dolayı bileşenlerin çözünlük parametreleri artan sıcaklıkla azalmıştır (Di Paola-Baranyi, 1978b).

Bütün bileşiklerin çözünlük parametrelerine karşı $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} \right)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen eğimden ve kesim noktasından polimerlerin çözünlük parametreleri (δ_2) hesaplanmıştır. Bu grafikler doğrusaldır ve regresyon katsayıları 0,99 ile 0,97 arasında değişmektedir. DEA-DMA ve DMA-MEMA diblok kopolimerleri için elde edilen çözünlük parametreleri sırayla Çizelge 5.59 ve 5.60'ta verilmişti. Bu değerlere göre sıcaklık arttıkça polimerlerin çözünlük parametreleri azalmıştır (Kaya and Demirelli, 2000).

Bileşik ve incelenen polimerin çözünlük parametreleri benzer olduğunda, bileşik polimerin yığın halindeki yapısına geçiş yapabilir (Thielmann and Naderi, 2005). Bulunan sonuçlarda bileşenlerin çözünlük parametreleri ve polimerlerin çözünlük parametreleri karşılaştırıldığında yine en iyi çözücü hidrokarbon grubu olarak aromatik hidrokarbonlar görölmektedir.

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamalar-A

GAZ KROMATOĞRAFİSİNİN ÖZELLİKLERİ

Unicam 610 GC

Boyutlar : 580x500x500 mm

Dedektörler : Isıl iletkenlik dedektörü için;

Sıcaklık aralığı : 100-300 °C

Doğruluk : 2×10^{-9} g/ml (nonan için)

Zayıflatma (attenuation) : 0,25-1024

Taşıyıcı gaz : N₂ veya He

Alev iyonlaşma dedektörü için;

Sıcaklık aralığı : 100-450 °C

Doğruluk : 1×10^{-12} gs⁻¹ (toluen için)

Zayıflatma(attenuation) : 0,25-1024

Taşıyıcı gaz : Ar, N₂ veya He

Enjektör Fırını : Sıcaklık aralığı: 50-450 °C

Doğruluk : 100-300 °C aralığında %± 1

Kontrol : 0,6 °C

Kolon Fırını : Sıcaklık aralığı: 10-450 °C

Doğruluk : 100-300 °C aralığında %± 1

Kontrol : ± 0,05 °C

Dedektör Fırını : Sıcaklık aralığı: 50-450 °C

Doğruluk : %± 1

Kontrol : ± 0,02 °C

Kolon Sistemi : Boyutu: 270x270x270 mm

Ek Açıklamalar-B

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları üstünde yapılan çalışmalarda kullanılan bileşiklerin bazı özelliklerini hesaplamak için yararlanılan kritik özellikler Çizelge B.1.'de verilmiştir.

Çizelge B.1. Kullanılan bileşiklerin kritik özellikleri

Bileşikler	$T_c^{(1)}$ (K)	$V_c^{(1)}$ (cm ³ /mol)	$Z_c^{(1)}$
<i>n</i> -Pentan	469,70	315	0,262
<i>n</i> -Hekzan	507,60	373	0,269
<i>n</i> -Heptan	540,20	428	0,259
<i>n</i> -Oktan	568,70	486	0,254
<i>n</i> -Nonan	594,60	540	0,252
<i>n</i> -Dekan	617,70	601	0,245
Siklopentan	511,76	257	0,272
Sikloheksan	553,58	308	0,274
Sikloheptan	604,20	353	0,268
Benzen	562,16	261	0,273
Toluen	591,80	314	0,262

Kullanılan bileşiklerin buhar basınçları ($P_{Buh.}$) aşağıdaki eşitlik (1) kullanılarak, sikloheptanın buhar basıncı ise eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitliklere ait sabitler Çizelge B.2'de verilmiştir.

$$P_{Buh.} = e^{\left(C_1 + (C_2 / T) + (C_3 \cdot \ln T) + (C_4 \cdot T^{(C_5)}) \right)} \quad (1)$$

Burada buhar basıncı değerleri Pa, sıcaklıklar (T) K cinsindendir.

⁽¹⁾ Kritik özellikler Perry's Chemical Engineers' Handbook, 1999'dan alınmıştır.

$$P_{\text{Buh.}} = e^{((C_1 \cdot \ln T) + (C_2 / T) + (C_3) + (C_4 \cdot T^2))} \quad (2)$$

Burada buhar basıncı değerleri kPa, sıcaklıklar K cinsindendir.

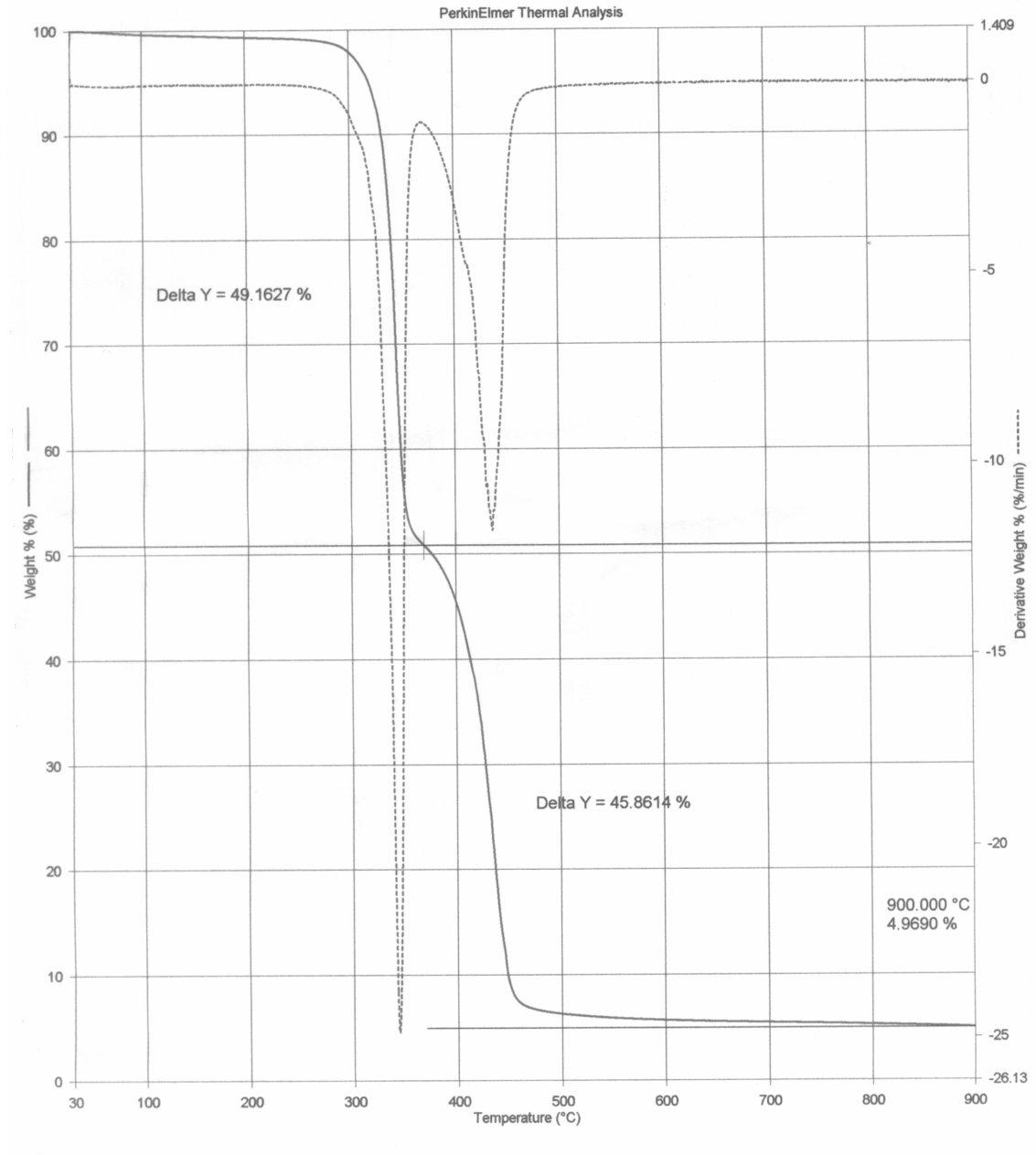
Çizelge B.2. Kullanılan bileşiklerin buhar basıncını hesaplamak için kullanılan sabitler

Bileşikler	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
<i>n</i> -Pentan ¹	78,741	-5420,3	-8,825	9,6171x10 ⁻⁶	2
<i>n</i> -Hekzan ¹	104,650	-6995,5	-12,702	1,2381x10 ⁻⁵	2
<i>n</i> -Heptan ¹	87,829	-6996,4	-9,880	7,2099x10 ⁻⁶	2
<i>n</i> -Oktan ¹	96,084	-7900,2	-11,003	7,1802x10 ⁻⁶	2
<i>n</i> -Nonan ¹	109,350	-9030,4	-12,882	7,8544x10 ⁻⁶	2
<i>n</i> -Dekan ¹	112,730	-9749,6	-13,245	7,1266x10 ⁻⁶	2
Siklopentan ¹	51,434	-4770,6	-4,352	1,9605x10 ⁻¹⁷	6
Sikloheksan ¹	116,510	-7103,3	-15,490	1,6959x10 ⁻²	1
Sikloheptan ²	-10,275	-7382,2	83,746	6,9117x10 ⁻⁶	-
Benzen ¹	83,918	-6517,7	-9,345	7,1182x10 ⁻⁶	2
Toluen ¹	80,877	-6902,4	-8,776	5,8034x10 ⁻⁶	2

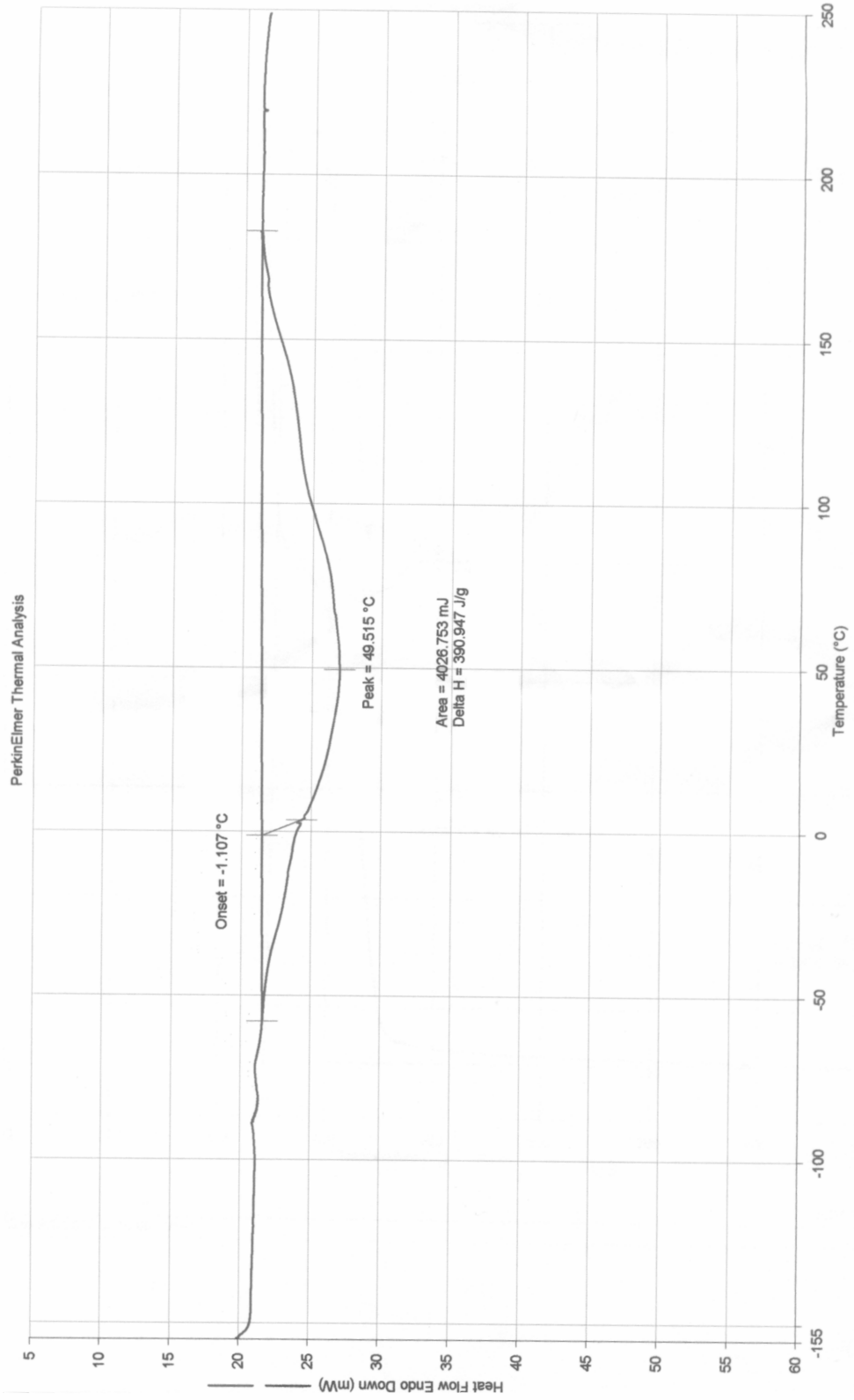
¹ Bu bileşiğin buhar basıncını hesaplamak için kullanılan sabitler Perry's Chemical Engineers' Handbook, 1999'dan alınmıştır.

