

T.C.  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER ÇÖZELTİLERİNİN TERMODİNAMİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Çalışmayı Yöneten : Y. Doç. Dr. Serap KARA

Araş. Gör. Nurten ULUVAR

Mühendislik – Mimarlık Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Eskişehir, 1984

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada danışmanlığımı üstlenen, çalışmanın konusunu öneren, her aşamada kıymetli zamanını veren, bana çok yardımcı olan fikirlerini, önerilerini bunun yanısıra manevi desteğini esirgemeyen Hocam Y.Doç.Dr.Serap KARA'ya sonsuz şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Danışmanlığım için Y.Doç.Dr. Serap Kara'yı öneren, yardımları ile destek olan Dekanımız Hocam Prof.Dr.Musa ŞENEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında maddi ve manevi yardımları ile destek olan Bölüm Başkanımız Y.Doç.Dr.Mustafa KARA'ya şükranlarımı sunarım.

Çalışmanın şekillerini büyük bir titizlikle çizen teknik ressam Azime SÜNTER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmam sırasında ilgi ve desteklerini esirgemeyen bölümümüzdeki arkadaşlara teşekkür etmek isterim.

Çalışmam sırasında bana manevi destek olan, anlayış ve sabır gösteren anneme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans'a başlamam için teşvik eden, maddi ve manevi her türlü desteği gösteren, moral veren, fakat bugünü göremeyen babamın anısına sonsuz şükranlarımı sunmayı ödev sayarım.

## ÖZET

Bu çalışma, endüstriyel önem taşıyan ve kaplama, boya, yalıtım ve paketlenme sanayinde önemli rol oynayan polimerlerin, uygun çözücülerdeki çözünürlüğünü etkileyen termodinamik faktörlerin araştırılmasına yönelmiştir.

Literatürden sağlanan teorik ve deneysel veriler karşılaştırılarak, bu hususta bir genelleştirme yapılabileceği çalışılmış, önerilen muhtelif teorik modellerin ve uygulanan deneysel yöntemlerin eksik veya sakıncalı yönlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Polimer-çözücü etkileşmelerine ilişkin teorik çözelti modelleri olarak Raoult kanunu, Van Laar, Scatchard-Hildebrand, Flory-Huggins, Flory-Krigbaum, hücre, karşılıklı haller ve Flory hal-denklemleri teorileri incelenmiştir.

Deneysel yöntemler arasında osmotik basınç, buhar basıncı azalması, donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, viskozite ölçümleri, ışık dağılması, şişme, gaz kromatografi ve buhar sorpsiyonu teknikleri ele alınmıştır.

Teorik ve deneysel yöntemleri değişik derişim, sıcaklık ve molekül ağırlığı bölgelerinde karşılaştırabilmek üzere polimer olarak poli-izo-bütülen ve poli-dimetilsilokzan, çözücü olarak da n-pentan, benzen ve siklohegzan seçilmiştir.

Bu araştırmanın sonucu, adı geçen konuda, literatürde birçok eksiklikler olduğunu, teorik modellerin geliştirilmesine, deneysel yöntemlerin ise güvenilirlik ve hassaslıklarının arttırılmasına gerek duyulduğunu göstermiş, ileride yapılabilir çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

## ABSTRACT

The aim of this study was to investigate important polymers' solubility in certain convenient solvents, a current problem having importance in paint, insulation, packaging and dye industries.

By comparing theoretical and experimental data, it was desired to find out whether a generalization is possible, in terms of establishing a single correlation valid for whole range of effective parameters. Additionally, lacking or questionable points of certain theoretical models and previously applied experimental techniques were also tried to be explained.

As the theoretical solution models related to polymer-solvent interactions, Raoult's, van Laar's, Scatchard-Hildebrand's, Flory-Huggins', Flory-Krigbaum's, cell, corresponding states and Flory's equation of state theories were investigated.

Among the experimental techniques, osmotic pressure, lowering of vapor pressure, freezing point depression, boiling point elevation, viscosity measurements, light scattering, swelling, gas chromatography, and vapor sorption were dealt with.

In order to compare theory against experiments for different ranges of concentration, temperature and molecular

weight of polymer, polyisobutylene and polydimethylsiloxane were chosen as polymers and n-pentane, benzene and cyclohexane as solvents.

As a result of this study, it was found that literature is still lacking on this aspect and improvement of theoretical models, and precision and reliability of experimental techniques are still needed. Recommendations were also given for future studies.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
TABLULARIN LİSTESİ	xiii
SEMBOLLER	xv
1.0. GİRİŞ	1
1.1. Çözelti Teorilerinin Uygulama Alanları	2
1.2. Literatür Araştırması	4
2.0. TEORİ	10
2.1. Sıvı Çözelti Teorileri	10
2.1.1. Raoult Kanunu (İdeal Çözelti Teorisi)	17
2.1.2. Van Laar Teorisi	19
2.1.3. Scatchard-Hildebrand Teorisi	20
2.1.4. İstatistikî Mekaniksel Teori (Flory-Huggins Teorisi)	21
2.1.5. Seyreltik Çözelti Teorileri	29
2.1.6. Hücre Modeli Teorisi	39
2.1.7. Karşılıklı Haller Teorisi	43
2.1.8. Flory Hal-Denklemi Teorisi	45
2.2. Flory-Huggins Etkileşim Parametresinin Tanımları, Özellikleri ve Tayini	52
2.3. Flory-Huggins Parametresi ile Çözünürlük Parametresinin İlişkisi	57

2.3.1. $\chi$ Parametresinin Çözünürlük Parametresinin Tayin Edilmesi	58
3.0. DENEYSEL TEKNİKLER VE KARŞILAŞTIRILMASI	69
3.1. $\chi$ Parametresinin Deneysel Metodlar İle Tayini	69
3.1.1. Osmotik Basınç	70
3.1.2. Buhar Basıncı Azalması	74
3.1.3. Donma Noktası Düşmesi (Kriyoskopi)	77
3.1.4. Kaynama Noktası Yükselmesi (Ebülyoskopi)	80
3.1.5. Viskozite Ölçümleri	80
3.1.6. Işık Dağılıması	85
3.1.6.A. Küçük Moleküller İçin Teori	85
3.1.6.B. Büyük Moleküller İçin Teori	88
3.1.7. Şişme	93
3.1.8. Gaz Kromatografi Tekniği	100
3.1.9. Buhar Sorbsiyonu (Denge Sorbsiyonu)	103
3.2. Deneysel Metodların Güvenirlik ve Hassaslıkları	106
4.0. TEORİ VE DENEYLERİN KARŞILAŞTIRILMASI	113
4.1. PIB-n-Pentan Sistemi	115
4.2. PIB-Benzen Sistemi	126
4.3. PIB-Siklohegzan Sistemi	131
4.4. PDMS-ve Çeşitli Çözelti Sistemleri	134
5.0. DENEYSEL VERİLERİ İFADE EDEN $\chi$ PARAMETRESİNİN ELDE EDİLMESİ	136
6.0. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	138

EK A - ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİNİN GRUP KATKISI METODU İLE HESAPLANMASI	142
EK B - AKTİVİTE - OSMOTİK BASINÇ BAĞINTISI	146
EK C - DENEYSEL $\chi$ PARAMETRESİ DEĞERLERİ	149
TABLolar	150
GRAFİKLER	167
EK D - FLORY - HUGGINS TEORİSİNE GÖRE $\chi$ PARAMETRESİNİN HESAPLANMASI	188
EK E - HÜCRE MODELİ TEORİSİNE GÖRE $\chi$ , L.C.S.T., $\Delta H_M$ İN HESAPLANMASI	191
EK F - FLORY HAL DENKLEMİ TEORİSİNE GÖRE $\chi$ PARAMETRE- SİNİN HESAPLANMASI	193
F.1. Hal Denklemi Parametrelerinin Hesaplanması	194
F.2. Benzen ve Siklohegzanın $V$ , $\alpha$ , $\gamma$ Verileri	196
F.3. $\chi$ Parametresini Hesaplayan Bilgisayar Programı	199
KAYNAKLAR	203

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

ŞEKİL	Sayfa
2.1. Rault Kanunundan hesaplanan aktivitenin deneysel aktivite ile karşılaştırılması	13
2.2. Seyreltik çözeltilerde polimer segmentlerin dağılışı	30
2.3. Denklem (2-52b) den hesaplanan $F(X)$ değerinin $X$ e karşı grafiğe geçirilmesi	32
2.4. PIB-siklohegzan sistemi için $\log RTA_2 - \log M$ grafiği	35
2.5. PS-toluen sistemi için $\log RTA_2 - \log M$ grafiği	35
2.6. $\Gamma_3/\Gamma_2^2$ nin $\alpha$ ya bağımlılığının grafiksel gösterimi	37
2.7. $\chi$ parametresinin absolü sıcaklığın tersi ile değişmesi	54
2.8. $\chi$ etkileşim parametresinin polimerin hacim kesrine karşı deneysel değerleri	55
2.9. Polimer çözeltilerinde çözücünün kısmi molar serbest enerjisi	56
2.10. n-parafinler için buharlaşma enerjisi yoğunluğu	62
2.11. Siklo parafinler için buharlaşma enerjisi yoğunluğu	63
2.12. Aromatik hidrokarbonlar için buharlaşma enerjisi yoğunluğu	63
3.1. $-RTC_2^2/3V_1d_2^3$ teriminin sonsuz seyrelmeye ekstrapolasyonuna etkisi	72
3.2. $-RT_{f_1}^2 C_2^2/3d_2^3 \Delta H_{f_1}$ teriminin sonsuz seyrelmeye ekstrapolasyonuna etkisi	78

3.3.	Polimer zincirinin dalga boyuna eşit veya büyük olduğu zaman ışığın polimerin değişik kısımlarında girişime uğraması	88
3.4.	Zimm grafiği	91
3.5.	Işığı dağıtan fotometrenin basitleştirilmiş diyagramı	92
3.6.	Gaz kromatografi	101
3.7.	Çözücü buharlarının polimer filmi tarafından sorbsiyonu için düzenek	104
4.1.	PIB-n-pentan sistemi için değişik sıcaklıklardaki deneysel bulguların aynı grafikte gösterilmesi	116
4.2.	Flory'nin hal denklemi teorisine göre PIB-n-pentan sistemi için $\chi$ parametresinin T ve $\phi_2$ ile değişmesi	125
4.3.	PIB-benzen sistemi için değişik sıcaklıklardaki deneysel bulguların aynı grafikte gösterilmesi	127
4.4.	Flory'nin hal denklemi teorisine göre, PIB-benzen sistemi için $\chi$ nın sıcaklıkla ve konsantrasyonla değişmesi	130
4.5.	PIB-siklohegzan sistemi için değişik sıcaklıklardaki deneysel bulguların aynı grafikte gösterilmesi	132
C.1.	PIB-n-pentan sistemi için T = 0°C deki deneysel bulgular	168
C.2.	PIB-n-pentan sistemi için T = 20°C deki deneysel bulgular	169
C.3.	PIB-n-pentan sistemi için T = 25°C deki deneysel bulgular	170

C.4. PIB-n-pentan sistemi için $T = 35^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	171
C.5. PIB-n-pentan sistemi için $T = 40^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	172
C.6. PIB-n-pentan sistemi için $T = 45^{\circ}, 46.5^{\circ}, 50^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	173
C.7. PIB-n-pentan sistemi için $T = 55^{\circ}\text{C}$ de deneysel bulgular	174
C.8. PIB-benzen sistemi için $T = 10^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	175
C.9. PIB-benzen sistemi için $T = 24.5^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	176
C.10. PIB-benzen sistemi için $T = 25^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	177
C.11. PIB-benzen sistemi için $T = 40^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	178
C.12. PIB-benzen sistemi için $T = 50^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	179
C.13. PIB-siklohegzan sistemi için $T = 8^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	180
C.14. PIB-siklohegzan sistemi için $T = 25^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	181
C.15. PIB-siklohegzan sistemi için $T = 30^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	182
C.16. PDMS-n-heptan ve PDMS-n-hegzan sistemleri için deneysel bulgular	183

C.17. PDMS-n-oktan sistemi için $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $35^{\circ}\text{C}$ ve $50^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular ve PDMS-n-nonan sistemi için $T = 20^{\circ}\text{C}$ ve $50^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	184
C.18. PDMS-benzen sistemi için $T = 25^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	185
C.19. PDMS-siklohegzen sistemi için $T = 20^{\circ}\text{C}$ ve $25^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	186
C.20. PDMS-MEK sistemi için $T = 30^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular	187
F.1. Benzen için $V$ , $\alpha$ , $\gamma$ - $t$ grafikleri	197
F.2. Siklohegzan için $V$ , $\alpha$ , $\gamma$ - $t$ grafikleri	198

## TABLOLARIN LİSTESİ

TABLO	Sayfa
2.1. Sıvı çözelti teorilerinin temel denklemleri	11
4.1. Çözücü ve polimerlerin hal denklemi parametreleri	123
4.2. Polimer-çözücü sistemleri için $\bar{X}_{12}$ ve $s_2/s_1$ parametreleri	124
4.3. PIB-Benzen sisteminde $A_2$ ve $\chi$ Değerleri	128
4.4. PIB-siklohegzan sisteminde $A_2$ ve $\chi$ değerleri	133
C.1. Şekil C-1 in Verileri	151
C.2. Şekil C-2 nin Verileri	151
C.3. Şekil C-3 ün Verileri	152
C.4. Şekil C-4 ün Verileri	153
C.5. Şekil C-5 in Verileri	154
C.6. Şekil C-6 nın Verileri	155
C.7. Şekil C-7 nin Verileri	155
C.8. Şekil C-8 in Verileri	156
C.9. Şekil C-9 un Verileri	156
C.10. Şekil C-10 un Verileri	157
C.11. Şekil C-11 in Verileri	158
C.12. Şekil C-12 nin Verileri	158
C.13. Şekil C-13 ün Verileri	159
C.14. Şekil C-14 ün Verileri	159
C.15. Şekil C-15 in Verileri	160
C.16. Şekil C-16 nın Verileri	161
C.17.1. Şekil C-17 nin Verileri	162
C.17.2. Şekil C-17 nin Verileri	163

C.18. Şekil C-18 in Verileri  
C.19. Şekil C-19 un Verileri  
C.20. Şekil C-20 nin Verileri

163

164

165

## SEMBOLLER

- A Prigogine'nin hücre modelinde moleküler parametre  
(kal/gr-mol)
- $A_2$  İkinci virial katsayısı ( $\text{cm}^3 \cdot \text{gr-mol}/\text{gr}^2$ )
- $A_3$  Üçüncü virial katsayısı ( $\text{cm}^6 \cdot \text{gr-mol}/\text{gr}^3$ )
- $A_{12}$  Çözücü-çözünen çifti için değişim enerjisi yoğunluğu  
(Bölüm 2.3.1) ( $\text{kal}/\text{cm}^3$ )
- $A'$  van Laar denklemindeki sabit
- $a_i$  i komponentinin aktivitesi,  $a_i = f_i/f_i^0$
- a k ve l moleküllerinin ağırlık merkezleri arasındaki uzaklık (Bölüm 2.1.5)  $^0_A$
- $a_1, a_2$  van der Waals denkleminde görülen sabitlerin 1. ve 2. komponentler için değerleri (Bölüm 2.1.2)  
( $\text{kal-cm}^3/\text{gr-mol}^2$ )
- B Prigogine'nin hücre modelindeki moleküler parametre  
( $\text{kal}/\text{gr-mol} \text{ } ^0_K^2$ )
- $B_{11}$  Birinci komponentin ikinci virial katsayısı (Bölüm 3.1.2) ( $\text{cm}^3/\text{gr-mol}$ )
- $B'$  van Laar denklemindeki sabit
- $b_1, b_2$  van der Waals denkleminde görülen sabitlerin 1. ve 2. komponentler için değerleri (Bölüm 2.1.2)  
( $\text{cm}^3/\text{gr-mol}$ )
- C Mol başına dış serbestlik derecesinin 1/3 ü,  $r_c$   
(Bölüm 2.1.8)
- c Segment başına dış serbestlik derecesinin 1/3 ü  
( $3c = 3 + r$ )

$C_M$	Polimer çözeltileri için Denklem (3-21) ile tanımlanan parametre
$C_{M,0}$	$C_M$ in referans sıcaklıktaki değeri
$C_{p,1}$	Saf çözücünün konfigürasyonel ısı kapasitesi (Bölüm 2.1.7) (kal/gr-mol °K)
$c$	Konsantrasyon (gr/cm <sup>3</sup> , gr/100 cm <sup>3</sup> )
$c_{ii}$	$i$ komponentinin kohesif enerji yoğunluğu (kal/cm <sup>3</sup> )
$d_2$	Polimerin yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )
$d\tilde{n}/dc$	Kırılma indisinin konsantrasyonla değişimi, "kırılma indisi artışı" olarak isimlendirilir.
$E$	Kohesif enerji (Bölüm 2.3.1) (kal/gr-mol)
$E_0$	Moleküller arası çekim enerjisi (kal/gr-mol)
$F$	Moleküller arası kuvvetleri $c_{12}$ ye bağlayan fonksiyonlar
$F_{disp}(\lambda_1, \lambda_2)$	Polar olmayan dispersiyon kuvvetlerini temsil eder.
$F_{di-di}(\tau_1, \tau_2)$	Çözücü ve çözüneninde bulunan sürekli dipoller arasındaki etkileşim kuvvetlerini temsil eder.
$F_{ind}(\lambda_1, \tau_1, \lambda_2, \tau_2)$	Dipol-zorlanmış dipol arasındaki etkileşimleri temsil eder.
$F_{spec int}$	Çözücüde bulunan herhangi bir solvasyondan doğan etkileşimleri temsil eder.
$F_i$	Molar çekim kuvveti sabiti (kal/gr-mol) <sup>1/2</sup>
$F(X) = F(J\xi^3)$	Flory-Krigbaum seyreltik çözelti teorisindeki faktör
$f$	Çapraz bağlantılı polimerlerde zincirlerin bağlantı sayısı

$f_1$	1. komponentin çözücüdeki fugasitesi (atm)
$f_{\text{saf sıvı 1}}$	Saf sıvı 1 komponentinin fugasitesi (atm)
$f_p$	Gaz kromatografi... basınç faktörü
$G$	(Gibbs) serbest enerjisi (kal/gr-mol)
$\Delta \bar{G}_i$	i komponentinin kısmi molar seyrelme serbest enerjisi
$\Delta G_M$	Karışma serbest enerjisi
$\Delta G^E$	Fazla serbest enerji
$\Delta G_a$	1 molekülünün k molekülünden a kadar uzaklığa gelirken oluşan toplam serbest enerjideki değişme, Denklem(2-45)
$g$	Denklem (2-92) deki geometrik faktör
$g$	Denklem (2-76) daki kombinatoriyal faktör
$g$	$\Gamma_2$ ve $\Gamma_3$ arasındaki ilişkideki sabit, $g = \Gamma_3/\Gamma_2^2$
$H$	Bulanıklık-konsantrasyon oranı ile molekül ağırlığı arasındaki parametre
$\Delta H^V$	Çözücünün buharlaşma ısısı (kal/gr-mol)
$\Delta H_{f1}$	Çözücünün erime ısısı
$\Delta \bar{H}_i$	i komponentinin kısmi molar seyrelme ısısı (entalpisi)
$\Delta H_M$	Karışma entalpisi
$\Delta H^E$	Fazla entalpi
$\Delta H^R$	Artık entalpi
$\Delta H_M^\infty$	Sonsuz seyreltik durumda karışma entalpisi
$H_{2,1}$	Çözünen 2 komponentinin çözücü 1 içindeki Henry sabiti
$I_o$	Gelen ışığın şiddeti (watt/m <sup>2</sup> )
$I_\theta$	$\theta$ yönünde dağılan ışığın şiddeti
$K$	Intrinsik viskozite-molekül ağırlığı arasındaki ilişkideki sabit $dl \text{ gr-mol}^{1/2} / \text{gr}^{3/2}$

$K_T$	K'nın T sıcaklığındaki değeri
$K_0$	K'nın referans sıcaklığındaki değeri
$K_\theta$	Rayleigh oranı ile molekül ağırlığı arasındaki parametre
$k$	Boltzman sabiti ( $\text{kal}/^\circ\text{K}$ )
$k$	Intrinsik viskozite ile konsantrasyon arasındaki ilişkideki sabit
L.C.S.T.	Düşük kritik çözelti sıcaklığı ( $^\circ\text{K}$ )
$M, M_2$	Polimerin molekül ağırlığı ( $\text{gr}/\text{gr-mol}$ )
$\bar{M}_n$	Sayı-ortalamalı molekül ağırlığı
$\bar{M}_w$	Ağırlık-ortalamalı molekül ağırlığı
$\bar{M}_v$	Viskozite-ortalamalı molekül ağırlığı
$M_1$	Çözücünün molekül ağırlığı
$M_c$	Çapraz bağlantılar arasındaki molekül ağırlığı
$m$	Polimer molekülünün kütlesi
$N_A$	Avogadro sayısı, $6.02 \times 10^{23}$
$N$	Toplam molekül (veya mol) sayısı
$N_i, n_i$	i komponentinin molekül (veya mol) sayısı
$n_0$	Lattisteki toplam hücre sayısı, toplam molekül sayısı, $n_1 + n_2$
$n_D$	Sodyum D ışığında kırılma indisi
$\tilde{n}$	Çözeltinin kırılma indisi
$\tilde{n}_0$	Çözücünün kırılma indisi
$P_1$	1. komponentin buharının çözelti üzerindeki kısmi basıncı (atm)
$P_1^0$	1. komponentin saf çözücü (1) üzerindeki buhar basıncı (atm)

$P(\theta)$	$\theta$ açısında aynı molekülün içindeki segmentlerin girişimlerinden dolayı dağılan ışığın şiddetindeki azalmayı gösteren faktör
$P_{LL}$	Molar polarize olabilirlik, $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$
$P$	Basınç (kal/cm <sup>3</sup> ) (atm)
$P^*$	Karakteristik basınç (kal/cm <sup>3</sup> )
$\tilde{P}$	İndirgenmiş basınç
$Q$	Taşıyıcı gazın hacımsal akış hızı (cm <sup>3</sup> /dak)
$Q_{12}$	Değişim-etkileşim parametresinin entropi kısmı (kal/cm <sup>3</sup> °K)
$q$	Hacımsal şişme oranı, $V/V_0$
$q$	$r - (2/z)(r-1)$ (Bölüm 2.1.6)
$R_{LL}$	Molar kırılma
$R$	İdeal gaz sabiti (kal/gr-mol °K)
$R_\theta$	Rayleigh oranı, $R_\theta = r^2 I_\theta / I_0$ (cm <sup>2</sup> )
$R_\theta^0$	Molekül içinde girişim olmadığı durumda Rayleigh oranı
$R_i$	$i$ komponentinin standard şart fugasitesi (atm)
$r$	$\theta$ yönünde dağılan ışığın molekülden uzaklığı (Bölüm 3.1.6) (cm)
$r$	Polimer molekülünün segment sayısı, çözücü molekülü tek segmentten oluşuyorsa polimerin molar hacminin çözücününükine oranı, $V_2/V_1$
$3r$	toplam serbestlik derecesi (Bölüm 2.1.6 ve 2.1.8)
$r_{ij}$	$i$ molekülü ile $j$ molekülü arasındaki uzaklık (cm)
$\bar{r}$	Heterojen polimerde ortalama segment sayısı

$r^*$	$\epsilon_{ij}$ nin minimum $-\epsilon^*$ değerine sahip olduğu uzaklık (cm)
$\sqrt{r^2}$	Polimer zincirinin, molekülleri arasında etkileşim var olduğu durumda kareler ortalamasının kare kökü şeklinde ifade edilen, bir uçtan diğer uca olan uzaklığı (cm)
$\sqrt{r_0^2}$	Aynı uzaklığın polimerin kendi molekülleri arasında etkileşim olmadığı durumdaki değeri (unperturbed dimension) (cm)
$\Delta \bar{S}_i$	i komponentinin kısmi molar seyrelme entropisi (kal/gr-mol $^{\circ}K$ )
$\Delta S_M^*$	Atermik sistemde kombinatoryal karışma entropisi
$\Delta S_{disorientation}$	Oryantasyon bozukluğu entropisi
$\Delta S^E$	Fazla entropi
$\Delta S^R$	Artık entropi
$\Delta S_M$	Karışma entropisi
s	Segment başına moleküller arası temas hücre sayısı, aynı zamanda temas yüzey alanı kesri (Bölüm 2.1.8)
$s_2/s_1$	Polimerin temas yüzey alanı kesrinin çözücününkine oranı
$-sn/2v$	Bir segmentin moleküller arası enerjisi (Bölüm 2.1.8)
$s^2$	Ağırlık merkezinden ortalama uzaklığın karesi (Bölüm 2.1.5)
T	Sıcaklık, kolon sıcaklığı (Bölüm 3.1.8) ( $^{\circ}K$ )
$T^*$	Karakteristik sıcaklık ( $^{\circ}K$ )
$\tilde{T}$	İndirgenmiş sıcaklık (-)
$T_c$	Polimer ile çözücünün tamamen karıştığı sıcaklık ( $^{\circ}K$ )
$T_{f1}$	Çözücünün donma noktası

$\Delta T_f$	Donma noktası alçalması
$\Delta T_b$	Kaynama noktası yükselmesi
$T_*$	Polar çözünürlük parametresinin bulunduğu sıcaklık
$\langle \tilde{T} \rangle$	Çözeltinin indirgenmiş sıcaklığı
$t$	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t_r$	Havanın kolonda tutunma süresi (dak)
$t_g$	Çözücünün kolonda tutunma süresi (dak)
$\Delta U_i^V$	Doymuş sıvı olan i komponentinin molar buharlaşma iç enerjisi (kal/gr-mol)
$\Delta U_{i(np)}$	Buharlaşma iç enerjisinin polar olmayan kısmı
$\Delta U_{i(p)}^V$	Buharlaşma iç enerjisinin polar kısmı
$(-U)_1$	Çözücünün buharlaşma iç enerjisi (Bölüm 2.1.7)
U.C.S.T.	Yüksek kritik çözelti sıcaklığı ( $^{\circ}\text{K}$ )
$u$	Polimer hacminin dışında kalan hacim (Bölüm 2.1.5)
$V_i$	i komponentinin molar hacmi ( $\text{cm}^3/\text{gr-mol}$ )
$V^*$	Karakteristik molar hacim ( $\text{cm}^3/\text{gr-mol}$ )
$V^E (\Delta V^E)$	Fazla hacim ( $\text{cm}^3/\text{gr-mol}$ )
$V$	Çözücü ile şişmiş çapraz bağlantılı polimerin molar hacmi (Bölüm 3.1.7)
$V_o$	Şişmemiş çapraz bağlantılı polimerin molar hacmi
$V_g$	Tutunma hacmi ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )
$V_g^o$	$0^{\circ}\text{C}$ ye düzeltilmiş spesifik tutunma hacmi ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )
$\bar{V}_i$	i komponentinin kısmi molar hacmi ( $\text{cm}^3/\text{gr-mol}$ )
$V_s$	Segmentin molekül hacmi (Bölüm 2.2)
$v$	Bir segmentin hacmi (Denklem 2-92) ( $\text{cm}^3$ )
$v_i$	i komponentinin spesifik hacmi ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )
$v^*$	Karakteristik spesifik hacim ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

$\bar{v}$	İndirgenmiş hacim
$\bar{v}$	Polimerin kısmi spesifik hacmi ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )
$X$	Flory-Krigbaum teorisindeki parametre
$X_1$	Orofino-Flory denklemindeki parametre
$X_2$	Orofino-Flory denklemindeki parametre
$X_2$	Yüzey kesri (Bölüm 2.1.6)
$X_{12}$	Değişim etkileşi parametresinin entalpi kısmı ( $\text{kal}/\text{cm}^3$ )
$\bar{X}_{12}$	Değişim etkileşim parametresi ( $\text{kal}/\text{cm}^3$ )
$x_1$	van Laar denkleminde 1. sıvının mol sayısı (gr-mol)
$x_2$	van Laar denkleminde 2. sıvının mol sayısı
$x_i$	i komponentinin mol kesri
$w$	Karakteristik değişme enerjisi (Bölüm 2.1.6) $w = \epsilon^{*12} - (\epsilon^{*11} + \epsilon^{*22})/2$
$w_i$	i komponentinin ağırlık kesri
$\Delta w_{12}$	1 ve 2 moleküllerinin segmentleri arasındaki etkileşim serbest enerjisi (ilk tanıma göre etkileşim ısısal enerjisi) $\Delta w_{12} = \Delta w_H - T \Delta w_S$ (kal)
$Z$	Toplam paylaşım fonksiyonu (Bölüm 2.1.6 ve 2.1.8)
$Z_0$	İç serbestlik derecesi ile ilgili paylaşım fonksiyonu (Bölüm 2.1.6)
$Z_{\text{comb}}$	Kombinatoryal faktör (Bölüm 2.1.8)
$z$	Koordinasyon sayısı (bir segmente en yakın komşu segment sayısı)
$z'$	Düzeltilmiş koordinasyon sayısı
$z_\beta$	Simetrik durumdan sapmayı gösteren katsayı, $(90-\beta)$ açısındaki şiddetin $(90 + \beta)$ açısındaki şiddete oranı

## YUNAN HARFLERİ

- $\alpha$  Denklem (2-123) te  $\chi$  teriminde sıcaklığa bağlı olmayan sabit
- $\alpha$  Molekül sel genişleme faktörü, polimer molekülünün çözücü-polimer etkileşiminden dolayı lineer deformasyonu açıklayan faktör.  $\alpha = \sqrt{\bar{r}^2} / \sqrt{\bar{r}_0^2}$  (Bölüm 3.1.5)
- $\alpha$  Çapraz bağlantılı polimerde uzama ile deformasyon,  $L/L_0$  (Bölüm 3.1.7)
- $\alpha$  Isısal genişleme katsayısı  $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$  (Bölüm 2.1.8) ( $^{\circ}K^{-1}$ )
- $\alpha$  Molekülün polarize olabilirliği, (Bölüm 3.1.6)
- $\beta$  Denklem (2-123) te  $\chi$  teriminde sıcaklığa bağlı olan sabit (kal/gr-mol)
- $\beta'$  Polimer segmentlerinin uzaysal dağılımını karakterize eden parametre, Denklem (2-49) ile tanımlanır ( $^{\circ}A^{-1}$ )
- $\gamma$  Isısal basınç katsayısı,  $\gamma = (\partial P/\partial T)_V$  (kal/cm<sup>3</sup>  $^{\circ}K$ )
- $\gamma_i$  i komponentinin aktivite katsayısı
- $\gamma$  Geometrik faktör (Bölüm 2.1.6)
- $\delta_i$  i komponentinin çözünürlük parametresi (kal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>
- $\delta_D$  Çözünürlük parametresinin dispersiyon (polar olmayan) kısmı
- $\delta_A$  Çözünürlük parametresinin polar kısmı
- $\delta_H$  Çözünürlük parametresinin hidrojen bağı ve diğer özel etkileşimleri içeren kısmı
- $\Gamma_2, \Gamma_3$  İkinci ve üçüncü virial katsayılarının başka şekilde ifadesi (Bölüm 2.1.4)

$\epsilon$	Dielektrik sabiti (Bölüm 2.3.1)
$\epsilon^{ii}$	Karakteristik değişme enerjisi (Bölüm 2.1.6)
$\epsilon$	Potansiyel enerji (Bölüm 2.1.6) (kal)
$\epsilon^*$	$r^*$ daki minimum potansiyel enerji
$\eta$	Bir çift komşu hücre için etkileşim enerjisini belirten sabit (Bölüm 2.1.8)
$\eta_{11}, \eta_{22}, \eta_{12}$	Belirtilen segment çiftleri için etkileşim enerjisi parametreleri
$\eta, \eta_0$	Çözelti viskozitesi ve saf çözücünün viskozitesi (cp)
$\eta_r$	Bağıl (relatif) viskozite, $\eta/\eta_0$
$\eta_{sp}$	Spesifik viskozite, $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$
$\eta_c$	Viskozite sayısı (veya viskozite indeksi de denir) $\eta_{sp}/c$
$\eta$	Intrinsik viskozite, $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_c = \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c}$ (dl/gr)
$\theta$	İletilen ve dağılan ışınlar arasındaki açı (Bölüm 3.1.6)
$\theta$	Teta sıcaklığı, sonsuz molekül ağırlığındaki polimerin çözelti içinde tam karışma halinde olması için kritik sıcaklık $\theta = \kappa_1 T / \psi_1$ ( $^{\circ}K$ )
$\theta_i$	$i$ komponentinin hücre kesri
$\kappa$	İzotermik sıkıştırılabilirlik katsayısı, $-\alpha/\gamma = -\frac{1}{v} (\partial v / \partial T)_p$ ( $kal/cm^3$ ) <sup>-1</sup>
$\kappa_1$	Polimer ile çözücü arasındaki etkileşme enerjisinin ısı kısmını belirten parametre ( $\kappa_1 = \chi_H$ )
$\lambda$	Dalga boyu ( $^{\circ}A$ )

$\lambda_i$	$i$ komponenti için polar olmayan çözünürlük parametresi $(\text{kal/cm}^3)^{1/2}$
$\mu_1, \mu_2$	Çözücünün ve polimerin kimyasal potansiyelleri (kısmi molar serbest enerji $(\text{kal/gr-mol})$ )
$\mu_1^0$	Standart koşullardaki kimyasal potansiyel
$(\mu_1 - \mu_1^0)^R$	Çözücünün artık kimyasal potansiyeli
$\mu$	Dipol momentini (Debye)
$\nu$	İdeal haldeki, çapraz bağlantılı polimerdeki zincir sayısı
$\nu_e$	Gerçek çapraz bağlantılı polimerde etkin zincir sayısı (veya mol sayısı)
$\nu_i$	Önceden $(i-1)$ tane polimer molekülü yerleştirilmiş bir lattiste $i$ inci polimer molekülünü yerleştirme şekilleri sayısı
$\nu^2$	Polimer segmenti ile çözücü molekülleri arasındaki moleküler farklılıkları karakterize eden parametre (Bölüm 2.1.7)
$\pi$	Osmotik basınç $(\text{atm (veya gr/cm}^2))$
$\Pi$	Çarpım işareti
$\rho$	Yoğunluk $(\text{gr/cm}^3)$
$\rho$	Çapraz bağlanma derecesi (veya yoğunluğu) (Bölüm 3.1.7)
$\rho$	$\delta V$ hacim elementinin içindeki segment yoğunluğu (birim hacimdeki segment sayısı)
$\sigma$	$\sigma = (\partial \chi / \partial \phi_2)_{T,P}$ (Bölüm 1.2)
$\Sigma$	Toplama işareti
$\tau$	Bulanıklık (Bölüm 3.1.6)

- $\tau_i$  i komponenti için polar çözünürlük parametresi  
( $\text{kal/cm}^3$ )<sup>1/2</sup>
- $\phi_i$  i komponentinin hacim kesri,  $\phi_1 = n_1/n_1 + rn_2$  ,  
(Bölüm 2.1.4)
- $\phi_i$  i komponentinin segment kesri (Bölüm 2.1.8)  
 $V^E = 0$  olduğu zaman hacim kesri ile segment kesri  
birbirine eşittir,  $\phi_1 = x_1V_1^*/(x_1V_1^* + x_2V_2^*)$
- $\phi_{2m}$  Çapraz bağlantılı polimer çözücü içinde maksimum  
(dengeye kadar) şiştiği zaman hacim kesri
- $\Phi$  İntrinsik viskoziteyi moleküler boyutu  $\sqrt{r^2}$  ye bağ-  
layan parametre
- $\chi$  Flory-Huggins (veya Flory) etkileşim parametresi
- $\chi_H$  Flory-Huggins parametresinin entalpi kısmı
- $\chi_S$  Flory-Huggins parametresinin entropi kısmı
- $\psi$  Hücre paylaşım kesri (Bölüm 2.1.6)
- $\psi_1$  Polimerin çözücü ile etkileşim entropisini karakterize  
eden parametre
- $\psi$  Zorlanmış (indüksiyon) etkileri içeren deneysel pa-  
rametre (Bölüm 2.3.1)
- $\Omega$  Toplam konfigürasyon sayısı
- $\Omega$  Ağırlık kesri temel alınarak aktivite katsayısı  
(Bölüm 3.1.8)

#### ALT İNDİSLER

- 1 Çözücü
- 2 Polimer
- b Buharlaşıma
- c Kritik koşul
- f Donma
- i i komponenti

k k molekülü  
l l molekülü  
M karışım, karışma

ÜST İNDİSLER

E Fazla özellek  
o Standard şart  
R Artık özellik  
v Buharlaşıma  
★ Atermik özellik

## 1.0. GİRİŞ

Polimer ve polimer çözeltileri çok uzun zamandan beri kullanılan maddelerdir. Uygulama alanları çok geniştir. Buna karşın, uzun yıllar polimerler ile ilgili sorunlar pratik olarak çözülmeye çalışılmıştır. Bu alanda pratik birikim çok fazladır. Fakat uygulandığı halde nedeni açıklanamamaktadır. Polimer çözeltileri için ilk teorik yaklaşım Meyer'in [1]<sup>\*</sup> kalitatif önerisinden sonra, 1940'larda birbirinden bağımsız olarak Flory [2,3] ve Huggins [4,5,6] tarafından yapılmıştır. Polimer çözeltisinin serbest enerjisini hesaplayan denklem ile ifade edilen bu teori, polimer çözeltilerinin termodinamik özelliklerini kalitatif olarak açıklayabilmekte ve birçok teknik alanda kullanılabilir.

Bu çalışmanın amacı, polimer çözelti teorilerinin, çözeltilerin termodinamik özelliklerini açıklamadaki başarısını incelemek ve polimer-çözücü etkileşiminin bağımsız değişkenler cinsinden tek bir parametre ile ifade edilip edilemeyeceğini araştırmaktır. Eğer bütün polimer çözeltileri için geçerli bir parametre elde edilebilirse, polimer çözeltilerinin teknik uygulama alanlarında ön deneyler yapma ihtiyacı olmaksızın uygun çözücü ve koşullar seçilebilecektir. Bu da ön deney ve araştırmalara ayrılan büyük zaman ve paradan tasarruf sağlayacaktır. Uygulama alanlarının çok geniş olduğu

---

\* Kaynaklar köşeli parantez içinde gösterilecektir.

düşünülürse konunun önemi anlaşılmaktadır.

Aşağıdaki bölümlerde önce çözeltili teorilerinin çeşitli uygulama alanları tanıtılacak ve daha sonra da bugüne kadar geliştirilen teorik ve deneysel çalışmalar ve bunların bazı gerçek sistemlere uygulanabilirliği karşılaştırılacaktır.

Bu çalışmanın yapıldığı Fakülte'de şimdilik deney yapma olanağı olmadığından, literatürde bulunan deneysel verileri kullanarak amaca ulaşmaya çalışılmıştır. Ancak literatürde çok çeşitli polimer çözeltileri için yeterli veri bulunmadığından bir polimer (poliizobütülen-poliizobütin) ve hidrokarbonların çeşitli gruplarından (alifatik, aromatik ve alisiklik) çözücüler seçilmiş ve çalışma bu sistemler üzerinde yürütülmüştür.

### 1.1. Çözeltili Teorilerinin Uygulama Alanları

Polimer çözeltileri son kullanım ürünü olarak boya, lake, vernik, kaplama maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarının dışında daha çok polimer üretim prosesinde ara maddesi olarak kullanılmaktadır. Flory-Huggins denklemi bu uygulama alanlarında: kaplama maddeleri için çözücü ve diğer katkı maddelerini seçmek, sıvılarla temas halinde olan elastomerleri belirlemek, polimer çözeltilisinden çözücünün uzaklaştırılma prosesinin verimini ifade etmek, polimerizasyon reaktörlerinde buhar kısmının basıncını ve kısmi basıncını hesaplamak, iki polimerin birbiri içinde karışmasını ve polimer faz dengelerini ifade etmek için kul-

lanılır [7]. Bunlardan başka topraktaki ionik olmayan organik minerallerin su tarafından absorblanması olayı da bu bağıntı yardımıyla açıklanabilir [8].

Çözelti teorileri genellikle, koruma ve dekorasyon amaçlı ile kullanılan kaplama maddelerinin, çözünebileceği uygun çözücü ve diğer maddeleri seçmek için kullanılır. Günlük yaşamda kaplama maddeleri, otomobil ve mobilya endüstrisinde, binaların iç ve dış dekorasyonunda ve yiyeceklerin paketlenmesinde geniş çapta kullanılmaktadır. Kaplama maddesi yüzeye uçucu bir çözücü ile birlikte uygulanır. Daha sonra bu uçucu madde buharlaşarak kaplama kurur. Kaplama maddesinin içerdiği uçucu maddenin zehirli olmaması gerekir. Özellikle yiyecek kapları olarak kullanımda buna dikkat edilmelidir.

Adı geçen teorinin, boya (dye) ve diğer maddelerin seçimine uygulanması Hansen [9] tarafından yapılmıştır.

Sıvılarla temasta olan elastomerlerin, örneğin plastik boruların, içinden geçen sıvı ile etkileşmemesi istenir. Bu durumda polimer çözünürlüğünün kısıtlanması gerekir. İlerdeki bölümlerde de açıklanacağı gibi "karışma serbest enerjisi" adı verilen kriterin maksimum olması bu koşulu gerçekleştirir. Beerbower ve diğerleri [10], Flory-Huggins teorisi yardımı ile bu hususu uygulamaya koymuşlardır.

Polimerden çözücünün uzaklaştırılması polimer üretim prosesinin son adımını oluşturur. Genellikle çekme prosesinde (extrusion) sıcak polimer çözeltisi uygulanır. Çözücünün uzaklaştırılması prosesi polimer akış hızı, basınç, sıcaklık

ve Flory-Huggins denklemi ile ifade edilir.

Polimerizasyon prosesinde reaktördeki sıcaklık, reaktörün üzerindeki buharın basıncını kontrol ederek ayarlanır. Reaktörün tasarımı için Flory-Huggins denklemi kullanılabilir. Reaktant monomerin buhar basıncı sıcaklığın, konsantrasyonu ise zamanın bir fonksiyonu olarak bilinir. Reaktörün basıncı da ölçülebilir. Bu yöntem polivinilklorür ve polistiren reaktörlerine uygulanmıştır [7].

Flory-Huggins denklemi polimer-çözücü sistemlerine uygulandığı gibi iki polimer karışımına da uygulanabilir. Bu denklem yardımı ile birbiri ile karışabilen polimerler seçilebilir.

Flory-Huggins teorisi faz dengelerine de uygulanabilmektedir. Bir polimer ve iki çözücü veya iki polimer ve bir çözücü sistemleri bu teori ile açıklanabilir.

Topraktaki besin maddelerinin su ve toprak arasında paylaşımı da Flory-Huggins denklemi kullanılarak açıklanmıştır. Minerallerin toprak tarafından sorbsiyonu çok azdır. Çünkü su ve mineraller arasında kuvvetli dipol etkileşimi vardır. Bu yüzden mineraller suya geçer. Bu etkileşmenin hangi sıcaklık koşullarında en fazla olduğu, toprakta bitkilerin yetişmesi için hangi şartların gerektiği bulunabilir. Böylece daha kaliteli ürün yetiştirilebilir.

## 1.2. Literatür Araştırması

Flory ve Huggins polimer çözeltilerinin termodinamik özelliklerini açıklayan basit bir denklem elde etmişlerdir. Bu

denklem içindeki tek keyfi parametre, polimer-çözücü etkileşiminin ölçüsünü ifade eden  $\chi$  parametresidir.  $\chi$  parametresi, konsantrasyondan ve polimerin molekül ağırlığından bağımsız, sadece sıcaklıkla değişen ampirik bir sabit olarak ifade edilmiştir. Huggins, çözücünün aktivitesinin deneysel olarak osmotik basınç, buhar basıncı azalması, donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, şişme (swelling) basıncı ve çözünürlük ölçümlerinden yararlanarak belirlenebileceğini [5] ve elde edilen ifadelerin kauçuk çözeltilerine uygulanabileceğini göstermiştir [11].

Flory-Huggins teorisi polimer çözeltilerinin sıvı-sıvı faz ayrılmasını ve iki fazlı bölge eğrisinin simetrik olmadığını ifade etmiştir [12].

Flory ve Rehner [13,14] çapraz bağlantılı polimerlerin bir çözücünde çözünmeyip, dengeye ulaşıncaya kadar çözücüyü absorblayarak şiştiğini gözlemiş, bu olayın açıklamasını da istatistiksel mekaniksel yoldan türetmişlerdir. Ayrıca şişme olayından yararlanarak  $\chi$  değerinin jel fazı için bulunabileceğini göstermişlerdir. Doty ve Zable [15] çapraz bağlantılı polivinilklorür ve çeşitli çözeltili sistemlerinde şişme olayını incelemişlerdir. Büyük negatif değerlerden, büyük pozitif değerlere doğru artan  $\chi$  değerleri (değişik çözücüler için) elde etmişlerdir. Ayrıca  $\chi$ 'nin polimer molekül ağırlığına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Artan molekül ağırlığı ile  $\chi$ 'nin minimumdan geçerek tekrar arttığını bulmuşlardır. Boyer ve Spencer [16] çapraz bağlantılı stiren-divinilbenzen jelleri

ile çalışmışlardır. Onlar da  $\chi$  nın konsantrasyonla değiştiğini bulmuşlardır. Doty ve arkadaşları [17] osmotik basınç metodu ile lineer polistiren sistemlerinde  $\chi$  parametresinin, aynı çözücüler içinde çapraz bağlantılı polistiren sistemlerinkinden daha küçük olduğunu belirlemişlerdir.

Flory ve Fox [18] polimer moleküllerinin boyutları ile, polimer segmentleri ve çözücü molekülleri arasındaki termodinamik etkileşme arasında bir ilişki türetmiş, molekül boyutları ile intrinsik viskozitenin bağlantısını ifade etmişlerdir. Böylece taşınım özelliği olan viskozite ile çözelti termodinamik özelliklerinin tayin edilebileceği gösterilmiştir. Teori, polizobütilen çözeltilerine [19] ve polistiren çözeltilerine [20] uygulanmıştır.

$\chi$  parametresinin konsantrasyondan bağımsız olarak tanımlanmasına karşın, silikon-benzen [21], polistiren-metiletiketone [22] sistemlerinde konsantrasyonla oldukça değiştiği bulunmuştur. Daha sonraki yıllarda ise bunun diğer sistemler için de geçerli olduğu kanıtlanmıştır.

Teoriye göre  $\Delta\bar{H}_1/RT\phi_2^2$  ifadesi sabit olmalıdır. Fakat deneyler konsantrasyonla artış göstermiştir. Seyrelme entropisinin de teorik olarak hesaplanan değerden küçük olduğu bulunmuştur [23]. Bu bulguların ışığında seyrelme entropisine polimer-çözücü etkileşimlerinin de katkı yaptığı belirtilmiştir. Gee ve Orr bu sapmaların birbirini bir ölçüye kadar yok ettiklerini de belirtmişlerdir.

Flory-Huggins teorisi, bu hatalarına ve eksikliklerine karşın polimer çözeltilerini kalitatif olarak açıkladığından uzun yıllar kullanılmış, deney yapılan konsantrasyonda uygulanarak deneysel  $\chi$  parametrelerinin bulunmasını sağlamış ve diğer teorilerin sonuçlarının bu değerler ile karşılaştırılmasını mümkün kılmıştır.

Doty ve Mishuck [24] polivinilklorür ile diokzan, siklohegzanon, bütanon ve diokzan karışımlarında,  $\chi$  parametresine sıcaklığın etkisini incelemiş ve  $\chi = a + b/RT$  şeklinde ifade elde etmişlerdir.

Moore ve diğerleri [25] Flory-Huggins denklemini polar bir polimer olan selüloz nitrat ve asetat çözeltilerine (osmotik basınç yöntemi ile) uygulamış, deneysel buhar basıncı azalması metodu [26] ile birlikte,  $\chi$ 'nın konsantrasyonla değişimini belirlemek üzere kullanmışlardır. Selüloz asetatın aseton, metil asetat, piridin ve diokzandaki çözeltilerinde küçük pozitif sayılardan 0.5'e kadar artan değerler; selüloz nitratın aseton ve metil asetat çözeltilerinde küçük pozitif sayılardan büyük negatif sayılara doğru azalma elde etmişlerdir. Bunun nedeni polimer ile çözücü arasındaki solvasyon etkileridir.

Flory-Huggins teorisi  $\pi/c-c$  grafiğinin lineer olması gerektiğini iddia eder. Fakat deneysel veriler birçok sistemde eğri elde edildiğini göstermiştir [27,28]. Bu sapma seyreltik bölgede polimer segmentlerinin çözücü içinde sürekli olarak dağılması nedeniyledir. Flory ve Krigbaum bu bölge için yeni bir teori geliştirmişlerdir [29,30].

Maron [31] da bu bölge için, polar olmayan sistemlerde polimer tarafından kaplanan etkin hacim ifadesine dayanarak bir teori önermiş Maron ve Nakajima, bu teoriyi deneysel olarak uygulamıştır [32,33,34]. Buldukları sonuç  $\chi = \chi_0 + \sigma_0 \phi_2$  şeklindedir.  $\chi_0$  ve  $\sigma_0$ ,  $\chi$  ve  $\sigma$ 'nin  $\phi_2 = 0$  daki sabit değerleridir. Buldukları sonuçlar Flory ve Krigbaum teorisi ile uyusmaktadır.

Flory-Krigbaum teorisi deneysel olarak PIB-<sup>\*</sup>siklohegzan ve polistiren-siklohegzan çözeltilerine uygulanmıştır [27]. Fox ve diğerleri ise poli-metil metakrilat sistemlerine uygulamışlardır [35,36]. Bu uygulamalarda teori ile kantitatif uyuşma sağlanamamıştır.

Flory-Huggins teorisinin önemli konularda yanılığa düşmesi nedeniyle, çözeltiliyi oluşturan sıvı komponentlerin özelliklerini içeren yeni teoriler geliştirilmiştir.

