

İnvers Gaz Kromatografisiyle Alkil Metakrilat Polimerlerinin Etkileşim ve Çözünürlük Parametrelerinin İncelenmesi

İsmet KAYA

*Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
Kahramanmaraş-TÜRKİYE*

Eyüp ÖZDEMİR, Mehmet COŞKUN

*Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Elazığ-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 6.10.1995

PMMA, PEMA, PİBMA ve Pt-BMA'nın polimer çözünürlük (δ_2) parametrelerini hesaplamak için alkanlar, asetatlar, ketonlar, aromatikler, THF ve metanol'un 413-443 K sıcaklıklarında invers gaz kromatografisiyle (i.g.c.) Flory-Huggins etkileşim parametreleri (χ) ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) belirlendi. Ayrıca, problemlerin sonsuz seyreltikteki kütle kesri aktiflik katsayıları $(a_1/W_1)^\infty$, 413-443 K'de hesaplandı.

Study of Interaction and Solubility Parameters of Alkyl Methacrylate Polymers by Inverse Gas Chromatography

Flory-Huggins interaction parameters (χ) and partial molar free energies of mixing (ΔG_1^∞) have been determined by inverse gas chromatography (i.g.c.) at temperatures 413-443 K for alkanes, acetates, ketones, aromatics, THF and methanol to estimate the polymer solubility parameters (δ_2) of PMMA, PEMA, PİBMA and Pt-BMA. Furthermore, weight fraction activity coefficients $(a_1/w_1)^\infty$ of probes were calculated at infinite dilution at 413-443 K.

Giriş

Polimerik maddelerin termodinamik özelliklerinin incelenmesinde invers gaz kromatografisi metodu (i.g.c) ilk defa 1969 yılında Smidsrod ve Guillet tarafından kullanılmıştır¹. Son yıllarda DiPaola-Baranyi ve Guillet² sabit faz olarak bir polimer kullanarak polimerlerin çözünürlük parametrelerini belirlemek için invers gaz kromatografisinin uygun ve basit bir metod olduğunu göstermişlerdir. Metodun esası, değişik küçük moleküllü problemlerin tutunma zamanları verilerinden faydalanılarak polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime sıcaklığı (Tm), sorpsiyona ait entalpi (ΔH_1^s) ve entropi (ΔS_1^s), kütle kesri aktiflik katsayısı $(a_1/W_1)^\infty$ karışımın kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) ve çözünürlük parametresi gibi termodinamik

özellikler belirlenebilir³. Burada prob olarak kullanılan küçük moleküllerin spesifik alıkonma hacim (V_g°) değerleri aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanır⁴.

$$V_g^\circ = \Delta t 273.2 F / T_{oda} w 3 / 2 [(P_i / P_0)^2 - 1 / (P_i / P_0)^3 - 1] \quad (1)$$

burada w, kolon sabit fazındaki polimer gram miktarı, F, taşıyıcı gazın oda sıcaklığındaki T_{oda} akış hızı (ml/dak.), P_i ve P_0 sırasıyla taşıyıcı gazın kolona giriş ve çıkış basınçları (mm Hg), Δt , net alıkonma süresi olup probun alıkonma süresinden t_p , metan veya hava gibi kolonla pratikte etkileşmeyen bir maddenin alıkonma süresi t_g , çıkarılarak ($\Delta t = t_p - t_g$) belirlenir⁵.

Bu çalışmada kullanılan farklı çözücülerin sonsuz seyreltikteki (polimer-çözücü) Flory-Huggins etkileşim parametreleri (χ) aşağıdaki denklem yardımıyla belirlenir:

$$\chi = \ln(273.2 R \nu_2 / V_g^\circ V_1 P_1^0) - 1 - [P_1^0 / RT (B_{11} - V_1)] \quad (2)$$

burada R evrensel gaz sabiti, ν_2 polimerin spesifik hacmi (ml/g) V_1 çözücünün molar hacmi, P_1^0 çözücünün buhar basıncı ve B_{11} gaz haldeki çözücünün ikinci etkileşim katsayısıdır.

Probların farklı sıcaklıktaki buhar basıncı P_1^0 , Antoine denkleminde belirlenir.

$$\log P_1^0 = A - B / (t + C) \quad (3)$$

burada t sıcaklık ($^\circ C$), A, B ve C birer sabitler olup literatürden alınmıştır⁶. B_{11} , probların ikinci etkileşim parametresi aşağıdaki bağıntı yardımıyla belirlenir²:

$$B_{11} / V_c = 0.43 - 0.886 T_c / T - 0.694 (T_c / T)^2 - 0.0375 (n - 1) (T_c / T)^{4.5} \quad (4)$$

burada T_c ve V_c proba ait kritik sıcaklık ve hacimdir. n ise prob karbon sayısını ifade eder.