² Bu bileşiğin buhar basıncını hesaplamak için kullanılan sabitler <http://www.thermo.com/kdb>'den alınmıştır.

Ek Açıklamalar-C

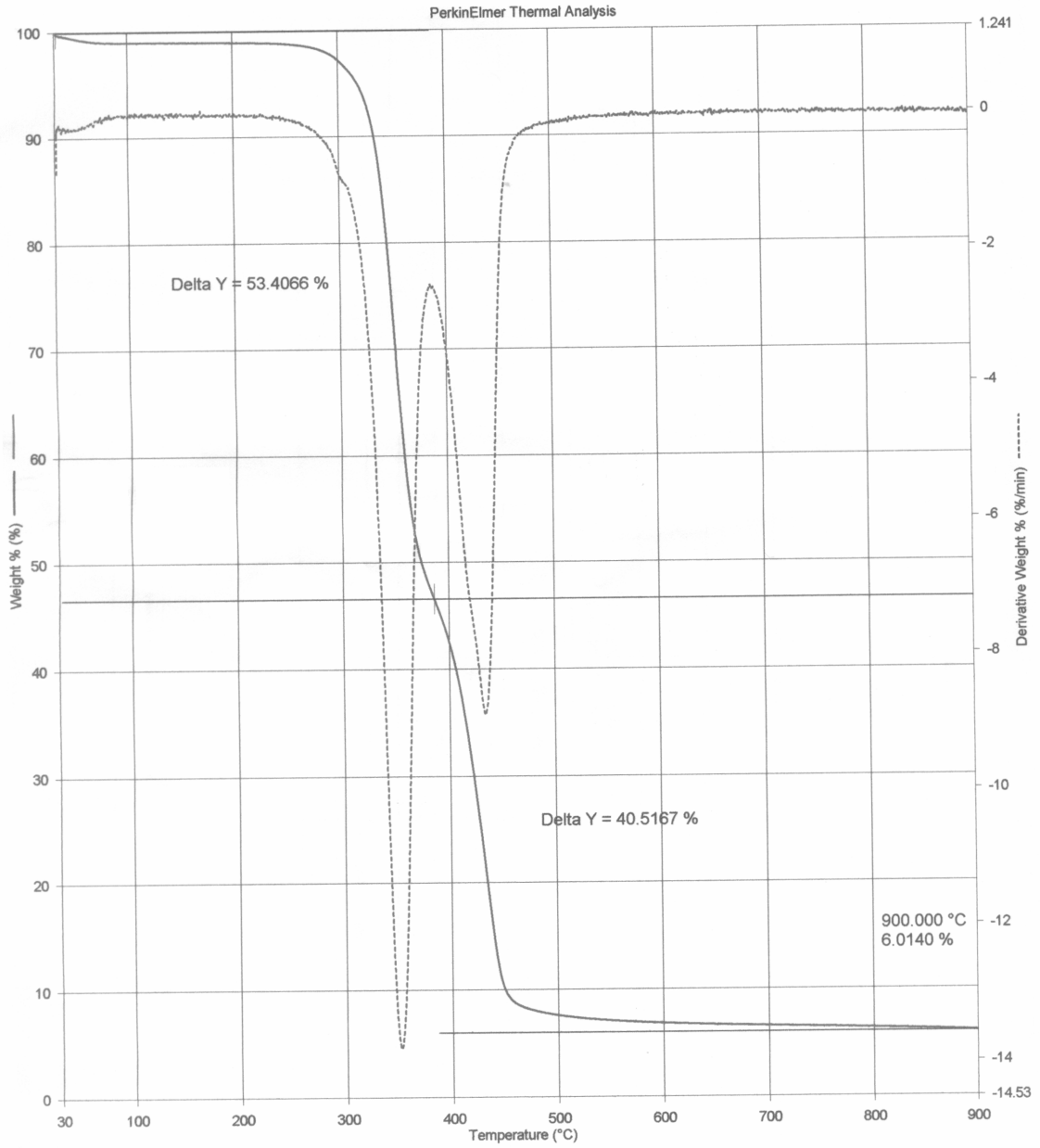


Şekil C.1. DEA-DMA diblok kopolimerinin TGA termogramı

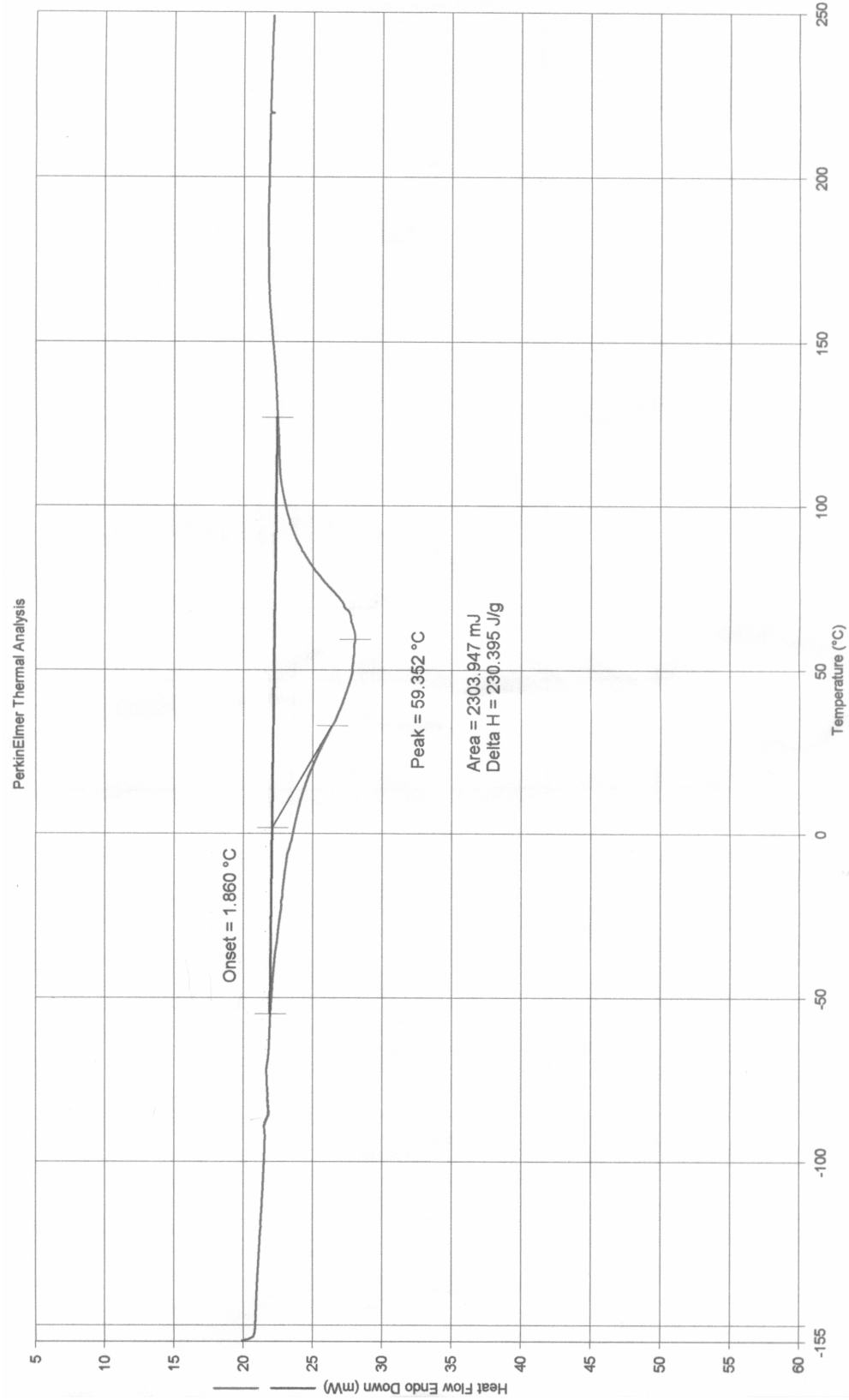


Şekil C.2. DEA-DMA diblok kopolimerinin DSC termogramı

Ek Açıklamalar-D



Şekil D.1. DMA-MEMA diblok kopolimerinin TGA termogramı



Şekil D.2. DMA-MEMA diblok kopolimerinin DSC termogramı

Ek Açıklamalar-E

TGK ile T_g 'nin Belirlenmesi

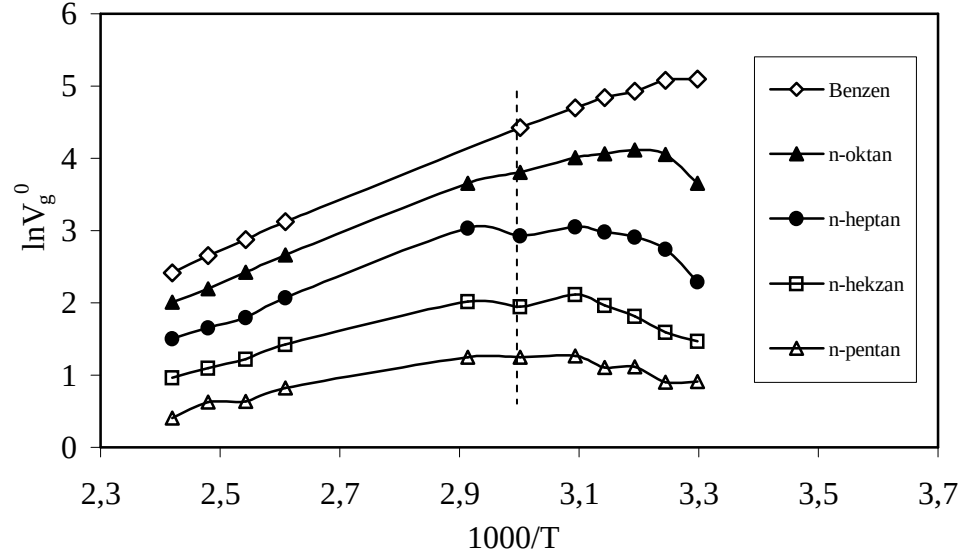
Çizelge E.1. organik bileşik-DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için çalışılan bütün sıcaklıklarda elde edilen özgül alıkonma hacmi değerlerini içermektedir.

