



Aslışah Açıkşes

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

Mustafa Hamdi Karagöz

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

DOI	http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2018.13.2.3A0084	
ORCID ID	0000-0003-3645-5990	0000-0002-6830-7725
CORRESPONDING AUTHOR	Aslışah Açıkşes	

POLİ(4-DİETANOLAMİNOMETİL STİREN-ko-STİREN)'İN TERS GAZ KROMATOĞRAFI TEKNİĞİ İLE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ

Öz

Bu çalışmada, poli(4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt)%38-ko-stiren (St))'in ters gaz kromatografisi (IGC) ile polimer-çözücü sistemleri için termodinamik özellikleri tayin edildi. (333-473 K) sıcaklıkları arasında çözücü olarak bir seri alkol ve hidrokarbon kullanıldı. Her bir çözücü ayrı ayrı kolona enjekte edilerek çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri (V_g^o) tayin edildi. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı T_g 'yi tayin etmek için hem alkol hem de hidrokarbonlara ait ($1/T; \ln V_g^o$) grafikleri çizildi. Her iki grafikten de P(DEAMSt%38-ko-St)'nin camsı geçiş sıcaklığı 98 °C olarak bulundu. T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon ısısı ΔH_a ve T_g 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sorpsiyona ait ΔG_1^s , ΔH_1^s ve ΔS_1^s değerleri hesaplandı. Sonsuz seyreltik hal için polimer-çözücü etkileşimleri Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔG_1^∞ ve ΔH_1^∞ değerleri tayin edildi. Yine aynı sıcaklık aralığında kopolimerin çözünürlük parametreleri (δ_2) bulundu. P(DEAMSt%38-ko-St)'nin çözünürlük parametreleri (δ_2) sıcaklık arttıkça azaldığı görüldü. Bulunan bütün termodinamik sonuçlar kullanılan çözücülerin polimer-çözücü olmayan sistemler için beklenen değerler cinsindedir. Kullanılan problemlerin camsı geçiş sıcaklığı altında kopolimer için çözücü olmadığı bulundu.

Anahtar Kelimeler: Ters Gaz Kromatografisi, Kısmi Molar Serbest Enerji, Flory-Huggins Etkileşim Parametresi, Kısmi Molar Entalpi, Çözünürlük Parametresi

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF POLY(4-DIETHANOLAMINOMETHYL STYRENE-co-STYRENE) BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY TECHNIQUE

ABSTRACT

In this work, the thermodynamic properties of (4-diethanolaminomethyl styrene%38-co-styrene) were determined by inverse gas chromatography (IGC) for polymer-solvent systems. A series of alcohols and hydrocarbons were used as solvents between temperatures (333-473 K). The specific retention volumes (V_g^o) of the solvents were determined by injecting each solvent separately into the column. To determine the glass transition temperature (T_g) of the copolymer both the alcohol and hydrocarbon plotted graphics ($1/T; \ln V_g^o$) for both the alcohol and hydrocarbons. In both graphs, the glass transition temperature of P(DEAMSt 38% -co-St) was found to be 98 °C. The adsorption heat (ΔH_a) at temperatures below T_g and ΔG_1^s , ΔH_1^s and ΔS_1^s values of the sorption at temperatures above T_g were calculated. The polymer-solvent interactions Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔG_1^∞ and ΔH_1^∞ for the infinite diluted state were determined. The solubility parameters (δ_2) of the copolymer were also found at the same temperature range. The solubility parameters (δ_2) of P(DEAMSt%38-co-St) were found to decrease with the temperature increased. All thermodynamic results are based on the expected values for the polymer-nonsolvent systems of the probes used. The probes used were found to be not solvents for the copolymer under the glass transition temperature.

Keywords: Inverse Gas Chromatography, Partial Molar Free Energy, Flory-Huggins Interaction Parameter, Partial Molar Enthalpy, Solubility Parameters

How to Cite:

Açıkşes, A. ve Karagöz, M.H., (2018). Poli(4-Dietanolaminometil Stiren-Ko-Stiren)'in Ters Gaz Kromatografi Tekniği İle Termodinamik Özelliklerinin Tayini, **Physical Sciences (NWSAPS)**, 13(2):31-45, DOI: 10.12739/NWSA.2018.13.2.3A0084.



1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Smidsrod ve Guillet tarafından geliştirilen ters gaz kromatografisi (IGC) moleküler prob tekniği olarakta adlandırılır [1]. IGC tekniği kolay ve çok yönlü olmasından dolayı birçok polimer araştırmalarında yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Özellikle polimerler ve bunların çözücüler ile etkileşimlerinde birçok kimyacı ilgi konusu olmuştur. Ters gaz kromatografi tekniği basit, hızlı, ekonomik ve polimerik metaryallerin karakterizasyonu için güvenilir termodinamik bilgiler verir [2 ve 6]. Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan ve çalışmamızda hazır olarak kullanılan poli(4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt)-ko-stiren (St))'in ters gaz kromatografisiyle bir seri alkol (polar) ve düz zincirli hidrokarbonlar (polar olmayan çözücüler) kullanılarak (333-473K) sıcaklıkları arasında termodinamik özellikleri araştırılacaktır. Ayrıca P(DEAMSt%38-ko-St) polimerinin çözünürlük parametresi tayin edilecektir. IGC tekniğinin temeli bir destek üzerine kaplanmış polimer üzerinde moleküler çözücülerin spesifik alıkonma hacmi (V_g^o) tayinine dayanır. 0°C 'de spesifik alıkonma hacmi aşağıdaki eşitlik kullanılarak tayin edilir [7].

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

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

Burada $\Delta t = t_p - t_m$, çözücünün alıkonma süresi (t_p) ve metanın alıkonma (t_m) süresi arasındaki farka eşittir. t_m , kolondaki ölü zamanı bulmak için kullanılır.

F: 273.2K ve 1atm Basıncıta Taşıyıcı Gazın Akış Hızı

T: kolon sıcaklığı (K)

W: Sabit Fazdaki Polimerin Kütlesi

J: Gazın Sıkıştırılabilirliği İçin James Martin Düzeltme Faktörü

P_i : Kolona Giriş Basıncı

P_o : Kolondan Çıkış Basıncını

Sorpsiyona ait parametreler T_g sıcaklığının yaklaşık 40°C üzeri molar ısı (entalpi) ΔH_1^s , molar serbest enerji ΔG_1^s ve sorpsiyona ait entropi ΔS_1^s değerleri [8 ve 10] aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

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

$$\Delta G_1^s = -RT \ln (M_1 V_g^o / 273.2R) \quad (4)$$

Burada; M_1 , probun molekül ağırlığı, R ise ideal gaz sabiti ($1.98 \text{ kal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Sorpsiyona ait entropi ΔS_1^s ise

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

Sonsuz seyreltik haldeki ağırlık kesri aktiflik katsayısı Ω^∞ ve Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞ değerleri [11] aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

$$\Omega_1^\infty = \ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right) = \frac{273.2 \cdot R}{V_g^o P_1^o M_1} - \left(\frac{P_1^o (B_{11} V_1)}{RT} \right) \quad (6)$$

P_1^o : T Sıcaklığında Çözücünün Buhar Basıncı

B_{11} : Gaz Halinde Organik Çözünenin İkinci Virial Katsayısı



M_1 : Çözücünün Molekül Ağırlığı

V_1 : Çözücünün Molar Hacmi

Ayrıca P_1^0 ve B_{11} değerleri literatürden hesaplandı [12].