Çözücülerin molar hacim V_1 değerleri aşağıdaki denklemlerle hesaplanır⁶.

$$0.2 \leq Tr \leq 0.8 \text{ için}$$

$$V_r^\circ = 0.33593 - 0.33953 Tr + 1.51941 Tr^2 - 2.02512 Tr^3 + 1.11422 Tr^4 \quad (5)$$

$$0.8 < Tr < 1.0 \text{ için}$$

$$V_r^\circ = 1.0 + 1.3(1 - Tr)^{1/2} \log(1 - Tr) - 0.50879(1 - Tr) - 0.91534(1 - Tr)^2 \quad (6)$$

$$0.2 < Tr < 1.0 \text{ için}$$

$$\Gamma = 0.29607 - 0.09045 Tr - 0.04842 Tr^2 \quad (7)$$

$$V_1 / V^R = V_r^\circ(Tr) [1 - w \Gamma(Tr)] / V_r^\circ(Tr^R) [1 - w \Gamma Tr^R] \quad (8)$$

burada V_r° ve Γ indirgenmiş sıcaklık fonksiyonları, w, asentrik faktör, Tr, indirgenmiş sıcaklık, $V^R = M/d$, M ve d sırasıyla çözücünün moleküler kütlesi ve yoğunluğu ve Tr^R ise indirgenmiş referans sıcaklıktır.

Çözücü problemlerin sonsuz seyreltikteki kütle kesri aktivite katsayıları $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) değerleri aşağıdaki denklemler yardımıyla belirlenir:

$$(a_1/w_1)^\infty = \ln(273.2R/P_1^0 V_g^\circ M_1) - P_1^0 [(B_{11} - V_1)/RT] \quad (9)$$

$$\Delta G_1^\infty = RT \ln(a_1/w_1)^\infty \quad (10)$$

burada M_1 , çözücünün molekül kütlesi, a_1 , çözücü aktivitesi ve w_1 , çözeltideki çözücü kütle fraksiyonudur.

Flory-Huggins parametresi χ esas itibarıyla değişik küçük moleküllü problemlerin sabit fazdaki polimerlerin üzerindeki tutunma zamanlarından faydalanarak çabucak belirlenebilir. Flory teorisiyle Hildebrand-Scatchard teorisi birleştirilerek χ ile çözünürlük parametresi arasında bir ilişki kurulursa aşağıdaki (denk.11) gibi olur.

$$\chi = V_1/RT(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11)$$

Polimerlerin ve kullanılan problemlerin çözünürlük parametresi (δ_2, δ_1) değerleri de DiPaola-Baranyi ve Guillet²'in belirttiği gibi sırasıyla aşağıdaki bağıntılar yardımıyla belirlenir:

$$(\delta_1^2/RT) - \chi/V_1 = (2\delta_2/RT)\delta_1 - \delta_2^2/RT \quad (12)$$

$$\delta_1^2 - (\Delta G_1^\infty/V_1) = (2\delta_2)\delta_1 - \delta_2^2 \quad (13)$$

$$\delta_1 = (\Delta H_v - RT/V_1)^{1/2} \quad (14)$$

burada δ_1 kullanılan probun δ_2 polimerin çözünürlük parametresidir. ΔH_v probun kaynama notasındaki buhar basıncı olup farklı sıcaklıklardaki değeri de Reid ve arkadaşlarının⁶ verdiği bağıntılar yardımıyla belirlenir.

Bu çalışmada i.g.c metodu kullanılarak; metanol, THF, aromatikler, asetatlar, ketonlar ve alkanlar ile poli (metil metakrilat)(PMMA), poli (etil metakrilat) (PEMA), poli (isobutil metakrilat) (PİBMA) ve poli (tert-butil metakrilat) (Pt-BMA)'ın Flory-Huggins etkileşim parametresi χ , ağırlıkça aktiflik katsayıları $(a_1/w_1)^\infty$, karışımın kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) ve polimerlerin çözünürlük parametresi (δ_2) değerleri belirlendi.

Denel Bölüm

Materyal

Bu çalışmada polar ve non-polar olmak üzere onüç prob kullanıldı. Kimyasal yapı ve polaritesi farklı olan bir kaç grup seçildi. Seçilen problemlerden metanol, aseton, metil asetat, etil asetat, etil metil keton, tetrahidrofuran, benzen ve o-ksilen kromatografik düzeyde olup Merck firmasından temin edildi. n-oktan, n-nonan, n-dekan, n-undekan ve n-dodekan da kromatografik düzeyde olup Aldrich Chemical Co. firmasından temin edildi. PMMA ağırlıkça ortalama moleküler kütlesi M_w , ($M_w=120.000$, $d=1,190 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1,4893$), ve viskozite ortalama moleküler kütleleri M_v , PEMA ($M_v=215.000$, $d=1,110 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1,4850$, $a=0,79$, $K=0,00283 \text{ mlg}^{-1}$), PİBMA ($M_v=155.000$, $d=1,090 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1,4770$, $a=0,79$, $K=0,00218 \text{ mlg}^{-1}$), Pt-BMA ($M_v=75.000$, $d=1,022 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}=1,4638$, $a=0,63$, $K=0,0220 \text{ mlg}^{-1}$) olarak belirlendi. Polimerler

toz halinde Aldrich Chemical Co. firmasından temin edildi. Chromosorb w (45-60 mesh) Sigma firmasından temin edildi.

Alet ve Kolonların Hazırlanması

Ölçümlerde GC 14A model Shimadzu gaz kromatografisi ve alev iyonlaşmalı dedektör (FID) kullanıldı. Taşıyıcı gaz olarak saf azot (N_2) gazı kullanıldı. Kolon ölü hacmini belirlemek için kolonla etkileşmeyen madde olarak metan gazı kullanıldı. Taşıyıcı gazın akış hızı bir sabun köpüğü flow metresiyle oda sıcaklığında 20 ml dak^{-1} olarak ölçüldü. Kolon giriş ve çıkış basınçları bir cıva manometresi yardımıyla ölçüldü. Metan gazı laboratuvarında sodyum asetatla sodyum hidroksit'in reaksiyonu sonucu elde edildi⁷.