İlk çalışma Prigogine, Trappeniers ve Mathot [37,38] tarafından önerilen hücre modeli teorisidir. Bellemans ve Naar-Colin [39] ve Delmas, Patterson, Somcynsky [40] bu teoriyi deneylere uygulamışlardır. Bu teori çok sayıda varsayım içermesi nedeniyle geliştirilerek, karşılıklı haller teorisi oluşturulmuştur [41]. Bu teorinin uygulanabildiği sistemler kısıtlıdır. n-alkan sistemlerini başarı ile açıklamaktadır [42]. PIB-n-alkan ve izo-alkan sistemlerine uygulanmıştır [40,43,44]. Bu teori ile bazı polimer sistemlerinin çok yüksek sıcaklıklarda (genellikle çözücünün kaynama noktası üzerinde) faz ayrılmasını da açıklayabilmektedir. Sıcak-

\* PIB: poliizobütülen

lık artışıyla ilk faz ayrımının oluştuğu sıcaklık düşük kritik çözelti sıcaklığıdır (L.C.S.T.). O zamana kadar polimer çözeltilerinin soğutma ile faz ayrımının oluştuğu biliyordu ( $\theta$  sıcaklığı). Bu sıcaklık yüksek kritik çözelti sıcaklığı (U.C.S.T.) olarak tanımlanmıştır. L.C.S.T., U.C.S.T.'ından daha yüksek sıcaklıktır. Isimlendirme ikili faz eğrisinin minimum ve maksimum noktalarına karşılık geldikleri için yapılmıştır.

Bugüne kadar geliştirilen en son teori Flory'nin [45] hal denklemi teorisidir. Komponentlerin özellikleri hal denklemi parametreleri ile izah edilmektedir. Teori önce küçük molekül ağırlıklı sistemlere uygulanmıştır [46-49]. İlk polimer çözeltilerine uygulamaları Eichinger ve Flory tarafından, doğal kauçuk-benzen, [50], PIB-benzen [51], PIB-siklohegzan [52], ve PIB-n-pentan [53] ve PIB-n-alkanlar [54] sistemleri üzerinde yapılmıştır. Başka sistemler için deneysel uygulamalar literatürde yakın zamanlarda görülmeye başlanmıştır.

Bu teorinin uygulaması Flory-Huggins teorisinden daha zordur ve daha çok parametre içermektedir. Buna rağmen Flory-Huggins teorisinin yanılğıya düştüğü konuları açıklayabilmektedir.  $\chi$  parametresinin deneysel olarak tayin edilmesi için yakın zamanlarda geliştirilen metodlar buhar sorbsiyonu [55,56] ve gaz-sıvı kromatografisi teknikleridir [57]. En son teknik ise gaz kromatografisi (veya inverse gas chromatography) dir. [58]. Bu tekniğin uygulaması DiPaola-Baranyi ve Guillet ve diğerleri tarafından yapılmıştır [59-63]. Bu yöntem ile ilgili deney ve hesaplamalar gaz-sıvı kromatografisinde olduğu gibidir.

## 2.0. TEORİ

### 2.1. Sıvı Çözelti Teorileri

Polimerlerin teknik uygulamalarında, örneğin boyalar ve verniklerdeki kullanımlarında, polimerler çözelti halinde kullanılır. Uzun yıllar polimerler ile ilgili problemler deneysel yollarla çözülmüştür, ancak son birkaç on yılda teorik olarak ilgilenilmiştir. Bu bölümde çözelti teorilerinin prensipleri ve temel denklemleri kısaca açıklanacak, polimerler için geliştirilen teorilerin önemli denklemlerinin türetilmesi de içerilecektir. Bu teorilerin temel denklemleri Tablo 2-1 de verilmiştir. Bazı teoriler ikiden fazla komponentten oluşan sistemler için de geliştirilmiştir. Fakat bu çözeltiler amacımız dışında olduğu için bahsedilmeyecektir.

Sıvı çözeltiler için en basit teori Raoult kanunu (ideal çözelti teorisi)'dur. Raoult teorisi yalnızca çözeltiyi oluşturan komponentler birbirinin benzeri olduğu zaman geçerlidir. Gerçek çözeltilerde, saf komponentler birbirinin aynı olmadığı ve aralarında moleküller arası kuvvetler olduğu için, geçerli değildir. Deneyler bunu göstermiştir. Şekil 2-1 de kauçuk-benzen sisteminin gözlenen aktivitesi ve Raoult kanunundan hesaplanan aktivite polimerin hacim kesrine karşı grafiğe geçirilmiştir [12]. Ideal çözelti teorisinin temel başarısızlık nedeni konsantrasyon değişkeni olarak mol kesrini almasıdır. Bunun yanında  $\Delta S_M$  ve  $\Delta H_M (= 0)$  ifadelerinden sapmalar da bu başarısızlığa neden olabilir.

## TABLO-2.1. SIVI ÇÖZELTİ TEORİLERİ

## 1. RAOULT KANUNU (İdeal Çözelti Teorisi)

$$\Delta H_M = 0, \Delta V_M = 0, \Delta S_M = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

$$\Delta G_M = RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

## 2. VAN LAAR TEORİSİ

$$\Delta V^E = 0, \Delta S^E = 0$$

$$\Delta G^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1^{b_1} x_2^{b_2}} \left[ \sqrt{\frac{a_1}{b_1}} - \sqrt{\frac{a_2}{b_2}} \right]^2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{1 + \frac{A'}{B'} \frac{x_1}{x_2}}$$

## 3. HILDEBRAND-SCATCHARD TEORİSİ (Düzenli Çözelti Teorisi)

$$\Delta V^E = 0, \Delta S^E = 0$$

$$\Delta U^E = \Delta H^E = \Delta G^E = \Delta H_M$$

$$\Delta H_M = V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_1}{RT} \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

## 4. FLORY-HUGGINS TEORİSİ (İstatistikî Termodinamik Teori)

$$\Delta V^E = 0, \Delta S_M = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]$$

$$\Delta H_M = RT (\ln \chi) \phi_1 \phi_2 (n_1 + r n_2)$$

$$\ln a_1 = (\mu_1 - \mu_1^0) / RT = \ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/r) \phi_2 + \chi \phi_2^2$$

$$\chi = \frac{z \Delta w_{12}}{kT}, \quad \Delta w_{12} = \Delta w_H - T \Delta w_S$$

TABLO-2.1. Devam

## 5. FLORY-KRIGBAUM TEORİSİ (Seyreltik Çözelti Teorisi)

$$\pi/c = RT[A_1 + A_2c + A_3c^2]$$

$$A_2 = (\bar{v}^2/V_1)\psi_1(1-\theta/T)F(x)$$

$$A_2 = (\bar{v}^2/V_1)(\frac{1}{2} - \chi)F(x)$$

## 6. HÜCRE MODELİ TEORİSİ [39,40]

$$\Delta H^E = \Delta H_E^I + \Delta H_E^{II}$$

$$\Delta H_E^I = Zw(q_1N_1 + q_2N_2)x_1x_2$$

$$\Delta H_E^{II} = 2l kT(q_1N_1 + q_2N_2) [(1+\frac{rX_2}{3})\tilde{T}_M - x_1\tilde{T}_1 - x_2(1 + \frac{r}{3})\tilde{T}_2]$$

$$\frac{\Delta H_M}{\text{polimerin temel molü} \times \phi_1} = A - B(T/r_1)^2$$

$$\frac{\Delta G^E}{(r_1N_1 + r_2N_2)\phi_1\phi_2/N} = A + B(T/r_1)^2$$

## 7. KARŞILIKLI HALLER TEORİSİ [72]

$$\Delta \tilde{G}_1 = \tilde{U}_1^* [-\tilde{U}(\langle \tilde{T} \rangle) v^2 x_2^2 + \tilde{G}(\langle \tilde{T} \rangle) - \tilde{G}(\tilde{T}_1) + (\tilde{T}_1 - \langle \tilde{T} \rangle) \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{T}}]$$

## 8. FLORY HAL DENKLEMİ TEORİSİ

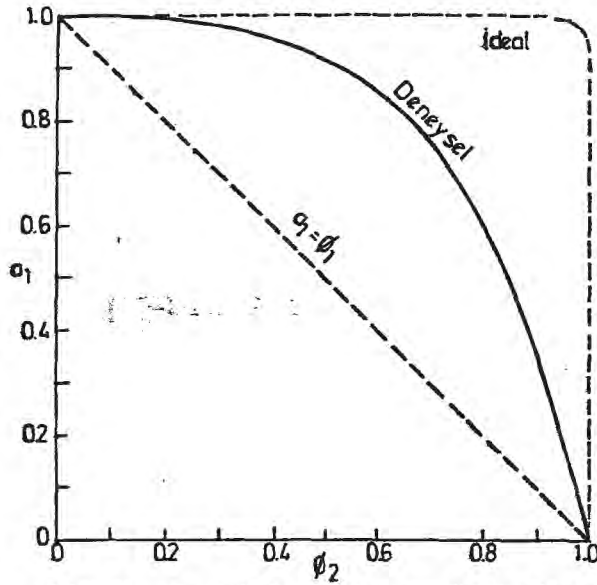
$$\Delta v^E/v^0 = 1 - (\phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2) / \tilde{v}$$

$$\Delta S_M = \Delta S_c + \Delta S^R$$

$$\Delta H_M = \Delta H^R = n_1 p_1^* v_1^* (1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}) + n_2 p_2^* v_2^* (1/\tilde{v}_2 - 1/\tilde{v}) + (n_1 v_1^* \theta_2 / \tilde{v}) x_{12}$$

$$\Delta S^R = -3(n_1 p_1^* v_1^* \tilde{T}_1 / T) \ln [(\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1)] - 3(n_2 p_2^* v_2^* \tilde{T}_2 / T) \ln [(\tilde{v}_2^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1)]$$

$$(u_1 - u_1^0)^R = p_1^* v_1^* \{3\tilde{T}_1 \ln [(\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1)] + (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1})\} + (v_1^* x_{12} / \tilde{v}) \theta_2^2$$



Şekil-21. Benzenin, benzen-kauçuk çözeltisinde aktivitesi, düz çizgi düzeltilmiş deneysel veriler, üstteki eğri Raoult kanunu, alttaki doğru  $a_1 = \phi_1$ .

Raoult kanunu ideal çözelti teorisi olduğundan, referans kabul edilerek gerçek çözeltilerin gözlenen özellikleri bu teoriden sapma şeklinde gösterilir. Bu nedenle fazla fonksiyon (excess function) denilen özellik tanımlanmıştır. Fazla fonksiyon aynı sıcaklık, basınç ve konsantrasyonda, çözeltinin termodinamik özelliğinin (G,U,H,S,V... gibi) ideal çözelti özelliğinden fazlalığıdır. Şu şekilde tanımlanır :

$$M^E = M \left( \begin{array}{c} T,P,X'de \\ \text{gerçek} \\ \text{çözelti} \end{array} \right) - M \left( \begin{array}{c} T,P,X'de \\ \text{ideal} \\ \text{çözelti} \end{array} \right) = M - M_i \quad (2-1)$$

Raoult kanunundan sonra bugün yetersiz olduğu bilinen, ilk sistematik çalışma van der Waals tarafından yapılmıştır.

van Laar, van der Waals teorisine bağlı kalarak bir teori geliştirmiştir. Bu teori Raoult kanunundan pozitif sapma gösterir. Bunun yanısıra van Laar teorisine göre kritik basınçları aynı olan komponentlerin çözeltisi idealdir. Bu tahminler ise deneylerle gelişmektedir.

Hildebrand ve Scatchard van Laar teorisinden yola çıkarak düzenli çözelti teorisini geliştirmişlerdir. Fakat kısıtlayıcı olan van der Waals denklemini kullanmamışlardır. Bu teoride ideal çözeltiden sapmanın bütün nedeni  $\Delta H_M$  değerine bağlanmıştır. Bunun ölçüsü olarak çözünürlük parametresini tanımlamışlardır. Düzenli çözelti teorisi de Raoult kanunundan pozitif sapma ifade eder.

Bu teori polar olmayan maddelerden oluşan sistemler için iyi bir yarıkantitatif sonuç verir. Tam uyuşma beklenebilir. Çünkü birçok varsayım yapılmıştır. Polimer çözeltilerinde çok açık biçimde hatalı sonuç verir [12]. Bu çözeltiler Raoult kanunundan negatif sapma gösterirler. Negatif sapmanın açıklanabilmesi için düzenli çözelti teorisine göre  $\Delta \bar{H}_1$ 'in büyük ve negatif olması gerekir. Halbuki polimer çözeltilerinde küçük, pozitif  $\Delta \bar{H}_1$  değerleri de vardır. Bunlardan başka, düzenli çözelti teorisi  $\Delta V_M \neq 0$  olmasını da açıklayamaz. Buna karşın Flory-Huggins teorisine uygun bir çıkış noktası sağlar.

Düzenli çözelti teorisinin Raoult kanunundan büyük negatif sapmaları, büyük ekzotermik karışma ısısı olmadan açıklayamaması, polimer çözeltilerinin karışma entropisinin ideal değerden büyük olması gerektiği fikrini doğurmuştur. Flory-Huggins teorisi istatistikî yoldan çözeltinin karışma entropisini türetir.

Bu teori Raoult kanunundan negatif sapmaları da ifade edebilmektedir. Başarısı yalnızca bunu tahmin etmesi değildir. Sıvı-sıvı faz ayrımını, çökelme ile ayırma, kristalleşme ve polimer çözeltilerinin aktivitesini de açıklayabilmektedir.

Bu teorinin eksik yönlerinden birisi yalnızca konfigürasyon entropisini gözönüne alması ve rastgele dağılıma (random distribution) olduğunu varsaymasıdır. Gee ve Orr [23] rastgele dağılımdan sapmayı içermek için teoriyi geliştirmeye çalışmışlardır. Ancak bu etkinin az olduğu ve özel etkileşim olmadıkça, sapmanın ihmal edilebileceği görülmüştür.

Flory-Huggins teorisinin diğer bir eksik yanı da karışım hacmini, saf bileşenlerin hacimlerinin toplamı olarak varsaymasıdır (Amagat prensibi).

En büyük eksikliği  $\chi$  (polimer-çözücü-etkileşim parametresi) ni konsantrasyondan bağımsız ve sabit kabul etmesidir. Deneyler,  $\chi$  parametresinin genellikle konsantrasyonla değiştiğini göstermektedir [50-54, 64-70].

Flory-Huggins teorisi çok seyreltik polimer çözeltileri için geçerli değildir, çünkü bu çözeltilerde polimer zincirleri yeknesak dağılmazlar. Bu yüzden seyreltik çözeltiler için Flory ve Krigbaum tarafından yeni bir teori geliştirilmiştir [29,30].

Bu teoride Flory-Huggins teorisinden farklı olarak  $A_2$  ifadesinde  $F(X)$  faktörü vardır. Bu terim  $A_2$ 'nin (dolayısıyla  $\chi$ ) molekül ağırlığı ile değişmesini içerir. Flory-Krigbaum teorisinin başarısı budur.  $A_2$  terimi molekül ağırlığı ile azalır, fakat teori bu azalmayı daha hızlı tahmin eder. (PIB-siklohegzan sistemi için) [27]. Bu hata polimer molekülünü, zincirlerin birbirine bağlılığını göz önüne almadan, segment bulutu gibi düşünmekten ileri gelebilir [71].

Flory-Huggins teorisi polimer çözeltilerini kalitatif olarak başarılı bir şekilde açıklamasına karşın, deneysel

verileri kantitatif olarak açıklamakta yetersizdir. Bu başarısızlığı, çözeltiliyi meydana getiren saf, sıvı komponentlerin özelliklerini dikkate almamasındandır. Bu yüzden, çözeltiliyi meydana getiren komponentlerin özelliklerini içermek için yeni teoriler geliştirilmiştir.

Bu girişimlerden ilki hücre modeli teorisidir. Çözeltinin termodinamik özelliklerini moleküller arası potansiyel enerjiden yararlanarak hesaplar. Fakat çok fazla basitleştirici varsayım içerir. Yalnızca komponentlerin molekül boyutu ve şekli çok az farklı karışımlara uygulanır.

Daha sonra hücre modeli teorisinin kısıtlayıcı varsayımları yok edilerek teori genelleştirilerek, karşılıklı haller teorisi geliştirilmiştir. Bu teori çözücü ve çözünen için moleküller arası potansiyelin aynı şekle sahip olduğu düşüncesine dayanır. Moleküller arası potansiyel matematiksel olarak formüllendirilmediğinden grafiksel metod uygulanır. Grafiksel metod hatalara yol açar ve uygulaması analitik metoddan daha zordur. Bu eksikliğinden başka, moleküller arası potansiyelin çok çeşitli sıvılar için aynı şekle sahip olması beklenemez. Moleküller arası potansiyelin merkezler arasındaki uzaklığa bağımlılığı oldukça değişebilir. Karşılıklı haller prensibi n-alkanların karışımlarına başarı ile uygulanmıştır [40,41,72]. Fakat çözeltilere uygulanması genellikle kısıtlı görünmektedir.

Sıvı özelliklerinin termodinamik özelliklere katkısını dikkate almak için geliştirilen en gerçekçi teori Flory'nin hal denklemi teorisidir. Teori, Flory ve diğerleri tarafından önce küçük moleküller ve onların karışımları için

test edilmiş [46-49,73,74] ve daha sonra polimer çözeltilerine uygulanmıştır [50-54].

Flory-Huggins teorisi serbest enerjiyi hesaplarırken yalnızca konfigürasyonel katkıyı gözönüne almıştır. Deneysel veriler ise hesaplanan değerden fazladır. Bu teoride konfigürasyonel katkıların dışındaki etkiler de içerilmiştir. Karışma özellikleri, hal denklemi katkıları ile temas enerjisi katkılarının toplamı olarak düşünülmüştür. Bu ifade ile bazı olaylar açıklanmıştır. Temas enerjisi ( $X_{12}$ ) sıfır olduğu durumda bile  $\Delta H_M$  sıfırdan farklı bir değere sahip olur. Bunun yanında,  $X_{12} > 0$  olduğu durumda bile,  $\Delta H_M$  negatif olabilir. Bazı polimer çözeltileri için bu olay gözlenmiştir.

Bu teori ile  $\chi$ 'nin konsantrasyonla artması ifade edilmiştir. Fakat teori bazı sistemler için bu artışı kantitatif olarak tahmin edememektedir.

Teori karışma ile hacim değişikliği olmasını da açıklayabilmekte, fakat büyüklüğünü tam olarak bulamamaktadır [50].

Bu teorinin geliştirilmeye ihtiyacı olduğu açıktır. Deneysel tam bir uyuşma sağlanması için keyfi parametreler işleme girecektir. Bu da uygulamada zorluk yaratır.

### 2.1.1. Raoult Kanunu (İdeal Çözelti Teorisi)

İdeal çözeltilere uygulanabilen Raoult kanunu basit moleküllü çözeltiler için temel teşkil eder.

Raoult kanununa göre çözeltideki çözücünün aktivitesi kendi mol kesrine ( $x_1$ ) eşittir. Buna göre bir komponentin kısmi basıncı, kendi buhar basıncı ile sıvı fazdaki mol kesrinin çarpımına eşittir [75].

İdeal çözelti davranışı aşağıdaki şartların sağlanmasını gerektirir [12]:

i) İdeal karışma entropisi mol temeline göre

$$\Delta S_M = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (2-2)$$

ii) İdeal karışma ısısı ve karışmada hacim değişimi sıfırdır.

$$\Delta H_M = 0, \Delta V_M = 0 \quad (2-3), (2-4)$$

(1) ve (2) denklemlerinin sağlanmasından :

$$\Delta G_M = RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (2-5)$$

bulunur.

Aktivitenin tanım denklemi :

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{R_i} \quad (2-6)$$

dir. İdeal çözelti için  $f_i = R_i x_i$  olduğundan,  $\gamma_i = 1$  ve  $a_i = x_i$  dir. Orantı sabiti  $R_2$  saf komponent sınır şartı  $x_2 = 1$  den bulunamaz. Buna karşın, sonsuz seyreltik çözelti sınır şartından, yani  $x_2 \rightarrow 0$ , bulunabilir. İdeal çözelti için, çözünen komponent için

$$R_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} = H_{2,1} \quad (2-7)$$

$H_{2,1}$  çözünen 2 nin çözücü 1 içindeki Henry sabitidir. Çözünen maddenin sonsuz seyreltik olduğu durumda Henry kanunu geçerlidir. Aynı bölgede (komponent 1 değişik) çözücü için :

$$R_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{f_1}{x_1} = f_{\text{saf sıvı 1}} \quad (2-8)$$

Bu ifade Lewis Randall kuralı olarak bilinir.

### 2.1.2. Van Laar Teorisi

Van Laar [75] iki sıvıdan oluşan bir karışımı düşünmüştür. İki sıvının sabit sıcaklık ve basınçta hiçbir hacim değişimi olmadan ( $\Delta V^E = 0$ ) karıştığını ve karışım entropisinin ideal çözelti ile aynı olduğunu ( $\Delta S^E = 0$ ) varsaymış ve saf komponentlerin ve karışımın hacimsel özelliklerinin van der Waals denklemi ile verilebileceğini kabul etmiştir. Diğer bir varsayım yalnızca iki molekül arasındaki etkileşimin önemli olduğu ve iki molekül arasındaki etkileşimin geometrik ortalama kuralı ile verilmesidir.

Fazla Gibbs serbest enerjisi ve aktiviteler sonuç olarak şöyle bulunmuştur :

$$\Delta G^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2-9)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[ 1 + \frac{A'}{B'} \frac{x_1}{x_2} \right]^2} \quad (2-10)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[ 1 + \frac{B'}{A'} \frac{x_2}{x_1} \right]^2} \quad (2-11)$$

Bu denklemdeki A' ve B' sabitleri de aşağıdaki denklemler ile bulunur :

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2-12)$$

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2-13)$$

Denklem (2-10) ve (2-11) aktivite katsayılarını sıcaklık, bileşim ve saf komponentlerin özelliklerine bağlayan Van Laar denklemidir.

Van Laar teorisine göre her iki komponentin aktivite katsayıları birden küçük olamaz. Bu yüzden teori daima Raoult kanunundan pozitif sapmalar gösterir.

### 2.1.3. Scatchard-Hildebrand Teorisi

Düzenli çözeltiler için teori Hildebrand ve Scatchard tarafından Van Laar'ın çalışmasından sonra geliştirilmiştir [76].

Hildebrand düzenli çözeltiliyi sabit sıcaklıkta karışma fazla hacmi ve fazla entropisinin sıfır olduğu çözeltili olarak tanımlamıştır. Yani:

$$\Delta V^E = 0, \Delta S^E = 0, \Delta H_M = 0 \quad (2-14)$$

$\Delta H_M$  karışma ısısı, aynı zamanda karışma fazla ısısıdır, çünkü ideal karışma ısısı sıfırdır.

Van Laar teorisinin eksikliği van der Waals hal denkleminin kullanılmasıdır. Bu yüzden Hildebrand çözünürlük parametresi denilen bir parametre tanımlamıştır. Çözünürlük parametresi kohesif (cohesive) enerji yoğunluğunun kare köküdür.

$$\delta_i = C_{ii}^{1/2} = \left( \frac{\Delta U_i^V}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2-15)$$

Teorinin en önemli varsayımı, bir çift molekülün etkileşim enerjisinin yalnızca aralarındaki uzaklığa bağlı ol-

duğunu ileri sürmesidir. Bunun yanında karışma entropisini ideal değeri olarak alır. Sonuçta molar karışma enerji değişimi (aynı zamanda karışma fazla enerjisi) için aşağıdaki denklem elde edilmiştir:

$$\Delta U^E = \Delta U_M = V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2-16)$$

Düzenli çözeltiler için  $\Delta V^E = 0$  olduğundan, karışma enerji değişimi karışma ısısına eşittir.

$$\Delta H_M = V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2-17)$$

$\Delta G^E = \Delta U^E$  olduğundan aktivite katsayıları :

$$RT \ln \gamma_1 = V_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-18)$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-19)$$

olarak bulunur. Düzenli çözeltiler teorisi de daima aktivite katsayılarını 1 den büyük olarak bulur ve Raoult kanunundan pozitif sapmalar gösterir.

#### 2.1.4. İstatistikî Mekaniksel Teori (Flory-Huggins Teorisi)

Polimer çözeltileri (iki komponentli çözeltiler) boyutları farklı olan iki komponentten oluşur. Bunlardan biri küçük molekül ağırlığına sahip olan çözücü, diğeri çok büyük molekül ağırlığına sahip olan çözünen (polimer) maddedir. Polimer molekülünün herbiri çözücü molekülünün boyutuna sahip olan  $r$  tane segmentten oluştuğu kabul edilebilir.

Meyer polimer çözeltilerinde,  $\Delta\bar{M}_1 = 0$  olduğu halde bile Raoult kanunundan çok büyük negatif sapmalar bulmuştur. Bu sapmaların polimer molekülleri için çok büyük sayıda konfigürasyon olabilirliğinden ileri gelebileceği sonucuna varmıştır [1].

Meyer'in önerisini yayınlamasından kısa bir süre sonra, Huggins [4,6] ve Flory [2,3] birbirlerinden bağımsız olarak  $n_1$  çözücü molekülü ve  $n_2$  polimer molekülünden oluşan sıvı karışımın toplam konfigürasyon sayısı için ifadeler türetmişlerdir.

Çözelti moleküllerinin boyutları birbirinden farklı olduğu zaman, karışma entalpisini sıfır olarak varsaymak (hiç olmazsa başlangıçta) ve düşünceyi entropi üzerinde yoğunlaştırmak avantajlıdır. Karışma entalpisinin sıfır olduğu çözeltiler atermik (athermal) çözeltiler olarak tanımlanır. Çünkü komponentler karışırken hiçbir ısı alışverişi olmaz.

Burada karışım entropisi, Flory'nin türettiği ifadelerle anlatılacaktır. Huggins'in takip ettiği yol da aynı sonucu verir.

Türetme yapılırken aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır. Bu varsayımların yanında, polimer molekülünün bir yapı biriminin (segment). lineer dizilmesiyle oluştuğu düşünülmüştür [3].

Varsayım 1 : a) sıvı molekülleri kristal yapısı görünümündedir (quasi-lattice). Uzayda lattis adı verilen düzgün bir yapıdadır. Bir hayali lattis hücresi ya bir çözücü molekülü veya polimer segmenti tarafından işgal edilmiştir. Polimer zincirinin segmentleri bitişik hücrelerde sürekli bir sıra

halinde yerleşmelidir. b) Lattis hücrelerinde polimer zincirinin segmentleri çözücü molekülleri ile karşılıklı yer değiştirebilir. c) Lattis sabitleri konsantrasyondan bağımsızdır.

Varsayım 2 : Bütün polimer molekülleri aynı boyuttadır.

Varsayım 3 : Polimer segmentlerinin hücrelerdeki ortalama konsantrasyonu toplam ortalama konsantrasyona eşit alınabilir.

Toplam entropideki değişimin yalnızca polimer ve çözücü moleküllerinin düzenleme yollarının çeşitliliğinden değil, polimer çözeltisinin konfigürasyonel entropideki değişiminden olduğu varsayılmıştır. Bu entropi değişimini hesaplayabilmek için saf çözücü ve saf, mükemmel düzenli polimer referans alınmıştır.

Mümkün olan toplam ve farklı konfigürasyon sayısını hesaplayabilmek için, önce polimer moleküllerinin birbiri ardına  $n_0 = n_1 + rn_2$  hücresi olan boş lattise yerleştirildiği düşünülür. Sonra boş kalan diğer hücrelere çözücü molekülleri yerleştirilir. Önemli olan,  $i$  tane polimer molekülü yerleştirildikten sonra,  $(i + 1)$  inci polimer molekülünün yerleştirme şeklinin sayısını  $(v_{i+1})$  bulmaktır.  $(i + 1)$  molekülünün ilk segmenti için toplam  $(n_0 - ri)$  boş hücre vardır. Eğer lattis boş ise, ikinci segment ilk segmentin yerleştirildiği hücrenin  $z$  tane komşusunun herhangi birine konur. Şüphesiz bu hücreler daha önce  $i$  tane polimer molekülünün segmentleri tarafından doldurulmuş olabilir.  $(i + 1)$  in ikinci segmenti

için boş olan hücre sayısının  $(n_0 - ri)/n_0$  oranında azalmış olduğu varsayımı yapılırsa, ikinci segmentin yerleşmesi için boş olan hücre sayısı  $z(n_0 - ri)n_0$  'dır. Üçüncü segmentin ve bundan sonraki segmentlerin yerleşebileceği hücre sayısı  $(z-1)(n_0 - ri)n_0$  'dır. Bu yüzden  $(i+1)$  inci molekül için :

$$v_{i+1} = (n_0 - ri)z(z-1)^{r-2} \frac{(n_0 - ri)^{r-1}}{n_0^{r-1}} \quad (2-20)$$

ifadesi bulunur.

Denklemini daha uygun hale getirmek üzere,  $z$  terimi  $(z-1)$  ile değiştirilir ve denklem şu hale gelir :

$$v_{i+1} = (n_0 - ri)^r [(z-1)/n_0]^{r-1} \quad (2-21)$$

Toplam konfigürasyon sayısı

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} v_i \quad (2-22)$$

denklemini ile verilir.  $1/n_2!$  polimer molekülleri birbirinin aynı olduğundan aynı konfigürasyonun iki kere sayılmasını önlemek için yazılmıştır. Denklem (2-21)  $i$  nci molekül için yazılır ve Denklem (2-22) ye konursa ve Stirling yaklaşımı  $N! = (N/e)^N$  uygulanarak yeniden düzenlenirse

$$\Omega = [(z-1)^{(r-1)n_2} (r/e)^{r-1}]^{n_2} [(n_0/n_1)^{n_1} (n_0/rn_2)^{n_2}] \quad (2-23)$$

şeklini alır.  $n_2$  polimer molekülü lattise yerleştirildikten sonra, kalan hücreleri çözücü molekülleri ile doldurmanın yalnızca bir tek yolu vardır. Bu yüzden  $\Omega$  aynı zamanda çö-

zeltinin toplam konfigürasyon sayısını temsil eder. Mükemmel düzenli polimer ile saf çözücünün, konfigürasyonel karışma entropisi :

$$S_c^* = k \ln \Omega = kn_2 \{ (r-1) \ln(z-1)/e + \ln r \} - k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (2-24)$$

denklemini şeklinde hesaplanır.  $\Omega$  için yazılan Denklem (2-23) köşeli parantezlerle belirtilen iki faktöre ayrılmıştır. Aynı ayırma Denklem (2-24) de entropi için yapılmıştır. Denklem (2-23) deki ilk faktör seyreltilmemiş polimerin konfigürasyon sayısını temsil eder. Buna karşı, Denklem (2-24) ün ilk terimi saf sıvı polimerin oryantasyon bozukluğu (disorientat entropisini belirtir. Denklem (2-23) deki ikinci faktör ve Denklem (2-24) deki ikinci terim seyreltmenin etkisini açıklar. Bunlardan :

$$\Delta S_{\text{disorientation}} = kn_2 \{ (r-1) \ln [(z-1)/e] + \ln r \} \quad (2-25)$$

ve

$$\Delta S_M^* = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (2-26)$$

sonuçları çıkarılır. Denklem (2-26) nın  $n_1$  e göre türevi alınarak, çözücünün kısmi molar entropisi elde edilir.

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left[ \ln(1-\phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2 \right] \quad (2-27)$$

Benzer şekilde

$$\Delta \bar{S}_2 = -R \left[ \ln(1-\phi_1) - (r-1) \phi_1 \right] \quad (2-28)$$

Atermik çözelti için entalpi değişimi sıfır olduğundan, karışma serbest enerjisi

$$\Delta G_M = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (2-29)$$

ve Denklem (2-29) kullanılarak karışmadaki kimyasal potansiyeller

$$\Delta \mu_1 = RT [\ln(1-\phi_2) + (1-\frac{1}{r})\phi_2] \quad (2-30)$$

$$\Delta \mu_2 = RT [\ln(1-\phi_2) - (r-1)\phi_1] \quad (2-31)$$

elde edilir.

Flory ve Huggins'in teorik sonuçlarını gerçek polimer çözeltilerine, yani atermik olmayan çözeltilere uygulamak için karışma ısısı düşünülmelidir. Flory orjinal türetmesinde [3] gerçek çözeltilerin karışma entropisinin atermik çözeltilerin karışma entropisine eşit olduğunu varsaymıştır. Yani etkileşim enerjisinin karışma entropisi üzerinde olacak muhtemel etkisini ihmal etmiştir.

Karışma ısı veya enerji değişimi lattis modeline göre saf komponentlerde bulunan [1,1] ve [2,2] temaslarından bazılarının yerine karışımda yeni [1,2] temaslarının oluşumuyla ortaya çıkar [12].

$$\frac{1}{2}[1,1] + \frac{1}{2}[2,2] \rightarrow [1,2] \quad (2-32)$$

Eğer,  $w_{11}$ ,  $w_{22}$  ve  $w_{12}$  bunlara karşılık gelen ikili temasları (veya bağları) temsil eden enerjiler ise, Denklem (2-32) ye göre oluşan benzemeyen temas çiftinin oluşum enerjisindeki değişme :

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2} (w_{11} + w_{22}) \quad (2-33)$$

şeklinde ifade edilir. Bu yüzden  $\Delta H_M$  değişim enerjisi ile orantılıdır :

$$\Delta H_M = z\Delta w_{12} n_1\phi_2 \quad (2-34)$$

Etkileşme enerjisini karakterize eden birimsiz  $\chi$  değeri, birim çözücü molekülü başına

$$\chi = \frac{z\Delta w_{12}}{kT} \quad (2-35)$$

denklemleri ile tanımlanır. Denklem (2-35)

$$\frac{\Delta H_M}{RT} = \chi n_1\phi_2 = \chi\phi_1\phi_2(n_1 + rn_2) \quad (2-36)$$

haline gelir. Bu denklem karışma ısısı için çok iyi bilinen van Laar-Scatchard-Hildebrand ifadesidir.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = \Delta H_M - T\Delta S_M^* \quad (2-37)$$

ilişkisini Denklem (2-26) ve (2-36) ile birleştirerek, karışma serbest enerji değişimi ifadesi elde edilir :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2 + \chi\phi_1\phi_2(n_1 + rn_2) \quad (2-38)$$

Denklem (2-36) dan karışma kısmi molar ısıları bulunur :

$$\frac{\Delta \bar{H}_1}{RT} = \chi\phi_2^2 \quad (2-39)$$

ve

$$\frac{\Delta \bar{H}_2}{RT} = r\chi\phi_1^2 \quad (2-40)$$

Bu denklemler, Denklem (2-27) ve (2-28) ile birleştirilirse, karışma kısmi molar serbest enerji değişimleri çözücü ve polimer için :

$$\Delta\bar{G}_1 = RT [\ln(1-\phi_2) + (1 - \frac{1}{\bar{r}})\phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (2-41)$$

ve

$$\Delta\bar{G}_2 = RT [\ln(1-\phi_1) - (r-1)\phi_1 + r\chi\phi_1^2] \quad (2-42)$$

şeklini alır. Bu denklemler Flory-Huggins denklemleri olarak bilinir.  $\chi$ , Flory-Huggins etkileşim parametresi olarak bilinen değerdir.

Denklem (2-41) ve (2-42) aynı zamanda kimyasal potansiyellerdeki değişmelere eşittir.

Bu denklemler homojen polimerler için türetilmiştir. Heterojen polimer çözeltileri için ise

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT [\ln(1-\phi_2) + (1-1/\bar{r})\phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (2-43)$$

yazılabilir. Tek değişiklik ortalama  $\bar{r}$  nin kullanılmasıdır.

Flory-Huggins denklemi çözücünün aktivitesi cinsinden de yazılabilir :

$$\ln a_1 = (\mu_1 - \mu_1^0) / RT = \ln(1-\phi_2) + (1-1/r)\phi_2 + \chi\phi_2^2 \quad (2-44)$$

Bu teoriye göre  $\chi$  parametresi yalnızca sıcaklıkla değişen, konsantrasyonla ve molekül ağırlığı ile değişmeyen sabit bir parametredir.

Flory-Huggins teorisi sıvı-sıvı faz ayrımının oluştuğu sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki  $\chi$  parametresinin değerini doğru olarak açıklayabilmektedir. Daha sonra Flory-Huggins

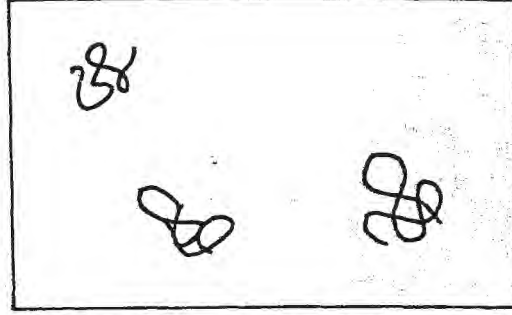
teorisinden bulunan kritik sıcaklık, U.C.S.T. olarak tanımlanmıştır. Bu teori yalnızca U.C.S.T. ı bulabilmekte, L.C.S.T. tanımlayamamaktadır.

### 2.1.5. Seyreltik Çözelti Teorileri

Polimer çözeltileri için uygulanan istatistiki mekanik teoriler fazla seyreltik çözeltilerde gözlenen termodinamik özellikleri izah edemez [77,30]. Bu teoriler molekülün segmentlerinin rastgele dağıldığını varsayar. Yeteri kadar derişik çözeltilerde, uzun bir sürede, varsayılan rastgele dağılımdan sapma beklenemez.

1945 te, Flory çok uzun (büyük  $r$ ) esnek molekülden oluşan çözünen maddelerin çok seyreltik çözeltileri için bu varsayımın tamamıyla geçersiz olduğunu belirtmiştir. Seyreltik çözeltilerde polimer moleküllerinin segmentleri rastgele dağılamaz. Polimer molekülünün  $r$  segmenti aynı bölgede bulunur. Şekil 2.2. de gösterildiği gibi seyreltik çözelti iki bölgeden oluşur: Büyük bir kısımda saf çözücü vardır; ikinci bölge de ise bunların arasına birbirinden çok uzak olacak şekilde polimer molekülleri yerleşmiştir [30,77].

Flory'nin önerdiği yöntem segmentlerin rastgele dağılımı gibi gerçek dışı varsayımı önler. Buna karşın, yalnızca küçük etkileşme ısılarının olduğu sistemler için entropiyi hesaplayabildiğinden kısıtlıdır. Sonuç olarak, bu teori daha önceki teoriler ile deneysel bulguların arasındaki farklılığın kaynağını göstermedeki başarısına karşın, deneysel verilere kantitatif uygulamada kısıtlı bir değere sahiptir [30].



Şekil-22.Seyreltik çözeltinin durumu. segmentler çözücü ile çok geniş olarak ayrılmış bölgelerde konsantre olmuştur.

1950 de Flory ve Krigbaum, seyreltik çözeltilere uygulanabilen ve birçok yönden ideal olmayan van der Waals teorisine benzeyen [78] termodinamik bağıntılar türetmişlerdir [30]. Bir  $\delta V$  hacim elementinin içinde merkezleri birbirinden belli bir uzaklıkta bulunan segmentlerin arasındaki etkileşim ve hacim elemanın küçüklüğü gözönüne alınarak, segment yoğunluğunun bu bölgenin her yanında aynı olması beklenebilir. Bu yüzden bütün çözeltili için (yoğunluk her yerde aynı değildir) geçerli olmamasına karşın, hacim elementinde Flory-Huggins teorisi kullanılabilir. Fakat kolaylık için etkileşim serbest enerjisinin seriye açılmış denkleminin kuadratik terimden sonrası ihmal edilebilir.

Toplam etkileşme bütün hacim elementleri için integre edilerek bulunur. Integral alırken, her moleküle ait zincir elementlerin dağılımı ağırlık merkezi etrafında istatistiksel Gauss dağılımına uyduğu varsayılır. Sonuç olarak [30]

$$\Delta G_a = kT J \xi^3 e^{-y^2} \quad (2-45)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda,  $J$  ve  $\xi$ ,  $y$  ve  $\beta'$  terimleri

$$J = (\psi_1 - \kappa_1) \bar{v}^2 / V_1 = \psi_1 (1 - \theta/T) \bar{v}^2 / V_1 = (\frac{1}{2} - x) \bar{v}^2 / V_1 \quad (2-46)$$

$$\xi = \beta' M^{2/3} / 2^{1/6} \pi^{1/2} \quad (2-47)$$

$$y = \beta' a / 2^{1/2} = (\pi^{1/2} / 2^{1/3}) \xi a / M^{2/3} \quad (2-48)$$

$$\beta' = 3 / \sqrt{r}^{-2} \quad (2-49)^*$$

şeklinde tanımlanır. Polimer hacminin dışında kalan (excluded) hacim ise

$$u = \int_0^{\infty} (1 - e^{-\Delta G_a / kT}) 4\pi a^2 da \quad (2-50)$$

olarak ifade edilir.

Denklem (2-45), Denklem (2-50) de yerine konursa :

$$u = 2J \frac{M^2}{m^2} F(x) \quad (2-51)$$

ifadesi elde edilir. Denklemdeki  $F(x)$

$$F(X) = 4/\pi^{1/2} X^{-1} \int_0^{\infty} \{1 - \exp[-X \exp(-y^2)]\} y^2 dy \quad (2-52a)$$

( $J\xi^3$ ,  $X$  ile değiştirilmiştir) bağıntısı ile verilir.

Bu ifade kısımlara ayırarak integral olarak yazılırsa, daha uygun bir ifade elde edilir :

$$F(X) = (8/3\pi^{1/2}) \int_0^{\infty} e^{-(y^2 + X e^{-y^2})} y^4 dy \quad (2-52b)$$

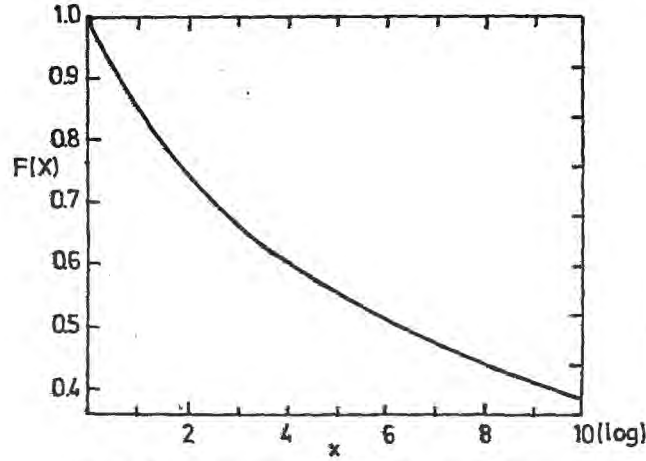
Veya seri olarak açılır ve terimlerin tek tek integrali alınırsa şu hale gelir :

\* Kaynak 78 de  $\bar{r}^{-2}$  yerine  $\bar{s}^{-2}$  kullanılmıştır.

$\bar{s}^{-2} = \bar{r}^{-2} / 6$  (ağırlık merkezinden uzaklığın ortalama karesi)

$$F(X) = 1 - X/2! 2^{3/2} + X^2/3! 3^{3/2} - \dots \quad (2-52c)$$

Denklem (2-52a) ve (2-52b) nin direkt integrali mümkün değildir.  $F(X)$  Denklem (2-52b) nin grafiksel integrasyonu ile bulunabilir. Sonuç (Şekil-2.3.) de gösterilmiştir [12].  $X$  in grafikte gösterilmeyen daha küçük değerleri için  $F(X)$  Denklem (2-52c) den hesaplanabilir.  $J \xi^3 (X)$  değeri Denklem (2-49) dan  $\beta'$  nü Denklem (2-47) de yerine koyarak bulunabilir.



Şekil-23 Denklem (2-52b)'den hesaplanan  $F(X)$  değerinin  $X$  e karşı grafiğe geçirilmesi.

$$X = J \xi^3 = (3^{3/2} / 2^{1/2} \pi^{3/2}) \psi_1 (1 - \theta/T) (\bar{v}^2 / V_1 N) M^2 / (\bar{r}^2)^{3/2} \quad (2-53)$$

$\bar{r}^2$  nin yerine komponentlerine ayrılarak  $\alpha^2 \bar{r}_0^2$  koyulursa

$$X = J \xi^3 = 4 C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} / \alpha^3 \quad (2-54)$$

bağıntısı oluşur. Bu denklemde  $C_M$ ,

$$C_M = (3^{3/2} / 2^{5/2} \pi^{3/2}) (\bar{v}^2 / V_1 N_A) (M / \bar{r}_0^2)^{3/2} \quad (2-55)$$

bağıntısından hesaplanabilir.

Moleküller içi (intramolecular) teorisine göre,

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} \quad (2-56)$$

dir. Denklem (2-56), Denklem (2-54) ile birleştirilirse :

$$X = J\xi^3 = 2(\alpha^2 - 1) \quad (2-57)$$

elde edilir. Denklem (2-57) molekül içi ve moleküller arası (intermolecular) teorileri birleştirilir. Bu ilişki, bu iki teorinin geçerliliğine dayanır. Bu yüzden değeri tartışmaya açıktır.

Excluded hacmi  $u$  olan  $n_2$  homojen polimer molekülünün  $V$  hacimli bir seyreltik çözeltilde düzenlenme sayısı düşünülerek  $\pi/C$  oranı için ( $n_2/V = cN_A/M$ )

$$\pi/C \approx RT.[1/M + (N_A u/2M^2)c] \quad (2-58)$$

veya daha doğru bir şekilde

$$\pi/C = RT[A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots] \quad (2-59)$$

yazılabilir.

Denklemdaki

$$A_1 = 1/M \quad (2-60)$$

$$A_2 = N_A u/2M^2 \quad (2-61)$$

olarak tanımlanmaktadır.

Denklem (2-51) den  $u$  nun değeri konursa, ikinci virial katsayısı  $A_2$  Denklem (2-62) ile ifade edilir:

$$A_2 = (\bar{v}^2/V_1)\psi_1(1-\theta/T)F(X) \quad (2-62)$$

$\psi_1(1-\theta/T) = (\frac{1}{2} - \chi)$  [12] ilişkisi Denklem(2-62) de yerine konursa  $A_2$  için

$$A_2 = (\bar{v}^2/V_1)(\frac{1}{2} - \chi)F(X) \quad (2-63)$$

bağıntısı elde edilir.

Flory-Huggins denklemi ile Flory-Krigbaum teorisi kıyaslandığında,

$$A_2(\text{Flory-Krigbaum}) = A_2(\text{Flory-Huggins})F(X) \quad (2-64)$$

ifadesi elde edilir.  $F(X)$  aşağıdaki özelliklere sahiptir :

$$\begin{aligned} F(X) < 1 & \quad (u \text{ pozitif}) \quad , \quad T > \theta \text{ için} \\ F(X) = 1 & \quad (u \text{ sıfır}) \quad , \quad T = \theta \text{ için} \\ F(X) > 1 & \quad (u \text{ negatif}) \quad , \quad T < \theta \text{ için} \end{aligned} \quad (2-65)$$

Flory-Huggins teorisi seyreltik çözeltiler için yalnızca  $T = \theta$  sıcaklığında geçerlidir. Fiziksel olarak,  $T = \theta$  da segment dağılımının homojen olmamasını etkileyen faktörler birbirini yokeder.

Teorinin osmotik basınç verilerine uygulamasında tercih edilen şekli ile, üçüncü terimden sonrası ihmal edilerek,  $\pi/\bar{C}$  için :

$$\frac{\pi}{\bar{C}} = (\pi/\bar{C})_0 [1 + \Gamma_2 \bar{C} + \Gamma_3 \bar{C}^2] \quad (2-66)$$

ifadesi elde edilir. Denklemdaki  $(\pi/\bar{C})_0$  ve  $\Gamma_2$  :

$$(\pi/\bar{C})_0 = RT/M \quad (2-67)$$

$$\Gamma_2 = A_2/A_1 = A_2M \quad (2-68)$$

ifadeleri ile tanımlanır.

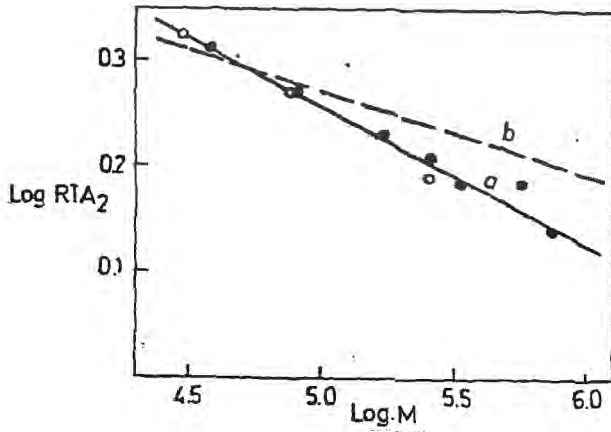
Üçüncü virial katsayısı :

$$\Gamma_3 = g\Gamma_2^2 \quad (2-69)$$

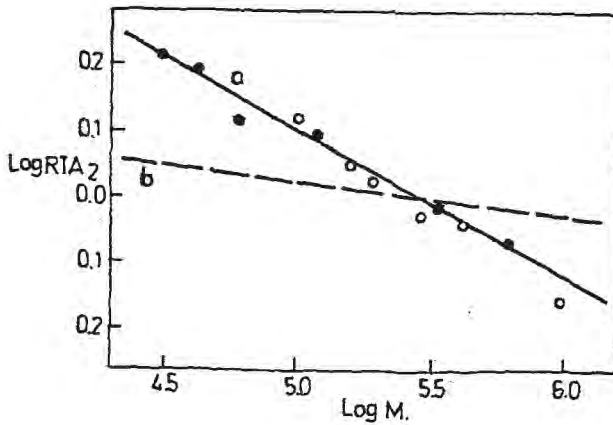
bağıntısından bulunabilir [27,28].

Yamakawa üçüncü virial katsayısı için bir model geliştirmiştir [80]. Denklem (2-66),  $(\pi/c)$  değerinin,  $(\pi/c_0)$  değerinin üç veya dört katından daha büyük olduğu konsantrasyonlarda geçerli değildir [30].

Denklem (2-56) dan  $\alpha$  nın molekül ağırlığına bağlı olduğu görülmektedir. Bu yüzden  $X$ ,  $F(X)$  ve ikinci virial katsayıları  $\Gamma_2$  ve  $A_2$  değerleri de molekül ağırlığına bağlı olmalıdır.  $\pi/c - c$  grafiğinin eğimi  $RTA_2$ , molekül ağırlığının artışıyla azalmalıdır. Flory ve Krigbaum tarafından PIB-siklohegzan ve PS-toluen sistemleri için deneysel ve teorik  $A_2$  değerleri aynı grafikte gösterilmiştir (Şekil-2.4 ve 2.5 [27]).



