

1-1-1996

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

İsmet KAYA

Eyüp ÖZDEMİR

Mehmet COŞKUN

Follow this and additional works at: <https://journals.tubitak.gov.tr/chem>

 Part of the [Chemistry Commons](#)

---

### Recommended Citation

KAYA, İsmet; ÖZDEMİR, Eyüp; and COŞKUN, Mehmet (1996) "Study of Interaction and Solubility Parameters of Alkyl Methacrylate Polymers by Inverse Gas Chromatography," *Turkish Journal of Chemistry*. Vol. 20: No. 5, Article 2. Available at: <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol20/iss5/2>

This Article is brought to you for free and open access by TÜBİTAK Academic Journals. It has been accepted for inclusion in Turkish Journal of Chemistry by an authorized editor of TÜBİTAK Academic Journals. For more information, please contact [academic.publications@tubitak.gov.tr](mailto:academic.publications@tubitak.gov.tr).

# 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 ( $\delta_2$ ) 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 ( $\chi$ ) ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$ ) 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 ( $\chi$ ) and partial molar free energies of mixing ( $\Delta G_1^\infty$ ) 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 ( $\delta_2$ ) 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 kullanılmıştır<sup>1</sup>. Son yıllarda DiPaola-Baranyi ve Guillet<sup>2</sup> 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 (T<sub>g</sub>), erime sıcaklığı (T<sub>m</sub>), sorpsiyona ait entalpi ( $\Delta H_1^s$ ) ve entropi ( $\Delta S_1^s$ ), kütle kesri aktiflik katsayısı  $(a_1/W_1)^\infty$  karışımın kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$ ) ve çözünürlük parametresi gibi termodinamik

özellikler belirlenebilir<sup>3</sup>. Burada prob olarak kullanılan küçük moleküllerin spesifik alıkonma hacim ( $V_g^\circ$ ) değerleri aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanır<sup>4</sup>.

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

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),  $\Delta t$ , net alıkonma süresi olup probun alıkonma süresinden  $t_p$ , metan veya hava gibi kolonla pratikte etkileşmeyen bir maddenin alıkonma süresi  $t_g$ , çıkarılarak ( $\Delta t = t_p - t_g$ ) belirlenir<sup>5</sup>.

Bu çalışmada kullanılan farklı çözücülerin sonsuz seyreltikteki (polimer-çözücü) Flory-Huggins etkileşim parametreleri ( $\chi$ ) 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,  $\nu_2$  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 alınmıştır<sup>6</sup>.  $B_{11}$ , probların ikinci etkileşim parametresi aşağıdaki bağıntı yardımıyla belirlenir<sup>2</sup>:

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

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 hesaplanır<sup>6</sup>.

$$0.2 \leq Tr \leq 0.8 \text{ için}$$

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

$$0.8 < Tr < 1.0 \text{ için}$$

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

$$0.2 < Tr < 1.0 \text{ için}$$

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

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

burada  $V_r^\circ$  ve  $\Gamma$  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  $(\Delta G_1^\infty)$  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  $\chi$  esas itibarıyla değişik küçük moleküllü problemlerin sabit fazdaki polimerlerin üzerindeki tutunma zamanlarından faydalanarak çabucak belirlenebilir. Flory teorisiyle Hildebrand-Scatchard teorisi birleştirilerek  $\chi$  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  $(\delta_2, \delta_1)$  değerleri de DiPaola-Baranyi ve Guillet<sup>2</sup>'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  $\delta_1$  kullanılan probun  $\delta_2$  polimerin çözünürlük parametresidir.  $\Delta H_v$  probun kaynama notasındaki buhar basıncı olup farklı sıcaklıklardaki değeri de Reid ve arkadaşlarının<sup>6</sup> 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  $\chi$ , ağırlıkça aktiflik katsayıları  $(a_1/w_1)^\infty$ , karışımın kısmi molar serbest enerjisi  $(\Delta G_1^\infty)$  ve polimerlerin çözünürlük parametresi  $(\delta_2)$  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  $20 \text{ ml dak}^{-1}$  olarak ölçüldü. Kolon giriş ve çıkış basınçları bir cıva manometresi yardımıyla ölçüldü. Metan gazı laboratuvarında sodyum asetatla sodyum hidroksit'in reaksiyonu sonucu elde edildi<sup>7</sup>.