Kolonlar metilenklorürle yıkanıp kurutulduktan sonra Tablo 1'de verildiği gibi dolduruldu. Polimerler uygun çözücülerde çözüldükten sonra çözeltinin üzerine destek katısı olarak Chromosorb w (45-60 mesh) ilave edildi. Düşük basınçta evaporatörde çözücüler uzaklaştırıldıktan sonra 60°C 'de vakum etüvünde iyice kurutuldu. Hazırlanan dolgu maddeleri bir vakum pompası yardımıyla 2,1 metre 3,2 mm iç çaplı spiral cam kolonlara dolduruldu. Kolonlar 80°C 'de ve hızlı taşıyıcı gaz akış hızında 24 saat şartlandırıldı. Problar her bir sıcaklık için $0.3 \mu\text{L}$ hacminde $1 \mu\text{L}$ 'lik bir Hamilton enjektörle enjekte edildi. Ölçümler Shimadzu CR 6A Chromatopac model integratörde kaydedildi.

Tablo 1. Sabit faz ve kolon oranları

Kolon	Çözücü	Polimer dolgu oranı(%w/W)	polimer kütlesi (g)	Destek katısı kütlesi (g)	Kolon uzunluğu (cm)
PMMA	Benzen	9,55	0,53600	6,15731	210
PEMA	N,N-Dimetilasetamid	10,00	0,60000	6,60000	210
PİBMA	N,N-Dimetilasetamid	10,00	0,58595	5,85948	210
Pt-BMA	N,N-Dimetilasetamid	7,43	0,43108	5,80108	210

Çalışmada kullanılan problemlerin çözünürlük parametreleri δ_1 (denk.14), buhar basınçları P_1^0 (denk.3) ve molar hacim V_1 (denk. 5,6,7,8) değerleri 413-443 K arasında hesaplandı ve Tablo 2'de verildi.

Tablo 2. 413-443 K arasında problemlerin çözünürlük parametresi δ_1 , buhar basıncı P_1^0 ve molar hacim, V_1 değerleri

Prob/T(K)	$\delta_1(kal/cm^3)^{1/2}$				P_1^0 (mm Hg)				$V_1(cm^3/mol)$			
	413	423	433	443	413	423	433	443	413	423	433	443
Metanol	10.26	9.88	9.34	9.06	9.01	9.26	9.49	9.71	55.56	56.76	58.04	59.26
Aseton	6.68	6.43	6.13	5.83	8.85	9.05	9.25	9.43	102.11	104.51	106.81	109.21
Met.Aset.	6.55	6.29	6.01	5.72	8.23	8.44	8.65	8.85	110.16	112.74	115.21	117.79
Etl.Aset.	6.40	6.17	5.93	5.69	8.84	9.04	9.23	9.40	135.47	138.73	141.81	144.96
E.M.K.	6.65	6.43	6.21	5.97	8.31	8.52	8.73	8.92	124.36	127.27	130.05	133.00
THF	6.15	5.90	5.66	5.41	7.06	7.35	7.62	7.75	134.62	139.91	145.20	150.49
Benzen	6.20	5.97	5.74	5.51	7.90	8.13	8.34	8.55	146.67	152.67	158.59	164.51
O-Ksilen	6.93	6.77	6.61	6.45	6.51	6.78	7.03	7.26	167.68	171.62	175.54	179.48
n-Oktan	5.61	5.45	5.29	5.13	7.01	7.26	7.50	7.72	225.00	230.29	235.27	240.55
n-Nonan	5.78	5.63	5.48	5.33	6.33	6.61	6.87	7.11	246.87	252.20	257.92	263.58
n-Dekan	5.90	5.76	5.62	5.48	5.67	5.97	6.26	6.52	269.19	275.18	281.23	287.21
n-Undekan	6.01	5.87	5.73	5.60	4.38	4.73	5.07	5.38	290.86	297.15	303.78	310.08
n-Dodekan	6.09	5.95	5.82	5.69	5.02	5.35	5.66	5.95	313.19	320.61	327.58	334.44

Sonuçlar ve Tartışma

Onüç çözücünün spesifik alıkonma hacmi (V_g°) dört farklı sıcaklıkta (413, 423, 433 ve 443 K) PMMA, PEMA, PİBMA VE Pt-BMA doldurulmuş kolonlar kullanılarak belirlendi. Probların (organik çözücü) spesifik hacim (V_g°) değerleri denklem (1)'e göre hesaplanıp Tablo 3'de verildi. $1/T; \ln V_g^\circ$ grafikleri polimer-prob (organik çözücü) arasındaki etkileşimler hakkında önemli bilgiler verir⁸. PMMA, PEMA, PİBMA ve Pt-BMA polimerlerinin camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) tekniğiyle sırasıyla 110, 70, 53 ve 111 °C olarak bulundu¹⁰⁻¹². Camsı geçiş sıcaklığı altında polimer-prob arasında adsorpsiyon olayı, üzerinde ise adsorpsiyonla birlikte absorpsiyon olayı da olmaktadır. Bu ikisini de içine alan sorpsiyon olayının da olduğu kabul edilmektedir⁹.