Şekil-2.4. PIB-siklohegzan sistemi için Log  $RTA_2$  - Log M grafiği (a) doğrusu  $g=1/4$  alınarak deneysel verilerden çizilen doğru, (b) doğrusu  $g=1/4$  alınarak çizilen teorik doğru.



Şekil-2.5. PS-toluen sistemi için Log  $RTA_2$  - Log M grafiği. Doğrular Şekil (2.4) ile aynı.

Teorik  $A_2$ ,  $M_2$  ile deneysel değerden daha fazla azalmaktadır. Flory, segment etkileşimlerinin tahmininde polimer ve molekülünün bulut şeklinde olduğunun varsayıldığını, bir segmentten diğerine zincirin devamlılığının dikkate alınmadığını, farklılığın bundan olabileceğini ileri sürmüştür [12].

Fox, Flory ve Bueche [81] nin  $A_2$  nin deneysel değerini bulmak için geliştirdikleri metod şöyledir:

Eğer  $g$  değeri sabit ve yaklaşık 0.25 ise Denklem (2.66)

$$(\pi/c)^{1/2} = (\pi/c)_0^{1/2} [1 + (\Gamma_2/2)c] \quad (2-70)$$

şeklinde yazılabilir ve  $(\pi/c)^{1/2}$ ,  $c$  ye karşı grafiğe geçirilebilir. Kayma değeri  $(\pi/c)_0$  ve eğim kayma ile birlikte  $\Gamma_2$  değerini verir.

$g$  nin 0.25 den oldukça farklı olduğu durumda ölçülen  $(\pi/c)$  değerlerinin logaritmaları  $c$  nin logaritmalarına karşı grafiğe konur. Denklem (2-66) nin parantez içindeki teriminin logaritması  $\log(\Gamma_2 c)$  ye karşı varsayılan  $\Gamma_2$  ve uygun  $g$  değeri kullanılarak şeffaf bir kağıt üzerinde grafiğe geçirilir. Çizilen bu eğri  $[\log(\pi/c) - \log(\pi/c)_0]$  nin  $[\log c + \log \Gamma_2]$  ye karşı grafiğine denktir. Bu ikinci grafik, yatay ekseni paralel kaydırarak birinci grafikteki noktalara en iyi uyacak şekilde yerleştirilir. Yatay yerdeğiştirme  $\log \Gamma_2$  değerini, dikey yer değiştirme  $-\log(\pi/c)_0$  değerini verir. Sonra denklem (2-71) den  $A_2$  nin değeri hesaplanır [12,81]:

$$A_2 = (\pi/c)_0 \Gamma_2 / RT \quad (2-71)$$

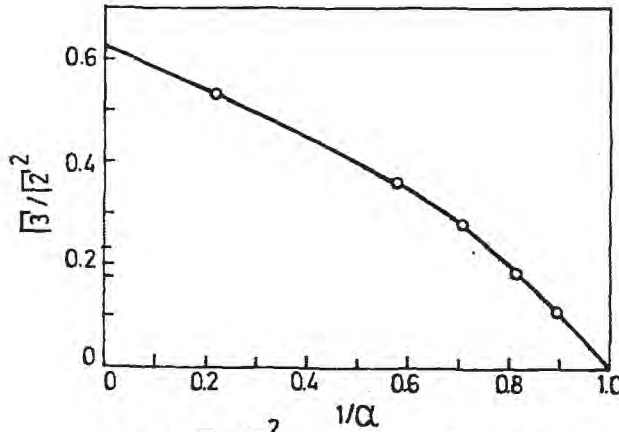
Stockmayer ve Casassa [79]  $\Gamma_2$  ve  $\Gamma_3$  ün deneysel değerlerinin hesaplanması için farklı bir metod önermişlerdir.

$(\pi/c)$  nin sonsuz seyrelmedeki değeri aynı polimerin zayıf bir çözücüdeki ölçümlerinden bulunur. (Hesaplamalar için PIB-siklohegzan sistemini ve zayıf çözücü olarak benzeni seçmişler ve Flory'nin deneysel değerlerini [129] kullanmışlardır).

Denklem (2-66)

$$[(\pi/c)/(\pi/c)_0 - 1] / c = \Gamma_2 + \Gamma_3 c \quad (2-72)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2-72) nin sol tarafı  $c$  değerlerine karşı grafiğe geçirilirse ilişkinin lineer olduğu görülür. Kayma  $\Gamma_2$  yi, eğim  $\Gamma_3$  ü verir. Aynı yazarların  $\Gamma_3$  değerinin hesaplanması için önerdikleri teorik modelde de moleküllerarası potansiyel enerji kullanılmıştır. Teorik sonuçlar  $\Gamma_3/\Gamma_2^2$  değerlerini  $1/\alpha$  değerlerine karşı grafiğe geçirerek ifade edilmiştir. (Şekil-2.6.) .



Şekil-2.6.  $\Gamma_3/\Gamma_2^2$  nin  $\alpha$ 'ya bağımlılığının grafiksel gösterimi. (Kaynak-79)

Flory ve Krigbaum  $\theta$  sıcaklığındaki  $\psi_1(1-\theta/T)$  (bu yüzden  $\chi$ ) değerinin bu teori yardımıyla bulunabileceğini göstermişlerdir [28].  $\theta$  sıcaklığının çevresinde,  $X$  değeri çok küçüktür ve  $F(X)$  bire yakındır.  $A_2$  değerleri sıcaklığın tersine karşı grafiğe geçirilir.  $A_2$  nin sıfır olduğu değere karşılık gelen sıcaklık  $\theta$  dır. Denklem (2-63) den  $\psi_1 F(X)$  değerleri  $A_2$  değerlerini kullanarak bulunur. Bu değerler sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir.  $\theta$  sıcaklığında,  $F(X) = 1$  olduğundan bu grafikten  $\psi_1$  bulunur. Sonra  $\psi_1$  ve  $\theta$  değerlerini kullanarak  $\chi$  değeri hesaplanır.

Diğer sıcaklıklardaki  $\chi$  değerlerini bulmak üzere:  $\chi$  ile  $A_2$  arasındaki ilişki Denklem (2-63) ile belirtilmiştir. Önce  $F(X)$  değerinin bulunması gerekir. Denklem (2-57) den  $X$  hesaplanabilir.  $X$  değeri daha doğru bir şekilde Denklem (2-53) veya (2-54) den hesaplanır.  $F(X)$  değeri (Şekil 2.6) dan veya  $X$  değeri çok küçük ise Denklem (2-52c) den hesaplanır.  $A_2$  ve  $F(X)$  değerlerini kullanarak Denklem (2-63) den  $\chi$  değeri bulunur.

Osmotik basınç için türetilen (2-59) ve (2-66) ışık dağılımı için de benzer şekilde türetilmiştir [30].

Flory ve Krigbaum'un teorisinde "excluded hacim" ifadesindeki integralin basit bir fonksiyona indirgenmesi mümkün değildir. Bu integralin basitleştirilmesi için, 1957 de Orofine ve Flory [82] yarı ampirik bir ifade türetmişlerdir:

$$u = (32\pi/3^2) \langle s^2 \rangle^{\frac{3}{2}} \ln[1 + (\pi^{1/2}/4)X_1 + (\pi^{1/2} 3^{3/2}/32)X_2] \quad (2-73)$$

Teori ile deneyler karşılaştırıldığında, molekül ağırlığı büyük olduğu zaman  $X_2$  nin ihmal edilebileceği görülür.  $X_2$  ihmal edildiği zaman  $F(X_1)$

$$F(X_1) \cong 1/X_1 \left(4/\pi^{1/2}\right) \ln \left[1 + \left(\pi^{1/2}/4\right)X_1\right] \quad (2-74)$$

şeklinde verilebilir.

$X_1$  ve  $\chi_1$  (Flory-Huggins denklemindeki  $\chi$ ) polimer-çözücü sistemini ifade etmek için yeterlidir. Fakat  $X_2$  nin katkısının önemli olduğu durumlarda  $\chi_1$  virial katsayılarından hesaplanırken  $X_2$  göz önüne alınmalıdır.

#### 2.1.6. Hücre Modeli Teorisi

Sıvılar için hücre modeli ilk kez Eyring ve Eyring, Hirschfelder tarafından tanımlanmıştır. Buna karşın, hücre modelini sıvıların termodinamik özelliklerini moleküller arası kuvvetler terimleriyle yorumlamayı Lennard-Jones ve Devonshire kullanmıştır [42]. Daha sonra Prigogine, Trappeniers ve Mathot saf sıvılar ve çözeltiler için uygulanan hücre modelini, saf r-mer (polimer) ve r-mer çözeltilerine uygulamıştır [37,38,83]. Bu model kritik noktanın oldukça altında sıvı ve katılara uygulanabilir. Hücre modelinin temeli çok basittir: her molekülün hareketi ait olduğu hücre ile sınırlıdır.

Bu model geliştirilirken yapılan iki ana varsayım:

(i) sıvı, kristal lattis ile temsil edilebilir, (ii) r-mer'in elementleri "6-12" Lennard-Jones potansiyel kuralına göre

etkileşen nokta-merkezler olarak kabul edilebilir, yani  $i$  ve  $j$  nokta merkezleri arasındaki potansiyel enerji

$$\epsilon_{ij} = \epsilon^* \left[ \left( \frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2-75)$$

denklemleri ile belirlenir. Bunların yanında hücredeki ortalama potansiyelin basit harmonik alanla ifade edilebileceği varsayılmıştır. Saf  $r$ -merkezler için,  $N$  molekülden oluşan sistemde paylaşım fonksiyonu (partition function)

$$Z = Z_0 g \psi^N \exp [-E_0/kT] \quad (2-76)$$

denklemleri ile ifade edilir. Bu denklemin şekli Flory hal denklemleri teorisi ile aynıdır. Farklılık  $E_0$  in ifadesinden çıkar. Paylaşım fonksiyonundan çıkarılan hal denklemleri, indirgenmiş değişkenler cinsinden

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} = (1 - \tilde{V}^{-1/2} \tilde{z}^{-1/6}) - 6 [ (\tilde{V}^{-2} - 1) (\tilde{V}^{-2} - 2)^{-1} ] + \tilde{T}^{-1} (\tilde{V}^{-4} - \tilde{V}^{-2}) \quad (2-77)$$

olarak bulunur. Bu denklemlerdeki indirgenmiş değişkenler:

$$\tilde{T} = \frac{kT(1 + r/3)}{2qz\epsilon^*}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{rNv^*}, \quad \tilde{p} = \frac{Prv^*}{2qz\epsilon^*} \quad (2-78)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (2-77) karşılıklı haller teorisinin temelini teşkil eder. Karşılıklı haller teorisi hücre modelinin daha gelişmiş şeklidir.

Prigogine'nin çalışmasının önemli noktalarından biri de polimer molekülünün serbestlik derecesini ifade etmesidir. Serbestlik derecesi dış ve iç serbestlik derecesi olarak iki kısma ayrılmıştır. Toplam serbestlik derecesi  $3r$  dir. Dış serbestlik derecesi  $3c$  dir [40].

Bu model karışımlara uygulanırken yapılan varsayımlar şöyle sıralanabilir: (a) moleküller küre şeklindedir ve polar değildir. (b) çapları eşittir ve (c) rastgele karışım vardır [37,36]. (b) varsayımı kısıtlayıcıdır. Bu yüzden teori, boyutları birbirinden biraz farklı molekülleri kapsayacak şekilde geliştirilmiştir.

Bu modelin türetmeleri ayrıntılı şekilde Prigogine [42], Bellemans, Naar-Colin [39] tarafından verilmiştir. Daha sonra Delmas, Patterson ve Somcynsky [40] tarafından incelenmiş ve deneysel olarak PIB-n-alkanlar sistemleri için test edilmiştir.

Prigogine ve diğerleri tarafından geliştirilen hücre teorisinin sonuçları uzun zincirli polimer ile kısa zincirli çözücü (aralarındaki kohesif enerji farkı çok büyük olmadığı durumlarda) karışımları için, serbest enerji ( $\chi$ ) ve entalpi parametrelerinin ( $\kappa_1$ ) denklemleri ile ifade edilebilir [40]:

$$R\chi = A(r_1/T) + B(T/r_1) \quad (2-79)$$

$$R\kappa_1 = A(r_1/T) - B(T/r_1) \quad (2-80)$$

Eğer çözücü monomer ise ( $r_1 = 1$ ) Denklem (2-79) ve (2-80) deki B, 4/9 ile çarpılmalıdır. Bu denklemler sonsuz seyreltik bölge ( $\phi_2$ ) için geçerlidir.

Bu teoride  $\chi$  nın sıcaklığa bağıllığı Flory-Huggins teorisinden farklıdır. Eğer  $A \neq 0$  ise, sabit  $r_1$  için,

$$T_o^2 = (A/B)r_1^2 \quad (2-81)$$

sıcaklığında  $\chi$  minimum olur.  $T_o$  dan düşük ve yüksek sıcaklıklarda çözücü polimer için zayıf hale gelir ve kritik sıcaklıklarda (U.C.S.T ve L.C.S.T)  $\chi$  kritik değere ulaşır. Kritik noktada ( $\chi_c = 1/2$ )

$$R\chi_c = R/2 = A(r_1/T_c) + B(T_c/r_1) \quad (2-82)$$

ve

$$T_c/r_1 = \frac{R/2 \mp [(R/2)^2 - 4AB]^{1/2}}{2B} \quad (2-83)$$

Eğer  $A = 0$  ise, yalnızca  $T_c/r_1 = R/2B$  de L.C.S.T. vardır.

Eğer  $4AB < (1/2.R)^2$  ise, L.C.S.T ve U.C.S.T. a karşılık gelen iki gerçek kök vardır.  $4AB > (1/2.R)^2$  olduğu durumda ise kritik sıcaklık yoktur, polimer ve çözücü hiçbir konsantrasyonda çözünmez, polimer çözücünde şişer.

Bu teori U.C.S.T ve L.C.S.T ı kabaca tahmin eder [72]. Bazı durumlarda  $\chi$  nın sıcaklıkla artmasını açıkladığı gibi, karışımın fazla hacmini de ilk kez açıklayan bir teoriyi teşkil eder.

### 2.1.7. Karşılıklı Haller Teorisi

Karşılıklı haller teorisinin (corresponding states theory) amacı hücre modeli teorisinin özel varsayımlarını mümkün olduğu kadar ortadan kaldırarak genelleştirmektir [41].

Bu teorinin prensibi çözücü ve çözünen maddelerin moleküller arası potansiyelinin aynı şekle sahip olduğunu düşünmesidir. Eğer bir referans sıvı için terdynamik özellikler sıcaklık ve yoğunluğun fonksiyonu olarak biliniyorsa, aynı gruptan diğer sıvıların özellikleri uzaklık ( $r$ ) ve enerji ( $\epsilon$ ) parametreleri kullanılarak bulunabilir. Böylece bilinen özellikler karakteristik sıcaklık  $T^*$  ve karakteristik basınç  $p^*$  cinsinden düzenlenebilir [84].

Bu teoride indirgenmiş sıcaklık, basınç ve hacim:

$$\tilde{T} = \frac{ckT}{q\epsilon^*}, \quad \tilde{p} = p \frac{rr^{*3}}{q\epsilon^*}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{rNr^{*3}} \quad (2-84)$$

denklemleri ile tanımlanır. İndirgenmiş hal denklemi:

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}) \quad (2-85)$$

şeklindedir. Hücre modeli teorisi ve harmonik alan kullanılarak türetilmiştir [42].

Moleküller arası potansiyel matematiksel olarak belirlenmediğinden, karşılıklı haller teorisi grafiksel metodla uygulanır. Bunun için, serinin (örneğin n-alkanlar) bütün elemanlarının termodinamik özellikleri aynı grafiğe  $\tilde{T}$ ,  $\tilde{v}$  ve  $\tilde{p}$  nin tanımları kullanılarak geçirilir. İndirgenmiş özelliklerin

bulunması için  $\varepsilon_r^*$ ,  $r_r^*$  ve  $c_r$  nin bilinmesi gerekir. Bunlar özellikleri bilinen referans maddeninkinden yararlanılarak bulunur. Bu işlemi yaparken karşılıklı özelliklerin seçiminde dikkat gösterilmelidir.

Karşılıklı haller teorisinde, karışımlar ortalama indirgenmiş parametreler cinsinden ifade edildiğinde, karışımların saf bir sıvı gibi davrandıkları varsayılır. Artık (residual) karışma serbest enerjisi (indirgenmiş şekilde):

$$\Delta \tilde{G}_1 = \chi RT \phi_2^2 = U_1^* [- \tilde{U}(\langle \tilde{T} \rangle) v^2 x_2^2 + \tilde{G}(\langle \tilde{T} \rangle) - \tilde{G}(\tilde{T}_1) + (\tilde{T}_1 - \langle \tilde{T} \rangle) \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{T}}] \quad (2-86)$$

denklemleri ile bulunur [72].  $\chi$  parametresi (2-86) denklemlerinden hesaplanır. Eğer polimer ve çözücü aynı kimyasal yapıya sahipse, çok seyreltik çözeltilerde

$$\chi = \frac{C_{p,1}(P,T)}{2R} \tau^2, \quad \chi_s = \frac{C_{p,1} + T \frac{\partial C_{p,1}}{\partial T}}{2R} \tau^2, \quad (2-87)$$

$$\chi_H = - \frac{T}{2R} \frac{\partial C_{p,1}}{\partial T} \tau^2$$

$$\tau = (1 - \tilde{T}_2/\tilde{T}_1) = (1 - T_1^*/T_2^*) \quad (2-88)$$

ifadesi ile verilir.  $\varepsilon_1^* = \varepsilon_2^*$  olduğundan

$$\tau = 1 - \frac{(c/r)_2}{(c/r)_1} \quad (2-89)$$

denklemleri ile tanımlanır.

Eğer polimer ile çözücü farklı kimyasal yapıya sahipse

$$\chi = \frac{(-U)_1}{RT} v^2 + \frac{C_{P,1}}{2R} \tau^2 \quad (2-90)$$

bağıntısı oluşur. Bu bağıntıdaki  $\tau$

$$\tau = 1 - \left( \frac{(c/r)_2}{(c/r)_1} \frac{\epsilon_1^*}{\epsilon_2^*} \right) \quad (2-91)$$

şeklindedir, denklemlerdeki bütün parametreler polimer ve çözücünün hal denklemleri verilerinden elde edilebilir.

#### 2.1.8. Flory Hal Denklemi Teorisi

Karışımı meydana getiren polar olmayan moleküllerin karışımın termodinamiği üzerine katkılarını dikkate almak için Flory bir paylaşım fonksiyonu bulmuştur. Paylaşım fonksiyonu ilk önce hal denklemini doğru olarak tanımlamalıdır. Bunun yanında kısmi molar termodinamik fonksiyonları da ifade etmelidir [84]. Formüllendirme yalnızca küresel moleküller ile kısıtlı olmamalı, boyutları farklı olan moleküllerin karışımlarına da uygulanabilmelidir. Bu yüzden molekülün keyfi olarak izometrik kısmından seçilen bir element (veya segment) tanımlanmıştır. Paylaşım fonksiyonu polar olmayan sıvılar için van der Waals şeklindeki moleküllerarası enerji ile ifade edilebilir [45].

$$Z = Z_{\text{comb}} \left[ g(v^{1/3} - v^{*1/3})^3 \right]^{rnc} \exp(rns\eta/2vkT) \quad (2-92)$$

$Z_{\text{comb}}$ ,  $rn$  tane elementin bir diğerinin içinde, herbirinin seçilen komşusuna göre kesin yerini gözönüne almadan, dağılmasının

kaç çeşit olabileceğini tasarlayan bir kombinatoriyal faktördür ( $c = 1$ ) olduğu zaman fonksiyon Eyring ve Hirschfelder'in paylaşım fonksiyonuna indirgenir).

Denklem (2-92) indirgenmiş şekilde yazılabilir: -

$$Z = Z_{\text{comb}} (g v^*)^{rnc} (\tilde{v}^{1/3} - 1) \exp(rnc / \tilde{v} \tilde{T}) \quad (2-93)$$

Bu denklem indirgenmiş hal denklemini verir:

$$\tilde{p} \tilde{v} \tilde{T} = \tilde{v}^{1/3} / (\tilde{v}^{1/3} - 1) - 1 / \tilde{v} \tilde{T} \quad (2-94)$$

Denklemde içerilen indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklık

$$\tilde{v} = v / v^* \quad (2-95)$$

$$\tilde{T} = T / T^* = 2 v^* c_{RT} / s \eta \quad (2-96)$$

$$\tilde{p} = p / p^* = 2 p v^* / s \eta \quad (2-97)$$

bağıntıları ile ifade edilir. Bu üç denklemden moleküler birimler cinsinden

$$p^* = c_{RT}^* / v^* \quad (2-98)$$

şeklindeki karakteristik basınç terimi oluşur.

$$p^* = c_{RT}^* / V^* \quad (2-99)$$

ifadesi ise karakteristik basıncı molar birimler cinsinden vermektedir.

$p = 0$  da indirgenmiş hal denklemini için

$$(\tilde{v}^{1/3} - 1) / \tilde{v}^{4/3} = \tilde{T} \quad (2-100)$$

veya

$$\tilde{v}^{1/3} = 1 + (\alpha T / 3) / (1 + \alpha T) \quad (2-101)$$

yazılabilir. Ayrıca karakteristik basınç da

$$p^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (2-102)$$

şeklinde verilebilir.

Böylece, deneysel olarak belirlenen  $\alpha$  değerinden  $\tilde{v}$  ve segment başına hacimle beraber  $v^*$  değeri bulunur.  $\tilde{v}$  in Denklem (2-100) de yerine konmasıyla  $\tilde{T}$  hesaplanır. Benzer şekilde karakteristik sıcaklık  $T^* = T/\tilde{T}$  elde edilir. Sonra deneysel  $\gamma$  değeri kullanılarak Denklem (2-102) den  $P^*$  hesaplanır. Böylece hal denklemini parametrelerinden faydalanılarak  $v^*$ ,  $T^*$  ve  $p^*$  elde edilir.  $s_1$  ve  $c$  parametreleri gerekli olmamakla beraber Denklem (2-96) ve (2-97) den bulunabilir.

Bu teorinin eksikliği karakteristik parametrelerin ( $v^*$ ,  $T^*$  ve  $p^*$ ) sıcaklıkla değişmesidir. Teorinin en önemli aksaklığı budur. Fakat çözülemeyecek bir zorluk değildir. Karışım için deney yapılan sıcaklıkta bu değerler bulunabilir [84].

Teoriyi karışımlara uygulayabilmek için iki ön varsayım yapılır:

i) komponentlerin sert küre hacmi eklenebilir özelliktedir, ve

ii) Moleküller arası enerji, moleküller (veya segmentleri) arasındaki temas yüzey alanlarına bağlıdır [45]. Karışım için

$$1/\bar{r} = \phi_1/r_1 + \phi_2/r_2 \quad (2-103)$$

$$s = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2 \quad (2-104)$$

$$c = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2 \quad (2-105)$$

ifadeleri geçerlidir.

Moleküller arası enerjinin formülasyonu için hücre kesirleri ( $\theta_1$  ve  $\theta_2$ ) gereklidir:

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = (s_2/s) \phi_2 \quad (2-106a)$$

(2-104) denklemi ile birleştirilerek,

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = \phi_2 [ \phi_1 (s_1/s_2) + \phi_2 ] \quad (2-106b)$$

bağıntısı elde edilir.

Karışım için karakteristik parametreler yukarıda bahsedilen ön varsayımlar yapılarak (2-103), (2-104) ve (2-106) denklemleri kullanılarak bulunabilir. Karakteristik parametreler:

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_1 X_{12} \quad (2-107)$$

$$T = \frac{(\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12})}{(\phi_1 p_1^*/T_1^* + \phi_2 p_2^*/T_2^*)} \quad (2-108)$$

şeklinde ifade edilir.

$X_{12}$ , karşılıklı değişim etkileşme parametresi olup aşağıdaki denklem ile tanımlanır:

$$X_{12} = (s_1/2v^{*2}) (\eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12}) \quad (2-109)$$

Bazen karışımların özelliklerini geniş bir aralıktaki şartlar için elde edebilmek üzere  $X_{12}$  nin entalpi ve entropi kısımlarına ayrılması gerekir.

$$\bar{X}_{12} = X_{12} - \tilde{v} T Q_{12} \quad (2-110)$$

Bu denklemde  $X_{12}$  entalpi,  $Q_{12}$  entropi kısımlarıdır;  $\tilde{v}$  ise karışımın indirgenmiş hacmidir.

Bu ilişkileri paylaşım fonksiyonu ile birleştirerek karışma artık entalpi ve entropi değerleri için

$$\Delta H_M = \Delta H^R = \bar{r}nv^* [ \phi_1 p_1^* (1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}) + \phi_2 p_2^* (1/\tilde{v}_2 - 1/\tilde{v}) + (\phi_2 \theta_2 / \tilde{v}) X_{12} ] \quad (2-111a)$$

veya

$$\Delta H_M = \Delta H^R = n_1 p_1^* V_1^* (1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}) + n_2 p_2^* V_2^* (1/\tilde{v}_2 - 1/\tilde{v}) + (n_1 V_1^* \theta_2 / \tilde{v}) X_{12} \quad (2-111b)$$

ve

$$\Delta S^R = -3(n_1^* p_1 V_1^* \tilde{T}_1 / T) \ln [ (\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1) ] - 3(n_2^* p_2 V_2^* \tilde{T}_2 / T) \ln [ (\tilde{v}_2^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1) ] \quad (2-112)$$

bağıntıları elde edilir.

Fazla (excess) hacim ise Denklem (2-113) ile hesaplanır:

$$V^E / V^O = \tilde{v}^E / \tilde{v} = 1 - (\phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2) / \tilde{v} \quad (2-113)$$

Sıvı hal özelliklerinin  $\Delta H^R$  ve  $\Delta S^R$  üzerindeki etkisi hal denklemini terimleri ile ifade edilir. Bu terimler indirgenmiş hacimler ve tersi ile karakteristik parametrelerdir ( $p^*$  ve  $T^*$ ). Bu terimler  $\tilde{v}_1$  ve  $\tilde{v}_2$  arasındaki farklara ve  $\tilde{v}$  ile karışımın fazla hacmine bağlıdır. Hal denklemini terimleri  $\tilde{v}_1 \neq \tilde{v}_2$  olmak koşulu ile  $\tilde{v}^E = 0$  olsa da yok olmaz.

Polimerin sonsuz seyreltik olduğu durumda Denklem

(2-111b)

$$\Delta H_M^\infty = (v_2^* / \tilde{v}_1) [ X_{12} (s_2 / s_1) + p_2^* (\tilde{v}_1 / \tilde{v}_2 - 1) + \alpha_1 T p_1^* [ (1 - T_1^* / T_2^*) (p_2^* / p_1^*) - (s_2 / s_1) (X_{12} / p_1^*) ] ] \quad (2-114)$$

şeklini alır [67].

Çözücünün kimyasal potansiyeli iki terime ayrılabilir:

$$\mu_1 - \mu_1^O = (\mu_1 - \mu_1^O)_{\text{comb}} + (\mu_1 - \mu_1^O)^R \quad (2-115)$$

Sağ taraftaki ilk terim kombinatoriyal katkıdır; son terim artık (or. noncombinatory) kısımdır. Son terim hal denkleminin ve komşu etkileşimlerin katkılarıdır. Polimer çözeltileri için

$$(\mu_1 - \mu_1^O)_{\text{comb}} = RT [\ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/r)\phi_2] \quad (2-116)$$

Artık kısım,  $\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E$  (veya  $\Delta G^R = \Delta H^R - T\Delta S^R$ ) denkleminin  $\tilde{v}$  ye göre türevi alınarak bulunur [45].

$$(\mu_1 - \mu_1^O)^R = p_1^* V_1^* \{ 3\tilde{T}_1 \ln [ (\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1) ] + (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) \} + (V_1^* X_{12} / \tilde{v}) \theta_2^2 \quad (2-117)$$

Polimer çözeltisi için kimyasal potansiyel genellikle aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\mu_1 - \mu_1^O = RT [\ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/r)\phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (2-118)$$

Bu yüzden,  $\chi$  parametresi anoloji ile bu teoriye göre "indirgenmiş artık kimyasal potansiyel" olarak tanımlanır.

$$\chi = (\mu_1 - \mu_1^O)^R / RT\phi_2^2 \quad (2-119)$$

Bu teoride, ikili karışımın artık (veya fazla) özellikleri için türetilen ifadelerde tek bir parametre ( $X_{12}$ ) vardır. Diğerleri saf komponentlerin özellikleridir ( $p_1^*$ ,  $V_1^*$ ,  $T_1^*$  ve  $p_2^*$ ,  $V_2^*$ ,  $T_2^*$ ). Bu parametre başka bir yoldan bulunamaz. Bu yüzden karışımın gözlenen bir özelliğinden faydalanarak

bulunmalıdır. Denklem (2-114) ile belirtilen sonsuz seyrelmedeki karışma entalpisi bu amaç için kullanılabilir; alternatif olarak fazla kimyasal potansiyelden (Denklem (2-117)) de yararlanılabilir.

Teori, karışımlar negatif hacim değişimini ve etkileşim parametresi  $\chi$  nın konsantrasyona bağlılığını açıklamaktadır. Bu teori polar olmayan sistemlerin termodinamik özelliklerini açıklamak için geliştirilmiştir. Polar komponentlerden oluşan polimer çözeltilerindeki dipolar etkileri dikkate almaz [70].

Bu teori de U.C.S.T. ve L.C.S.T. nin varlığını açıklamaktadır [78]. Faz ayrımlarının olabilmesi için  $\Delta\bar{H}_1$  ve  $\Delta\bar{S}_1$  her iki durumda da aynı işarete sahip olmalıdır.

- i) Eğer  $\Delta\bar{H}_1 < 0$  ve  $\Delta\bar{S}_1 < 0$  ise L.C.S.T. vardır.
- ii) Eğer  $\Delta\bar{H}_1 > 0$  ve  $\Delta\bar{S}_1 > 0$  ise U.C.S.T. vardır.

L.C.S.T. ısıtma ile sıvı-sıvı faz ayrımına karşılık gelir. U.C.S.T. ise soğutma ile faz ayrımının olduğu sıcaklıktır. U.C.S.T. in var olduğu sistemlerde  $\chi$  sıcaklıkla azalır. Daha çok termodinamik olarak zayıf çözeltilerde gözlenir. L.C.S.T. in gözlendiği sistemlerde hidrojen bağı gibi özel etkileşimlerin olduğu düşünülür. Fakat PIB ile n-alkanların çözeltilerinde özel etkileşimler olmadığı halde L.C.S.T. gözlenmiştir. L.C.S.T. olduğu sistemlerde  $\chi$  sıcaklıkla artmalıdır.

$\Delta\bar{S}_1$  ve  $\Delta\bar{H}_1$  in,  $X_{12}$  terimi pozitif olduğu halde, negatif değerler alması hal-denklemleri parametrelerinin farklılığından ileri gelmektedir [84].

## 2.2. Flory-Huggins Etkileşim Parametresinin Tanımları, Özellikleri ve Tayini

Polimer-çözücü etkileşim parametresi (daha sonra Flory-Huggins (veya Flory) etkileşim parametresi olarak adlandırılmıştır), bir polimer için, verilen bir sıvının çözücülük gücünün ölçüsünü belirten yarı-ampirik bir değerdir. Polimer çözeltilerinin ve jellerin (sıvının içinde şişmiş polimer) özelliklerini kantitatif olarak tanımlamakta değerli bir rol oynar. Genellikle  $\chi$  sembolü (daha önce  $\mu$ ) ile gösterilmektedir ve ilk kez Flory ve Huggins tarafından kullanılmıştır.

$\chi$  parametresinin önce, Flory'nin orjinal çalışmasında, karışma ısısından ileri geldiği düşünülmüştür. Tanımı Flory-Huggins teorisinde verilmiştir. Bu teoriye göre  $\chi$

$$\chi = \frac{z\Delta w_{12}}{kT} \quad (2-35)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bazen  $\chi$  için

$$\chi = \frac{BV_1}{RT} \quad (2-120)$$

denklemleri tercih edilir.  $B = z\Delta w_{12}/V_s$  dir ve çözücü-polimer çifti için etkileşme enerjisi yoğunluğunu belirtir [3].

$\chi$  nın tanımından konsantrasyondan bağımsız olduğu ve sıcaklık ile monoton olarak azaldığı görülür. Eğer çözelti atermik ise,  $\Delta w_{12} = 0$  ( $\Delta H_M = 0$ ) dir ve  $\chi$  sıfır olmalıdır. Deneyler bu tahminleri desteklememiştir. Atermik çözeltilerde bile  $\phi_2 = 0$  limitinde  $\chi$  nın 0.3-0.5 arasında olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem  $\chi$  ya başka katkıların da olması gerektiğini

göstermiştir [50]. Deneysel olarak, buhar basıncı ölçmelerinin  $\Delta G_M$  ile bağıntısından bulunan  $\chi$  değerleri  $\Delta H_M$  da bulunanlara eşit değildir. Bu yüzden  $\chi$  karışma serbest enerjisi ile ilişkilidir ve entalpi ve entropi katkılarına ayrılabilir:

$$\chi = \chi_S + \chi_H \quad (2-121)$$

(Flory'nin sembollendirmesinde  $\chi_H = \kappa_1$ ,  $\chi_S = (\frac{1}{2} - \psi_1)$  olarak gösterilmiştir.)

Huggins'in ilk çalışmasında  $\chi$ , Denklem (2-122) ile verilmiştir.

$$\chi = \frac{1}{z'} \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \frac{\beta}{RT} \quad (2-122)^*$$

Bu denklemde,  $\chi_S = \frac{1}{z'} \left(1 - \frac{1}{r}\right)$  ile ifade edilir.  $z'$  düzeltilmiş koordinasyon sayısıdır.  $r \gg 1$  olduğu zaman  $\chi_S = 1/z'$  dür [6]. Fakat  $z'$  nün gerçeğe uygun değerleri için deneyler teori ile uyuşmaz. Uyuşmanın sağlanması için  $z'$  nün gerçeğe uymayan küçük değerlerinin gerekmesi, bu yorumun yanlış olduğunu gösterir.

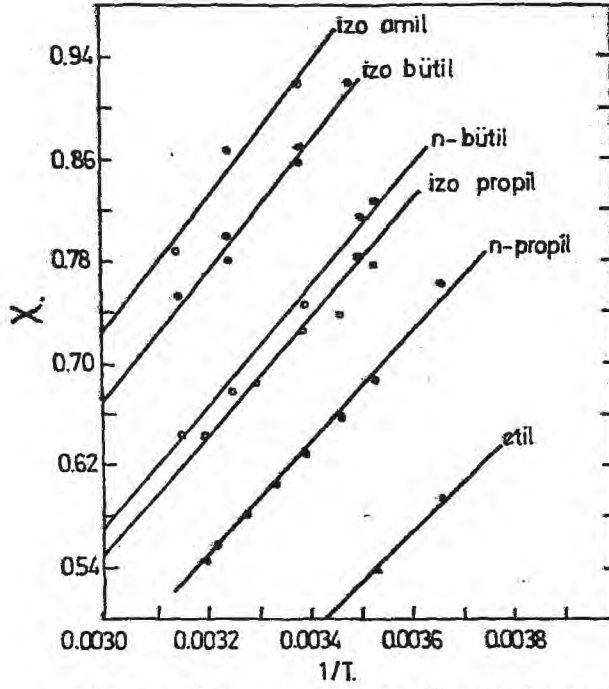
Bu yüzden  $\chi$  yı Denklem (2-123) şeklinde, deneysel parametre olarak düşünme gereği duyulmuştur:

$$\chi = \alpha + \beta/RT \quad (2-123)$$

Şekil-2.7 de görüldüğü gibi bu ilişki deneysel hatalar içinde gerçekleşmektedir.

$\chi_H$  parametresi polimerin-çözücü karışma ısısı ile ilgilidir. Karışma ısısının, polar olmayan maddeler için, Hildebrand-Scatchard düzenli çözelti teorisi ile verildiği şekilde olduğu varsayılırsa,

\* Original makalede, semboller farklıdır ( $r = n$ ,  $\beta = \alpha_1$ )

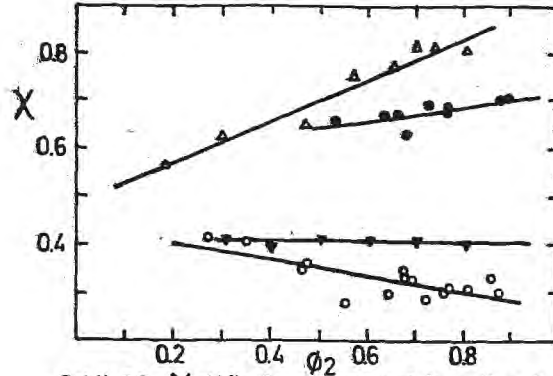


Şekil-2.7.  $\chi$  parametresinin absölu sıcaklığın tersi ile değişmesi. Veriler alkil laurates içinde şişmiş polistiren içindir. (Kaynak-5)

$$\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-124)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (2-124) yalnızca pozitif  $\chi_H$  değerleri verir. Bu denklem ancak polar olmayan sistemler için geçerlidir ve polar moleküller veya özel etkileşimlerin bulunduğu sistemlere uygulanamaz.  $\chi$  nın polar olan ve olmayan maddeler içeren sistemler için çözünürlük parametrelerinden nasıl bulunacağı Bölüm 2.3 de anlatılacaktır.

Denklem (2-35) veya (2-120) den görüldüğü gibi, Flory-Huggins teorisine göre  $\chi$  konsantrasyondan bağımsız olmalıdır. Fakat deneyler  $\chi$  nin genellikle konsantrasyonla arttığını ve bazı durumlarda bu artışın büyük olduğunu göstermiştir. Bazı sistemlerde  $\chi$  değeri konsantrasyonla değişmez ve sabittir (Şekil-2.8). Kauçuk-benzen sistemi, teori ile deneyler arasında uygunluğun görüldüğü ilk sistem olup bu çalışma teoriye



Şekil-28  $\chi$  etkileşim parametresinin polimerin hacim kesrine karşı deneysel değerleri  
 $\Delta$  Polidimetil siloksan-benzen  
 $\bullet$  Polistiren-metil etil keton  
 $\circ$  Polistiren-toluen  
 $\nabla$  Kauçuk-benzen  
 Deneysel buhar basıncı düşmesi yöntemiyle yapılmıştır. (Kaynak-12)

güveni arttırmıştır. Fakat diğer sistemler ile çalışmalarda teori geçersizdir. Bu teori türetilirken yalnızca en yakın komşu moleküllerin ilişkisi göz önüne alınmıştır.  $\chi$  nın  $\phi_2$  ile artışının gözlenmesi  $\chi$  ya bu etkileşimlerin dışında katkıların da olduğunu göstermiştir [50].

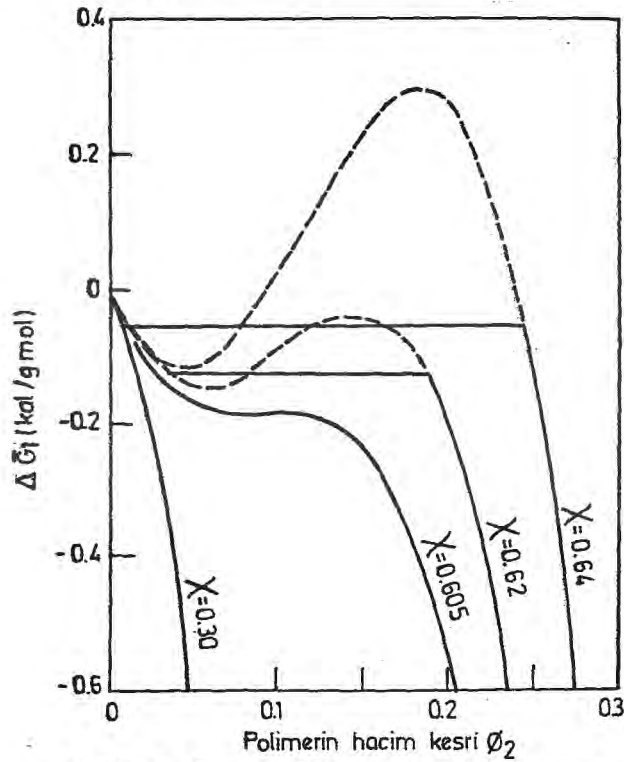
Flory-Huggins teorisi, kantitatif uyuşma sağlanamamasına karşın polimer çözeltilerinin birçok özelliğini açıklayabilmektedir. Bunlardan biri de lineer bir polimerin çözünlüğüdür.  $\chi$  parametresi çözünlülük koşullarını belirtmek için kullanılabilir. Şekil-2.9 da Flory-Huggins denkleminden hesaplanan çözücünün kısmi molar serbest enerjisi hacim kesrine karşı değişik  $\chi$  değerlerinde, grafiğe geçirilmiştir.  $\chi$ , yeteri kadar küçük olduğu zaman,  $\Delta\bar{G}_1$  düzenli olarak, artan polimer konsantrasyonu ile azalır, çözücü ile polimer tamamen karışırlar.  $\chi$  nın daha büyük değerleri ile, eğri kısmi karışmayı belirten bir maksimum ve bir minimum gösterir. İki faz

ayrımının ilk kez ortaya çıktığı nokta kritik  $\chi_c$  değeri olacaktır. Bu kritik  $\chi_c$  değerinde  $\Delta\bar{G}_1$  dönüm noktası gösterir:

$$\frac{d\Delta\bar{G}_1}{d\phi_2} = \frac{d^2\Delta\bar{G}_1}{d\phi_2^2} = 0 \quad (2-128)$$

Bu denklemlerden  $\chi_c$  elde edilir

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{(r)^{1/2}} \right)^2 \quad (2-129)$$



Şekil-2.9 Polimer çözeltilerinde çözücünün kısmi molar serbest enerjisi. (96)

Çok büyük molekül ağırlıklı ( $r \gg 1$ ) polimerler sistemlerinde çözücü ile tam karışmanın olması için,  $\chi$  0.5 den küçük olmalıdır.

Teorik  $\chi$  ile deneysel değerlerin birbirine uymaması  $\chi$  yı yeniden tanımlama gereğini göstermiştir.

Flory'nin hal denklemi teorisinde  $\chi$  saf komponentlerin hal denklemi özellikleri ve etkileşimleri cinsinden açıklanmıştır. Bu teoriye göre  $\chi$  indirgenmiş artık kimyasal potansiyeldir (Denklem 2-119).  $\chi$  ya katkı yapan seyreltme indirgenmiş artık entalpisi

$$\chi_H = \Delta \bar{H}_1^R / RT \phi_2^2 = -T(\partial \chi / \partial T) \quad (2-130)$$

denklemiyle, ve indirgenmiş kısmi molar artık entropi ise

$$-\chi_S = \Delta \bar{S}_1^R / R \phi_2^2 = -\partial(\chi T) / \partial T \quad (2-131)$$

denklemiyle tanımlanır. Bunlardan yine

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (2-132)$$

sonucu çıkar [45].

Bu teoriye göre  $\chi$  nın konsantrasyona bağlılığı, hacim kesrinin, (veya segment kesri) kuvvet serisi olarak belirtilebilir:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \phi_2 + \chi_3 \phi_2^2 + \dots \quad (2-133)$$

Teorilerin doğruluğunu kontrol etmek için  $\chi$  parametresi deneysel yollardan bulunabilir. Bu deneysel metodlar Bölüm 3 de anlatılacak ve tartışılacaktır.

### 2.3. Flory-Huggins Etkileşim Parametresinin Çözünürlük Parametresi ile İlişkisi

$\chi$  parametresi ile çözünürlük parametresinin ilişkisi Flory-Huggins teorisindeki  $\chi$  parametresinin tanım denklemi ile Scatchard-Hildebrand teorisindeki  $\Delta \bar{H}_1$  denklemi karşılaştırılarak bulunur. Her iki parametre de çözünürlüğün bir

ölçüsüdür. Bir polimerin küçük molekül ağırlıklı bir sıvıdaki çözünürlüğünü ifade etmek için bu iki parametre de kullanılabilir.  $\chi$  parametresinin değeri 0.5 den küçükse, veya polimer ile çözücünün çözünürlük parametreleri birbirine yakın değerlere sahipse, o çözücü polimer için iyi bir çözücüdür. Fakat buradaki "iyi çözücü" terimi termodinamik olarak iyi olduğunu belirtir. Endüstrideki uygulamalarda, çözücünün termodinamiğinin yanında, fiyatı, elde edilebilirliği, yanabilirliği, zehirli olup olmaması, buharlaşma hızı ve viskozitesi gibi karakterleri de göz önüne alınır.

Bu bölümde,  $\chi$  parametresinin çözünürlük parametresinden yararlanarak tayin edilebilmesi için önerilen modeller ve çözünürlük parametresinin bulunması için geliştirilen model ve metodlar anlatılacak.

Bu teorilerde  $\chi$  parametresinin konsantrasyonla değişmesi göz önüne alınmadığından, bulunan değer her konsantrasyonda geçerli değildir. Aynı zamanda bu teori ile bulunan değerinde doğruluğu tartışılabilir. Buna karşın kabaca bir fikir vermesi nedeniyle önem taşır.

### 2.3.1. $\chi$ Parametresinin Çözünürlük Parametrelerinden Tayin Edilmesi

Maddelerin çözünürlük parametreleri, karışma ısıları ile bu maddelerin çözünürlükleri arasındaki ilişkiyi tanımlar. Hildebrand-Scatchard'ın düzenli çözelti teorisi ile Flory-Huggins teorisi birleştirildiğinde  $\chi$  parametresi çözünürlük parametreleri yardımıyla hesaplanabilir.

İlk kez, Burrell [85] çözünürlük parametresini polar sistemlere uygulamıştır. Çözücüleri "düşük", "orta" ve "yüksek" hidrojen bağı kapasitelerine göre gruplara ayırmıştır. Bu konuda diğer yaklaşımlar Van Arkel ve Hildebrand tarafından yapılmıştır [86,87].

1964 de, Blanks ve Prausnitz çözünürlük parametresinden yararlanarak  $\chi$  parametresinin tahmin edilmesi için hidrojen bağı veya herhangi bir özel etkileşmenin olmadığı, polar olmayan-polar olmayan, polar-polar, polar olmayan-polar sistemlere uygulanabilen bir metod geliştirmişlerdir [88].

$\chi$  parametresinin entalpi kısmı  $\chi_H$ , polar olmayan sistemler için Scatchard-Hildebrand teorisinden hesaplanabilir.

$$\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-134)$$

Polar molekül içeren sistemler için aynı teorisinin geliştirilmiş kullanılabılır. Fakat bu metod yalnız konfigürasyonel katkıları içerir, dönme ve titreşme gibi etkileri ihmal eder.

Scatchard-Hildebrand teorisi, karışma ısısı için

$$\Delta H_M = V_1 A_{12} (n_1 + r n_2) \phi_1 \phi_2 \quad (2-135)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem, Flory-Huggins denklemi ile birleştirilirse,

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} A_{12} \quad (2-136)$$

haline gelir. Denklemdaki  $A_{12}$  Denklem (2-137) ile belirlenir:

$$A_{12} = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \quad (2-137)$$

Bu ifade de  $c_{11}$  ve  $c_{22}$  değerleri

$$c_{11} = \frac{\Delta U_1^v}{V_1} = \lambda_1^2 + \tau_1^2$$

$$c_{22} = \frac{\Delta U_2^v}{V_1} = \lambda_2^2 + \tau_2^2$$
(2-138)

bağıntıları yardımıyla hesaplanır.

$c_{12}$  çözücü molekülleri ile polimer segmentleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri temsil eder. Dispersiyon (London kuvvetleri), dipol-dipol, dipol-zorlanmış dipol kuvvetlerini ve özel etkileşimleri içerebilir:

$$c_{12} = F_{disp}(\lambda_1, \lambda_2) + F_{di-di}(\tau_1, \tau_2) + F_{ind}(\lambda_1, \tau_1, \lambda_2, \tau_2) + \lambda_{specint}$$
(2-139)

1 ve 2 molekülü arasında oluşan herhangi bir özel etkileşim  $c_{12}$  ye pozitif terim ekler ve  $A_{12}$  yi azaltır. Bu da  $\chi_H$  in küçülmesi ve çözünürlüğün artması demektir. Bu sonuç doğrudur, çünkü hidrojen bağı gibi özel etkileşim, polimeri çözeltiye çeker.

Yukarıdaki denklemler sıvı polimerler içindir. Kristal polimerin erimesi için fazladan serbest enerji gereklidir.

Hildebrand'ın tanımına göre çözünürlük parametresi kohesif (cohesive) enerji yoğunluğunun (buharlaştırma iç enerjisinin yoğunlaşmış fazın molar hacmine oranı) kare köküdür. Sürekli dipole sahip molekülleri düşünürken kohesif enerji yoğunluğu polar ve polar olmayan kısımlara ayrılabilir.

$$\lambda_i = \left( \frac{\Delta U_i^v(np)}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2-140)$$

$$\tau_i = \left( \frac{\Delta U_i^v(p)}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2-141)$$

Polar sıvıların buharlaşma enerjisi Brawn'ın homomorf tanımını kullanarak Bondi ve Simkin tarafından polar ve polar olmayan kısımlara ayrılmıştır [88]. Polar molekülün homomorf, polar molekül ile aynı boyut ve şekle sahip polar olmayan moleküldür. Polar buharlaşma enerjisi deneysel olarak bulunan toplam buharlaşma enerjisi ile aynı indirgenmiş basınçta homomorfun buharlaşma enerjisi arasındaki farktır.