Çizelge E.1. Organik bileşik-DMA-MEMA diblok kopolimer sistemi için elde edilen özgül alıkonma hacmi değerleri

1/T	$\ln V_g^0$				
	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Hekzan	<i>n</i> -Heptan	<i>n</i> -Oktan	Benzen
3,298	0,913	1,473	2,289	3,654	5,097
3,245	0,903	1,597	2,740	4,054	5,082
3,193	1,117	1,810	2,909	4,112	4,931
3,143	1,106	1,968	2,980	4,058	4,837
3,094	1,265	2,112	3,057	4,013	4,696
3,001	1,251	1,944	2,925	3,803	4,427
2,914	1,245	2,018	3,036	3,658	-
2,610	0,822	1,428	2,075	2,668	3,125
2,543	0,636	1,224	1,796	2,424	2,873
2,480	0,625	1,095	1,655	2,194	2,653
2,420	0,403	0,963	1,502	2,012	2,414

1/T değerlerine karşı $\ln V_g^0$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil E.1), $1000/T = 3,0$ ($T = 60^\circ\text{C}$) değerinde bileşiklerin $\ln V_g^0$ değerlerinde bir bükülme gözlenmektedir. Bu sıcaklık DMA-MEMA diblok kopolimerinin DSC ile belirlenen T_g değeriyle ($59,35^\circ\text{C}$) yaklaşık aynıdır. Bileşiklerin alıkonma değerindeki bu değişikliğin nedeni geçiş sıcaklığında diblok kopolimerin moleküler hareketlerinin artması ve

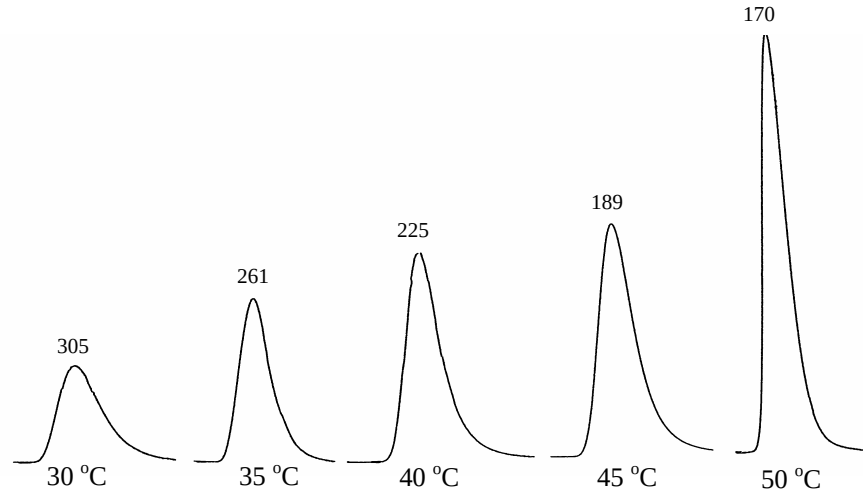
böylece bileşiklerin, diblok kopolimerin hareketlenen zincirlerinin arasına girebilmesi olarak açıklanabilir (Hamieh, 2001 b).



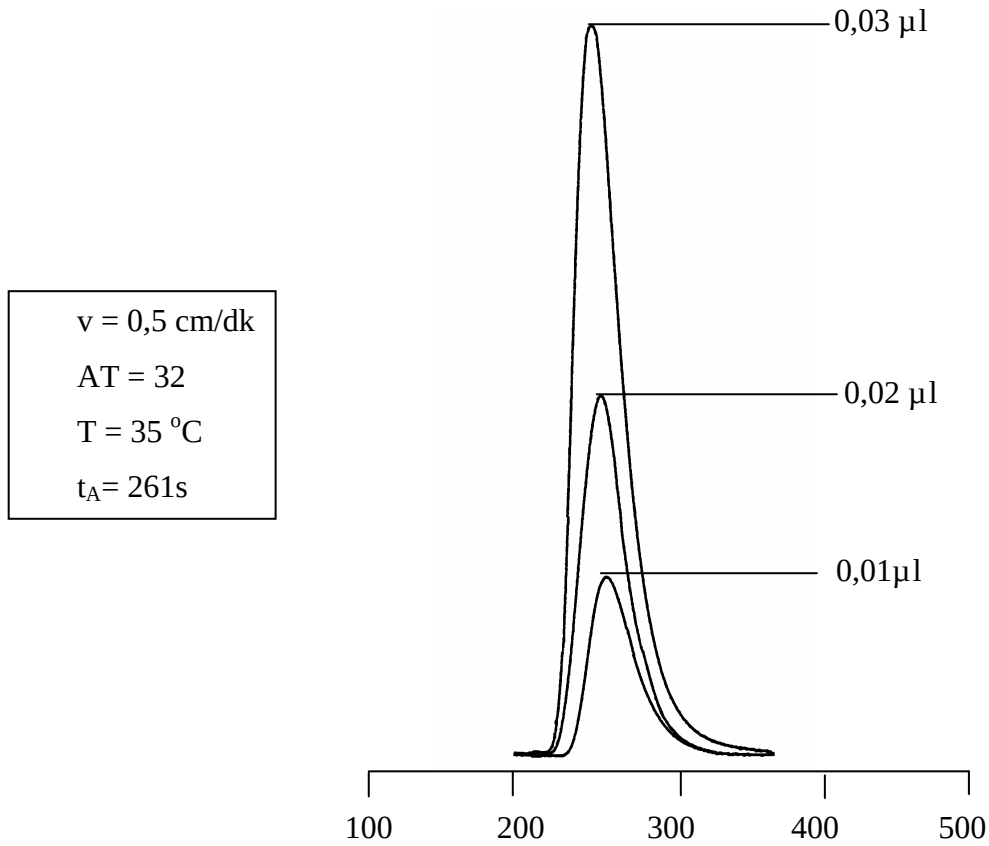
Şekil E.1. Organik bileşik— DMA-MEMA diblok kopolimeri sistemi için $1/T$ 'ye karşı $\ln V_g^0$ grafikleri

EK AÇIKLAMALAR

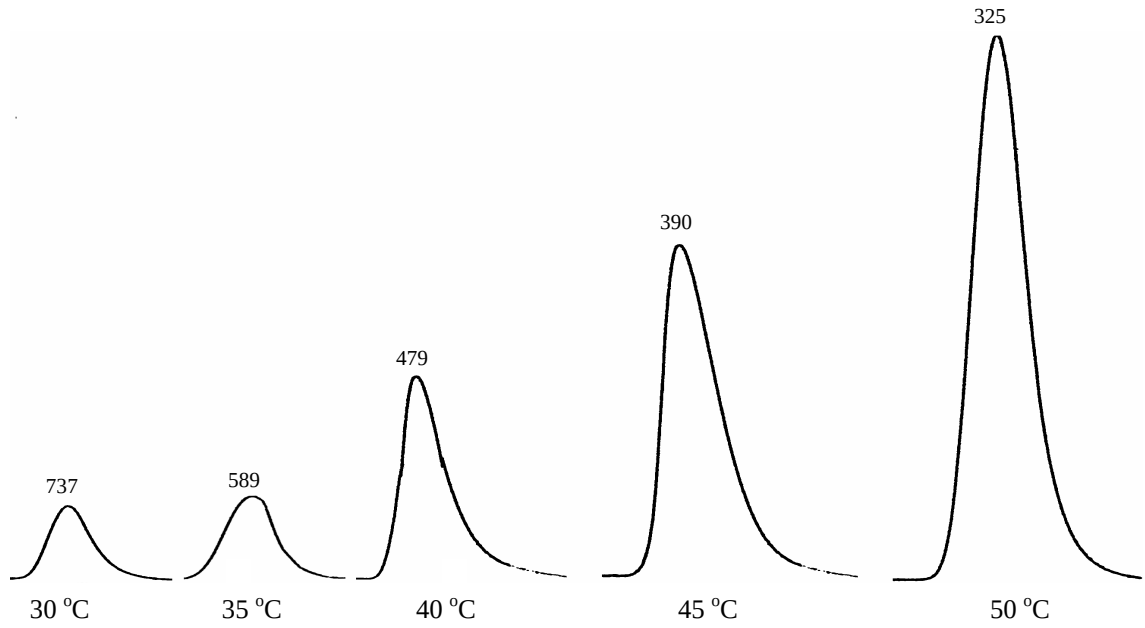
Ek Açıklamalar-F



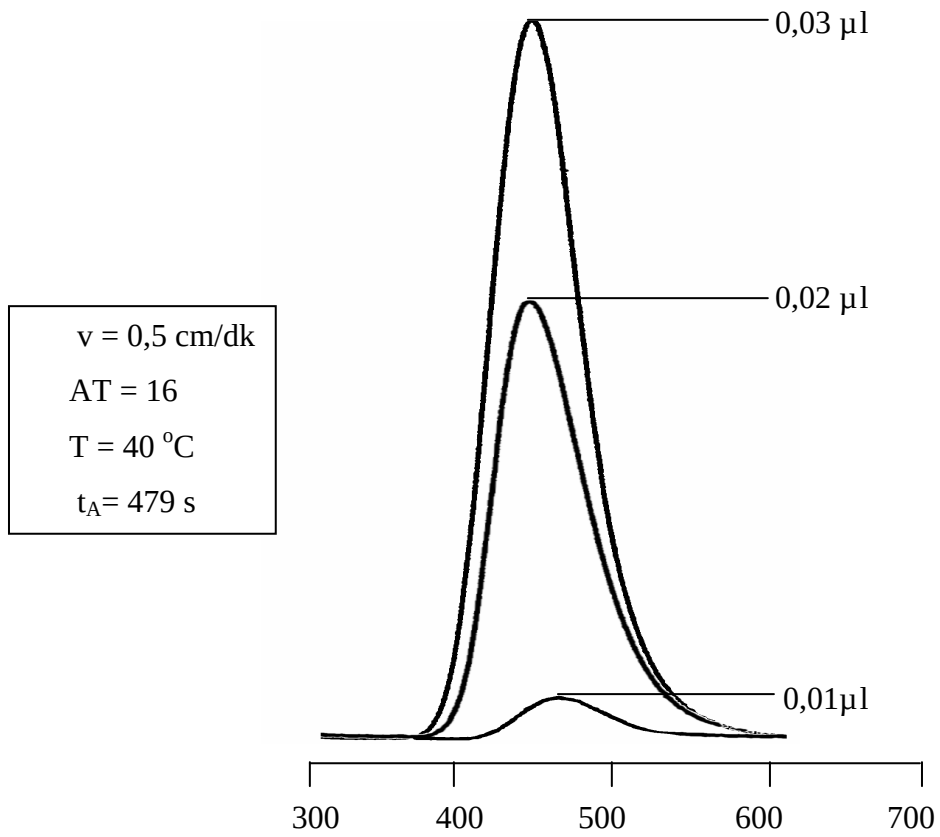
Şekil F.1. *n*-Heptan—DEA-DMA diblok kopolimeri için 30-50°C’deki elüsyon pikleri ($\nu = 1\text{cm/dk}$, $AT=16$)