PMMA, PEMA, PİBMA ve Pt-BMA'la hazırlanmış kolonların 413-443K sıcaklıkları arasında hesaplanan (χ), $(a_1/w_1)^\infty$ ve (ΔG_1^∞) değerleri Tablo 4 ve 5'de verildi.

Tablo 3. Seçilmiş problemlerin 413-443 K arasındaki V_g° (cm^3/g) değerleri

Kolon	T(K)	Metl.	Astn.	M.Ast.	E.Ast.	E.M.K.	Prob								
							THF	Benz.	O-ksl.	n-Okt.	n-Non	n-Dek.	n-Undk.	n-Dodk.	
							$V_g^\circ (cm^3/g)$								
PMMA	413	6.20	6.33	6.46	6.83	7.62	6.91	9.00	17.46	8.01	8.73	13.03	16.74	14.88	
	423	5.99	6.31	6.22	6.62	7.31	8.10	8.92	16.25	7.51	8.40	10.65	15.17	13.89	
	433	5.78	5.64	5.96	6.35	6.98	7.64	9.18	15.10	7.09	7.46	9.86	9.80	13.04	
	443	5.22	5.48	5.59	5.90	6.41	7.13	8.83	13.52	6.64	6.43	7.62	9.20	11.92	
PEMA	413	4.07	4.79	4.66	6.17	7.15	6.94	8.86	28.16	7.21	11.24	18.13	29.66	48.79	
	423	3.80	4.36	4.28	5.45	6.00	6.28	7.92	21.83	6.20	9.30	14.27	22.67	34.06	
	433	3.55	3.98	3.93	4.68	5.23	5.48	7.34	15.91	5.39	7.68	11.57	17.71	29.50	
	443	3.35	3.75	3.72	4.33	4.76	5.03	6.45	13.20	4.93	6.74	9.62	14.18	21.06	
PİBMA	413	4.24	4.81	4.81	5.92	6.36	4.59	5.93	23.40	8.61	13.17	21.14	35.15	59.07	
	423	3.99	4.49	4.55	5.28	5.58	4.12	5.17	18.31	7.54	10.79	16.51	26.04	42.57	
	433	3.77	4.19	4.30	4.81	5.20	3.88	4.75	14.74	6.56	9.03	13.19	20.13	34.98	
	443	3.56	3.97	4.04	4.42	4.64	3.51	4.34	11.97	5.78	7.72	10.78	15.74	24.00	
Pt-BMA	413	3.89	3.44	3.43	3.49	3.49	3.60	3.99	5.13	3.60	4.97	4.27	5.04	8.13	
	423	3.92	3.52	3.44	3.54	3.52	3.57	3.82	5.03	3.86	4.99	5.76	4.75	7.25	
	433	3.97	3.68	3.62	3.62	3.65	3.81	3.86	3.95	3.68	3.78	4.07	5.11	6.32	
	443	3.92	3.80	3.68	3.71	3.78	3.75	4.14	3.95	3.75	4.89	3.94	5.16	5.52	

Metl: Metanol, Astn: Aseton, M.Ast: Metil Asetat, E.Ast: Etil Asetat, E.M.K.: Etil Metil Keton, THF: Tetrahidrofuran, Benz: Benzen, O-ksi: O-Ksilen, n-Okt: n-Oktan, n-Non: n-Nonan, n-Dek: n-Dekan, n-Undk: n-Undekan, n-Dodk: n-Dodekan.

Probların polimeri çözebilmesi için Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) değerlerinin 0.5'den küçük olması gerekmektedir¹³. PMMA için alkanlar, metanol ve o-ksilen kötü çözücü; aseton, THF, metil asetat ve etil asetat iyi çözücü; benzen ve E.M.K. yüksek sıcaklıkta iyi çözücü; PEMA için alkanlar, aromatikler, ketonlar ve metanol kötü çözücü; asetatlar ve THF yüksek sıcaklıkta iyi çözücü; PİBMA için alkanlar, aromatikler, ketonlar, metanol, THF ve etil asetat kötü çözücü; metil asetat yüksek sıcaklıkta iyi çözücü; Pt-BMA için alkanlar, aromatikler, ketonlar, metanol, THF ve etil asetat kötü çözücü; metil asetat yüksek sıcaklıkta iyi çözücü olarak bulundu.

Polimerlerin çözünürlük parametrelerinin belirlenmesi için; denklem (12) ve (13) yardımıyla hesaplanan değerlerin δ_1 'e karşı grafiği çizildi (Şekil 1,2). Bu doğruların eğim ve kayma değerlerinden polimerlerin çözünürlük parametresi (δ_2) değerleri belirlendi. Doğruların hepsinin korrelasyon katsayıları 0.99 ile 1.00 arasında değiştiği gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 6'da verildi.

