

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATRP METODUYLA SENTEZLENMİŞ
POLİ (TER-BUTİL AKRİLAT-b-METİL METAKRİLAT)
KOPOLİMERİNİN İKİNCİ DERECEDEKİ TERMAL
GEÇİŞLERİNİN VE TERMODİNAMİK ETKİLEŞİM
PARAMETRELERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
METODU İLE BELİRLENMESİ**

Kimyager Sevda AYDIN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özlem CANKURTARAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL KAVRAMLAR.....	3
2.1 Polimer Kimyasına Giriş.....	3
2.1.1 Genel bilgiler.....	3
2.1.2 Polimerlerin sınıflandırılması.....	3
2.1.3 Polimerlerin termal davranışları.....	5
2.1.3.1 Camsılaşma ve erime sıcaklıkları.....	5
2.1.3.2 Polimerlerde ikinci dereceden geçişler.....	6
2.1.4 Polimerlerin sentezi.....	6
2.1.4.1 Kondenzasyon polimerizasyonu.....	6
2.1.4.2 Zincir (katılma) polimerizasyonu.....	7
2.1.4.2.1 İyonik polimerizasyon.....	7
2.1.4.2.2 Serbest radikal polimerizasyonu.....	7
2.1.4.2.3 Atom transfer radikal polimerizasyonu.....	10
2.1.4.2.3.1 Yaşayan zincir polimerizasyonu.....	10
2.1.4.2.3.2 ATRP'nin mekanizması.....	11
2.2 Kromatografi.....	13
2.2.1 Sıvı kromatografisi.....	14
2.2.2 Gaz kromatografisi.....	15
2.2.2.2 TGK metodu ile polimerin davranışının incelenmesi.....	17
2.3 Çözeltilerin Termodinamik Özellikleri.....	19
2.3.1 Basit sıvı karışımları.....	19
2.3.1.1 İdeal çözeltiler.....	19
2.3.1.2 İdeal olmayan çözeltiler.....	21
2.3.1.2.1 Raoult Kanunu'ndan sapmalar.....	21
2.3.2 Polimer çözeltileri.....	22
2.3.2.1 İdeal polimer çözeltileri.....	22
2.3.2.2 İdeal olmayan polimer çözeltileri.....	23
2.3.2.2.1 χ' in tanımı.....	23
2.3.2.2.2 Polimer çözeltilerine ait teoriler.....	25
2.3.2.2.2.1 Flory - Huggins Teorisi.....	25
2.3.2.2.2.2 Hal Denklemi Teorisi.....	28

2.3.2.2.2.3	Polimerlerin termodinamik özelliklerinin TGK metoduyla incelenmesi...	29
2.4	Polimerlerin Çözünürlüğü.....	32
2.4.1	δ 'nın belirlenme yöntemleri.....	34
2.4.1.1	Viskozite ve şişme deneyleri ile.....	34
2.4.1.2	Gaz kromatografisi ile.....	34
3.	DENEYSEL KISIM.....	36
3.1	Kullanılan Maddeler.....	36
3.2	Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	36
3.2.1	Jel geçirgenlik kromatografisi.....	36
3.2.2	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi.....	36
3.2.3	Diferansiyel taramalı kalorimetri.....	36
3.2.4	Kurutma dolabı ve yakma fırını.....	36
3.2.5	Gaz kromatografi cihazı.....	36
3.2.5.1	Taşıyıcı gaz.....	37
3.2.5.2	Enjeksiyon sistemi.....	37
3.2.5.3	Gaz kromatografi kolonları.....	38
3.2.5.3.1	Kolon hazırlanmasında kullanılan katı destek maddeleri.....	38
3.2.5.3.2	Kolon hazırlama.....	38
3.2.5.4	Dedektör.....	39
3.2.5.4.1	Alev iyonlaştırma dedektörü.....	39
3.2.5.4.2	Termal iletkenlik dedektörü.....	40
3.2.5.5	Kaydedici.....	40
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	41
	KAYNAKLAR.....	77
	INTERNET KAYNAKLARI.....	79
	EKLER.....	80
Ek 1	Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücünün molar hacmi, V_1° , saf çözücünün buhar basıncı, P_1° ve gaz halindeki çözücüye ait ikinci virial katsayı, B_{11} , değerleri.....	81
Ek 2	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin çeşitli sıcaklıklardaki spesifik hacmi, V_2 , indirgenmiş hacmi, \tilde{V} , karakteristik hacmi, V_2^* ve termal genleşme katsayısı.....	84
	ÖZGEÇMİŞ.....	85

SİMGE LİSTESİ

B_{11} ,	çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltilmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı
C_S ,	çözücünün sabit fazdaki molar derişimi
C_M ,	çözücünün hareketli fazdaki molar derişimi
$\Delta\bar{E}_V$,	molar buharlaşma enerjisi
G_ϕ ,	çözeltinin serbest enerjisi
G_1 ,	çözücünün saf haldeki serbest enerjisi
G_2 ,	polimerin saf haldeki serbest enerjisi
ΔG_1 ,	çözücünün çözeltideki serbest enerji değişimi
ΔG_2 ,	çözünenin çözeltideki serbest enerji değişimi
ΔG_M ,	karişımın serbest enerji değişimi
ΔG ,	serbest enerji
G^R ,	artık serbest enerji
ΔH_M ,	karişma ısısı
$\Delta\bar{H}_1^\infty$,	çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karişma ısısı
$\Delta\bar{H}_V$,	karişma molar buharlaşma ısısı
$\Delta\bar{H}_S$,	çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısısı
J ,	basınç düzeltme faktörü
k ,	Boltzman sabiti
L ,	çözeltideki solvent-segment kontağının toplam sayısı
M ,	yinelenen birimin molekül ağırlığı
M_1 ,	çözücünün molekül ağırlığı
N_1 ,	çözücü molekülleri sayısı
N_2 ,	polimer molekülleri sayısı
n_1 ,	çözücünün mol sayısı
n_2 ,	çözünenin mol sayısı
P_i ,	kolon girişindeki basınç
P_0 ,	kolon çıkışındaki basınç
P_l ,	çözeltinin buhar basıncı
P_1^0 ,	saf çözücünün buhar basıncı
P^* ,	karakteristik basınç
\tilde{P} ,	indirgenmiş basınç
Q ,	bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi
R ,	ideal gaz sabiti
S^E ,	aşırı entropi
S^R ,	artık entropi
ΔS_M ,	çözeltinin entropi değişimi
$\Delta S_M^{(ideal)}$,	ideal çözeltinin entropi değişimi
$\Delta S_M^{(comb)}$,	karişımsal entropi
T ,	K cinsinden sıcaklık
T^* ,	karakteristik sıcaklık
\tilde{T} ,	indirgenmiş sıcaklık
T_e ,	kristal erime sıcaklığı
T_g ,	camsı geçiş sıcaklığı

t_A ,	hava için alıkonma zamanı
t_R ,	çözücü için alıkonma zamanı
x ,	segment sayısı
x_1 ,	çözücünün mol fraksiyonu
x_2 ,	çözünenin mol fraksiyonu
χ ,	polimer-çözücü etkileşim parametresi
χ_{12}^∞ ,	Flory-Huggins etkileşim parametresi
\bar{X}_{12} ,	etkin değişim enerji parametresi
χ^* ,	serbest enerji parametresi
χ_h ,	entalpik polimer-çözücü etkileşim parametresi
χ_s ,	entropik polimer-çözücü etkileşim parametresi
ΔV_M ,	karışımın hacim değişimi
V^* ,	karakteristik hacim
V_1^* ,	çözücünün sert çekirdek hacmi
V_2^* ,	polimerin sert çekirdek hacmi
\tilde{V} ,	indirgenmiş hacim
V_1^0 ,	çözücünün molar hacmi
V_2^0 ,	çözünenin molar hacmi
V_g ,	taşıyıcı gazın net hacmi
V_g^0 ,	spesifik alıkonma hacmi
v_2 ,	polimerin spesifik hacmi
v_{1s} ,	çözücünün hacim fraksiyonu
v_2 ,	polimerin hacim fraksiyonu
w ,	kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi
Δw_h ,	entalpik değişim etkileşim enerjisi
Δw_s ,	entropik değişim etkileşim enerjisi
w_{11} ,	iki çözücü molekülü arasındaki etkileşim enerjisi
w_{22} ,	iki polimer segmenti arasındaki etkileşim enerjisi
w_{12} ,	komşu polimer segmenti ile çözücü molekülünün etkileşim enerjisi
z ,	çözücü molekülüne en yakın komşuların sayısı
α ,	termal genleşme katsayısı
β ,	izotermal bastırabilme katsayısı
Ω_1^∞ ,	sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
μ_1^l ,	çözeltideki çözücünün kimyasal potansiyeli
μ_1^g ,	çözücünün buhar fazındaki kimyasal potansiyeli
μ_1^o ,	saf çözücünün kimyasal potansiyeli
μ_1^+ ,	standart basıncına bağlı buharın kimyasal potansiyeli
ϕ_2 ,	polimerin segment fraksiyonu
δ_1 ,	çözücünün çözünürlük parametresi
δ_2 ,	polimerin çözünürlük parametresi

KISALTIMA LİSTESİ

B	Benzen
BA	Butil Asetat
D	Dekan
Di	1-4 Dioksan
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EA	Etil Asetat
EB	Etil Benzen
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IAA	İzoamil Asetat
IBA	İzobutil Asetat
IPB	İzopropil Benzen
KB	Klor Benzen
LCST	Düşük Kritik Çözünme Sıcaklığı
MA	Metil Asetat
N	Nonan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
O	Oktan
PA	Propil Asetat
PB	Propil Benzen
[poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA)]	Poli (ter-butil akrilat – b – metil metakrilat)
T	Toluen
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
UCST	Yüksek Kritik Çözünme Sıcaklığı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. A sıvı bölgesi, B bir miktar esneklik gösteren sıvı, C kauçuksu bölge, D camsı bölge, E kauçuk, F camsı bir matris içindeki kristaller.....	5
Şekil 2.2	Bir kromatogramın görünümü.....	17
Şekil 2.3	Kristalin polimerin alıkonma diyagramı.....	18
Şekil 2.4	Düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST) ve yüksek kritik çözünme sıcaklığı (UCST) gösteren bir karışımın faz diyagramı.....	27
Şekil 2.5	Polimerin iyi ve kötü çözücüde kapladığı hacim.....	33
Şekil 3.1	Bu çalışmada kullanılan gaz kromatografisi sisteminin şematik görünümü.....	36
Şekil 4.1	B, T, THF'in 40-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları.....	69
Şekil 4.2	BA, IBA, IAA'nın 40-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA)kopolimerindeki alıkonma diyagramları.....	69
Şekil 4.3	EB, PB, IPB, CB 'nin 145-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları.....	70
Şekil 4.4	MA , EA, PA'nın 145-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları.....	70
Şekil 4.5	Di, O, N, D 'nin 145-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları.....	71
Şekil 4.6	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin DSC termogramı.....	72
Şekil 4.7	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 145 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması.....	73
Şekil 4.8	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 150 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması	73
Şekil 4.9	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 155 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması	74
Şekil 4.10	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 160 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması	74
Şekil 4.11	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 165 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması	75
Şekil 4.12	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 170 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması.....	75
Şekil 4.13	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlük parametrelerinden yararlanılarak 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 , bulunması.....	76
Şekil 4.14	Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 , bulunması.....	77

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde B'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	44
Çizelge 4.2 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde T'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	45
Çizelge 4.3 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde BA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	46
Çizelge 4.4 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde IBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	47
Çizelge 4.5 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde IAA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	48
Çizelge 4.6 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde THF'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	49
Çizelge 4.7 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde EB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	50
Çizelge 4.8 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde PB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	50
Çizelge 4.9 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde IPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	51
Çizelge 4.10 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde CB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	51
Çizelge 4.11 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde O'nun spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	52
Çizelge 4.12 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde N'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	52
Çizelge 4.13 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde D'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	53
Çizelge 4.14 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde MA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri...	53
Çizelge 4.15 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde EA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	54
Çizelge 4.16 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde PA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	54

Çizelge 4.17 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde Di'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	55
Çizelge 4.18 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	56
Çizelge 4.19 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde çeşitli çözücülerdeki hal denklemi polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	57
Çizelge 4.20 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinde çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (j/cm ³).....	58
Çizelge 4.21 Çözücülerin çeşitli sıcaklıklarda sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesirli aktivite katsayıları (Ω_1^∞).....	59
Çizelge 4.22 Çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ ve literatür molar buharlaşma ısısı $\Delta\bar{H}_{VL}$ değerleri (kcal/mol) (Reid vd., 1977).....	60
Çizelge 4.23 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 25 °C ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler.....	61
Çizelge 4.24 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 145 °C ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler.....	62
Çizelge 4. 25 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 150 °C ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler.....	63
Çizelge 4. 26 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 155 °C ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler.....	64
Çizelge 4.27 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 160 °C ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler.....	65
Çizelge 4.28 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 165 °C ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler.....	66
Çizelge 4.29 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin 170 °C ' deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler.....	67
Çizelge 4.30 Poli (<i>t</i> BuA- <i>b</i> -MMA) kopolimerinin Eşitlik (2.60)'a göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametreleri, δ_2	68

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlamamda engin bilgi ve deneyimleriyle olduğu kadar kalben de yanımda olduğunu hissettiğim danışman hocam Doç. Dr. Özlem Cankurtaran'a, yorumlarından yararlandığım Prof. Dr. Ferdane Karaman'a, deney aşamasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dolunay Şakar'a, üzerinde çalıştığım polimerin sentezini ve ilgili analizleri gerçekleştirerek çalışmama ışık tutan İstanbul Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Gürkan Hızal, Prof.Dr. Ümit Tunca ve Araş. Gör. Tuba Erdoğan'a, projemize destek sağlayan Y.T.Ü Araştırma Fonu Koordinatörlüğü'ne (24-01-02-09) teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım aşamasında karşılaştığım her tür problemde gönülden destek veren dostlarım Fatih Çakar'a ve Araş. Gör. Murat Kılıç'a, üniversite yaşamımda unutamayacağım anıların ortağı, dostum Aslı Aksoy'a, yaşamımın bundan sonraki aşamalarında birlikte yürümekten keyif alacağım, moral kaynağım sevgili Suat Özer'e, hedeflediğim pek çok şeyi sonuca ulaştırmamda önemli ölçüde katkısı bulunan Sayın Kenan Mutuş'a, yüksek lisans yapmama sebep olan ve yüreklendiren eski patronum Sayın İsmail Sarıalemdaroğlu'na, teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamımın her anında varlığını hissettiren, bana inanan, öğrenim hayatım boyunca evin her köşesine saçılmış bulunan kitaplarıma tahammül eden, yaşam kaynağım annem Sevil Aydın'a, yaşamın getirdiği her türlü keyifte bana öncelik tanıyan kardeşim Serap Aydın'a, yanımda olduğunu hissettiren ağabeyim Erkan Aydın'a, yaşamıma renk katan 4 yaşındaki yeğenim Öykü Sıla Aydın'a ve bir teşekkürden çok daha fazlasına hakettiğine inandığım burada sayabildiğim, sayamadığım, yaşamıma anlam katan herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

SEVDA AYDIN

ÖZET

Bu çalışmada atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla sentez edilmiş olan poli (ter-butil akrilat - b – metil metakrilat)'ın benzen, toluen, butil asetat, izobutil asetat, izoamil asetat ve tetrahidrofuran ile etkileşimleri 40-170 °C aralığında, etil benzen, propil benzen, izopropil benzen, klor benzen, oktan, nonan, dekan, metil asetat, etil asetat, propil asetat ve dioksan ile etkileşimleri 140-170 °C aralığında ters gaz kromatografisi tekniği ile incelendi. Deneysel olarak elde edilen spesifik alıkonma hacimleri kullanılarak bu çözücünün poli (ter-butil akrilat - b – metil metakrilat) için alıkonma diyagramları çizildi. Alıkonma diyagramlarından poli (ter-butil akrilat - b – metil metakrilat)'ın camsı geçiş sıcaklıkları belirlendi. Alıkonma diyagramlarından elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetri 'den elde edilen camsı geçiş sıcaklığı ile karşılaştırıldı.

Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞ , Flory-Huggins Teorisi polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞ , Hal Denklemi Teorisi polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^* , etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} , kısmi molar sorpsiyon ısısı $\Delta\bar{H}_s$, çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısısı, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma ısısı, $\Delta\bar{H}_v$, hesaplandı ve polimerin çözünürlük parametresi, δ_2 , belirlendi.

Anahtar kelimeler : Poli (ter-butil akrilat - b – metil metakrilat), atom transfer radikal polimerizasyonu, ters gaz kromatografisi, camsı geçiş sıcaklığı, çözünürlük parametreleri, polimer-çözücü etkileşim parametreleri.

ABSTRACT

In this study, the interaction of poly (tert-butyl acrylate-b-methyl metacrylate) synthesized via atom transfer radical polymerization with benzene, toluen, butyl acetate, isobutyl acetate, isoamyl acetate and tetrahydrofurane between 40 and 170 °C , ethyl benzene, propyl benzene, isopropyl benzene, chloro benzene, octane, nonane, decane, metyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, dioxane between 140 and 170 °C were examined by inverse gas chromatography technique. The retention diagrams of these solvents for poly (tert-butylacrylate-b-methylmetacrilate) were plotted by using the experimentally obtained specific retention volumes. Glass transition temperatures of poly (tert-butylacrylate-b-methylmetacrilate) were determined from retention diagrams. The glass transition temperatures obtained from retention diagrams were compared to the values of glass transition temperature obtained from differantial scanning calorimetry.

The weight fraction activity coefficients of the solvent at infinite dilution, Ω_1^∞ , polymer-solvent interaction parameters for Flory-Huggins theory, χ_{12}^∞ and equation of state theory χ_{12}^* , effective exchange energy parameters \bar{X}_{12} , the partial molar heat of sorption, $\Delta\bar{H}_s$, the partial molar heat of mixing at infinite dilution of the solvent, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar heat of vaporization $\Delta\bar{H}_v$, and solubility parameters of polymer, δ_2 were obtained.

Keywords: Poly (tert-butyl acrylate-b-methyl metacrylate), atom transfer radical polymerization, inverse gas chromatography, glass transition temperature, solubility parameters, polymer-solvent interaction parameters.

1.GİRİŞ

Atom transfer radikal polimerizasyonu, (ATRP), monomerden polimer ve kopolimer elde etmek amacıyla kullanılan bir sentez yöntemi olan serbest radikal polimerizasyon tekniğine dayalı bir polimerizasyon yöntemidir. Serbest radikal polimerizasyon yönteminde yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmesine rağmen zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından ötürü düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilememiştir. Son yıllarda düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en çok bilineni ATRP yöntemidir (Matyjaszewski vd., 2002).

Polimerlerin termodinamik özellikleri ve çözünürlükleri, polimerik pek çok malzemenin ekonomik üretimi, bu amaçla kullanılan proseslerin tasarımı ve polimer sentezi uygulamalarında bilinmesi gereken parametrelerdir. Polimer-çözücü etkileşimlerini incelemek için birkaç metod vardır. Ters gaz kromatografisi yöntemi (TGK) bu etkileşimlerin incelendiği yöntemlerden biridir. TGK yöntemi diğer tekniklere göre daha hızlı yüksek hassasiyetli ve ekonomiktir (Guillet vd., 1973; Berezkin vd., 1977; Olabisi vd., 1979).

TGK yönteminde polimer bir destek katısı üzerine kaplanır ve kromatografik kolona doldurulur. Özellikleri bilinen standart bileşikler, taşıyıcı gaz vasıtasıyla kolondan geçirilir. Çözücüler polimere olan ilgilerine göre kolonu değişik zamanlarda terkederler. Çözücülerin kolonda alıkonma zamanlarından faydalanılarak alıkonma diyagramları çizilir. Bu çizilen alıkonma diyagramlarından polimerlerin termodinamik özellikleri ve çözünürlük parametrelerinin tayinlerinin yanısıra termal geçiş sıcaklıkları (T_g , T_e ...) ve mikrofaz ayrılmaları belirlenebilir.

Bu çalışmada ATRP tekniği ile sentezlenmiş poli (ter-butil akrilat – b – metil metakrilat) [poli (*t*BuA-*b*-MMA)] kopolimerinin termodinamik özellikleri, çözünürlük parametresi ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), TGK tekniği kullanılarak tayin edildi.

Bu amaçla benzen(B), toluen (T), butil asetat(BA), izobutil asetat(IBA), izoamil asetat(IAA) ve tetrahidrofuranın (THF) spesifik alıkonma hacimleri geniş bir sıcaklık bölgesinde (40 – 170 °C) elde edildi. Spesifik alıkonma hacimlerinden alıkonma diyagramları çizildi. Poli (*t*BuA-*b*-MMA)'ın T_g 'leri alıkonma diyagramından 50 °C, 70 °C ve 105 °C olarak belirlendi. Ayrıca poli (*t*BuA-*b*-MMA)'ın camsı geçiş sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetri, (DSC) ile 62 °C olarak belirlendi. Bu sonuçlardan poli (*t*BuA-*b*-MMA)'ın mikrofaz ayrılmasına uğradığı ve bu mikrofaz ayrılmasının TGK ile tespit edilebildiği, DSC'nin ise bu mikrofaz ayrılmasının tespitinde yeterli bir yöntem olmadığı söylenebilir. Daha sonra poli (*t*BuA-*b*-

MMA)' ın, etil benzen(EB), propil benzen(PB), izopropil benzen(IPB), klor benzen(KB), oktan(O), nonan(N), dekan(D), metil asetat(MA), etil asetat(EA), propil asetat(PA) ve dioksan(Di) ile etkileşimleri, dengeye ulaşmış bölge olan 145 – 170 °C arasındaki sıcaklık bölgesinde termodinamik açıdan incelendi ve sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları (Ω_1^∞), Flory - Huggins ve Hal Denklemi Teorisi'ne ait bazı parametreler ve poli (*t*BuA-*b*-MMA)'ın çözünürlük parametresi tayin edildi.

2.TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Polimer Kimyasına Giriş

2.1.1 Genel bilgiler

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Monomer birimlerinden başlayarak polimer birimlerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir (Baysal,1994).

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında, Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanının da çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır (www.kimyaevi.org).