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

V_2 : Polimerin Spesifik Hacim

Yine sonsuz seyreltik hal için ortalama kısmi molar ısı (entalpi) ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlendi.

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

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

Çözücünün (δ_1) ve polimerin çözünürlük parametresi (δ_2) aşağıdaki eşitlikten hesaplandı [13 ve 14].

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

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

Burada ΔH_v çözücünün molar buharlaşma entalpisidir ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak tayin edildi.

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

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

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Yeni sentezlenmiş bir polimer olan P(DEAMSt%38-ko-MMA)'ın (polimer-çözücü) sistemleri için bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri bu çalışmada incelenmiştir. Polimerin kullanım alanlarına yönelik en önemli kriterlerinden olan camsı geçiş sıcaklığı alkol ve hidrokarbon serileri için bulunmuştur. Polimerin çözünürlük parametreleri tayin edilmiş ve ne tür çözücülerde çözünebileceği ve yüksek sıcaklıklarda kullanılan çözücülerin polimerin çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı altında kullanılan çözücülerin polimer yüzeyinde adsorpsiyonları, Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise sorpsiyon ve sonsuz seyreltik hale ait termodinamik verilerden hareketle polimer-çözücü etkileşimleri bulunan sonuçlara göre değerlendirilmiştir.

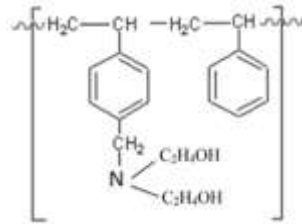
3. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

3.1. Materyal (Materials)

4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt) monomeri, Stiren (St) monomeri, P(DEAMSt%38-ko-St) polimeri, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenip, çalışmamızda hazır olarak kullanıldı [15]. Diklorometan (CH_2Cl_2), aseton, sodyum hidroksit, sodyum asetat, dolgu maddesi olarak (80 mesh) Kromosorb-W (Sigma), çözücü olarak bir seri alkol; etanol (EtOH), 1-propanol, 1-bütanol, 1-pentanol ve hidrokarbon olarak; n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, (Merck). Kullanılan kimyasallar hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı.

3.2. IGC Analizi İçin Gerekli İşlemler (Procedures Required for IGC Analysis)

Analizde GC-2010 Shimadzu model gaz kromatografisi (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi), (FID) alev iyonlaşmalı dedektör, taşıyıcı gaz olarak helyum gazı, kolondaki ölü hacmi bulmak için metan gazı etkileşmeyen bir marker olarak kullanıldı. Net alıkonma süresini, (333-473K) sıcaklıkları arasında her bir çözücü (prob) için ve metan için maksimum pik yüksekliğinden tayin edildi. Deneyleerde helyum gazının akış hızı yaklaşık 20mL/dk. hidrojen gazı akış hızı 40mL/dak. havanın akış hızı 400mL/dak olarak çalışma süresince kullanıldı. Enjeksiyon sıcaklığı 200°C, kolon sıcaklığı ise 220°C'ye ayarlandı. Çelik kolon (3.2mm çapında 1m boyunda) aseton ile temizlendi. Kolon dolgu maddesi olarak (80-mesh) Kromosorb-W kullanıldı. Kolon hazırlarken P(DEAMSt%38-ko-St) polimerinden 0.350g 50mL CH₂Cl₂ çözüldü ve 3.000gr katı dolgu maddesi Kromosorb-W karışıma ilave edildi ve oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerinde ısıtmadan karıştırıldı. Daha sonra ortamdaki CH₂Cl₂ vakum altında evaporatörde buharlaştırıldı ve 40°C'de vakumlu etüvde sabit tartıma getirilinceye kadar kurutuldu. Kopolimer ile kaplı dolgu maddesi (0.251g) çelik kolona dolduruldu. Kolon, dedektöre uygun hale getirilerek monte edildi. Kolon kullanılmadan önce 24 saat içinden taşıyıcı gaz helyum gazı geçirilerek reflaks edildi. Çözücüler kolon içine 0.3 mikrolitre Hamilton şırınga ile enjekte edildi. Enjeksiyonlar her bir çözücü için (alkol ve hidrokarbonlar) yapıldı. Çözücülerin alıkonma süreleri ve çalışma ile ilgili tüm parametreler gaz kromatografisine bağlı bir bilgisayar programı tarafından elde edildi. Metan, laboratuvarıda sodyum hidroksit ile sodyum asetatın reaksiyonundan hazırlandı [16].



Şekil 1. P(DEAMSt%38-ko-St) polimerinin formülü
(Figure 1. P(DEAMSt%38-ko-St) formula of polymer)

4. TARTIŞMA (DISCUSSION)

4.1. Termodinamik Özellikler (Thermodynamic Properties)

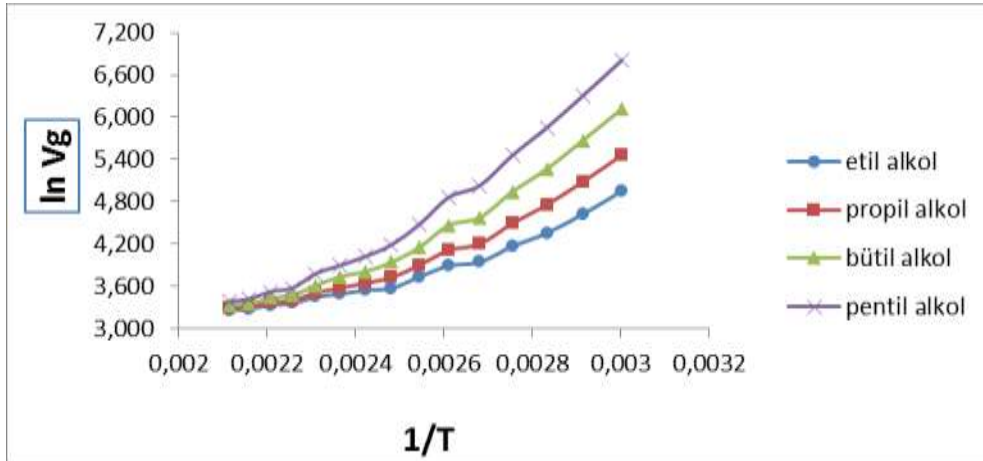
Bu çalışmada, P(DEAMSt%38-ko-St) polimeri (şekil 1.) ile kaplı kolona 8 çözücünün alıkonma süresinden faydalanılarak (333-473K) sıcaklıkları arasında eşitlik (1) kullanılarak spesifik alıkonma hacim V_g^o değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 1'de verildi. Spesifik alıkonma hacmi değerleri her bir çözücü için sıcaklık arttıkça azaldığı görüldü. Her bir çözücü için $(1/T; \ln V_g^o)$ grafiğinden (Şekil 2-3) P(DEAMSt%38-ko-St) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 98°C olarak bulundu. P(DEAMSt%38-ko-St) polimerinin DSC ile camsı geçiş sıcaklığı 88°C olarak bulunmuştur [15]. Her iki yöntemle bulunan sonuçlar birbirini desteklemektedir.