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  $60^\circ \text{C}$ '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  $80^\circ \text{C}$ '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  $\delta_1$  (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  $\delta_1$ , 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 ( $V_g^\circ$ ) dört farklı sıcaklıkta (413, 423, 433 ve 443 K) PMMA, PEMA, PİBMA VE Pt-BMA doldurulmuş kolonlar kullanılarak belirlendi. Probların (organik çözücü) spesifik hacim ( $V_g^\circ$ ) 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 verir<sup>8</sup>. 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 bulundu<sup>10-12</sup>. 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 edilmektedir<sup>9</sup>.

PMMA, PEMA, PİBMA ve Pt-BMA'la hazırlanmış kolonların 413-443K sıcaklıkları arasında hesaplanan ( $\chi$ ),  $(a_1/w_1)^\infty$  ve  $(\Delta G_1^\infty)$  değerleri Tablo 4 ve 5'de verildi.

**Tablo 3.** Seçilmiş problemlerin 413-443 K arasındaki  $V_g^\circ$  ( $cm^3/g$ ) 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 ( $\chi$ ) değerlerinin 0.5'den küçük olması gerekmektedir<sup>13</sup>. 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  $\delta_1$ 'e karşı grafiği çizildi (Şekil 1,2). Bu doğruların eğim ve kayma değerlerinden polimerlerin çözünürlük parametresi ( $\delta_2$ ) 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 ( $\chi$ ), kütle kesri aktiflik katsayıları  $(a_1/w_1)^\infty$  ve karışımın kısmi molar serbest enerji ( $\Delta G_1^\infty$ ) değerleri

Prob/T(K)	$\chi$				$(a_1/w_1)^\infty$				$\Delta G_1^\infty(kkal/mol)$			
	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 türemiştir<sup>14</sup>.

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

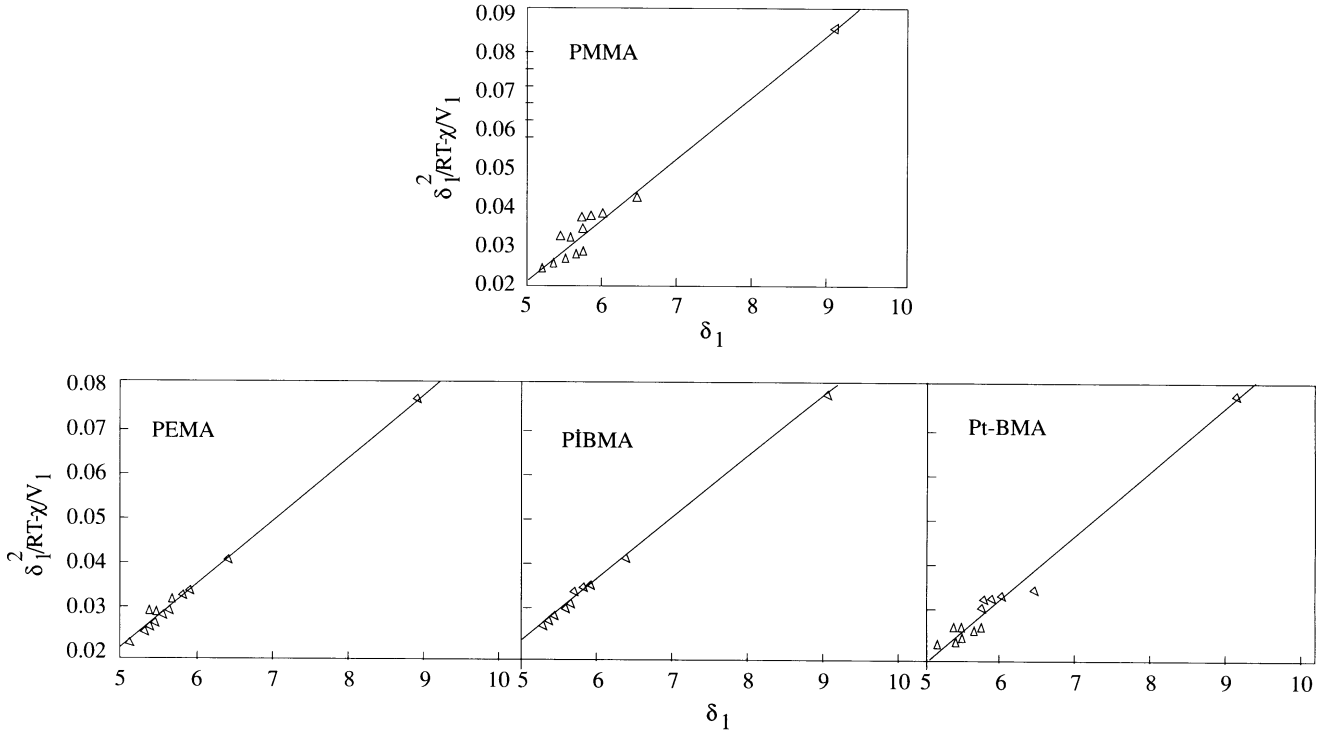
Tablo 4 ve 5'deki (413-443 K)  $(a_1/w_1)^\infty$  sonuçlarına göre PMMA kolonu için alkanlar ve o-ksilen kötü çözücü; metil asetat ve THF yüksek sıcaklıkta iyi çözücü; etil asetat, benzen, metanol ve ketonlar orta derecede çözücü; PEMA kolonu için alkanlar ve metanol kötü çözücü; THF ketonlar, asetatlar 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 ( $\chi$ ), kütle kesri aktiflik katsayıları  $(a_1/w_1)^\infty$  ve karışımın kısmi molar serbest enerji ( $\Delta G_1^\infty$ ) değerleri