Tablo 4. PMMA ve PEMA kolanları için 413-443 arası Flory-Huggins etkileşim katsayıları (χ), kütle kesri aktiflik katsayıları $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^∞) değerleri

Prob/T(K)	χ				$(a_1/w_1)^\infty$				$\Delta G_1^\infty(kkal/mol)$			
	413	423	433	443	413	423	433	443	413	423	433	443
Metanol	1.090	0.858	0.644	0.504	11.36	9.34	7.85	7.13	1.99	1.88	1.77	1.73
Aseton	0.584	0.366	0.254	0.079	7.61	6.38	5.99	5.27	1.67	1.56	1.54	1.46
Met.Ast.	0.320	0.136	-0.035	-0.164	5.96	5.17	4.58	4.22	1.47	1.38	1.31	1.27
Etl.Ast.	0.648	0.452	0.261	0.123	7.83	6.67	5.76	5.24	1.69	1.60	1.51	1.46
E.M.K.	0.831	0.648	0.463	0.327	9.18	7.89	6.83	6.22	1.82	1.74	1.65	1.61
THF	0.585	0.206	0.053	-0.080	7.53	5.37	4.81	4.40	1.66	1.41	1.35	1.30
Benzen	0.929	0.692	0.436	0.247	9.84	8.02	6.42	5.51	1.88	1.75	1.60	1.50
O-ksilen	1.395	1.188	1.001	0.871	14.31	11.85	10.03	8.99	2.18	2.09	1.98	1.93
n-Oktan	1.569	1.370	1.170	0.999	18.16	15.30	12.98	11.30	2.38	2.29	2.21	2.13
n-Nonan	2.074	1.822	1.668	1.563	28.51	22.64	19.91	18.41	2.75	2.62	2.57	2.56
n-Dekan	2.247	2.141	1.919	1.907	32.75	29.93	25.00	24.59	2.86	2.86	2.77	2.82
n-Undek.	2.564	2.447	2.327	2.212	43.92	35.05	40.08	32.20	3.10	2.99	3.18	3.07
n-Dodek.	3.244	2.958	2.676	2.450	85.31	64.72	49.32	39.81	3.65	3.51	3.35	3.24
Metanol	1.582	1.383	1.201	1.071	17.33	14.72	12.77	11.10	2.34	2.26	2.19	2.12
Aseton	0.932	0.805	0.673	0.578	10.04	9.22	8.47	7.69	1.89	1.87	1.84	1.80
Met.Ast.	0.717	0.580	0.443	0.313	8.26	7.52	6.89	6.33	1.73	1.70	1.66	1.62
Et.Ast	0.820	0.716	0.636	0.502	8.67	8.10	7.82	7.14	1.77	1.76	1.76	1.73
E.M.K.	0.964	0.914	0.821	0.694	9.78	9.60	9.11	8.37	1.87	1.90	1.90	1.87
THF	0.650	0.546	0.455	0.338	7.50	7.03	6.71	6.24	1.65	1.64	1.64	1.61
Benzen	1.014	0.880	0.729	0.631	10.00	9.03	8.03	7.55	1.89	1.85	1.79	1.78
O-ksilen	0.987	0.962	1.019	0.965	8.87	8.82	9.52	9.22	1.79	1.83	1.94	1.96
n-Oktan	1.744	1.631	1.514	1.366	20.17	18.53	17.05	15.22	2.47	2.45	2.44	2.40
n-Nonan	1.891	1.790	1.708	1.586	22.14	20.45	19.34	17.57	2.54	2.54	2.55	2.52
n-Dekan	1.986	1.918	1.828	1.743	23.54	22.33	20.80	19.48	2.59	2.61	2.61	2.61
n-Undek.	2.062	1.995	1.925	1.849	24.79	23.46	22.18	20.89	2.64	2.65	2.67	2.68
n-Dodek.	2.126	1.131	1.951	1.930	26.02	26.40	21.80	22.53	2.67	2.75	2.65	2.74

Guillet herhangi bir probun polimer için çözücü olup olmadığı hakkında kütle kesri aktiflik katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ değerlerine göre aşağıdaki bağıntıları türemiştir¹⁴.

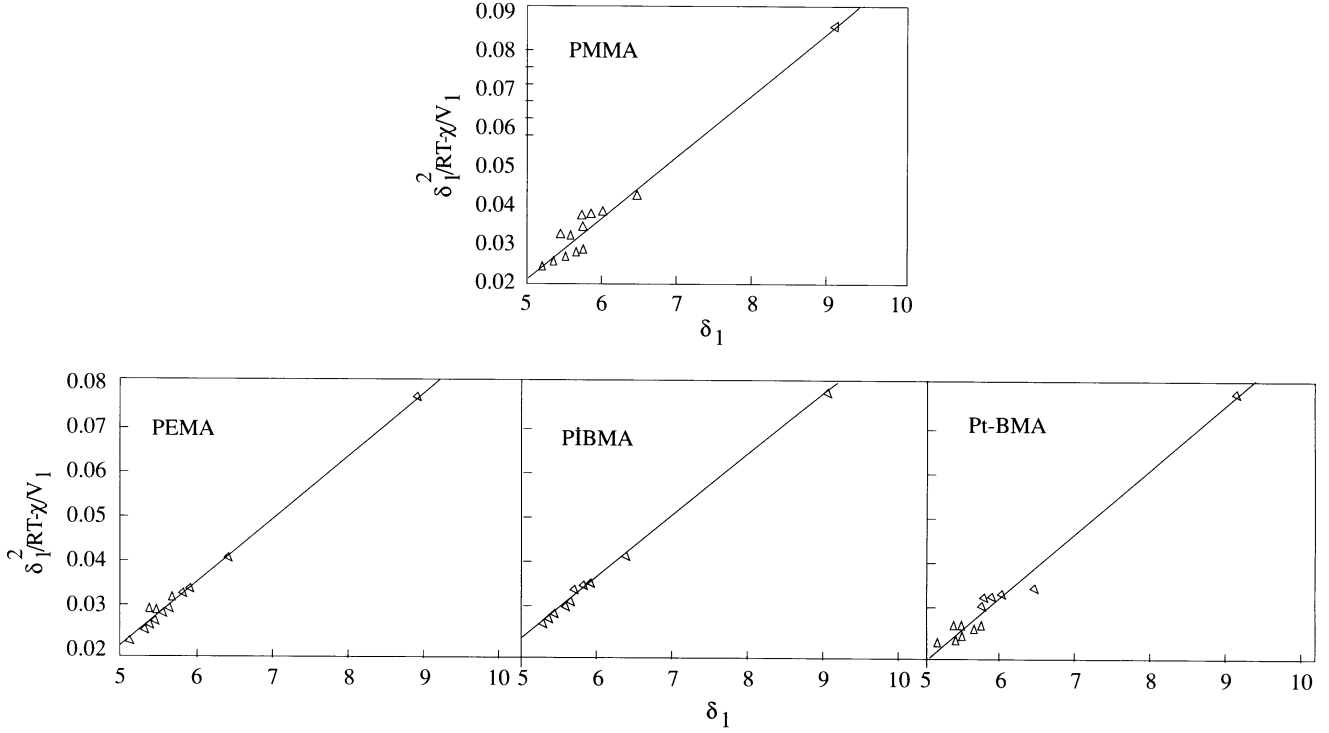
$$\begin{aligned}
(a_1/w_1)^\infty < 5 & \quad \text{iyi çözücü} \\
5 < (a_1/w_1)^\infty < 10 & \quad \text{orta derecede çözücü} \\
(a_1/w_1)^\infty > 10 & \quad \text{kötü çözücü}
\end{aligned}$$