Tablo 1. P(DEAMSt%38-ko-St) için (323-473K) sıcaklıkları arasında alkol ve hidrokarbonlar'ın alıkonma süresinden hesaplanan spesifik alıkonma hacmi V_g^o (cm^3/g) değerleri

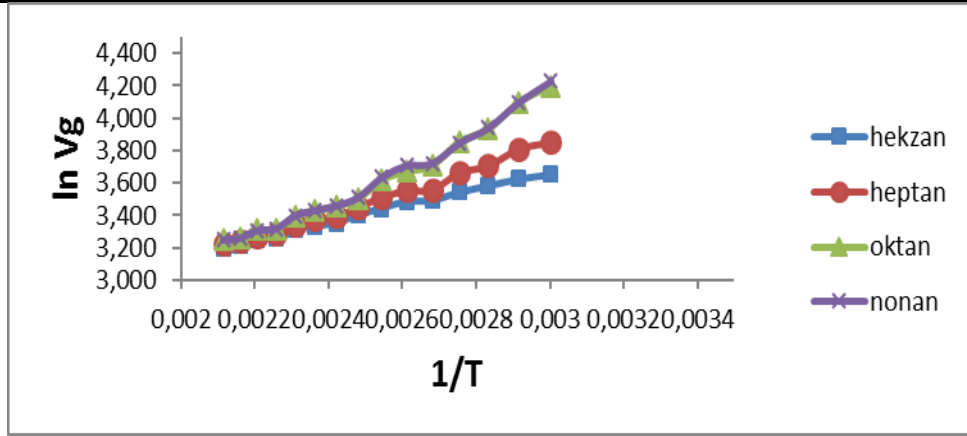
(Tablo 1. The specific retention volume V_g^o (cm^3/g) values which calculated from the retention times of alcohol and hydrocarbons at between temperatures (333-473K) for P(DEAMSt%38-co-St))

Sıcaklık (K)	V_g^o (cm^3/g)							
	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan	n-Nonan	Etil Alkol	1-Propil Alkol	1-Bütül Alkol	1-Pentil Alkol
333	140.63	234.38	450.28	904.46	38.54	46.98	66.51	68.62
343	101.65	161.29	289.92	547.84	37.49	45.12	60.16	60.16
353	77.62	116.01	192.56	346.22	35.93	40.67	50.92	51.38
363	64.27	88.92	139.21	233.44	34.57	39.02	47.19	46.84
373	51.45	66.51	96.81	152.09	32.84	35.11	40.73	41.32
383	48.89	60.79	86.86	128.69	32.64	34.93	39.25	40.70
393	41.78	49.35	63.54	87.59	31.28	33.49	37.33	37.92
403	35.56	41.33	51.35	65.69	30.05	31.57	33.24	33.54
413	34.53	38.22	44.95	55.36	28.58	29.78	31.81	31.81
423	32.75	35.52	41.83	48.72	27.99	29.17	30.94	30.89
433	31.42	33.30	36.91	43.47	27.41	28.34	29.90	29.90
443	28.68	29.83	32.33	35.49	26.00	26.71	27.45	27.59
453	27.98	29.01	30.83	33.64	25.86	26.33	27.54	27.33
463	26.57	27.25	28.57	30.39	24.91	25.46	26.05	26.01
473	25.95	26.83	27.88	29.22	24.49	25.07	25.74	25.70



Şekil 2. Alkoller için (333-473K) sıcaklık aralığında P(DEAMSt%38-ko-St)'nin $\ln V_g^o$; $1/T$ grafiği

(Figure 2. $\ln V_g^o$; $1/T$ graph of P(DEAMSt%38-co-St) at temperature range 333-473K for alcohols)

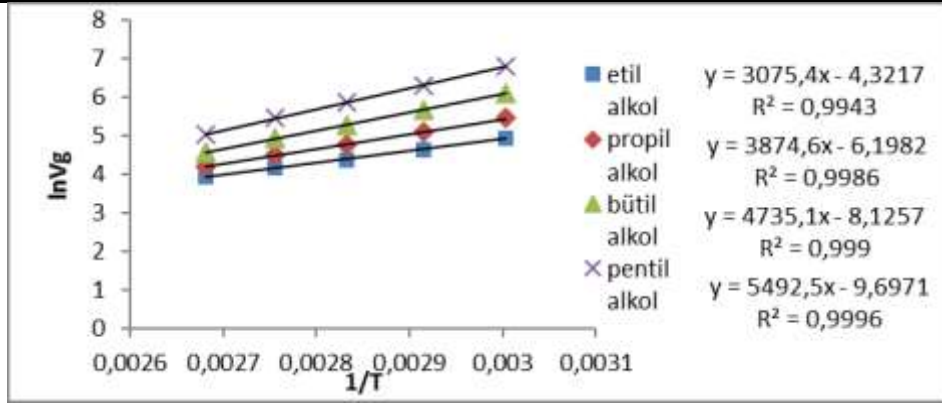


Şekil 3. Hidrokarbonlar için (333-473K) sıcaklık aralığında P(DEAMSt%38-ko St)'nin $\ln Vg^0$; $1/T$ grafiği
(Figure 3. $\ln Vg^0$; $1/T$ graph of P(DEAMSt%38-ko-St) at temperature range 333-473K for hydrocarbons)

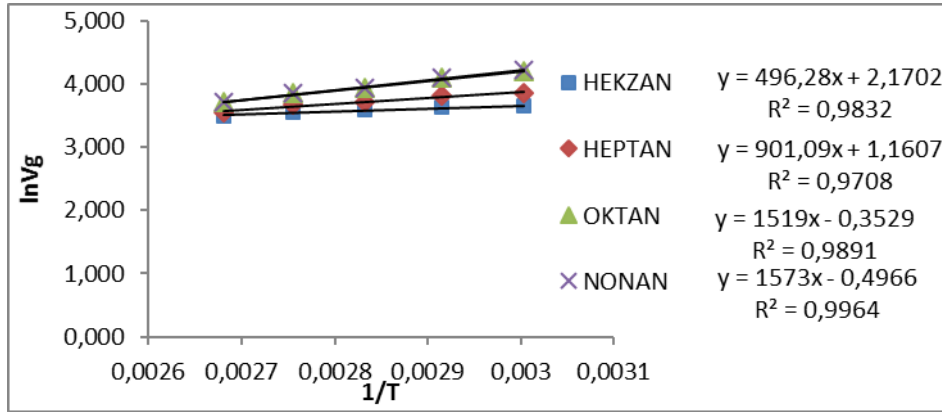
Camsı geçiş sıcaklığı altında çözücülerin P(DEAMSt%38-ko-St) polimeri üzerinde adsorpsiyon ısıları (ΔH_a), camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda (333-373K) sıcaklıkları arasında $1/T$; $\ln Vg^0$ grafiğinin eğiminden bulundu (Şekil 4-5). Elde edilen doğruların eğimi ($\Delta H_v - \Delta H_a$)/R değerine eşittir. Bu değerler Tablo 2'de verildi. Tablodan' da görüldüğü gibi alkoller için ΔH_a , negatif hidrokarbonlar için ΔH_a , pozitif bulunmuştur. Bu da kopolimerin alkollerle etkileştiğini hidrokarbonlar ile etkileşimlerinin olmadığını gösterir [14]. Bu durum alkollerin kopolimer ile hidrojen bağı yapmalarından ileri gelmektedir. Adsorpsiyon ısıları değerlerine göre hidrokarbonlar ile kopolimer arasında zayıf Vander Walls etkileşmelerinin olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 2. Alkol ve hidrokarbonların P(DEAMSt%38-ko-St) için (333-373K) sıcaklıkları arasında adsorpsiyon ısıları (ΔH_a (kal/mol))
(Table 2. The adsorption enthalpy (ΔH_a (cal/mol)) values of alcohol and hydrocarbons at temperature range of 333-373K for P(DEAMSt%38-co-St))