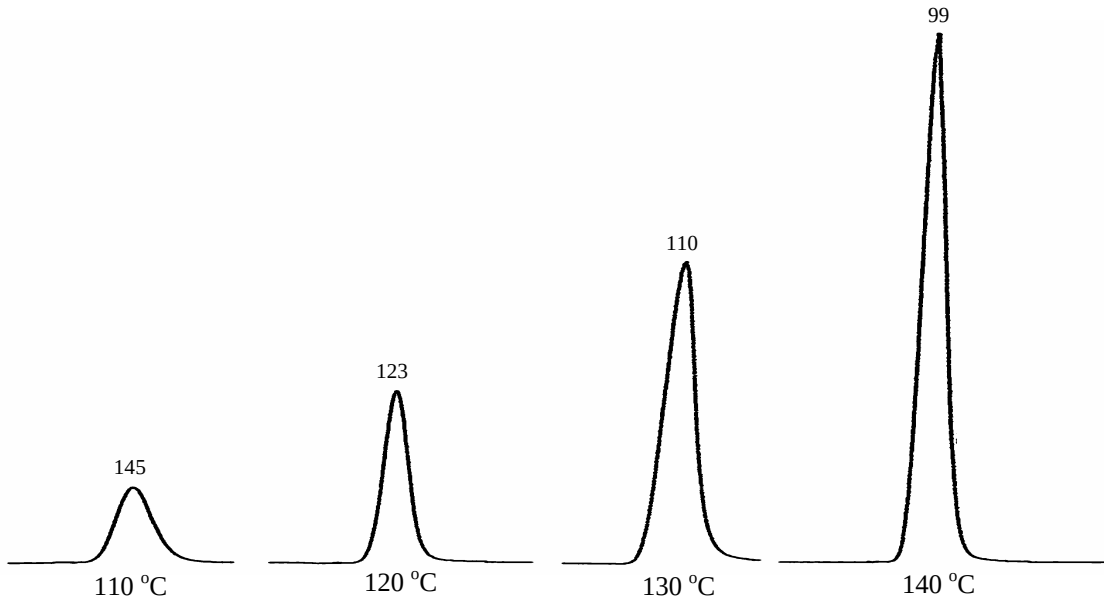
Şekil F.2. *n*-Heptan—DEA-DMA diblok kopolimeri için T_g altında enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



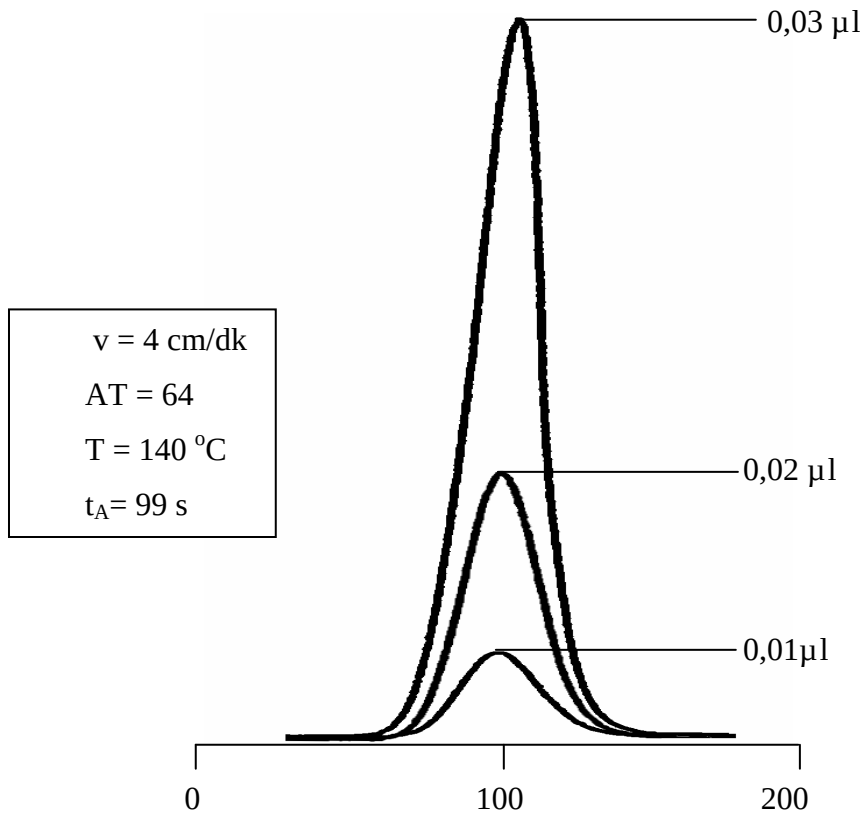
Şekil F.3. TKM—DEA-DMA diblok kopolimeri için 30-50 °C’deki elüsyon pikleri
($v = 1 \text{ cm/dk}$, $AT=8$)



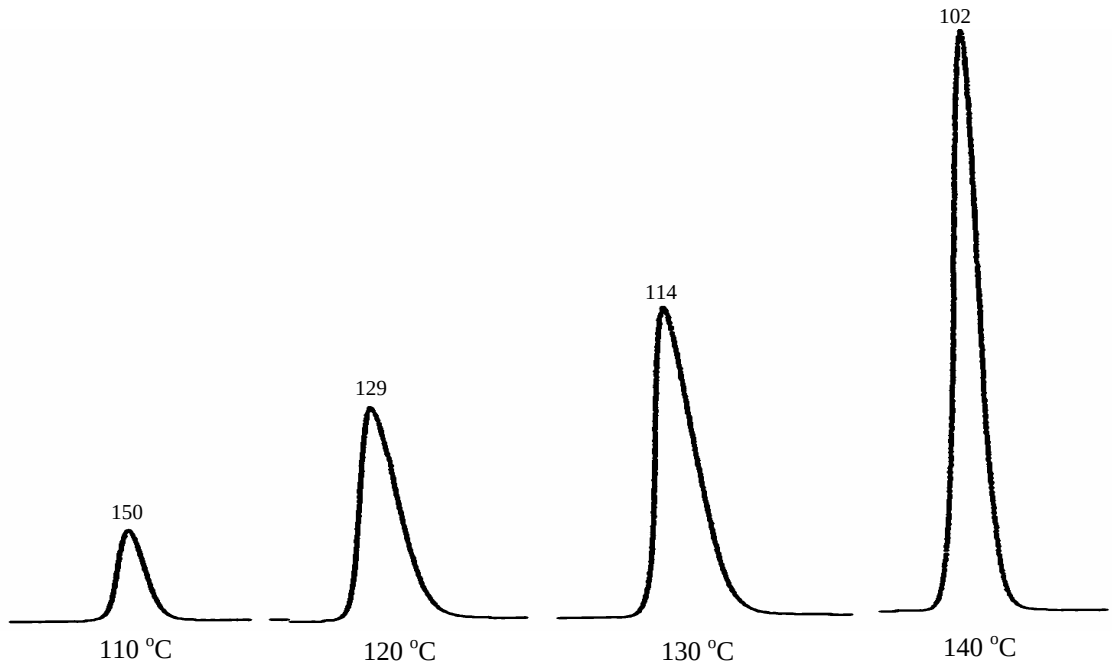
Şekil F.4. TKM—DEA-DMA diblok kopolimeri için T_g altında enjeksiyon hacminin
pik şekli üzerine etkisi



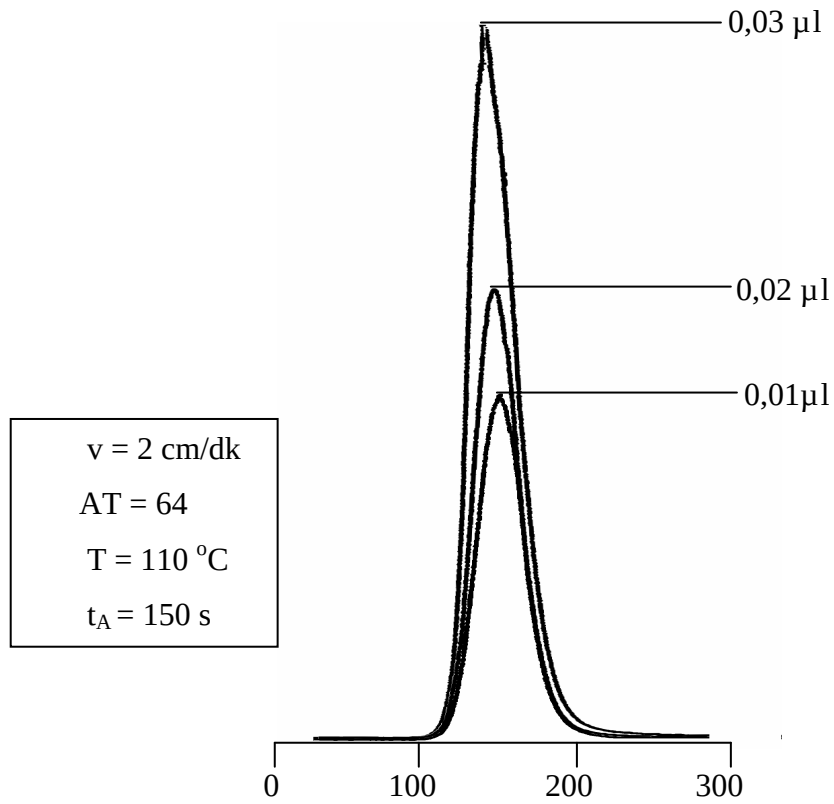
Şekil F.5. *n*-Heptan—DEA-DMA diblok kopolimeri için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri ($v = 2 \text{ cm/dk}$, $AT = 32$)



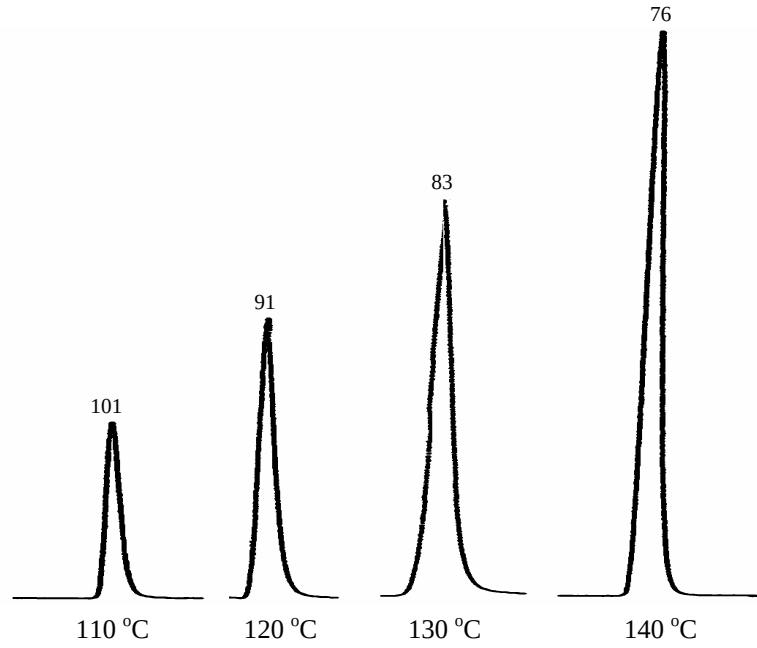
Şekil F.6. *n*-Heptan—DEA-DMA diblok kopolimeri için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