Tablo 4 ve 5'deki (413-443 K) $(a_1/w_1)^\infty$ sonuçlarına göre PMMA kolonu için alkanlar ve o-ksilen kötü çözücü; metil asetat ve THF yüksek sıcaklıkta iyi çözücü; etil asetat, benzen, metanol ve ketonlar orta derecede çözücü; PEMA kolonu için alkanlar ve metanol kötü çözücü; THF ketonlar, asetatlar ve aromatikler orta derecede çözücü; PİBMA kolonu için alkanlar, aromatikler, E.M.K. ve metanol kötü çözücü; asetatlar, aseton ve THF yüksek sıcaklıkta orta derecede çözücü; Pt-BMA kolonu için alkanlar, aromatikler ve metanol kötü çözücü; ketonlar, asetatlar ve THF yüksek sıcaklıkta orta derecede çözücülerdir.

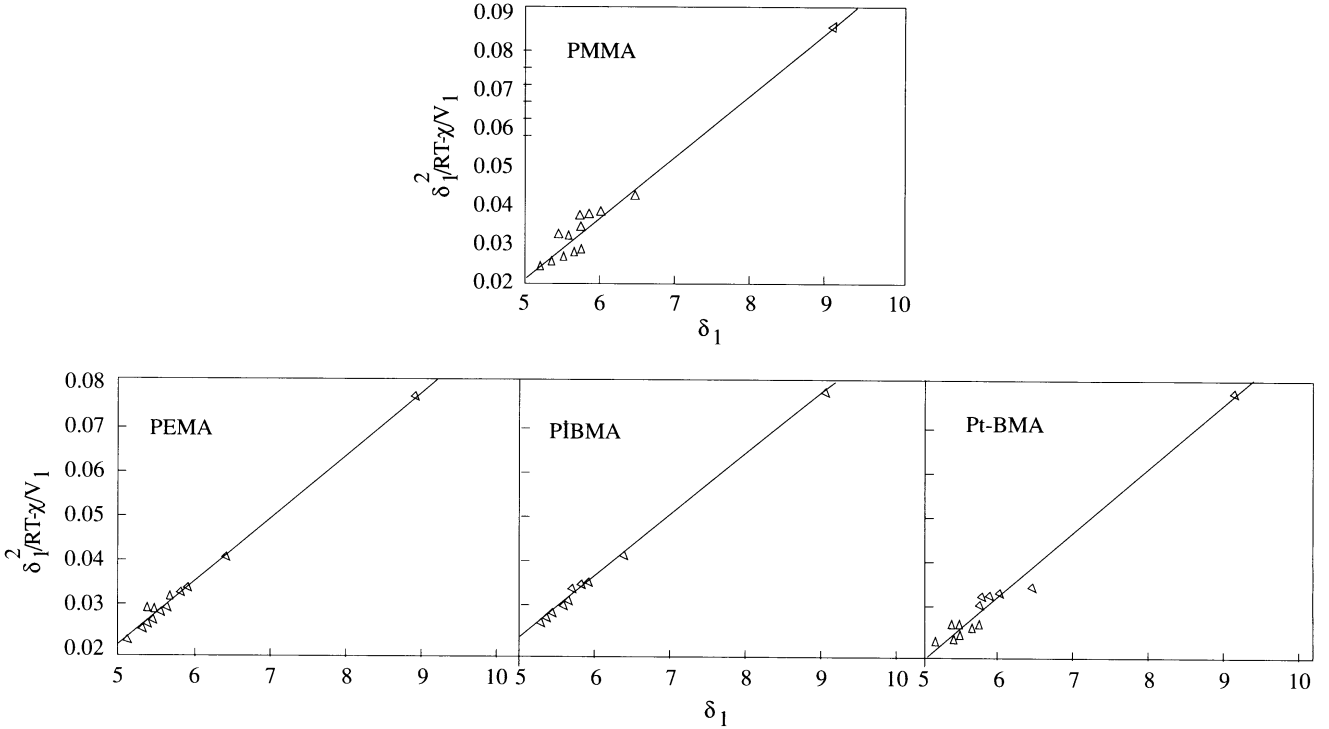
Tablo 5. PİBMA ve Pt-BMA kolon için 413-443 arası Flory-Huggins etkileşim katsayıları (χ), kütle kesri aktiflik katsayıları $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerji (ΔG_1^∞) değerleri