Problar	ΔH_a (kal/mol)
Etil Alkol	-4794.59
1-Propil Alkol	-7726.92
1-Bütil Alkol	-11339.41
1-Pentil Alkol	-14500.73
n-Hekzan	4628.01
n-Heptan	3458.02
n-Oktan	1283.17
n-Nonan	1634.39



Şekil 4. Alkoller için (333-373K) sıcaklık aralığında P(DEAMSt%38-ko St)'nin $\ln Vg^0$; $1/T$ grafiği
(Figure 4. $\ln Vg^0$; $1/T$ graph of P(DEAMSt%38-co-St) at temperature range 333-373K for alcohols)



Şekil 5. Hidrokarbonlar için (333-373K) sıcaklık aralığında P(DEAMSt%38-ko St)'nin $\ln Vg^0$; $1/T$ grafiği
(Figure 5. $\ln Vg^0$; $1/T$ graph of P(DEAMSt%38-co-St) at temperature range 333-373K for hydrocarbons)

P(DEAMSt%38-ko-St)-çözücü sistemleri için sorpsiyona ait parametreler (383-423K) sıcaklıkları arasında ΔH_1^s , ΔG_1^s ve ΔS_1^s değerleri (3, 4 ve 5) eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3-5'da verildi. Tablo 3-5'den de görüldüğü gibi ΔH_1^s ve ΔS_1^s değerleri hem alkol hem de hidrokarbon serisi için negatif, ΔG_1^s ise pozitif olarak bulundu. Her iki seri çözücü için sorpsiyon entalpisi ve sorpsiyon entropisi ekzotermik ve negatiftir. Sorpsiyona ait serbest enerji değişimi ise endotermik ve pozitiftir [17]. Sorpsiyon entalpi değişimi çözücü ve P(DEAMSt%38-ko-St) arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu da her bir çözücünün karbon sayısı ve kimyasal yapısı birbirinden farklı olmasından dolayıdır. Çözücülere daha fazla CH_2 grubu eklendiğinde adsorpsiyon ısısı daha fazla ekzotermik hale gelir. Bu bireysel CH_2 grubunun probun kimyasal niteliğine bakılmaksızın P(DEAMSt%38-ko-St) ile önemli bir etkileşime sahip olduğunun bir göstergesidir. Alkoller hidrokarbonlardan daha ekzotermik değerler gösterir. Çünkü alkoller P(DEAMSt%38-ko-St) ile OH üzerinden sorpsiyon üzerine iki kat katkıda bulunurken hidrokarbonlar CH_2 üzerinden yalnızca bir kat katkıda bulunur. Bizim çalışmamızda da alkollerin



kopolimerlerle etkileşimi daha güçlü olduğu gözlemlendi. Aslında P(DEAMSt%38-ko-St) ile alkoller arasındaki etkileşim gücü iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan biri alkollerin CH₂ grupları ve P(DEAMSt%38-ko-St) (4-dietanolaminometil stiren) grupları arasındaki dağıtıcı güçler. İkincisi ise alkollerin OH grupları ile P(DEAMSt%38-ko-St)'ın OH grupları arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 3. Alkol ve hidrokarbonların sıcaklık değişimi ile P(DEAMSt%38 ko-St)de sorpsiyona ait serbest enerji(ΔG_1^s (kal/mol)) değişimleri (Table 3. Free energy changes(ΔG_1^s (cal/mol)) of sorption in P(DEAMSt%38-ko-St) by temperature change of alcohol and hydrocarbons)

Sıcaklık (°K)	383	ΔG_1^s (kal/mol)			
		393	403	413	423
Etil Alkol	1747.62	1916.13	2093.79	2170.03	2266.88
1-Propil Alkol	1379.60	1578.46	1760.68	1868.62	1975.28
1-Bütil Alkol	948.40	1217.21	1418.74	1563.34	1661.61
1-Pentil Alkol	517.28	831.18	1082.79	1250.03	1387.69
n-Hekzan	1578.56	1653.09	1727.17	1811.19	1872.58
n-Heptan	1412.28	1482.01	1566.95	1653.74	1711.12
n-Oktan	1223.71	1294.95	1420.81	1492.16	1551.52
n-Nonan	1107.99	1192.26	1320.87	1397.11	1455.42

Tablo 4. Alkol ve hidrokarbonların sıcaklık değişimi ile P(DEAMSt%38 ko-St)de sorpsiyona ait $T.\Delta S_1^s$ (kal/mol) değerlerinin değişimi (Table 4. Change of $T.\Delta S_1^s$ (cal/mol) values of sorption in P(DEAMSt%38-ko-St) by temperature change of alcohol and hydrocarbons)

Sıcaklık (°K)	383	$T.\Delta S_1^s$ (kal/mol)			
		393	403	413	423
Etil Alkol	-4966.16	-5134.68	-5312.33	-5388.57	-5485.42
1-Propil Alkol	-5689.40	-5888.26	-6070.48	-6178.42	-6285.09
1-Bütil Alkol	-6809.65	-7078.44	-7279.99	-7424.59	-7522.86
1-Pentil Alkol	-8294.59	-8608.49	-8860.11	-9027.35	-9165.01
n-Hekzan	-2860.02	-2934.54	-3008.63	-3092.65	-3154.03
n-Heptan	-2951.95	-3021.68	-3106.62	-3193.41	-3250.79
n-Oktan	-3279.06	-3350.30	-3476.16	-3547.51	-3606.87
n-Nonan	-3459.41	-3543.67	-3672.29	-3748.53	-3806.84

Tablo 5. Alkol ve hidrokarbonların P(DEAMSt%38-ko-St) üzerinde sorpsiyona ait ΔH_1^s (kal/mol) değerleri (Table 5. ΔH_1^s (cal/mol) values of sorption in P(DEAMSt%38-ko-St) by temperature change of alcohol and hydrocarbons)

Problar	ΔH_1^s
Etil Alkol	-3218.54
1-Propil Alkol	-4309.80
1-Bütil Alkol	-5861.25
1-Pentil Alkol	-7777.32
n-Hekzan	-1281.46
n-Heptan	-1539.67
n-Oktan	-2055.35
n-Nonan	-2351.42

Sonsuz seyreltik hal için Tg sıcaklığının yaklaşık 40°C üzeri (433-473K) sıcaklıkları arasında eşitlik (6, 7, 8 ve 9) kullanılarak Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔG_1^∞ ve ΔH_1^∞ değerleri hesaplandı. Elde edilen Ω_1^∞ ve χ_{12}^∞ değerleri Tablo 6-7'de verildi.