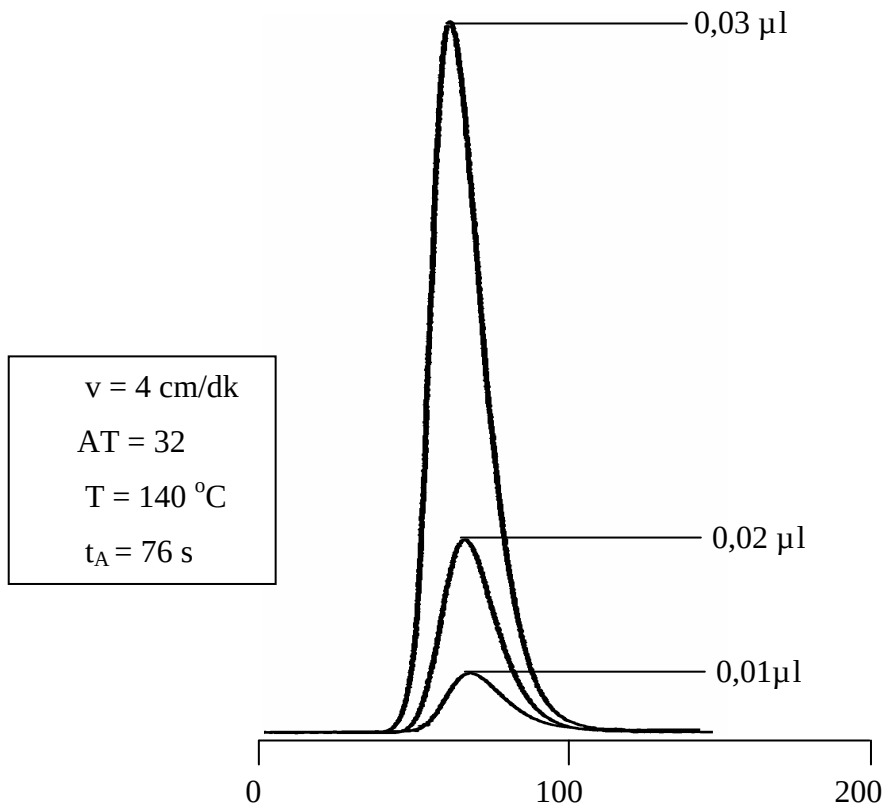
Şekil F.7. Sikloheksan—DEA-DMA diblok kopolimeri için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri ($v = 2\text{ cm/dk}$, $AT = 64$)



Şekil F.8. Sikloheksan—DEA-DMA diblok kopolimeri için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi

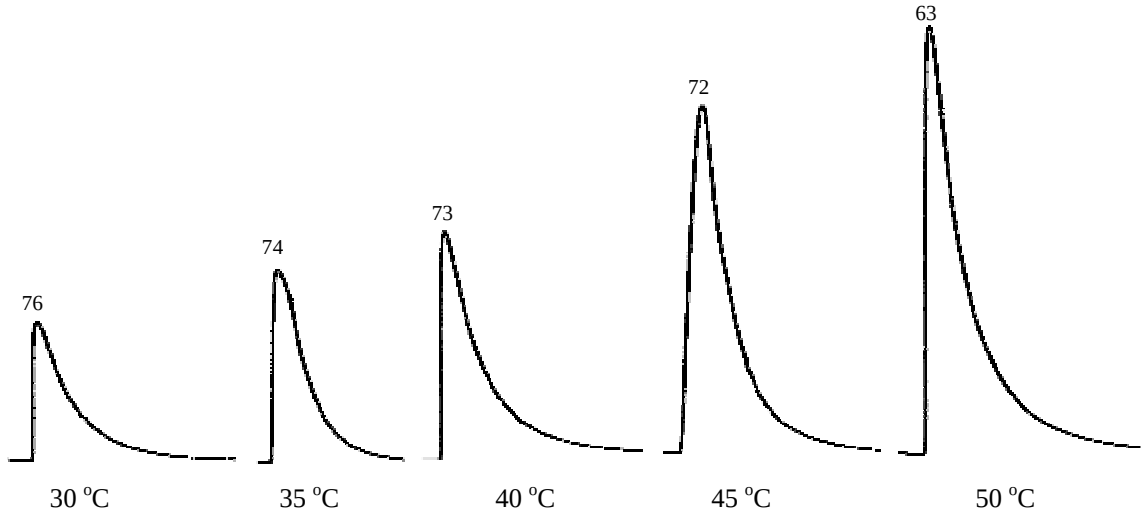


Şekil F.9. Benzen—DEA-DMA diblok kopolimeri için 110-140 °C’deki elüsyon pikleri ($v = 1 \text{ cm/dk}$, $AT = 32$)

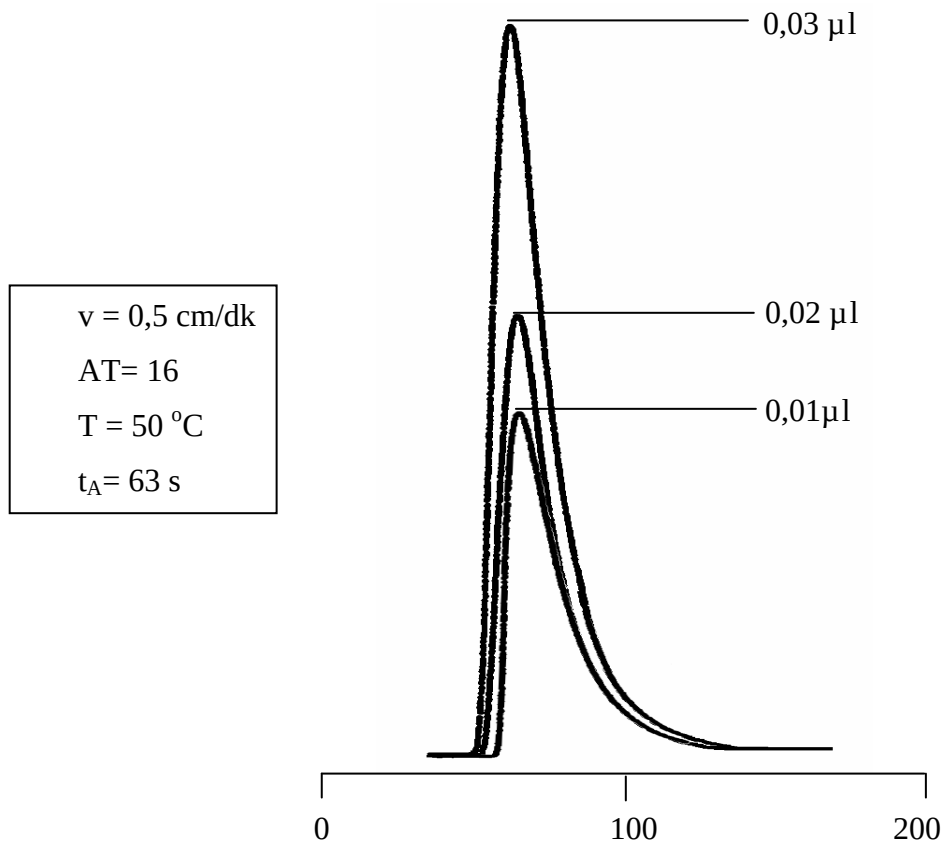


Şekil F.10. Benzen—DEA-DMA diblok kopolimeri için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi

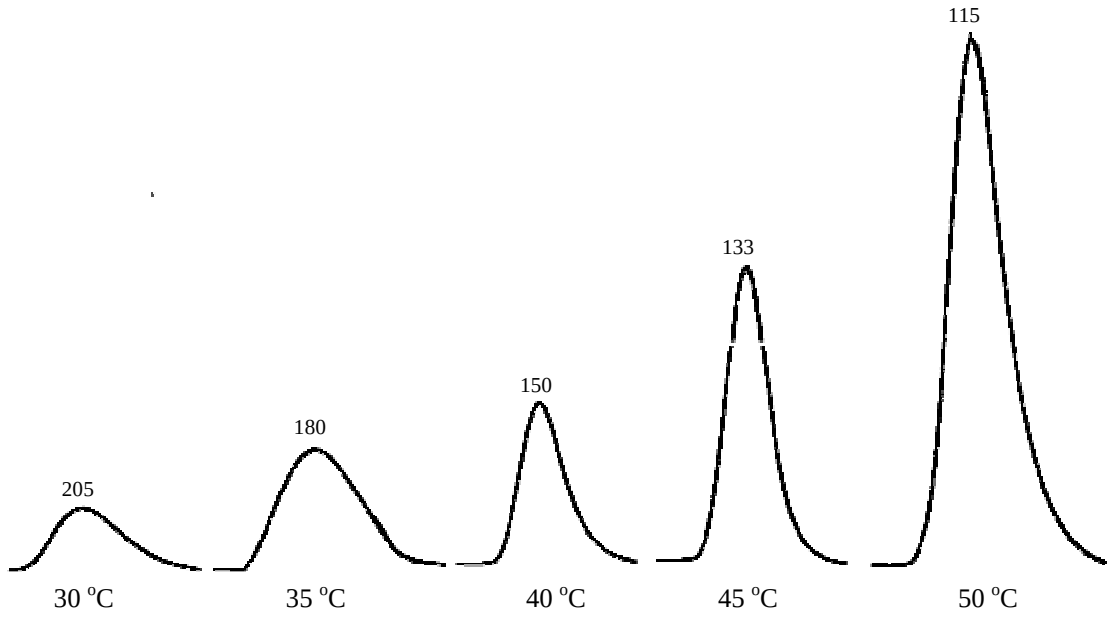
Ek Açıklamalar-G



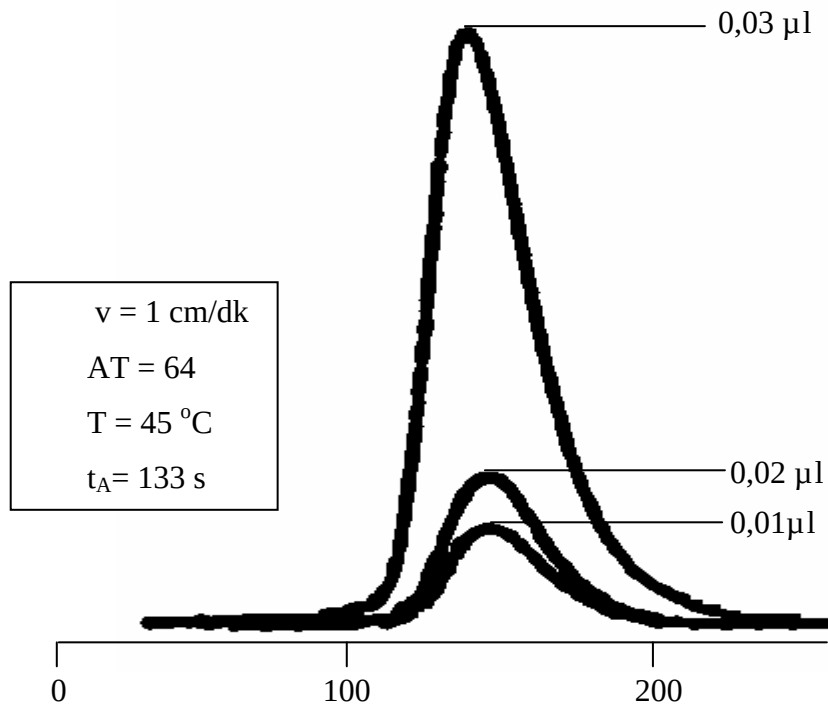
Şekil G.1. *n*-Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimeri için 30-50 °C'deki elüsyon pikleri ($v=1\text{cm/dk}$, $AT=16$)