Prob/T(K)	χ				$(a_1/w_1)^\infty$				ΔG_1^∞ (kcal/mol)			
	413	423	433	443	413	423	433	443	413	423	433	443
Metanol	1.764	1.559	1.352	1.159	16.63	14.02	12.03	10.45	2.31	2.22	2.14	2.07
Aseton	1.081	0.946	0.794	0.639	10.00	8.96	8.05	7.27	1.89	1.84	1.79	1.75
Met.Ast.	0.840	0.703	0.537	0.379	8.00	7.08	6.34	5.83	1.71	1.65	1.59	1.55
Etl.Ast.	1.017	0.879	0.765	0.627	9.04	8.36	7.61	7.00	1.81	1.79	1.75	1.71
E.M.K.	1.208	1.100	1.005	0.845	11.00	10.33	9.16	8.59	1.97	1.96	1.91	1.89
THF	1.082	0.970	0.818	0.716	11.34	10.55	9.47	8.94	1.99	1.98	1.94	1.93
Benzen	1.434	1.325	1.183	1.045	14.94	13.83	12.42	11.21	2.22	2.21	2.17	2.13
O-ksilen	1.224	1.190	1.156	1.113	10.68	10.51	10.27	10.16	1.94	1.98	2.00	2.04
n-Oktan	1.669	1.585	1.453	1.336	16.89	15.24	14.01	12.98	2.32	2.29	2.27	2.26
n-Nonan	1.819	1.751	1.659	1.564	18.90	17.63	16.45	15.34	2.41	2.41	2.41	2.40
n-Dekan	1.903	1.851	1.791	1.716	20.19	19.30	18.24	17.38	2.47	2.49	2.50	2.51
n-Undek.	1.966	1.910	1.874	1.815	20.81	20.42	19.51	18.82	2.49	2.54	2.56	2.58
n-Dodek.	2.123	1.953	1.926	1.777	21.49	21.12	20.38	19.77	2.52	2.56	2.51	2.63
Metanol	1.710	1.434	1.172	0.942	18.13	14.27	11.42	9.49	2.38	2.32	2.10	1.98
Aseton	1.346	1.102	0.834	0.598	13.98	11.43	9.16	7.59	2.17	2.05	1.91	1.79
M.Ast.	1.106	0.881	0.610	0.406	11.22	9.36	7.49	6.40	1.98	1.88	1.73	1.63
E.Ast.	1.472	1.230	0.975	0.739	15.33	12.47	10.11	8.34	2.24	2.12	1.99	1.87
E.M.K.	1.764	1.530	1.264	1.007	20.05	16.37	13.06	10.54	2.46	2.35	2.21	2.07
THF	1.506	1.178	0.901	0.715	14.46	12.18	9.64	8.37	2.19	2.10	1.95	1.87
Benzen	1.895	1.692	1.455	1.157	22.20	18.72	15.26	11.76	2.55	2.46	2.35	2.17
O-ksilen	2.772	2.513	2.495	2.254	48.71	38.27	38.23	30.80	3.19	3.06	3.14	3.02
n-Oktan	2.521	2.187	1.978	1.722	40.40	29.76	24.98	20.01	3.04	2.85	2.77	2.64
n-Nonan	2.790	2.495	2.500	1.989	50.08	39.30	38.12	24.21	3.21	3.06	3.16	2.81
n-Dekan	3.515	2.956	2.908	2.718	99.95	59.12	55.33	47.56	3.78	3.37	3.51	3.40
n-Undk.	3.911	3.640	3.250	2.943	145.89	111.95	76.86	57.41	4.09	3.97	3.74	3.57
n.Dodk.	4.000	3.761	3.553	3.372	156.14	124.00	101.76	85.96	4.15	4.05	3.98	3.92

Chen ve Al-Saigh 175-195 °C sıcaklıkları arasında n-alkanlarla ($nC_7 - nC_{12}$)-PEMA'nın Flory-Huggins etkileşim katsayısı (χ), ağırlıkça aktiflik kütle fraksiyon aktivite katsayısı $(a_1/w_1)^\infty$ ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi (ΔG_1^∞) değerlerini hesaplamışlar ve n-alkanlar için (χ) değerlerinin genel olarak sıcaklık arttıkça düştüğünü gözlemişlerdir. Ayrıca n-alkanlar'ın PEMA için kötü çözücü olduğunu belirtmişlerdir. Benzer sonuçlar $(a_1/w_1)^\infty$ değerleriyle de bulunmuştur¹⁵. PEMA-n-alkanlar için bizim bulduğumuz değerlerde de n-alkanların PEMA için kötü çözücü olduğu gözlemlendi.