2.1.2 Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer molekülü tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. kopolimerlerin çeşitlerini dörde ayırabiliriz.

a-) Ardarda (alternatif) kopolimer

– A – B – A – B – A – B – A - B

b-) Blok kopolimer

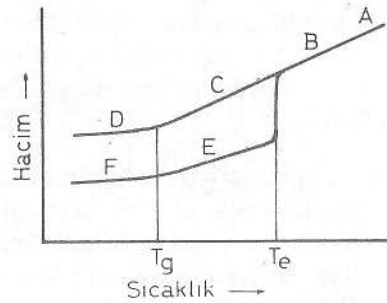
2.1.3 Polimerlerin termal davranışları

2.1.3.1 Camsılaşıma ve erime sıcaklıkları

Düşük sıcaklıkta bütün polimer maddeler sert ve katıdırlar. Sıcaklık yükseldikçe, bu maddeler termik enerji kazanırlar ve zincirler serbest hareket etmeye başlarlar ve sonunda kauçuksu diyebileceğimiz amorf, viskoz bir sıvıya dönüşürler. (Şenvar,1985)

Polimerler soğutuldukları zaman ise birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilirler. Bunlardan biri kristallenme, öbürü ise camsılaşımadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay olduğu halde, bazılarında camsılaşıma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca, T_e (kristal erime noktası) ve T_g ile belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş bir faz geçişi değildir. Bu geçiş ikinci dereceden (α geçişi) bir polimer geçişi olarak isimlendirilir.

Düzgün bir molekül yapısı gösteren bir organik polimerin hacim-sıcaklık davranışları Şekil 2.1'de verilmiştir. Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa, T_e , sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerin çoğu kristallenmeksizin T_e sıcaklığının altına inilebilir. Bu durumda, termodinamik bakımından yarı kararlı (metastable) aşırı-soğumuş, amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönüp bükülme hareketleri sürdürüldüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha düşürülürse, moleküllerin hareketleri gitgide yavaşlar ve (T_g)'nin altında durur. Şimdi polimer, sert, kırılkan, camsı bir katı durumunu alır.



Şekil 2.1 Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. A sıvı bölgesi, B bir miktar esneklik gösteren sıvı, C kauçuksu bölge, D camsı bölge, E kauçuk, F camsı bir matris içindeki kristaller (Baysal, 1994).

Öte yandan, T_g sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur. Amorf kütle kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde, kırılma olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Polimer zinciri çeşitli yapı birimlerinden oluşursa (yinelenen birimleri farklı bir kopolimerde olduğu gibi), düzgün olmayan zincir parçalarının bir kristal örgüsüne yerleşmeleri olasılığı bulunmayabilir. Bu durumda sürekli amorf bir polimer söz konusudur. Böyle bir polimerin hacim-sıcaklık davranışı Şekil 2.1 'deki ABCD eğrisini izler. T_g gözlenir, ancak kristallenme belirtisi yoktur.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi (T_e ve T_g) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_e geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_e değerleri düşük ise, T_g değerlerinin de genellikle düşük olduğu; T_e yükseldikçe T_g 'nin de yükseldiği görülür (Baysal, 1994).

2.1.3.2 Polimerlerde ikinci dereceden geçişler

Bir polimerde sıcaklık azaltılmaya devam edilirse, örnek belki de birkaç tane ikinci geçiş gösterebilir bunlardan baskın olanlar tümüyle değişmeden kalan geçişlerdir. Genel olarak camsı geçiş α geçişi ve birbirini izleyen daha düşük sıcaklıklardaki geçişler ise β, γ, \dots geçişleri diye isimlendirilir (Krevelen, 2000).

2.1.4 Polimerlerin sentezi

2.1.4.1 Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂, gibi fonksiyonel

gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturular. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6' nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

2.1.4.2 Zincir (katılma) polimerizasyonu

2.1.4.2.1 İyonik polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, süstitüe gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb.) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa katyonik, elektron çekici gruplar takılmışsa anyonik polimerizasyon söz konusudur.

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

2.1.4.2.2 Serbest radikal polimerizasyonu

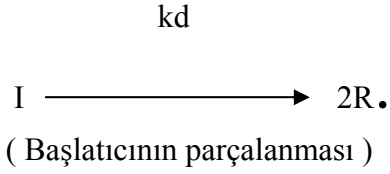
Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilebilirler.

Polimer filminin sonuç özellikleri monomerlerin, prepolimerlerin ve oligomerlerin dikkatli seçimi sayesinde düzenlenir. Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonunun üç aşaması tüm zincir büyüme polimerizasyon reaksiyonları için de geçerlidir. Bunlar sırası ile; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarıdır.

Başlama

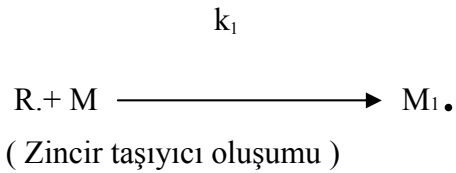
İyi bir başlatıcı demek; ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya bir kimyasal tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha aktif radikaller veren bir bileşik demektir. Bu oluşan radikallerin, monomerle tepkimeye girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gerekir.

a) Başlama aşaması iki reaksiyonu kapsar. Birinci reaksiyon serbest radikalın oluşumunu sağlayan reaksiyondur. Genel olarak bu da homolitik parçalanmayla olur ve reaksiyon sonunda bir çift radikal meydana gelir.



kd : Başlatıcının ayrışması reaksiyonunda hız sabitidir.

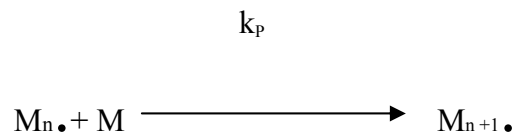
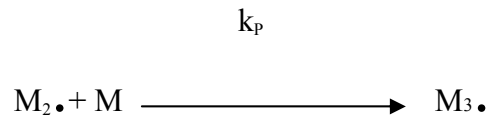
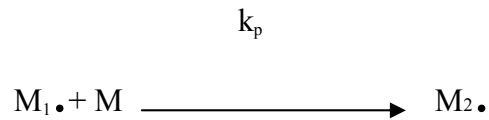
b) Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu, radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir.



k₁ : Başlama basamağının sabiti.

Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılması sonucu lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.



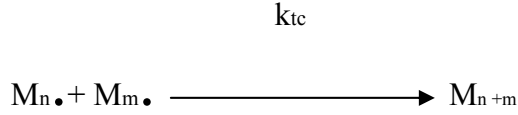
k_p : Çoğalma reaksiyonunun hız sabiti.

Sonlanma

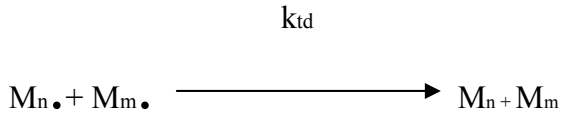
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin birbiriyle reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturmaları ve radikal aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur.

Sonlanma reaksiyonu iki şekilde olabilir;

1) Birleşme ile sonlanma :



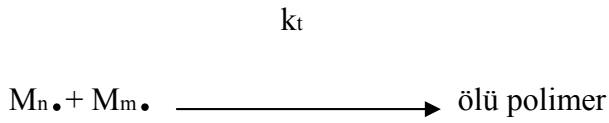
2) Orantısız sonlanma:



k_{tc} : Birleşme ile sonlanma reaksiyonu hız sabiti

k_{td} : Orantısız sonlanma reaksiyonu hız sabiti.

Sonlanma reaksiyonu :



olarak topluca gösterilerek yazılabilir.

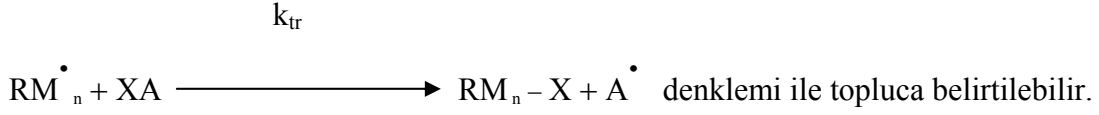
$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

k_t : Sonlanma reaksiyonu hız sabiti.

Başlama, çoğalma ve sonlanma aşamaları etkili bir zincir polimerizasyon reaksiyonunu sürdürmek için gereklidir.

Birçok polimerizasyon sisteminde, elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının, sadece sonlanma reaksiyonlarına dayanılarak hesaplanan kuramsal değerlerden düşük oldukları

bilinir. Bunun nedeni büyümekte olan polimer zincirindeki radikalın ortamda bulunan bir başka moleküle transferidir. Radikal transferi, monomer, başlatıcı ya da bir çözücü molekülüne yapılabilir. Bu erken sonlanma ile büyümekte olan zincir radikali bir hidrojen atomu veya bir başka atom yakalar. Zincir transferi denilen bu reaksiyonlar;



2.1.4.2.3 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde en önemli proseslerden biri olan serbest radikal polimerizasyonu, makromoleküler mimari kontrolsüzlüğü sebebiyle iyi tanımlanmış mimariye sahip polimerlerin eldesinde yetersiz kalmıştır. Bu nedenle son yıllarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Mert, 2003).

2.1.4.2.3.1 Yaşayan zincir polimerizasyonu

Yaşayan polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de polimerizasyonun devamı söz konusu olmaktadır. Bu yaşayan özellik sayesinde başlangıç monomer / başlatıcı oranı değiştirilerek, sonuç polimerin tahmin edilebilir bir molekül ağırlığına ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olması sağlanabildiğinden mükemmel yapıları polimerlerin ve kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntemdir.

Yaşayan terimi ilk olarak M. Szwarc tarafından tanıtılmıştır. 1956 yılında M. Szwarc, sodyum ile naftaleni tepkimeye sokarak elde ettiği bir tür başlatıcıyı (sodyum naftalen) ve stiren monomerini kullanarak oluşturduğu polimerizasyonun çok hızlı gerçekleştiğini, birkaç saniye içinde bittiğini gördü. Bundan sonra bir miktar daha stiren kattığında onun da polimerleştiğini farketti. Molekül ağırlıklarını ölçtüğünde ise ikinci işlem sonucunda bir artmanın var olduğu ortaya çıktı. Daha sonra biraz bütadien ekledi. Tekrar polimerleşme gerçekleşti ve ürünün tam bir düzenli polimer olduğu ortaya çıktı. Böylece bu tür polimerlere yaşayan polimerler adı verildi. (AKAR, 1989)

Szwarc'ın yaptığı bu buluşla beraber yaşayan polimerizasyon alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir.

Bir sistemin “yaşayan” olabilmesi için, başlangıç basamağının, ilerleme basamağından

çok daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği takdirde, oluşacak ilk zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olmaktadır.

Yaşayan polimerizasyonlar;

- ortalama polimerleşme derecesinin ve değerinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması,
- aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması

gibi kriterler gerçekleştirildiği takdirde, sonuçta dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve kopolimer elde edilmesi gibi üstün özellik göstermelerinden dolayı klasik polimerizasyonlardan ayrılmaktadırlar. Yaşayan polimerizasyonların sahip oldukları bu avantajların yanında, baslıca dezavantajları da reaksiyon şartlarının çok büyük titizlik gerektiriyor olmasıdır. Kullanılan tüm cam malzemelerin neminin uzaklaştırılmış olması yanında kimyasalların da özenli bir şekilde saflaştırılıp susuz olmaları şartı aranmaktadır. Bu tür reaksiyonlar, genellikle inert atmosferde, yüksek vakum altında ön hazırlıklarla ve schlenk line teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Bütün, 1999).

2.1.4.2.3.2 ATRP' nin mekanizması

Daha önce ifade edildiği gibi serbest radikal polimerizasyonlarının sonlanma reaksiyonlarının problem oluşturması nedeniyle, bunun yerine, polimerizasyon kontrolünün, bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştirildiği ATRP tekniği, blok kopolimerler, aş (graft) kopolimerler ve çok dallanmış polimerlerin sentezlenmesinde tercih edilmiştir.

ATRP tekniği kısaca; “bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincir sonu arasındaki, bir halojen atomunun transferini içeren bir kontrollü radikal polimerleşmesidir” şeklinde ifade edilebilir.

Bu teknikte oluşan polimerizasyon mekanizması organik reaksiyonlarda başarıyla uygulanan Atom Transfer Radikal Eklenme Reaksiyonu' na (ATRA) dayanmaktadır.

ATRA; organik halojenürlerden geçiş metal kompleksine atom transferi sonucu oluşan radikalin, bir alkene katılması ve devamında ürünü oluşturmak üzere geçiş metal kompleksinden sonuç radikale atom transferi aşamalarını içerir (Matyjaszewski vd., 2001).

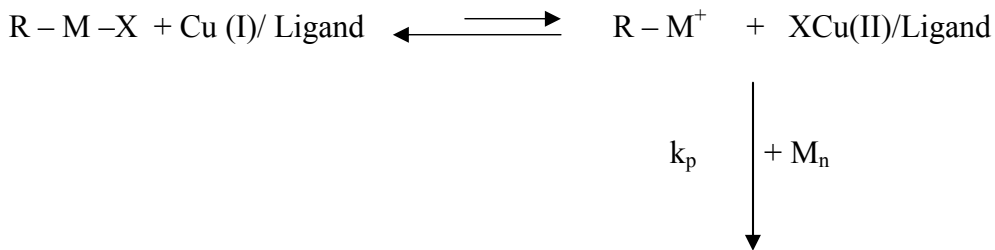
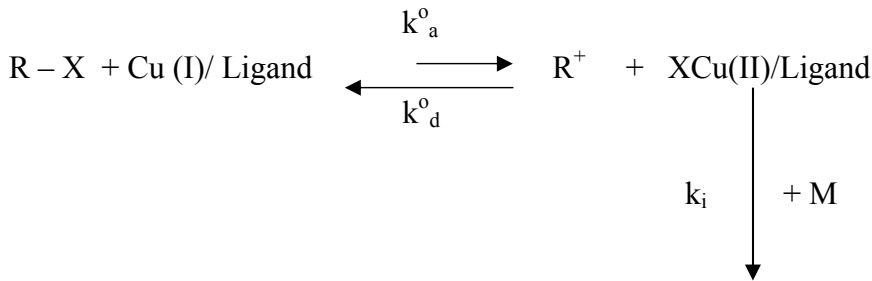
Bu reaksiyonda gerçekleşen eklenmeden sonra, oluşan yeni radikal başlangıçta oluşan radikale kıyasla daha az stabilize edilir. Dolayısıyla yüksek oksidasyon basamağındaki metalin kompleksiyle reaksiyona girerek inaktif alkil halojenür oluşur. ($K_2 \gg K_1$) Bu nedenle

ATRA' da sadece bir eklenme basamağı gerçekleşir. Ancak gerekli şartlar sağlandığında birden fazla eklenme basamağı oluşturulabilir ki bu ATRP tekniği şartlarıyla gerçekleştirilebilir.

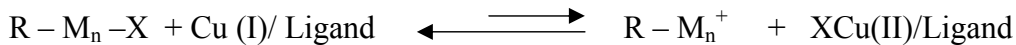
Bir ATRP sistemi başlatıcı, Cu (I) halojenürün ligandlı kompleksi gibi bir geçiş metal kompleksi ve monomerden oluşur. Başlatıcı olarak kullanılan alkil halojenürden çıkarılan bir halojen atomu Cu(I) kompleksinin yüksek oksidasyon basamağına çıkmasına neden olur. Bu reaksiyon sonucunda organik bir radikal ve Cu (II) kompleksi oluşur. Sonuçta meydana gelen radikal monomere eklenebildiği gibi Cu (II) kompleksinden halojen atomu kopartarak Cu(I) oluşmasına neden olup yeniden uyuyan organik halojenür haline dönebilir. Radikal ayrıca bir başka radikalle de reaksiyon verebilir. Ancak radikal konsantrasyonu çok düşük olduğundan ; sonlanma reaksiyonlarının ürüne katkısı ihmal edilebilir düzeydedir. (Mert, 2003)

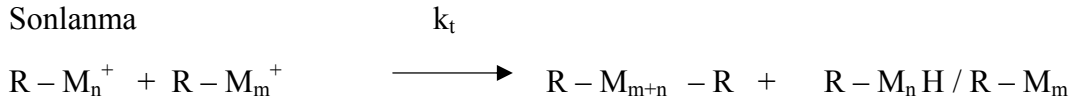
Pek çok farklı alkil halojenür başlatıcılarının kullanımıyla ve CuX / 2,2'-bipiridin gibi iki azot içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların ATRP'leri kontrollü bir "yaşayan" durum göstermektedir. Bu yolla elde edilen polimerler, belirgin bir biçimde dar polidispersitelere (M_w/M_n 1.05'ten daha az) sahiptir (Matyjaszewski vd., 2002).

Başlama



Büyüme





ATRP'yi diğer polimerizasyon yöntemlerden ayıran faktörlerin sebeplerini özetlemek istersek;

- Hızlı başlama aşaması polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesini sağlar.
- Alkil halojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki denge büyük oranda uyuyan tür yönüne kayar. Bu denge durumu ise büyüyen polimer zincirlerinin uyuyan tür olmasına ve dolayısıyla düşük radikal konsantrasyonuna sebep olur. Sonuç olarak polimerizasyonun tümüne radikal sonlanma reaksiyonlarının katkısı en aza indirgenmiş olur.
- Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine, bu ise dar molekül ağırlığına sebep olur.

2.2 Kromatografi:

Analitik yöntemlerin dayandığı fiziksel ve kimyasal özellikler genel olarak tek bir maddeye özel değildir. Benzer yapıdaki bir grup maddenin ortak özellikleridir. Bu durumda çoğu zaman ayırt edilecek maddenin bir arada olduğu maddelerden ayrılması gerekir.

Ayrırma yöntemleri olarak adlandırdığımız bu yöntemlerin başlıcaları destilasyon, kristalizasyon ve solvent ekstraksiyonudur. Bunların dışında en çok kullanılan ayırma yöntemi kromatografidir. Kromatografi, çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımıyla durucu bir faz üzerinde farklı hızda geç etmeleri esasına dayanır. Karmaşık karışımlarda bulunan ve klasik ayırma yöntemleri ile ayrılması zor olan benzer yapıdaki bileşenlerin ayrılması, izole edilmesi, tanınması ve hatta miktar tayinine olanak sağlar. (Skoog vd., 1977)

Kromatografik yöntemlerde karışımdaki bileşenler, gaz veya sıvı haldeki hareketli fazın akışı ile sabit faz boyunca taşınırlar. Bileşenlerin ayrılması, bileşenlerin ilerleme hızlarındaki farklılığa, bir başka ifade ile sabit faza olan ilgilerine dayanır. Yani A bileşeninin sabit ve hareketli fazlardaki dağılımının,

$$A_{sabit} = A_{hareketli}$$

dengesi ile verildiği düşünülürse, bu dengenin denge sabiti, K,

$$K = \frac{C_S}{C_M} \quad (2.1)$$

olur. Burada, C_S ve C_M , sırası ile A bileşenin sabit fazdaki ve hareketli fazdaki molar derişimidir. Bu denge sabiti değerine dağılma oranı veya dağılma katsayısı adı verilir ve ideal olarak bu oranın çok geniş bir derişim aralığında sabit olması istenir.

K'nın değerinin büyük oluşu bileşenin sabit fazda iyi tutulduğunu ve bu yüzden kolon boyunca yavaş ilerlediğini belirtir. K'nın değerinin küçük oluşu ise bileşenin hareketli faza olan ilgisinin fazla olduğu ve böylece kolon içinde çabuk ilerlediği anlamına gelir. Bir karışımda bulunan bileşenlerin K değerlerinin farklı oluşu bunların kolon boyunca birbirlerine göre farklı hızlarda ilerlemelerine yol açar. Böylece bileşenler kolonun sonlarına doğru birbirlerinden ayrılmış olur ve kolonu farklı zamanlarda terk ederler. Kromatografinin ince tabaka kromatografisi, kağıt kromatografisi vb. pek çok çeşidi vardır. Stasyonere (durucu) fazın dar bir kolonda bulunan ince taneli katı madde, mobil (hareketli) fazın ise sıvı olduğu kromatografi türüne ise kolon kromatografisi denir ki bunlar sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi gibi yöntemlerdir.

2.2.1 Sıvı kromatografisi :

Sıvı kromatografisi çeşitli alt gruplara ayrılır:

- Adsorpsiyon kromatografisi
- Dağılma kromatografisi
- İnce tabaka kromatografisi
- Kağıt kromatografisi
- İyon değiştirme kromatografisi

Eğer sabit faz dolgu maddesi üzerinde yayılmış bir sıvı film ise yöntem *sıvı-sıvı kromatografisi* denir. Bileşenler, sabit ve hareketli faz arasındaki farklı dağılma eğilimlerine göre birbirlerinden ayrılırlar. Bu yöntemde hem sabit faz, hem de hareketli faz birbiriyle karışmayan, polarlıkları farklı iki sıvıdır.

Sabit faz, bir sıvı ile kaplanmış katı dolgu maddesi ise yöntem, *sıvı-katı kromatografisi* adını alır. Bileşenlerin katı yüzeydeki farklı adsorpsiyon ilgilerinden ötürü ayırma gerçekleşir.

Bu metotla ayırmaların çoğunda, analiz edilecek çözeltilerde bulunan bileşenler (iyonlar ve moleküller), sabit faz adını alan bir dolgu maddesi ile doldurulmuş belli uzunluktaki bir

kolondan geçirilir ve uygun bir çözücü (hareketli faz) ile kolonun bir ucundan öteki ucuna kadar sürüklenerek taşınır. Taşıma sırasında *adsorpsiyon kromatografisinde* bileşenler sabit fazda adsorbe edilir. Ancak, her bileşenin adsorbe edilme hızı farklı olduğundan, bileşenler kolonda farklı tabakalarda kalırlar. Kolonun üstünden devamlı ilave edilen çözücü yardımıyla, en zayıf adsorbe edilen bileşen en önde olmak üzere bileşenler birbirlerinden ayrılarak farklı kaplara toplanırlar.

Dağılma kromatografisinde, sabit fazın üzerinde, sabit faz tarafından kuvvetle adsorbe edilmiş olan film şeklinde ince bir sıvı tabakası vardır. Çözeltide bulunan ve ayrılması istenen bileşikler, bu iki tabaka arasında dağılırlar. Örneğin, çözeltide iki bileşen varsa, biri sabit fazda kalırken, diğeri hareketli fazda sürüklenir ve kolondan dışarı atılır.