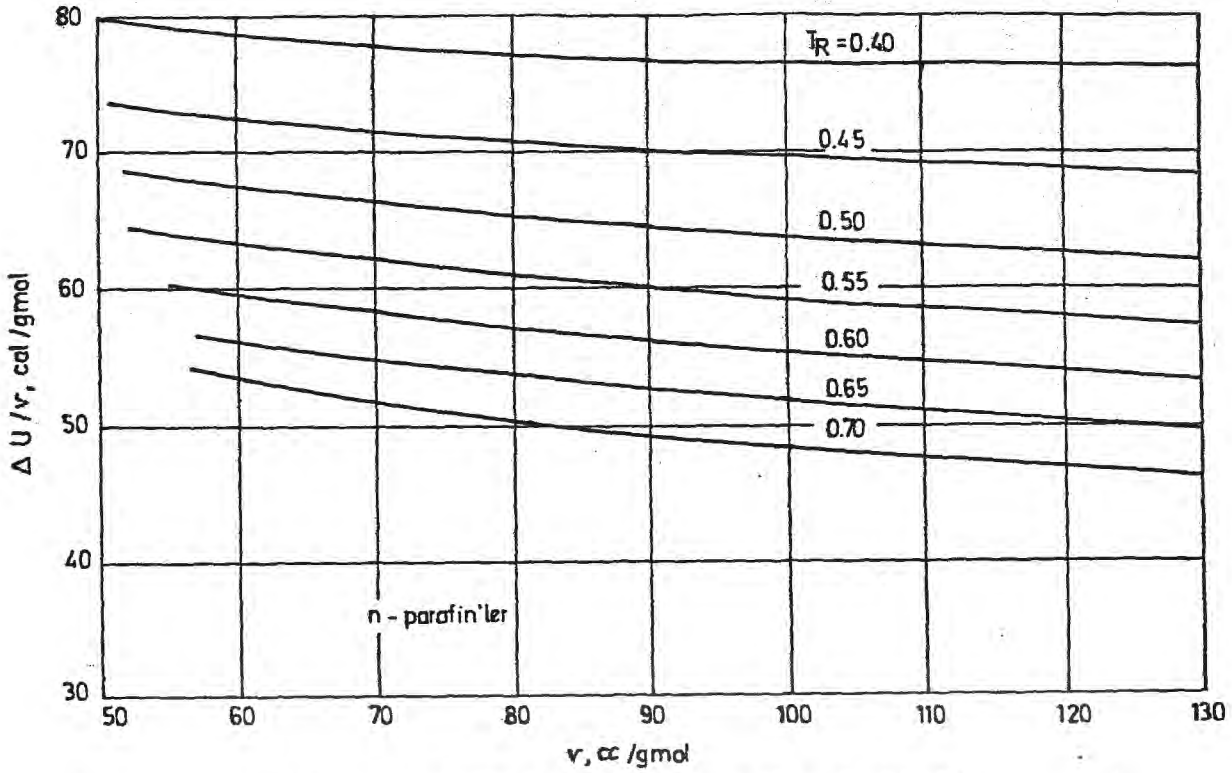
Eğer polar molekül düz-zincir yapısında ise, homomorf normal parafin alınabilir. Homomorfun buharlaşma enerjisi yoğunluğu Şekil-2.10 da gösterilmiştir. Şekil-2.11 ve 2.12 de aynı grafik siklo parafinler ve aromatik hidrokarbonlar için gösterilmiştir.

Polar olmayan-polar olmayan sistemlerde yalnızca dispersiyon kuvvetleri vardır. Bu durumda:

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-142)$$

şeklinde verilen (2-142) bağıntısını ve (2-136) denklemini kullanarak ve deneysel  $\chi$  değerlerini kullanarak  $\chi_s$  değeri hesaplanabilir. Ortalama  $\chi_s$  değeri 0.34 olarak bulunmuştur.

Daha sonra, bilinmeyen  $\chi$  değerleri  $\chi_s$  ve  $A_{12}$  değerlerini kullanarak hesaplanır.



Şekil- 2.10 n-parafinler için buharlaşma enerjisi yoğunluğu.(89)

Polar-polar olmayan sistemlerde i polar olan komponent (1 veya 2 olabilir) olmak üzere:

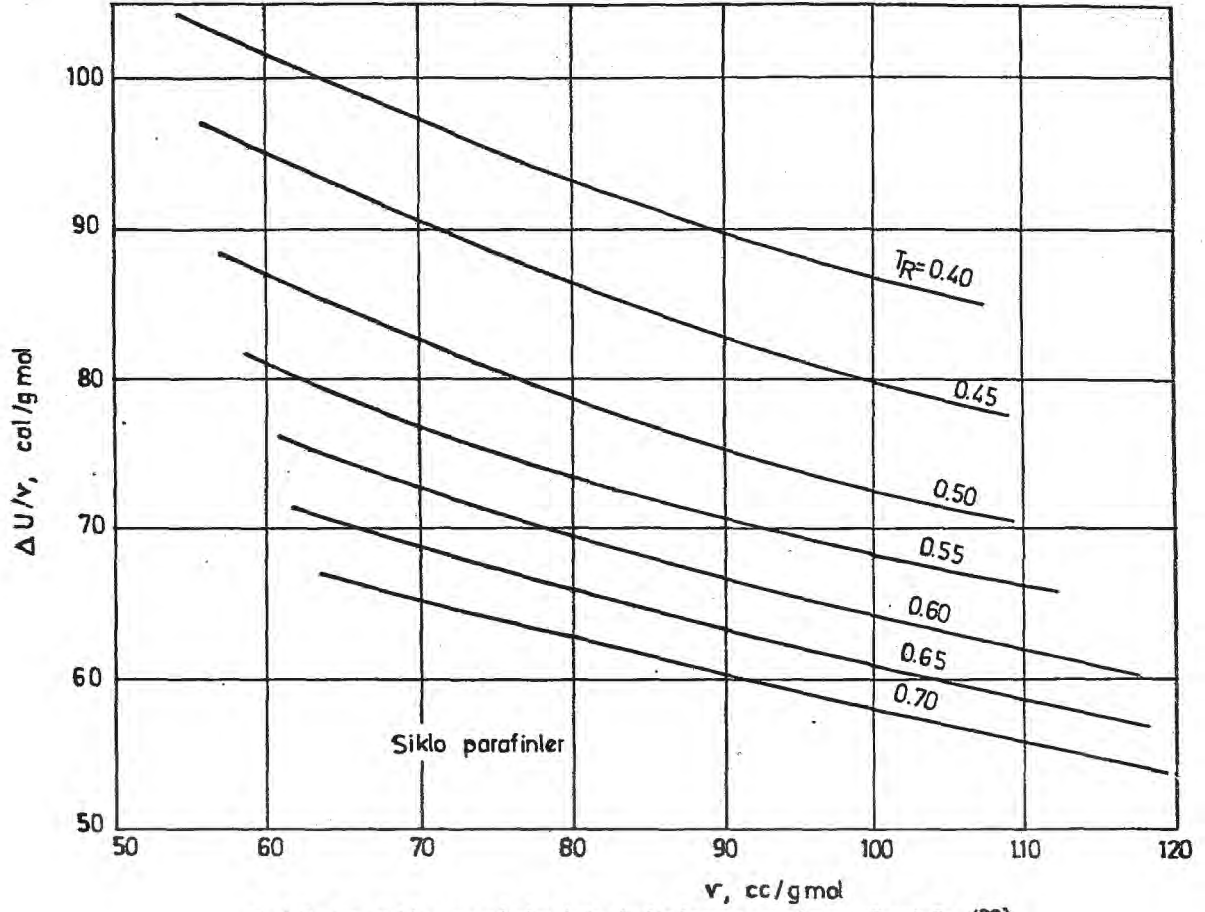
$$A_{12} = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \frac{T^*}{T} [\tau_1^2 - 2\psi] \quad (2-143)$$

bu denklemde özel etkiler göz önüne alınmamıştır.

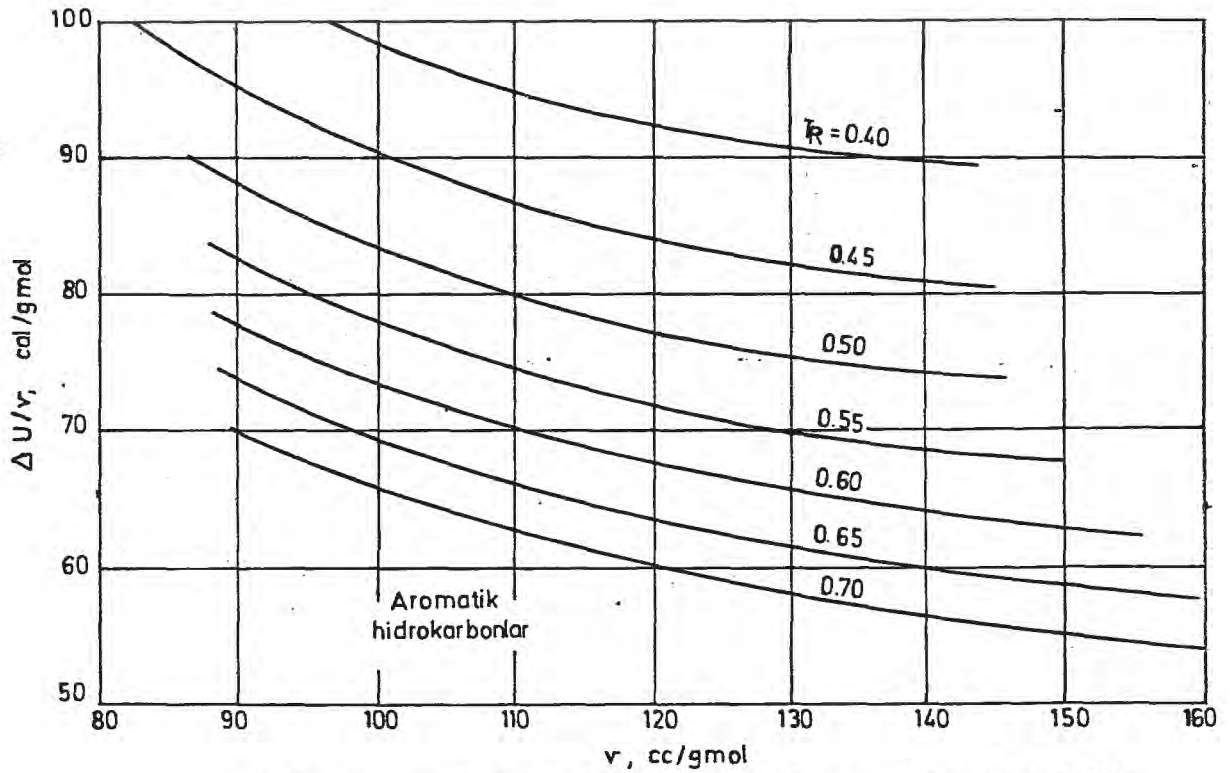
$\chi$  değerinin bulunması için  $\chi_s$  değeri gereklidir. Polar-polar olmayan sistemin  $\chi_s$  değeri polar olmayan sistemlerinki ile aynı alınabilir. Denklem (2-136) ve (2-143) den  $\psi$  parametresi hesaplanır.

Polar-polar sistemlerde dispersiyon kuvvetleri, dipol-dipol kuvvetleri, indüksiyon kuvvetleri ve özel etkileşimler bulunur. Hidrojen bağının olmadığı polar-polar sistemler için:

$$A_{12} = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \frac{T^*}{T} (\tau_1 - \tau_2)^2 \quad (2-144)$$



Şekil-2.11. Siklo parafinler için buharlaşma enerjisi yoğunluğu. (89)



Şekil-2.12 Aromatik hidrokarbonlar için buharlaşma enerjisi yoğunluğu. (89)

$(T^*/T)$  oranı Keesom tarafından sıcaklığın etkisini göz önüne almak konulmuştur.

Burada da  $\chi_s$  polar olmayan sistemlerdeki ile aynı alınabilir.  $\chi$  değeri Denklem (2-136) ve (2-144) den hesaplanır.

Daha sonra, 1967 de Hansen buharlaşma enerjisine katkıda bulunan bütün etkileşimleri dikkate alarak, çözünürlük parametresini vektör toplamı olarak ifade etmiştir [90]:

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2} \quad (2-145)$$

ve

$$\delta = \left[ \left( \frac{\Delta U_D}{V} \right) + \left( \frac{\Delta U_P}{V} \right) + \left( \frac{\Delta U_H}{V} \right) \right]^{1/2} \quad (2-146)$$

Dispersiyon (polar olmayan) kısmı homomorfun buharlaşma enerjisinden bulunur. Polar kısım Böttcher denkleminin geliştirilmiş halinden hesaplanır:

$$\delta_P^2 = \frac{12 \cdot 108}{V^2} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2) \mu^2 \quad (2-147)$$

Beerbower polar kısım için daha basit bir denklem bulmuştur.

$$\delta_P = A \frac{\mu}{V^{1/2}} \quad (2-148)$$

Literatürde A sabitinin değeri 18.3 [90] ve 9.5 [91] olarak not edilmiştir.

Hansen ve Lieberman infrared spektroskopi ve diğer ölçümlerle OH...O bağı için 5000 kal/gr-mol enerji bulmuşlardır. Bu nedenle

$$\delta_H = \left( \frac{5000N}{V} \right)^{1/2} \quad (2-149)$$

yazılabilir. (2-149) bağıntısında N, OH grubunun sayısını ifade etmektedir.

Çözünürlük parametresine katkıda bulunan dispersiyon, polar ve hidrojen bağı kısımlarının ayrı ayrı hesaplanması, yayınlanan çözünürlük parametrelerine dayanarak deneme-yanılma ile kısımlara ayırmayı önlemiştir. Dispersiyon kısmı homomorf düşüncesine dayanarak hesaplanmıştır.

1975 te, Koenhem ve Smolders dispersiyon kısmı için, polar maddelere uygulanan bir bağıntı bulmuşlardır [92].

$$\delta_D = 9.55n_D - 5.55 \quad (2-150)$$

Polimer için uygun çözücü seçilirken  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  ve  $\delta_H$  değerleri üç boyutlu grafiğe çizilir. Önce polimer için değerler konur, daha sonra çözücüler için bu değerler yerleştirilir. Polimer için belirlenen bir çözücülük bölgesi çizilir. Bu bölgenin içinde kalan çözücüler uygundur. Üç boyutlu grafik çizilmesi zor olduğundan bunların izdüşümleri iki boyutlu olarak çizilebilir. Hansen metodunun avantajı bu çözünürlük bölgelerinin düzgün şekle sahip olmasıdır. Bu bölge belirlendikten sonra pratik problemler düşünülerek çözücü seçilir.

Blanks ve Prausnitz'in metoduna göre hesaplama yaparken, çözücü ve polimerin çözünürlük parametrelerinin bilinmesi gerekir.

Çözücüler için çözünürlük parametrelerinin hesaplanması kolaydır. Düşük basınçlarda, sıvısıyla dengede bulunan buhar idealdir. Buharlaşma enerjisi

$$\Delta U^V = \Delta H^V - P\Delta V = \Delta H^V - RT \quad (2-151)$$

denkleminden hesaplanır. Denklem (2-15) ile tanımlanan çözü-  
nürlük parametresi şu hale gelir:

$$\delta = \left( \frac{\Delta H^v - RT}{v^2} \right)^{1/2} \quad (2-152)$$

Eğer buharlaşma ısısı kalorimetrik olarak istenen sı-  
caklıkta (normal kaynama noktasının oldukça altında) belirle-  
nirse Denklem (2-152) den çözünlük parametresi hesaplanır.

Bu ifade polimerlere uygulanamaz. Çünkü çözünlük  
parametresini hesaplamak için gerekli olan fiziksel sabitler  
için veri elde edilemez. Yani kaynama noktaları, molar hacim-  
leri, buharlaşma ısıları, van der Waals ve kritik sabitleri,  
sıkıştırma faktörleri elde edilemez. Bu yüzden polimerlerin  
çözünlük sabitlerini tayin edebilmek için direkt deneysel  
metod yoktur.

İndirekt deneysel metodlar çözünlük, şişme, intrinsik  
viskozite ve 1967 de Suh ve Clarke [93] tarafından önerilen  
türbidimetrik titrasyon metodudur. En çok kullanılan deneysel  
metod çözünlük parametresi bilinen bir seri çözücü ile çö-  
zücü-polimer etkileşimlerini çalışmaktır. Bu metodun [78]  
amacı polimerin çözünlük parametresini tek bir değer olarak  
değil, bir bölge olarak bulmaktır. Çözücüler önce zayıf, orta  
ve kuvvetli hidrojen bağlı oluşlarına göre ayrılır, sonra aynı  
grup içinde artan çözünlük parametresine göre sıralanır.  
Polimer her gruptaki çözücülerde çözülerek deneme ile çözü-  
düğü bölge bulunur.

İndirekt deneysel metodlardan biri çapraz bağlantılı (cross-linked) veya kristal polimeri bir seri çözücüde şişirmektedir. Polimerin çözünürlük parametresi, içinde en çok şiştiği çözücünkine eşit olarak alınır. Bu yolla belirlenen çözünürlük parametresi çoğu zaman çapraz bağlantı yoğunluğuna bağlıdır.

Diğer bir indirekt metod da intrinsik viskozite ile ilgilidir. Polimerin viskozitesi bir seri çözücüde ölçülür. Polimerin çözünürlük parametresi intrinsik viskozitenin maksimum olduğu çözücünkine eşittir.

Türbidimetrik titrasyon metodunda, polimer çözeltisi biri polimerin çözünürlük parametresinden büyük, diğeri küçük olan iki çözücü ile ayrı ayrı bulanıklık noktasına kadar titrasyona tabi tutulur. Bulanıklık noktasında bu iki çözücü içinde  $\chi$  parametrelerinin eşitliğinden çıkılarak, polimerin çözünürlük parametresi hesaplanır.

Polimerin çözünürlük parametresi, bunların yanı sıra, Small tarafından bulunan ve deneysel olmayan grup katkısı metodu ile de hesaplanabilir [94]. Bu metod, molekülde bulunan kimyasal gruplar, atomlar ve bağların toplam çekme kuvvetlerine katkılarının eklenebilir olduğu prensibine dayanır. Buna göre:

$$\delta = \left(\frac{E}{V}\right)^{1/2} = \frac{F}{V} = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \quad (2-153)$$

yazılabilir.

Bireysel katkılar yani  $F_i$ ,  $V_i$  ve  $E_i$  ( $E = \sum E_i$ ) değerleri deneysel sonuçlara uyacak şekilde hesaplanır ve literatürden bulunabilir. Örneğin, bu çalışmada PIB\* ve PS\*\* nin çözünlük parametreleri bu metod ile hesaplanmıştır (Ek-A). Bu metodu uygularken monomer yapısını, polimerin tekrarlayan birimi şeklinde yazmak gereklidir.

Small'un metodu ile hesaplanan çözünlük parametresi, literatürdeki deneysel değerlerle uyuşmaktadır. Polimerin çözünlük parametresinin indirekt metodlar ile tayini pratik olmadığından, bu metod tercih edilebilir.

---

\* Poli-izo-bütülen

\*\* Polistiren

## BÖLÜM 3

## DENEYSEL TEKNİKLER VE KARŞILAŞTIRILMASI

3.1.  $\chi$  Parametresinin Deneysel Metodlar İle Tayini

Flory-Huggins denkleminin geçerliliğini kontrol etmek için deneysel metodlarla tayin edilen aktivite değerleri  $\chi$  parametresinin hesaplanması için kullanılabilir.

Bu bölümde önce deneysel yöntemlerin temel denklemleri verilecek, sonra bu metodların nasıl uygulandığı anlatılacaktır. Daha sonra da hassaslık ve güvenilirlikleri tartışılacaktır.

Aktivite deneysel olarak osmotik basınç, buhar basıncı azalması, donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, viskozite, şişme, gaz kromatografisi, ışık dağılımı ve buhar sorbsiyonu metodları ile tayin edilebilir.

Bu metodların denklemleri  $\chi$  nın konsantrasyonla değişmeyip, sabit bir değer olduğu düşüncesiyle türetilmiştir. Deneysel metodlar anlatılırken  $\chi$  nın verilen bir çözücü-polimer sistemi için tek bir değer olarak bulunması açıklanacaktır. Fakat deney yapılan konsantrasyonda ( $\phi_2$ ) hesaplanan aktivite Flory-Huggins denkleminde yerine konulursa, o konsantrasyondaki  $\chi$  parametresinin değeri bulunur.  $\chi$  parametresinin konsantrasyon ile değiştiği bulunduğundan itibaren bu şekilde hesaplama yoluna gidilmiştir [12].

Deneysel metodlardan osmotik basınç, buhar basıncı azalması, donma noktası düşmesi, kolligatif (sayısal) özelliklerdir. Kolligatif özellikler maddedeki moleküllerin sayısı ile ilgili özelliklerdir. Bu metodlar direkt ve absölü

metodlardır. Yani hiçbir hipotetik teori içermezler. Viskozite, şişme ve ışık dağılması metodları ise bazı teorilerin sonucu olarak türetilmiştir. Bu yöntemlerin geçerliliği teorilerinin geçerliliği kadardır.

### 3.1.1. Osmotik Basınç

Polimer çözeltilerinin kolligatif özelliklerinin en çok kullanılanı ve en önemlisi osmotik basınçtır. Polimerlerin moleküle ağırlıklarını tayin etmek ve  $\chi$  parametresini belirlemek için çok sık kullanılan bir termodinamik methodur. Önemi, bunlara ek olarak, diğer termodinamik ölçümlerin anlamsız, hassas olmayan sonuçlar verdiği çok seyreltik çözeltiler ile ölçüm yapılabilir olmasındandır.

Çözeltinin osmotik basıncı çözücünün aktivitesine (3-1) denklemi ile bağlıdır (Denklemin türetilmesi Ek-B de gösterilmiştir):

$$\pi = - \frac{RT}{V_1} \ln a_1 \quad (3-1)$$

Denklem (3-1) Flory-Huggins Denklemi (2-44) ile birleştirilirse

$$\pi = - \frac{RT}{V_1} \left[ \ln(1-\phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \chi\phi_2^2 \right] \quad (3-2)$$

bağıntısı elde edilir [5,11] ve  $\ln(1-\phi_2)$  terimi seriye açılabilir:

$$\ln(1-\phi_2) = \ln \phi_1 = -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} \dots \quad (3-3)$$

Seyreltik çözeltiler için ikinci terimden sonrası ihmal edilebilir:

$$\frac{\pi}{\phi_2} - \frac{RT\phi_2^2}{3V_1} = \frac{RT}{V_2} + \frac{RT}{V_1} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)\phi_2 \quad (3-4)$$

Konsantrasyon ağırlık kesri cinsinden yazılırsa

$$\frac{\pi}{w_2} - \frac{RTd_1^4 w_2^2}{3M_1 d_2^3} = \frac{RTd_1}{M_2} + \frac{RTd_1^3}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)w_2 \quad (3-5)$$

denklemini, gr çözücü/cm<sup>3</sup> çözelti cinsinden yazılırsa

$$\frac{\pi}{c_2} - \frac{RTc_2^2 d_1}{3M_1 d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)c_2 \quad (3-6a)$$

veya

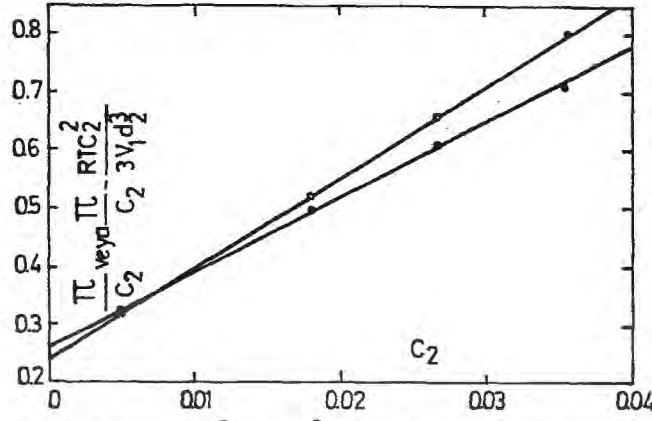
$$\frac{\pi}{c_2} - \frac{RTc_2^2}{3V_1 d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{V_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)c_2 \quad (3-6b)$$

bağıntısı elde edilir.

Belli bir çözeltide, değişik konsantrasyonlarda verilen bir seri osmotik basınç değerleri ile, (3-4), (3-5), (3-6a) ve (3-6b) denklemlerinin sol taraftaki terimleri konsantrasyona karşı ( $\phi_2$  veya  $w_2$  veya  $c_2$ ) grafiğe geçirilirse düzgün bir doğru elde edilmesi gerekir. Ordinatin  $\phi_2 = w_2 = c_2 = 0$  daki değerinde polimerin molekül ağırlığı (osmotik basınç ve diğer kolligatif özellikler verilerinden sayı-ortalama molekül ağırlığı elde edilir), eğiminden  $\chi$  parametresi hesaplanabilir.

Bu denklemlerin sol tarafındaki ikinci terim osmotik basınç ölçümlerinin yapıldığı konsantrasyonlarda ihmal

edilebilir. Bu yüzden  $\pi/c_2$  ve  $c_2$  arasında lineer bağıntı vardır. Bu terimin ihtiva edildiği ve ihmal edildiği grafik Şekil 3-1 de gösterilmiştir. Eğimin fazla değişmemesine karşın, kayma (intercapt) ve elde edilen molekül ağırlığı değeri farklıdır [11]. Bazı durumlarda ise bu grafik eğri şeklidir [17,33].



Şekil-3.1.  $-RTc_2^2 / 3V_1d_2^3$  teriminin sonsuz seyrelmeye ekstrapolasyonunda etkisi. Bu terim içerilirse  $M_2=94000$ , ihmal edilirse  $M_2=102000$  elde edilir. Veriler kauçuğun hafif petroldeki çözeltisi içindir. (Kaynak-11)

Teoriye göre  $\chi$ , polimerin zincir uzunluğundan bağımsızdır,  $d_2$  de hepsi için aynı olmalıdır. Bu yüzden kimyasal yapısı aynı, yalnızca zincir uzunlukları farklı olan bütün polimerler için doğruların eğimleri aynı olmalıdır.

Bir osmometre, birinde saf çözücü, diğerinde çözelti bulunan iki hücre veya bölmeden oluşur. Bu iki bölüm bir yarıgeçirgen zar ile ayrılmıştır. Zar, çözücüyü geçirir, çözüneni (polimer) geçirmez. Osmotik basınç iki hücredeki basınçların farkından yararlanarak, bu hücrelere bağlı kapiler borulardaki seviye farkları olarak ölçülür.

Bu tip osmometrelerin tasarımları, Wagner, Fuoss ve Mead, Zimm ve Myerson, Flory, Flory ve Krigbaum ve küçük veya büyük değişikliklerle Bawn, Masson ve Melville, Gilbert, Cleverdon, Laker ve Smith, De Brovakére, Münsler ve Helfritz tarafından yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda kullanılması için uygun değişiklikler Pinner ve Stabin, Uberreiter, Kaufman ve Muthana tarafından açıklanmıştır. Jullander değişik bir ölçme metodu geliştirmiştir. Bu metodda osmotik basınç, ağırlıktan faydalanarak bulunur [95].

Deneysel osmotik basınç metodu seyreltik çözeltiler (birkaç yüzde) için uygundur [66]. Bu konsantrasyonların üzerinde osmotik basınç yüksektir ve 1 atm'i geçer [72]. Bu bölge için osmotik basınç hücresi Flory ve Daoust tarafından kullanılmış [66] ve Okazawa ve Kaneko tarafından tasarımı yapılmıştır [72].

Osmometrelerin temel ve en dikkat edilmesi gereken kısmı zarıdır. Genellikle yaygın olarak kullanılan zarlar nitroselüloz, denitro-selüloz, cellophane ve bakteriyel selülozdur. Son zamanlarda yeni tip zarlar da yapılmıştır. Bunlar polivinil alkol, polivinil butiral ve poliklorotrifluroetilendir [95].

Osmotik basınç statik ve dinamik olmak üzere iki yolla ölçülebilir. Statik metodda, osmotik dengenin kurulması beklenir ve ölçmenin doğruluğunu kanıtlamak için bir süre sabit kalması gözlenir. Dinamik metodda, hücrelerden birine fazla basınç uygulanır ve basınç değişmesinin hızı gözlenir. Bu

hızın sıfır olduğu durumdaki basınç farkı interpolasyonla bulunur ve osmotik basınç olarak alınır. Her iki metod da dikkatle yapılırsa aynı sonuçları verir [96]. İki metodunda avantaj ve dezavantajları vardır. Statik metod fazla zaman alır, fakat uzun sürede daha iyi grafik verir [95].

Yukarıdaki hesaplama yolu Flory-Huggins teorisine göredir. Daha sonra Flory ve Krigbaum bu hesaplamaların yetersiz olduğunu ve seyreltik çözeltiler için başka bir teorinin kullanılması gerektiğini göstermişlerdir [30]. Bu teori ile hesaplama yöntemi Bölüm 2.1.5 de anlatılmıştır.

### 3.1.2. Buhar Basıncı Azalması

Bir çözücünün çözelti üzerindeki buhar basıncı çözücünün kimyasal potansiyeli ve aktivitesine aşağıdaki iki denklemlerle bağıntılıdır:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln a_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (3-7)$$

$$\Delta\mu_1 = RT \ln a_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} - B_{11}(p_1^0 - p_1) \quad (3-8)$$

Bu denklemlerden ilki buharın ideal gaz sayıldığı haller için geçerlidir. İkincisi ise gazın ideallikten oldukça saptığı durumlarda uygulanır [95].

Eğer Flory-Huggins denklemi buhar basıncı terimleriyle yazılır ve logaritmik terim seriye açılırsa ve konsantrasyon  $c_2$  olarak alınırsa denklem şu hale gelir:

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = - \frac{V_1}{M_2} c_2 + \frac{(\chi - 1/2)}{d_2^2} c_2^2 \quad (3-9)$$

$\ln(p_1/p_1^0)/c_2$  ,  $c_2$  ye karşı grafiğe geçirilirse düzgün bir doğru elde edilir. Eğimden  $\chi$  nın değeri hesaplanabilir. Çözücünün buhar basıncının saf çözücüye oranla polimer çözeltisinde daha düşük olması polimer çözeltilerinin kolligatif özelliklerinden biridir ve  $\chi$  değerinin bulunması için kullanılan absolü metoddur. Kolligatif özellik yardımı ile numunedeki moleküllerin sayısı belirlenir ve dolayısıyla sayı-ortalama molekül ağırlığı hesaplanır.

Prensip olarak buhar basıncının ölçülmesi çok basit bir işlemdir. Fakat pratikte deneyleri yaparken çok büyük dikkat gösterilmesi gerekir. Sebebi buhar basıncının, sıvının konsantrasyonuna, kısmen buharlaşabilen yabancı maddelere (impurity) ve sıcaklığa karşı hassas olmasıdır. Bunlardan başka, çözücünün buhar basıncı azalması,  $(p_1^0 - p_1)$  küçüldükçe  $\Delta\mu_1$  de sıfıra yaklaşır ve eğer buhar basınçları direkt olarak ölçülüyorsa,  $p_1$  de olabilecek hatalar büyüyerek  $\Delta\mu_1$  i etkiler. Bu nedenlerden, bazı yazarlar çözeltinin üzerindeki buhar basıncını, saf çözücünün üzerindeki buhar basıncına bağıl olarak ölçülmesini ve böylece buhar basıncındaki azalmanın aynı deneyde elde edilmesini önerirler [95].

Polimer çözeltileri için temel olarak üç değişik metod kullanılmaktadır [95].

Birincisinde, buhar basıncı çok hassas olan aletle havaya veya azota karşı dengelenerek ve bu dengeleme basıncını civalı manometre ile ölçerek bulunur. Çözeltinin bileşimi kullanılan polimerin ve çözücünün ağırlıklarından bulunur.

Bu ağırlıklar indirekt olarak bulunur, veya çözücü kalibre edilmiş cam tüpten çözünen maddenin üzerine distile edilir. Tüpün seviyesi distille edilmeden ve edildikten sonra okunur.

İkinci metodda, çözücünün çözelti üzerindeki ve saf çözücü üzerindeki buhar basınçlarının farkı bir civalı manometrenin iki tarafına bu iki basıncı uygulayarak ve diğer uygun aletleri kullanarak bulunur. Çözeltinin bileşimi birinci metodda olduğu gibi, bilinen ağırlıktaki çözücünden, bilinen miktarın distile edilmesi ile belirlenir.

"İzo-piestik" olarak adlandırılan üçüncü metodda çözelti, basıncı bilinen çözücü ile dengeye getirilir. Bu bilinen basınç, ya daha düşük sıcaklıkta tutulan çözücünün buhar basıncı olarak, ya da konsantrasyon-buhar basıncı eğrisi bilinen bir çözeltinin, belli bir konsantrasyondaki karışımının üzerindeki buhar basıncı olarak elde edilir. Polimer çözeltisinin bileşimi, kullanılan polimerin ağırlığından ve çözücünün ağırlığından bulunabilir.

Seyreltik çözeltiler için ikinci metod şüphesiz en iyisidir. Fakat seyreltik çözeltiler için avantaj olan buhar basıncının direkt olarak ölçülmesi daha derişik olan çözeltiler için uygun olmaz.

Bütün metodlarda hassas sıcaklık kontrolü gereklidir. Çözelti ve saf çözücü arasındaki küçük sıcaklık farkları ölçülen buhar basıncı farkı üzerinde büyük etki yapar. İkinci metodda bu etki en azdır.

Çözeltinin bileşimi eklenen çözücünün miktarından hesaplanacaksa, buhar kısmında bulunan çözücü miktarı için bir düzeltme yapılması gerekir. Böyle bir düzeltmenin gerekmemesi izo-piestik metodun en büyük avantajıdır.

Buhar basıncı azalması metodu, çok seyreltik olmayan ve fazla derişik olmayan polimer konsantrasyonları için kullanılabilir.

### 3.1.3. Donma Noktası Düşmesi (Kriyoskopi)

Donma noktası düşmesi ile seyrelme serbest enerjisi arasında

$$\Delta T_f = \frac{\Delta \bar{G}_1 T_{f1}}{\Delta H_{f1}} \quad (3-10)$$

şeklinde bir ilişki vardır [97].

Eğer bu denklem Flory-Huggins Denkleminde (2-44) yerine konursa:

$$\Delta H_{f1} \frac{\Delta T_f}{T_{f1}} = \Delta \bar{G}_1 = RT \left[ \ln(1-\phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \chi\phi_2^2 \right] \quad (3-11)$$

bağıntısı oluşur.

Logaritmik terim daha önce olduğu gibi açılır ve  $T_{f1} T$  çarpımı yaklaşık olarak  $T_{f1}^2$  olarak alınır, hacim kesri ( $\phi_2$ ) cinsinden

$$\frac{\Delta T_f}{\phi_2} - \frac{RT_{f1}^2}{3\Delta H_{f1}} = \frac{RT_{f1}^2 V_1}{\Delta H_{f1} V_2} + \frac{RT_{f1}^2}{\Delta H_{f1}} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)\phi_2 \quad (3-12)$$

denklemini elde edilir [11].

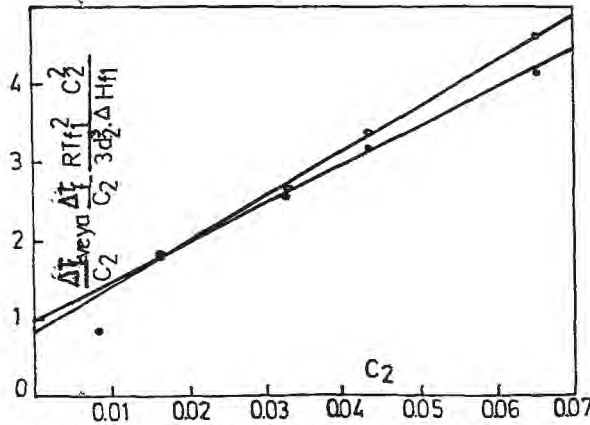
Bu denklemi konsantrasyon ( $c_2$ ) cinsinden yazmak daha uygundur.

$$\frac{\Delta T_f}{c_2} - \frac{RT_{f_1}^2 c_2^2}{3\Delta H_{f_1} d_2^3} = \frac{RT_{f_1}^2 V_1}{\Delta H_{f_1} M_2} + \frac{RT_{f_1}^2}{\Delta H_{f_1} d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) c_2 \quad (3-13)$$

(3-13) denkleminin sol tarafındaki ikinci terim çok seyreltik çözeltiler için ihmal edilebilir. Bu durumda denklem

$$\frac{\Delta T_f}{c_2} = \frac{RT_{f_1}^2 V_1}{3\Delta H_{f_1} M_2} + \frac{RT_{f_1}^2}{\Delta H_{f_1} d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) c_2 \quad (3-14)$$

şeklini alır. (3-13) denkleminde  $\left[\frac{\Delta T_f}{c_2} - \frac{RT_{f_1}^2 c_2^2}{3\Delta H_{f_1} d_2^3}\right]$  ifadesi  $c_2$  değerlerine karşı, (3-14) denkleminde de  $\left[\frac{\Delta T_f}{c_2}\right]$  değerleri  $c_2$  değerlerine karşı grafiğe geçirilirse lineer bir ilişki görülür. Eğer sol taraftaki ikinci terim daha büyük konsantrasyonlar için ihmal edilirse bağıntının güvenilirliği azalır ve farklı molekül ağırlıkları elde edilir (Şekil-3.2).



Şekil-3.2.  $RT_{f_1}^2 c_2^2 / 3\Delta H_{f_1} d_2^3$  teriminin sonsuz seyreltmeye ekstrapolasyonunda etkisi.

Bu terim içerilirse  $M_2 = 27000$ , ihmal edilirse  $M_2 = 23000$  elde edilir. Veriler kauçuğun siklohekzandaki çözeltisi içindir. (Kaynak-11)

Adı geçen grafiklerin  $c = 0$  daki değerlerinden polimerin molekül ağırlığı, eğiminden de  $\chi$  değeri hesaplanabilir.

Kriyoskopik verilerden, diğer kolligatif özelliklerde olduğu gibi, sayı-ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ) elde edilir.

Donma noktası düşmesi ölçümleri basit kriyoskop ile yapılır [98]. Düşük sıcaklık farkları ile ilgilenildiğinden sıcaklık ölçümü için termistor kullanılabilir. Bu elektrik direnç aleti sıcaklık değişimlerine çok hassas olduğundan  $1-2 \times 10^{-5}$  °C kadar düşük sıcaklık farklarını ölçebilir. Bu alet, elektronik kuvvetlendiricili Wheatstone köprü devresi ile birlikte kullanılmalıdır.

Saf çözücünün donma noktası ölçüldükten sonra bu çözücüye polimer eklenip, çözeltinin donma noktası tayin edilir. Bu işlem değişik konsantrasyonlarda tekrarlanır.

Eğer  $d_2$ ,  $\Delta H_{f1}$  ve elektrik direnci ile sıcaklık arasındaki bağıntı biliniyorsa, Denklem (3-13)  $M_2$  ve  $\chi$  nın bulunması için kullanılır. Bunun için molekül ağırlığı bilinen başka bir madde ile ölçüm yapma gereği yoktur. Bu yüzden kriyoskopik metod da diğer kolligatif teknikler gibi absolü metoddur.

$\Delta T_f$ ,  $M_2$  ile ters orantılı olduğundan kriyoskopik metod  $M_2$  arttıkça hassaslığını yitirir. Ancak 30000'e kadar olan molekül ağırlıkları için uygun bir metoddur [98].

### 3.1.4. Kaynama Noktası Yükselmesi (Ebülyoskopi)

Kaynama noktası yükselmesi ( $\Delta T_b$ ) ölçümleri donma noktası düşmesi ölçümlerine benzer.

Kriyoskopi metodundaki Denklem (3-11) de  $\Delta T_f$ ,  $\Delta T_b$  ile  $\Delta H_{f_1}$  ise  $\Delta H_{v_1}$  ile değiştirilirse kaynama noktası yükselmesi için aynı bağıntı uygulanabilir. Kriyoskopi metodunda izah edilen grafiksel yöntem bu metod için de geçerlidir.

Polimer çözeltileri için kullanılan ebülyometreler iki çeşittir [98]. Birincisinde, termistor (veya termoçift) içeren benzer kaplara polimer çözeltisi ve saf çözücü konur ve kaynamanın başladığından emin oluncaya kadar ileri geri sallanır. Diğer çeşitte polimer çözeltisi bir kaynatıcıda ısıtılır ve sıcaklık ölçüm aletinin üzerine pompalanır, bu arada saf çözücünün kaynama noktası diğer sıcaklık ölçüm aletiyle ölçülür. Bu ikinci tip, polimer çözeltilerinin kaynarken köpüklenmesine neden olduğu için iyi değildir.

Ebülyometrik metodun, 30000'e kadar olan molekül ağırlıkları için uygulanabilir olduğu önerilmişse de 100000'i aşan molekül ağırlıkları için de güvenilir sonuçlar elde edildiği rapor edilmiştir [98].

### 3.1.5. Viskozite Ölçümleri

Viskozite, dengeden uzak olan akım halindeki bir sistemin özelliği olduğu halde dengede olan sistemlerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Bir polimer çözeltisinin viskozitesi diğer birçok özelliğin yanında

polimer moleküllerinin boyutlarına bağlıdır. Bu yüzden bu özellik molekül sel konfigürasyona, çözünen molekülün boyutlarına ve çözücü ile polimer segmentleri arasındaki etkileşime bağlıdır [18].

Viskozite sayısı ( $\eta_c$ ) nin sonsuz seyreltmedeki değeri  $[\eta]$  intrinsik viskozitedir. Viskozite sayısı, c konsantrasyonundaki polimer moleküllerinin ortalama katkısının, intrinsik viskozite ise bireysel (tek tek) polimer moleküllerin katkısının ölçüsüdür.

Intrinsik viskozitenin belli bir çözeltide polimerin etkin hacminin moleküler ağırlığına oranı ile orantılı olduğu; etkin hacmin ise rastgele sarılmış (randomly coiled) polimer zincirinin, lineer boyutunun kübü ile orantılı olduğu varsayılmaktadır. Bu boyut, polimer zincirinin iki ucu arasındaki uzaklık (bütün konfigürasyonlarında kareler-ortalamasının karekökü olarak ölçülür) olarak alınabilir:

$$[\eta] = \phi(\bar{r}^2)^{3/2} / M \quad (3-15)$$

Intrinsik viskoziteyi etkileyen faktörleri elde edebilmek için  $(\bar{r}^2)^{3/2}$  değeri komponent faktörlerine ayrılmalıdır:

$$\sqrt{\bar{r}^2} = \alpha \sqrt{\bar{r}_0^2} \quad (3-16)$$

Denklem (3-15) şu şekilde yazılabilir:

$$[\eta] = \phi(\bar{r}_0^2/M)^{3/2} M^{1/2} \alpha^{1/3} \quad (3-17)$$

Gelişigüzel zincirlenme konfigürasyon teorisine göre [18]  $\sqrt{\bar{r}_0^2}$ ,  $M^{1/2}$  ile doğru orantılıdır. Bu yüzden  $\bar{r}_0^2/M$  molekül ağırlığından bağımsızdır ve Denklem (3-17)

$$[\eta] = KM^{1/2} \alpha^3 \quad (3-18)$$

şeklinde yazılabilir. Burada K

$$K = \phi (\bar{r}_O^2 / M)^{3/2} \quad (3-19)$$

bağıntısı ile tanımlanmaktadır.

Molekül sel genleşme faktörü:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} \quad (3-20)$$

teorik denklemi ile verilir [18]. Bu denklemdeki  $C_M$  parametresi

$$C_M = (27/2^{5/2} \pi^{3/2}) (v_2^2 / N_A V_1) (\bar{r}_O^2 / M)^{-3/2} \quad (3-21)$$

şeklinde tanımlanır.

$$\theta = \kappa_1 T / \psi_1 \quad [12] \text{ olduğundan Denklem (3-20)}$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M (\psi_1 - \kappa_1) M^{1/2} \quad (3-22)$$

şeklinde de yazılabilir.

Denklemlerden görüldüğü gibi molekül sel genleşme faktörü  $\alpha$  molekül ağırlığı ile sınırsız olarak yavaş yavaş artar. Bundan başka  $\alpha$ ,  $\psi_1 (1 - \theta/T)$  veya  $(\psi_1 - \kappa_1)$  şeklinde açıklanan termodinamik etkileşim yoğunluğuna da bağlıdır. Ayrıca  $\psi_1$  genellikle pozitif ve  $\theta$  da zayıf çözeltiler için pozitif olduğundan  $\alpha^5 - \alpha^3$  (bu yüzden  $\alpha$ ) zayıf çözeltilerde sıcaklık azaldıkça azalır.  $\theta$ , sonsuz molekül ağırlığındaki polimerin bir çözeltide tam karışması için mümkün olan en düşük sıcaklıktır.  $T = \theta$  sıcaklığında  $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$ ,  $\alpha = 1$  dir. Yani bu sıcaklıkta polimerin kendi moleküllerinin arasında etkileşim yoktur ve boyutu  $\sqrt{\bar{r}_O^2}$  dir. Denklem (3-18), (3-19), (3-20) ve (3-21)

intrinsik viskozitenin incelenmesi için temel denklemlerdir. Denklem (3-18) ve (3-20) yi kullanarak  $\alpha$  yok edilir ve T ve M in bilindiği kabul edilirse, deneysel olarak belirlenmesi gereken üç parametre ( $\kappa_1$ ,  $\theta$  ve  $\psi_1 C_M$ ) kalır. Polimerin molekül ağırlığı yine viskozite ölçümleriyle hesaplanabilir (viskozite-ortalama molekül ağırlığı).

K sadece polimerin yapısına ve sıcaklığa bağlı olduğundan öncelikle hesaplanır. Daha sonra her çözücü için diğer iki parametre belirlenir.

T =  $\theta$  için  $\alpha = 1$  dir ve Denklem (3-18)

$$[\eta]_{\theta} = KM^{1/2} \quad (3-23)$$

şeklini alır. K,  $\theta$  sıcaklığında intrinsik viskozite ölçümünden hesaplanır.  $\theta$  değeri ise değişik sıcaklıklarda zayıf bir çözücünde hassas osmotik basınç veya ışık dağılması deneylerinden bulunabilir, veya kritik karışma sıcaklığı,  $T_c$ , ile  $M^{-1/2}$  arasındaki lineer bağıntısının  $M = \infty$  daki değerine ekstrapole edilerek bulunur. Değişik  $\theta$  sıcaklığına sahip çözücüler seçilerek K nın değeri sıcaklığın fonksiyonu olarak da bulunabilir.

Bir polimer fraksiyonunun seyreltik çözeltisinde dağılan ışığın simetrik olmayan ölçümlerinden yararlanılarak tayin edilen  $\bar{r}^2$  değeri kullanılarak  $\phi$  nin değeri

$$\phi = [\eta] M / (\bar{r}^2)^{3/2} \quad (3-15)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplanabilir.

M > 50000 olması durumunda  $\phi$  sabit bir değere ulaşır.

Deneysel olarak  $\phi$  nin en iyi değerinin  $2.1 (\pm 0.2) \times 10^{21}$  olduğu hesaplanmıştır. ( $\bar{r}$  cm,  $[\eta]$  desilitre/gr alınması halinde).

Genleşme faktörü  $\alpha$  bir T sıcaklığında bilinen bir çözücüdeki intrinsik viskozite ölçümlerinden elde edilir. Denklem (3-20) deki  $C_M$  sıcaklıktan bağımsız olsaydı,  $(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$   $1/T$  ye karşı grafiğe geğirildiğinde bağıntının lineer olması gerekirdi. Fakat Denklem (3-21) deki tanıma göre  $C_M$ ,  $(\bar{r}_0^2/M)^{-3/2}$  ile doğru orantılıdır. Yani K nin sıcaklıkla bağıntısının tersiyle doğru orantılıdır. Bu yüzden  $(K_T/K_0)(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$ ,  $1/T$  ye karşı grafiğe geçirilirse bağıntı lineerdir. Eğimden  $2C_{M_0} \psi_1 \theta$  elde edilir. Absisle kesişim  $T = \theta$  sıcaklığında olur. Bu şekildeki analizle  $C_M \psi_1$  ve  $\theta$  değerleri istenilen çözücü polimer sistemi için elde edilir.

$C_M$  değeri Denklem (3-21) den hesaplanırsa, değişik çözücüler için  $\psi_1$  bulunabilir. Aynı anda bulunan  $\theta$  değerlerinden,  $\kappa_1 = \theta \psi_1 / T$  hesaplanır.  $\chi$  parametresinin değeri ise

$$\kappa_1 - \psi_1 = \chi - 1/2 \quad (3-24)$$

bağıntısından elde edilir [12].

Çözeltilerin viskoziteleri, kapiler viskometreler kullanılarak tayin edilir. Viskozite ölçümlerinin sürtünme hızının sıfır olduğu duruma düzeltilmesi gereklidir [19]. Bu düzeltme yapıldıktan sonra  $\eta_{sp}/c$  ve  $(\ln \eta_r/c)$  değerleri konsant-rasyona karşı grafiğe geçirilir.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k [\eta]^2 c \quad (3-25)$$

$$(\ln \eta_r/c) = [\eta] - (0.5 - k) [\eta]^2 c \quad (3-26)$$

ilişkilerinden görüldüğü gibi, intrinsik viskozite düzgün doğruların ordinatla kesişiminden bulunur.

### 3.1.6. Işık Dağılması

Polimer çözeltilerinde ışığın dağılması ile elde edilecek deneysel veriler sayesinde polimerin molekül ağırlığı, polimer molekülünün boyutu ve çözücünün kimyasal potansiyeli tayin edilebilir.

Işığın dağılma teorisi küçük parçacıklar için Rayleigh, büyük parçacıklar için temel olarak Debye [99] ayrıntılı olarak Zimm [100] tarafından kurulmuştur.

Işığın dalga boyu ile kıyasla küçük ve büyük parçacıklar arasındaki farklılık önemlidir. Işığı dağıtan parçacık küçük ise bir nokta kaynak olarak düşünülebilir, büyükse parçacığın değişik kısımlarından çıkan ışık ışınlarının girişimi söz konusudur [12]..

#### 3.1.6A Küçük Moleküller İçin Teori

Bilinen bir şiddet ve frekanstaki ışık, yani elektromagnetik dalga, küçük bir moleküle düşerse, molekülün içinde aynı frekansa sahip başka bir dipol uyarılır ve kendisi bir ışık kaynağı haline gelir. Molekülden  $r$  uzaklığında ve  $\theta$  açısında dağıtılan ışığın şiddeti  $I_\theta$  şu şekildedir:

$$I_\theta = \frac{8\pi^4}{r^2 \lambda^4} \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta) I_0 \quad (3-27)^*$$

---

\* Bu denklemin türetilmesi Kay. 12 sayfa 287'de verilmiştir.

Denklem (3-27) bir tek molekül tarafından dağıtılan ışığın şiddetini verir. Çözelti içinde tamamen rastgele dağılmış moleküller için toplam şiddeti elde etmek için denklem,  $n/V$  ile çarpılmalıdır. Şiddet  $\theta = 90^\circ$  etrafında simetrik-tir. Yani,  $\theta = 90 - \beta$  daki şiddet ile  $\theta = 90 + \beta$  daki şiddet aynıdır.