Tablo 6. Sonsuz seyreltik halde alkol ve hidrokarbonların P(DEAMSt%38-ko-St) üzerinde ağırlık kesri aktiflik katsayısı ($\ln\Omega_1^\infty$) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473K)

(Table 6. The change in the weight fraction activity coefficient ($\ln\Omega_1^\infty$) values of the alcohol and hydrocarbons in infinite dilute state P(DEAMSt%38-co-St) with temperature (433-473K))

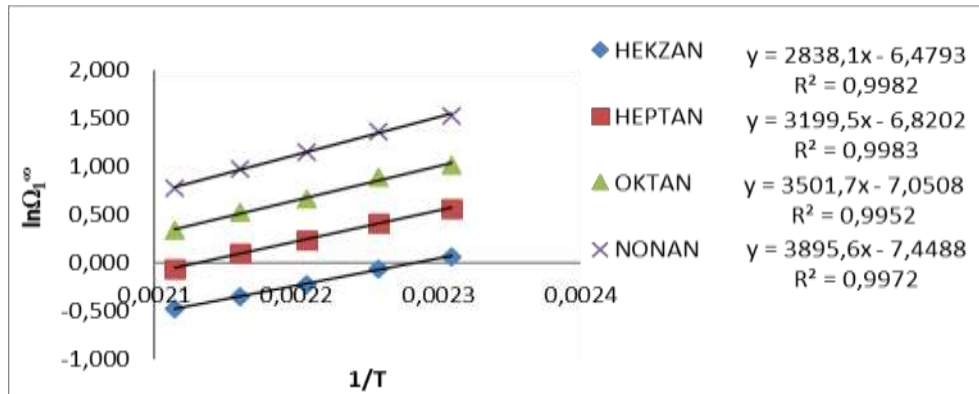
Sıcaklık (°K)	$\ln\Omega_1^\infty$				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	0.18	0.03	-0.18	-0.34	-0.53
1-Propil Alkol	0.48	0.34	0.14	-0.03	-0.22
1-Bütül Alkol	0.79	0.65	0.45	0.29	0.09
1-Pentil Alkol	1.11	1.04	0.84	0.69	0.50
n-Hekzan	0.07	-0.06	-0.22	-0.35	-0.48
n-Heptan	0.59	0.42	0.24	0.10	-0.06
n-Oktan	1.02	0.88	0.67	0.52	0.34
n-Nonan	1.53	1.37	1.14	0.98	0.78

Tablo 7. P(DEAMSt%38-ko-St) için sonsuz seyreltik halde alkol ve hidrokarbonların Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473K).

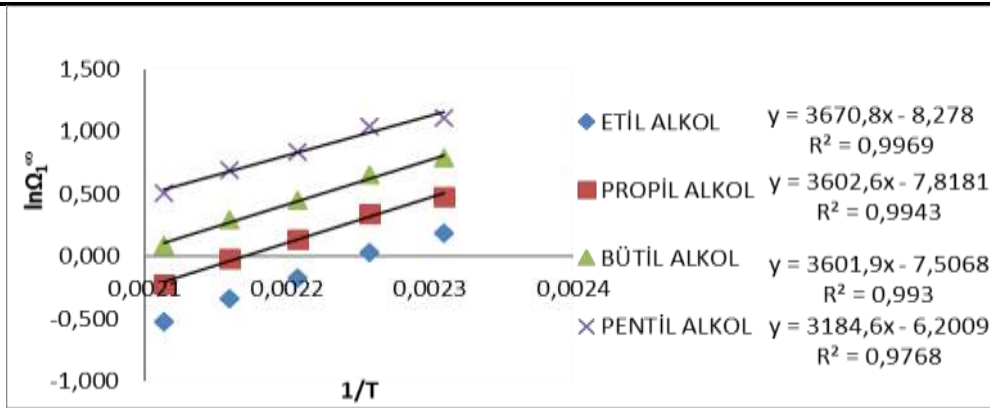
(Table 7. The change in the Flory-Huggins interaction parameter (χ_{12}^∞) values of the alcohol and hydrocarbons in infinite dilute state for P(DEAMSt%38-co-St) with temperature (433-473K))

Sıcaklık (K)	χ_{12}^∞							
	n-Hekzan	n-Heptan	n-Oktan	n-Nonan	Etil Alkol	1-Propil Alkol	1-Bütül Alkol	1-Pentil Alkol
433	-1.44	-0.94	-0.47	0.03	-1.23	-0.93	-0.61	-0.27
443	-1.56	-1.08	-0.61	-0.14	-1.38	-1.07	-0.74	-0.34
453	-1.72	-1.25	-0.83	-0.37	-1.58	-1.27	-0.95	-0.55
463	-1.84	-1.40	-0.97	-0.54	-1.74	-1.43	-1.11	-0.70
473	-1.98	-1.55	-1.15	-0.74	-1.92	-1.62	-1.31	-0.89

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



Şekil 6. Hidrokarbonlara ait P(DEAMSt%38-ko-St) için $\ln\Omega_1^\infty$; $1/T$ grafiği
(Figure 6. $\ln\Omega_1^\infty$; $1/T$ graph of P(DEAMSt%38-co-St) for hydrocarbons)



Şekil 7. Alkollere için P(DEAMSt%38-ko-St)'nin $\ln\Omega_1^\circ$; $1/T$ grafiği
(Figure 7. $\ln\Omega_1^\circ$; $1/T$ graph of P(DEAMSt%38-co-St) for alcohols)

Şekil 6 ve 7'deki grafiklerin eğimlerinden ($Eğim = \Delta H_1^\circ / R$) bulunan sonsuz seyreltik haldeki karışımların kısmi molar ısıları Tablo 8'de verildi. P(DEAMSt%38-ko-St) polimerine ait sonsuz seyreltik halde çözücülerin kısmi molar serbest enerji eşitlik (8) kullanılarak hesaplandı. (ΔG_1° (kal/mol)) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473K) Tablo 9'da verildi.