İnce tabaka kromatografisinde, sabit faz bir plaka üzerine yayılmış silika jel veya alumina tabakasıdır. Analiz çözeltisi bu tabakaya çok az miktarda emdirilir. Hareketli faz olarak uygun bir çözücü veya çözücü karışımları kullanılarak bileşenler plaka üzerindeki sabit fazda ayrı yerlerde toplanarak birbirinden ayrılmış olur.

Kağıt kromatografisinde ayırma da aynı ince tabakada olduğu gibidir. Aynı şekilde eser miktardaki maddelerin ayrılmasında kullanılır.

İyon değiştirme kromatografisi, iyon değiştirme reçineleri tarafından iyonları ayırma ve tayin etme metodudur. Anyonları ayırmak için anyon değiştirme reçineleri, katyonları ayırmak için katyon değiştirme reçineleri kullanılır. Katı bir maddenin yapısında bulunan iyonların, bu katı maddenin temasta olduğu bir çözelti içindeki aynı cins yüklü olan başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirilmesi özelliğine dayanır. Kullanılan bu katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük molekülü maddelerdir.

2.2.2 Gaz kromatografisi :

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı katı yüzeylerdeki farklı adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşir. Numunede bulunan bileşenler bir cihazla kromatogram haline getirilir ve bu kromatogramda bulunan her pik ayrı bir bileşeni gösterir

Gaz kromatografisi kromatografik yöntemler içinde en fazla kullanılanıdır. Gaz kromatografisi'nde ayrılacak olan maddenin gaz haline geçirilebilmesi için kolonun ısıtılması gereken sıcaklıkta maddenin bozunmaması gerekir. Maksimum sıcaklık 500 °C' dir.

Gaz kromatografisi ile analiz yapabilmemizin başlıca koşulu, analiz edeceğimiz maddenin uçucu olması gereğidir. Bu koşul gözönüne alındığında polimer gibi yüksek molekül ağırlıklı bir maddenin analizini gerçekleştirmek gaz kromatografisi tekniği açısından mümkün görünmemektedir. Bu düşünceyle sabit ve hareketli fazın yerleri değiştirildiğinde analiz edeceğimiz polimerin durucu faz olması temeline dayanan ters gaz kromatografisi tekniği ortaya atılmıştır.

Özetle; normal gaz kromatografisi tekniğinde enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri ; bilinen sabit fazla etkileşmesiyle ortaya çıkarılırken, TKG' da ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri, bilinen, enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır. (Guillet, 1973 ve Gray, 1977). Teknik açıdan her iki kromatografik analiz arasında bir fark yoktur. TKG yönteminde çözücü, polimer tarafından absorbe edilmeye eğilim gösterir. Bu eğilim daha sonra bahsedilecek olan ve termodinamikte χ sembolü ile gösterilen parametrenin bir fonksiyonudur ve alıkonma hacmi terimiyle ölçülür. Alıkonma hacmi, (V_g) düşük molekül ağırlıklı maddenin kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olarak ifade edilebilir. Sıfır kolon basıncına düzeltilmiş alıkonma hacmi ise spesifik alıkonma hacmi adını alır ve V_g^0 ile gösterilir (Bolvari et al .,1989).

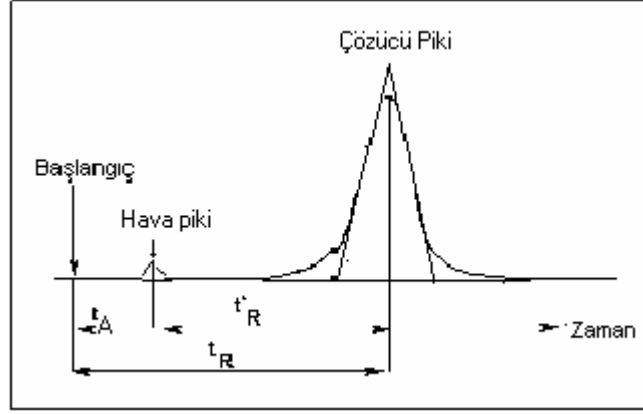
$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J273.2/(Tw) \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte; Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; J , basınç düzeltme faktörü; w , kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi ve T , oda sıcaklığıdır.

$$J = (3/2) [(P_i/P_0)^2 - 1] [(P_i/P_0)^3 - 1] \text{ ile verilir.} \quad (2.3)$$

Burada P_i , kolon girişindeki P_0 , kolonun çıkışındaki basınç olup, genellikle atmosfer basıncı olarak bilinir.

Çözücü için alıkonma zamanı t_R ve hava için alıkonma zamanı, t_A , bir kromatogram vasıtasıyla bulunabilir. Kromatogram kolondan çıkan bileşenlerin konsantrasyonlarının uygun bir yöntemle ölçülerek zamana veya hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafiklerdir.



Şekil 2.2 Bir kromatogramın görünümü

Devamlı hareketli fazda kalarak durucu faza hiç geçmeyen ve kolon boyunca ilerleyen bileşiğe “alikonmamış bileşik” denir. Örneğin hava genellikle alikonmamış bileşik olarak alınır. Kromatogramda, çözücünün kolona verilmesinden hava pikinin maximumunu gördüğümüz ana kadar geçen zamana, alikonmamış maddelerin alikonma zamanı denir ve (t_A) ile gösterilir. Maddenin gaz kromatografisi cihazına enjekte edildikten sonra pikinin kromatogramda görülmesine kadar geçen zamana alikonma zamanı denir ve (t_R) ile gösterilir (Littlewood, 1970).

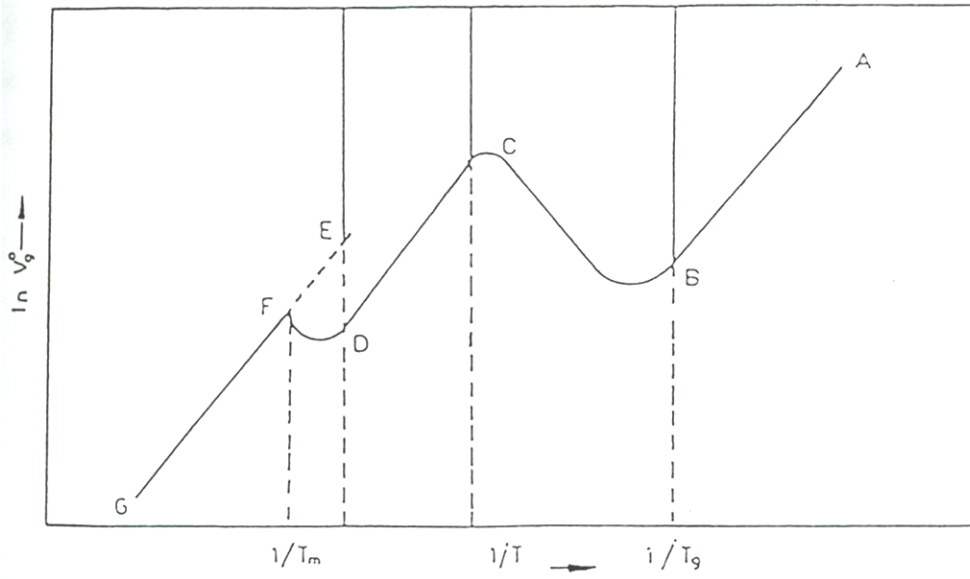
$$(t_R) = (t_A) + (t_R')$$

(t_A) = Havanın alikonma zamanı

(t_R') = Ayrılan madde moleküllerinin durucu fazdaki alikonma zamanıdır ve “ayarlanmış alikonma zamanı” denir.

2.2.2.1 TGK metodu ile polimerin davranışının incelenmesi:

Çözücü - çözünen etkileşimleri ile spesifik alikonma hacimleri arasında mevcut olan ilgi gözönüne alındığında, spesifik alikonma hacminin logaritması ($\ln Vg^0$)’ın mutlak sıcaklığının tersine karşı grafiğe çizilmesi ile bir diyagram elde edilir ki, bu diyagrama “alikonma diyagramı” denir. Bu diyagramda gördüğümüz düz çizgi, herhangi bir faz geçişi olmadığını ifade eder (Braun vd.,1976). Eğer camsı geçiş sıcaklığında çalışılıyorsa “z” şeklinde bir grafik elde edilir (ABCD). Polimer kristalin bir yapıya sahip ise ayrıca kristallerin erime bölgesiyle karşılaşılır (DFG bölgesi).



Şekil 2.3 Kristalin polimerin alıkonma diyagramı

AB bölgesinde: Polimer camsı geçiş sıcaklığının altındadır. Alıkonma yüzey adsorbsiyonu ile gerçekleşir. Çözücü moleküllerinin polimer fazın içine nüfuz etmesi önlenir. Bu sıcaklık bölgesinden elde edilen bilgilerle polimerin yüzey özellikleri hakkında karar verilir.

B noktasının apsisi polimerin T_g ' sinin tersini verir.

B noktası ile gösterilen doğrusallıktan sapma BC bölgesinde çözücü moleküllerinin polimer fazla dengede olmayan bir adsorbsiyonunu gösterir.

C noktasında; denge şartına ulaşılır.

CD bölgesinde; denge sağlanmıştır. Çözücü, polimerin yüzeyinde adsorblanırken bir kısmı da polimerin içinde (amorfta) çözünür.

DF bölgesinde: Amorf materyalin fraksiyonu artmakta bu yüzden alıkonma hacmi de artmaktadır.

FG bölgesinde: tamamen amorf hale gelmiş polimerin kütle sorbsiyonu olan bölgedir.

FE bölgesinde: Polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir.

Gözlenen alıkonma hacimleri ve amorf polimerin beklenen alıkonma hacimleri oranlanarak polimerin kristal yüzdesi hesaplanabilir. (Guillet, 1973; Saraç, vd., 2005)

2.3 Çözeltilerin Termodinamik Özellikleri

İki veya daha fazla maddenin homojen olarak karışması ile oluşan çözeltiler, ideal ve ideal olmayan çözeltiler olmak üzere iki kısımda incelenirler.

Her oranda karışabilen iki sıvı karıştırıldığında, hacim ve sıcaklık değişmesi olmayan çözeltilere ideal çözeltiler, ideal olma şartlarını taşımayan çözeltilere ise ideal olmayan çözeltiler denir.

2.3.1 Basit sıvı karışımları

2.3.1.1 İdeal çözeltiler

İdeal diye tanımladığımız küçük molekülü basit komponentlerin oluşturduğu çözeltilerin fizikokimyasal özelliklerini Raoult Kanun'u ile açıklamak mümkündür.

Raoult Kanunu; “uçucu ve elektrolit olmayan bir maddenin seyreltik çözeltisinin saf çözücüye göre buhar basıncında; saf çözücünün buhar basıncı ile çözücünün mol kesrinin çarpımına eşittir” şeklinde açıklanabilir. (Pekin,1985)

Özetle çözeltiyi oluşturan komponentlerin kısmi buhar basınçlarının yine kendilerine ait mol fraksiyonları ile orantılı olduğu söylenebilir.

Çözeltiyi oluşturan çözücü ile çözünen maddelerin mol sayıları sırasıyla n_1 ve n_2 , çözücünün mol fraksiyonu ise x_1 olarak alındığında,

$$x_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \text{ olmak üzere;} \quad (2.4)$$

Çözeltideki çözücünün buhar basıncı P_1 iken; saf çözücünün buhar basıncı P° olduğunda Raoult Kanunu;

$$P_1 = x_1 \cdot P_1^\circ \quad \text{şeklinde ifade edilir.} \quad (2.5)$$

Maddenin kaçmaya eğilimi olarak tanımlanan molar serbest enerjiye (G / n) “kimyasal potansiyel” denir. İdeal çözeltilerde, çözeltiyi oluşturan bileşenlerin şekil ve büyüklükleri aynı, moleküller arası kuvvet alanları benzer olduğundan, çözücünün kimyasal potansiyeli, dengede olduğu düşünülen her iki fazda aynıdır. Buradan yola çıkılarak; çözücünün çözeltideki kimyasal potansiyeli;

$$\mu_1^l = \mu_1^o + RT \ln x_1 \text{ şeklinde ifade edilirken;} \quad (2.6)$$

çözücü buharının ideal davrandığı varsayıldığında, çözücünün buhar fazındaki kimyasal potansiyeli;

$$\mu_1^g = \mu_1^+ + RT \ln P_1 \text{ şeklinde ifade edilir.} \quad (2.7)$$

x_1 : çözücünün mol fraksiyonu

μ_1^o : saf çözücünün kimyasal potansiyeli

P_1 : çözücünün buhar basıncı

μ_1^+ : standart basıncına bağlı buharın kimyasal potansiyeli

μ_1^l : çözeltideki çözücünün kimyasal potansiyeli

Denge durumunda $\mu_1^l = \mu_1^g$ olduğundan,

$$\ln x_1 / P_1 = (\mu_1^+ - \mu_1^o) / RT \text{ elde edilir.} \quad (2.8)$$

Buradan ideal çözeltilerin buhar basınçları bulunabilir.

Çözücünün çözeltideki serbest enerji değişimi ΔG_1 , çözünenin serbest enerji değişimi ΔG_2 ise bu durumda karışımın serbest enerji değişimi;

$$\Delta G_M = n_1 \Delta G_1 + n_2 \Delta G_2 \quad (2.9)$$

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \text{ şeklinde ifade edilir.} \quad (2.10)$$

Termodinamiğin temel prensiplerinden yola çıkarak; sabit sıcaklıktaki karışım serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikle verilir :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (2.11)$$

İdeal karışımda moleküller arası etkileşim olmadığından enerji değişimi olmaz. Dolayısıyla karışma ısı $\Delta H_M = 0$ olur. Basit sıvı karışımı ideal olarak davranıyorsa, $\Delta S_M = \Delta S_M^{(ideal)}$ eşitliği yazılabilir. Buradan;

$$\Delta S_M = \Delta S_M^{(ideal)} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \text{elde edilir.} \quad (2.12)$$

x_1 ve x_2 mol fraksiyonları < 1 olduğundan;

$\ln x_1$ ve $\ln x_2 = (-)$ olur.

$\Delta S = (+)$ olur. Bu da termodinamiğin 2. kanunu'na göre karışmanın her oranda kendiliğinden olacağına göstergesidir.

2.3.1.2 İdeal olmayan çözeltiler

Çözeltileri oluşturan bileşenlerin büyüklükleri arasındaki fark arttıkça ideallikten sapma gözlenir. Buradan yola çıkılarak, Eşitlik (2.12) de dikkate alındığında, gerçek bir çözeltinin entropi değişimi, genellikle çözeltinin ΔS_M entropi büyüklüğü ile aynı konsantrasyondaki bir ideal çözeltinin, $\Delta S_M^{(ideal)}$ inden farkı olarak ifade edilir. Bu fark “aşırı” (excess) entropi (S^E) olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde açıklanır.

$$S^E = \Delta S_M - \Delta S_M^{(ideal)} = \Delta S_M + R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (2.13)$$

eşitliği yazılabilir.

2.3.1.2.1 Raoult Kanunu'ndan sapmalar

Gerçek çözeltilerde, çözücü ve çözünen moleküllerinin farklı olması dolayısıyla Raoult Kanunu'ndan sapmalar görülür. 3 tip sapma söz konusudur;

1-) Athermal Çözeltiler :

$\Delta H_M = 0$ 'dır . Fakat ΔS_M , Eşitlik (2.12)'ye uymaz.

2-) Düzenli (Regular) Çözeltiler :

$\Delta H_M \neq 0$ 'dır. Ancak ΔS_M , Eşitlik (2.12)'ye uyar.

3-) Düzensiz (Irregular) Çözeltiler :

$\Delta H_M \neq 0$ 'dır. ΔS_M , Eşitlik (2.12)'ye uymaz.

2.3.2 Polimer çözeltileri

2.3.2.1 İdeal polimer çözeltileri

Uygulamada polimer çözeltileri her zaman ideal değildir. Bunun nedeni büyük ölçüde küçük karışma entropileridir. Bu çözeltilerin entropilerinin küçük olmasının sebebi ise yine yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin küçük molekül ağırlıklı solvent molekülleri arasında kimi yerde daha yoğun olacak şekilde rastgele olmasından kaynaklanır. Sadece çok seyreltik polimer çözeltileri ideal davranabilirler.

Çözeltiyi oluşturan düşük molekül ağırlıklı bileşenlerden farklı olarak bileşenlerden birinin yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimer olması durumunda oluşturulan çözelti ideallikten saptığından bu durumda ideal çözelti referans olarak kullanılamaz.

Bu şekilde oluşturulan ve varolduğu düşünülen referans çözelti Flory – Huggins modelle verilen ve karışma ısısı ($\Delta H_M = 0$) olan bir çözeltilidir ki ; bu sistem için entropi değişimi, “karışimsal” (combinatorial) entropi ($\Delta S_M^{(comb)}$) olarak verilir.

$$\Delta S_M^{(comb)} = -R (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (2.14)$$

$$v_2 = 1 - v_1 = n_2 V_2^\circ / (n_1 V_1^\circ + n_2 V_2^\circ) \quad (2.15)$$

v_1, v_2 : Bileşenlerin hacim fraksiyonları

V_1°, V_2° : Bileşenlerin molar hacimleri

2.3.2.2 İdeal olmayan polimer çözeltileri

İdeal polimer çözeltilerindeki hacim fraksiyonu terimleri daha sonra Flory'nin Hal Denklemi Teorisi'nde polimer ve solvent molekülleri arasındaki şekil, büyüklük ve kuvvet alanı farklılıklarını ortadan kaldırmak ve ideal çözeltilere benzemesini sağlamak için hacim fraksiyonları yerine segment fraksiyonları (ϕ_1, ϕ_2) kullanılarak farklı şekilde tanımlandı. (Segment sözcüğüyle; birim çözücüye karşılık gelen polimer miktarı ifade edilmiştir.) Ancak yine de ideal çözeltiler gibi Raoult Kanunu'na uyum sağlanamamıştır.

Düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin oluşturduğu gerçek çözeltilerde S^E olarak tanımlanan aşırı entropi, polimer çözeltileri gibi yüksek molekül ağırlıklı çözeltilerde S^R yani “artık” (residual) entropi olarak tanımlanır.

$$S^R = \Delta S_M - \Delta S_M^{(comb)} \quad (2.16)$$

$$S^R = \Delta S_M + R (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (2.17)$$

2.3.2.2.1 χ' in tanımı

Bir çözücü (bileşen 1), bir polimerle (bileşen 2) sabit sıcaklık ve basınçta bir çözelti oluşturduğunda çözeltinin karışmaya ait serbest enerjisinde ΔG_{M_1} kadar bir değişim meydana gelir. “ \circ ” üst indisi saf bileşenlerin özelliklerini gösterir (Orwoll,1977).

$$\Delta G_{M_1} = G_\zeta - G_1^* - G_2^* \quad (2.18)$$

G_ζ = Çözeltinin serbest enerjisi

G_1° = Bileşen 1'in saf haldeki serbest enerjisi

G_2° = Bileşen 2'nin saf haldeki serbest enerjisi

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta oluşturulan bu karışım serbest enerjisinin çözücünün mol sayısına göre türevi alındığında çözeltideki çözücü ile saf çözücünün kimyasal potansiyelleri arasındaki fark elde edilmiş olur.

$$(\partial \Delta G_{M_1} / \partial n_1)_{n_2, T, P} = \mu_1 - \mu_1^0 = (\partial G_\phi / \partial n_1)_{n_2, T, P} - (\partial G_1^0 / \partial n_1)_{n_2, T, P} \quad (2.19)$$

μ_1 ile gösterilen çözücünün kimyasal potansiyeli sabit sıcaklık ve sabit basınçta sonsuz miktardaki çözeltiliye 1 mol çözücü ilavesiyle oluşan serbest enerji değişimidir.

Çözelti seyreltikçe daha kararlı hale gelir. μ_1 negatif olur.

Daha önce bahsi geçen residual entropi ΔS^R tanımından yola çıkarak, karışımın etkin serbest enerjisi ile referans çözeltiliye karşılık gelen karışma serbest enerjisi arasındaki farka da “artık serbest enerji” (G^R) denir.

$$G^R = \Delta G_{M_1} - (-T \Delta S_M^{(comb)}) = \Delta G_{M_1} - RT (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (2.20)$$

G^R 'nin de n_1 'e göre kısmi türevinin çözücünün, artık “residual” kimyasal potansiyeli olduğunu söylenebilir.

$$(\mu_1 - \mu_1^0)^R = (\partial G^R / \partial n_1)_{n, T, P} = \mu_1 - \mu_1^0 - RT [\ln (1 - v_2) + v_2 (1 - (V_1^0 / V_2^0))] \quad (2.21)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki köşeli parantez v_2^2 parantezine alınıp $RT v_2^2$ ile bölüldüğünde elde edilen eşitlik bize polimer – çözücü etkileşim parametresi şeklinde ifade edilen χ parametresini verir.

$$\chi = (\mu_1 - \mu_1^0)^R / RT v_2^2 = (\mu_1 - \mu_1^0) / RT v_2^2 - [\ln (1 - v_2) + v_2 (1 - (V_1^0 / V_2^0))] / v_2^2 \quad (2.22)$$

Görüldüğü gibi χ bağımsız bir değişkendir. Dolayısıyla birimi yoktur. Sıcaklık ve sistemin durumuna bağlıdır.

χ parametresinin polimer – çözücü karışımındaki moleküller arası potansiyel enerjilerinin ölçümü olduğu düşünülürse;

$$\chi = z \Delta w_h / kT \text{ olarak tanımlanır.} \quad (2.23)$$

k : Boltzman sabiti

z : Çözücü molekülüne en yakın komşuların sayısı

Δw_h : Entalpik değişim etkileşim enerjisi

$$\Delta w_h = w_{12} - 1/2 (\Delta w_{11} + \Delta w_{22}) \quad (2.24)$$

w_{12} : Komşu polimer segmenti ile çözücü molekülünün etkileşim enerjisi

w_{11} : İki çözücü molekülü arasındaki etkileşim enerjisi

w_{22} : İki polimer segmenti arasındaki etkileşim enerjisi

Polimer ve çözücü bileşenlerinin oluşturduğu bir çözeltide çözücünün polimeri ne kadar iyi çözdüğünün ölçütü olan χ parametresinin artması ile (sabit sıcaklık ve hacimde) çözeltiliye ait serbest enerjinin arttığı, çözücünün çözelti içerisindeki kimyasal potansiyeli ile saf halinin kimyasal potansiyeli arasındaki farkın da arttığı, $(\mu_1 - \mu_1^0)$, dolayısıyla çözücünün o çözelti için yeterince iyi olmadığı sonucuna varılır ki bu da faz ayrışmasına sebep olur. Bunların tam aksinin gerçekleştiği, yani bahsedilen parametrelerin azaldığı durumda ise çözücünün iyi olduğu düşünülerek şu şekilde tanımlanır;

$\chi < 0,5$ ise çözücü iyi

$\chi > 0,5$ ise çözücü kötü

$\chi = 0,5$ ise teta çözücü denir .