Çözelti seyreltik ise polarize olabilirlik şu denklem ile belirlenir:

$$\alpha = (V/4\pi n) c_2 (d\tilde{n}/dc_2) = (\tilde{n}_0 c_2 V/2\pi n) (d\tilde{n}/dc_2) \quad (3-28)$$

Denklem (3-28), Denklem (3-27) de yerine konursa:

$$I_\theta/I_0 = (2\pi^2/N_A \lambda^4 r^2) \tilde{n}_0^2 (d\tilde{n}/dc_2) (1 + \cos^2 \theta) M_2 c_2 \quad (3-29)$$

bağıntısı elde edilir.

$r^2 I_\theta/I_0$ , Rayleigh oranı ( $R_\theta$ ) olarak tanımlanırsa Denklem (3-29)

$$R_\theta = K(1 + \cos^2 \theta) M_2 c_2 \quad (3-30a)$$

veya

$$R_\theta = K(1 + \cos^2 \theta) n M_2^2 / V N_A \quad (3-30b)$$

şeklını alır. Bu denklemlerdeki K için

$$K = 2\pi^2 \tilde{n}_0^2 (d\tilde{n}/dc_2)^2 / N_A \lambda^4 \quad (3-31)$$

yazılabilir.

K parametresi hemen bulunabilecek büyüklüklere bağlıdır. K hesaplandıktan sonra, parçacıkların birbirinden bağımsız şekilde ışığı dağılmasını sağlayacak düşük konsantrasyonlarda ölçülen Rayleigh oranından Denklem (3-30a) ya göre parçacıkların molekül ağırlığı hesaplanabilir.

Alternatif olarak, ışığın dağılması bulanıklık ( $\tau$ ), (yani gelen ışıktan bütün açılarda dağıtılarak uzaklaşan ışığın toplam miktarı) terimiyle de açıklanabilir. Çözeltide  $x$  kadar yolu geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti  $I_0$  dan  $I$  ya düşer:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau x} \quad (3-32)$$

Burada  $\tau$

$$\tau = \int_0^\pi \frac{I_\theta}{I_0} 2\pi r^2 \sin\theta \, d\theta \quad (3-33)$$

bağıntısından bulunabilir.

$I_\theta/I_0$  Denklem (3-29) dan bulunur ve integral alınırca bulanıklık için verilen ifade

$$\tau = Hc_2M_2 \quad (3-34)$$

şeklini alır. Denklemdaki  $H$  için

$$H = \frac{32\pi^3 \tilde{n}_0^2}{3\lambda^4 N_A} \left( \frac{d\tilde{n}}{dc_2} \right)^2 \quad (3-35)$$

ifadesi yazılabilir. Denklem (3-30) ve (3-31) kıyaslanırsa

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R_\theta / (1 + \cos^2\theta) \quad (3-36)$$

olduğu görülür.

Çok küçük bir değere sahip olduğundan bulanıklığın direkt olarak ölçülmesi pratik değildir. İstenen açıda dağılan ışığın relatif şiddeti  $I_\theta/I_0$  ölçülür ve sonuç Rayleigh oranına veya Denklem (3-36) yı kullanarak bulanıklığa çevrilebilir.

Çözelti ideal değilse Denklem (3-34) şu hale gelir:

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{1}{M_2} + 2A_2c_2 + \dots \quad (3-37)$$

İkinci virial katsayı için  $A_2 = (\frac{1}{2} - \chi)c_2^2/V_1d_2^2$  ifadesi yazılabilir. Tanım olarak

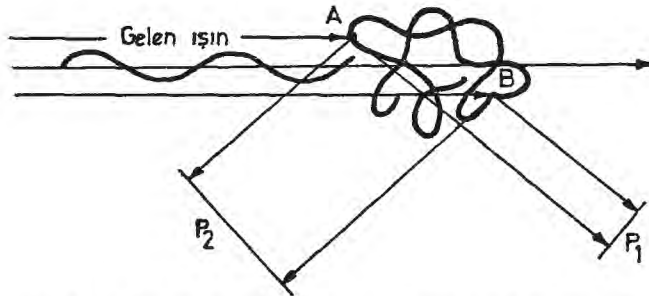
$$K_\theta = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2\theta)H \quad (3-38)$$

ifadesi verilirse (3-34) ve (3-37) denklemlerindeki  $Hc_2/\tau$ ,  $K_\theta c_2/R_\theta$  ile değiştirilebilir.

Parçacığın boyutu  $\lambda/20$  yi aşarsa [12] (  $0.05-0.10\lambda$  ) yı aşarsa [91] ) dağılan ışığın şiddetinin açısal bağımlılığı Denklem (3-29) veya (3-30) dan farklılaşır.

### 3.1.6B Büyük Moleküller İçin Teori

Işığı dağıtan parçacığın boyutu alt sınırı aştığı zaman, parçacığın farklı kısımları farklı fazlarda gelen ışığa maruz kalır (Şekil 3-3). Parçacığın değişik kısımlarından dağılan dalgalar girişime uğrar.  $\theta$  yönünde gözlenen şiddet



Şekil- 3.3. Polimer zincirinin boyutunun dalga boyuna eşit veya büyük olduğu zaman ışığın polimerin değişik kısımlarında girişime uğraması.

$I_\theta$ ,  $P(\theta)$  olarak gösterilen faktör kadar azalır. Bu faktör  $\theta$  açısına bağlı olduğu kadar parçacığın boyutuna ve şekline de bağlıdır. Debye rastgele sarılmış parçacıklar için bu faktörü şöyle göstermiştir:

$$R_\theta/R_\theta^0 = P(\theta) = \frac{2}{v^2} [e^{-v} - (1-v)] \quad (3-39)$$

Bu denklemdeki  $v$

$$v = \frac{8\pi^3}{3} \left(\frac{\bar{r}^2}{\lambda^2}\right) \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (3-40)$$

bağıntısından bulunur.

$v$  nin küçük değerleri için Denklem (3-39) açılırsa

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} v + \frac{1}{12} v^2 - \dots \quad (3-41)$$

elde edilir.  $1/P(\theta)$  yı kullanmak daha uygundur:

$$1/P(\theta) = 1 + \frac{1}{3} v + \frac{1}{36} v^2 \quad (3-42)$$

Bu etkiyi kapsayacak şekilde Denklem (3-37)

$$\frac{K_\theta c_2}{R_\theta} = \frac{H c_2}{\tau} = \frac{1}{M_2 P(\theta)} + 2A_2 c_2 + \dots \quad (3-43)$$

şeklinde de yazılabilir.

Heterojen polimer için bulanıklık, ferdi komponent bulanıklıklarının toplamıdır:

$$\tau = \sum \tau_i = H \sum c_i M_i = H c_2 \bar{M}_w \quad (3-44)$$

Burada ortalama molekül ağırlığı

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_i M_i}{c_i} = \sum w_i M_i \quad (3-45)$$

şeklinde tanımlanmaktadır ( $c_2 = \sum c_i$ ).

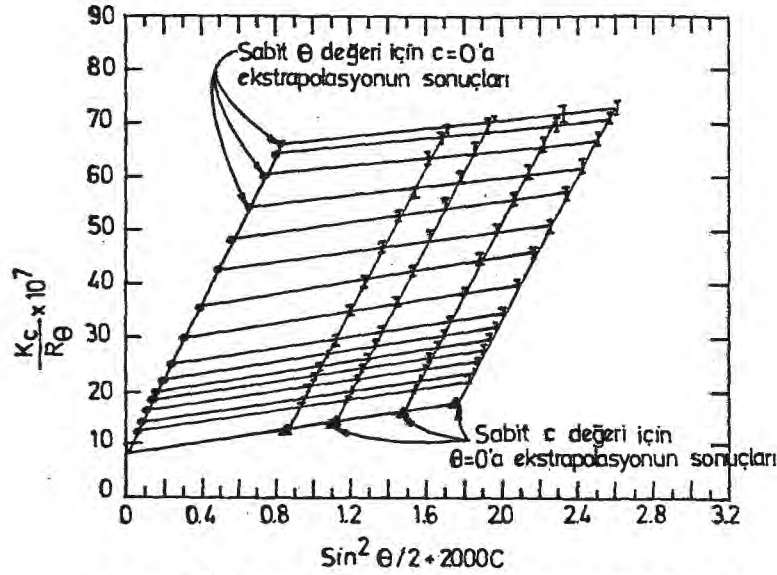
Işık dağılımı metodu ile ağırlık-ortalama molekül ağırlığı bulunur. Ağırlık ortalama molekül ağırlığı sayı-ortalama molekül ağırlığından büyüktür. İkisinin bilinmesi ile polimerin heterojenliği hakkında bilgi edinilir.

Büyük parçacıklarda ışık dağılması  $90^\circ$  etrafında simetrik değildir.  $\theta = 90^\circ - \beta$  ve  $\theta = 90^\circ + \beta$  da gözlenen şiddetlerin oranı "dissimetri katsayısı" olarak adlandırılır ve  $z_\beta$  ile gösterilir:

$$z_\beta = I_{90-\beta} / I_{90+\beta} \quad (3-46)$$

$P(\theta)$  parametresi  $90^\circ$  ye göre simetrik iki açıdaki dağılım ölçülerek deneysel olarak bulunur. Gözlenen  $z_\beta$  Denklem (3-39) ve (3-40) dan  $\sqrt{\bar{r}^2} / \lambda$  nin fonksiyonu olarak hesaplanan ile kıyaslanır.  $v$  Denklem (3-40) dan,  $P(\theta)$  Denklem (3-39) dan hesaplanır.  $1/P(\theta)$  düzeltme faktörü olup seyreltik çözeltide rastgele sarılmış polimerin boyutlarını da verir.

Denklem (3-43) ışık dağılımı ölçümlerinin temelini teşkil eder. Deneysel veriler değişik konsantrasyon ve açılarda gözlenir. Veriler sonra sıfır konsantrasyona ve sıfır açığa ekstrapole edilir. Grafikselleştirme, bulucusunun adından dolayı Zimm grafiği olarak adlandırılır.  $K_\theta c_2 / R_\theta$  değerleri uygun bir  $k$  sabiti ile  $\sin^2 \frac{\theta}{2} + kc_2$  ye karşı grafiğe geçirilir. Bu durum Şekil-3.4 de gösterilmiştir [101]. Sabit konsantrasyondaki her seri nokta  $\theta = 0$  a, sabit açıdaki her seri nokta  $c_2 = 0$  a ekstrapole edilir. İki sınır seri noktalar da sıfır ordinata ekstrapole edilir. Kesiştikleri nokta parçacıkların birbiriyle etkileşim etkilerinden ( $c_2$ ) ve aynı parçacığın



Şekil-3.4. Selüloz nitrat'ın asetonadaki çözeltisi için ışığın dağılmasının  $T=25^\circ\text{C}$  de zimm grafiğinde gösterilmesi. (10)

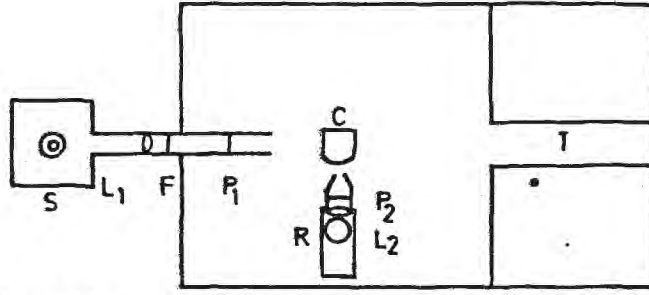
değişik kısımdaki girişim etkilerinden ( $\theta$ ) bağımsız olarak  $1/M_2$  nin değerini verir.  $\theta = 0$  eğrisinin eğimi ikinci virial katsayısını belirler.

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi\right) c_2^2 / v_1 d_2^2 \quad (3-47)$$

Daha sonra (3-47) ilişkisinden  $\chi$  hesaplanır.

Işık dağılımı ölçümünün temeli basittir: monokromatik ışık polimer çözeltisinden geçirilir ve değişik yönlerde dağılan ışığın şiddeti veya çözeltiden iletilen ışığın (transmitted light) şiddeti ölçülür. Dağılan ışığın şiddeti ya gelen ışığın şiddetine göre ya da değişik yönlerde dağılan ışıkların şiddeti ile kıyaslanarak ölçülür. İletilen ışığın şiddeti her zaman gelen ışığınkine göre ölçülür.

Polimer çözeltilerinden ışığın dağılması fotoelektrik turbidimetre ile ölçülür, bazıları literatürde tanımlanmıştır [12]. Işık dağılımı fotometresinin basitleştirilmiş diyagramı Şekil 3-4 de gösterilmiştir [98]. Birçok modern



Şekil- 3.5. Işığın dağıtılan fotometrenin basitleştirilmiş diyagramı  
 S ışık kaynağı, L<sub>1</sub> paralel ışık ışını sağlayan mercek, P<sub>1</sub> polarlaştırıcı, F ışığın tek dalga boyunu izole eder, C ışığı dağıtan hücre, T geçen ışığı absorblayan tutucu R fototübü L<sub>2</sub> merceğinin merkezini ve P<sub>2</sub> polarlaştırıcısını görür ve C hücresinin etrafında dönen ve gözleme açısına göre değiştirilebilen bir kola tutturulmuştur. (78)

araştırma fotometrelerinde dağılılan ışığın şiddeti, açının fonksiyonu olarak otomatik şekilde taranır ve kaydedilir.

Güvenilir sonuçlar elde edebilmek için numunenin hazırlanışı özel bir dikkat ister. Toz ve diğer yabancı maddeler ışığı polimer moleküllerinden farklı dağıttıkları için dikkatle uzaklaştırılmalıdır.

Işığın dağılması metodu  $M$  ve  $\chi$  nin bulunması için absolü metod olmasına karşın, fotometrenin bulanıklık veya  $R_0$  nin direkt olarak okunması için kalibre edilmesi gereklidir.

Işık dağılması metodu molekül ağırlığı ne olursa olsun (birkaç yüzden birkaç milyona kadar) çözücüde çözüldüğü zaman,  $d\bar{n}/dc_2$  nin çok küçük olmaması koşuluyla hemen hemen bütün polimerlere uygulanabilir.

### 3.1.7. Şişme

Bazı polimerler uygun bir çözücüye koyuldukları takdirde çözücüye, sıcaklığa ve polimerin cinsine bağlı olarak bir denge değerine kadar şişerler. Bu polimerler iki genel gruba ayrılır: a) bir çözücüde çok kısıtlı bir miktarda şişen lineer polimerler, çözücü ve (veya) sıcaklık uygun olarak seçildiği zaman çözünürlür, b) üç boyutlu polimerler, fazla miktarda çözücü ile şişer [102].

Network (üç boyutlu polimer) çözücü absorblayarak şişerken, çok fonksiyonlu network birleşim noktalarını birleştiren zincirler daha fazla uzamaya zorlanırlar, bu da daha az olasılıkta konfigürasyon demektir (elastik reaksiyon). Sonuç olarak şişme ile zincir konfigürasyon entropisinde azalma olur. Buna zıt olarak, çözücü ile polimerin karışım entropisi (osmotik basınç) şişme ile artar. Denge şişmesi bu iki zıt entropi, zincir konfigürasyon entropisi ve karışım (veya osmotik) entropisi, büyüklük olarak eşit hale gelince kurulur [102]. Şişme dengesi ile osmotik denge arasında yakın benzerlik vardır. Network yapısı bu dengede hem osmotik zar hem de basınç üreten cihaz rolünü oynar.

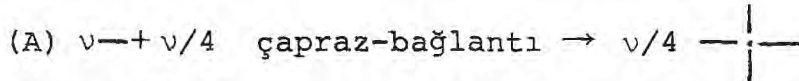
İlk olarak Frenkel üç boyutlu jel yapıları için denge şişmesinin osmotik basınç, network zincirlerinin elastik reaksiyonuna eşit olduğu zaman oluştuğunu öne sürmüştür. 1943 te, Flory ve Rehner Frenkel'in fikrini termodinamik terimleri ile matematiksel olarak formüle etmişlerdir [13,14].

Flory ve Rehner üç boyutlu networkun bağımsız lineer

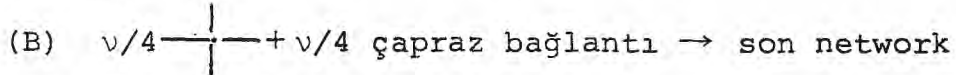
zincir moleküllerinden çapraz-bağlantıların eklenmesiyle oluştuğunu ve çapraz-bağlanma (vulkanizasyon) prosesinin rastgele bir proses olduğunu düşünmüşlerdir. Çapraz bağlantılar tetrafonksiyonel merkezleri olarak düşünülebilir ve dört zincir bu noktaların her birinde birleşirler. Bu sistemin incelenmesinde aşağıdaki yaklaşımlar ve varsayımlar yapılmıştır:

1. Gerçek network bütün zincirlerinin aynı uzunlukta olduğu bir network ile değiştirilebilir.
2. Networkun özellikleri bu ortalama hücreninkilerden hesaplanabilir.
3. Network tarafından çapraz-bağlantılar için uygulanan kısıtlamalar en yakın komşu çapraz bağlantıları düzgün tetrahedronun köşelerine yerleştirerek önlenebilir.
4. Bir dağılım fonksiyonu çapraz-bağlanma prosesinden önce, bağımsız zincirlere uygulanabilir.

Bağımsız zincirlerden network oluşumu çözücünün (seyreltici) olmadığı durumda üç adıma bölünebilir:



Düzgün doğru parçası zincirleri,  $v$  toplam zincir sayısını göstermektedir.



(C) Zincirlerin (vulkanizasyondan önce) çok uzun polimer moleküllerini oluşturmak için lineer birleşmesi



Şişme entropisinin hesaplanması için (C) prosesi gerekmektedir [103]. Çünkü şişmiş network ve şişmemiş network için bu entropi eşittir.

Çözücünün olduğu durumda,  $\nu$  sayıda zincirin çapraz bağlanmasından önce seyrelme prosesi gerçekleşir. Şişme entropisi çözücünün var olduğu durumda yukarıdaki üç prosesin entropisinden yararlanarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\Delta S_s = -k [n \ln(1-\phi_2) + (3/2)\nu(\phi_2^{-2/3} - 1)] \quad (3-48)$$

Karışma ısısı için van Laar şekli kullanılmaktadır:

$$\Delta H_s = \chi k T n \phi_2 \quad (3-49)$$

Kısmi molar seyrelme serbest enerjisi Denklem (3-48) ve (3-49) un  $n$  e göre diferansiyelinin alınmasıyla

$$\Delta \bar{G}_1 = RT [\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + (V_1 \nu_e / V_0) \phi_2^{1/3}] \quad (3-50a)$$

veya

$$\Delta \bar{G}_1 = RT [\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + (\rho V_1 / M_c) \phi_2^{1/3}] \quad (3-50b)$$

bağıntıları şeklinde elde edilmektedir.

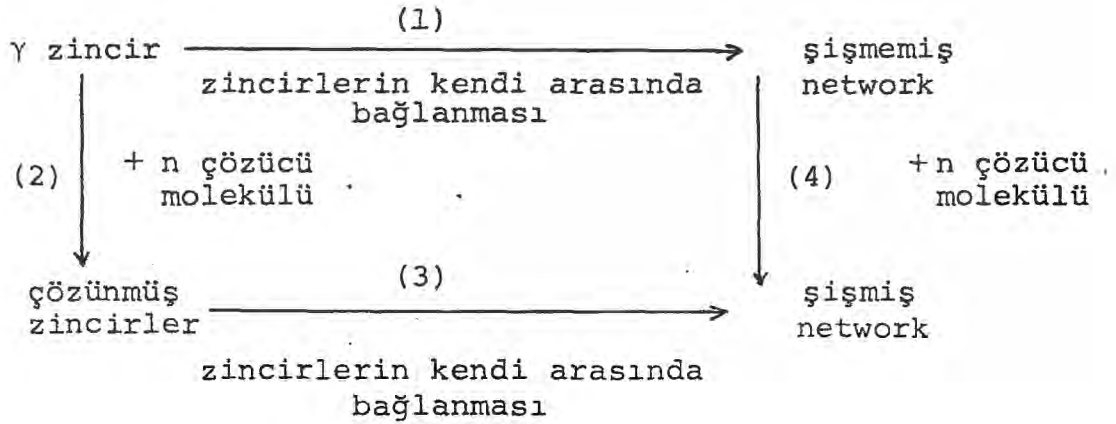
Daha sonra 1947 de, W. Kuhn, Pasternak ve H. Kuhn [104] teoriyi kritik etmişler ve permütasyon entropisini ihmal ettiğini belirtmişlerdir. Flory ve Rehner'in teorisinde şişme entropisi her birimin ortalama bir birimle temsil edilebileceği varsayılarak hesaplanmıştır. Gerçek networkta ise bu sistemler dalgalanmalara maruzdur ve bu durum sistemlerin permütasyon entropisinde yükselmeye neden olur. Bağımsız zincirlerden oluşan sistemlerin izotropik (her yönde eşit) genişlediğini düşünerek, şişme entropisi için bir ifade elde etmişlerdir. Şişme entropisi

$$\Delta S_s = -k [n \ln(1-\phi_2) + (3/2)\nu(\phi_2^{-2/3} - 1) + \nu \ln \phi_2] \quad (3-51)$$

şeklinde elde edilmiştir.

1950 de, Flory [103] bu iki teorideki yanlışlıkları göstermiştir. Tetrahedral modele dayanan Flory ve Rehner teorisi oldukça kısıtlıdır ve şişme entropisini olduğundan küçük bulur. Kuhn, Păsternak ve Kuhn'un [105] teorisi de ters yönde bir yanlışlığa neden olur.

Flory herhangi bir bağlantılı ( $f > 2$  olmak üzere) network için şişme entropisini türetmiş [105], bunun için alt-sistemlerin (zincirlerin) dalgalanmalarından doğan entropi artışını ve zincirlerin bağımlı olmalarını da göz önüne almıştır. Aşağıdaki döngü düşünülmüştür:



Şişme entropisi

$$\Delta S_s = \Delta S_4 = \Delta S_3 + \Delta S_2 - \Delta S_1$$

ifadesinden hesaplanır.

Sonuçta şişme entropisi

$$\Delta S_s = -k [n \ln(1-\phi_2) + (3v/2)(\phi_2^{-2/3} - 1) + (2v/f)\ln\phi_2] \quad (3-52a)$$

bağıntısı ile ifade edilmiştir. Bu ifade daha önceki teorilerdeki yanlışlıkları yok etmiştir.

Tetrafonksiyonel bağlanmış network ( $f = 4$ ) için bu ifade

$$\Delta S_s = -k [n \ln(1-\phi_2) + (3\nu/2)(\phi_2^{-2/3} - 1) + (\nu/2)\ln\phi_2] \quad (3-52b)$$

şekliné indirgenir.

Bütün bu teorilerden izotropik şişme olduğu varsayılmıştır. Eğer network şişme olayından sonra hacimde bir değişme olmadan elastik olarak deforme olmuşsa Denklem (3-52a) nın ikinci terimi geliştirilmelidir.

Daha önceki gibi karışma entalpisi için van Laar şekli kullanılmıştır. Kısmi molal seyrelme serbest enerjisi (3-52) ve (3-49) denklemlerinin differansiyelinin alınmasıyla bulunur ( $f = 4$  için).

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[ \ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 + \nu_1 \nu_e / \nu_o \left( \phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right) \right] * \quad (3-53)$$

veya

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[ \ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 + (\nu_1 \rho / M_c) (1 - 2M_c / M) \left( \phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right) \right] \quad (3-54)$$

bağıntıları elde edilir.

$\nu_e$  etkin zincir sayısı olarak (3-55) denklemi ile tanımlanmıştır:

$$\nu_e = \nu \left( 1 - \frac{2M_c}{M} \right), \quad \nu = \nu \rho / M_c \quad (3-55)$$

$\nu$  ideal networktaki zincir sayısıdır. Ideal network serbest zincir ucunun olmadığı networktur. Bu ideal networkta molekül ( $M$ ) ağırlığının sonsuz olması demektir. İdeal network için  $\nu_e = \nu$  dir.

\*  $f$ -fonksiyonlu bağlantılı networklar için Denklem (3-53), (3-54), (3-56) daki  $\phi_2/2$  terimleri  $2\phi_2/f$  ile değiştirilmiştir.

Eğer Denklem (3-54) ve  $\ln a_1 = \Delta \bar{G}_1 / RT$  ilişkisinden hesaplanan aktivite, çeşitli  $M_c$  değerlerine karşı (değişik  $\chi$  değerleri için) grafiğe geçirilirse, eğriler maksimuma sahip olur. Maksimum komponentlerin kısmen karışabilirliğini gösterir. Dengede iki fazın aktiviteleri birbirine eşittir. Bundan başka, çözücünün aktivitesinin saf çözücünün aktivitesinden büyük olduğu konsantrasyon olamaz. Bu yüzden, fazlardan biri saf çözücü olmalıdır, diğeri de aktivitenin bir olmasına (veya  $\Delta \bar{G}_1 = 0$ ) karşılık gelen  $\phi_{2m}$  konsantrasyonuna sahip olmalıdır. Bu konsantrasyonu bulabilmek için Denklem (3-54) sıfıra eşitlenir:

$$-[\ln(1-\phi_{2m}) + \phi_{2m} \chi \phi_{2m}^2] = V_1 (v_e/v_o) (\phi_{2m}^{1/3} - \phi_{2m}/2)^* \quad (3-56a)$$

veya

$$-[\ln(1-\phi_{2m}) + \phi_{2m} + \chi \phi_{2m}^2] = \frac{V_1 \rho}{M_c} (1 - \frac{2M_c}{M}) (\phi_{2m}^{1/3} - \frac{\phi_{2m}}{2})^* \quad (3-56b)$$

Genellikle şişme konsantrasyonunu ifade etmek için şişme oranı  $q$  kullanılır. Şişme oranı, şişmiş ve şişmemiş networkların hacim oranına ( $V/V_o$ ) eşittir. Buna göre,  $q = 1/\phi_2$  dir. Şişme dengesinde  $q_m = 1/\phi_{2m}$  dir,  $m$  maksimum veya denge şişmesini gösterir. Küçük çapraz-bağlanmalarda (büyük  $M_c$ )  $q_m$  10 u geçer ve  $\phi_{2m}^{1/3}$ ,  $\phi_{2m}/2$  den büyük olur ve  $\ln(1-\phi_{2m})$  ihmal edilebilir, Denklem (3-56) basitleştirilerek Denklem (3-57) elde edilir:

$$q_m^{5/3} \cong (V_o/v_e) (\frac{1}{2} - \chi) / V_1 \quad (3-57)$$

\* f-fonksiyonlu bağlantılı networklar için Denklem (3-53), (3-54), (3-56) deki  $\phi_2/2$  terimleri  $2\phi_2/f$  ile değiştirilmiştir.

Bu denklem, denge şişme oranının,  $\chi$ , belirtilen çözücünün kalitesi ve çapraz-bağlanmanın derecesine bağlılığını gösterir. Denklem yalnızca iyi çözücüler içindeki küçük derecelerdeki çapraz-bağlantılı networklar için kullanılabilir [12].

Eğer  $\chi$  değerini bulmak için Denklem (3-56) şişme verileri ile kullanılacaksa  $M_c$  nin veya  $(v_e/V_0)$  ın değeri belirlenmelidir. Bu, çapraz bağlantılı polimerin kullanılmadan önce kalibre edilmesi demektir. Kalibrasyon için kullanılan metod, polimer için  $\chi$  değeri bilinen aşırı çözücü içinde çapraz-bağlantılı polimerin denge değerine kadar şişirilmesi sonucundaki hacim kesrinin (şişme oranının tersi) bulunmasıdır.  $\chi$  değerinin bulunması için, şişme deneylerinin yapılabilirdiği yüksek sıcaklıklarda lineer polimer ve kalibrasyon çözücüsü için osmotik basınç veya başka bir ölçüm metodu gereklidir [15].

Kalibrasyon yapıldıktan sonra, şişme deneylerine geçilebilir. Dengedeki polimerin hacim kesri ( $\phi_{2m}$ ), çapraz-bağlantılı numunenin şişmeden önce ve sonra tartılmasıyla veya boyutunun şişmeden önce ve sonra ölçülmesiyle bulunabilir. Boyut ölçümünün kullanılabilmesi için şişmenin izotropik olduğunun ispatlanması gerekir. Şişme deneylerinde kullanılan numuneler küçük ince şerit şeklindedir. Bu ölçmeler hergün ağırlıkla hiçbir artış görülmeyinceye kadar yapılmalıdır.

$\chi$  değerinin hesaplanması için şişmenin yapıldığı sıcaklıklarda hassas yoğunluk verilerinin bulunması gerekir.

Bahsedilen kalibrasyonu yok etmek ve  $\chi$  etkileşim

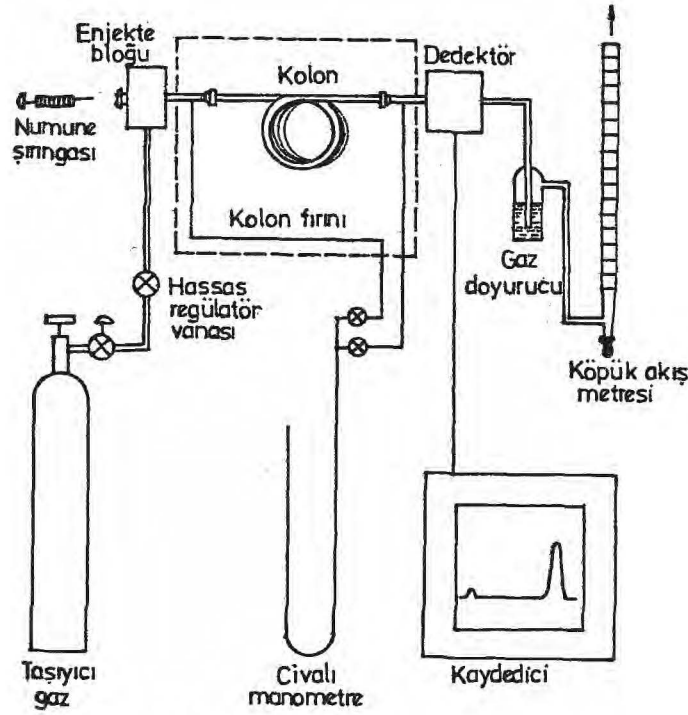
parametresinin güvenilirliğini arttırmak için,  $v_e/V_0$  in bağımsız olarak belirlenmesi tercih edilebilir [12].  $v_e/V_0$  in değeri, çözücüde şişmiş çapraz-bağlantılı polimerin sabit bir yük altında uzamasını ölçerek bulunabilir.

$\chi$  değerinin tayin edilmesi için Denklem (3-57) kullanılırsa,  $v_e/V_0$  in bir önceki paragrafta anlatıldığı gibi belirlenmesinden sonra, her çözücüdeki şişme oranı  $q_m$  den hesaplanabilir.

### 3.1.8. Gaz Kromatografi Tekniği

Gaz-sıvı kromatografi küçük molekül ağırlığına sahip komponentin (çözücünün) sonsuz seyreltik halde bulunduğu polimer-çözücü sistemlerinin temel termodinamik verilerinin elde edilebildiği uygun ve hızlı bir methodur. Bu methodla uçucu komponentin uçucu olmayan bir komponentin içinde sonsuz seyreltik durumunda aktivite katsayısı elde edilir [106].

Gaz-sıvı kromatografinin temel özellikleri Şekil-3.6 da gösterilmiştir [107]. Küçük miktardaki çözücü hızla taşıyıcı gazın içine enjekte edilir. Gazın içinde buharlaşır ve kromatografi kolonunun içine taşınır. Kolon inert katı, destek madde ve onun üzerine kaplanmış polimer ile dolu uzun bir tüptür. Buhar halindeki çözücü kolona girince bir kısmı polimer tarafından absorblanır. Hava ve buharlaşmış çözücü tüm kolon boyunu taşıyıcı gaz ile geçer. Hava polimerin içinde çözünmez ve kolonu çözünürlükten dolayı tutunmaksızın geçer. Buna karşın çözücü, polimerin içinde çözündüğünden gecikir. Çıkan taşıyıcı gazdaki hava ve çözücü, termik iletkenlik



Şekil-3.6. Gaz kromatografisi

detektörü yardımıyla saptanır ve kaydedici ile kaydedilir. Taşıyıcı gaz helyum veya azot olabilir. Taşıyıcı gazın içindeki çözücünün kolonun bir ucundan diğer ucuna gitmesi için gerekli süreye "kalış süresi" (residence time) denir ve kolon hacmi ve polimer ile çözücü arasındaki termodinamik dengeden yararlanılarak belirlenir. Çözücünün "tutunma süresi" (retention time) çözücünün kalış süresinden havanın kalış süresi çıkarılarak bulunur.

Kolon fırınının sıcaklığı termotrol ile kontrol edilir. Taşıyıcı gazın akışı hassas regülatör valfi ile kontrol edilir. Taşıyıcı gazın akış hızı çıkışta sabun köpüğü akış metresi ile ölçülür. Çıkış ve giriş basıncı civalı manometre ile ölçülür. Sıvı numune, silikon lastik kısımdan 1 µl lik şırınga ile enjekte edilir. Daha küçük ve daha büyük numuneler uygun değildir. Büyük numunelerde kalış hacmi numune

boyutuna bağılı hale gelir. Buna karşın, termik iletkenlik detektöründe ölçülebilir pik elde edebilmek için 0.01 µl dan daha fazla numune gerekmektedir [107].

Tutunma süresi gaz akış hızı, sıvı numune miktarı, katı destek maddesi miktarı ve bu maddenin kimyasal özelliğine bağlıdır. Polar çözücüler ile çalışırken daha dikkatli olmalıdır.

Tutunma hacmi ile çözücü uçuculuğu arasında sonsuz seyreltik durumda:

$$\left(\frac{P_1}{W_1}\right)^\infty = \frac{RT}{V_g M_1} \quad (3-58)$$

bağıntısı vardır.

Spesifik tutunma süresi (0°C ye düzeltilmiş)

$$V_g^0 = Q(t_g - t_r) \frac{273.16}{T} \frac{f_p}{W_2} \quad (3-59)$$

ifadesi ile belirlenir.

Polimerin büyük konsantrasyonlarında, çözücü uçuculuğu sonsuz seyreltik aktivite katsayısı  $\Omega_1^\infty$  ile aşağıdaki denklem ile bağıntılıdır:

$$\left(\frac{P_1}{W_1}\right)^\infty = \Omega_1^\infty P_1^0 \exp \left[ \frac{P_1^0 (B_{11} - V_1)}{RT} \right] \quad (3-60)$$

Aktivite katsayısı

$$\ln \Omega_1 = \ln \left(\frac{a_1}{W_1}\right)^\infty = \ln \left[ \frac{273.16R}{P_1^0 V_g^0 M_1} \right] - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3-61)$$

bağıntısı ile elde edilir.

Flory-Huggins denklemindeki  $\chi$  parametresi (3-62) bağıntısı ile bulunur:

$$\chi = \ln \left[ \frac{273.16RV_2}{P_1^0 V_g^0 V_1} \right] - \left[ 1 - \frac{V_1}{M_2 V_2} \right] - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3-62)$$

Prausnitz ve Oishi, gaz kromatografi ile deney yaparken hatalara neden olan kaynakları araştırmıştır [108]. Bu hataların kayıt edicide pikin okunmasından, akış hızı ölçmelerinden, akış hızındaki sapmalardan, kolon fırınındaki sıcaklık gradyeninden ileri geldiğini bulmuşlardır. Gaz kromatografi ile yapılan hatanın maksimum % 5 olduğunu belirtmişlerdir.

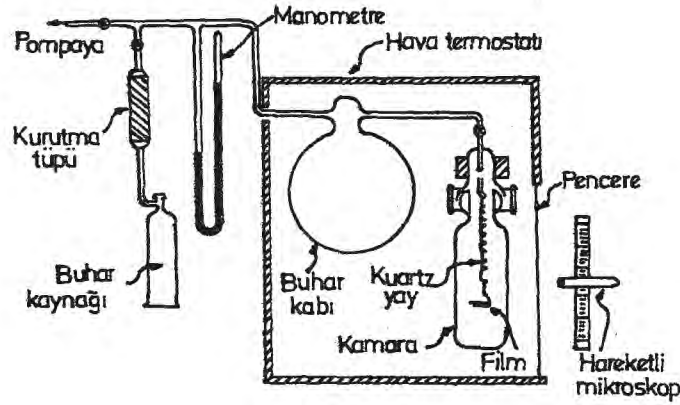
$\chi$  değeri genellikle polimer konsantrasyonu arttıkça yükselir. Bu yüzden gaz kromatografi ile bulunan  $\chi$  değeri polimer çözücü sistemi için en büyüktür.

### 3.1.9. Buhar Sorbsiyonu (Denge Sorbsiyonu)

Denge absorpsiyonu (veya buhar sorbsiyonu) metodu buharların polimer filmleri ve fiberleri tarafından absorpsiyonunun kinetiğini incelemek için kullanılan bir metoddur. Difüzyon katsayıları da konsantrasyonun fonksiyonu olarak sorbsiyon verilerinden hesaplanabilir. Buhar sorbsiyonu aktivitenin, buna bağlı olarak  $\chi$  parametresinin hesaplanması için de kullanılabilir.

Bu metod önceleri Prager, Bagley, Long ve Mandelkern tarafından [55,56,109] ve daha sonra Eichinger ve Flory tarafından [50-53] kullanılmıştır.

Buharların polimer filmleri tarafından sorbsiyonu için kullanılan düzenek Şekil-3.7 de gösterilmiştir [55].



Şekil-3.7. Buharların polimer filmi tarafından sorbsiyonu için düzenek.

Polimer filmi, içi boşaltılmış bir kamarada hassas kvartz (veya tungsten) yaya asılmıştır. Yay polimer filminin ağırlığını ölçmede terazi görevini üstlenir. Kamaraya buhar bilinen  $p$  basıncında gönderilir. Buharın absorpsiyonundan dolayı polimer filminin ağırlığındaki artış, zamanın fonksiyonu olarak yayın uzamasını gözleyerek izlenebilir. Yayın uzaması incelenilen aralıkta yük ile doğrusal bir değişim gösterir ve doygunluğun altındaki basınçlarda çözücü buharının yay tarafından gözlenebilir absorpsiyonu olmamaktadır. Yayın uzaması kathetometrenin hareket edebilen mikroskoku ile 0.001 mm değişikliğe kadar (0.01 mg. ağırlık değişimine tekabül eder) ölçülebilir. Dengeye ulaşıldıktan sonra absorblanan çözücü buharının ağırlığı yayın uzamasından hesaplanır. Buharın film tarafından absorblanması sonucunda basınçta ölçülebilir bir değişimin olmaması için sisteme büyük bir buhar kabı konulmuştur. Basınç civalı bir manometre veya Bourdon tipi kvartzdand yapılmış basınç göstergesi ile ölçülebilir. Tüm sistem bir hava termostati ile kapatılmıştır. Flory ve

Eichinger bu sistemde bir değişiklik yapmışlar ve yayın ucuna polimer filminin yerleştirilmesi için çok küçük ağırlıkta bir alüminyum tava eklemişlerdir.

$\chi$  parametresinin hesaplanması için gerekli olan aktivite ilk yaklaşım olarak relatif buhar basıncına ( $p/p_0$  oranına) eşitlenebilir. İdeal gaz kanunundan sapan buharlar için aşağıdaki gibi bir düzeltme yapılabilir [108].

$$\ln a_1 - \ln \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{RT} \left( \frac{a_1}{RT} - b_1 \right) \quad (3-63)$$

$\chi$  parametresinin bulunması için, Denklem (3-63) den hesaplanan aktivite Flory-Huggins denklemine konur ( $1/r$  ihmal edilirse):

$$\chi = \frac{\ln(a_1/\phi_1) - \phi_2}{\phi_2^2} \quad (3-64)$$

bağıntısı elde edilir.

Hacim kesirleri karışım oluşurken hacim değişimi olmadığı varsayılarak saf çözücü buhar ve polimerin bilinen yoğunlukları kullanılarak hesaplanabilir:

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{1}{(\rho_1/\rho_2 c) + 1} \quad (3-65)$$

$c$  polimerin birim ağırlığı başına absorblanan buharın ağırlığıdır (Mandelkern ve Long  $c$  nin yerine  $X/m$  kullanmıştır).

Bu metod polimer konsantrasyonun büyük olduğu bölgede kullanılabilir.  $\phi_2 = 1$  e yakın konsantrasyonlardan  $\phi_2 = 0.5-0.6$  ya kadar kullanılabilir.

### 3.2. Deneysel Metodların Güvenirlik ve Hassaslıkları

$\chi$  parametresinin deneysel değerini bulmak için kullanılan deneysel metodlar bir önceki kısımda anlatılmıştır. Şüphesiz bütün bu metodlar belirli bir hata içinde sonuç verir. Kolligatif özelliklerden  $\chi$  parametresi direkt olarak bulunduğu hata yalnızca deneylerin getirdiği kısıtlamalardan dolayıdır. Bu metodlar denge ile ilgili olduklarından termodinamik metodlar adı da verilir. Buhar sorbsiyonu da termodinamik metoddur. Viskozite ve gaz kromatografisi metodları ise taşınım özelliklerinden yararlanarak termodinamik özellikleri ölçmede kullanılır. Termodinamik metodların dışında kalan metodlar, bazı varsayımlar yapılarak geliştirilen teorilerin sonucudurlar. Bu yüzden, bu metodların doğruluğunu kontrol etmek için uygun termodinamik metodlar ile karşılaştırılırlar. Örneğin viskozite ile elde edilen sonuçlar osmotik basınç ile, gaz kromatografisi ile bulunan sonuçlar denge sorbsiyonu ile veya buhar basıncı azalması metodunun ekstrapolasyon sonucu ile karşılaştırılabilir.

Kolligatif özelliklerden en hassas ölçüm yapılabilen metod osmotik basınçtır. Bu metod diğer bütün metodların doğru ölçme yapamadığı çok seyreltik çözeltilerde bile hassas sonuçlar verir. Bu yüzden en çok kullanılan metoddur. Diğer kolligatif özelliklerden bulunan sonuçlar da osmotik basınç metodundan bulunan sonuçlarla kıyaslanır.

Osmotik basınç metodunun hassas ölçme yapabilmesi için yarı geçirgen zarın çok dikkatli seçilmesi gerekir. Eğer iyi

seçilmezse düşük molekül ağırlıklı polimerler zardan diğer tarafa geçerler ve osmotik basınç olduğundan düşük bir değer olarak ölçülür. Osmotik basınç metodunun en önemli kısıtlayıcı yönü budur. Bazı durumlarda ise osmometre dengeye ulaştıktan sonra da osmotik basıncın düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni bazı polimerlerin diğer tarafa difuzlenmesidir. Osmotik basınç ile  $\bar{M}_n$  bulunduğundan, küçük molekül ağırlıklı polimerlerin diğer tarafa geçmesi hatalara yol açar [95].

Difüzyon etkisinin olmadığı molekül ağırlığı seviyesini belirlemek zordur. Bu limitler, kullanılan zarın cinsine göre değişir. Genellikle alt limit fraksiyonla elde edilmiş numuneler için 20000 ( $\bar{M}_n$ ) ve tüm fraksiyonları bulunan polimerler için 50000 dir [98].

Polimerin konsantrasyonu arttıkça osmotik basınç artar. Daha yüksek konsantrasyonlarda ölçüm yapabilmek için osmometreler geliştirilmiştir. Bu osmometre  $\phi_2 = 0.5$  e kadar kullanılabilir.

Buhar basıncı sıcaklığa, konsantrasyona ve buharlaşabilen yabancı maddelere karşı hassas olduğundan ölçme yapılırken büyük bir dikkat gösterilmelidir. Buhar basıncı azalması aynı anda (ikinci yöntem) ölçülürken, çözelti seyreltik ise, polimer çözeltisi ile saf çözelti arasındaki buhar basıncı çok küçük olduğundan dengeye ulaşılması günler, bazan haftalar alır. Bu sırada sıcaklık çok hassas olarak sabit tutulmalıdır. Ölçmelerde kullanılacak çözücülerin de çok dikkatli olarak saflaştırılması gerekir.

Buhar basıncı düşmesi metodu ile  $\chi$  çok seyreltik çözeltilerde, osmotik basınç metodu ile bulunan değerlerden farklı çıkmıştır [26]. Bu metodun güvenle kullanılabileceği konsantrasyon bölgesi çok seyreltik ve derişik bölgeler arasında kalan konsantrasyonlardır. (% 10 - % 50). Fakat Booth ve diğerleri doğal kauçuk ve polar çözücüler (aseton, MEK,\* etil asetat) ile 0.999 hacim kesrine kadar ölçme yapmışlardır [64].

Donma noktası düşmesi küçük sıcaklık aralığında çalıştırmayı gerektiren bir methodur. Metod termodinamik olarak doğru olmasına karşın, uygulamada zorluklar gösterir. Bu kısıtlamalar şunlardır [110]:

(i) Çok kısıtlı sayıda çözücü ile uygulanabilir (su, asetik asit, benzen, siklohegzan, nitrobenzen, diokzan gibi). Fakat birçok polimer bu çözücülerde çözünür. (ii) Metod  $\chi$  yi konsantrasyonun fonksiyonu olarak verir. Fakat tek bir sıcaklıkta değil, değişik sıcaklıklarda (donma noktalarında) sonuç verir. (iii) konsantrasyon arttıkça donma noktası tayini güçleşir. Aşırı soğuma oluşur, yüksek vizkozite çözeltiliyi heterojen yapar ve termik dengeye ulaşma gecikir. Bu kısıtlamanın yok edilmesi için soğutma hızı iyi ayarlanmalıdır.

Donma noktası metodu % 5 - % 30 hacim yüzdeleri arasındaki konsantrasyonlara uygulanabilir.

Donma noktası düşmesi ve kaynama noktası yükselmesi küçük molekül ağırlıklı polimerler ile doğru sonuç verdiğiinden, çok az kullanılmaktadır.

---

\* MEK: Metiletiketone

Intrinsik viskozite ile termodinamik özellikler arasındaki bağıntı moleküller içi (intramolecular) etkileşim teorisinden bulunmuştur. Bu metod seyreltik çözeltiler için kullanılır. Intrinsik viskozite ile elde edilen sonuçlar osmotik basınç ve ışık dağılması metodlarından elde edilenler ile karşılaştırılırsa viskozite ile elde edilenler oldukça küçüktür [12]. Bazen hata % 50 kadardır. Örneğin polistren-siklohegzan için  $\psi_1$  viskozite ölçmelerinden 0.13, faz ayrımından 1.056 bulunmuştur. Bunun nedeni, termodinamik parametrelerden  $(\psi_1$  ve  $\kappa_1)$  bulunması için izlenen yöntem birçok adımdan oluşmaktadır. Bütün ölçmeler denge özelliği olmayan viskozite ile yapılmaktadır. Teorinin geliştirilmeye ihtiyacı olduğu açıktır.

Işık dağılması metodunun hassaslığı  $K_\theta$  (veya H) sabitinin büyüklüğüne bağlıdır.  $K_\theta$ 'nin büyük olması için  $(d\bar{n}/dc_2)$  terimi 0.05 gr/ml. den büyük olmalıdır [12]. Bunun yanında kullanılan ışığın dalga boyu küçük olmalıdır. Fakat kısa dalga boyunda simetrik olmama durumu artar.

Işık dağılması metodu seyreltik ve çok yüksek olmayan konsantrasyonlarda, her molekül ağırlığındaki polimerlere uygulanabilir. Bu metodun diğer avantajı, molekül ağırlığı arttıkça ölçülen özellik artar, osmotik basınçta ise tam tersidir. Fakat bu iki yöntemin birbirine tercih edilebilecek önemli bir avantajı yoktur. Seçme kullanan kişiye ve polimerin şartlarına bağlıdır.

Işık dağılması metodu ile polistiren-toluen sistemi için Zimm, Outer ve Carr [111]  $1.6 \times 10^6$  molekül ağırlığı için

$\chi = 0.463$  olarak ölçmüşlerdir. Osmotik basınç ile Guggenheim ve Mc Glashan [112]  $\chi_{y1}$  0.443 ile 0.447 arasında ölçmüşlerdir. Doty ve diğerleri [113] osmotik basınç ile  $\chi = 0.434$  ile 0.445 arasında bulmuşlardır. Frank ve Mark [114] molekül ağırlığına bağlı olarak, osmotik basınç ile 0.418 ile 0.444 arasında değerler bulmuşlardır. Polistiren-benzen sistemi için ışık dağılması ile 0.45-0.47 arasında değerler, osmotik basınç ile 0.46 bulunmuştur [95]. İki yöntemin uygunluğu çok mükemmeldir.

Şişme metodu çapraz bağlantılı polimerlere uygulanır, lineer polimerlere uygulanmaz. Bu yüzden, metodun uygulanabildiği sistemler kısıtlıdır.

Bu metod kalibrasyonu gerektirir ve çok uzun zaman alır. Polimerin denge şişmesine ulaşması bazen aylar sürmektedir [16]. Şişme oranı numunenin boyutlarına da bağlıdır.

Boyer ve Spencer, polistiren için şişme ve diğer metodlardan hesaplanan  $\chi$  değerlerini karşılaştırmışlardır [16]. Polistiren-siklohegzan sistemi için  $\chi$  şişme metodu ile 0.57, kriyoskopi ile 0.62 bulunmuştur. İçinde çapraz bağlanmayı sağlayan % 0.0196 divinil benzen bulunan polistiren jeli için, MEK çözeltisi ile  $\chi = 0.51$ , lineer polistiren-MEK çözeltisi ile ışık dağılması metodu ile  $\chi = 0.47-0.48$  hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar şişme entropisindeki  $(\phi_{2m}/2)$  terimi ihmal edilerek yapılmıştır. Bu yüzden daha büyük sonuçlar hesaplanmıştır. Flory [12] Gee'nin doğal kauçuğun çeşitli çözücülerdeki çözeltisi ile şişme metoduyla bulduğu  $\chi$  değerlerini, buhar basıncı azalması ile bulunanlar ile karşılaştırmıştır. Aradaki uygunluk mükemmel değildir. Fakat her iki yönteminde

deneysel hataları göz önüne alınırsa çok kötü sayılmaz.