Tablo 8. Alkol ve hidrokarbonlar için P(DEAMSt%38-ko-St)'nin sonsuz seyreltik halde kısmi molar ısı (ΔH_1° (kalmol)) değerleri

(Table 8. The partial molar enthalpies (ΔH_1° cal/mol) values of P(DEAMSt%38-co-St) for the alcohol and hydrocarbons in infinite dilute state)

Problar	ΔH_1°
Etil Alkol	7293.88
1-Propil Alkol	7158.36
1-Bütil Alkol	7156.98
1-Pentil Alkol	6327.81
n-Hekzan	5639.31
n-Heptan	6357.41
n-Oktan	6957.88
n-Nonan	7740.56

Tablo 9. Sonsuz seyreltik halde alkol ve hidrokarbonların P(DEAMSt%38-ko-St) için kısmi molar serbest enerji (ΔG_1°) (kal/mol) değerlerinin sıcaklıkla değişimi (433-473K)

(Table 9. The change in the partial molar free energy (ΔG_1°) (cal/mol) values for P(DEAMSt%38-co-St) of the alcohol and hydrocarbons in infinite dilute state with temperature (433-473K))

Sıcaklık ($^\circ K$)	ΔG_1° (kal/mol)				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	163.42	28.10	-164.39	-328.90	-517.89
1-Propil Alkol	430.85	314.12	126.88	-23.02	-214.76
1-Bütil Alkol	706.99	600.02	421.74	276.02	85.27
1-Pentil Alkol	998.68	955.90	784.82	665.33	492.40
n-Hekzan	60.58	-53.65	-208.58	-331.61	-472.20
n-Heptan	501.99	383.68	226.70	90.52	-61.09
n-Oktan	917.22	811.25	627.20	501.22	336.40
n-Nonan	1378.78	1258.21	1076.14	934.92	761.11



Literatürde önerilen [18] Ω_1^∞ değerlerinin polimer-çözücü sistemleri için 5'den küçük olması gerekir. Bu değer 5 ile 10 arasında ise orta derecede çözücü 10'dan büyük ise polimer-çözücü olmayan sistemleri tanımlar. Yine Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) değerinden polimer-çözücü etkileşim değerlerinin polimeri çözebilmesi için 0.5'den küçük olması gerekir [19]. Bizim bulduğumuz Ω_1^∞ ve χ_{12}^∞ değerleri Tablo 6-7'den de görüldüğü gibi hem alkol hem de hidrokarbonlar için polimer-çözücü olmayan sistemler için bulunan değerler cinsindedir, yani Ω_1^∞ değerleri 5'den büyük χ_{12}^∞ değerleri 0.5'den büyük bulunmuştur. Kullanılan alkol ve hidrokarbon serisi P(DEAMSt%38-ko-St)) için polimer-çözücü olmayan sistemleri içerir. Bu değerler (alkol ve hidrokarbonlarda) karbon sayısı arttıkça artmış, sıcaklık artışı ile de azalmıştır. Bu da daha yüksek sıcaklıklarda kullanılan çözücülerin P(DEAMSt%38-ko-St) polimerini çözeceği anlamına gelir [20 ve 21]. Sonsuz seyreltik hal için kısmi molar ısı (Şekil 5-6)'dan hesaplanan ΔH_1^∞ ve kısmi molar serbest enerji ΔG_1^∞ değerleri bütün çözücüler için pozitif ve endotermik bulundu, Tablo 8-9'de verildi. Karışımın kısmi molar ısısı ΔH_1^∞ değerleri çözücülerin karbon sayısına göre değişiklik gösterdi. ΔG_1^∞ değerleri ise bütün çözücüler için sıcaklıkla artışı ile azaldı [22]. Bu da polimer-çözücü olmayan sistemler için beklenen değerler cinsindedir. Bütün çözücüler için bulunan ΔH_1^s , ΔG_1^s , ΔS_1^s , Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri polimer-çözücü olmayan sistemler için bulunan değerler cinsindedir [23 ve 24].

Tablo 10. P(DEAMSt%38-ko-St) için alkol ve hidrokarbonların molar buharlaşma entalpi (ΔH_v (kal/mol)değerleri)
(Table 10. The molar evaporation enthalpy values (ΔH_v (cal/mol)) of alcohol and hydrocarbons for P(DEAMSt%38-co- St))

Problar	ΔH_v (kal/mol)
Etil Alkol	10512.42
1-Propil Alkol	11468.17
1-Bütil Alkol	13018.23
1-Pentil Alkol	14105.12
n-Hekzan	6920.76
n-Heptan	7897.07
n-Oktan	9013.23
n-Nonan	10091.97

Tablo 11. P(DEAMSt%38-ko-St) için ($\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1$) değerleri
(Table 11. ($\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1$) values for P(DEAMSt%38-co-St))

Sıcaklık ($^\circ K$)	$(\delta_1^2-\Delta G_1^\infty/V_1)$				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	78.37	73.01	68.14	62.66	57.13
1-Propil Alkol	72.38	68.04	64.28	60.01	55.97
1-Bütil Alkol	67.04	63.71	60.89	57.70	54.78
1-Pentil Alkol	63.54	60.33	58.00	55.24	52.78
n-Hekzan	23.64	21.87	20.24	18.32	16.33
n-Heptan	26.88	25.41	24.09	22.60	21.11
n-Oktan	28.99	27.63	26.59	25.23	24.01
n-Nonan	29.56	28.40	27.47	26.32	25.28

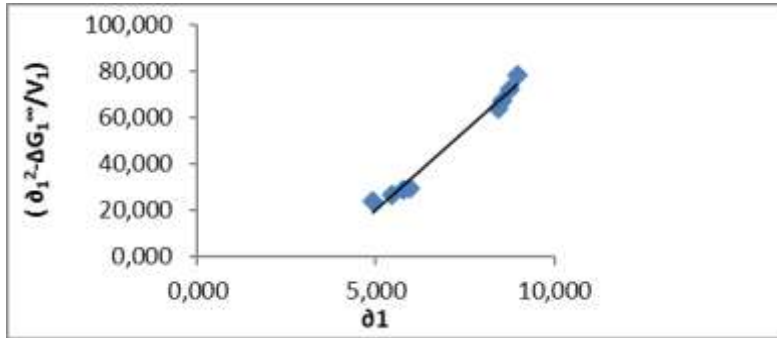
P(DEAMSt%38-ko-St) çözücüler için çözünürlük parametresi (δ_1) (eşitlik 11) kullanılarak hesaplandı. Çözücülerin kopolimer üzerindeki

molar buharlaşma entalpileri (ΔH_v) (eşitlik 12) kullanılarak tayin edildi. Eşitlik 10.'a göre polimerlerin çözünürlük parametresi δ_2 hesaplamak için her çözücüye ait ($\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1$) değerleri bulundu [23]. Bu değerler Tablo 10-12 de verildi.