2.3.2.2.2 Polimer çözeltilerine ait teoriler :

2.3.2.2.2.1 Flory – Huggins Teorisi :

Orijinal olarak χ 'in mutlak sıcaklıkla ters orantılı ve çözeltinin konsantrasyonundan bağımsız olduğu düşünülmüştür. Ancak yapılan ölçümler bu düşünceyi ispatlar yönde değildir. Dolayısıyla χ ifadesine modelle uyum sağlamasına açısından Δw_s miktarı eklenmiştir.

$$\chi = z (\Delta w_h - T\Delta w_s) / kT \quad (2.25)$$

$$\Delta H_M = L\Delta w \quad (2.26)$$

L : Çözeltideki solvent segment kantağının toplam sayısı

$$L = x \cdot N_2 \cdot z \cdot v_1 \quad (2.27)$$

x : Segment sayısı

N_2 : Polimer molekülleri sayısı

z : Çözücü molekülüne en yakın komşuların sayısı

v_1 : Her bir solventin hacim fraksiyonu

N_1 : Solvent molekülleri sayısı

v_2 : Polimerin hacim fraksiyonu

$$v_1 = N_1 / (N_1 + x N_2) \quad (2.28)$$

$$v_2 = x N_2 / (N_1 + x N_2) \quad (2.29)$$

$$v_1 / N_1 = v_2 / x N_2 \quad (2.30)$$

$$x N_2 v_1 = N_1 v_2 \quad (2.31)$$

$$\Delta H_M = x N_2 z \cdot v_1 \cdot \Delta w \quad (2.32)$$

$$\Delta H_M = N_1 \cdot v_2 \cdot z \cdot \Delta w \quad (2.33)$$

$\chi_1 kT = z \cdot \Delta w$ yerine konursa ($\chi_1 kT$: saf durumda solventin enerjisi olmak üzere)

$$\Delta H_M = \chi_1 kT N_1 \cdot v_2 \quad ; \quad k \propto N \quad (2.34)$$

$$\Delta H_M = \chi_1 RT n_1 \cdot v_2 \quad ; \quad R \propto n \quad (2.35)$$

$$\Delta S_M = \Delta S^{(comb)} = - R (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (2.36)$$

elde edilir. (2.11), (2.35) ve (2.36) birleştirilerek ;

$$\Delta G_M = \chi_1 RT n_1 v_2 + RT (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (2.37)$$

$$\Delta G_M = RT [\chi_1 n_1 v_2 + n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2] \quad (2.38)$$

eşitliği elde edilir.

Teorinin yetersiz kaldığı yönler özetlenecek olursa;

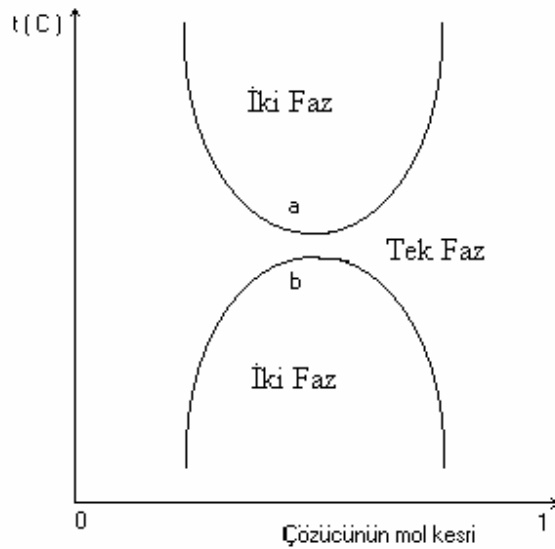
- Küçük moleküllerin düzenli çözeltilerine ait teorilere dayanmaktadır. Sadece polimer durumuna uydurmak için karışımın karışmaya ait entropisi modifiye edilmiştir.

- Yine çözünme davranışının küçük moleküller gibi olduğu düşünüldüğünden karışma sırasında hiçbir hacim değişikliği olmaz. $\Delta V_M = 0$ 'dır.
- χ etkileşim parametresinin belirlenmesinde yapılan teorik hesaplamalar ve deneysel sonuçların farklı olması sebebiyle oluşan sapmaları düzeltme gereği duyulmuş ve entalpik χ parametresine (χ_h) entropi katkısı (χ_s) eklenerek, χ 'ın yeniden yorumlanmasına sebep olmuştur. Polimer – solvent etkileşimlerinin, polimer – polimer, solvent – solvent etkileşimlerinden farklı olduğunun, dolayısıyla χ 'a entropik katkının (χ_s) entalpik katkıdan daha fazla olduğu ve bu katkının pozitif olduğu anlaşılmış oldu. Buradan χ^* , serbest enerji parametresi olarak ifade edildiğinde;

$$\chi^* = \chi_h^* + \chi_s^* \quad (2.39)$$

eşitliğinden bahsedilir.

- χ parametresinin konsantrasyona bağımlılığını açıklayamaz.
- Flory, bu teoride son olarak UCST (Upper cyritical soluble temperature) davranışını açıklarken LCST (Low cyritical soluble temperature) oluşumunu açıklayamaz (Gray, 1977).



Şekil 2.4 Düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST)(a) ve yüksek kritik çözünme sıcaklığı (UCST)(b) gösteren bir karışımın şematik faz diyagramı

2.3.2.2.2 Hal Denklemi (Equation of State) Teorisi

Yine Flory tarafından saf bileşenlerin hal denklemi özelliklerini ve çözeltilerin termodinamik özelliklerini belirlemek üzere χ' in elde edilmesi bu teori ile açıklanmıştır. Bu teori molar hacim yerine sert çekirdek (hard – core) hacmi kullanılarak ifade edilmiştir. Bahsi geçen sert çekirdek hacmi v_2 , bir molekülün gerçek hacminin avogadro sayısı ile çarpılması ile elde edilir. Özetle molar hacimden farklı olarak, molar hacme dahil olan sıvı molekülleri arasındaki boşluklar sert çekirdek hacmine dahil değildir. Bu hacim V^* şeklinde gösterilir. Bu sembol karakteristik hacim ifadesi olarak kullanıldığında; P^* , karakteristik basınç; T^* ise karakteristik sıcaklık olarak ifade edilir. Yine Flory tarafından ortaya atılan hacim fraksiyonu (v_2) yerine, segment fraksiyonu (ϕ_2) ifadesinin kullanılması ile molar hacimler yerine sert çekirdek hacimleri yerine konduğunda;

$$\phi_2 = n_2 V_2^* / (n_1 V_1^* + n_2 V_2^*) \text{ ifadesi yazılabilir.} \quad (2.40)$$

Burada ϕ_2 ve v_2 ifadelerini anlamca ayıran tek nokta “ α ” ifadesiyle gösterdiğimiz termal genleşme katsayısıdır ki bu ihmal edildiğinde bu fark ortadan kaldırılmış olur.

Konsantrasyona bağımlılığı modelle de ispatlayabilmek için ortaya atılan 2. bir değişken temas yerleri (contact site) kesri θ_2 şeklinde tanımlanmıştır. Bu da aynı sert çekirdek hacmine sahip polimer ve segment moleküllerinin bağıl yüzey alanları göz önüne alınarak hesaplanan bir parametredir.

$$\theta = \phi_2 / [\phi_1 (s_1/s_2) + \phi_2] \quad (2.41)$$

Yine aynı prensipten yola çıkılarak ;

Eşitlik (2.22)' de V_1^o / V_2^o yerine V_1^* / V_2^* sert çekirdek hacim oranı, v_2 hacim fraksiyonu yerine de polimer – segment fraksiyonu olarak ifade edilen ϕ_2 yazılmasıyla;

$$\chi^* = (\mu_1 - \mu_1^o)^R / RT\phi_2^2 = (\mu_1 - \mu_1^o) / RT\phi_2^2 - [\ln (1 - \phi_2) + \phi_2 (1 - (V_1^* / V_2^*))] / \phi_2^2 \quad (2.42)$$

eşitliği elde edilir. Farkı ifade etmek için χ^* sembolü kullanılır.

Sonuç olarak; bu teorenin serbest hacim (free volume) teorisi olarak nitelendirilmesindeki temel sebep bu teori ile polimer ve solvent molekül büyüklüklerinin, dolayısıyla serbest hacimlerinin arasındaki farkın anlaşılmasıdır.

Solvent çözelti içerisinde polimerden çok daha fazla genişlemiş olduğundan solvent moleküllerini daha büyük serbest hacmi vardır. Dolayısıyla karışım sonrasındaki toplam hacim değişikliği Flory-Huggins 'den farklı olarak $\Delta V_M = (-)$ 'dir.

2.3.2.2.3 Polimerlerin termodinamik özelliklerinin TGK metoduyla incelenmesi

TGK' da kolona enjekte edilen maddeler polimerik sabit faz içerisinde sonsuz seyreltiklikte çözünürler. Bu yüzden polimer fraksiyonu (v_2) 1' e yaklaşır. Dolayısıyla bu konsantrasyonda çözünmeye ait termodinamik verilerin eldesi mümkündür.

TGK yönteminde çözücü, polimer tarafından absorbe edilmeye eğilim gösterir. Bu eğilim χ 'ın bir fonksiyonudur ve alıkonma hacmi terimiyle ölçülür (Bolvari et al ., 1989).

Flory – Huggins'e göre, χ , polimer – çözücü etkileşim parametresi (Flory, 1970);

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^{\infty} = \ln \left(\frac{273.2Rv_2}{V_g^0 P_1^0 V_1^0} \right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) \quad (2.43)$$

eşitliği ile verilirken;

(Bu eşitlikte; R , ideal gaz sabiti; P_1^0 , çözücünün buhar basıncı; B_{11} , çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı; V_1^0 , çözücünün molar hacmi ve T , kolon sıcaklığıdır.)

Hal denkleminde göre aynı eşitlik benzer şekilde türetilerek (Flory vd., 1964,1965; Abe vd.,1965; Cankurtaran,1996);

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^* = \ln \left(\frac{273.2Rv_2^*}{V_g^0 V_1^* P_1^0} \right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) \quad (2.44)$$

eşitliği ile verilir.

Bu eşitlikler kromatografik verilerden hesaplanan spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 ile termodinamik etkileşim parametresi χ arasındaki bağlantıyı gösterir. Burada v_2 polimerin spesifik hacmidir.

Her iki eşitlikle elde edilen χ parametreleri arasında;

$$\chi_{12}^* - \chi_{12}^\infty \cong Ln\left(\tilde{V}_1/\tilde{V}_2\right) \text{ gibi bir fark vardır.} \quad (2.45)$$

Buna bağlı olarak hal denklemi teorisine göre χ parametresi, Flory formülasyonuna göre yeniden düzenlendiğinde;

$$RT\chi_{12}^* = P_1^*V_1^* \left[\left(3\tilde{T}_1Ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_2^{1/3} - 1} + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}_2^{-1} \right) + \tilde{V}_2^{-1}(\bar{X}_{12}/P_1^*) \right] \text{ eşitliği elde edilir.} \quad (2.46)$$

Buradaki \bar{X}_{12} , etkin değişim enerji parametresi olarak tanımlanır. Eşitlikte bu parametreyi içeren terim enerji katkısından, köşeli parantez içindeki terim karışma prosesine serbest hacim katkısından ortaya çıkmıştır.

Daha önce belirtildiği gibi Hal Denklemi Teorisi'ne göre çözücü moleküllerinin serbest hacimlerinin polimer segmentlerinin serbest hacimlerinden daha büyük olması polimerin indirgenmiş haller prensibine uyduğunu gösterir. Bu durumda denklemdaki P, V, T , indirgenmiş basınç ,hacim ve sıcaklıktır. Bu indirgenmiş parametreler gerçek P, V, T 'nin, P^*, V^*, T^* karakteristik parametrelerine oranı olarak belirlenmiştir.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad ; \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad ; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.47)$$

Eşitlikte verilen indirgenmiş parametreler şu bağıntılarla bulunur:

$$\left(\tilde{V}^{1/3} - 1\right) = (\alpha T/3)/(1 + \alpha T) \quad (2.48)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = (\tilde{V}^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{4/3}) \quad (2.49)$$

$$P_1^* = \gamma T \tilde{V}_1^2 \quad (2.50)$$

Yukarıdaki indirgenme parametreleri, termal genişleme katsayılarından (α), ve izotermal bastırılabilme katsayılarından (β) hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial V}{V} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (2.51)$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (2.52)$$

Gaz bastırılabilme faktörünün (β) hesaplanması için kolon giriş ve çıkışındaki basıncın tam olarak bilinmesi gereklidir. Bu yüzden kolon girişine hassas bir manometrenin konulması ölçümlerin daha doğru yapılmasına olanak sağlar.

$$\gamma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.53)$$

Polimer – çözücü etkileşimlerini inceleyebilmek için ihtiyaç duyduğumuz bir başka parametre sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı şeklinde ifade edilen Ω_1^∞ parametredir. Fizikokimyanın temel termodinamik prensiplerinden türetilen eşitlik polimerin mol sayısını içermeyen çözücünün ağırlık kesri kullanılarak;

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln(273.2R/V_g^0 P_1^0 M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT = \ln(a_1/w_1)^\infty \quad (2.54)$$

şeklinde tanımlanmıştır.

Bu eşitlikte, M_1 , çözücünün molekül ağırlığıdır.

Spesifik alıkonma hacminin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistemin dengeye ulaştığı düşünüldüğünden, bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları (çözünme ısıları) hesaplanabilir.

$$\Delta\bar{H}_s = -R \frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \quad (2.55)$$

Ayrıca çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) da çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık fraksiyonu aktivite katsayılarının logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden de aynı şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında,

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (2.56)$$

eşitliğiyle bulunabilir.

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları ($\Delta\bar{H}_v$) bu sıcaklık aralığında

$$\Delta\bar{H}_v = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_s \quad (2.57)$$

eşitliğiyle hesaplanabilir.

2.4 Polimerlerin Çözünürlüğü

Bir polimerin çözünürlüğü iki aşamada gerçekleşen yavaş bir prosestir. (Bilmeyer,1962) Birinci aşamada çözücü molekülleri şişmiş bir jel oluşturmak üzere, polimerin içine yavaşça difüzlenirler. Eğer polimer zincirinde çapraz bağlanma, kristallik veya kuvvetli hidrojen bağları gibi güçlü moleküller arası kuvvetler mevcutsa sadece bu aşama gerçekleşir. Polimer-polimer etkileşim kuvvetleri yenilebilirse ikinci aşama gerçekleşebilir. (Baysal,1994)

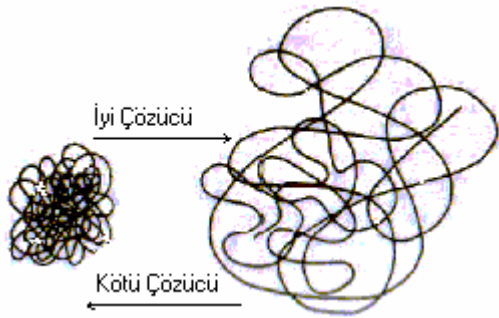
İkinci aşamada jel yavaş yavaş gerçek bir çözelti halinde dağılır. Çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler için karıştırma ile hızlandırılrsa dahi çözünme günlerce veya haftalarca sürebilir.

Polimerik sistemlerdeki çözünürlük bağıntıları, polimer ile çözücü molekülleri arasındaki büyüklük farkı, sistemin viskozitesi, polimerin dokusunun ve molekül ağırlığının etkileri nedeniyle düşük molekül ağırlıklı bileşikler arasında çıkarılmış olan bağıntılardan daha komplekstir. Ancak çözücünün cinsi veya sıcaklık gibi şartlar değiştirildikçe, çözünürlüğün olması veya olmaması polimer hakkında birçok bilgi sağlar. Polimerin çapraz bağlı veya düz zincirli olması çözünürlük açısından önemlidir. Çapraz bağlanmış polimerler çözücüyle etkileştiklerinde çözünmez, sadece şişerler.

Şişme çapraz bağlanmanın ölçüsüne bağlı olarak polimer-çözücü arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir. Ancak çözünmenin olmaması, mutlaka polimerin çapraz bağlı olduğunu göstermez. Başka birtakım özellikler, çözünmeye engel olacak kadar yüksek moleküller arası kuvvetler yaratabilirler, örneğin kristallik. Birçok kristalin polimer, özellikle polar olmayanlar, sıcaklıkları erime noktasına yaklaşmadıkça çözünmezler. Ancak çözücünden dolayı erime noktası düştüğü için erime noktasının oldukça altında sıcaklıklarda çözünürlük elde edilebilir. Kristalin polimerler arasında hidrojen bağları gibi bağlar mevcutsa oda sıcaklığında bile hidrojen bağı oluşturabilen çözücülerde çözünebilir.

Polimerler için çözücünün uygunluğu iyi ve kötü çözücü terimleriyle ifade edilir. Buna göre; İyi çözücü: Çözünürlük parametresi polimerinkine oldukça yakındır. Polimer segmentleri ve çözücü molekülleri arasındaki ikincil kuvvetler güçlüdür ve polimer molekülleri çözeltide polimer moleküllerinin konformasyonu dağıttığı farzedilir.

Kötü çözücü: Polimer zincir segmentleri arasındaki kuvvetler, zincir segmentleri ve çözücü arasındaki kuvvetlerden daha büyüktür. Diğer bir deyişle, zincir segmentleri kendi topluluğunu tercih eder ve zincir sınıksız bağlanır. Polimerin iyi ve kötü çözücüdeki durumu Şekil-2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Polimerin iyi ve kötü çözücüde kapladığı hacim

2.4.1 Polimerlerin çözünürlük parametresi δ 'nın belirlenme yöntemleri

Çözünürlük parametresi, düzenli çözeltilerin oluşumu için çözeltilinin birim hacminde meydana gelen iç enerji değişimi (çözücü ve çözünen arasında spesifik etkileşimler oluşmaz) şeklinde ifade edilir ve δ terimi ile gösterilir.

$$\delta^2 = K.E.Y = \frac{\Delta\bar{E}_v}{V_1^0} = \frac{\Delta\bar{H}_v - RT}{V_1^0} \quad (2.58)$$

$\Delta\bar{E}_v$ Molar buharlaşma enerjisi,

$\Delta\bar{H}_v$ = Molar buharlaşma entalpisi,

V_1^0 = Çözücünün molar hacmidir.

K.E.Y sıvı moleküllerini birbirinden ayırmak için aşılması gereken moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür. Polimerin çözünürlük parametresi δ_2 viskozite-şişme deneyleri ve gaz kromatografisi metodlarıyla belirlenebilir.

2.4.1.1 Viskozite ve şişme deneyleri ile

Bir polimer molekülü küçük molekülü bir çözücüde çözüldüğü zaman katı ve amorf halde işgal ettiği hacimden genellikle daha geniş bir hacim kaplar, dolayısıyla çözeltilinin viskozitesi de artar. Polimer ile çözücü aynı δ değerine sahip olduğu zaman polimer molekülü maksimum hacme ulaşacak dolayısıyla çözeltilinin viskozitesi de maksimum olacaktır (Rodrigues, 1970).

Bir polimerin çeşitli çözücülerdeki aynı konsantrasyonlu çözeltilerinin viskoziteleri ölçülerek polimerin δ_2 çözünürlük parametresi tayin edilebilir. Yani viskozitesi en yüksek olan çözeltilinin çözücüsünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi olarak alınır.

Polimer çapraz bağlı ise, maksimum şişmenin olduğu çözücünün δ değeri, polimerin δ değeri olarak kabul edilerek çözünürlük parametresi tayin edilebilir.

2.4.1.2 Gaz kromatografisi ile

Polimerin çözünürlük parametresi δ_2 ; Hildebrand – Scatchard ile Flory teorilerinin birleştirilmesiyle (Hildebrand vd., 1950; Guillet, 1973);

$$\chi_{12}^{\infty} = \frac{V_1^0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \text{ eşitliği elde edilebilir.} \quad (2.59)$$

χ_{12}^{∞} = Flory Huggins termodinamik etkileşim parametresi

V_1^0 = Çözücünün molar hacmi,

δ_1 = Çözücünün çözünürlük parametresi,

δ_2 = Polimerin çözünürlük parametresidir.

Parantez içindeki terim tekrar açılıp yeniden düzenlenirse,

$$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1^0} \right) = \left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{RT} \right) \quad (2.60)$$

eşitliği elde edilir.

$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1^0} \right)$ ile δ_1 arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından polimerin çözünürlük parametresi δ_2 , bulunabilir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada çözücü olarak analitik saflıkta Merck malı B, EB, PB, KB, IPB, MA, EA, PA, BA, IBA, IAA, O, N, D, T, Di, THF kullanılırken, polimer olarak da ATRP tekniğiyle sentezlenmiş poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimeri kullanıldı (Erdoğan, 2002). Destek katısı olarak Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Kolon uçlarını kapatmak için ise Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı.

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

3.2.1 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Agilent 1100 model GPC kullanıldı (Erdoğan, 2002).

3.2.2 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Bruker model (250 MHz) ¹H NMR spektroskopisi kullanıldı (Erdoğan, 2002).

3.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Bu çalışmada Perkin Elmer marka DSC 6 cihazı kullanıldı.