Gaz kromatografi tekniği en yeni ve en hızlı metodur. Çözücünün sonsuz seyreltik çözeltisi için uygulanır. Dinamik bir methodur; bu yüzden doğruluğu elde edilen sonuçlar termodinamik metodlardan bulunan sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edilmelidir. Bu karşılaştırmayı yapmak için en uygun metod, derişik polimer çözeltilerine uygulanan buhar (denge) sorbsiyonudur. Eichinger ve Flory'nin PIB benzen, n-pentan ve siklohegzan sistemlerinde denge sorbsiyonu ile elde ettiği sonuçlar [50-53], Newman ve Prausnitz'in gaz-sıvı kromatografi ile elde ettiği sonuçlara [106] yakındır. Gaz kromatografi ile bulunan sonuçlar biraz küçüktür. Bu farklılığı anlamak için daha derişik çözeltelerde deney yapılmalıdır.

Summers ve diğerleri PDMS<sup>\*</sup> ve çeşitli çözeltelerde gaz-sıvı kromatografisi ile elde ettikleri sonuçları, Kao'nun buhar sorbsiyonu metodu ile bulduğu sonuçlarla karşılaştırmıştır [115]. Sonuçlar birbirine yaklaşıktır. Bu sonuçlar gaz kromatografi metodunun küçük molekül ağırlıklı komponentin sonsuz seyreltik olduğu durumda uygun bir metod olduğunu gösterir.

Buhar sorbsiyonu metodu polimerin konsantrasyonun fazla olduğu bölgede ( $\phi_2 = 0.6-0.99$ ) uygulanan tek termodinamik methodur. Bu yüzden diğer termodinamik metodlarla karşılaştırma yapılamaz. Fakat  $\chi$  genellikle konsantrasyon ile arttığından, bu artışın gidişinden bir sonuç çıkarabiliriz. Eichinger ve Flory'nin PIB-benzen [51] sistemi için buhar sorbsiyonu ile bulduğu  $\chi$  değerleri, yüksek basınç osmomotresi ile

---

\* PDMS: Polidimetilsilokzan

buldukları  $\chi$  değerlerini düzgün bir artışla izlemektedir (Şekil C-8, C-10).

Fakat, PIB-n-pentan sistemi için Prager, Bagley ve Long'un [56] buhar sorbsiyonu ile ( $T = 25, 35, 46.5^{\circ}\text{C}$ ) elde ettiği sonuçlar, Eichinger ve Flory'nin elde ettiği sonuçlardan çok küçüktür ve konsantrasyonla ( $\phi_2 = 0.6-0.99$ ) değişmektedir. Aynı sistemler ve diğer sistemler için gaz kromatografinin doğru sonuçlar verdiği göz önüne alınırsa, Prager ve diğerlerinin elde ettiği sonuçların deneysel hata olduğu düşünülebilir. Ayrıca Eichinger ve Flory, Prager ve diğerlerinin kullandıkları buhar sorbsiyonu düzeneğini geliştirdiklerini belirtmişlerdir [50]. Fakat değişik sistemler için fazla veri olmadığı için, kesin birşey söylenemez.

## BÖLÜM 4

## TEORİ VE DENEYLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Sıvı çözeltili teorilerinin doğruluğunu kontrol etmek için, teorilerden bulunan termodinamik özelliklerin deneylerden bulunanlar ile kıyaslama yapılması gerekir. Bu termodinamik özellikler  $\Delta G_M$ ,  $\Delta H_M$ ,  $\Delta S_M$ , kritik sıcaklıklar (faz ayrımlarının olduğu sıcaklıklar), aktivite, kısmi molar özellikler ve fazla özellikler olabilir. Diğer bir yolu da bütün bu özellikler ile ilişkisi olan  $\chi$  etkileşim parametresinin karşılaştırılmasıdır. Bu bölümde  $\chi$  parametresinin karşılaştırılması tercih edilecek, ancak literatürde bulunduğu ölçüde diğer özelliklerden de bahsedilecektir.

Bu amaç için, çeşitli çözücüler içinde çözünen bir polimer referans alınacak ve karşılaştırmalar bu sistemler için yapılacaktır. Polimer olarak polar olmayan poli (izobütülen) seçildi. Bu polimerin seçilmesinin nedeni Flory-Huggins ve daha sonraki teorilerin polar olmayan sistemler (polar olmayan polimer-polar olmayan çözücü) için türetilmesidir. Flory-Huggins teorisi daha sonra polar sistemlere de uygulanabilmiştir, fakat teoride içerilmeyen etkiler içerildiğinden sapmalar daha fazladır. Diğer bir neden de literatürde en fazla deneysel verinin olduğu bir polimer olmasıdır. Bu polimer ile ilgili hem Flory-Huggins teorisi, hem de daha sonra geliştirilen teoriler için gerekli olan parametreler literatürde vardır. Çözücü olarak n-pentan (alifatik), benzen (aromatik) ve sikloheksan (alisiklik) seçildi. Tartışmaların

odağını oluşturacak bu sistemlerin yanı sıra polar bir polimer olan polidimetilsilokzanın bazı n-alkanlar, benzen, sikloheksen ve metil etil keton maddelerinde çözüldüğü sistemler de incelenecektir.

$\chi$  parametresinin deneysel olarak tayin edildiği metodlar da hatalara maruzdur. Tamamen doğru sonuçlar değildir. Karşılaştırma yaparken bunu unutmamak gerekir. Bunun yanısıra belirli bir konsantrasyondaki  $\chi$  parametresinin değeri, o konsantrasyonda ölçülen deneysel özellik Flory-Huggins denkleminde (Denklem 2-44) yerine koyularak hesaplanmaktadır. Bu denklem belli varsayımlar yapılarak geliştirilen bir teorinin sonucudur. Fakat  $\chi$  direkt olarak ölçülen bir parametre olmadığı için bir denklemin kullanılması gerekir. Bu denklemin kullanılması bir gelenek halini almıştır.

Sıvı çözeltili teorilerinden ideal çözeltili teorisi, van Laar teorisi ve düzenli çözeltili teorileri küçük molekül ağırlığına sahip komponentlerden oluşan sistemler için türetilmiştir. İdeal çözeltili teorisi boyutu ve kimyasal yapısı birbirine benzemeyen küçük molekül ağırlıklı komponentlerden oluşan karışımlar için bile geçerli değildir. Diğer iki teori ise Raoult kanunundan daima pozitif sapma tahmin ederler. Huggins [5,6] polimer çözeltileri için Raoult kanunundan büyük negatif sapmalar bulmuştur. Teoriler bunu açıklayamazlar. Bundan başka,  $\Delta S^E = 0$  ve  $\Delta V^E = 0$  varsayımları yaparlar. Polimer çözeltilerinde her ikisi de sıfır değildir. Teoriler bu konuda da yanılığa düşerler. Bu yüzden, bu teoriler çok büyük molekül ağırlığına sahip polimer ile küçük molekül ağırlığına sahip

çözücüden oluşan polimer çözeltilerine uygulanamaz.

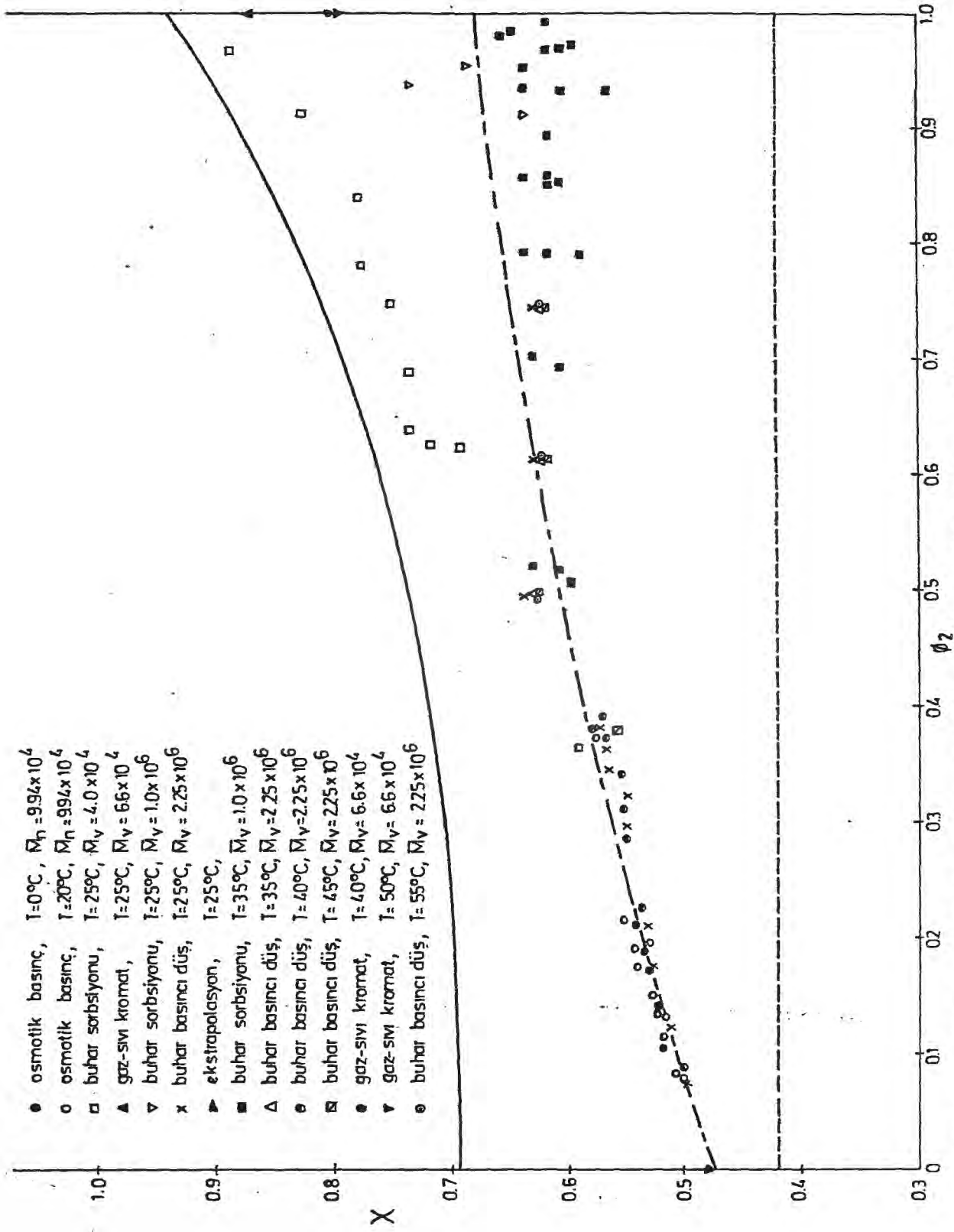
İncelenecek sistemler için literatürde verilen  $\chi$  parametresi değerleri sabit sıcaklıklarda polimer konsantrasyonunun (hacim kesri  $\phi_2$ ) fonksiyonu olarak grafiklere geçirilmiştir. Bu grafikler ve grafiklerde bulunan değerlerin içerildiği tablolar Ek-C'de gösterilmiştir.

PIB-n-pentan sistemi için deney yapılan bütün sıcaklıklardaki  $\chi$ - $\phi_2$  değerleri aynı grafikte gösterilmiştir. (Şekil 4-1.) Aynı grafik PIB-benzen için (Şekil 4-3) de, PIB-sikloheksan için (Şekil 4-5) te gösterilmiştir.

#### 4.1. PIB-n-Pentan Sistemi

PIB-n-pentan sistemi düşük kritik çözelti sıcaklığı (L.C.S.T) gösterdiği bulunan ilk polimer çözeltilisidir [116]. PIB erime noktasının üzerinde n-pentan ile tüm oranlarda karışır. Sıcaklık yeteri kadar yükseldiğinde iki fazın oluştuğu minimum sıcaklığa erişilir. Bu sıcaklık L.C.S.T. dir. Baker ve diğerleri bu sistem için L.C.S.T. i  $70^{\circ}\text{C}$  nin üzerinde ve polimerin artan konsantrasyonu ile azaldığını bulmuşlardır [71]. Viskozite ortalamalı molekül ağırlığı  $2.25 \times 10^6$  olan PIB-n-pentan sistemi için  $w_2 = 0.000953$  da  $82.7^{\circ}\text{C}$ ,  $w_2 = 0.254$  da  $70.1^{\circ}\text{C}$  (aralardaki konsantrasyonlar için bu iki sıcaklığın arasında) bulunmuştur.

PIB-n-pentan sistemi negatif fazla hacim gösteren bir çözeltilidir. Deneysel olarak önce Baker ve diğerleri [71], daha sonra Eichinger ve Flory tarafından bulunmuştur.



Sekil-4.1 PIB-n-pentan sistemi için değişik sıcaklıklardaki deneysel bulguların aynı grafikte gösterilmesi. Kesikli çizgi Flory-Huggins teorisine göre  $X_2$  düz çizgi Flory'nin hal denklemleri teorisine göre  $X$  eğrisidir.

Delmas, Patterson ve Somcynsky [40] seyreltik çözeltilerde  $\Delta H_M = -48$  kal.temelmol $\phi_1$  bulmuştur. Baker ve diğerleri de  $\phi_2 = 0.5$  e kadar küçük ve negatif seyrelme ısısı ( $\Delta \bar{H}_1$ ) bulmuşlardır. Karışma entropisini de  $\phi_2 = 0.35$  e kadar negatif, daha büyük konsantrasyonlarda pozitif bulmuşlardır.

DeneySEL  $\chi$  parametreleri (Şekil 4-1)  $\phi_2 = 0$  da 0.48,  $\phi_2 = 965$  de 0.89 arasında bulunmuştur.

$\chi$  nın sıcaklığa, konsantrasyona ve çok az polimerin molekül ağırlığına bağlı olduğu deneylerle bulunmuştur. Fakat bu sistem için deneylerin yapıldığı molekül ağırlığı bölgesi  $4 \times 10^4$  ile  $2.25 \times 10^6$  arasında değiştiği halde bulunan  $\chi$  parametrelerinde gözlenen bir değişiklik yoktur.

Sıcaklığın etkisi de fazla görülmemektedir. Yüksek basınç osmometresi ile [72]  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $\phi_2 = 0.2144$  de  $\chi = 0.5440$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\phi_2 = 0.2182$  de  $\chi = 0.5516$  bulunmuştur. Buhar basıncı azalması ile [71]  $\phi_2 = 0.379$  da,  $T = 25^\circ\text{C}$  de  $\chi = 0.575$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$  de 0.577),  $T = 45^\circ\text{C}$  de 0.558,  $\phi_2 = 0.381$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  de 0.576 olarak bulunmuştur. Okazawa'nın bulduğu sonuçlar  $\chi$  nın sıcaklıkla ( $0-20^\circ\text{C}$ ) arttığını gösteriyor. Fakat diğer deneySEL yöntemlerde düzenli bir artış veya azalma görülüyor. Yeadon 25 ve  $40^\circ\text{C}$  ler arasında  $\chi$  nın sıcaklık arttığını bulmuştur [117]. Sonuçlarının yayınlandığı bir makale bulunmamıştır. Bulunan değerlerden  $\chi$  nın sıcaklıkla çok fazla değişmediği görülmektedir.

Grafiklerde göze çarpan diğer bir husus  $\phi_2 = 0.4$  ile 0.65 arasında yeterli verinin olmamasıdır. Buradaki kısıtlı sayıdaki veri buhar basıncı azalması [71] ve buhar sorbsiyonu

[53,56] ile yapılmıştır. Bu bölge her iki deney yönteminin de hassaslıklarından şüphe edebilecek bir bölgedir. Bu bölgede daha fazla deney yapılması gerekir. 0.4 ile 0.5 arasında yüksek basınç osmometresi ile deney yapılabilir. 0.5 ile 0.6 arasında hassas sonuçlar elde edebilmek için, buhar sorbsiyonu ve buhar basıncı azalması ile deney yapılan düzeneklerin geliştirilmesi düşünülebilir.

Grafikte,  $\phi_2 = 0.6$  dan büyük konsantrasyonlardaki  $\chi$  değerlerinde çok geniş bir alana yayılan sapma gözlenmektedir. Prager, Bagley ve Long buhar sorbsiyonu metodu ile  $35^\circ\text{C}$  de  $\chi$  yı 0.57 ile 0.64 arasında bulmuşlardır.  $\chi$  nın  $\phi_2 = 0.6$  dan büyük konsantrasyonlarda sabit kaldığını belirtmişlerdir [56]. Bunu destekleyen Baker ve diğerlerinin buhar basıncı azalması ile bulduğu sonuçları [71] öne sürmüşlerdir. Fakat buhar basıncı azalması sonuçlarına bu kadar büyük konsantrasyonlarda güvenilemez.

Eichinger ve Flory ise  $\phi_2 = 0.622-0.965$  arasında aynı yöntem ile konsantrasyon arttıkça artan  $\chi$  değerleri (0.69-0.89) bulmuşlardır [53]. Onlar, Prager ve diğerleri, Baker ve diğerlerinin buldukları sonucun hatalı olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanısıra Prager ve diğerlerinin kullandıkları düzeneği geliştirdiklerini belirtmişlerdir.

$\phi_2 = 0.07$  ile 0.4 arasındaki bölgede ise osmotik basınç ve buhar basıncı azalması ile elde edilen sonuçların birbiri ile çok iyi uyuştukları ve  $\chi$  nın  $\phi_2$  ile lineer bir artış gösterdiği gözlenmektedir. Osmometre ile deney yapan Okazawa ve Kaneko [72] ve buhar basıncı azalması ile deney yapan Baker

ve diğerleri bu bölge için  $\chi$  nın  $\phi_2$  ile lineer arttığını ve  $\chi = \chi_1 + \chi_2\phi_2$  olarak ifade edilebileceğini belirtmişlerdir. Bundan sonraki konsantrasyonlarda kesiklik olması için bir neden olmadığına göre artışın bundan sonra da devam edeceği düşünülebilir. Çözücünün sonsuz seyreltik olduğu konsantrasyonda ( $\phi_1 \rightarrow 0$ ,  $\phi_2 \rightarrow 1$ ) gaz kromatografi ile bulunan sonuçlar bu düşünceyi desteklemektedir. Bu da Eichinger ve Flory'nin bulduğu sonuçların daha doğru olduğunu gösterir. Fakat bu fikrin kesinlik kazanması için buhar sorbsiyonu ile aynı bölgede ( $\phi_2 = 0.6-0.99$ ) arasında deney yapılmalıdır.

Deney sonuçlarının tartışılmasından sonra, teorilerin bu özellikleri açıklayabilmesi konusuna gelince:

Flory-Huggins teorisi  $\chi$  nın konsantrasyondan bağımsız bir sabit olarak kabul etmektedir. Bölüm 2.3 te Blanks ve Prausnitz'in Flory-Huggins teorisine dayanarak, çözünürlük parametrelerinden  $\chi$  parametresinin bulunması için geliştirdikleri metod anlatılmıştır. Bu metod ile PIB-n-pentan, PIB-benzen ve PIB-siklohegzan sistemleri için  $T = 25^\circ\text{C}$  de  $\chi$  parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar Ek-D dedir. Hesaplamalar yapılırken Blanks ve Prausnitz'in bulduğu sonuç [88] kullanılarak,  $\chi_s = 0.34$  ortalama değer alınmıştır.  $\chi = 0.43$  bulunmuştur ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). Bu değer, deneysel verilerden oldukça düşüktür.

Teori, polimer sistemlerinde yalnız sıcaklık yeteri kadar düşürüldüğü zaman ( $\theta$  teta sıcaklığının altında) faz ayrımının olacağını belirtir. Sıcaklık artışı ile faz ayrımının olabileceğini (L.C.S.T.) açıklayamaz.

Flory-Huggins teorisi karışımın hacminin saf komponentlerin hacimlerine eşit olduğunu, karışma ile hacim değişiminin olmadığını iddia eder. Bu iddiasında da yanılığa düşmüştür.

Bu teoriye göre  $\Delta\bar{H}_1 = RT\chi\phi_2^2$  dir, PIB-n-pentan sistemi için  $\chi$  pozitif olduğuna göre (diğerleri negatif olamaz), kısmi molar karışma entalpisi (veya seyrelme ısısı) pozitif olmalıdır. Halbuki deneylerle negatif karışma ısısı bulunmuştur. Karışma entropisi (veya kısmi molar entropi) de pozitif olarak bulunur. Negatif  $\Delta\bar{S}_1$  değerini açıklayamaz.

Bunlardan, Flory-Huggins teorisinin bu sistemi (diğer sistemleri de) açıklayamadığı anlaşılmaktadır.

Flory-Krigbaum teorisinin doğruluğunu tartışabilmek için çok seyreltik bölgede ( $\phi_2 < 0.05$ ) deneysel veri yoktur.

Prigogine'nin hücre teorisi modeli Denklem (2-80) ile bu sistemin L.C.S.T. ı olduğunu tahmin eder. Okazawa ve Kaneko [72] bu denklemdeki  $A = 26.4$  kal/gr-mol,  $B = 7.05 \times 10^{-3}$  kal/gr-mol  $^{\circ}K^2$  bulmuşlardır (Delmas, Patterson ve Somcynsky [40] aynı değerleri  $10.1$  kal/gr-mol ve  $6 \times 10^{-3}$  kal/gr-mol  $^{\circ}K^2$  olarak bulmuşlardır). Denklem (2-80) terimlerin benzerliğinden yararlanarak türetildiğinden gerçek  $\chi$  (çok seyreltik bölgede) ile bağlantısı açık değildir [72]. Buna rağmen deneysel sonuçları açıklayabilmektedir. Bu teoriye göre  $\chi$ , L.C.S.T. ve  $\Delta H_M$  değerlerinin hesaplanması Ek-E dedir.  $\chi = 0.486$ , L.C.S.T. =  $43^{\circ}C$ ,  $\Delta H_m / \text{temelmol } \phi_1 = -43$  kal/gr mol bulunmuştur.  $\chi$  ve  $\Delta H_m$  değerleri deneysel verilere çok yakındır. L.C.S.T. gözlenen değerden küçüktür.

Teori aynı gruptan çözücüler için (n-alkanlar) artan zincir uzunluğu ile  $\chi$  nın azaldığını ve L.C.S.T. in arttığını bulur. Deneysel veriler de bu bulguları desteklemiştir [72].

Teori L.C.S.T. a doğru sıcaklık arttıkça  $\chi$  değerlerinin artacağını söyler. Okazawa ve Kaneko PIB-n-pentan (ve n-heptan, n-hegzan) sistemi için osmotik basınç ile bunun doğruluğunu bulmuştur (Kaynak 72 de Şekil-3).

Hücre modeli teorisi karışma hacminin sıfırdan farklı olması gerektiğini de tahmin etmektedir.

Bu teori PIB-n-pentan (ve n-alkanlar) sistemlerini kantitatif olmasa bile kalitatif olarak açıklayabilmektedir.

Karşılıklı haller teorisi  $\chi$  nın  $1/T$  ye bağımlılığının komponentlerin özellikleri: içerildiğinden lineer olmayacağını belirtir. U.C.S.T. ve L.C.S.T. in varlıklarını da açıklayabilir. PIB-n-pentan sistemi için U.C.S.T.  $268^{\circ}\text{K}$  hesaplanmıştır [116]. Bu  $\chi$  nın gerçekten büyük hesaplanması demektir. Bu teori de termodinamik özellikleri ancak kalitatif olarak açıklayabilmektedir.

Flory hal denklemi teorisi çözeltiliyi meydana getiren komponentlerin özelliklerinin çözeltiliye etkisini hal denklemi parametreleri ile göz önüne alarak polimer çözeltilerinin termodinamik özelliklerini açıklayabilmektedir.

Karışma ile hacim değişmesini tahmin edebilmektedir. PIB-n-pentan (ve  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{16}$ ) sistemi için negatif  $v^E$  değerleri bulmuştur. Fakat hesaplanan değerler, deneysel olarak bulunan değerlerden daha büyük negatif sayılardır [54].  $\phi_2 = 0.5$  te deneysel  $v^E/v^O = -1.25 \times 10^{-2}$ , teoriden hesaplanan

değer  $-1.55 \times 10^{-2}$  dir [53].

PIB-n-pentan sistemi için  $\Delta H_M$  değerini küçük ve pozitif olarak hesaplamıştır ( $\phi_2 < 0.4$  bölgesi için) [53]. Bulunan değer deneysel veriler ile uyuşmamaktadır.

$\Delta \bar{S}_1/R\phi_2^2$  değeri çok seyreltik bölge için  $-0.06$  hesaplanmıştır. Deneysel veriler de bu bölgede kısmi molar entropinin negatif olduğunu göstermiştir.

$\chi$  parametresinin hesaplanması için gerekli hal denklemi parametreleri Tablo 4-1'dedir. Hesaplama için gerekli diğer iki parametre  $s_2/s_1$  ve  $\bar{X}_{12}$  Tablo 4-2'dedir. Karakteristik parametrelerin bazıları  $\rho$ ,  $\alpha$  ve  $\gamma$  verilerinden yararlanarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda benzen ve siklohegzan için kullanılan  $V(M/\rho)$ ,  $\alpha$  ve  $\gamma$  değerleri Ek-F'dedir. Ek-F'de ayrıca karakteristik parametrelerin hesaplama yöntemini gösteren örnek ve teorik  $\chi$  yi hesaplayan bilgisayar programı (FORTRAN-IV) verilmiştir.

Flory'nin hal denklemi teorisine göre  $T = 25^\circ\text{C}$  de  $\chi$  nın  $\phi_2$  ile değişmesini gösteren eğri Şekil 4-1'de gösterilmiştir. Teori  $\chi$  nın  $\phi_2$  ile artmasını açıklamaktadır. Fakat kantitatif uyuşma yoktur. Yalnız Eichinger ve Flory'nin deneysel sonuçları doğru kabul edilirse, polimer konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde ( $\phi_2 > 0.6$ )  $\chi$  nın artışı deneysel ve teorik sonuçlarda aynıdır.

Teori ile deneysel sonuçların farklılığı,  $\Delta H_M$  in teorik değerinin deneysel değerden farklı olmasından ve  $\Delta \bar{S}_1/R\phi_2^2$  değerinin % 10 hatalı olmasından [53] olabilir. Hatanın  $s_2/s_1$  değerinden olabileceği düşünülmüş, fakat mantıki değerler

TABLO 4-1. Çözücü ve Polimerlerin Hal Denklemi Parametreleri<sup>†</sup>

Madde	T <sup>o</sup> K	v $\frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$	v* $\frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$	T* <sup>o</sup> K	p* $\frac{\text{kal}}{\text{cm}^3}$
PIB <sup>a</sup>	273	1.0756	0.9463	7430.	107.
PIB <sup>b</sup>	293	1.0875	0.9487	7548.8	107.
PIB <sup>a</sup>	298	1.0906	0.9493	7577.	107.
PIB <sup>b</sup>	303	1.0936	0.94998	7607.6	106.7
PIB <sup>b</sup>	323	1.1060	0.9526	7725.2	106.
PDMS <sup>c</sup>	293	1.0265	0.8381	5494.	82.
PDMS <sup>d</sup>	298	1.0312	0.8395	5528.	81.5
PDMS <sup>c</sup>	303	1.0359	0.8410	5563.	81.
PDMS <sup>c</sup>	323	1.0549	0.8468	5700.	79.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>d</sup>	273	1.1105	0.8772	4571.	155.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>d</sup>	293	1.1377	0.8846	4685.	150.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>c</sup>	298	1.1444	0.8860	4709.	150.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>d</sup>	303	1.1533	0.8885	4723.	145.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>d</sup>	323	1.1816	0.8938	4806.	144.5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>d</sup>	273	1.255	0.9976	4668.	128.
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>d</sup>	293	1.2845	1.0006	4708.	127.
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>c</sup>	298	1.2922	1.0012	4721.	127.
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>d</sup>	303	1.2999	1.0023	4733.	126.9
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>d</sup>	313	1.3165	1.0041	4754.	126.
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>d</sup>	323	1.3319	1.0060	4788.	123.4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>e</sup>	273	1.5494	1.1802	4123.	106.
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>f</sup>	293	1.5969	1.1847	4169.	98.0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>g</sup>	298	1.6094	1.1828	4158.	97.1
MEK <sup>h</sup>	303	1.2587	0.9579	4571.	138.

† a) Kay.118, b) a daki kaynaktan verilen,  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  verilerinden hesaplandı. c) Kay. 67, d) Kay. 46 daki  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  verilerinden hesaplandı. e)  $\alpha T$  değeri Kay. 72 den alındı,  $\tilde{v}$  ve  $T^*$  bu değerden hesaplandı,  $\gamma$  Kay. 118 den ekstrapolasyon ile bulundu,  $p^*$ ,  $\gamma$  ve  $\tilde{v}$  değerlerini kullanarak hesaplandı.  $v^* = V^*/M$  den hesaplandı. f) Kay.119 dan alınan  $\alpha$ ,  $\kappa$  değerlerinden hesaplandı.  $v$ , Kay.120 den alındı. g) Kay. 54, h) Kay. 69.

içinde değiştirilmesi çok az etki etmiştir.  $X_{12}$  ye  $Q_{12}$  (entropi etkisi) ekleyerek uygunluk sağlanmak istenmiş, düşük konsantrasyonlar uygunluk sağlarken, büyük konsantrasyonlardaki uygunluk kaybolmuştur.

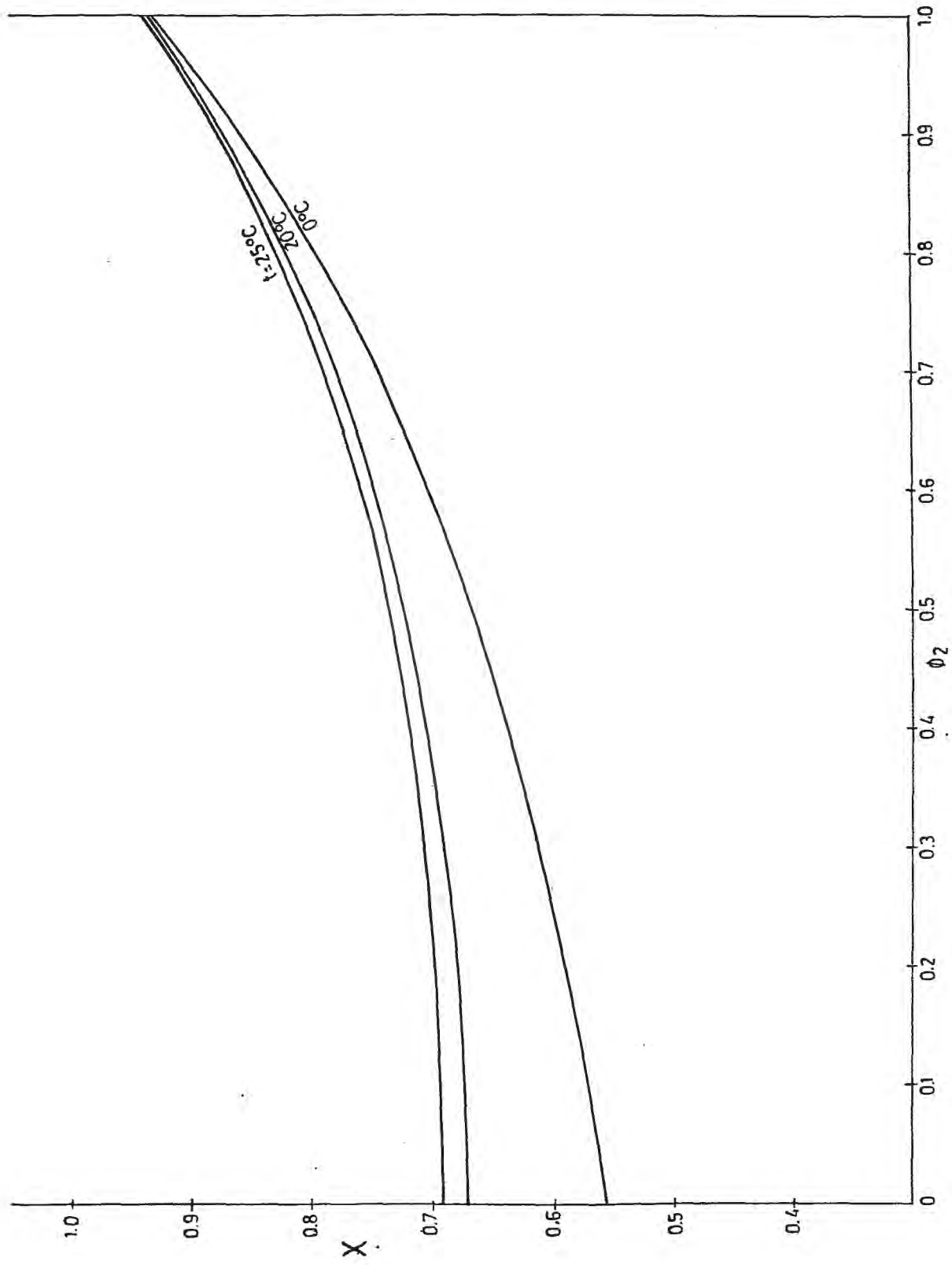
TABLO 4-2. Polimer-Çözücü Sistemleri İçin  $\bar{X}_{12}$  ve  $s_2/s_1$  Parametreleri\*

Sistem	$X_{12}$	$\frac{\text{kal}}{\text{cm}^3}$	$Q_{12}$	$\frac{\text{kal}}{\text{cm}^3 \cdot \text{OK}}$	$\bar{X}_{12}$	$\frac{\text{kal}}{\text{cm}^3}$	$s_2/s_1$
PIB-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2.796 <sup>a</sup>		0		2.796		0.53 <sup>b</sup>
PIB-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1.434 <sup>c</sup>		0		1.434		0.62 <sup>c</sup>
PIB-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10.04 <sup>d</sup>		0		10.04		0.58 <sup>d</sup>
PDMS-MEK <sup>e</sup>	5.87		-0.011		9.65		0.69
PDMS-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>f</sup>	5.26		-0.010		9.08		0.76
PDMS-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>f</sup>	5.50		0		5.50		0.83

\* a) Kay. 54, b) Kay. 73, c) Kay. 52, d) Kay. 51, e) Kay. 69  
f) Kay. 67.

PIB-n-pentan sistemi için  $\chi$  nın  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  ve  $25^\circ\text{C}$  lerdeki  $\phi_2$  ile değişmesini gösteren eğriler Şekil 4-2 de gösterilmiştir. Diğer sıcaklıklarda  $\Delta H_M$  verisi bulunamadığından, bütün sıcaklıklar için  $25^\circ\text{C}$  bulunan  $\bar{X}_{12}$  değeri kullanılmıştır. Teoriye göre sıcaklık artışıyla artan  $\chi$  değerleri bulunmuştur. Sistemin  $70^\circ$  civarında L.C.S.T. ı olduğundan bu sonuç doğrudur.

Teorilerin yanılığa düştükleri bir nokta da kritik  $\chi_c$  değeridir. Teoriler, kritik  $\chi$  değerinin 0.5 ( $r \gg 1$  olduğu durumda) olduğunu kabul ederler. Fakat deneylerde hiçbir



Şekil- 4.2. Flory'nin hal denklemleri teorisine göre PIB-n-pentan sistemi için  $\chi$  parametresinin  $T$  ve  $\phi_2$  ile değişmesi.

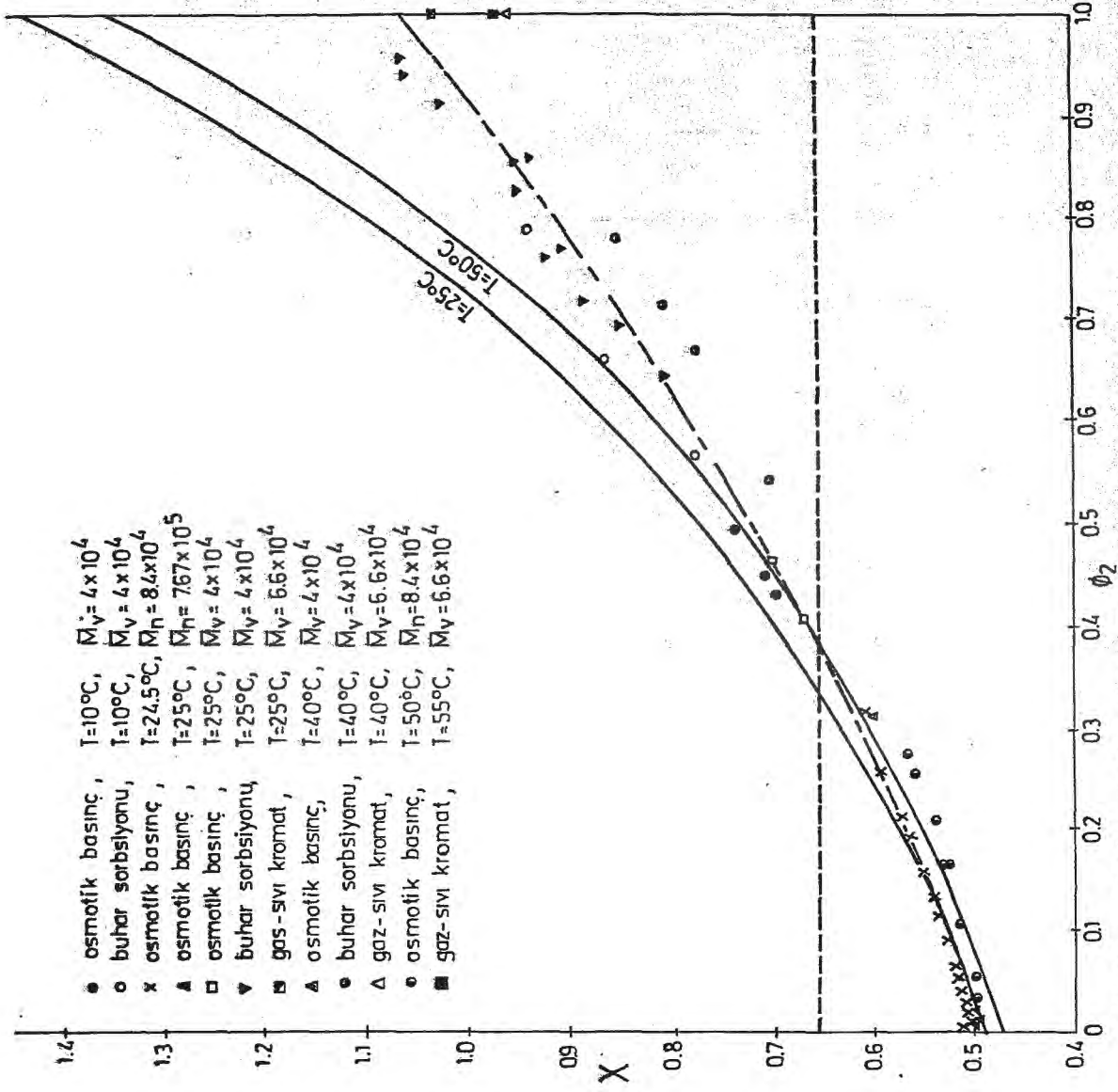
konsantrasyonda  $\chi > 0.5$  olduğu halde faz ayrılması görülmemiştir.  $\chi_c$  nin 0.5 den büyük olması gereklidir. Bundan  $\chi$  nın 0.5 den büyük olmasına bakarak, bir çözücünün verilen bir polimer için çözücü olarak kullanılamayacağı söyleyemeyeceği sonucu çıkar. Flory-Huggins teorisi  $\chi$  yı olduğundan küçük tahmin etmesine karşın, n-pentanın PIB için iyi bir çözücü olduğunu belirtir.

#### 4.2 PIB-Benzen Sistemi

Benzenin PIB için zayıf bir çözücü olduğu belirtilmiştir. Sistemin yüksek kritik çözelti sıcaklığı (U.C.S.T)  $24.5^\circ\text{C}$  dir [28]. Çözücünün büyük konsantrasyonlarında integral karışma ısısı [121,40] diğer polimer-çözücü sistemleri ile karşılaştırıldığında büyüktür.  $\chi_H$  değerinin büyük olması anlamına gelir.

Literatürdeki çeşitli sıcaklıklardaki  $\chi$  değerleri,  $\phi_2$  ye karşı aynı grafikte gösterilmiştir (Şekil 4-3). Aynı sıcaklıklardaki grafikler Ek-C dedir. Grafikten,  $\chi$  değerlerinin konsantrasyonla ( $\phi_2$ ) çok fazla arttığı görülmektedir. Çeşitli deneysel metodlar arasında uyuşmama görülüyor. Ayrıca  $\chi$  nın sıcaklık artışıyla azaldığı da görülmektedir.

PIB-benzen sistemi U.C.S.T. ve L.C.S.T. in da bulunduğu bir sistemdir. Krigbaum ve Flory yüksek kritik çözelti sıcaklığını (U.C.S.T.)  $17^\circ\text{C}$  ( $\bar{M}_V = 2.5 \times 10^5$ ) ve  $23^\circ\text{C}$  ( $\bar{M}_V = 6 \times 10^6$ ), sonsuz molekül ağırlığı için  $24.5^\circ\text{C}$  olarak bulmuşlardır [28]. Düşük kritik çözelti sıcaklığı (L.C.S.T)  $160^\circ\text{C}$  olarak bulunmuştur [116]. Sistem yalnızca  $135^\circ\text{C}$  civarında tamamen karışır. Onun dışındaki sıcaklıklarda iki faz görülür.



Şekil-4.3 PTB-benzen sistemi için değişik sıcaklıklardaki deneysel bulguların aynı grafikte gösterilmesi.  
 Kesikli çizgi Flory-Huggins teorisine göre  $X$ , düz çizgi Flory'nin hal denklemleri teorisine göre  $X$  eğrisidir.  
 Kesikli-düz çizgi regresyon analizi sonucu çizilen eğridir.

PIB-benzen sistemi için karışma ile hacim değişimi pozitifdir ve  $\phi_2 = 0.55$  civarında % 35 dir [51].

Delmas ve diğerleri 24.5°C de  $\Delta H_M = 260$  kal. temel mol.  $\phi_1$  olarak bulmuşlardır [40].  $\Delta \bar{S}_1$  değerleri de pozitif olarak bulunmuştur [122].

PIB-benzen sistemi için Flory-Huggins teorisine göre hesaplanan (Ek-D)  $\chi$  değeri 0.656 dır. Bu değer deneysel  $\chi$  parametresi değerlerinin arasındadır. Hesaplanan  $\theta$  sıcaklığı 24°C dir (U.C.S.T).  $\chi$  parametresinin sıcaklık ile azalması gerektiğini de kalitatif olarak açıklamaktadır. Bu teoriye göre hesaplanan  $\Delta \bar{S}_1$  değerleri deneysel değerlerden daha büyüktür [51]. Teori ile uygunluk kalitatifdir.

Flory-Krigbaum teorisine göre zayıf çözücü sistemlerinde  $\psi_1$  parametresini ( $\chi$  nin entropi kısmı) bulmak üzere Bölüm 2.1.5 de anlatılan yöntem PIB-benzen sistemine uygulanmıştır [28]. 24.5°C de  $\psi_1 = 0.34$  olarak bulunmuştur. Bu değer intrinsik viskozite ile bulunan değer iki katıdır. Orofino ve Flory'nın [82] T = 40°C de bu teoriye göre hesapladıkları  $A_2$  ve  $\chi$  değerleri Tablo 4-3 tedir. Artan molekül ağırlığı ile azalan  $A_2$  (artan  $\chi$ ) değerleri bulunmuştur. Sonuç deneysel değerlerden biraz küçüktür.

TABLO-4.3- PIB-Benzen Sisteminde  $A_2$  ve  $\chi$ , T = 30°C, [82].

$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$A_2 \times 10^4$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{gr} \cdot \text{mol}}{\text{gr}^2}$	$\chi$
10.1	1.94		0.484
19.1	1.73		0.485
20.6	1.59		0.486
71.	1.51		0.486

Hücre modeli teorisi ve karşılıklı haller teorisinin bu sisteme uygulanabilmesi için veriler yoktur.

Flory'nin hal denklemi uygulanarak  $T = 25^{\circ}\text{C}$  ve  $50^{\circ}\text{C}$  deki  $\chi$  eğrileri Şekil 4-3 tedir. Teori  $\chi$  nın konsantrasyonla artışını daha hızlı tahmin etmektedir. Buna karşın düşük konsantrasyonlarda ( $\phi_2 = 0.3$  e kadar) uygunluk vardır. Konsantrasyona fazla bağlı olmasının nedeni  $X_{12}$  nin büyük olmasıdır.

Teoriye göre hesaplanan  $v^E/v^O$  değeri gözlenen değerden büyüktür. Fakat  $\tilde{v}$  deki hatalar  $\chi$  yı fazla etkilememektedir [51].

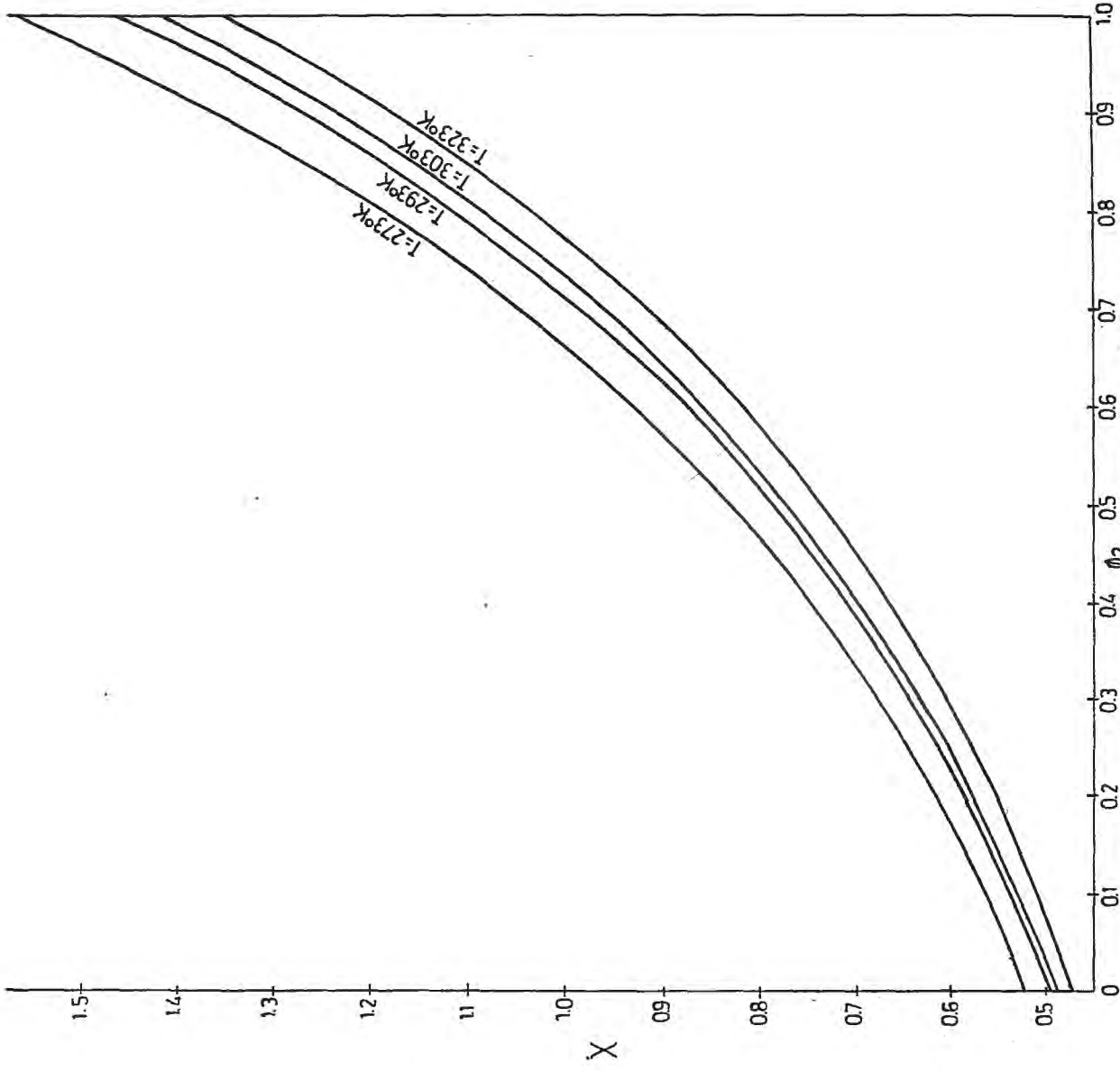
Hesaplanan indirgenmiş kısmi molar seyrelme entalpisi ve entropisi deneysel hatalar içinde gözlenen değerlere yakındır [51].

Hesaplanan  $\chi$  değerlerinin deneysel değerlerden farklı olmasının nedeni  $s_2/s_1$  ve  $X_{12}$  değerlerindeki hatalardan ileri gelebilir.  $\Delta H_M$  deneysel olarak bulunurken hata fazladır [51].  $X_{12}$ ,  $\Delta H_M$  değerini kullanarak bulunduğundan bu hataya  $X_{12}$  değerinin neden olması daha fazla olasıdır.

$s_2/s_1$  ve  $X_{12}$ , eğrinin deneysel değerlere uyması için değiştirilebilir. Fakat anlamlarını kaybederek keyfi parametreler haline gelirler. Deneysel  $\chi$  değerlerinin bulunmadığı durumlarda bulunması olanaksız hale gelir.

$\Delta \bar{H}_1$  ve  $\Delta \bar{S}_1$  in her ikisinin de pozitif olması sistemin U.C.S.T. ı olacağını da tahmin edir.

Teoriden hesaplanan (bilgisayar programı ile)  $\chi$  nın değişik sıcaklıklardaki  $\phi_2$  ile değişmesini gösteren eğriler Şekil 4-4 te gösterilmiştir. Teori ile  $\chi$  nın aynı  $\phi_2$  değerinde,



Şekil - 4.4. Flory'nin hal denklemleri teorisine göre, PİB-benzen sistemi için  $X$ 'nin sıcaklıkla ve konsantrasyonla değişmesi.

sıcaklıkla azalması gerektiğini bulunmuştur. Deneysel sonuçlar da bu düşüncüyü desteklemektedir.

Flory'nin hal denklemi teorisi bazı kısıtlamalara karşın, bu sistemin temel termodinamik özelliklerini oldukça başarılı olarak açıklamaktadır.