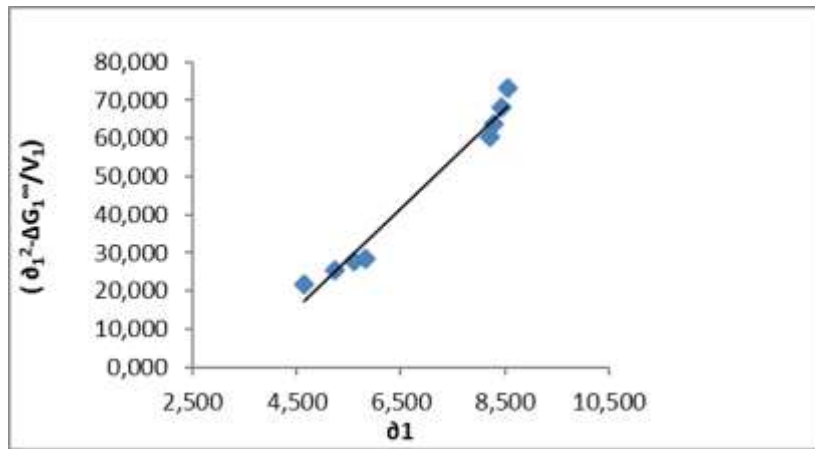
Tablo 12. P(DEAMSt%38-ko-St) için alkol ve hidrokarbonların çözünürlük parametreleri δ_1 ($(\text{kal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)
(Table 12. The solubility parameter (δ_1 ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)) values of alcohol and hydrocarbons for P(DEAMSt%38-co-St))

Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)	δ_1 ($(\text{kal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)				
	433	443	453	463	473
Etil Alkol	8.97	8.57	8.13	7.67	7.16
1-Propil Alkol	8.76	8.44	8.10	7.73	7.35
1-Bütül Alkol	8.55	8.29	8.02	7.74	7.45
1-Pentil Alkol	8.42	8.21	7.98	7.74	7.50
n-Hekzan	4.90	4.65	4.37	4.07	3.73
n-Heptan	5.43	5.24	5.02	4.80	4.56
n-Oktan	5.78	5.61	5.44	5.25	5.05
n-Nonan	5.97	5.82	5.66	5.50	5.33

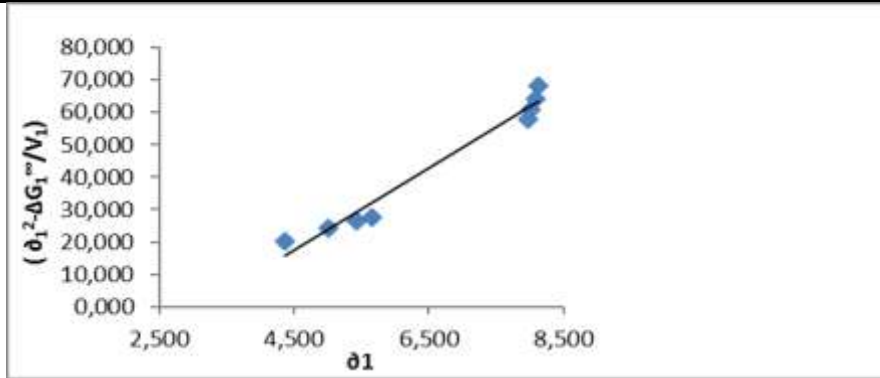
Bulunan ($\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1$) değerleri farklı sıcaklıklarda (433-473K) arasında çözücülerin çözünürlük parametrelerine (δ_1) karşı grafiğe alındı (Şekil 8-12). Elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından P(DEAMSt%38-ko-St) için çözünürlük parametreleri (δ_2) tayin edildi. Tablo 13'de verilmiştir.



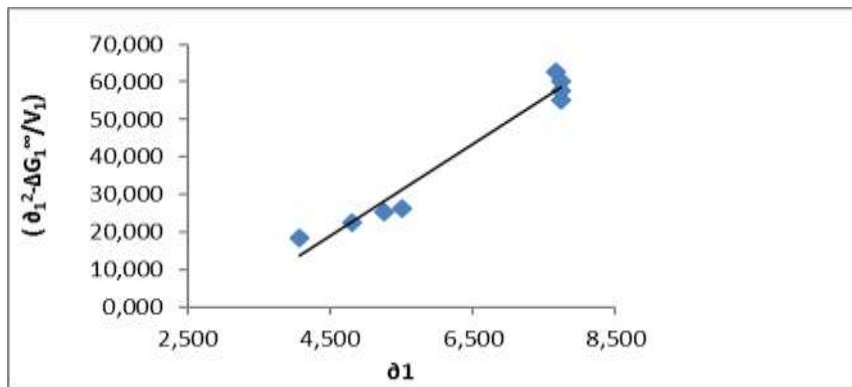
Şekil 8. P(DEAMSt%38-ko-St) için 433K de [$\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1$]; δ_1 grafiği
(Figure 8. [$\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1$]; δ_1 graph at 433K for P(DEAMSt%38-co-St))



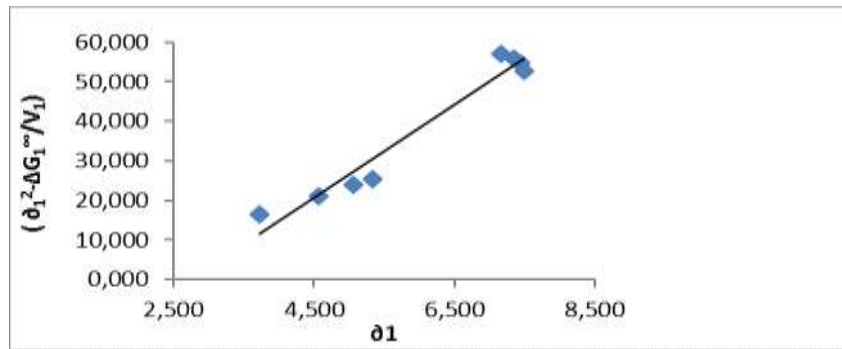
Şekil 9. P(DEAMSt%38-ko-St) için 443K de [$\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1$]; δ_1 grafiği
(Figure 9. [$\delta_1^2 - \Delta G_1^{\infty}/V_1$]; δ_1 graph at 443K for P(DEAMSt%38-co-St))



Şekil 10. P(DEAMSt38-ko-St)'ne ait 453K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\circ / V_1]$; δ_1 grafiği
(Figure 10. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\circ / V_1]$; δ_1 graph at 453 K for P(DEAMSt38-co-St))



Şekil 11. P(DEAMSt38-ko-St)'ne ait 463K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\circ / V_1]$; δ_1 grafiği
(Figur 11. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\circ / V_1]$; δ_1 graph at 463 K for P(DEAMSt38-co-St))



Şekil 12. P(DEAMSt38-ko-St)'ne ait 473K de $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\circ / V_1]$; δ_1 grafiği
(Figure 12. $[\delta_1^2 - \Delta G_1^\circ / V_1]$; δ_1 graph at 473K for P(DEAMSt38-co-St))

Tablo 13. (433-473K) sıcaklık aralığında P(DEAMSt38-ko-MMA)'nin
çözünürlük parametreleri δ_2 (kal/cm³)^{1/2}
(Table 13. The solubility parameters δ_2 (cal/cm³)^{1/2} of P(DEAMSt38-co-
St) in temperature range 433-473K)

T (°K)	Eğim	δ_2 ((kal/cm ³) ^{1/2})		
		Kayma	Eğimden	Kaymadan
433	13.51	47.06	6.75	6.86
443	13.05	43.33	6.53	6.58
453	12.69	39.88	6.34	6.32
463	12.21	36.04	6.10	6.00
473	11.72	32.04	5.86	5.66



Tablo 13'den de görüldüğü gibi P(DEAMSt%38-ko-St) için çözünürlük parametresi 443K'de eğim ve kaymaları sırasıyla $6.53(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $6.58(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ olarak bulundu. 473K de bu değerler eğim ve kaymaları sırasıyla $5.86(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $5.66(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ azalmıştır. P(DEAMSt%38-ko-St) polimerinin çözünürlük parametresi (δ_2) değeri sıcaklık arttıkça azaldı. Bu da yüksek sıcaklıklarda kullanılan çözücülerin P(DEAMSt%38-ko-St) polimerini çözeceğini gösterir [13, 20 ve 23].