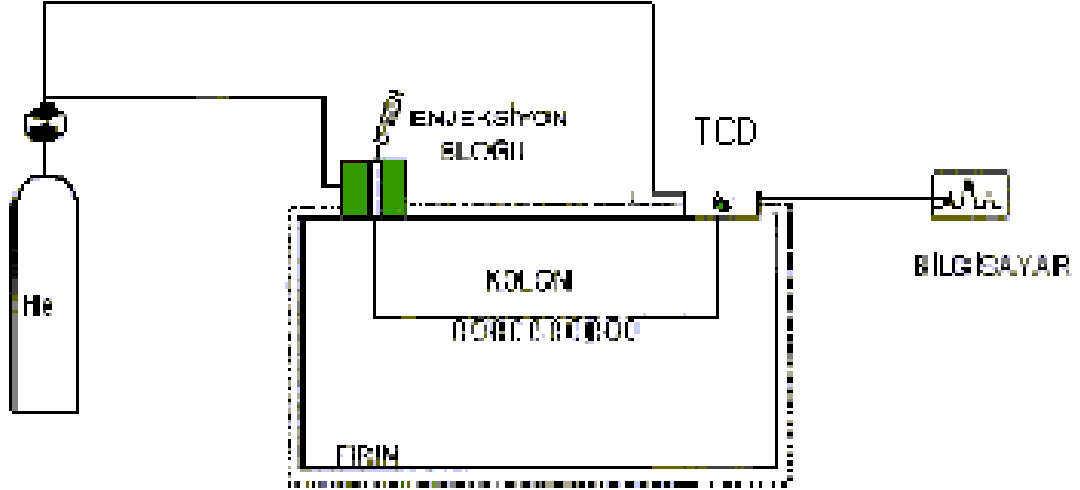
3.2.4 Kurutma dolabı ve yakma fırını

Polimerlerin kurutulması Nüve marka EV 018 Model vakum etüvünde yapıldı. Vakum basıncını ayarlamak amacıyla Vacuubrand marka bir vakum pompası kullanıldı. Kolon dolgusunun bileşimini bulmak için yapılan yakma işlemi 800 °C'de Nüve MF 120 marka fırında yapıldı.

3.2.5 Gaz kromatografi cihazı

Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak; taşıyıcı gaz, enjeksiyon kısmı, kolon, dedektör ve kaydedici olmak üzere beş kısımdan oluşur.

Bu çalışmada Hewlett-Packard 5890 Model, Seri II gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Bu çalışmada kullanılan gaz kromatografi sisteminin şematik görünümü

3.2.5.1 Taşıyıcı gaz

Taşıyıcı gazın He, H₂, Ar, N₂, gibi kimyasal olarak inert bir gaz olması gerekir. En fazla kullanılan He'dur. Gaz seçimi dedektör tipine göre yapılır. Isıl iletkenlik dedektöründe hidrojen ya da Helyum gibi ısıl iletkenliği yüksek gazlar, alev iyonizasyon dedektöründe molekül ağırlığı yüksek bir taşıyıcı gaz kullanılır. Taşıyıcı gaz tüpüne bağlı halde basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış sayaçları vardır. Bunlara ek olarak sıvı veya diğer safsızlıkları gidermek için gaz sisteminde çoğu zaman moleküler elek (belli bir molekül büyüklüğüne göre değil belli bir molekül ağırlığına sahip olanları ayırır) kullanılır. Taşıyıcı gaz, silindirden regülatör yardımıyla basıncı düşürülerek kolona gönderilir. Gazın hızı alttan gaz girişi olan bir büret (flowmetre) içine sabun çözeltisi koyup bir kronometre ile sabun kabarcıklarının hızı ölçülerek saptanır. Uygun bir taşıyıcı gaz;

- Ayrılacak bileşik ve durucu faz ile reaksiyona girmemeli,
- Kullanılan dedektöre uygun olmalı,
- Saf ve ucuz olmalı,
- Gaz difüzyonu düşük olmalıdır.

3.2.5.2 Enjeksiyon sistemi

Gaz kromatografisinde en önemli nokta örnek verme işlemi ve deneylerdeki tekrarlanabilirliktir. Kolon verimi numunenin uygun miktarda, buhar halinde ve bir defada verilmesini gerektirir. Yavaş enjeksiyon veya fazla miktarda numune verilmesi pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olur. Sıvı veya gaz numune enjeksiyonunda en

yaygın yöntem sızdırmaz enjektörler kullanımınıdır. Enjeksiyon bir silikon lastik diyaframdan veya bir septumdan yapılır. Septumun hemen arkasında kolonun giriş ucunda hızlı buharlaştırıcı bölme bulunur. Enjeksiyonun yapıldığı bu kısım numune içinde kaynama noktası en büyük maddenin kaynama noktasından 50 °C yüksek sıcaklığa kadar ısıtılır. Sıvılar enjektör ile katı maddeler inert bir çözücüde çözülerek enjektör ile, gazlar özel enjektörler veya musluklarla verilir. Bu çalışmada çözücüler sisteme 1µl 'lik Hamilton enjektörle verilmiştir.

3.2.5.3 Gaz kromatografisi kolonları

Gaz kromatografisi yönteminde genelde kapiler ve dolgulu kolonlar kullanılır. Dolgulu kolonlar cam, paslanmaz çelik, bakır, alüminyum veya teflon gibi malzemelerden yapılmaktadır. 2-10 mm iç çapında ve 1-5 m boyundadır. Sıcaklığı ayarlanabilen fırına kolayca yerleştirilebilmeleri için 15 cm çaplı sarımlar haline getirilen bu kolonlar ince bir durgun faz ile kaplanmış homojen ve ince taneli bir destek katısı ile iyice doldurularak kullanılır. Dolgulu kolonlarda bu şekilde kullanılan durgun fazın doğrudan ince bir cam veya silika kapiler borunun iç yüzeyine tutundurulması ile 0.2-0.5 mm iç çapında ve 10-50 m gibi çok uzun kapiler kolonlar elde edilir. Bu nedenle kapiler kolonların verimliliği ve ayırıcılığı, dolgulu kolonlara oranla çok daha iyidir. (www.kimyaevi.org)

Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış Alltech Associates Inc. yapımı ~1 m uzunluğunda 1 / 8 inch 'lik boş kolon kullanıldı.

3.2.5.3.1 Kolon hazırlanmasında kullanılan katı destek maddeleri

Dolgulu kolonlardaki katı destek maddeleri, kaplanmış sıvı durgun fazı sabit tutarak hareketli faza büyük temas yüzeyi sağlamak için kullanılırlar. İdeal bir taşıyıcı küçük, küresel, homojen, mekanik dayanıklılığı yüksek ve yüzey alanları en az 1 m² / g olan taneciklerden oluşmalıdır. Ayrıca bu katılar yüksek sıcaklıklarda inert ve sıvı faz ile ısıtılabilir olmalıdır. Günümüzde hemen hemen bütün destek maddeleri doğal olarak bulunan diatome toprağından yapılmaktadır. Bunlar moleküler difüzyonun esas olduğu gaz kromatografisi için uygun yapı meydana getirirler.

Bu çalışmada destek katısı olarak Chromosorb W- AW/DMCS kullanıldı.

3.2.5.3.2 Kolon hazırlama

Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla düşer. Bu genel kurala dikkat ederek bu çalışmada durucu faz olarak belirlenen poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimeri THF de çözülerek destek katısı ile açık bir kapta karıştırıldı. Bu karışımın çözücüsü hafifçe ısıtılarak uçuruldu. Kolon ise sırasıyla; sülfirik asit ve kromik asit çözeltisi, çeşme suyu, destile su, destile aseton ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Etüvde 120°C de bir gün bırakıldı. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılıp diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulanarak dolduruldu. Ağzı tekrar cam pamuğu ile kapatıldı. Spiral hale getirildikten sonra kolondan 170 °C de şartlandırılmak üzere He gazı geçirildi. Gaz kromatografi cihazına monte edildi. Polimerin destek katısı üzerine kaplama yüzdesi, yakma işlemleri sonucunda % 9.93 ve kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi $w = 0.1358$ olarak bulundu

3.2.5.4 Dedektör

Kolon efluenti içindeki bileşiklerin miktarlarını saptamaya yarar. Bir dedektör ;

- Duyarlı olmalı, duyarlılığı geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalıdır.
- Gaz akış hızı ve sıcaklık değişmelerinden etkilenmemelidir.
- Ayrıca dedektör her çeşit bileşiğe duyarlı olmalıdır.

Bütün bu koşulları taşıyan dedektör yoktur. Yine de buna yaklaşan ve en genel kullanımı olan “ alev iyonlaşma dedektörü ” ve “ ısı iletken dedektör ” ’ dır.

3.2.5.4.1 Alev iyonlaştırma dedektörü (FID)

Kromatografide en yaygın kullanılan dedektördür. Kolondan gelen gaz H₂ ve hava ile karıştırılıp elektrik çakmağı ile tutuşturularak alev meydana gelir. H₂ – hava alevinde yakılan organik bileşiklerin çoğu iyon ve elektronlar meydana getirir. Bunlar alevden elektrik akımının geçmesine yardımcı olurlar. Karbonil, alkol, halojen ve amin gibi fonksiyonel gruplar alevde hiç iyon vermez ya da çok az iyon verirler. Ayrıca yanmayan H₂O, CO₂, SO₂, NO_x gibi gazlara da duyarlı değildir. Bu özellikler alev iyonlaşma dedektörünü H₂O, N₂ veya kükürt gazlarıyla kirlenmiş bir çok organik maddenin tayininde çok uygun bir dedektör haline getirmektedir. FID'nin H₂O 'ya karşı duyarlı olmayışı bu dedektörü özellikle doğal sulardaki kirleticilerin tayininde yararlı hale getirmektedir. Dedektörün duyarlılığı çok

yüksektir. Doğrusal çalışma aralığı geniştir ve gürültüsü azdır. Genellikle dayanıklıdır ve kolay kullanılabilir. FID'nin sakıncası ise numuneyi parçalıyor olmasıdır.

3.2.5.4.2 Termal iletkenlik dedektörü (TCD)

Bu dedektör efluentin konsantrasyonunun değişimine duyarlıdır. Bir flaman elektrik akımı ile ısıtılır, üzerinden sabit hızla taşıyıcı gaz geçmektedir. Bu gazın bileşimi sabitken flamanın ısı kaybetme hızı sabittir. Taşıyıcı gazın içinde kolondan ayrılıp gelen madde molekülleri olunca flamanın üzerinden geçen gaz akımının bileşimi değişir. Buna bağlı olarak flamanın ısı kaybetme hızı dolayısıyla sıcaklığı ve direnci değişir. Değişen direnç wheat-stone köprüsü vasıtasıyla akıma çevrilip yükseltilerek kaydediciye gönderilir. (gaz konsantrasyonu gaz akışı ile orantılı)

Bu dedektör gaz konsantrasyonuna duyarlı olduğu için taşıyıcı gazın akış hızının sabit olması önemlidir. He ve H₂'nin ısı iletkenlikleri birçok organik bileşiğin ısı iletkenliğinin 6 -10 katı kadar büyüktür. Bu nedenle çok küçük miktardaki organik maddenin varlığında dahi kolonu terk eden gazın iletkenliğinde büyük bir değişiklik meydana gelir. Buna bağlı olarak da dedektör sıcaklığı değişme gösterir. Organik gazların termal iletkenlikleri birbirine yakın olduğundan termal iletkenlik dedektöründe iyi duyarlılık için He veya H₂ kullanmak uygundur. TCD ' nin üstünlükleri arasında ; basit oluşu, geniş bir doğrusal bölge (10⁵ kadar) , organik ve inorganik maddelerin hepsine cevap vermesi, maddeyi parçalamaması sayılabilir. Bunun yanında TCD ' nin gözlenebilme sınırının düşük olması (10⁻⁸ g. madde / ml taşıyıcı gaz), duyarlılığının diğer dedektörlerinkine oranla 10⁴ – 10⁷ kez daha az olması, çok fazla madde enjekte edilmesi dolayısıyla kılcal kolonların bu dedektör ile kullanılamaması gibi dezavantajları da söz konusudur. Bu çalışmada TCD dedektörü kullanıldı.

3.2.5.5 Kaydedici

Bu çalışmada analiz datalarının alımında HP-3365 bilgisayar yazılımı kullanıldı.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Durucu faz olarak ATRP tekniğiyle sentezlenmiş (Tunca, 2002), NMR ölçümleri sonucunda bileşiminin %16 oranında PtBuA ve % 84 oranında PMMA; GPC ölçümleri sonucunda ise polidispersitesinin $I = 1.075$ olduğu belirlenen poli (*t*BuA-*b*-MMA) kullanılarak hazırlanan kolondan çözücü olarak B, T, BA, IBA, IAA ve THF' in 40-170 °C sıcaklık aralığında ve EB, PB, IPB, KB, O, N, D, MA, EA, PA, Di' nin 140-170 °C sıcaklık aralığında geçirilmesiyle elde edilen deneysel sonuçlar ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış spesifik alıkonma hacimleri Çizelge 4.1 – Çizelge 4.17 arasında verildi. $\ln V_g^0$ değerleri $1/T$ arasında çizilen grafikler ise Şekil 4.1 – 4.5' de verildi. Polimerin diferansiyel taramalı kalorimetri ile alınmış termogramı Şekil 4.6' da verildi. Şekil 4.1 – 4.2' ye bakıldığında 50 °C, 70 °C ve 105 °C' de üç dönüm noktası görülmektedir. PtBuA' nın camsı geçiş sıcaklığı, (Tg), 50 °C , PMMA'nın ise 105 °C' dir. Bu dönüm noktaları PtBuA ve PMMA'nın camsı geçiş sıcaklıklarına karşılık gelmektedir. 70 °C ise kopolimerin camsı geçiş sıcaklığıdır. Bu durum PMMA ve PtBuA' nın birbiri ile karışmış homojen bir fazın yanısıra karışmayan PtBuA ve PMMA fazının da olduğu şeklinde yorumlanabilir. Kopolimer mikrofaz ayrılmasına uğramaktadır. DSC termogramına bakıldığında ise 62 °C'de tek bir camsı geçiş sıcaklığı görülmekteyken 50 °C ve 105 °C'deki camsı geçiş sıcaklıkları görülememektedir. Deneysel sonuçlarına göre TGK metodu mikrofaz ayrılmasının tespitinde kullanılabilir geçerli bir metod olarak önerilebilir. Ayrıca Şekil 4.1 – 4.2' de poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerine ait α (Tg) geçişinden başka bir ikinci dereceden geçiş olmadığı ve sistemin 145 °C' de dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu nedenle bütün çözücüler için termodinamik parametreler 145-170 °C sıcaklık aralığında belirlendi. Deneysel sonuçları kullanılarak önce Eşitlik (2.43)'e göre Flory – Huggins etkileşim parametresi, χ_{12}^∞ , hesaplandı ve sonuçlar 25 °C' deki sonuçlarla birlikte Çizelge 4.18' de verildi.

Flory – Huggins Teorisi' nde eğer $\chi_{12}^\infty < 0.5$ ise çözücü o polimer için iyi, $\chi_{12}^\infty > 0.5$ ise çözücü o polimer için kötü çözücüdür. Benzen serisine bakıldığında B, T, KB'nin orta derecede iyi, EB, PB, IPB'nin ise kötü çözücü olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla bütün çözücülerin çözünürlükleri artmaktadır. Asetat serisine bakıldığında ise başlangıçta MA, EA'nın iyi, PA'nın orta derecede iyi, BA, IBA ve IAA'nın ise kötü çözücü olduğu fakat artan sıcaklıkla hepsinin iyi çözücüye doğru gittiği görülmektedir. Homolog sırada alkil grubu büyüdükçe sterik engellemeden dolayı çözünürlük azalmaktadır. Alkan serisinde O, N, D'nin kötü çözücü olduğu, artan sıcaklıkla çözünürlüğün arttığı görülmektedir. THF'in iyi , Di'nin ise başlangıçta orta derecede iyi, fakat artan sıcaklıkla iyi çözücü olduğu gözlenmektedir.

χ_{12}^* Hal Denklemi etkileşim parametresi ise Eşitlik (2.44)'den hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.19' da verildi. Bulunan sonuçların χ_{12}^∞ 'ı desteklediği görülmektedir. \bar{X}_{12} değerleri Eşitlik (2.46)'dan hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.20' de verildi. Tablodaki değerlere bakıldığında bütün çözücüler için artan sıcaklıkla \bar{X}_{12} değerlerinin azaldığı gözlenmektedir.

Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^∞ değerleri Eşitlik (2.54)'den bulundu ve sonuçlar Çizelge 4.21'de verildi. Çözücülerin $\Omega_1^\infty < 5$ olduğunda iyi, $5 < \Omega_1^\infty < 10$ ise orta derecede iyi, $\Omega_1^\infty > 10$ ise zayıf olduğu kabul edilmektedir. Bu sonuçlara göre aromatik seride B,T,CB'nin orta derecede iyi EB, PB, IPB'nin ise kötü çözücü olduğu görülmektedir. Asetat serisinde ise MA ve EA'nın iyi, PA ve BA'nın orta derecede iyi, IBA ve IAA'nın kötü çözücü olduğu ve artan sıcaklıkla Flory - Huggins etkileşim parametrelerinde olduğu gibi iyi çözücüye doğru gittiği görülmektedir. Alkan serisinde ise O,N,D'nin kötü çözücü olduğu görülmektedir. THF ve Di ise kopolimer için orta derecede iyi çözücüdür fakat artan sıcaklıkla iyi çözücü olmaktadır. Bulunan sonuçların χ_{12}^∞ parametresi sonuçlarını desteklediği görülmektedir.

Çözücülerin, kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_s$, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ ve molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$, sırasıyla Eşitlik (2.55), Eşitlik (2.56) ve Eşitlik (2.57) kullanılarak hesaplandı. Bulunan değerler $\Delta\bar{H}_{VL}$, literatür ve çözücülerin kaynama noktaları ile birlikte Çizelge 4.22' de verildi. $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerine bakıldığında bütün çözücülerin poli (*t*BuA-*b*-MMA) ile endotermik çözünürlük gösterdikleri görülmektedir. Bu yüzden artan sıcaklıkla çözünürlük artmaktadır. Bulunan sonuçlar diğer sonuçları da desteklemektedir. Çizelge 4.22'den bulunan $\Delta\bar{H}_v$ değerlerinin literatür $\Delta\bar{H}_{VL}$ değerleri ile karşılaştırıldığında kaynama noktaları çalışma sıcaklıklarından uzakta bulunan çözücülerin (B, THF, MA, EA) $\Delta\bar{H}_v$ değerlerinin, literatür $\Delta\bar{H}_{VL}$ değerleri ile uyuşmadığı, kaynama noktalarının çalışma sıcaklıklarına yaklaştıkça uyuşmanın arttığı görülmektedir.

Çözücünün çözünürlük parametresi δ_1 , Eşitlik (2.58)'den hesaplandı. Eşitlik (2.60)' a göre polimerin çözünürlük parametresi δ_2 'nin bulunması amacıyla Şekil 4.7 – 4.12 arasındaki grafikler çizildi ve sayısal değerler Çizelge 4.23 - 4.28 arasında verildi. Şekil 4.7 – 4.12 arasındaki grafiklerin eğim ve kesim noktalarından polimerin 145 – 170 °C arasındaki çözünürlük parametreleri bulundu.

Şekil 4.13' de ise 145 – 170 °C arasında her bir çalışma sıcaklığındaki δ_2 'nin ortalama değerlerinin sıcaklıkla değişimini ve oda sıcaklığına extrapole edildiğinde bulunan δ_2 çözünürlük parametresi değerini göstermektedir. Bu yeni bir metoddur ve bu metoda göre δ_2 değeri $10,63 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olarak bulunmuştur (Şakar, vd., 2005; Çakar, vd., 2005) Diğer bir yöntemde ise χ_{12}^∞ 'un $1 / T$ ile garfikleri çizildi ve 25 °C'deki χ_{12}^∞ parametreleri bulundu. 25 °C'deki χ_{12}^∞ parametreleri Çizelge 4.18' de 145 – 170 °C arasındaki χ_{12}^∞ parametreleri ile birlikte verildi. 25 °C'deki δ_2 'nin bulunması için gerekli sayısal veriler Çizelge 4.29' da verildi. Daha sonra $\left(\frac{\delta_1}{RT} - \frac{\chi^\infty}{V_1} \right)$ ve δ_1 arasında çizilen grafiğin kesim ve eğiminden δ_2 çözünürlük parametresi $9,98 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olarak bulundu (Şekil 4.14). Her iki yöntemde bulunan sonuçlar Çizelge 4.30'da birlikte verildi. Sonuç olarak her iki yöntemin de birbirini desteklediği görülmektedir.