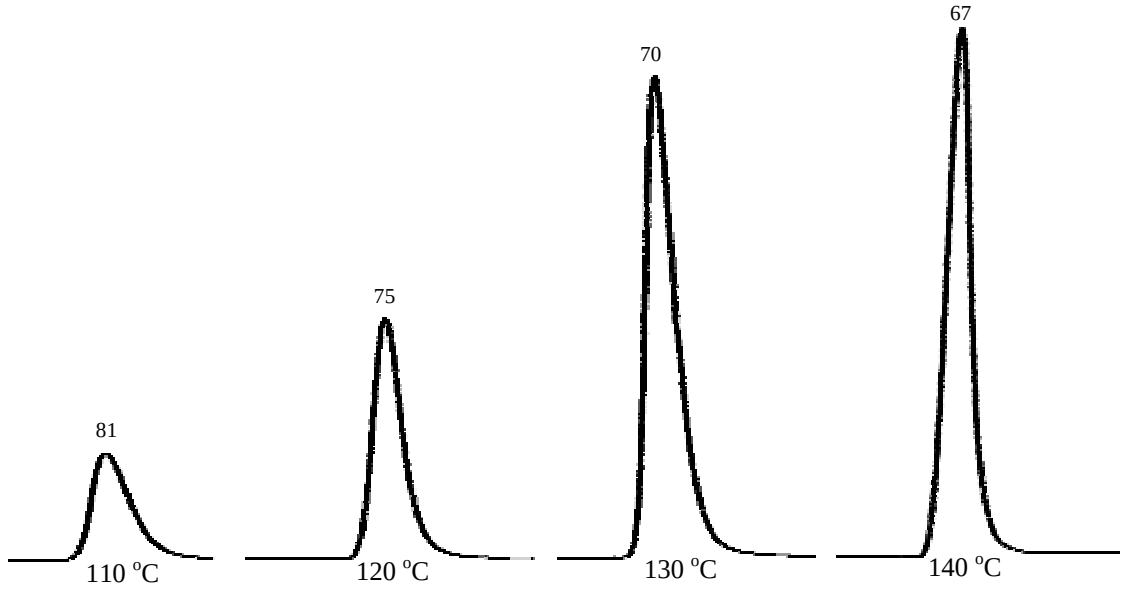
Şekil G.2. *n*-Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimeri için T_g altında enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



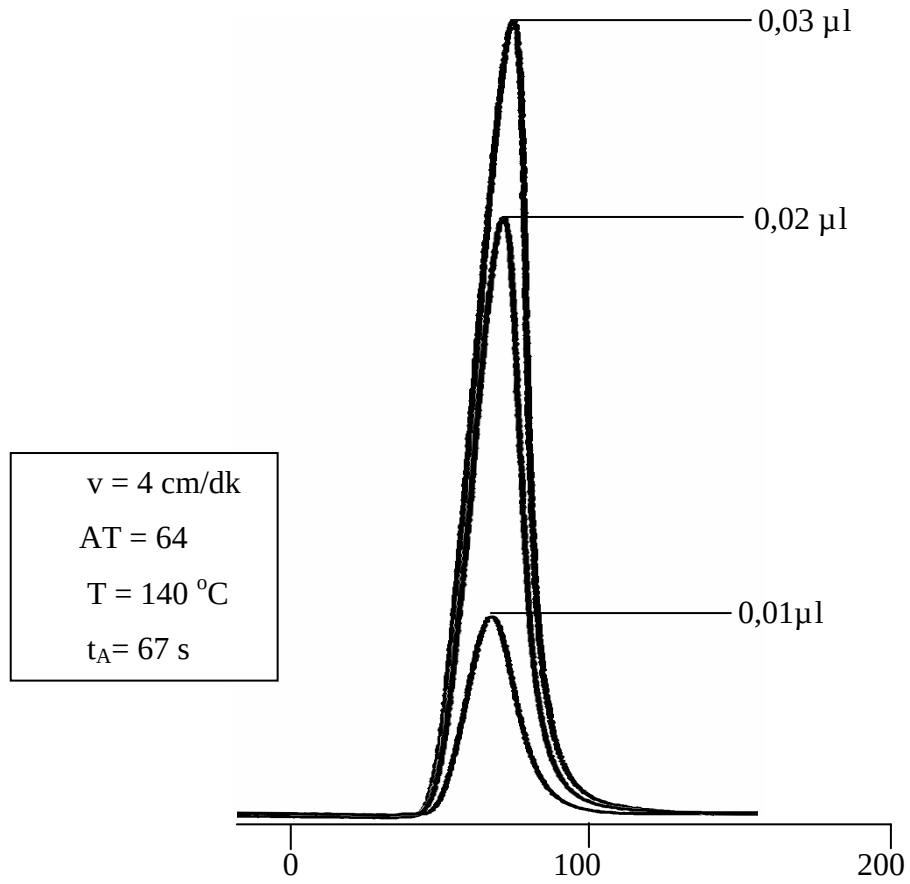
Şekil G.3. DKM—DMA-MEMA diblok kopolimeri için 30-50 °C'deki elüsyon pikleri ($v = 1 \text{ cm/dk}$, $AT=32$)



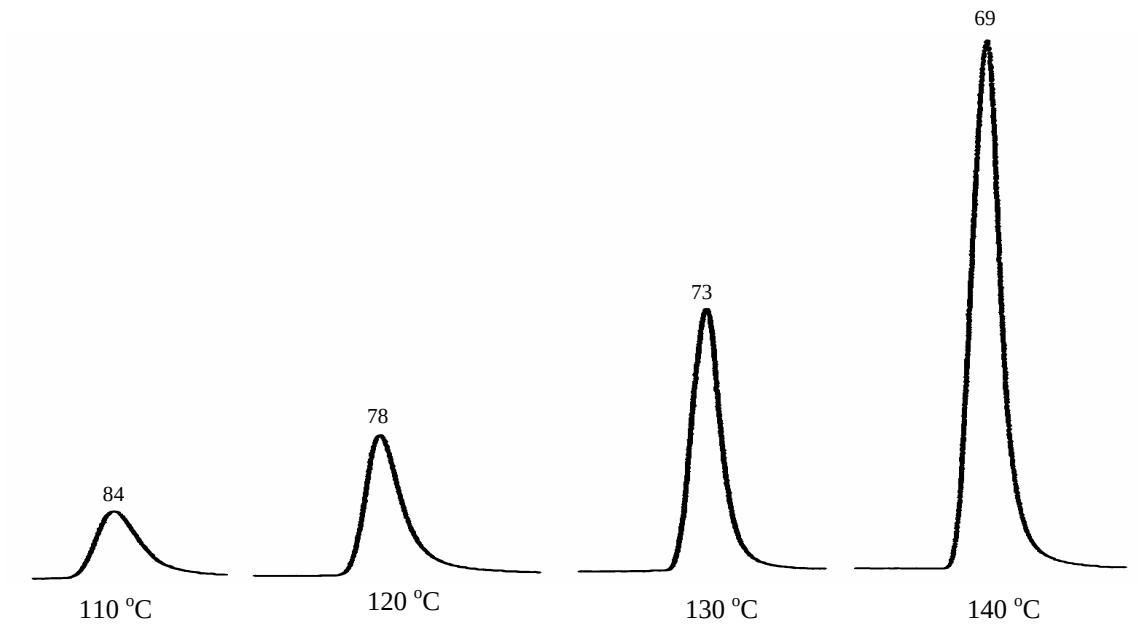
Şekil G.4. DKM—DMA-MEMA diblok kopolimeri için T_g altında enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



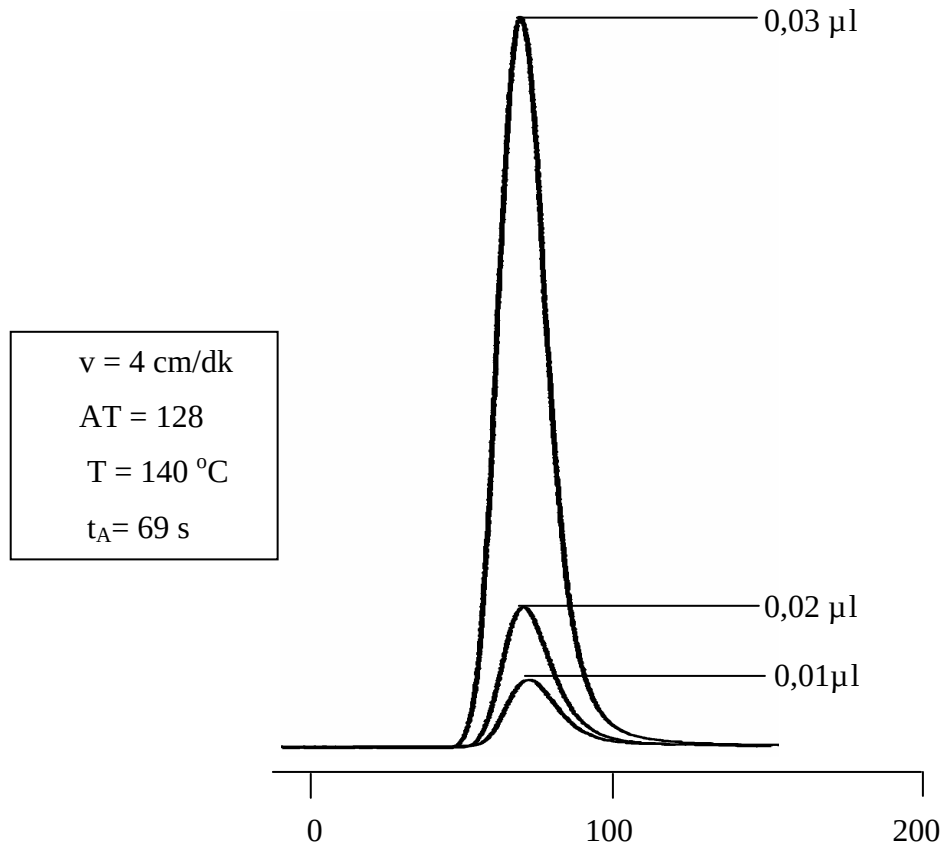
Şekil G.5. *n*-Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimeri için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri ($v = 2 \text{ cm/dk}$, $AT = 64$)



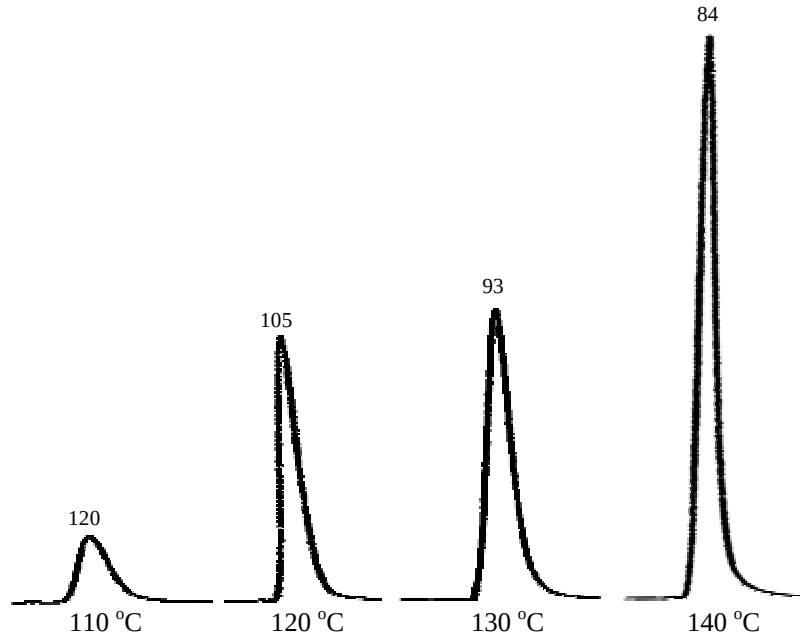
Şekil G.6. *n*-Heptan—DMA-MEMA diblok kopolimeri için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