5. SONUÇ (CONCLUSION)

Ters gaz kromatografisi tekniği polimerik materyallerin karakterizasyonu, fizikokimyasal özellikleri ve termodinamik özelliklerinin tayini için oldukça güvenilir bilgiler sağlar. Bu teknik polimer-çözücü etkileşmelerini tayin etmek için başarılı bir şekilde yaygın olarak kullanılır. P(DEAMSt%38-ko-St) polimeri için $T_g:98^\circ\text{C}$ ve alkoller için ΔH_a negatif hidrokarbonlar için pozitif bulunmuştur. Buda alkollerin OH gruplarından dolayı kopolimerle etkileşimlerinin olduğunu gösterir. Ayrıca çözücülerin yapısındaki karbon sayısı arttıkça ΔH_a değerleri de artmıştır. Sorpsiyona ait Δ_1^s , ΔG_1^s , ΔS_1^s ve sonsuz seyreltik hal için Ω_1^∞ , χ_{12}^∞ , ΔH_1^∞ ve ΔG_1^∞ değerleri ve polimer-çözücü olmayan sistemleri cinsinden bulundu. Alkollerin polimerlerle etkileşimi hidrokarbonlardan daha iyi olduğu görüldü. Bu da alkollerde (OH) gruplarının hidrokarbonlardaki CH_2 gruplarından daha fazla katkıda bulunduğu söylenir. Sonsuz seyreltik hal için bulunan Ω_1^∞ ve χ_{12}^∞ değerleri polimer-çözücü olmayan sistemler için bulunan sonuçları destekledi. Ayrıca P(DEAMSt%38-ko-St) polimeri için çözünürlük parametresi (δ_2) (433-473K)'sıcaklıkları arasında eğim kaymadan hesaplandı. Sıcaklık arttıkça kopolimerin çözünürlük parametresi değerleri azaldı. Bu da yüksek sıcaklıklarda çözücülerin polimeri çözebileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Smidsrod, O. and Guillet, J.E., (1969). Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography. *Macromolecules*, 11(1):228-235.
2. Pricej, G.J.İ, Guillet, J.E., and Purnell, J.H., (1986). Measurement of Solubility Parameters by Gas-Liqu Chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol:369, Pp:273-280.
3. Etxeberria, A., Alfageme, J., Uriarte, C., and Iruin, J.J., (1992). Inverse Gas Chromatography in The Charecterization of Polymeric Materials. *J of Chromeatography*, 607:227.
4. Temüz, M.M., Coşkun, M., and Açıkses, A., (2006). Determination of Some Thermodynamic Parameters of Poly(Styrene-Graft-Ethyl Methacrylate) Using Invers Gas Chromatography, *Journal of Macromolecules Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, 609-619.
5. Munk, P., Al-Saigh, Z.Y., and Card, T.W., (1985). Inverse Gas Chromatography. 3. Dependence of Retention Volume on The Amount of Probe Injected, *Macromolecules*, 18, 2196.
6. Al-Saigh, Z.Y., (1996). Inverse Gas Chromatographic Characterization of Polyethylene Oxide Chromatography, *Polymer*, 40, 25-32.
7. Smidsrod, O. and Guillet, J.E., (1973). *Advances in Analitical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography*, New York, Vol:11, Pp:187.



8. Al-Saigh, Z.Y., (1987). Miscibility and Surface Characterization of A Poly(Vinylidene Fluoride)- Poly(Vinyl Methyl Ketone) Blend by Inverse Gas Chromatography, *Polymer*, 40:3479.
9. Di Paola-Baranyi, G., and Guillet, J.E., (1978). Estimation of Polymer Solubility Parameters by Gas Chromatography, *Macromolecules*, Vol:11, 228-235.
10. Açıkse, A., Kaya, İ., Sezek, U., and Kırılmış, C., (2005). Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of Poly(3-Mesityl-2-Hydroxypropyl Methacrylate-co-An Vinyl-2-Pyrrolidone), *Polymer*, 46, 11322-11329.
11. Yampolskii, Y. and Belov, N., (2015). Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, 48, 6751-6767.
12. Braun, J.M. and Guillet, J.E., (1977). Determination of Crystallinity by Gas Chromatography Effect of Curvilinearity of Retention Diagrams, *Macromolecules*, 10, 101.
13. Kong, X., Dulce, M., Silveira, L.V., Zhao, L., and Choi, P., (2002). A Pseudo Equation-of-State Approach For The Estimation of Solubility Parameters of Polyethylene by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules* 35, 8586-8590.
14. Karagöz, M.H., Erge, M.H., and İltter, Z., (2009). Analysis of Physical and Thermodynamic Properties of Poly(2-Phenyl-1,3-Dioxolane-4-Yl-Methyl-Methacrylate-Co-Ethyl Methacrylate) Polymer with Inverse Gas Chromatography, *Asian Journal of Chemistry*, Vol:21, No:5, Pp:403.
15. Açıkse, A., Çömez, N., and Biryan, F., (2018). Preparation and Characterization of Styrene Bearing Diethanolamine Side Group, Styrene Copolymer Systems and Their Metal Complexes, *International Journal of Polymer Science*, Vol:2018, Article ID:6703783, Pp:15.
16. Erdik, E., (1975). *Denel Organik Kimya*, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları No:45, Ankara.
17. Chen, C.T. and Al-Saigh, Z.Y., (1990). Characterization of Poly (Ethyl-Methacrylate) by Inverse Gas Chromatography. *Polymer*, 3, 1170.
18. Guillet, J.E. and Purnel, J.H., (1973). *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography*, New York.
19. Klein, J. and Jeberien, H.E., (1980). Dependence of Thermodynamic Properties of Poly(Ethylene Glycol), *Macromolecules Chemistry*, 181, 1237.
20. Açıkse, A., Kaya, İ., and Horoz, G., (2006). Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of Poly (3-Mesityl-2-Hydroxypropyl Methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol:101, Pp:101-109.
21. Sanetra, R., Kolarz, B.N., and Wlochowicz, A., (1987). Determination of Thermodynamic Data For The Interaction Of Aliphatic Alcohols with Poly (Styrene-co-Divinyl Benzene) Using Inverse Gas Chromatography. *Polymer*, 28:1753.
22. Di Paola-Baranyi, G. and Guillet, J.E., (1978). Estimation of Polymer Solubility Parameters by Gas Chromatography, *Macromolecules*, Vol:11, 228-235.
23. İltter, Z., Öncü, İ., Karagöz, M.H., Ercan, S., and Alhanlı, F., (2016). Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of Two New 1,3-Dioxolane Containing Copolymers, *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, Vol:38, No:3.
24. Yazıcı, D.T., Aşkın, A., and Bütün, V., (2008). GC Investigation of The Solubility Parameters of Water-Soluble Homopolymers and Doublehydrophilic Diblock Copolymers. *Chromatographia*, Vol:67, pp:741-747.