Çizelge 4.1 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde B'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75	3.8	3.81	0.8803	1.221	1.555	30.4	7.428
50	76.5	4.5	3.80	0.8630	1.214	1.464	31.4	5.419
55	75.9	4	3.82	0.8759	1.207	1.460	32.5	5.574
60	76.5	4.4	3.80	0.8658	1.157	1.392	27.7	5.172
70	76.5	4.3	3.80	0.8685	1.172	1.385	30.3	4.663
75	76.6	4.5	3.80	0.8632	1.137	1.364	28.1	4.975
80	76.6	4.5	3.73	0.8632	1.127	1.329	29.5	4.325
90	76.6	4.4	3.73	0.8659	1.092	1.282	26.0	4.129
100	76.5	5	3.80	0.8496	1.086	1.291	31.9	4.367
105	75.9	4.8	3.77	0.8539	1.059	1.238	31.5	3.807
110	76.5	5	3.80	0.8496	1.059	1.265	32.3	4.382
120	76.5	5.5	3.80	0.8365	1.012	1.255	30.8	5.115
130	76.6	5.1	3.77	0.8471	1.005	1.304	29.7	6.346
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	0.991	1.356	29.8	7.597
145	76.5	6.0	3.92	0.8237	0.997	1.398	32.3	8.532
150	76.5	6.2	3.87	0.8187	0.998	1.406	34.5	8.457
155	76.5	5.8	3.85	0.8288	0.975	1.365	35.4	8.118
160	76.2	5.9	3.77	0.8256	0.985	1.365	34.5	7.738
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.350	32.3	7.462
170	76.2	6.5	3.84	0.8106	0.952	1.298	35.6	7.020

Çizelge 4.2 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde T'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.0	3.8	3.81	0.8803	1.221	1.970	31.0	16.624
50	76.5	4.5	3.80	0.8630	1.214	1.722	31.6	11.003
55	75.9	4.0	3.80	0.8759	1.213	1.741	32.5	11.573
60	76.6	4.2	3.80	0.8658	1.206	1.717	30.0	11.235
70	76.5	4.3	3.80	0.8685	1.172	1.548	30.4	8.228
75	76.6	4.5	3.85	0.8632	1.135	1.508	28.1	8.282
80	76.6	4.5	3.73	0.8632	1.127	1.465	29.7	7.233
90	76.6	4.4	3.73	0.8659	1.092	1.388	27.6	6.398
100	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.086	1.374	31.7	6.139
105	75.9	4.8	3.77	0.8539	1.059	1.302	31.1	5.158
110	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.059	1.349	32.1	6.173
120	76.5	5.5	3.80	0.8365	1.012	1.312	31.1	6.308
130	76.6	5.1	3.77	0.8471	1.005	1.407	28.0	8.580
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	0.991	1.534	32.5	11.202
145	76.5	6.0	3.92	0.8237	0.997	1.571	31.6	12.241
150	76.5	6.2	3.87	0.8187	0.998	1.579	34.1	12.058
155	76.5	5.8	3.80	0.8288	0.975	1.552	37.3	11.781
160	76.2	5.9	3.77	0.8256	0.986	1.549	34.3	11.411
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.507	34.2	10.521
170	76.2	6.5	3.84	0.8106	0.952	1.447	35.2	10.057

Çizelge 4.3 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde BA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.0	3.8	3.81	0.8803	1.221	2.614	31.7	30.847
50	76.5	4.5	4.05	0.8630	1.216	1.903	32.3	15.827
55	75.9	4.0	3.80	0.8759	1.213	2.042	32.3	18.183
60	76.5	4.4	3.76	0.8658	1.160	1.904	29.5	16.100
70	76.5	4.3	3.75	0.8685	1.174	1.816	30.0	13.883
75	76.6	4.5	3.85	0.8632	1.135	1.714	29.5	12.797
80	76.6	4.5	3.73	0.8632	1.127	1.618	29.8	10.503
90	76.6	4.4	3.73	0.8659	1.092	1.535	28.8	9.538
100	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.086	1.458	31.7	7.929
105	75.9	4.8	3.77	0.8539	1.059	1.370	32.0	6.604
110	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.059	1.403	32.1	7.323
120	76.5	5.5	3.80	0.8365	1.012	1.395	32.2	8.025
130	76.6	5.1	3.77	0.8471	1.005	1.485	30.2	10.171
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	1.017	1.630	31.2	12.700
145	76.5	6.0	3.92	0.8237	0.997	1.644	31.8	13.788
150	76.5	6.1	3.92	0.8212	0.971	1.615	31.0	13.719
155	76.5	6.3	3.87	0.8162	0.968	1.606	36.4	13.103
160	76.5	5.8	3.85	0.8288	0.963	1.550	34.8	12.242
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.562	35.2	11.570
170	76.2	6.5	3.74	0.8106	0.969	1.497	36.3	10.411

Çizelge 4.4 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde IBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.0	3.8	3.81	0.8803	1.221	2.231	30.8	22.965
50	76.5	4.5	3.80	0.8630	1.214	1.775	32.4	12.119
55	75.9	4.0	3.80	0.8759	1.213	1.830	32.4	13.528
60	76.5	4.4	3.76	0.8658	1.160	1.685	30.1	11.343
70	76.5	4.3	3.75	0.8685	1.174	1.591	30.1	9.014
75	76.6	4.5	3.85	0.8632	1.135	1.568	29.1	9.583
80	76.6	4.5	3.75	0.8632	1.126	1.455	30.0	7.071
90	76.6	4.4	3.73	0.8659	1.092	1.379	29.3	6.159
100	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.086	1.351	31.8	5.647
105	75.9	4.8	3.77	0.8539	1.059	1.257	32.2	4.202
110	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.059	1.289	32.0	4.898
120	76.5	5.5	3.80	0.8365	1.012	1.270	32.2	5.406
130	76.6	5.1	3.75	0.8471	1.006	1.320	30.2	6.618
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	1.017	1.386	31.3	7.643
145	76.5	6.0	4.05	0.8237	0.994	1.418	31.4	9.348
150	76.5	6.1	3.92	0.8212	0.970	1.422	31.2	9.622
155	76.5	6.3	3.87	0.8162	0.968	1.432	35.7	9.551
160	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.964	1.430	35.0	9.535
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.445	35.6	9.353
170	76.2	6.5	3.74	0.8106	0.979	1.414	34.9	8.757

Çizelge 4.5 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde IAA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.0	3.8	3.81	0.8803	1.221	2.44	30.9	27.065
50	76.5	4.5	3.76	0.8630	1.213	1.807	32.7	12.685
55	75.9	4.0	3.80	0.8759	1.213	2.555	32.6	29.406
60	76.5	4.4	3.76	0.8658	1.160	2.067	30.8	19.552
70	76.5	4.3	3.75	0.8685	1.174	1.834	30.0	14.272
75	76.6	4.5	3.85	0.8632	1.315	1.796	28.5	14.658
80	76.6	4.5	3.80	0.8632	1.115	1.646	27.7	11.653
90	76.6	4.4	3.73	0.8659	1.092	1.472	29.6	8.160
100	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.086	1.453	31.8	7.82
105	75.9	4.8	3.77	0.8539	1.059	1.380	31.9	6.818
110	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.059	1.394	31.8	7.138
120	76.5	5.5	3.80	0.8365	1.012	1.362	32.3	7.331
130	76.6	5.1	3.77	0.8471	1.005	1.433	30.2	9.069
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	1.017	1.568	31.5	11.405
145	76.5	6.0	4.05	0.8237	0.994	1.652	31.6	14.498
150	76.5	6.1	4.05	0.8212	0.972	1.628	32.4	14.372
155	76.5	6.3	3.73	0.8162	0.968	1.677	35.1	14.093
160	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.964	1.640	35.0	13.832
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.654	34.8	13.401
170	76.2	6.5	3.74	0.8106	0.969	1.605	37.8	12.480

Çizelge 4.6 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde THF'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^0 değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (⁰ C)	V_g^0 (cm ³ /g)
40	75.0	3.8	3.81	0.8803	1.221	1.495	31.7	6.075
50	76.5	4.5	3.80	0.8630	1.214	1.455	32.0	5.213
55	75.9	4.0	3.80	0.8759	1.213	1.473	32.5	5.699
60	76.6	4.2	3.80	0.8658	1.205	1.452	29.8	5.434
70	76.5	4.3	3.80	0.8685	1.172	1.388	30.6	4.724
75	76.6	4.5	3.80	0.8632	1.137	1.365	28.0	4.998
80	76.6	4.5	3.75	0.8632	1.126	1.342	29.7	4.647
90	76.6	4.4	3.73	0.8659	1.092	1.307	28.5	4.634
100	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.086	1.301	31.6	4.584
105	75.9	4.8	3.77	0.8539	1.059	1.249	32.5	4.028
110	76.5	5.0	3.80	0.8496	1.059	1.260	32.6	4.272
120	76.5	5.5	3.80	0.8365	1.012	1.244	31.8	4.867
130	76.6	5.1	3.77	0.8471	1.005	1.282	32.0	5.835
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	0.991	1.329	31.9	6.987
145	76.5	6.0	3.90	0.8237	0.997	1.350	31.5	7.492
150	76.4	6.2	3.87	0.8185	0.954	1.292	32.2	7.057
155	76.5	5.8	3.85	0.8288	0.975	1.297	36.9	6.670
160	76.2	5.9	3.77	0.8256	0.986	1.301	34.3	6.417
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.289	34.0	6.221
170	76.2	6.5	3.80	0.8106	0.955	1.250	35.2	5.931

Çizelge 4.7 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde EB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	0.991	1.707	30.8	14.854
145	76.5	6.0	3.92	0.8237	0.994	1.792	32.2	16.984
150	76.5	6.2	3.87	0.8187	0.998	1.807	33.7	16.812
155	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.978	1.778	35.6	16.338
160	76.2	5.9	3.75	0.8256	0.986	1.767	34.5	15.820
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.723	33.2	14.840
170	76.2	6.5	3.87	0.8106	0.949	1.627	35.7	13.860

Çizelge 4.8 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde PB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	0.991	1.930	31.5	19.436
145	76.5	6.0	4.05	0.8237	0.994	2.048	31.4	23.238
150	76.5	6.2	3.87	0.8187	0.999	2.083	34.3	22.483
155	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.978	2.044	36.3	21.701
160	76.2	5.9	3.77	0.8256	0.985	2.000	34.9	20.643
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.950	34.1	19.288
170	76.2	6.5	3.84	0.8106	0.952	1.852	36.2	18.227

Çizelge 4.9 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde IPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	0.991	1.552	31.9	11.596
145	76.5	6.0	4.05	0.8237	0.994	1.748	31.3	16.630
150	76.5	6.2	3.87	0.8187	0.995	1.790	33.8	16.516
155	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.979	1.790	36.8	16.498
160	76.2	5.9	3.75	0.8256	0.986	1.795	34.2	16.407
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.796	34.4	16.225
170	76.2	6.5	3.80	0.8106	0.955	1.741	35.3	15.798

Çizelge 4.10 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde KB'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.70	0.8266	0.991	1.923	32.3	19.240
145	76.5	6.0	3.90	0.8237	0.997	2.161	31.6	24.696
150	76.5	6.2	3.87	0.8187	0.998	2.123	34.0	23.357
155	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.978	2.048	36.2	21.810
160	76.2	5.9	3.77	0.8256	0.985	1.970	34.1	20.085
165	76.3	6.9	3.80	0.8010	0.971	1.883	35.2	18.120
170	76.2	6.5	3.84	0.8106	0.952	1.820	35.2	17.635

Çizelge 4.11 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde O'nun spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	75.9	4.9	3.90	0.8512	0.983	1.156	40.1	3.690
145	75.9	4.7	4.03	0.8566	0.965	1.195	38.6	5.126
150	75.9	5.4	3.82	0.8380	0.958	1.203	37.0	5.089
155	75.9	5.4	3.82	0.8380	0.955	1.195	36.4	4.995
160	76.5	5.6	3.80	0.8339	0.944	1.186	36.8	4.979
165	76.6	5.5	3.68	0.8367	0.983	1.232	38.3	4.954
170	76.6	5.9	3.72	0.8264	0.979	1.217	38.1	4.737

Çizelge 4.12 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde N'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	75.9	4.9	3.90	0.8512	0.983	1.263	40.0	5.974
145	75.9	4.7	4.03	0.8566	0.965	1.289	38.7	7.219
150	75.9	5.4	3.82	0.8380	0.958	1.293	36.8	6.964
155	75.9	5.4	3.82	0.8380	0.953	1.287	36.7	6.945
160	76.5	5.6	3.80	0.8339	0.944	1.282	37.5	6.939
165	76.6	5.5	3.72	0.8367	0.980	1.320	38.0	6.845
170	76.6	5.9	3.72	0.8264	0.978	1.302	38.8	6.426

Çizelge 4.13 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde D'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	75.9	4.9	3.90	0.8512	0.983	1.370	40.0	8.258
145	75.9	4.7	4.03	0.8566	0.965	1.397	39.0	9.616
150	75.9	5.4	3.82	0.8380	0.958	1.418	37.0	9.555
155	75.9	5.4	3.82	0.8380	0.955	1.408	36.9	9.413
160	76.5	5.6	3.80	0.8339	0.944	1.400	38.4	9.335
165	76.6	5.5	3.72	0.8367	0.983	1.450	38.2	9.113
170	76.6	5.9	3.72	0.8264	0.975	1.424	38.2	8.902

Çizelge 4.14 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde MA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	1.017	1.317	31.2	6.216
145	76.5	6.0	3.92	0.8237	0.994	1.294	32.4	6.381
150	76.4	6.2	3.87	0.8185	0.954	1.237	32.5	5.903
155	76.5	6.3	3.87	0.8162	0.968	1.240	35.0	5.612
160	76.2	5.9	3.80	0.8256	0.994	1.249	35.9	5.210
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.235	35.7	5.117
170	76.2	6.5	3.84	0.8106	0.952	1.191	35.0	4.859

Çizelge 4.15 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde EA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	1.017	1.359	31.2	7.086
145	76.5	6.0	4.05	0.8237	0.994	1.356	32.1	7.622
150	76.4	6.2	3.87	0.8185	0.954	1.283	32.7	6.858
155	76.5	6.3	3.87	0.8162	0.968	1.279	35.4	6.408
160	76.2	5.9	3.80	0.8256	0.994	1.296	36.4	6.161
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.968	1.275	35.5	5.908
170	76.2	6.5	3.84	0.8106	0.952	1.228	35.8	5.597

Çizelge 4.16 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde PA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	1.017	1.453	31.2	9.033
145	76.5	6.0	3.92	0.8237	0.997	1.454	32.0	9.733
150	76.4	6.2	3.82	0.8185	0.954	1.420	32.8	9.400
155	76.5	6.3	3.87	0.8162	0.968	1.388	35.8	8.642
160	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.964	1.357	33.5	8.081
165	76.3	6.9	3.77	0.8010	0.975	1.362	35.4	7.632
170	76.2	6.5	3.73	0.8106	0.970	1.337	36.5	7.212

Çizelge 4.17 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde Di'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.2)'ye göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
140	76.7	5.9	3.79	0.8266	0.991	1.582	32.2	12.205
145	76.5	6.0	3.92	0.8237	0.997	1.627	31.9	13.422
150	76.4	6.2	3.87	0.8187	0.954	1.555	32.8	12.523
155	76.5	5.8	3.78	0.8288	0.978	1.584	36.7	12.332
160	76.2	5.9	3.77	0.8185	0.985	1.587	34.3	12.267
165	76.3	6.9	3.80	0.8010	0.971	1.541	33.8	11.377
170	76.2	6.5	3.84	0.8106	0.952	1.491	35.4	10.944

Çizelge 4.18 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}

t(°C)	25	145	150	155	160	165	170
B	2.544	0.591	0.499	0.442	0.395	0.339	0.309
T	3.144	0.789	0.691	0.604	0.529	0.505	0.449
EB	3.706	0.964	0.849	0.756	0.670	0.619	0.576
PB	3.934	1.122	1.019	0.922	0.843	0.786	0.722
IPB	5.300	1.224	1.100	0.974	0.856	0.747	0.657
KB	2.210	0.661	0.594	0.543	0.509	0.499	0.418
THF	1.980	0.513	0.481	0.448	0.401	0.348	0.315
Dİ	3.139	0.631	0.586	0.490	0.388	0.359	0.296
MA	1.727	0.342	0.324	0.280	0.263	0.191	0.155
EA	1.918	0.451	0.453	0.419	0.360	0.306	0.267
PA	2.278	0.639	0.559	0.530	0.489	0.440	0.394
BA	3.016	0.808	0.686	0.609	0.558	0.498	0.491
IBA	4.555	0.897	0.746	0.635	0.522	0.429	0.386
IAA	4.797	1.077	0.939	0.804	0.707	0.611	0.558
O	5.187	1.600	1.486	1.387	1.277	1.169	1.106
N	5.661	1.813	1.714	1.561	1.461	1.351	1.294
D	6.501	2.077	1.935	1.806	1.675	1.563	1.455

Çizelge 4.19 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde çeşitli çözücülerdeki hal denklemi polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

t(°C)	145	150	155	160	165	170
B	0.782	0.699	0.652	0.613	0.567	0.545
T	0.966	0.870	0.788	0.718	0.699	0.647
EB	1.114	1.002	0.910	0.831	0.781	0.745
PB	1.257	1.159	1.068	0.988	0.941	0.881
IPB	1.363	1.235	1.118	1.004	0.903	0.817
KB	0.798	0.684	0.689	0.661	0.657	0.577
THF	0.610	0.578	0.547	0.500	0.497	0.417
Dİ	0.812	0.774	0.685	0.587	0.563	0.507
MA	0.629	0.626	0.594	0.589	0.527	0.503
EA	0.717	0.727	0.702	0.652	0.605	0.573
PA	0.857	0.787	0.769	0.736	0.696	0.660
BA	0.999	0.885	0.817	0.776	0.826	0.721
IBA	1.111	0.968	0.866	0.759	0.675	0.642
IAA	1.248	1.223	0.996	0.906	0.817	0.771
O	1.804	1.694	1.601	1.495	1.396	1.337
N	1.993	1.902	1.751	1.655	1.549	1.498
D	2.250	2.096	1.972	1.860	1.752	1.638

Çizelge 4.20 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinde çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (j/cm³)

t(°C)	145	150	155	160	165	170
B	25.759	20.428	17.191	14.554	11.459	9.954
T	29.792	25.284	21.391	17.970	17.235	14.754
EB	33.900	29.371	25.632	22.350	20.305	18.810
PB	35.266	31.738	28.411	25.415	23.650	21.350
IPB	39.239	34.727	30.524	26.316	22.534	19.241
KB	25.711	20.009	20.296	18.968	18.834	14.717
THF	31.815	30.355	28.900	26.381	26.646	21.926
Dİ	24.182	21.820	16.330	10.091	8.591	5.038
MA	6.183	5.539	3.334	3.307	- 0.552	-1.330
EA	7.882	8.538	7.411	4.947	2.752	1.603
PA	16.299	12.591	11.336	9.571	7.491	5.684
BA	20.931	16.052	13.005	11.130	13.086	8.584
IBA	21.449	15.807	11.782	7.496	4.896	2.776
IAA	29.430	24.616	19.674	16.019	12.438	10.433
O	42.597	39.444	36.761	33.600	30.635	28.986
N	44.580	42.363	38.264	35.764	32.893	31.698
D	47.792	44.085	41.099	38.362	35.696	32.784

Çizelge 4.21 Çözücülerin çeşitli sıcaklıklarda sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları (Ω_1^∞).

t(°C)	145	150	155	160	165	170
B	7.14	6.71	6.38	6.12	5.83	5.70
T	8.91	8.10	7.47	6.96	6.84	6.49
EB	10.49	9.38	8.55	7.90	7.52	7.24
PB	12.26	11.09	10.11	9.32	8.88	8.35
IPB	13.65	12.00	10.66	9.50	8.58	7.87
KB	6.01	5.66	5.38	5.23	5.21	4.81
THF	6.37	6.18	5.99	5.72	5.45	5.28
Dİ	6.42	6.17	5.65	5.12	5.00	4.73
MA	5.68	5.64	5.45	5.42	5.11	5.00
EA	6.50	6.57	6.41	6.11	5.84	5.67
PA	7.72	7.17	7.02	6.78	6.51	6.26
BA	8.94	7.96	7.42	7.11	6.72	6.72
IBA	10.67	9.23	8.33	7.47	6.87	6.63
IAA	11.14	9.83	8.64	7.87	7.19	6.86
O	22.19	22.57	20.56	18.49	16.77	15.82
N	30.03	27.44	23.58	21.44	19.29	18.35
D	38.60	33.06	29.20	26.09	23.41	20.89

Çizelge 4.22 Çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$, sonsuz seyreltikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_V$ ve literatür molar buharlaşma ısı $\Delta\bar{H}_{VL}$ değerleri (cal/mol) (Reid vd., 1977).

Çözücüler	$-\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_V$	$\Delta\bar{H}_{VL}$	$T_b(^{\circ}C)$
B	2932.24	3600.06	6532	7352	80.1
T	2980.48	4566.64	7547	7930	110.6
EB	2976.42	5471.15	8447	8500	136.1
PB	3617.27	5615.21	9232	9140	159.2
IPB	659.601	8150.74	8810	8970	152.4
KB	5313.55	2923.63	8237	8735	131.7
THF	3337.26	2854.02	6191	7070	65.9
Dİ	2758.68	4745.12	7503	8690	101.3
MA	3929.37	1977.55	5906	7200	56.9
EA	4282.57	2257.36	6539	7700	77.1
PA	4605.02	2882.64	7487	8170	101.6
BA	4151.95	4168.29	8320	8600	126.0
IBA	852.01	7108.26	7960	8568	116.8
IAA	2080.71	7274.85	9355	8957	138.8
O	1002.07	6992.04	7994	8225	125.6
N	1328.00	7610.07	8938	8823	150.8
D	1123.70	8875.90	9999	9388	174.1

Çizelge 4.23 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 145 °C ‘ deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

t (° C)	Çözücüler	δ_1	$\delta_1^2 / RT - \chi_{12}^\infty / V_1^0$
	B	7,127	0,05562
	T	7,215	0,05632
	EB	7,291	0,05717
	PB	7,344	0,05789
	IPB	7,198	0,05473
	KB	8,106	0,07345
	THF	7,223	0,05722
	Dİ	8,337	0,07740
145	MA	6,646	0,04975
	EA	6,594	0,04863
	PA	6,756	0,05035
	BA	6,892	0,05196
	IBA	6,474	0,04513
	IAA	6,940	0,05150
	O	5,996	0,03500
	N	6,228	0,03805
	D	6,397	0,04011

Çizelge 4. 24 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 150 °C ‘ deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

t (° C)	Çözücüler	δ_1	$\delta_1^2 / RT - \chi_{12}^\infty / V_1^0$
	B	7.022	0.05397
	T	7.126	0.05490
	EB	7.213	0.05593
	PB	7.273	0.05659
	IPB	7.126	0.05360
	KB	8.026	0.07157
	THF	7.116	0.05538
	Dİ	8.232	0.07485
150	MA	6.491	0.04692
	EA	6.463	0.04601
	PA	6.651	0.04864
	BA	6.802	0.05064
	IBA	6.379	0.04403
	IAA	6.859	0.05035
	O	5.913	0.03398
	N	6.154	0.03695
	D	6.329	0.03919

Çizelge 4. 25 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 155 °C ‘ deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

t (° C)	Çözücüler	δ_1	$\delta_1^2 / RT - \chi_{12}^\infty / V_1^0$
	B	6.914	0,05562
	T	7.037	0,05632
	EB	7.135	0,05717
	PB	7.202	0,05789
	IPB	7.054	0,05473
	KB	7.944	0,07345
	THF	7.005	0,05722
	Dİ	8.126	0.07740
155	MA	6.327	0,04975
	EA	6.328	0,04863
	PA	6.542	0,05035
	BA	6.710	0,05196
	IBA	6.283	0,04513
	IAA	6.776	0.05150
	O	5.829	0.03500
	N	6.079	0,03805
	D	6.260	0,04011

Çizelge 4.26 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 160 °C ‘ deki δ_2 çözünlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

t (° C)	Çözücüler	δ_1	$\delta_1^2 / RT - \chi_{12}^\infty / V_1^0$
	B	6.805	0.05018
	T	6.946	0.05191
	EB	7.055	0.05321
	PB	7.130	0.05390
	IPB	6.981	0.05207
	KB	7.861	0.06755
	THF	6.892	0.05090
	Dİ	8.018	0.07096
160	MA	6.160	0.04157
	EA	6.190	0.04167
	PA	6.431	0.04465
	BA	6.618	0.04739
	IBA	6.184	0.04144
	IAA	6.693	0.04790
	O	5.743	0.03190
	N	6.003	0.03508
	D	6.190	0.03731