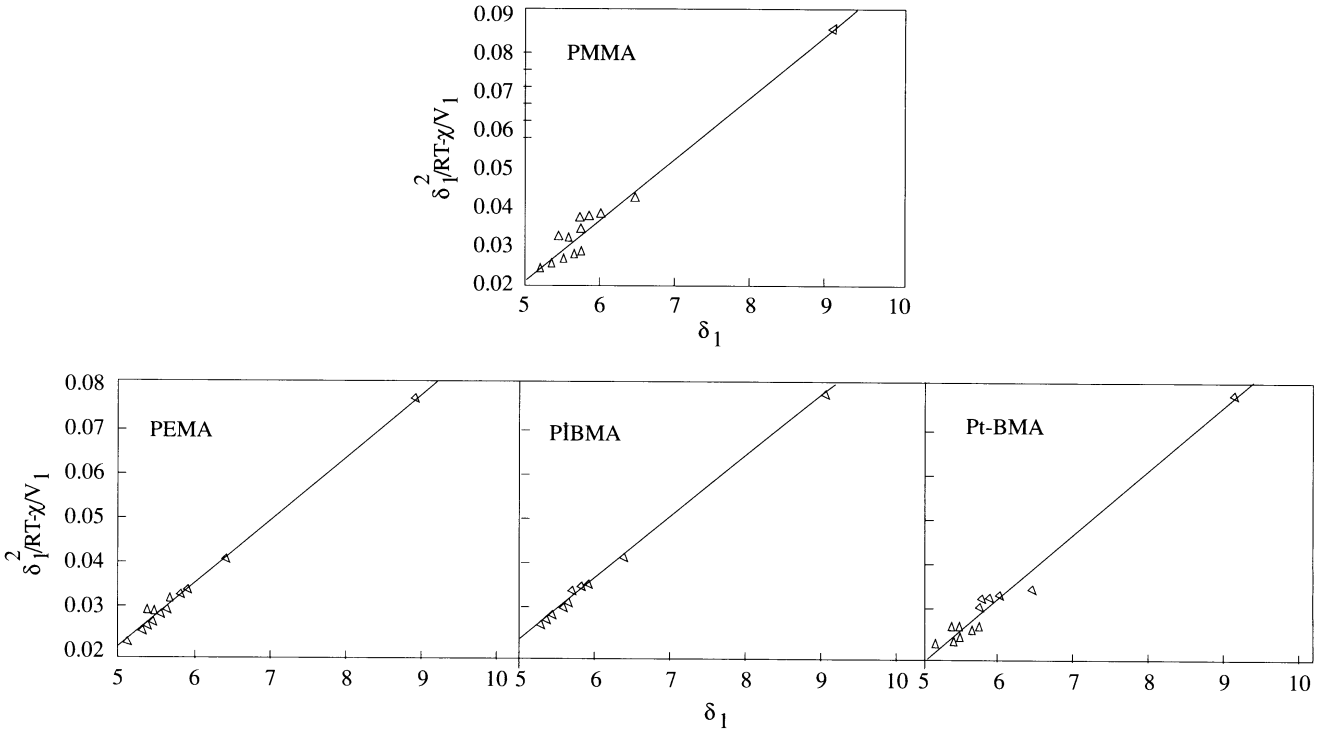
Prob/T(K)	$\chi$				$(a_1/w_1)^\infty$				$\Delta G_1^\infty$ (kcal/mol)			
	413	423	433	443	413	423	433	443	413	423	433	443
Metanol	1.764	1.559	1.352	1.159	16.63	14.02	12.03	10.45	2.31	2.22	2.14	2.07
Aseton	1.081	0.946	0.794	0.639	10.00	8.96	8.05	7.27	1.89	1.84	1.79	1.75
Met.Ast.	0.840	0.703	0.537	0.379	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 ( $\chi$ ), ağırlıkça aktiflik kütle fraksiyon aktivite katsayısı  $(a_1/w_1)^\infty$  ve karışımın kısmi molar serbest enerjisi ( $\Delta G_1^\infty$ ) değerlerini hesaplamışlar ve n-alkanlar için ( $\chi$ ) 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 bulunmuştur<sup>15</sup>. PEMA-n-alkanlar için bizim bulduğumuz değerlerde de n-alkanların PEMA için kötü çözücü olduğu gözlemlendi.