#### 4.3. PIB-Siklohegzan Sistemi

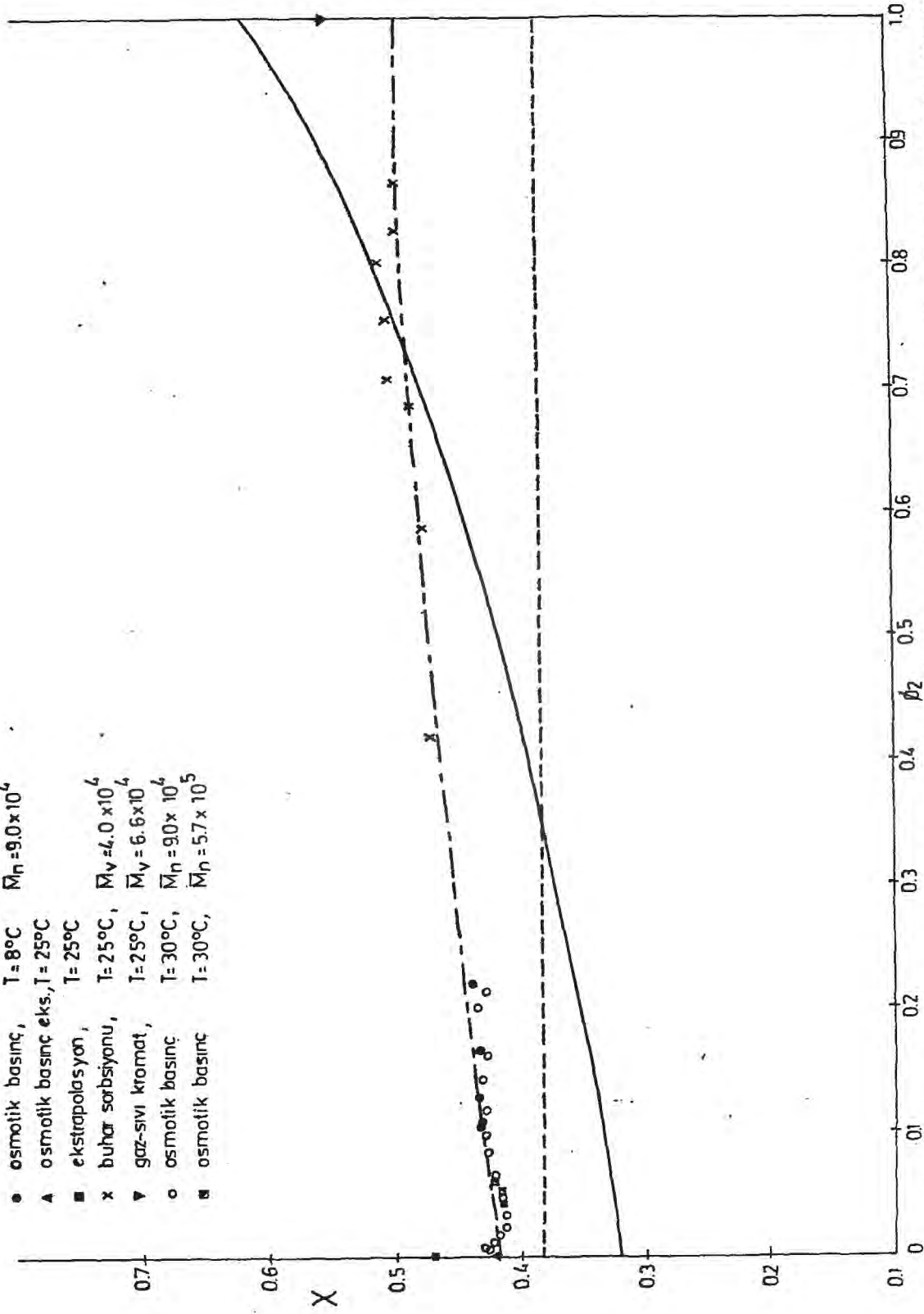
PIB-siklohegzan sistemi atermik özelliğe çok yakın bir sistemdir [66,39,40]. Integral karışma ısısı seyreltik bölgede küçük ve negatiftir. Delmas ve diğerleri [40]  $\Delta H_M = -14$  kal/gr-mol bulmuşlardır. Hata payı  $\pm 8$  kal/gr-mol olarak belirtilmiştir. Sistemin karışma ısısının küçük olması  $\chi$  ya bütün katkının entropiden geleceğini belirtir. Sistemin fazla hacmi de küçük ve negatiftir [52].

Deneysel  $\chi$  değerleri  $\phi_2$  ye karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4-5). Çok seyreltik bölgede  $\chi$  önce biraz azalır daha sonra çok az artış göstermektedir. Osmotik basınç metodu ile yapılan deneyler  $\phi_2 = 0.25$  hacim kesrine kadardır. 0.25-0.55 arasında yalnızca bir deneysel değer vardır. Bu bölgede deneylerin yapılması gerekir.

Flory-Huggins teorisine göre  $\chi$  parametresi 0.383 olarak hesaplanmıştır (Ek-D). Bu değer deneysel verilerden oldukça düşüktür.

Şekil 4-5 ten  $\chi$  değerini çok seyreltik bölgede artan konsantrasyon ile önce azaldığı sonra tekrar arttığı görülmektedir. Bu sapmanın nedeni seyreltik bölgede polimer segmentlerin çözeltinin her yerinde aynı dağılmamasıdır.

- osmotik basınç,  $T = 8^{\circ}\text{C}$ ,  $\bar{M}_n = 9.0 \times 10^4$
- ▲ osmotik basınç eks,  $T = 25^{\circ}\text{C}$
- ekstrapolasyon,  $T = 25^{\circ}\text{C}$
- x buhar sızışını,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\bar{M}_v = 4.0 \times 10^4$
- ▼ gaz-sıvı kromat,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\bar{M}_v = 6.6 \times 10^4$
- osmotik basınç,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\bar{M}_n = 9.0 \times 10^4$
- osmotik basınç,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\bar{M}_n = 5.7 \times 10^5$



Şekil -4.5. PIB-stilbenzen sistemi için değişik sıcaklıklardaki deneysel bulguların aynı grafikte gösterilmesi. Kesikli çizgi Flory-Huggins teorisine göre  $X$ , düz çizgi Flory'nin hal denklemleri teorisine göre  $X$  eğrisidir. Kesikli-düz çizgi regresyon analizi sonucu çizilen eğridir.

Orofino ve Flory'nin [82] seyreltik çözelti teorisine göre, molekül ağırlığının değişmesiyle hesapladığı  $A_2$  ve  $\chi$  değerleri Tablo 4-4 te verilmiştir. Görüldüğü gibi molekül ağırlığı arttıkça  $A_2$  azalmakta,  $\chi$  değeri ise artmaktadır.

TABLO 4-4. PIB-Siklohegzan Sisteminde  $A_2$  ve  $\chi$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$

$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$A_2 \times 10^6 \left( \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{gr} \cdot \text{mol}}{\text{gr}^2} \right)$	$\chi$
3.79	8.18	0.407
8.14	7.25	0.414
16.9	6.63	0.42
25.4	6.30	0.422
33.9	5.96	0.425
55.6	5.95	0.42
73.	5.38	0.428

Teoriden hesaplanan değerler deneysel verilere yakındır [66]. Şekil 2-4 te Flory ve Krigbaum'un bu sistem için hesapladığı  $A_2$  değerlerinin molekül ağırlığı ile değişmesi gösterilmiştir. Teorinin hesapladığı azalma, gözlenen azalmadan daha yavaştır.

Flory'nin hal denkleminde göre  $T = 25^\circ\text{C}$  için hesaplanan  $\chi$  eğrisi Şekil 4-5 de gösterilmiştir. Teori, konsantrasyona bağımlılığı fazla tahmin etmiştir. Deneysel verilerle uygunluk yalnızca  $\phi_2 = 0.7-0.8$  arasında görülmektedir. Deneysel verilerle uygunluk sağlanması için çok büyük  $s_2/s_1$  değeri gereklidir. Bu da mantıklı değildir.

Teoriye göre  $\chi$  parametresinin sıcaklıkla değişmesini incelemek için 273, 293, 298, 313, 323°K de bilgisayar programı

ile  $\chi$  değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklık ile belirgin bir değişiklik yalnızca  $\phi_2$  nin büyük olduğu bölgede gözlenmiştir. Bu bölgede sıcaklık arttıkça  $\chi$  değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Teori,  $\chi$  parametresinin  $\phi_2$  ye bağımlılığını tahmin etmedeki başarısızlığına karşın, sistemin fazla hacmini ve kısmi molar karışma entalpisini (dolayısıyla  $\chi_H$  değerini) başarı ile ifade etmiştir.  $\chi$  parametresinin büyük değere sahip olması için  $\Delta\bar{S}_1$  değerinin  $\Delta\bar{S}_{1,comb}$  değerinden küçük olması gerektiğini bulunmuştur [52].

#### 4.4. PDMS\* ve Çeşitli Çözelti Sistemleri

PDMS nin n-alkanlar ( $C_6, C_7, C_8, C_9$ ), benzen, siklohegzan ve metiletilketon ile oluşturduğu çözeltiler için literatürden bulunan deneysel  $\chi$  verileri (Ek-C) de  $\phi_2$  ye karşı grafiğe geçirilmiştir.

PDMS ve n-alkanlar ile ilgili deneysel veriler yalnızca % 5-22 arasındaki hacim yüzdeleri içindir [70]. Bu bölgeler arasında  $\chi$  nin  $\phi_2$  ile lineer olarak arttığı söylenebilir.  $\chi = \chi_1 + \chi_2\phi_2$  şeklinde ifade edilebilir. Seyreltik bölgedeki ( $\phi_2 < 0.1$ ) sapmalar polimer segmentlerinin dağılımının yeknesak olmamasından ileri gelir. PDMS nin n-hegzan ve n-heptan ile oluştuğu sistemlerde  $\chi$  sıcaklıkla artmaktadır.

PIB-n-alkan sistemlerinin L.C.S.T. oluşturduğu gözlenmiştir. Aynı özellik PDMS in n-alkanlar ile oluşturduğu sistemlerde de gözlenmiştir. Hücre modeli teorisi ile L.C.S.T. yaklaşık olarak tahmin edilebilmektedir [114]. PDMS,

---

\* polidimetilsilokzan

n-alkanlarda çok iyi çözünmektedir. PDMS polar bir polimerdir. Hücremodeli teorisi ve Flory hal denklemi teorisi polar olmayan sistemler için türetilmişlerdir. Fakat daha sonra Flory'nin teorisi,  $X_{12}$  değişim etkileşim enerjisine değişim entropisi ( $Q_{12}$ ) terimi eklenerek, polar etkileri de içermiştir.

PDMS-benzen sisteminde  $\chi$  nın konsantrasyonla arttığı görülmektedir.  $X_{12}$  teriminin büyük olması (Tablo 4-2) hal denklemi parametrelerinin etkisinin küçük, etkileşim teriminin etkisinin büyük olduğunu göstermektedir. Flory hal denklemi teorisine göre hesaplanan  $\chi$  eğrisi deneyler ile çok mükemmel uygunluk göstermektedir.

PDMS-siklohegzan sistemi için de Flory hal denklemi teorisi iyi sonuç vermiştir.

PDMS-MEK sistemini Muramoto buhar basıncı azalması yöntemi ile çalışmıştır [69].  $T = 30^{\circ}\text{C}$  için Flory-hal denklemi eğrisinin deneysel verilere uygunluğu olumlu sayılır. Eğri hesaplanmasında kullanılan parametreler Tablo 4-1 ve 4-2 de gösterilmiştir. Muramoto, tam uygunluğun sağlanması için  $X_{12}$  ve  $s_2/s_1$  değerini ayarlamıştır. Tam uygunluk sağlandığında  $s_2/s_1 = 0.65$ ,  $\bar{X}_{12} = 6.24 \text{ kal/cm}^3$  tür. Muromato ayrıca  $\chi$  parametresine polimer molekül ağırlığının etkisini de incelemiş, sabit  $\phi_2$  değerinde  $\chi$  yı  $\text{Log } \bar{M}$  e karşı grafiğe geçirmiştir. Sonuç olarak PDMS-MEK sistemi için  $\chi$  parametresinin polimer molekül ağırlığından (4600-220000 arasında) bağımsız olduğunu bulmuştur.

Flory hal denklemi teorisi polar bir polimer olan PDMS-çözücü sistemlerini iyi bir şekilde açıklamaktadır.

## 5.0. DENEYSEL VERİLERİ İFADE EDEN $\chi$ PARAMETRESİNİN ELDE EDİLMESİ

Deneysel verilerden ve polimer çözeltileri teorilerinden  $\chi$  etkileşim parametresinin konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Bazı deneysel veriler polimer molekül ağırlığının da fonksiyonu olduğunu göstermiştir [124-126]. Sonuç olarak

$$\chi = f(\phi_2) f(T) f(M_2) \quad (5-1)$$

genel ifadesi yazılabilir. İncelenen PIB-n-pentan, PIB-benzen, PIB-sikloheksan sistemlerinde molekül ağırlığı  $4 \times 10^4$  ile  $2,25 \times 10^6$  arasında değiştiği halde molekül ağırlığının belirgin bir etkisi görülmemektedir. Sıcaklık aralığı PIB-sikloheksan için  $8-30^\circ\text{C}$ , PIB-n-pentan için  $0-55^\circ\text{C}$ , PIB-benzen için  $10-55^\circ\text{C}$  arasındadır. İlk iki sistem için sıcaklığın etkisi de ihmal edilebilir. PIB-benzen sisteminde ise sıcaklık artışı ile  $\chi$  değerinin azaldığı gözlenmektedir. Buna karşın, sıcaklığın etkisini ifade edebilmek için yeterli veri bulunamamıştır. Literatürdeki verileri kullanmak zorunda oluşumuz ve deney yapma olanağı bulamayışımız büyük bir eksikliktir. Fakat deneysel yöntemlerin hatalara maruz olduğu göz önünde tutulursa bu değişmelerin deney hataları sınırları içinde kaldığı düşünülebilir. Bu yüzden:

$$\chi = f(\phi_2) \quad (5-2)$$

şeklinde yazılabilen  $\chi$  nin konsantrasyona bağımlılığını ifade edebilmek için, regresyon yönteminden yararlanılabilir.

Bu çalışmada  $\chi$  nin konsantrasyona bağımlılığının ikinci dereceden bir polinom şeklinde olduğu düşünülerek

$$\chi = a + b\phi_2 + c\phi_2^2 \quad (5-3)$$

ifadesi yazılmıştır.

Regresyon analizlerinde Anadolu Üniversitesinin XDS3 paket programlarından "istatistiksel çoklu regresyon analizi" kullanılmıştır. Programda, regresyon analizi verilerden hesaplanan kovaryans, çapraz-çarpım matrisi üzerinde yapılmıştır. Bu programda çıktı olarak regresyon katsayıları tahmini, regresyon katsayısının standard hatası, bağımlı değişkenin hata kareleri toplamı (E.S.S) ve kesişme terimi verilmektedir.

Sonuç olarak  $\chi$  parametrelerini  $\phi_2$  ye bağımlılığını PIB-n-pentan sistemi için ( $T = 0-55^\circ\text{C}$  arasında)

$$\chi = 0.4764911 + 0.3263761\phi_2 - 0.1237803\phi_2^2$$

PIB-benzen sistemi için ( $T = 10-55^\circ\text{C}$  arasında)

$$\chi = 0.4926146 + 0.3353780\phi_2 + 0.2394623\phi_2^2$$

PIB-siklohegzan sistemi için ( $T = 8-30^\circ\text{C}$  arasında)

$$\chi = 0.4173694 + 0.1375602\phi_2 - 0.0564140\phi_2^2$$

şeklinde bulunmuştur. Bu eğriler Şekil 4-1, 4-3 ve 4-5 de gösterilmiştir.

## 6.0. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada polimer çözeltilerinin termodinamiği incelenmiş, literatürde yayınlanan verilere dayanarak polimer-çözücü etkileşiminin sıcaklık, konsantrasyon ve polimerin molekül ağırlığı ile değişmesi araştırılmıştır. Polimer-çözelti teorilerinin, termodinamik özellikleri açıklayabilme başarısı incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

(1) Polimer çözeltileri için ilk geliştirilen Flory-Huggins teorisi, uzun süre büyük bir aşama olmasına karşın çözeltilerin bazı termodinamik özelliklerini açıklamakta yetersizdir:

i)  $\chi$  parametresini konsantrasyondan bağımsız kabul eder.

ii) Karışma ile meydana gelen hacim değişmesini ihmal eder.

iii) Karışma entropisini gerçek değerinden daha büyük hesaplar.

iv)  $\chi$  parametresinin pozitif olduğu durumda karışma entalpisinin negatif olmasını açıklayamaz.

v) Polimer çözeltilerinin düşük kritik çözelti sıcaklığının varlığını açıklayamaz.

vi) Polimer konsantrasyonunun çok düşük olduğu seyreltik çözeltilerde geçerli değildir.

(2) Flory-Krigbaum teorisi seyreltik çözeltilerdeki sapmaların kaynağının, polimer segmentlerinin çözeltinin her yerinde eşit dağılmaması olduğunu açıklar ve bunu matematiksel olarak ifade eder. Fakat elde edilen ifadelerin

kullanılması matematiksel zorluklar yaratır.

Buna karşın  $\chi$  nin polimer molekül ağırlığı ile değiştiğini yaklaşık olarak tahmin edebilmektedir.

(3) Hücre modeli teorisi Flory-Huggins teorisinin başarısızlığına neden olan, karışımı meydana getiren komponentlerin özelliklerinin çözeltiliye etkisini içermektedir. Birçok termodinamik özelliği tahmin edebilmesine karşın tam bir kantitatif uygunluk elde edemez.

(4) Karşılıklı haller prensibi hal denklemini ifade ederken, komponentlerin parametrelerini referans maddelerden elde eder. Bu işlem grafiksel metod ile yapıldığından hatalara yol açar. Uygulanabildiği sistemler kısıtlıdır.

(5) Flory hal denklemleri teorisi diğer teorilerin yanılgıya düştükleri veya yetersiz olduğu özellikleri açıklayabilmektedir. Fakat incelenen sistemlerin bazılarında deneysel veriler ile kantitatif olarak uyuşmadığı görülmüştür. Bunun nedeni deneysel verilerle bulunan parametrelerin tayin edilmesindeki hatalar olabilir.

(6) Bütün deneysel yöntemler hatalara maruzdur, ancak karşılaştırılan yöntemler birbiri ile uyuşan sonuçlar vermektedirler. PIB lineer bir polimer olduğundan şişme metodu ile deney yapılamaz. PIB ve PDMS nin çözeltileri için gaz kromatografi ile elde edilen değerler biraz düşüktür. PIB-n-pentan sistemi için değişik iki kaynaktan elde edilen buhar sorpsiyonu sonuçları birbirinden farklıdır.

(7) PIB-n-pentan ve PIB-siklohegzan sistemlerinde belirtilen bölgelerde sıcaklık ve molekül ağırlığının  $\chi$  parametresi üzerindeki etkisinin ihmal edilebileceği gözlenmiştir. PIB-benzen sisteminde ise molekül ağırlığının etkisinin ihmal edilmesine karşın, sıcaklık ile  $\chi$  parametresinin azaldığı görülmüştür, ancak veri yetersizliğinden ihmal edilmiştir. Bu koşullarda, bu sistemler için

$$\chi = a + b\phi_2 + c\phi_2^2 \quad (6-1)$$

ifadesi kullanılmıştır.

Kantitatif olarak

PIB-n-pentan sistemi için ( $T = 0-55^\circ\text{C}$ ,  $\bar{M}_v = 4 \times 10^4 - 2.25 \times 10^6$ )

$$\chi = 0.4764911 + 0.3263761\phi_2 - 0.1237803\phi_2^2 \quad (6-2)$$

PIB-benzen sistemi için ( $T = 10-55^\circ\text{C}$ ,  $\bar{M}_v = 4 \times 10^4 - 2.25 \times 10^6$ )

$$\chi = 0.4926146 + 0.3353780\phi_2 + 0.2394623\phi_2^2 \quad (6-3)$$

PIB-siklohegzan sistemi için ( $T = 8-30^\circ\text{C}$ ,  $\bar{M}_v = 4 \times 10^4 - 2.25 \times 10^6$ )

$$\chi = 0.4173694 + 0.1375602\phi_2 - 0.0564140\phi_2^2 \quad (6-4)$$

ampirik denklemleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak bu sistemlerin (belirtilen sıcaklık ve molekül ağırlığı aralıklarında) pratiğe uygulanmalarında yukarıdaki ifadeler kullanılabilir. Deneysel çalışma yapılamadığından sıcaklık ve polimer molekül ağırlığının etkisi incelenmemiştir. Bu etkiler içerilerek elde edilen denklemler geliştirilebilir. Gelecekte bu alanda aşağıdaki çalışmalara ihtiyaç vardır:

(a) Bu sistemlerde sıcaklığın ve polimer molekül ağırlığının etkisinin incelenmesi,

(b) Buhar sorbsiyonu metodunun hassaslığının araştırılması

(c) Gaz kromatografi sonuçlarının diğer deneysel yöntemlerle derişik bölgede elde edilen sonuçlardan düşük olmasının nedenini açıklayabilmek için  $\phi_2 > 0.9$  bölgesinde deney ve incelemelerin yapılması,

(d) Çok seyreltik polimer çözeltilerini daha yakından anlamak için bu bölgede daha fazla deney yapılması,

(e) Flory hal denkleminin geçerliliğinin başka polimer çözeltilerine uygulanarak kantitatif uyumsuzluğun nedeninin bulunması, mümkünse bu hataların yok edilmesi,

(e) Başka polimer çözeltileri için de tüm konsantrasyonlarda deneysel veriler elde edilerek, bütün polimer çözeltilerini kapsayan yarı empirik bir ifade bulunması.

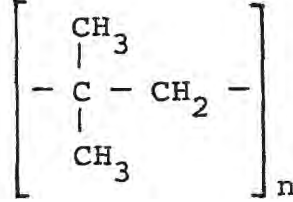
Sonuç olarak, bu alandaki çalışmaların daha yeni başladığını, geliştirilmesi için, teorik ve deneysel, daha birçok araştırma yapılması gerektiğini söyleyebiliriz.

EK - A

ÇÖZÜNÖRLÜK PARAMETRELERİNİN  
GRUP KATKISI METODU İLE HESAPLANMASI

PIB'İN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRESİNİN SMALL'UN GRUP KATKISI  
METODUNA GÖRE HESAPLANMASI

Poli (izobütilen )



Atom veya bağlar	Molar hacim katkısı, $V_i$ [91,127 ]
4 (C)	7.4
8 (H)	52.72
Tekrarlayan Polimer birimi	2.97
Molar hacim	$V = 63.09 \text{ cm}^3$ (25°C de)

Grup	Molar çekme kuvveti $F_i$ (Small)	
- CH <sub>2</sub> -	133	[78]
2 (- CH <sub>3</sub> )	428	[78]
$\begin{array}{c}   \\ - \text{C} - \\   \end{array}$	-93	[128]
Toplam	468	

$$\delta = \frac{468}{63.09} = 7.42 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2}$$

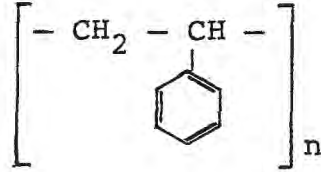
Literatürdeki deneysel değerler:

$$\delta = 7.7 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2} \quad [97,88]$$


$$\delta = 8.1 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2} \quad [75]$$

PS'NİN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRESİNİN SMALL'UN GRUP KATKISI  
METODUNA GÖRE HESAPLANMASI

Polistiren




Molar Hacmin Hesaplanması

Atom veya Bağlar	Molar Hacim Katkısı, $V_i$ [91]
8 (C)	14.80
8 (H)	52.72
3 (=)	26.82
1 	2.35
Tekrarlayan polimer birimi	2.97

Molar Hacim  $V = 99.66 \text{ cm}^3$  (25°C de)

Molar Etkileşim Kuvveti  $F$ , Kohesif Enerji  $E$ , ve  $\delta$  [127]

Grup	$F_i$		Kohesif Enerji $E_i$
	(Small'un değeri) S	(Hoy'un değeri) H	
1 ( - CH <sub>2</sub> - )	133	131.5	1000
1 ( - CH - ) 	28	86	100
1 	735	683.5	6800
Toplam	896	901	7900

$$\delta = \frac{\sum F_i}{V}$$

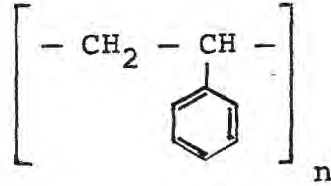
8.99

9.04


$$\delta = \left( \frac{E_i}{V} \right)^{1/2} = 8.90 \left( \frac{\text{kal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$$

PS'NİN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRESİNİN H. AHMAD'IN GRUP KATKISI  
METODUNA GÖRE HESAPLANMASI [91]

Polistiren



Molar Hacim Small'un Metodu ile aynı  $V = 99.66 \text{ cm}^3$

Grup	$R_{LL}$	$n_D = \left[ \frac{1 + 2R_{LL}/V}{1 - R_{LL}/V} \right]^{1/2}$	$P_{LL}$	$\mu = \left[ \frac{P_{LL} - R_{LL}}{20.6} \right]^{1/2}$
1(-CH <sub>2</sub> -)	4.65		4.65	
1(-CH-)	3.62	1.593	3.62	(-)
1 	25.51		25.00	
	<u>33.78</u>		<u>33.27</u>	

$$\delta_D = 9.55n_D - 5.55$$

$$\delta_D = 9.55 \times 1.593 - 5.55 = 9.66 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_P = A \frac{\mu}{V^{1/2}} = 0 \text{ (negatif sayının kökü gerçek değil)}$$

$$\delta_H = (E_h/V_m)^{1/2} = 0 \text{ (hidrojen bağı yok)}$$

$$\delta = 9.66 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Literatürdeki deneysel değerler [91]

$$\delta = 8.60 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{ (maksimum intrinsik viskozite)}$$

$$\delta = 9.10 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{ (maksimum intrinsik viskozite)}$$

$$\delta = 9.10 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2} \text{ (maksimum şişme)}$$

EK - B

AKTIVITE - OSMOTİK BASINÇ BAĞINTISI

Kimyasal potansiyel  $\mu_i$  Denklem (B-1) den yararlanarak tanımlanır.

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (B-1)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (B-2)$$

Denklem (B-1) den

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} = V \quad (B-3)$$

Kısmi molar Gibbs serbest enerjisi  $\bar{G}_i$ :

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (B-4)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bu yüzden kimyasal potansiyel ile kısmi molar Gibbs serbest enerjisi eş anlamlıdır:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (B-5)$$

Denklem (B-3) ile benzerlikten:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_i} = \bar{V}_i \quad (B-6)$$

Osmotik basıncın ölçülmesi, deney yapılan sıcaklıkta sıvı olan bir komponentin, kimyasal potansiyelini elde etmenin bir yoludur. Bu komponent genellikle çözücüdür. Araları yarı geçirgen zar ile ayrılan çözelti ve saf çözücü birbirleriyle dengede olması gerekir. Çözeltideki çözücünün kimyasal potansiyeli, saf çözücününkinden küçüktür. Arttırmak için, çözeltiliye kimyasal potansiyeller eşit oluncaya kadar basınç uygulanır. Gerekli olan bu fazla basınç osmotik basınç olarak adlandırılır ve  $\pi$  ile gösterilir. Denklem (B-6) dan eklenen

basınçtan dolayı  $\mu_i$  deki artış  $\pi\bar{V}_i$  dir, eğer  $\bar{V}_i$  basınçtan bağımsız olarak düşünülürse:

$$\Delta\mu_i = - \pi\bar{V}_i \quad (B-7)$$

bağıntısı elde edilir.

$i$  komponentinin aktivitesi  $a_i$ , aynı sıcaklıktaki saf sıvı referans alınır, kimyasal potansiyel ile aşağıdaki denklem ile ilişkilidir:

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i \quad (B-8)$$

Denklem (B-7) ve (B-8) 1. komponent (çözücü) için yazılırsa:

$$\ln a_1 = - \frac{\pi\bar{V}_1}{RT} \quad (B-9)$$

denklemini elde edilir.  $\bar{V}_1 \approx V_1$  olarak alınabilir.

$$\ln a_1 = - \frac{\pi\bar{V}_1}{RT} \approx - \frac{\pi V_1}{RT} \quad (B-10)$$

bağıntısı elde edilir.

EK - C

DENEYSEL x PARAMETRESİ  
VERİLERİ

TABLÖLAR

TABLO C-1. Şekil C-1 in Verileri, PIB-n-pentan

T (°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
0	0.08449	0.5042	$9.94 \times 10^4 (\bar{M}_n)$	y.osmotik b.	72
	0.1091	0.5116			
	0.1424	0.5232			
	0.1624	0.5285			
	0.1922	0.5359			
	0.2144	0.5440			

TABLO C-2. Şekil C-2 in Verileri, PIB-n-pentan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
20	0.08152	0.5028	$9.94 \times 10^4 (\bar{M}_n)$	y.osmotik b.	72
	0.1163	0.5169			
	0.1393	0.5240			
	0.1548	0.5286			
	0.1792	0.5395			
	0.1934	0.5431			
	0.2182	0.5516			

TABLO C-3. Şekil C-3 ün Verileri, PIB-n-pentan

T(°C)	$\phi_2$	X	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
25	0.364	0.580	$4 \times 10^4 (\bar{M}_v)$	buhar sorbsiyonu	53
	0.622	0.694			
	0.628	0.720			
	0.688	0.739			
	0.749	0.752			
	0.780	0.772			
	0.840	0.781			
	0.911	0.830			
	0.965	0.890			
25	0.798	0.498	$2.25 \times 10^6 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	71
	0.125	0.513			
	0.178	0.528			
	0.213	0.532			
	0.297	0.550			
	0.324	0.549			
	0.346	0.565			
	0.364	0.566			
	0.380	0.575			
	0.496	0.637			
25	1.00	0.870	$6.6 \times 10^4 (\bar{M}_v)$	gaz kromat.	106
	0.9318	0.64			
25	0.9395	0.74	$10^6 (\bar{M}_v)$	buhar sorbsiyonu	56
	0.9541	0.69			
	0.9650	0.62			
25	0.00	0.48		ekstropolasyon	25

TABLO C-4. Şekil C-4 ün Verileri, PIB-n-pentan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
35	0.5078	0.60	$10^6 (\bar{M}_v)$	buhar sorbsiyonu	56
	0.5158	0.61			
	0.5226	0.63			
	0.6917	0.61			
	0.7004	0.63			
	0.7878	0.59			
	0.7898	0.62			
	0.7919	0.64			
	0.8546	0.61			
	0.8547	0.62			
	0.8551	0.62			
	0.8582	0.64			
	0.8945	0.62			
	0.9391	0.57			
	0.9336	0.61			
0.9368	0.64				

TABLO C-4 ün devamı

35	0.9544	0.64	$2.25 \times 10^6$ ( $\bar{M}_V$ )	b. basıncı azalması	71
	0.9688	0.62			
	0.9690	0.61			
	0.9693	0.60			
	0.9839	0.66			
	0.9848	0.65			
	0.9909	0.62			
	0.379	0.577			
	0.495	0.631			
	0.611	0.627			
	0.743	0.630			

TABLO C-5. Şekil C-5 in Verileri, PIB-n-pentan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
40	0.860	0.507	$2.25 \times 10^6$ ( $\bar{M}_V$ )	b. basıncı azalması	71
	0.134	0.516			
	0.196	0.533			
	0.230	0.537			
	0.285	0.550			
	0.311	0.552			
	0.341	0.554			
	0.374	0.571			
	0.391	0.570			
40	1.00	0.801	$6.6 \times 10^4$ ( $\bar{M}_V$ )	Gaz kromat.	106

TABLO C-6. Şekil C-6 nın Verileri, PIB-n-pentan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
45	0.379	0.558	$2.25 \times 10^6 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	72
	0.495	0.630			
	0.610	0.621			
	0.745	0.628			
46.5	0.9119	0.64	$10^6 (\bar{M}_v)$	buhar sorbsiyonu	56
	0.9377	0.64			
	0.9618	0.66			
	0.9688	0.63			
	0.9795	0.64			
50	1.00	0.797	$6.6 \times 10^4 (\bar{M}_v)$	gaz kromat.	106

TABLO C-7. Şekil C-7 nin Verileri, PIB-n-pentan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
55	0.381	0.576	$2.25 \times 10^6 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	72
	0.495	0.634			
	0.613	0.627			
	0.748	0.633			

TABLO C-8. Şekil C-8 in Verileri, PIB-benzen

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
10	0.4308	0.696	$4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	y.osmotik b.	51
	0.4488	0.705			
	0.4912	0.737			
10	0.5635	0.776	$4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	buhar sorbsiyonu	51
	0.6599	0.866			
	0.787	0.942			

TABLO C-9. Şekil C-9 in Verileri<sup>x</sup>, PIB-benzen

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
24.5	0.00342	0.5104	$8.4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_n$ )	osmotik basınç	66 <sup>x</sup>
	0.00673	0.5029			
	0.01159	0.5026			
	0.0172	0.5053			
	0.0271	0.5089			
	0.0381	0.5121			
	0.0532	0.5171			
24.5	0.0636	0.5195	$8.4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_n$ )	y.osmotik basınç	66 <sup>x</sup>
	0.0892	0.5295			
	0.1125	0.5362			
	0.1320	0.5427			
	0.1580	0.5520			

<sup>x</sup>  $\pi/c-c$  verilerinden Flory-Huggins denkleminde göre, her konsantrasyonda hesaplandı.

TABLO C-9 un Devamı

	0.1930	0.5649			
	0.2117	0.5729			
	0.2974	0.5905			
	0.3150	0.6095			

TABLO C-10. Şekil C-10 nın Verileri, PIB-benzen

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
25	0.0055	0.5006	$7.67 \times 10^5 (\bar{M}_n)$	osmotik basınç	129*
	0.0055	0.5030			
	0.0109	0.5015			
	0.0109	0.5023			
	0.0219	0.5062			
25	0.4074	0.670	$4 \times 10^4 (\bar{M}_n)$	y.osmotik b.	51
	0.4674	0.701			
25	0.6430	0.806		buhar sorbsiyonu	51
	0.6936	0.850			
	0.7171	0.882			
	0.7590	0.922			
	0.7672	0.906			
	0.8259	0.950			
	0.8570	1.001			
	0.8584	0.988			
	0.9112	1.024			

\*  $\pi/c-c$  verilerinden Flory-Huggins denkleminde göre her konsantrasyonda hesaplandı.

TABLO C-10 un Devamı

	0.9406	1.109			
	0.9591	1.120			
25	1.00	1.03	$6.6 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	gaz kromat.	106
25	0.00	0.50		ekstropo- lasyon	84

TABLO C-11. Şekil C-11 in Verileri, PIB-benzen

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
40	0.3135	0.602	$4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	y.osmotik	51
40	0.5403	0.709	$4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	b. buhar sorbsiyonu	51
	0.6692	0.773			
	0.6795	0.783			
	0.7143	0.810			
	0.777	0.854			
40	1.000	0.96	$6.6 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	gaz kromat.	106

TABLO C-12. Şekil C-12 nin Verileri, PIB-benzen

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
50	0.0307	0.4973	$8.4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_n$ )	osmotik b.	66
	0.0523	0.4987		y.osmotik	
	0.1054	0.5152		b.	
	0.1619	0.5345			
	0.1623	0.5310			
	0.2083	0.5409			
	0.2702	0.5642			
50	1.00	0.97	$6.6 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	Gaz kromat.	106

TABLO C-13. Şekil C-13 ün Verileri<sup>\*</sup>, PIB-Siklohegzan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
8	0.1048	0.4324	$9.0 \times 10^4$ ( $\bar{M}_n$ )	y.osmotik b.	66 <sup>*</sup>
	0.1075	0.4312			
	0.1280	0.4343			
	0.1660	0.4336			
	0.219	0.4384			

TABLO C-14. Şekil C-14 ün Verileri, PIB-Siklohegzan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
25	0.00	0.47	-	Ekstropo- lasyon	84
25	0.00	0.42	-	O.b.ekstrop.	77,131
25	0.418	0.472	$4.0 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	buhar sorbsiyonu	52
	0.586	0.476			
	0.686	0.485			
	0.708	0.503			
	0.756	0.504			
	0.803	0.509			
	0.828	0.495			
	0.866	0.495			
25	1.00	0.47	$6.6 \times 10^4$ ( $\bar{M}_v$ )	gaz kromat.	106

\*  $\pi/c-c$  verilerinden Flory-Huggins denkleminde göre, her konsantrasyonda hesaplandı.

TABLO C-15. Şekil C-15 in Verileri<sup>x</sup>, PIB-Siklohegzan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
30	0.00462	0.4268	$9.0 \times 10^4 (\bar{M}_n)$	osmotik b.	66 <sup>x</sup>
	0.00656	0.4308			
	0.00880	0.4230			
	0.01645	0.4183			
	0.0213	0.4122			
	0.0320	0.4127			
	0.0485	0.4150			
	0.0640	0.4209			
	0.0835	0.4253			
	0.0985	0.4289			
	0.1174	0.4294			
	0.1423	0.4313			
	0.1636	0.4282			
	0.2000	0.4340			
0.2135	0.4277				
30	0.0429	0.4155	$5.7 \times 10^5 (\bar{M}_n)$	y.osmotik b.	66 <sup>x</sup>
	0.0527	0.4169			
	0.0615	0.4228			

<sup>x</sup>  $\pi/c-c$  verilerinden, Flory-Huggins denkleminde her konsantrasyonda hesaplandı.

TABLO C-16. Şekil C-16 nın Verileri, [70]

PDMS-n-heptan y.osmotik basınç $\bar{M}_v = 14. \times 10^5$		PDMS-n-hegzan, osmotik basınç $\bar{M}_v = 1.4 \times 10^5$	
$\phi_2$	$\chi$	$\phi_2$	$\chi$
$T = 35^\circ\text{C}$		$T = 20^\circ\text{C}$	
0.0601	0.414	0.0380	0.420
0.0766	0.411	0.0412	0.420
0.0950	0.409	0.0508	0.416
0.1060	0.407	0.0509	0.415
0.1258	0.409	0.0615	0.420
0.1421	0.408	0.0725	0.414
0.1554	0.410	0.0942	0.414
0.1685	0.412	0.1109	0.419
0.1878	0.413	0.1276	0.417
0.1977	0.415	0.1366	0.414
$T = 50^\circ\text{C}$		0.1544	0.418
0.0601	0.426	0.1851	0.417
0.0733	0.430	$T = 50^\circ\text{C}$	
0.0943	0.427	0.0662	0.435
0.1035	0.429	0.0943	0.438
0.1240	0.429	0.1137	0.434
0.1407	0.427	0.1278	0.444
0.1661	0.431		

TABLO C-17-1 Şekil C-17 nin Verileri, PDMS-n-oktan

$\phi_2$	$\chi$	$\phi_2$	$\chi$
$T = 20^\circ\text{C}$		0.1854	0.437
0.0573	0.435	0.2006	0.432
0.0738	0.429	0.2026	0.440
0.1042	0.429	0.2339	0.439
0.1186	0.439	$T = 50^\circ\text{C}$	
0.1400	0.434	0.0590	0.416
0.1498	0.434	0.0758	0.412
0.1738	0.436	0.0907	0.410
0.1835	0.436	0.1045	0.410
0.2042	0.441	0.1183	0.410
0.2134	0.440	0.1387	0.412
$T = 35^\circ\text{C}$		0.1520	0.415
0.0580	0.419	0.1712	0.419
0.0753	0.418	0.1787	0.421
0.0904	0.418	0.1002	0.421
0.1046	0.421	0.1988	0.423
0.1206	0.423	Polimerin M.A. = $1.4 \times 10^5$ ( $\bar{M}_n$ ) Metod = Y. osmotik basınç Kay. [70]	
0.1359	0.425		
0.1512	0.430		
0.1696	0.431		

TABLO C-17-2. Şekil C-17 nin Verileri, PDMS-n-nonan

$\phi_2$	$\chi$	$\phi_2$	$\chi$
T = 20°C		T = 50°C	
0.0755	0.460	0.0745	0.421
0.0939	0.454	0.0899	0.421
0.1103	0.447	0.1070	0.423
0.1266	0.447	0.1187	0.423
0.1448	0.448	0.1382	0.427
0.1603	0.449	0.1533	0.431
0.1789	0.452	0.1795	0.433
0.1940	0.453	0.2019	0.437
0.2099	0.457	0.2116	0.442
0.2120	0.458		

Polimerin M.A.:  $1.4 \times 10^5$  ( $\bar{M}_n$ ), Metod y.osmotik basınç, Kay. [70]

TABLO C-18. Şekil C-18 in Verileri, PDMS-benzen

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
25	0.125	0.518	$1.4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_n$ )	y.osmotik b.	67
	0.147	0.523			
	0.184	0.531			
	0.216	0.555			
25	0.481	0.647	$1.4 \times 10^4$ ( $\bar{M}_n$ )	buhar sorbsiyonu	67
	0.494	0.667			
	0.552	0.678			

TABLO C-18 un Devamı

	0.603	0.686			
	0.631	0.709			
	0.697	0.723			
	0.709	0.732			
	0.714	0.727			
	0.745	0.773			
	0.764	0.741			
	0.775	0.747			
	0.803	0.773			
	0.831	0.763			
	0.847	0.764			
	0.858	0.763			
	0.894	0.778			
25	1.000	0.814	$5 \times 10^5$ ( $\bar{M}_v$ )	Gaz kromat.	115

TABLO C-19. Şekil C-19 un Verileri, PDMS-siklohegzan

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
23	0.040	0.433	$1 \times 10^5$ ( $\bar{M}_v$ )	y.osmotik b.	67
	0.108	0.439			
	0.175	0.450			
25	0.077	0.438	$1 \times 10^5$ ( $\bar{M}_v$ )	y.osmotik b.	67
	0.123	0.446			
	0.177	0.454			

TABLO C-19 un Devamı

25	0.446	0.515	$1 \times 10^5 (\bar{M}_v)$	buhar sorbsiyonu	115
	0.502	0.508			
	0.540	0.525			
	0.600	0.523			
	0.632	0.531			
	0.652	0.521			
	0.659	0.529			

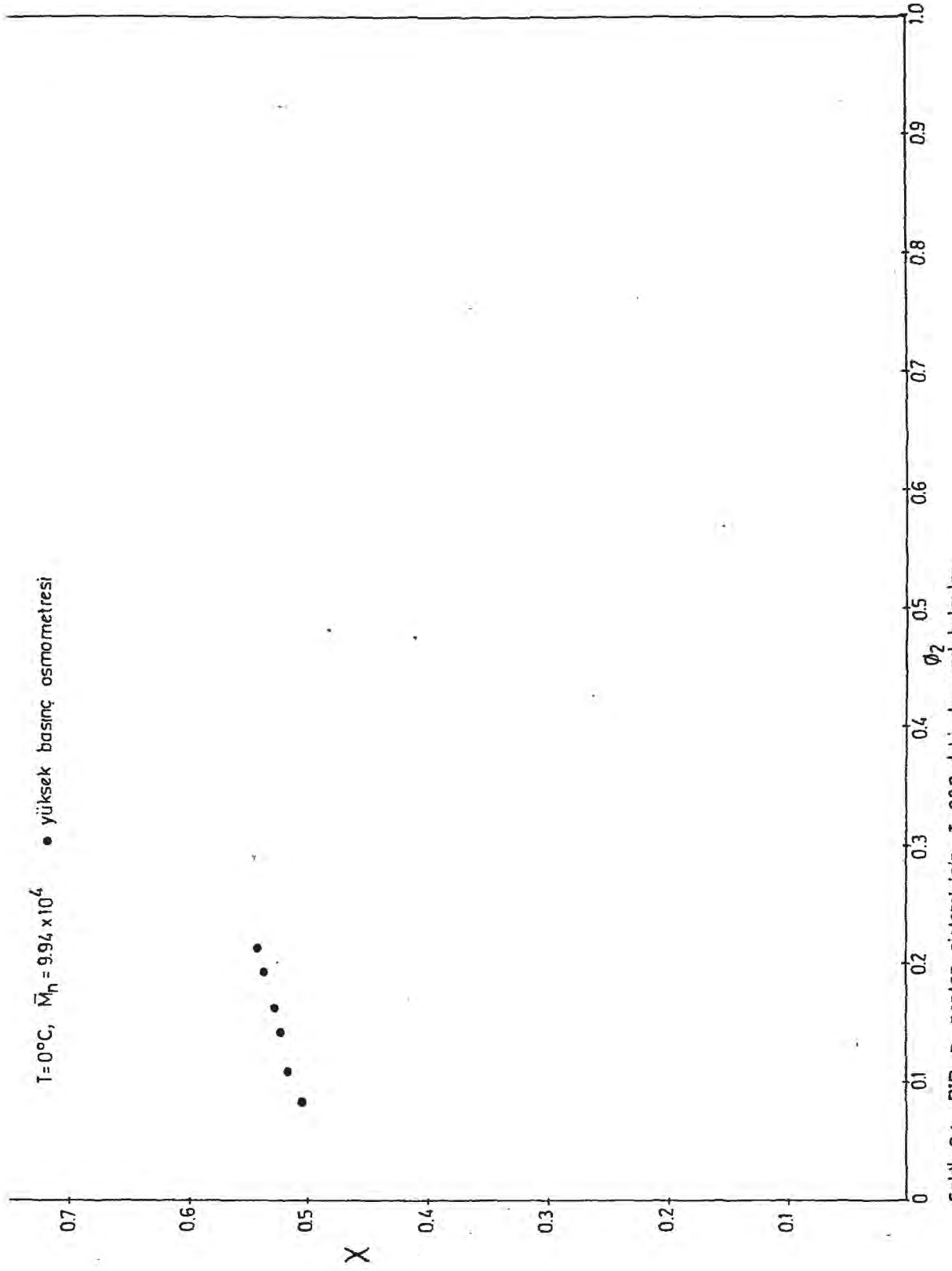
TABLO C-20. Şekil C-20 in Verileri, PDMS-MEK

T(°C)	$\phi_2$	$\chi$	Polimerin M.A.	Metod	Kay.
30	0.370	0.486	$4.6 \times 10^3 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	69
	0.504	0.538			
	0.695	0.684			
30	0.336	0.474	$1.6 \times 10^4 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	69
	0.524	0.582			
	0.673	0.705			
30	0.402	0.514	$4.0 \times 10^4 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	69
	0.491	0.576			
	0.715	0.722			
30	0.317	0.070	$5.5 \times 10^4 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	69
	0.486	0.577			
	0.682	0.702			
30	0.353	0.477	$6.1 \times 10^4 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	69
	0.525	0.577			

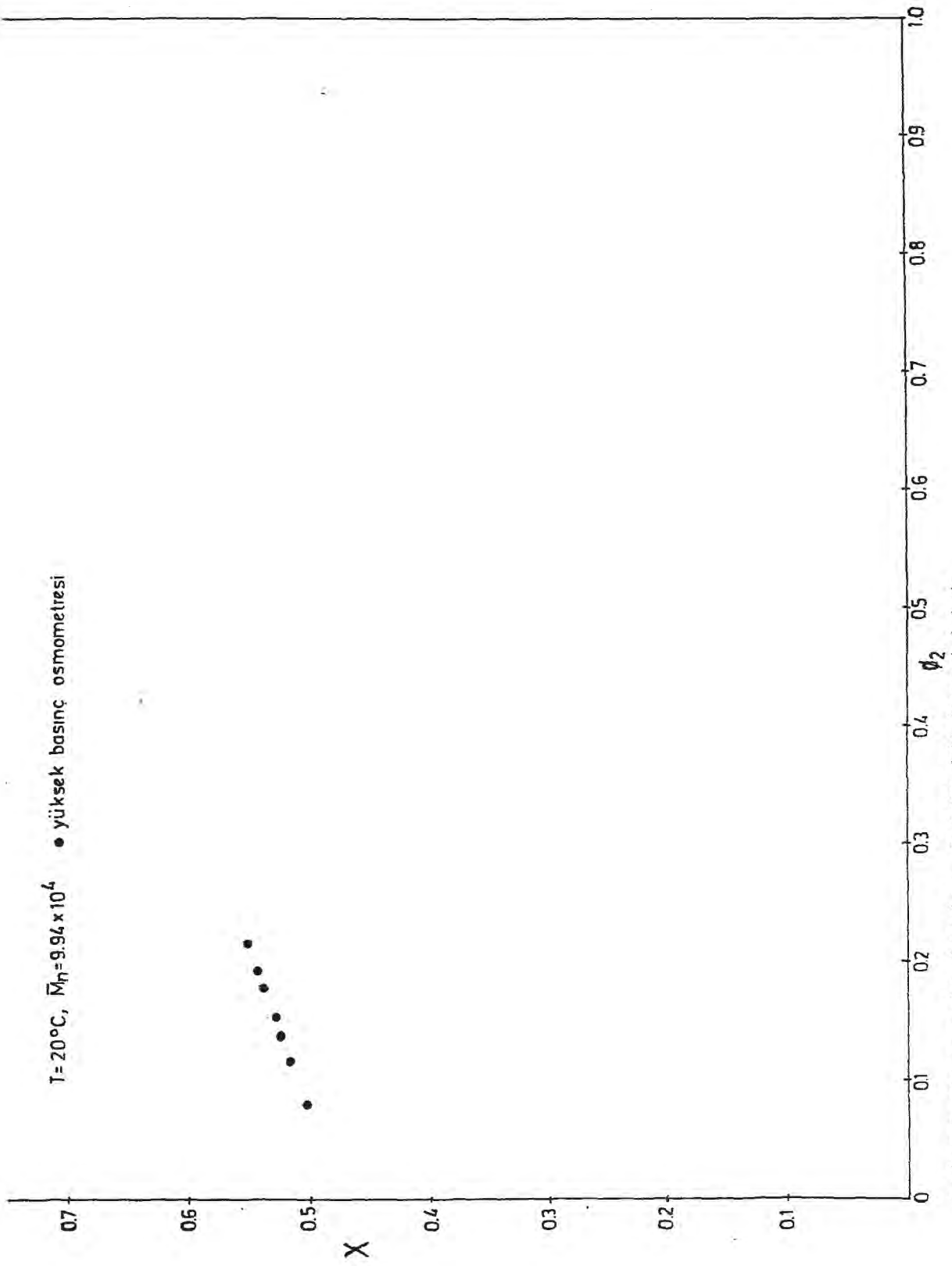
TABLO C-20. nin Devamı

30	0.725	0.736	$2.2 \times 10^5 (\bar{M}_v)$	b.basıncı azalması	69
	0.366	0.471			
	0.502	0.583			
	0.674	0.694			