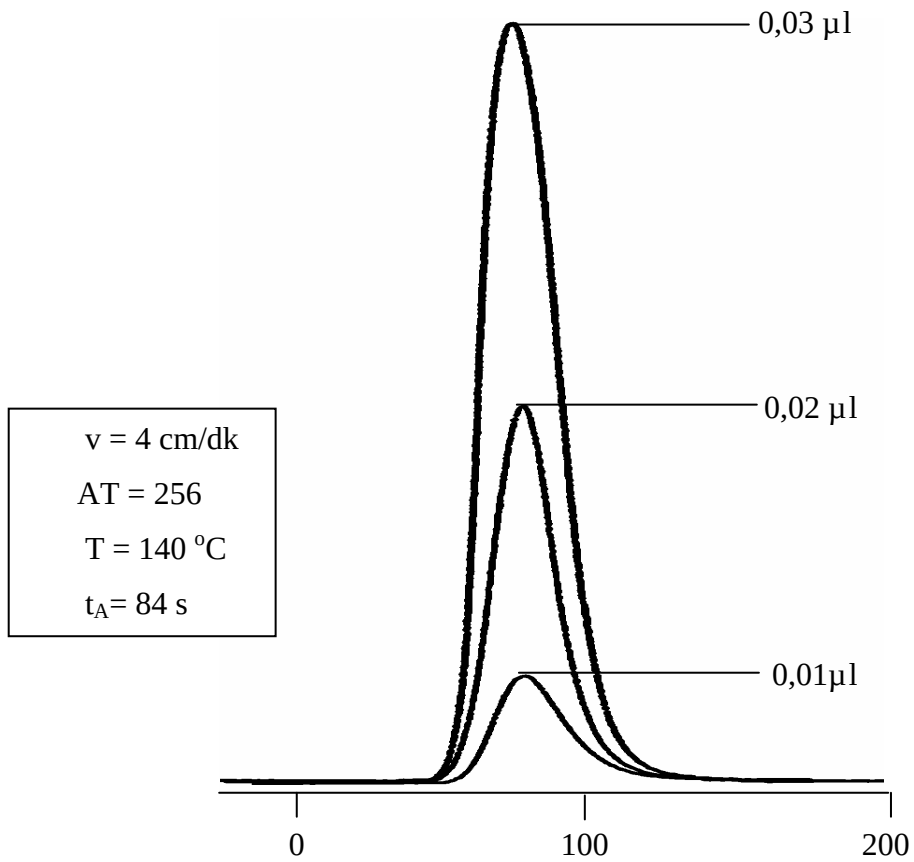
Şekil G.7. Sikloheksan—DMA-MEMA diblok kopolimeri için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri ($v = 2$ cm/dk, $AT = 64$)



Şekil G.8. Sikloheksan—DMA-MEMA diblok kopolimeri için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi



Şekil G.9. Benzen—DMA-MEMA diblok kopolimeri için 110-140 °C'deki elüsyon pikleri ($v = 1 \text{ cm/dk}$, $AT=64$)



Şekil G.10. Benzen—DMA-MEMA diblok kopolimeri için T_g üstünde enjeksiyon hacminin pik şekli üzerine etkisi