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



Şekil 2. 443 K'de  $\delta_1$ 'e karşı  $[(\Delta G_1^\infty/V_1)]$  değerlerinin değişimi

25°C'deki  $\delta_2$  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 verilmiştir<sup>16</sup>. 413-443 K arasında metanol, aseton, benzen, etil asetat ve n-oktan prablarının bulunan  $\chi$  değerleri  $\chi = \alpha + \beta/T$  denkleminde göre lineer ekstrapolasyonda<sup>17</sup> PMMA VE PİBMA için 25°C'deki çözünürlük parametresi  $\delta_2$  değerleri hesaplandı. Daha sonra 25°C için  $[(\delta_1^2/RT) - \chi/V_1]$ 'e karşı  $\delta_1$  grafiği çizildi. Her iki polimer için 25°C'deki çözünürlük parametresi

değerleri eğim ve kaymadan ayrı ayrı hesaplandı. PMMA ve PİBMA için çözünürlük parametresi  $\delta_2$  eğim ve kaymadan sırasıyla 8,94; 9,12 7,60; 7,70 ( $\text{kal cm}^{-3}$ )<sup>1/2</sup> olarak bulundu. Eğim ve kaymadan hesaplanan değerler birbiriyle oldukça uyumludur. PMMA için literatür verisi 9,30 ( $\text{kal cm}^{-3}$ )<sup>1/2</sup> olup bu değerle uyum oldukça iyidir. Ancak PİBMA için literatür değeri olan 8,65 ( $\text{kal cm}^{-3}$ )<sup>1/2</sup> 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  $\delta_2$  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.<sup>2,17</sup> Bu sıcaklığın artmasıyla  $\delta_1 = (\Delta H_v/V)^{1/2}$  çözünürlük parametresinin tanımında bulunan  $\Delta H_v$  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).