Çizelge 4.27 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 165 °C ‘ deki δ_2 çözünlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

t (° C)	Çözücüler	δ_1	$\delta_1^2 / RT - \chi_{12}^\infty / V_1^0$
	B	6.693	0.04837
	T	6.853	0.05003
	EB	6.975	0.05163
	PB	7.057	0.05242
	IPB	6.907	0.05027
	KB	7.777	0.06534
	THF	6.776	0.04904
	Dİ	7.908	0.06840
165	MA	5.982	0.03931
	EA	6.047	0.03962
	PA	6.316	0.04280
	BA	6.521	0.04575
	IBA	6.013	0.03862
	IAA	6.607	0.04660
	O	5.655	0.03092
	N	5.925	0.03411
	D	6.119	0.03634

Çizelge 4.28 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 170 °C ‘ deki δ_2 çözünlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

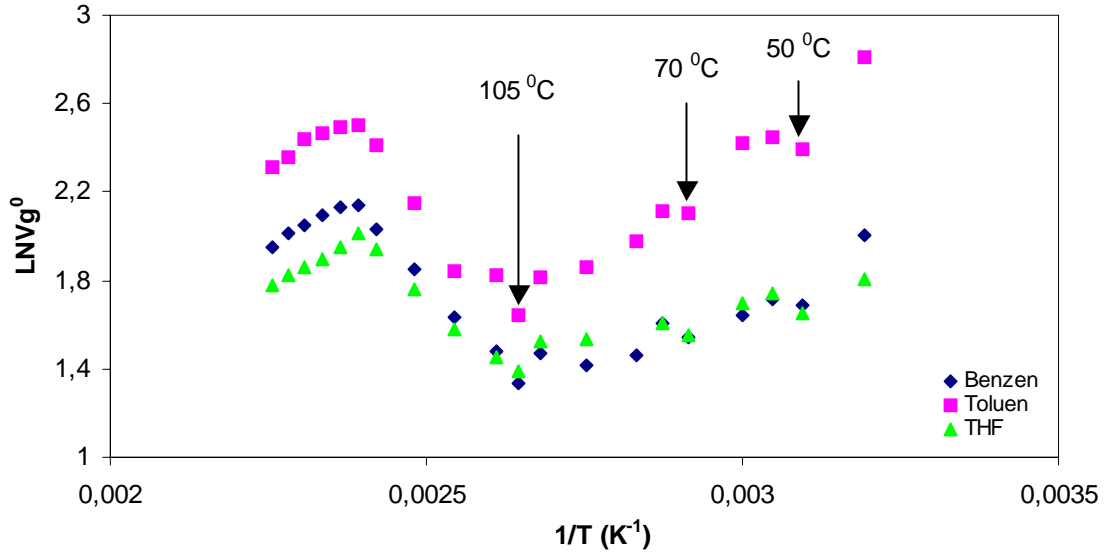
t (° C)	Çözücüler	δ_1	$\delta_1^2 / RT - \chi_{12}^\infty / V_1^0$
	B	6.578	0.04636
	T	6.759	0.04843
	EB	6.893	0.05004
	PB	6.983	0.05102
	IPB	6.832	0.04906
	KB	7.695	0.06381
	THF	6.656	0.04698
	Dİ	7.797	0.06623
170	MA	5.800	0.03677
	EA	5.899	0.03747
	PA	6.201	0.04098
	BA	6.423	0.04384
	IBA	5.981	0.03846
	IAA	6.521	0.04509
	O	5.565	0.02973
	N	5.846	0.03291
	D	6.047	0.03537

Çizelge 4.29 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 25 °C ‘ deki δ_2 çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılan değerler

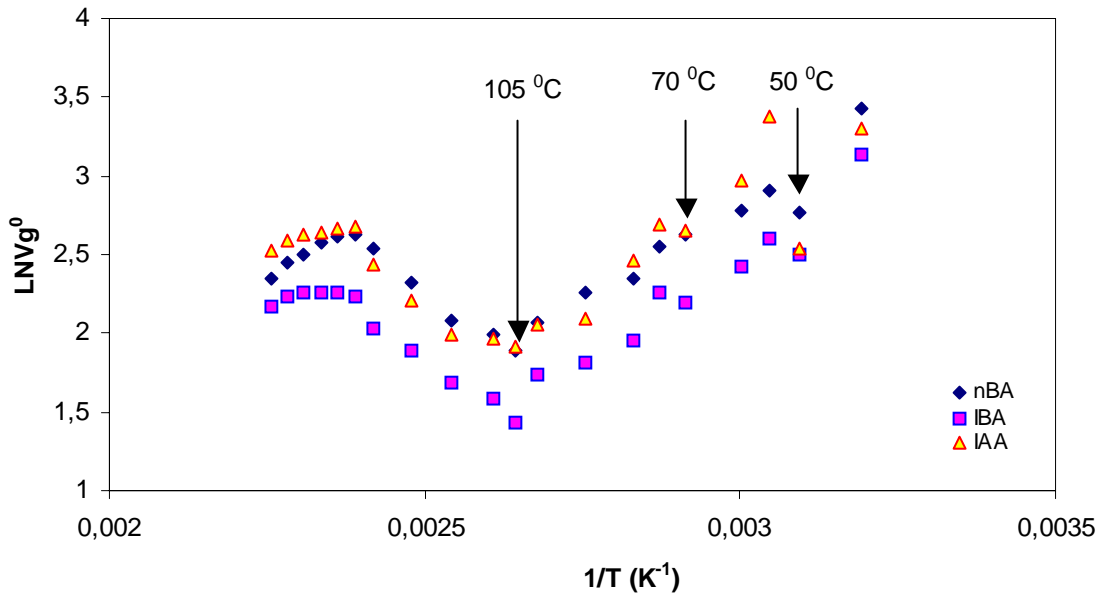
t (° C)	Çözücüler	δ_1	$\delta_1^2 / RT - \chi_{12}^\infty / V_1^0$
	B	9.237	0.11550
	T	9.033	0.10837
	EB	8.915	0.10410
	PB	8.840	0.10389
	IPB	8.709	0.09026
	KB	9.815	0.14110
	THF	9.334	0.12290
	Dİ	10.486	0.14911
25	MA	9.797	0.13903
	EA	9.077	0.11968
	PA	8.984	0.11608
	BA	8.732	0.10574
	IBA	8.365	0.08589
	IAA	8.617	0.09172
	O	7.669	0.06760
	N	7.758	0.07014
	D	7.828	0.07031

Çizelge 4.30 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin Eşitlik (2.60)'a göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametreleri, δ_2

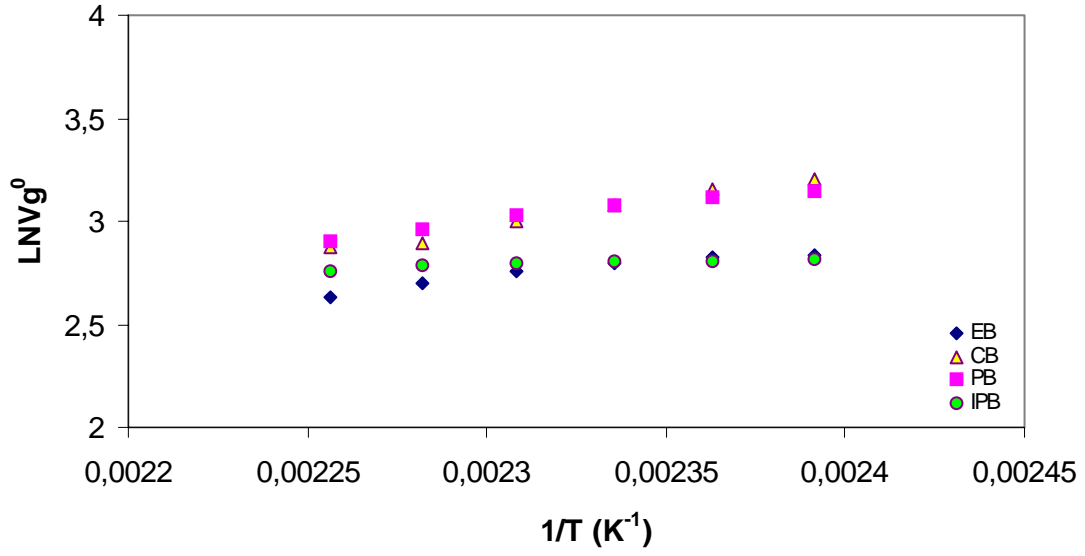
t (° C)	δ_{kesim} (cal/cm ³) ^{1/2}	$\delta_{eğim}$ (cal/cm ³) ^{1/2}	$\delta_{ortalama}$ (cal/cm ³) ^{1/2}
25	10.379	9.586	9.982
145	7.669	7.359	7.514
150	7.524	7.242	7.383
155	7.423	7.169	7.296
160	7.304	7.079	7.191
165	7.069	6.854	6.961
170	6.980	6.788	6.884



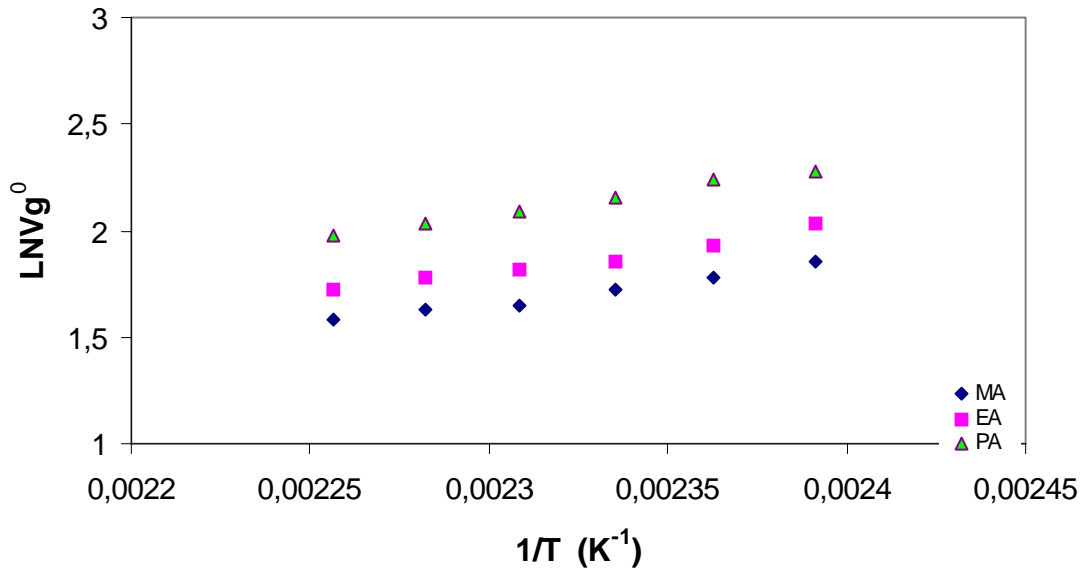
Şekil 4.1 B, T, THF'in 40-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları



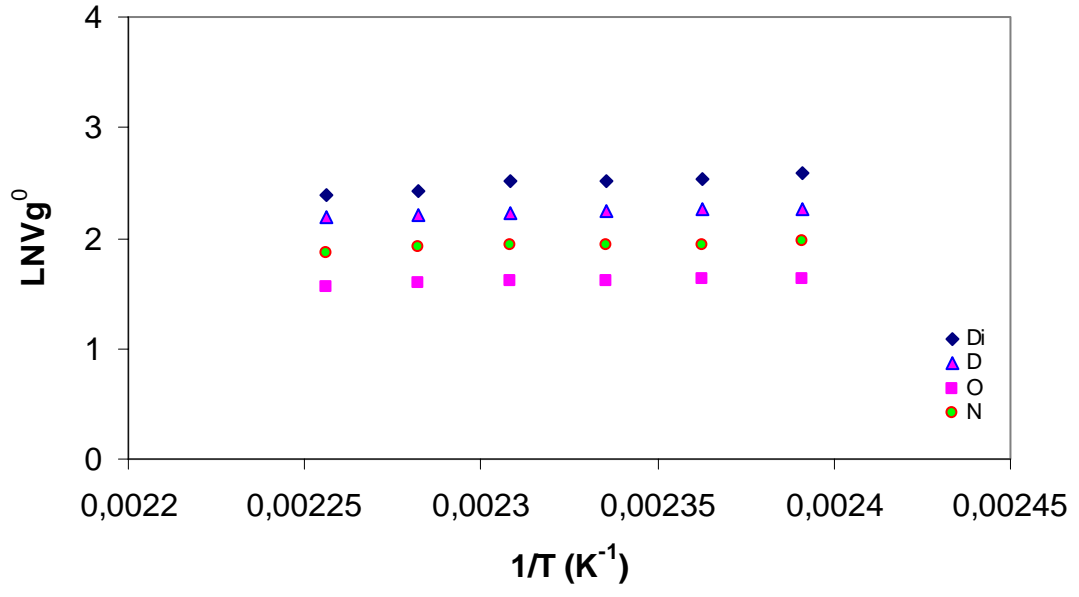
Şekil 4.2 BA, IBA, IAA'nın 40-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları



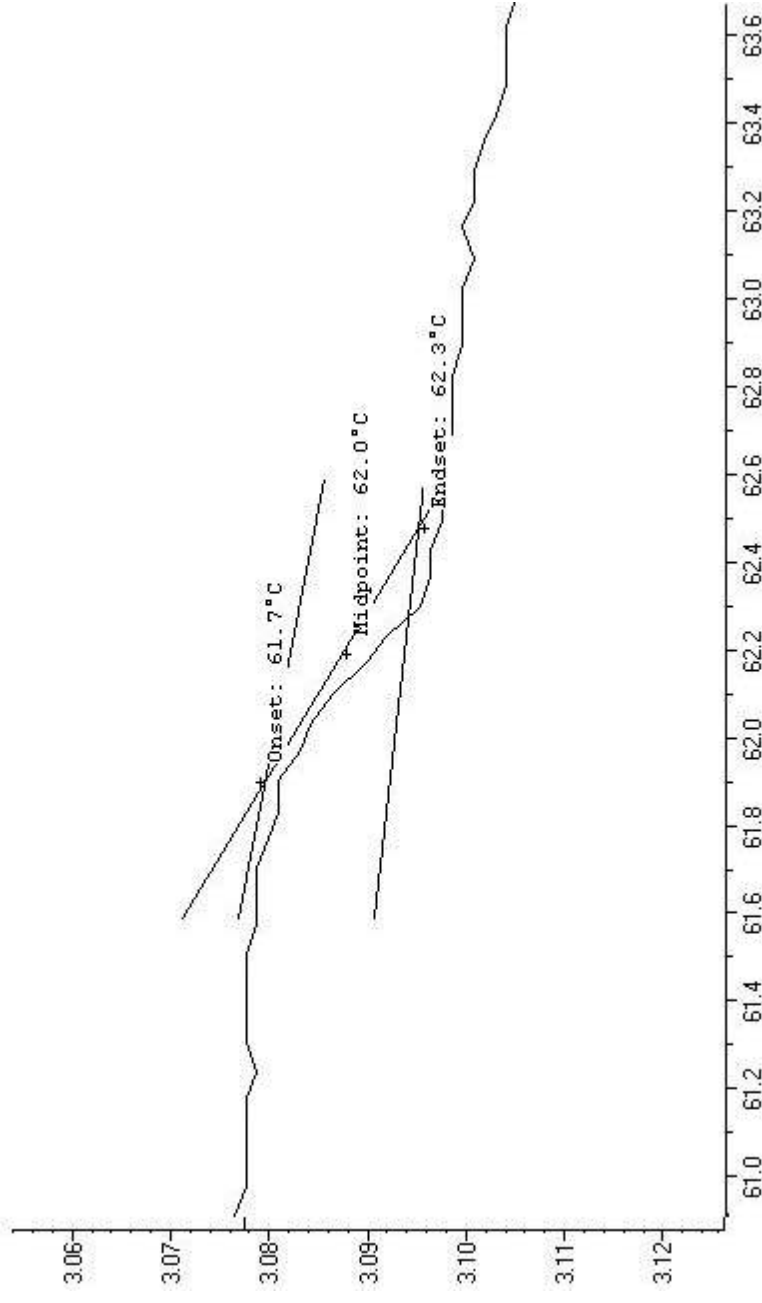
Şekil 4.3 EB, PB, IPB, KB'nin 145-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (*t*BuA-*b*- MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları



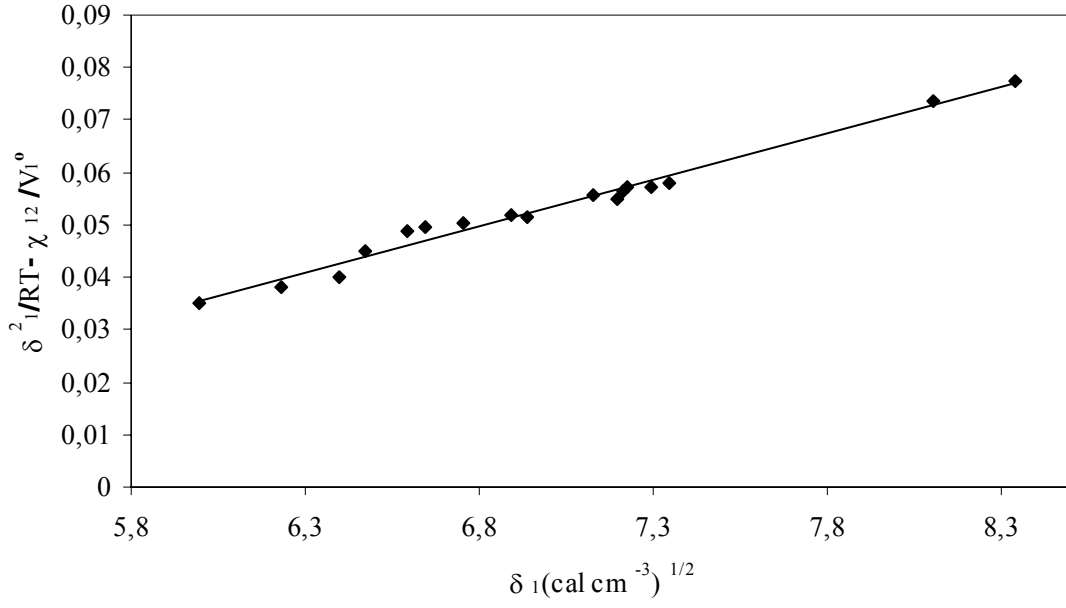
Şekil 4.4 MA, EA, PA'nın 145-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları.



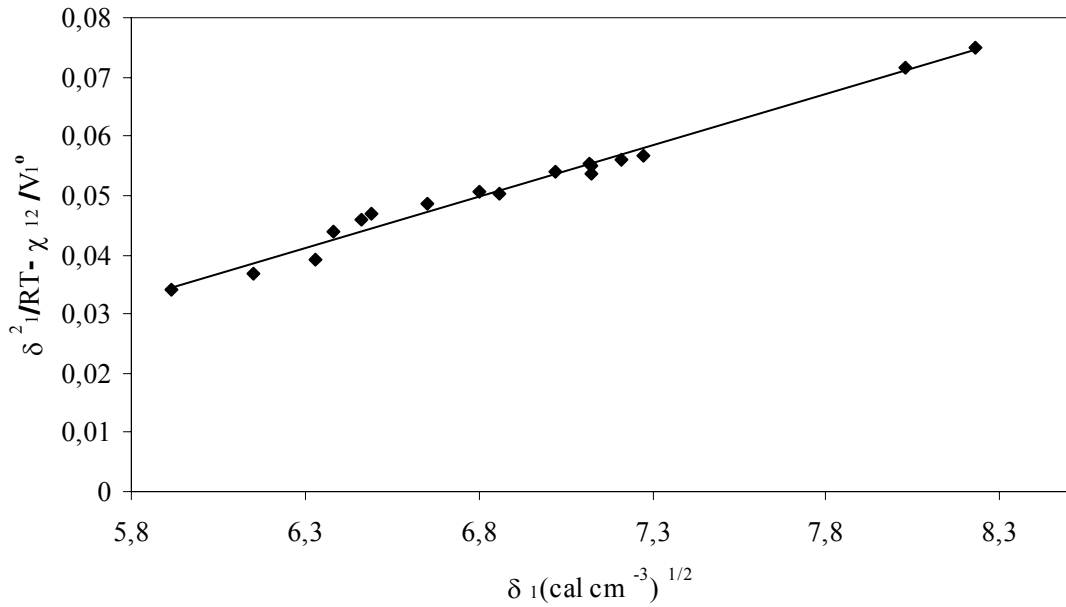
Şekil 4.5 Di, O, N, D 'nın 145-170 °C arasındaki sıcaklıklarda poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerindeki alıkonma diyagramları.