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdel-Azim, A.A.A., 1993, Study by inverse gas chromatography of the interaction of polyisobutylene with various solvents, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 18(3), 397-401.
- Akın, A.N., 1996, Development of caprecipitated cobalt-alumina catalysts for the production of C₁-C₄ hydrocarbons by carbonmonoxide hydrogenation, PhD Thesis, Boğaziçi University, Institute for Graduate Studies in Science and Engineering, 190 p.
- Al-Saigh, Y.Z., Munk, P., 1984, Study of polymer-polymer interaction coefficient in polymer blends using inverse gas chromatography, *Macromolecules*, 17, 803-809.
- Al-Saigh, Y.Z., 1996, Characterization of poly(vinyl methyl ketone) using the inverse gas chromatography method, *Polymer International*, 40, 25-32.
- Baysal, B., 1994, *Polimer Kimyası*, genişletilmiş 2. baskı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Berkem, A.R., 1996, Kimya tarihine toplu bir bakış, Türkiye Kimya Derneği yayınları no:12, İstanbul.
- Betz, W.R. and Supina, R., 1989, Determination of the gas chromatographic performance characteristics of several graphitized carbon blacks, *J. Of Chromatography*, 471, 105-112.
- Bogillo, V.I., Voelkel, A., 1995, Surface properties of copolymers and terpolymers of styreneas studied by inverse gas chromatography, *Polymer*, 36, 18, 3503-3510.
- Braun, R.D., 1983, *Introduction to chemical analysis*, McGraw-Hill Book Company, 462 p.
- Brookman, D.J, Sawyer, D.T., 1968, Specific interactions affecting gas chromatographic retention for modified alumina columns, *Anal. Chem.*, 40, 1, 106-110.
- Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1997, Synthesis and aqueous solution properties of novel hydrophilic-hydrophilic block copolymers based on tertiary amine methacrylates, *Chem. Commun.*, 7, 671-672.
- Bütün, V., 1999, Synthesis, characterisation and evaluation of novel methacrylate-based water-soluble block copolymers, Ph.D. Thesis, Sussex University, Brighton, UK.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 2001, Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers, *Polymer*, 42, 5993-6008.
- Bütün, V., 2003, Selective betainization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers and their aqueous solution properties, *Polymer*, 44 (24), 7321-7334.
- Cankurtaran, Ö., Saraç, A., Yılmaz, F., 2001, Equation-of-state exchange parameters of poly(methyl methacrylate) with some aliphatic esters, *European Polymer Journal*, 37, 747-751.
- Chappell, P.J.C., Williams, D.R., 1989, Determination of poly (p- phenylene terephthalamide) fiber surface cleanliness by inverse gas chromatography, *Journal of Colloid Interface Science*, 128, 450-457.
- Charmas, B. And Lebeda, R., 2000, Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces. Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents, *Journal of Chromatography A*, 886, 133-152.
- Chehimi, M.M., 1999, In: Adhesion promotion techniques technological applications, Mittal, K.L., Pizzi, A. (Eds.), Marcel Dekker:New York, 27p
- Cremer, E. and Huber, H., 1961, Messung von adsorptions-izothermen an katalysatoren bei hohen temperaturen mit hilfe der gas festkörpereuierungschromatographie, *Adgewandte Chemie*, 73, 13, 461-65.
- Creutz, S., Teyssie, P. and Jerome, R., 1997, Living anionic homo and block copolymerization of (dimethylamino)ethyl methacrylate, *Macromolecules*, 30, 6-9.
- De Boer, J.H, 1953, *The Dynamic Character of Adsorption*, Oxford Universty Press, London, 239p.
- Demirelli, K., Kaya, İ., Çoşkun, M., 2001, 3,4-Dichlorobenzyl methacrylate and ethyl methacrylate system: monomer reactivity ratios and determination of thermodynamic properties at infinite dilution by using inverse gas chromatography, *Polymer*, 42, 5181-5188.
- Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D. and Sogah, D.Y., 1990, Oxyanions catalyze group-transfer polymerization to give living polymers, *Macromolecules*, 23(18), 4034-4041.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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.
- DiPaola-Baranyi, G., Braun, J.M., Guillet, J.E., 1978b, Estimation of polymer solubility parameters by gas chromatography, *Macromolecules*, 11, 228-235.
- Djordjevic, N.M., Laub, R.J., 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, *Anal. Chem.*, 60(2), 124-130.
- Donnet, J.B., Park, S.J., Balard, H., 1991, Evaluation of specific interactions of solid surfaces by inverse gas chromatography, *Chromatographia*, 31(9/10), 434-440.
- Dong, S., Brendle, M., Donnet, J.B., 1989, Study of the solid surface polarity by inverse gas chromatography at infinite dilution, *Chromatographia*, 28(9/10), 469-472.
- Dorris, G.M., Gray, D.G., 1979, Adsorption, spreading pressure, and london force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces, *J. Colloid and Interface Science*, 71, 93-106.
- Dorris, G.M., Gray, D.G., 1980, Adsorption of *n*-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibres, *J. Colloid and Interface Science*, 77, 353-362.
- Dose, E.V., Jacobson, S., and Guiochon, G., 1991, Determination of isotherms from chromatographic peak shapes, *Anal. Chem.*, 63, 833-839.
- Etxabarren, C., Iriarte, M., Uriarte, C., Etxeberria, A., Iruin, J.J., 2002, Polymer-solvent interaction parameters in polymer solutions at high polymer concentrations, *Journal of Chromatography A*, 969, 245-254.
- Etxeberria, A., Alfageme, J., Uriarte, C., Iruin, J.J., 1992, Inverse gas chromatography the characterization of polymeric materials, *Journal of Chromatography*, 607, 227-237.
- Fowles, I. A., 1995, *Gas Chromatography*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 258 p.
- Gavara, R., Catala, R., Aucejo, S., Cabedo, D., Hernandez, R., 1996, Solubility of alcohols in ethylene-vinyl alcohol copolymers by inverse gas chromatography, *Journal of Polymer Science: Part B:Polymer Physics*, 34, 1907-1915.
- Gray, D.G., 1977, Gas chromatographic measurements of polymer structure and interactions, *Progress in Polymer Science*, 5, 1, 1-60.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Grubisic-Gallot, Z., Gallot, Y., Sedlacek, J., 1994, Study of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) micelles by size-exclusion chromatography/low-angle laser light scattering. 1. Influence of copolymer concentration and flow rate, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 781-791.
- Guillet, J.E., Purnel, J.H., 1973, *Advances in analytical chemistry and instrumentation gas chromatography*, New York : John Wiley and Sons.
- Guillet, J.E., Romansky, M., Prince, G.J., Mark, R., 1989, Polymer structure and interactions by automated inverse gas chromatography, inverse gas chromatography characterization of polymers and other materials, *ACS Symposium Series*, Ed By Comstock M.J., Washington DC, 20-32.
- Guillet, J.E., Al-Saigh, Z.Y., 2000, Inverse gas chromatography in analysis of polymers and rubbers, Chapter in: *Encyclopedia of analytical chemistry: instrumentation and applications*, R. Meyers (Ed.), Chichester: John Wiley & Sons Publisher, vol.9, 7759p
- Hamieh, T., Rezzaki M., Schultz, J., 2001a, Study of the second order transitions and acid-base properties of polymers adsorbed on oxides by using inverse gas chromatography at infinite dilution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 233, 339-342.
- Hamieh, T., Rezzaki M., Schultz, J., 2001b, Study of the second order transitions and acid-base properties of polymers adsorbed on oxides by using inverse gas chromatography at infinite dilution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 233, 343-347.
- Hamieh, T. and Schultz, J., 2002a, New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution I. Some new methods to determine the surface areas of some molecules adsorbed on solid surfaces, *Journal of Chromatography A*, 969, 17-25.
- Hamieh, T. and Schultz, J., 2002b, New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution II. Study of the transition temperatures of poly(methyl methacrylate) at various tacticities and of poly(methyl methacrylate) adsorbed on alumina and silica, *Journal of Chromatography A*, 969, 27-36.
- <http://www.thermo.com/kdb/>, Korea Thermophysical Properties Databank (KDB) 12.08.2004
- Kamdem, D.P., Bose, S.K., Luner, P., 1993, Inverse gas chromatography characterization of birch wood meal, *Langmuir*, 9, 3039-3044.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kaya, İ., Ceylan, K., 1993, Estimation of glass transition temperature and heat of adsorption of polyvinylchloride by inverse phase gas chromatography, *T. J. of chemistry*, 17, 1-6.
- Kaya, İ., Ceylan, K., Özdemir, E., 1995, Determination of thermodynamic parameters of poly(vinyl chloride) using inverse gas chromatography, *Tr. J. of Chemistry*, 19, 94-100.
- Kaya, İ. and Demirelli, K., 1999, A Study of the thermodynamic properties of Poly[2-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl methacrylate] at infinite dilution using inverse gas chromatography, *Tr. J. of Chemistry*, 23, 171-179.
- Kaya, İ., Demirelli, K., 2000, Determination of thermodynamic properties of poly[2-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-hydroxyethylmethacrylate] and its copolymers at infinite dilution using inverse gas chromatography, *Polymer*, 41, 2855-2863.
- 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, 6455-6463.
- Khougaz, K., Zhong, X.F., and Eisenberg, A., 1996, Aggregation and critical micelle concentrations of polystyrene-b-poly(sodium acrylate) and polystyrene-b-poly(acrylic acid) micelles in organic media, *Macromolecules*, 29(11), 3937-3949.
- Kiselev, A.V., and Yashin, Y.I., 1969, *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, 254 p.
- Klein, J., Jeberien, H., 1980, Chainlength dependence of thermodynamic properties of poly(ethylene glycol), *Macromolecules Chem.*, 181, 1237-1249.
- 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, 297-305.
- Kunaver, M., Zadnik, J., Planinsek, O., Srcic, S., 2004, Inverse gas chromatography-a different approach to characterization of solids and liquids, *Acta Chim. Slov.*, 51, 373-394.
- Lloyd D.R., Ward, T.C., Schreiber, H.P., 1989, *Inverse gas chromatography: characterisation of polymers and other materials*, ACS Symposium Series 391, Washington DC: American Chemical Socceity, 185-202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lochhead, R.Y., 1992, Water soluble polymers: solution, adsorption and interaction characteristics, *Cosmetics and Toiletries*, 107, 131.
- Mc Nair, H.M. and Miller, J.M., 1998, *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, 200 p.
- Milczewska, K., Voelkel, A., 2002, Characterization of the interactions in polymer-filler system by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969, 255-259.
- Milonjic, S.K., 1999, Surface properties of metal ions modified silicas, *Colloid Surface A.*, 149, 461-466.
- Mukhopadhyay, P., and Schreiber, H.P., 1993, Inverse gas chromatography for polymer surface characterization above and below T_g , *Macromolecules*, 26, 6391-6396.
- Munk, P., 1989, *An Introduction to Macromolecular Science*, John Wiley and Sons, 522p.
- Mutelet, F., Ekulu, G., Rogalski, M., 2002, Characterization of crude oils by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography*, 969(1-2), 207-213.
- Nastasovic, A.B., Onjia, A.E., Milonjic, S.K., Jovanovic S.M., 2005, Surface characterization of macroporous glycidyl methacrylate based copolymers by inverse gas chromatography, *European Polymer Journal*, 41, 1234-1242.
- Nicolais, L., Driolli, E., Hopfenberg, H.B., Caricati, G., 1978, Diffusion-controlled penetration of polymethyl methacrylate sheets by monohydric normal alcohols, *Journal of Membrane Science*, 3(2), 231-245.
- Onjia, A., Milonjić, S.K., Jovanović, N.N., Jovanović, S.N, 2000, An inverse gas chromatography study of macroporous copolymers based on methyl and glycidyl methacrylate, *Reactive & Functional Polymers*, 43, 269-277.
- Ourdani, S., Amrani, F., 2002, Study of the miscibility of poly(styrene-co-4-vinylbenzoic acid) with poly(ethyl methacrylate) of with poly[ethyl methacrylate-co-(2-N,N- dimethylaminoethyl) methacrylate] by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969, 287-299.
- Panzer, U., and Schreiber, H.P., 1992, On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography, *Macromolecules*, 25, 3633-3637.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Papirer, E., Ballard, H., Vidal, A., 1988, Inverse gas chromatography: A valuable method for surface characterization of fillers for polymers (glass fibres and silicas), *European Polymer Journal*, 24, 783-790.
- Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O., 1999, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Seventh Edition, The MacGraw-Hill Companies, Inc, 374p.
- Planinsek, O., Buckton, G., 2003, Inverse gas chromatography: Considerations about appropriate use for amorphous and crystalline powders, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92, 1286-1294.
- 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.
- Price, G.J., Hickling, S.J., Shillcock, I.M., 2002, Applications of inverse gas chromatography in the study of liquid crystalline stationary phases, *Journal of Chromatography A*, 969, 193-205.
- Riddle, J.F.L., Fowkes, F.M., 1990, Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. Van der Waals contributions to acceptor numbers, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3259-3264.
- Rodriguez, M.A., Rubio, J., Rubio, F., Liso, M.J., Oteo, J.L., 1997, Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of slates, *Clays and Clay Minerals*, 45, 5, 670-680.
- Saada, A., Papirer, E., Ballard, H., Siffert, B., 1995, Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography, *J. Colloid Interface Sci.*, 175, 212-218.
- Saçak, A., 2004, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 525s.
- Saint Flour, C., Papirer, E., 1982a, Gas-solid chromatography. A method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers. 1. Through adsorption isotherms, *Ind. Eng. Chem. Prod Res Dev.*, 21, 337-341.
- Saint Flour, C., Papirer, E., 1982b, Gas solid chromatography. A method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers 2. Through retention volumes measured near zero surface coverage, *Ind. Eng. Chem. Prod Res Dev.*, 21, 666-669.
- Santos, J.M.R.C.A., Fagelman, K., Guthrie, J.T., 2002a, Characterisation of the surface Lewis acid-base properties of poly(butylene terephthalate) by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969, 111-118.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Santos, J.M.R.C.A., Fagelman, K., Guthrie, J.T., 2002b, Characterisation of the surface Lewis acid-base properties of pigmented, impact-modified, bisphenol A polycarbonate-poly(butylene terephthalate) blends by inverse gas chromatography-phase separation and phase preferences, *Journal of Chromatography A*, 969, 119-132.
- Saraç, A., Türe, A., Cankurtaran, Ö., Yılmaz, F., 2002, Determination of some thermodynamical interaction parameters of polycaprolactone with some solvents by inverse gas chromatography, *Polym. Int.*, 51, 1285-1289.
- Sarıkaya, Y., 1997, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 672s.
- Sawyer, D.T., Brookman, D.J., 1968, Thermodynamically based gas chromatographic retention index for organic molecules using salt-modified aluminas and porous silica beads, *Anal. Chem.*, 40, 12, 1847-1853.
- Schultz, J., Lavielle, L., Martin, C., 1987, Surface properties of carbon fibers determined by inverse gas chromatography, *J. Adhesion*, 23, 45-60.
- Shaw, D.J., 1992, *Introduction to colloid and surface chemistry*, 4th ed., Butterworth, 306p.
- Shillcock, I.M., Price, G.J., 2003, Inverse gas chromatography study of poly(dimethyl siloxane)-liquid crystal mixtures, *Polymer*, 44, 1027-1034.
- Smidsrod, O., Guillet, J.E., 1969, Study of polymer interactions by gas chromatography, *Macromolecules*, 2, 3, 272-282.
- Sohn, S., Yang, S., 2003, On the work of adhesion and peel strength between pressure sensitive adhesives and the polymeric films used in LCD devices, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 17(7), 903-915.
- Stejskal, J., Hlavata, D., Sikora, A., Konak, C., Pleštil, J., Kratochvíl, P., 1992, Equilibrium and non-equilibrium copolymer micelles: polystyrene-block-poly(ethylene-co-propylene) in decane and in diisopropylether, *Polymer*, 33(17), 3675-3685.
- Styrkas, D.A., Bütün, V., Lu, J.R., Keddie, J.L. and Armes, S.P., 2000, pH controlled adsorption of polyelectrolyte diblock copolymers at the solid/liquid interface, *Langmuir*, 16, 5980-5986.
- Thielmann, F., 2004, Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1037, 115-123.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thielmann, F., Levoguer, C., 2005, The application of inverse gas chromatography in the personal care sector, <http://www.smsuk.co.uk>, Surface Measurement Systems, Application note 305.
- Thielmann, F., Naderi, M., 2005, The determination of the solubility parameter of polymethyl methacrylate by inverse gas chromatography, <http://www.smsuk.co.uk>, Surface Measurement Systems, Application note 218.
- Tihminlioglu, F., Danner, R.P., 1999, Application of inverse gas chromatography to the measurement of diffusion and phase equilibria in polyacrylate-solvent systems, *Journal of Chromatography A*, 845, 93-101.
- Tranchant, J., 1969, *Practical Manual of Gas Chromatography*, Elsevier Publishing Company, 387 p.
- Turner, G.P.A., 1988, *Introduction to Paint Chemistry*, 3rd Edn., Chapman and Hall, NY, 252p.
- Uhlmann, P., Schneider, S., 2002, Acid-base and surface energy characterization of grafted polyethylene using inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969, 73-80.
- Vidal, A., Papirer, E., Jiao, W.M., Donnet, J.B., 1987, Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. 1- Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage, *Chromatography*, 23, 2, 121-128.
- Voelkel, A., 2004, Inverse gas chromatography in characterization of surface, *Chemometrics and Intelligent Laboratory*, 72, 2, 205-207.
- Weaver, J.V.M., Armes, S.P and Bütün, V., 2002, Synthesis and aqueous solution properties of a well-defined thermo-responsive schizophrenic diblock copolymer, *Chem. Commun.*, 18, 2122-2123.
- Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B. and RajanBabu, T.V., 1983, Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5706-5708.
- Witkiewicz, Z., Grajek, H., and Choma, J., 1991, Chromatographic determination of the physico-chemical parameters of adsorption on active carbons, *J. Of Chromatography*, 556, 441-456.
- Yampolskii, Yu.P., Soloviev, S.A., Gringolts, M.L., 2004, Thermodynamics of sorption in and free volume of poly(5,6-bis(trimethylsilyl)norbornene), *Polymer*, 45, 6945-6952.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yıldırım, R., 1988, Gas chromatographic study of hydrocarbon adsorption on platinum-alumina catalyst, M.S Thesis Institute for Graduate Studies in Science and Engineering, Boğaziçi University, 147 p.
- Yılmaz, F., Cankurtaran, Ö., Baysal, B., 1992, Thermodynamic interactions and characterization of poly(p-chlorostyrene) with some aliphatic and aromatic probes by inverse gas chromatography, *Polymer*, 33(21), 4563-4568.
- Yılmaz, F., Baysal, B.M., 1993, Estimation of the state Exchange energy and entropy parameters of a polymer-solvent pair by intrinsic viscosity measurements, *Polymer International*, 31, 107-111.
- Zhang, S., Tsuboi, A., Nakata., Ishikawa, T., 2002, Activity coefficients and diffusivities of solvents in polymers, *Fluid Phase Equilibria*, 1179-1189.
- Zhao, L., Choi, P., 2001, Determination of solvent-independent polymer-polymer interaction parameter by an improved inverse gas chromatographic approach, *Polymer*, 42, 1075-1081.
- Zhao, L., Choi, P., 2002, Measurement of solvent-independent polymer-polymer Flory-Huggins interaction parameters with the use of non-random partitioning solvents in inverse gas chromatography, *Polymer*, 43, 6677-6681.

ÖZGEÇMİŞ

Demet TOPALOĞLU YAZICI, 1976 yılında Kayseri’de doğmuştur. İlk öğrenimini Siirt’te Atatürk İlkokulu’nda, orta öğrenimini 1994’te Bilecik’te Bilecik Anadolu Lisesi’nde tamamlamıştır. 1998’de Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun olmuştur. Bu üniversitenin Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı’nda “Moleküler Eleklerde Adsorpsiyon Termodinamiğinin Gaz Kromatografik Yöntemle İncelenmesi” başlıklı Yüksek Lisans tezini 2000 yılında tamamlamıştır. Aynı yılın Eylül ayında Doktora çalışmalarına başlamıştır. 2001 yılında Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı’na Araştırma Görevlisi olarak atanmıştır ve halen bu görevde çalışmaktadır.