Şekil 1. 443 K'de δ_1 'e karşı $[(\delta_1^2/RT) - \chi/V_1]$ değerlerinin değişimi



Şekil 2. 443 K'de δ_1 'e karşı $[(\Delta G_1^\infty/V_1)]$ değerlerinin değişimi

25°C'deki δ_2 değerleri PMMA $9.30 \text{ (kal cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, PEMA $8.95 \text{ (kal cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, PİBMA $8.65 \text{ (kal cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ ve Pt-BMA $8.65 \text{ (kal cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ olarak verilmiştir¹⁶. 413-443 K arasında metanol, aseton, benzen, etil asetat ve n-oktan prablarının bulunan χ değerleri $\chi = \alpha + \beta/T$ denkleminde göre lineer ekstrapolasyonda¹⁷ PMMA VE PİBMA için 25°C'deki çözünürlük parametresi δ_2 değerleri hesaplandı. Daha sonra 25°C için $[(\delta_1^2/RT) - \chi/V_1]$ 'e karşı δ_1 grafiği çizildi. Her iki polimer için 25°C'deki çözünürlük parametresi

değerleri eğim ve kaymadan ayrı ayrı hesaplandı. PMMA ve PİBMA için çözünürlük parametresi δ_2 eğim ve kaymadan sırasıyla 8,94; 9,12 7,60; 7,70 (kal cm^{-3})^{1/2} olarak bulundu. Eğim ve kaymadan hesaplanan değerler birbiriyle oldukça uyumludur. PMMA için literatür verisi 9,30 (kal cm^{-3})^{1/2} olup bu değerle uyum oldukça iyidir. Ancak PİBMA için literatür değeri olan 8,65 (kal cm^{-3})^{1/2} değerinden oldukça düşük değerler bulunmuştur. Ekstrapolasyonun PİBMA için çok güvenli bir sonuç vermediği görülmektedir.

Tablo 6. PMMA, PEMA, PİBMA ve Pt-BMA'nın 443 K'de çözünürlük parametresi δ_2 değerleri

Kolan	$\delta_2(\text{kal cm}^{-3})^{1/2}$ denklem (12)				$\delta_2(\text{kal cm}^{-3})^{1/2}$ denklem (13)			
	Eğim	Kayma	Eğimden	Kaymadan	Eğim	Kayma	Eğimden	Kaymadan
PMMA	0,0153	-0,0540	6,73	6,89	9,2395	-30,6052	4,62	5,53
PEMA	0,0132	-0,0435	5,81	6,19	7,8207	-23,3831	3,91	4,84
PİBMA	0,0133	-0,0435	5,85	6,19	7,9189	-23,6539	3,96	4,86
Pt-BMA	0,0140	-0,0502	6,16	6,65	8,5159	-29,1205	4,26	5,40

Sıcaklığın artmasıyla çözünürlük parametrelerindeki azalma, polimerler ve problemler için genel bir eğilimdir.^{2,17} Bu sıcaklığın artmasıyla $\delta_1 = (\Delta H_v/V)^{1/2}$ çözünürlük parametresinin tanımında bulunan ΔH_v buharlaşma ısısının sıcaklıkla azalmasından ileri gelmektedir.

Kaynaklar

1. O.Smidsrod and J.E.Guillet, **Macromolecules**, **2**, 3, 272-76 (1969).
2. G.DiPaola-Baranyi and j.E.Guillet, **Macromolecules**, **11**, 228-35 (1978).
3. K.Ito and J.E.Guillet, **Macromolecules**, **12**, 1163-67 (1979).
4. K.Ito, H. Sakakura and Y.Yamashita, **Poly, Letters Ed.**, **15**, 755-64 (1977).
5. R.Sanetra, B.N. Kolarz and A. Wlochowicz, **Polymer**, **28**, 1753-57 (1987).
6. C.R.Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood "The Properties of Gases and Liquids" 3 rd.Edition., Graw-Hill Book Comp., 1977.
7. E.Erdik ve arkadaşları, "Denel Organik Kimya" A.Ü. Fen Fak. Yayınları, No.145, s.199, Ankara, 1987.
8. S.N.Chinai and R.J.Samuels, **J.Polym.Sci.**, **19**, 463-68 (1956).
9. V.G.Berezkin, V.R.Alishoyev and I.B.Nemirovskaya, "Gas Chromatography of Polymers", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977.
10. İ.Kaya, "Alkil Metakrilatların Fiziksel ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Elazığ, 1995.
11. İ.Kaya and E.Özdemir, **Macromolecular Reports**, **A32**, Suppl.3, 377-383 (1995).
12. İ.Kaya and E.Özdemir, **Macromolecular Reports**, **A32**, Suppl.3, 369- 376 (1995).
13. J.Klein and H.E.Jeberien, **Makromol. Chem.**, **181**, 1237-49, (1980).
14. J.E.Guillet, **Advence in Analytical Chemistry and Instrumentation Gas Chromatography**", New York 1973.
15. C.T.Chen and Z.Y.Al-Saigh, **Polymer**,**31**, 1170-76 (1990).
16. J.Brandrup and E.H. Immergut, "Polymer Handbook" 2 nd.ed., John Wiley and Sons Inc.London, 1975.
17. G.DiPaola-Baranyi, **Macromolecules**, **15**, 622-24 (1982).