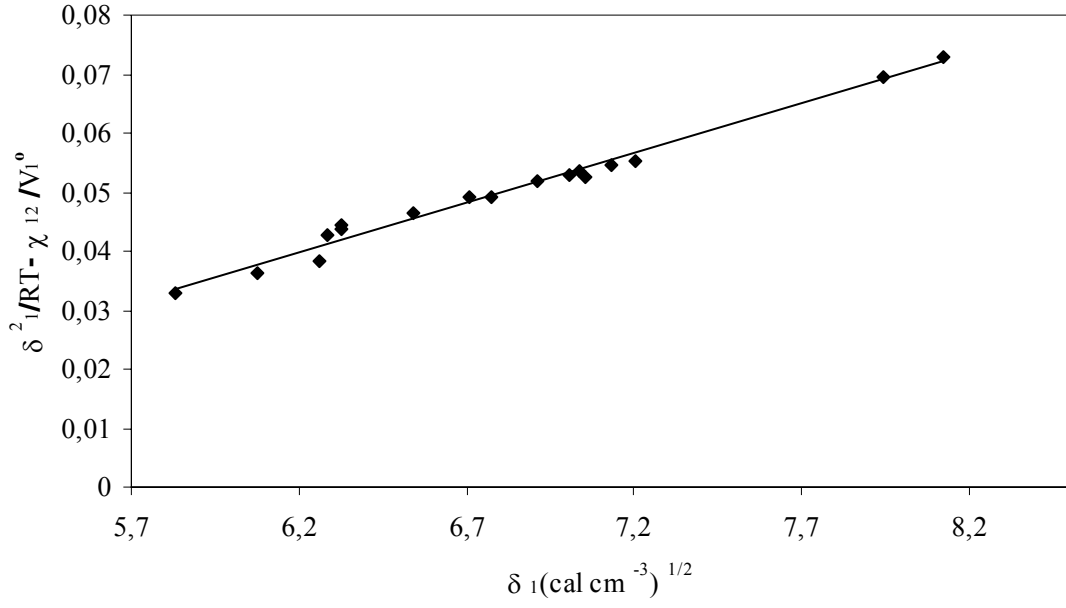
Şekil 4.6 poli (fBuA-*b*-MMA) kopolimerinin DSC termogramı



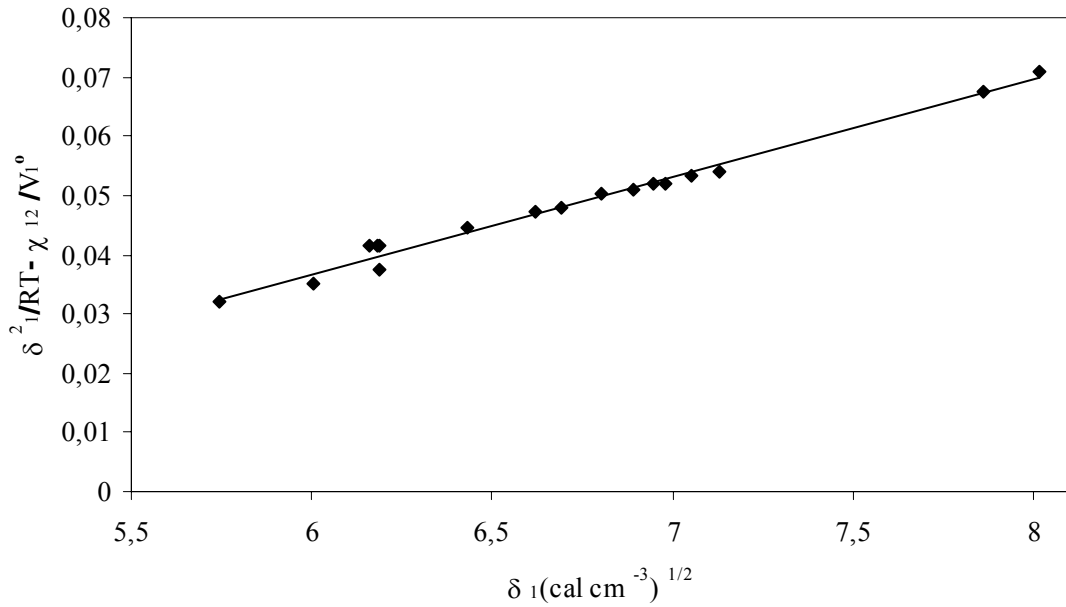
Şekil 4.7 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 145 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması



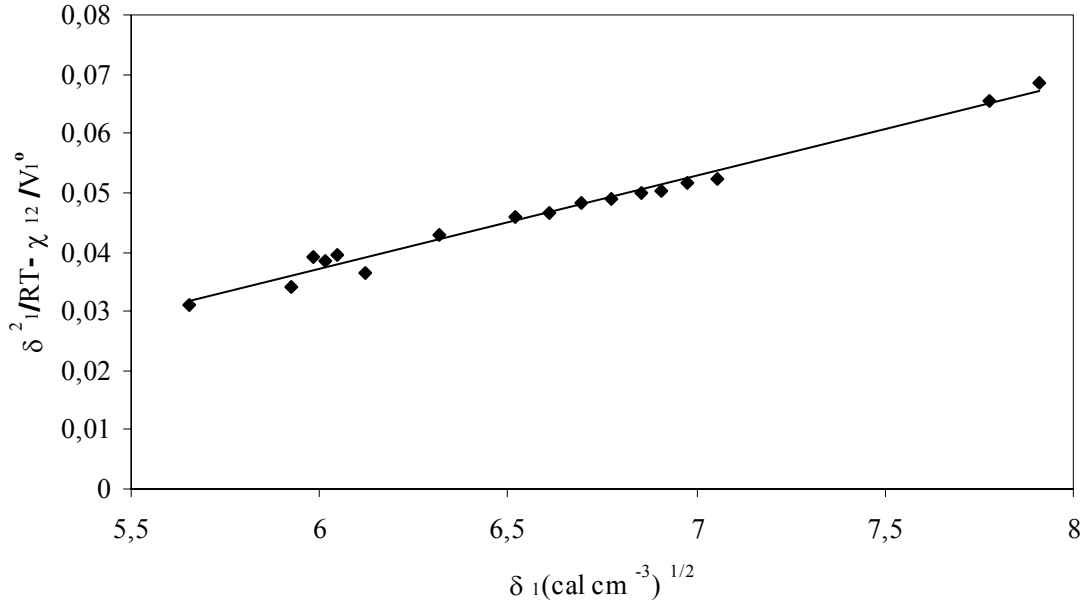
Şekil 4.8 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 150 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması



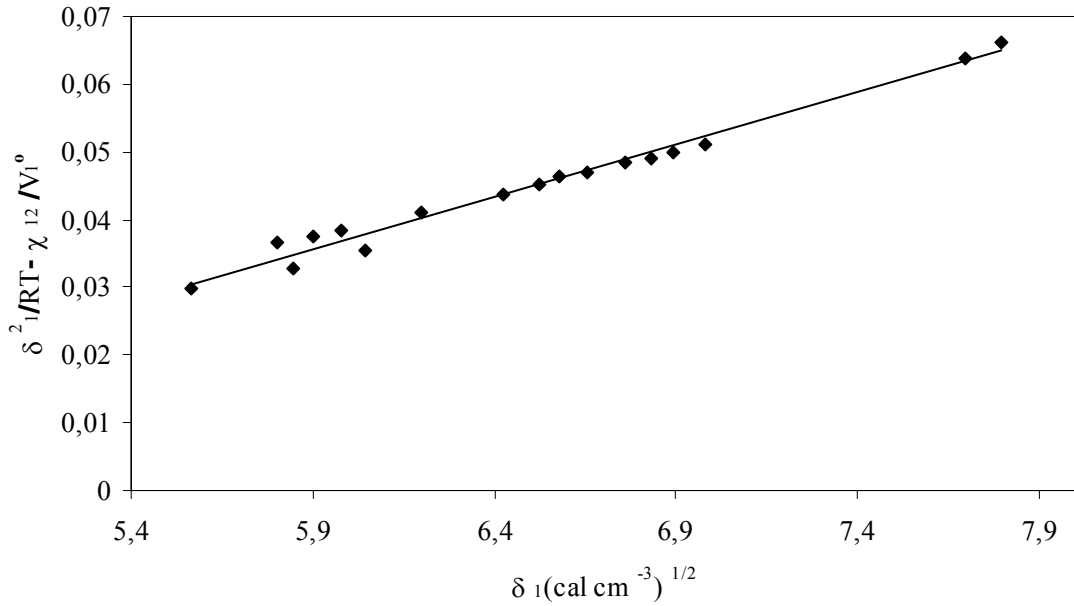
Şekil 4.9 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 155 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması



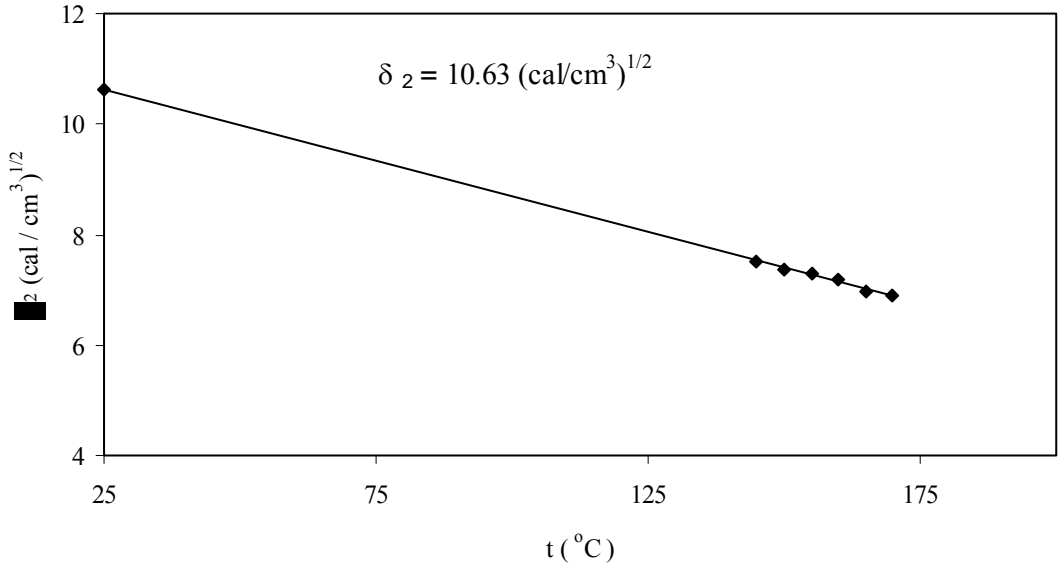
Şekil 4.10 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 160 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması



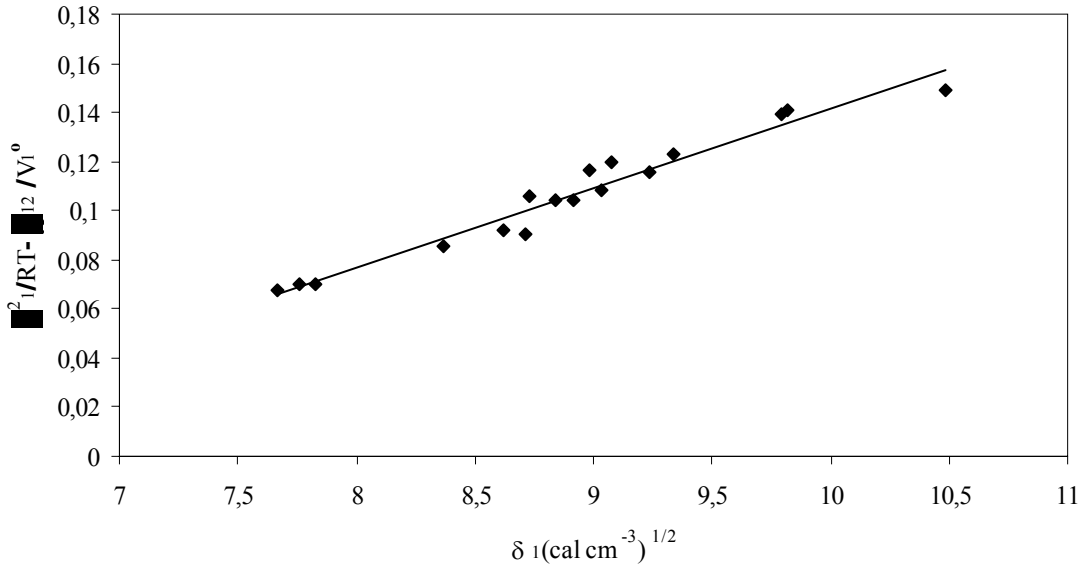
Şekil 4.11 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 165 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması



Şekil 4.12 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 170 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.60)'a göre bulunması



Şekil 4.13 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlük parametrelerinden yararlanılarak 25 °C’deki çözünürlük parametresinin, δ_2 , bulunması



Şekil 4.14 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin 25 °C’deki çözünürlük parametresinin, δ_2 , bulunması

KAYNAKLAR

Abe, A. ve Flory, P.J., (1965), “ The Thermodynamic Properties of Mixtures of Small, Nonpolar Molecules” J. Am. Chem. Soc. 87:9,1838

Akar, A., (1989), Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul

Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, ODTÜ Basım İşliği, Ankara

Berezkin, V.G., Alishoyev, V.R. ve Nemirowskaya I.B. (1977), “Gas Chromatography of Polymers”, Elsevier, Amsterdam, 195.

Billmeyer, F.W., (1962), Textbook of Polymer Science- Second Edition,Wiley, Newyork

Bolvari, A.E., Ward, T.C., Koning, P.A. vw Sheehy, D.P., (1989), “Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography”, In: Lloyd D.R., Ward T.C., Schreiber H.P. ve Pizana C.C. (Ed), Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials, ACS Symposium Series, Chapter 2, 12-19

Braun, J.M.ve Guillet, J.E., (1976), “Inverse Gas Chromatography in the Vicinity of Tg.Effects of the Probe Moleküle”, Macromolecules, 9:340

Bütün, V., (1999), Synthesis, Characterisation and Evoluotion of Novel Methacrylate-Based Water Soluble Blok Copolymers, Doktora Tezi, Sussex Üniversitesi, İngiltere.

Cankurtaran, Ö. ve Yılmaz, F., (1996) “ Determination of the exchange enthalpy and entophy parameters of the equation of state theory for poly (dimethyl siloxan) in various solvents, polymer” 37(14): 3019-3023

Çakar, F. ve Cankurtaran, Ö., (2005), “Determination of secondary transitions and thermodynamic interaction parameters of poly (ether imide) by inverse gas chromatography”, Polymer Bulletin, accepted.

Erdoğan, T., (2002), Atom Transfer ve Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu ile İyi Tanımlanmış ABC Tip Triblok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Flory,P.J., Orwoll, R.A. ve Vrij A., (1964), “Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids” J. Am. Chem. Soc., 86,3507

Flory, P.J., (1965), “Thermodynamics of Polymer Solutions” J. Am. Chem. Soc. 87:9,1833

Flory, P.J., (1970), “Thermodynamics of Polymer Solutions”, Discuss, Faraday Soc., 49:7,29

Gray, D.G., (1977), “Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions”, In: Jenkins, A.D. (Ed), Progress in Polymer Science, Rergamon Press, 5: 1, 1-60

Guillet, J.E., (1973), "Study of Polymer Structure and Interactions by Inverse Gas Chromatography", in New Developments in Gas Chromatography Purnel, J.H. Ed. Wiley-Interscience, New York, 187-235

Guillet, J.E. ve Purnell J.H., (1973), "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography" John Wiley&Sons, New York.

Hildebrand, J.H. ve Scott, R.L. (1950), "The solubility of nonelectrolytes", Reinhold, New York

Krevelen, D.W.V. (1997), Properties of Polymers, Elsevier Science B.V

Littlewood, A.B., (1970), Gas Chromatography, Mc Graw-Hill, New York

Matyjaszewski, K., Xia, J., (2001), J. Chem Rev, 101, 2921-2990

Matyjaszewski, K., Davis, T. P., (2002), "Handbook of Radical Polymerization", Wiley, Hoboken

Mert, H., (2003), Tiyofenol ve Türevlerinin Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Skoog, A. D., Nieman, A. T. ve Holler, F. J., (1998), Enstrümantal Analiz İlkeleri, (Çev., E. Kılıç F. Köseoğlu ve H.Yılmaz), Bilim Yayıncılık, Ankara

Olabisi, O., Roberson, L.M. ve Shaw, M.T., (1979), "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 166.

Orwoll R.A., (1977) " The Polymer-Solvent Interaction Parameter χ ", Rubber Chemistry and Technology, 50, 3, 451-465

Pekin, B., (1985), Fizikokimya 1, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

Rodrigues, F., (1970), Principles of Polymer Systems, Mc Graw-Hill Co.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. ve Sherwood, T.K. (1977), Properties of Gases and Liquids, Mc Graw-Hill, Inc.

Saraç, A., Şakar, D., Cankurtaran, Ö. ve Karaman Yılmaz, F., (2005), "The Ratio of Crystallinity and Thermodynamical Interactions of Polycaprolactone with Some Aliphatic Esters and Aromatic Solvents by Inverse Gas Chromatography" Polymer Bulletin, 53: 349-357

Şakar, D., Cankurtaran, Ö. ve Karaman Yılmaz, F., (2005), "Thermodynamical Interactions of a Copolyester of Bisphenol-A with Terephthalic Acid and Isophthalic Acid with Some Solvents", j. Appl. Polym. Sci., accepted.

Şenvar, C., (1985), Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi, İstanbul

Tunca, U., Erdoğan, T., Hızal, G., (2002), “Synthesis and Characterization of Well Defines ABC Type Triblock Copolymers Via Atom Transfer and Stable Free Radical Polymerization”, Inc. J Polym Sci Part A: Polym Chem 40: 2025-2032

INTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://www.kimyaevi.org> /Polimer Kimyası

EKLER

- Ek 1 Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücünün molar hacmi, V_1° , saf çözücünün buhar basıncı, P_1° ve gaz halindeki çözücüye ait ikinci virial katsayı, B_{11} , değerleri
- Ek 2 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin çeşitli sıcaklıklardaki spesifik hacmi, V_2 , indirgenmiş hacmi, \tilde{V} , karakteristik hacmi, V_2^* ve termal genişleme katsayısı

Ek 1 Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücünün molar hacmi, V_1° , saf çözücünün buhar basıncı, P_1° ve gaz halindeki çözücüye ait ikinci virial katsayı, B_{11} , değerleri

t (°C)	ÇÖZÜCÜLER	V_1° (cm ³ /mol)	P_1° (atm)	B_{11} (cm ³ /mol)
	B	105.50	5.16	659.67
	EB	141.14	1.25	1320.94
	PB	159.48	0.68	1745.16
	IPB	160.04	0.86	1661.71
	KB	116.69	1.41	1094.60
	T	124.20	2.41	982.53
	THF	91.62	7.49	546.26
	Di	100.48	3.20	760.62
145	MA	99.64	10.03	526.61
	EA	121.54	5.96	731.31
	PA	138.67	3.23	924.66
	BA	154.51	1.68	1285.79
	IBA	168.33	2.11	1245.78
	IAA	165.94	1.13	1593.50
	O	193.35	1.65	1532.63
	N	209.74	0.85	2027.39
	D	226.82	0.44	2603.38

	B	106.45	5.72	642.12
	EB	142.11	1.42	1282.11
	PB	160.50	0.78	1691.25
	IPB	161.10	0.99	1611.03
	KB	117.45	1.59	1063.25
	T	125.17	2.71	954.62
	THF	92.09	8.27	531.81
	Di	101.30	3.59	738.94
150	MA	100.94	11.06	511.35
	EA	123.01	6.62	709.80
	PA	139.97	3.63	899.36
	BA	155.86	1.91	1247.13
	IBA	169.94	2.39	1207.11
	IAA	167.27	1.30	1545.37
	O	195.07	1.87	1483.77
	N	211.41	0.97	1959.31
	D	228.49	0.52	2511.95

t (°C)	ÇÖZÜCÜLER	V_1° (cm ³ /mol)	P_1° (atm)	B_{11} (cm ³ /mol)
	B	107.43	6.32	625.27
	EB	143.11	1.61	1245.07
	PB	161.55	0.89	1640.00
	IPB	162.18	1.12	1562.80
	KB	118.24	1.80	1033.37
	T	126.16	3.03	927.93
	THF	92.56	9.11	517.92
	Di	102.15	4.01	718.19
155	MA	102.40	12.17	496.69
	EA	124.54	7.34	689.16
	PA	141.42	4.07	875.08
	BA	157.26	2.16	1210.19
	IBA	171.62	2.69	1170.15
	IAA	168.63	1.49	1499.46
	O	196.84	2.11	1437.28
	N	213.13	1.11	1082.67
	D	230.21	0.60	2425.31

	B	108.44	6.97	609.08
	EB	144.14	1.81	1209.70
	PB	162.62	1.02	1591.21
	IPB	163.30	1.27	1516.85
	KB	119.04	2.02	1004.82
	T	127.18	3.38	902.37
	THF	93.04	10.01	504.55
	Di	103.02	4.48	698.32
160	MA	103.86	13.35	482.58
	EA	126.15	8.11	669.34
	PA	142.86	4.55	851.74
	BA	158.61	2.43	1174.86
	IBA	173.35	3.03	1134.80
	IAA	170.03	1.71	1455.61
	O	198.68	2.37	1393.02
	N	214.90	1.26	1833.29
	D	231.98	0.68	2343.13

t (°C)	ÇÖZÜCÜLER	V_1° (cm ³ / mol)	P_1° (atm)	B_{11} (cm ³ / mol)
	B	109.50	7.66	593.50
	EB	145.19	2.04	1175.89
	PB	163.72	1.15	1544.71
	IPB	164.44	1.43	1473.01
	KB	119.86	2.26	977.54
	T	128.23	3.76	877.86
	THF	93.52	10.97	491.67
	Di	103.93	4.98	679.27
165	MA	105.56	14.62	469.01
	EA	127.85	8.95	650.29
	PA	144.42	5.07	829.30
	BA	160.22	2.74	1141.03
	IBA	175.16	3.39	1100.94
	IAA	171.48	1.95	1413.69
	O	200.59	2.65	1350.84
	N	216.73	1.43	1774.91
	D	233.79	0.78	2265.11

	B	110.60	8.41	578.50
	EB	146.27	2.28	1143.53
	PB	164.85	1.30	1500.34
	IPB	165.61	1.61	1431.15
	KB	120.61	2.53	951.41
	T	129.32	4.17	854.36
	THF	94.01	11.99	479.26
	Di	104.86	5.52	661.00
170	MA	107.25	15.96	455.94
	EA	129.65	9.84	631.96
	PA	145.97	5.63	807.69
	BA	161.77	3.07	1108.61
	IBA	177.04	3.78	1068.48
	IAA	172.96	2.21	1373.56
	O	202.57	2.96	1310.62
	N	218.61	1.61	1719.34
	D	235.66	0.90	2190.99

Ek 2 Poli (*t*BuA-*b*-MMA) kopolimerinin çeşitli sıcaklıklardaki spesifik hacmi, V_2 , indirgenmiş hacmi, \tilde{V}_2 , karakteristik hacmi, v_2^* ve termal genleşme katsayısı

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	$v_2 (\text{cm}^3 / \text{g})$	\tilde{V}_2	$v_2^* (\text{cm}^3 / \text{mol})$	$\alpha_2 \cdot 10^4$
145	0.9063	1.215	0.746	5.5165
150	0.9089	1.217	0.747	6.6012
155	0.9116	1.219	0.748	5.4851
160	0.9144	1.221	0.749	5.4683
165	0.9170	1.224	0.749	6.5429
170	0.9198	1.226	0.750	6.5236

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 15.06.1977

Doğum Yeri : İstanbul

İlkokul : 1983-1988 Mehmet Karamancı İlkokulu

Ortaokul : 1988-1991 Bostancı Ortaokulu

Lise : 1991-1994 Hayrullah Kefoğlu Lisesi

Üniversite : 1996-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 2002- 2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

2001-2004 Sarchem Kimya San.