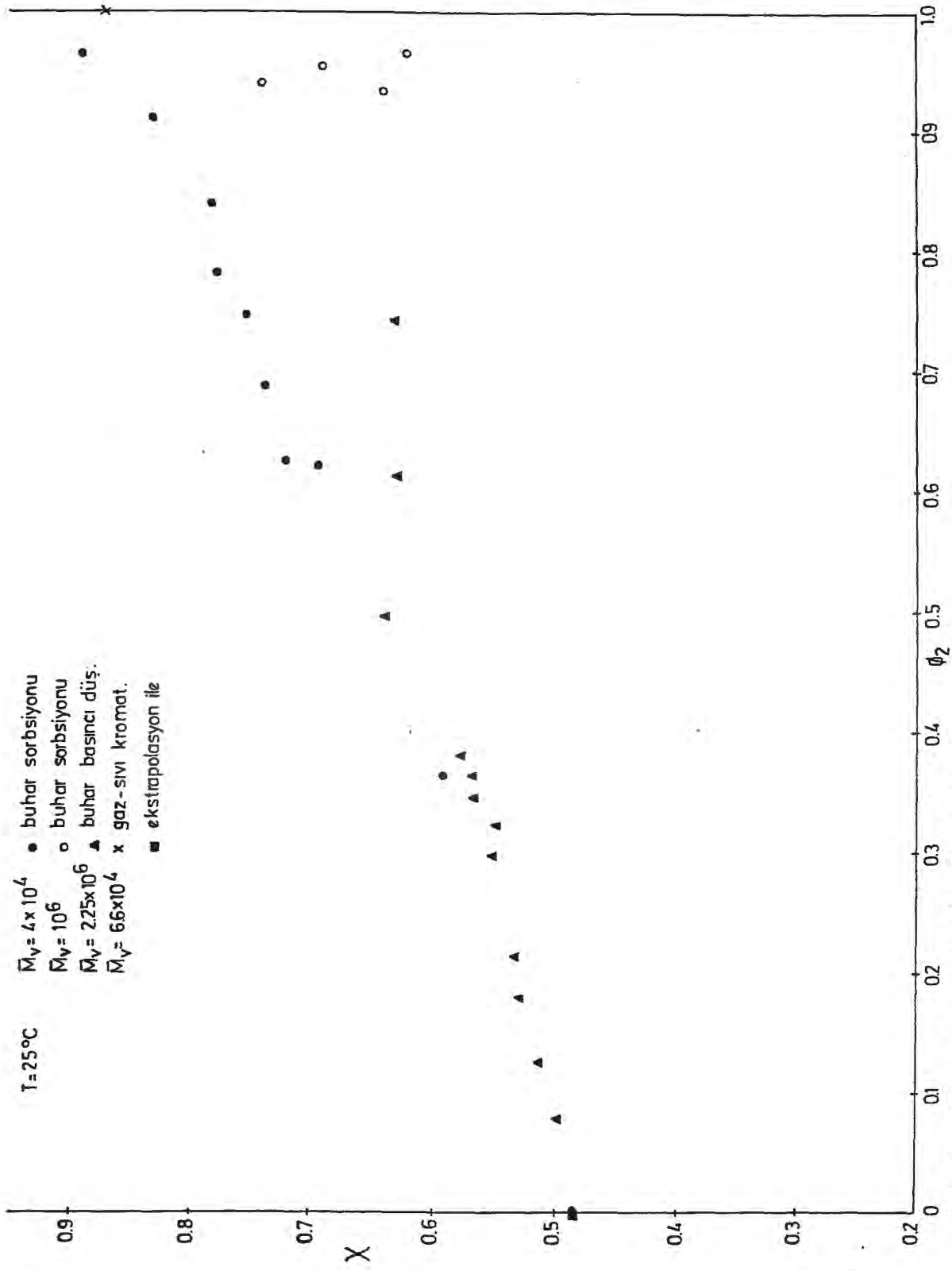
GRAFIKLER



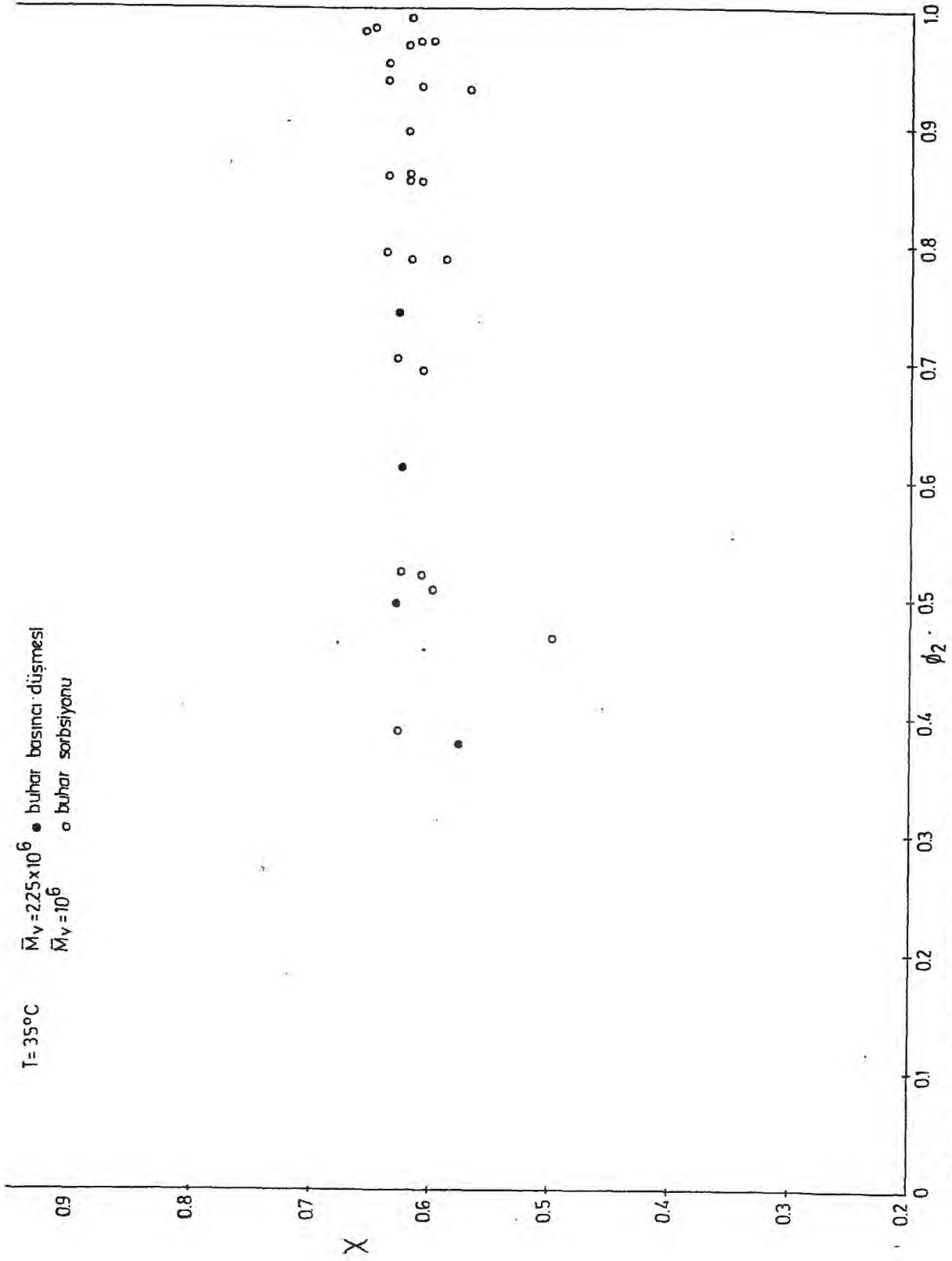
Şekil-C-1 PIB-n-pentan sistemi için,  $T = 0^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.



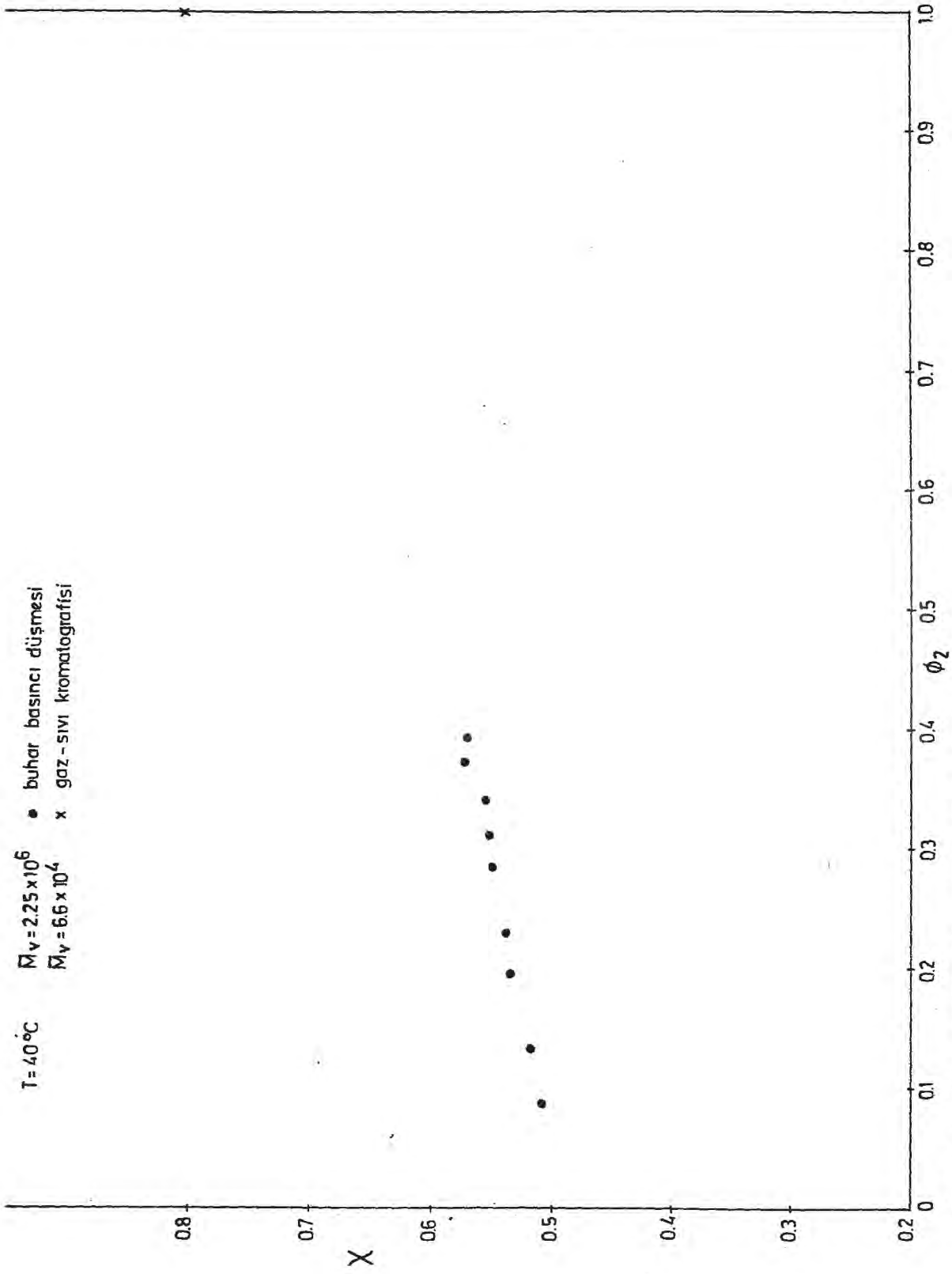
Şekil-C-2 PIB-n-pentan sistemi için,  $T=20^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.



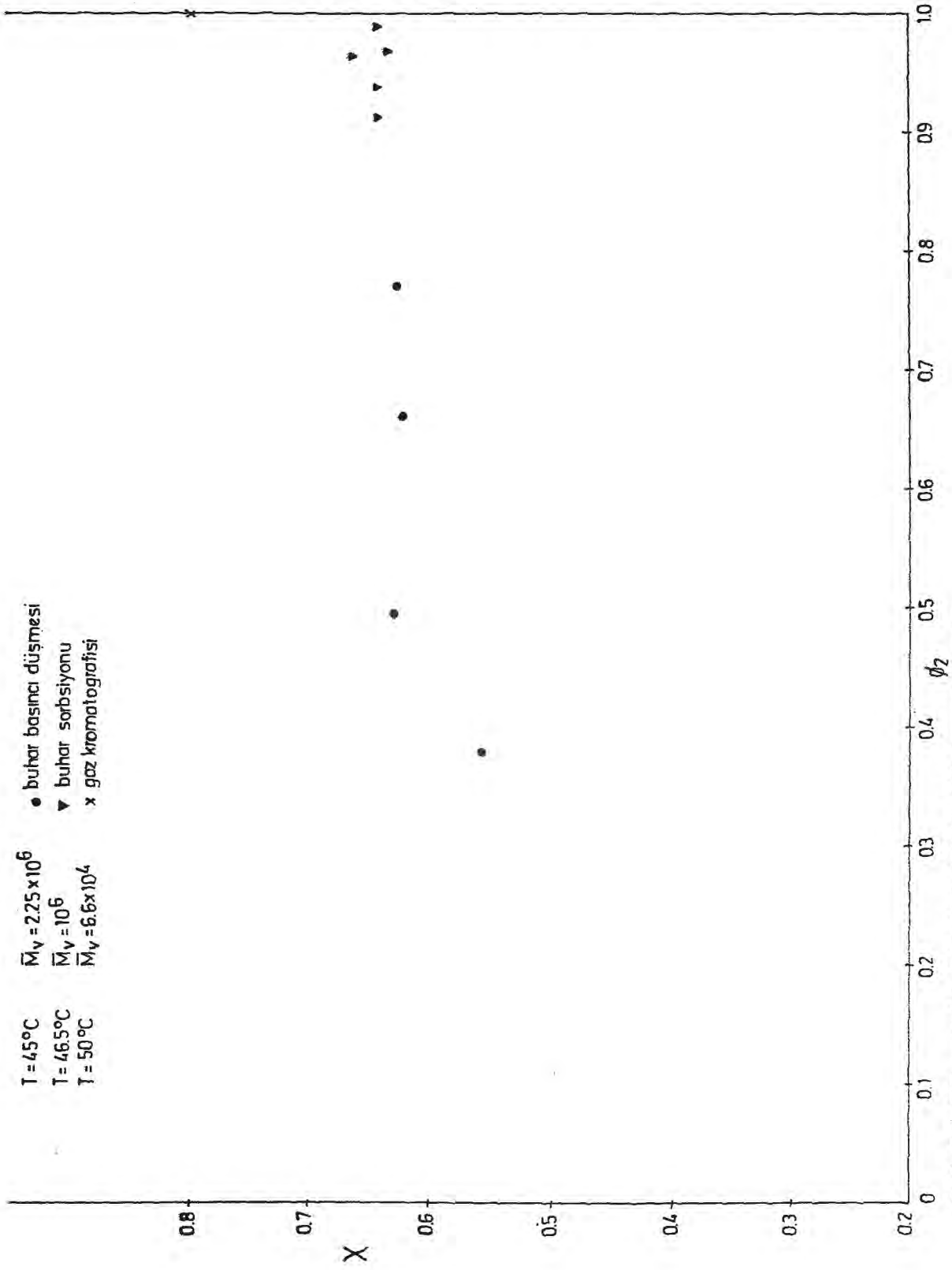
Şekil-C-3 PIB-n-pentan sistemi için T=25°C'deki deneysel bulgular.



Şekil-C-4 PIB-n-pentan sistemi için  $T = 35^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.

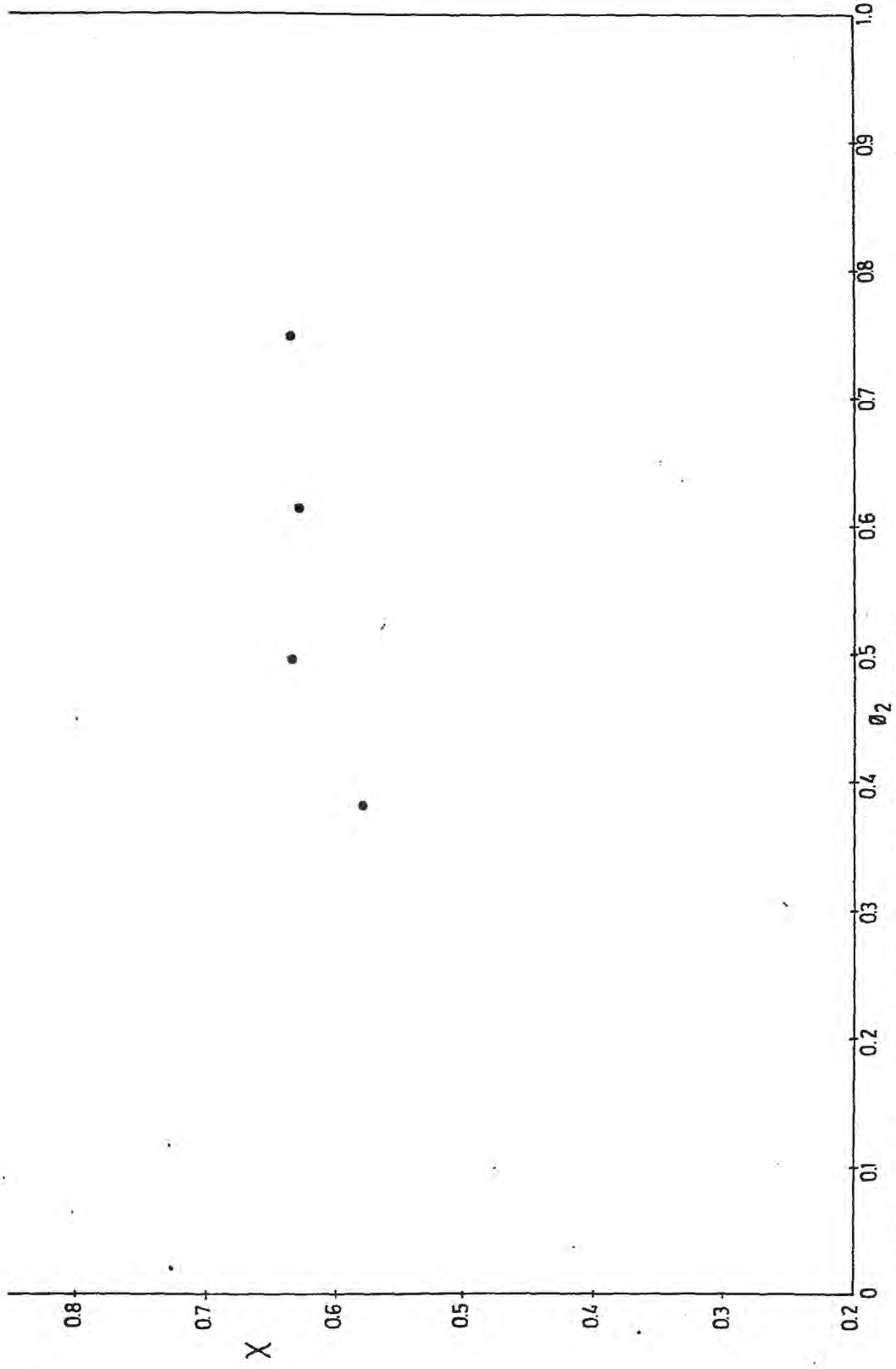


Şekil-C-5 PIB-n-pentan sistemi için  $T=40^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.

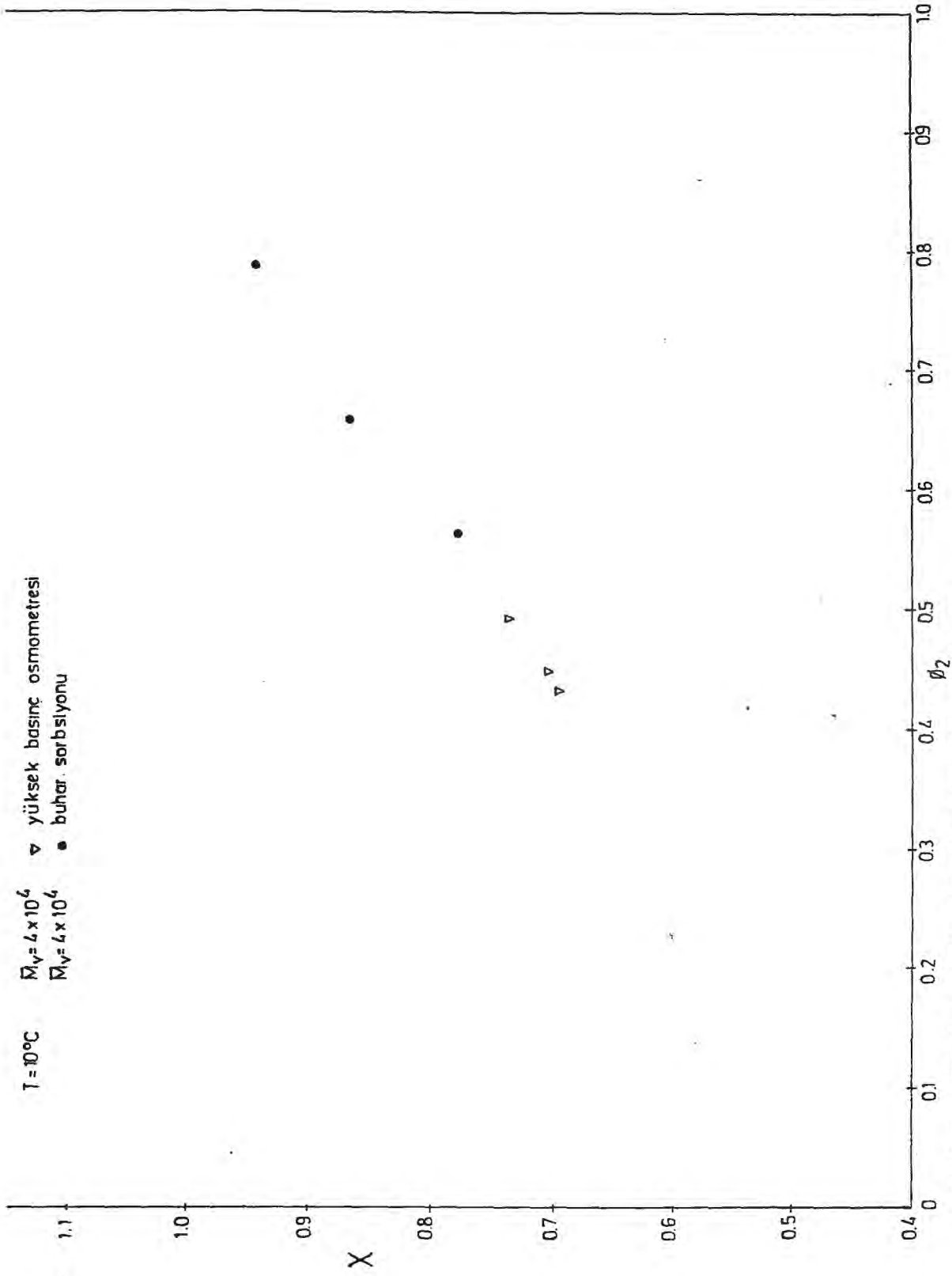


Şekil- C-6 PIB-n-pentan sistemi için  $T = 45^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.

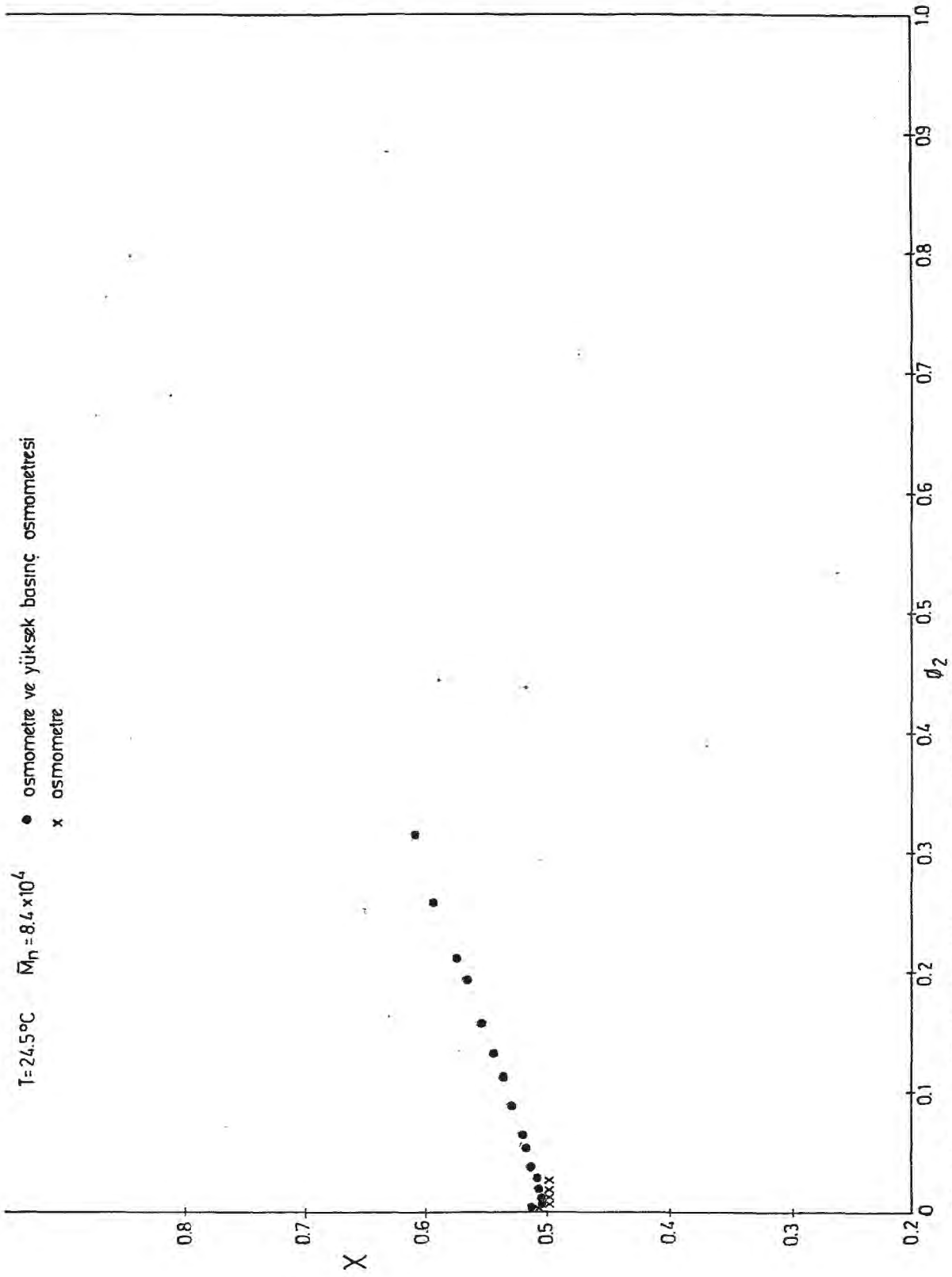
$T=55^{\circ}\text{C}$   $M_v=2.25 \times 10^6$  • buhar basıncı düşmesi



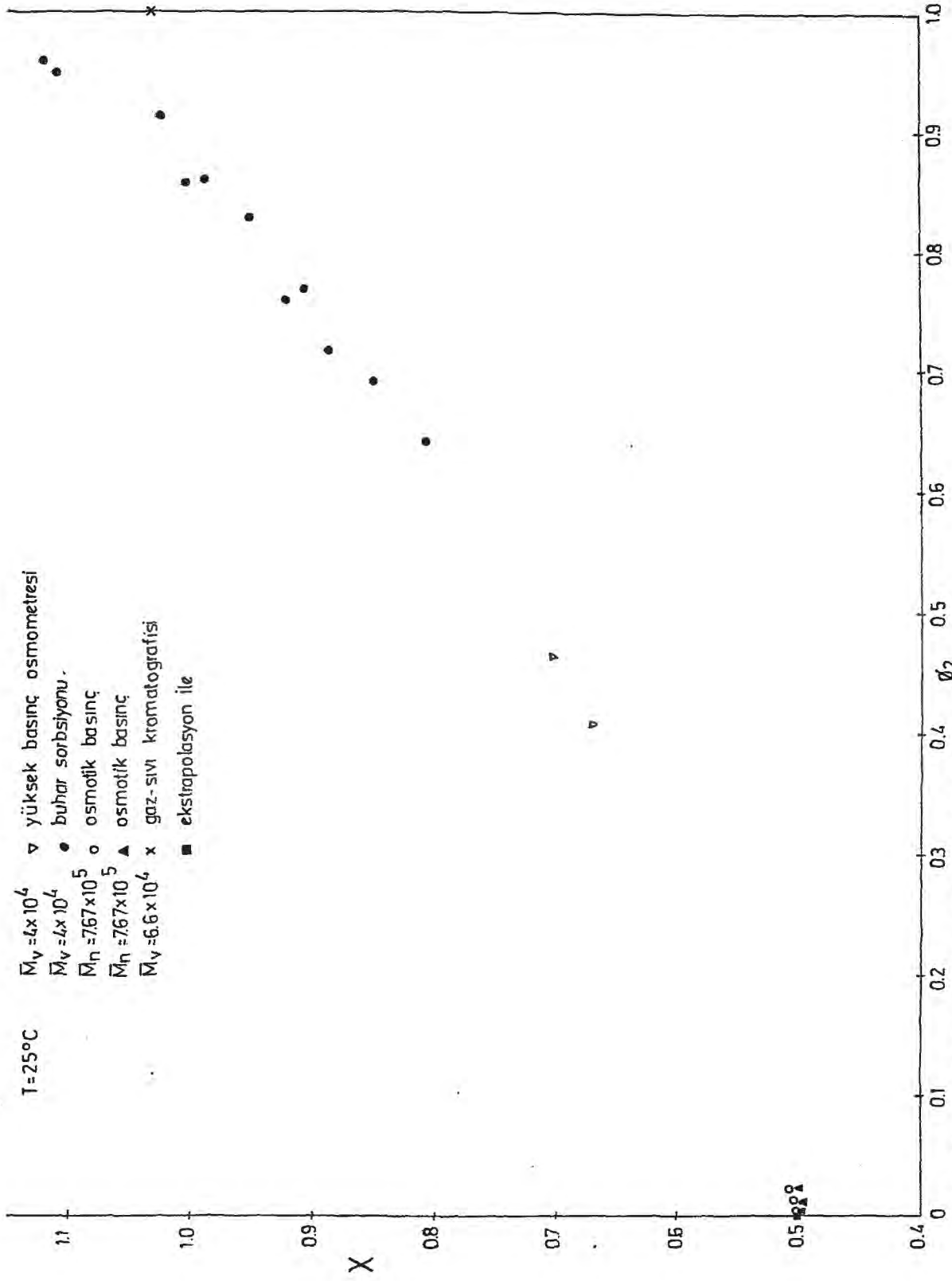
Şekil- C-7 PIB-n- pentan sistemi için  $T=55^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.



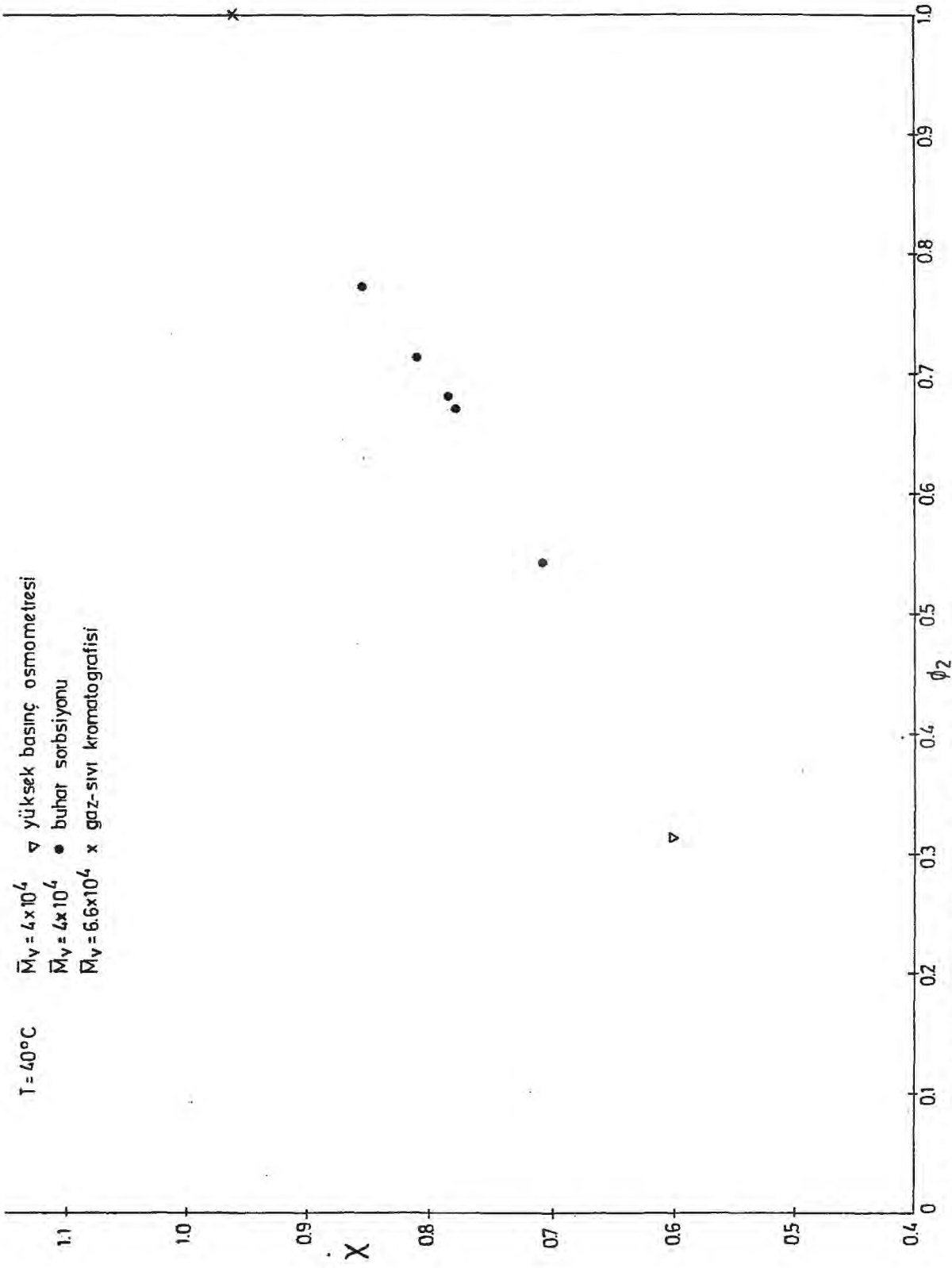
Şekil-C-8 PIB-benzen sistemi için  $T=10^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.



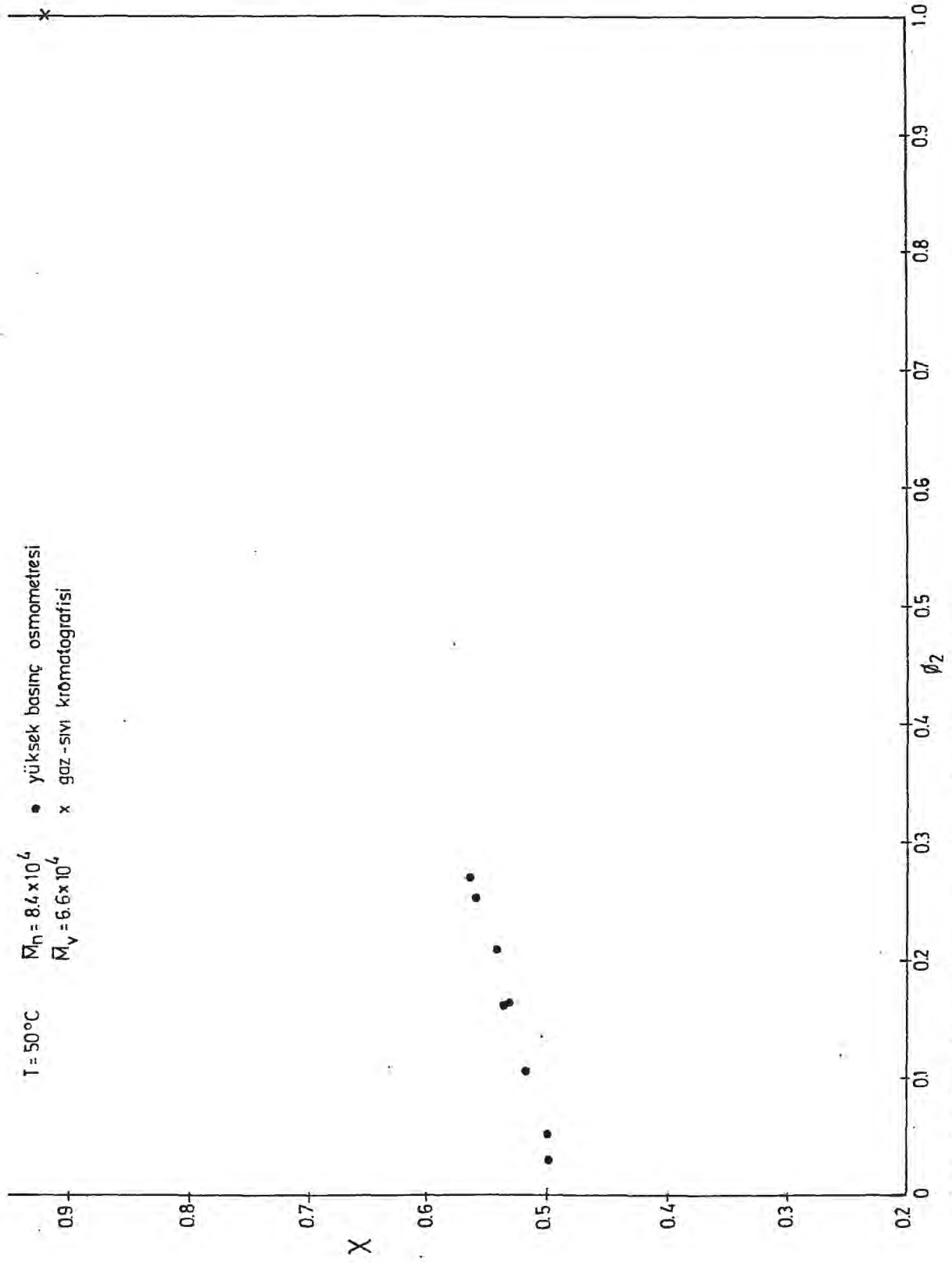
Sekil - C-9 . PIB-benzen sistemi için  $T = 24,5^{\circ}\text{C}$ deki deneysel bulgular.



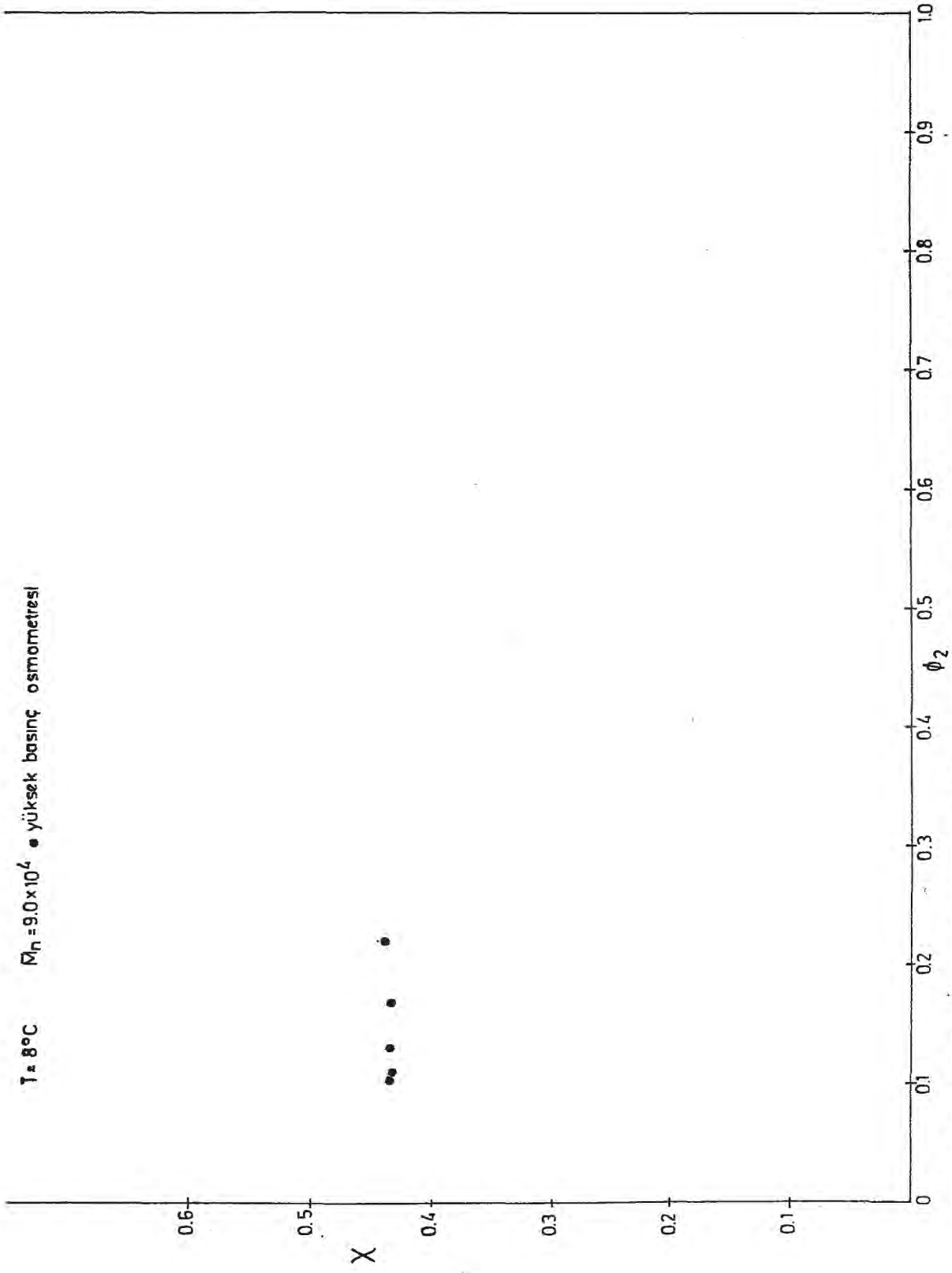
Şekil-C-10 PIB-benzen sistemi için T=25°C deki deneysel bulgular.



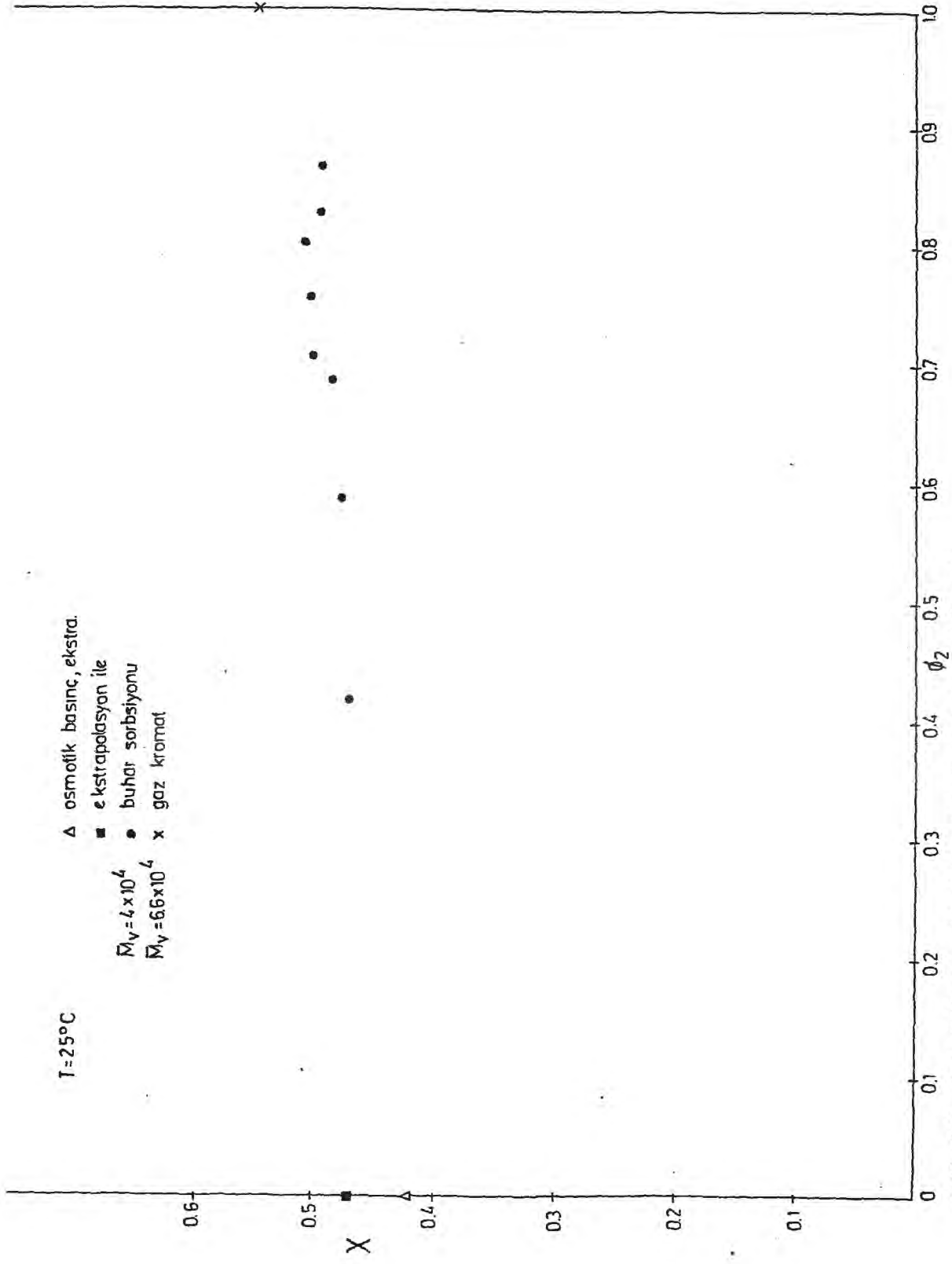
Şekil-C-11 PIB-benzen sistemi için T=40°C'deki deneysel bulgular.



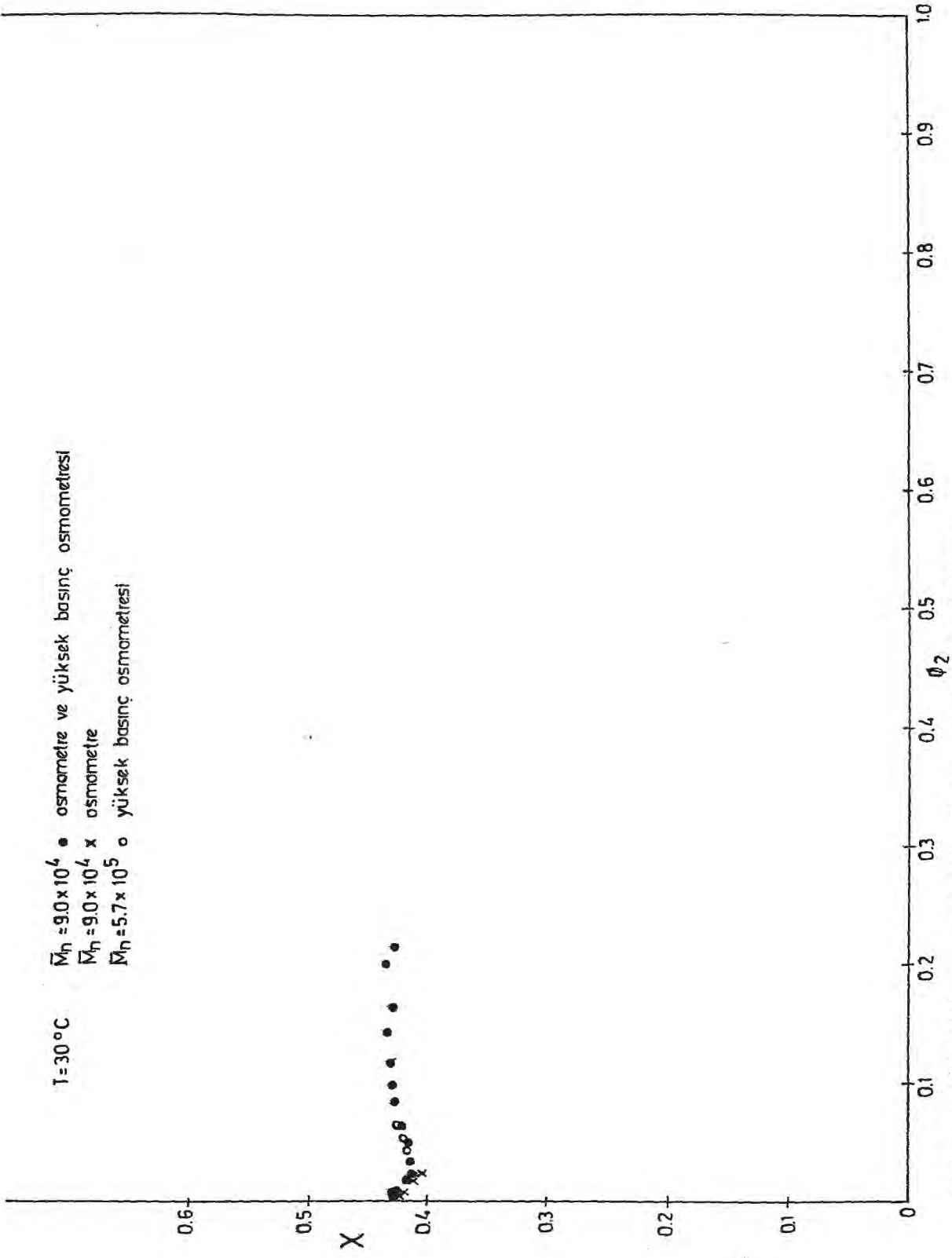
Şekil - C-17 PIB - benzen sistemi için  $T = 50^\circ\text{C}$  deki deneysel bulgular.



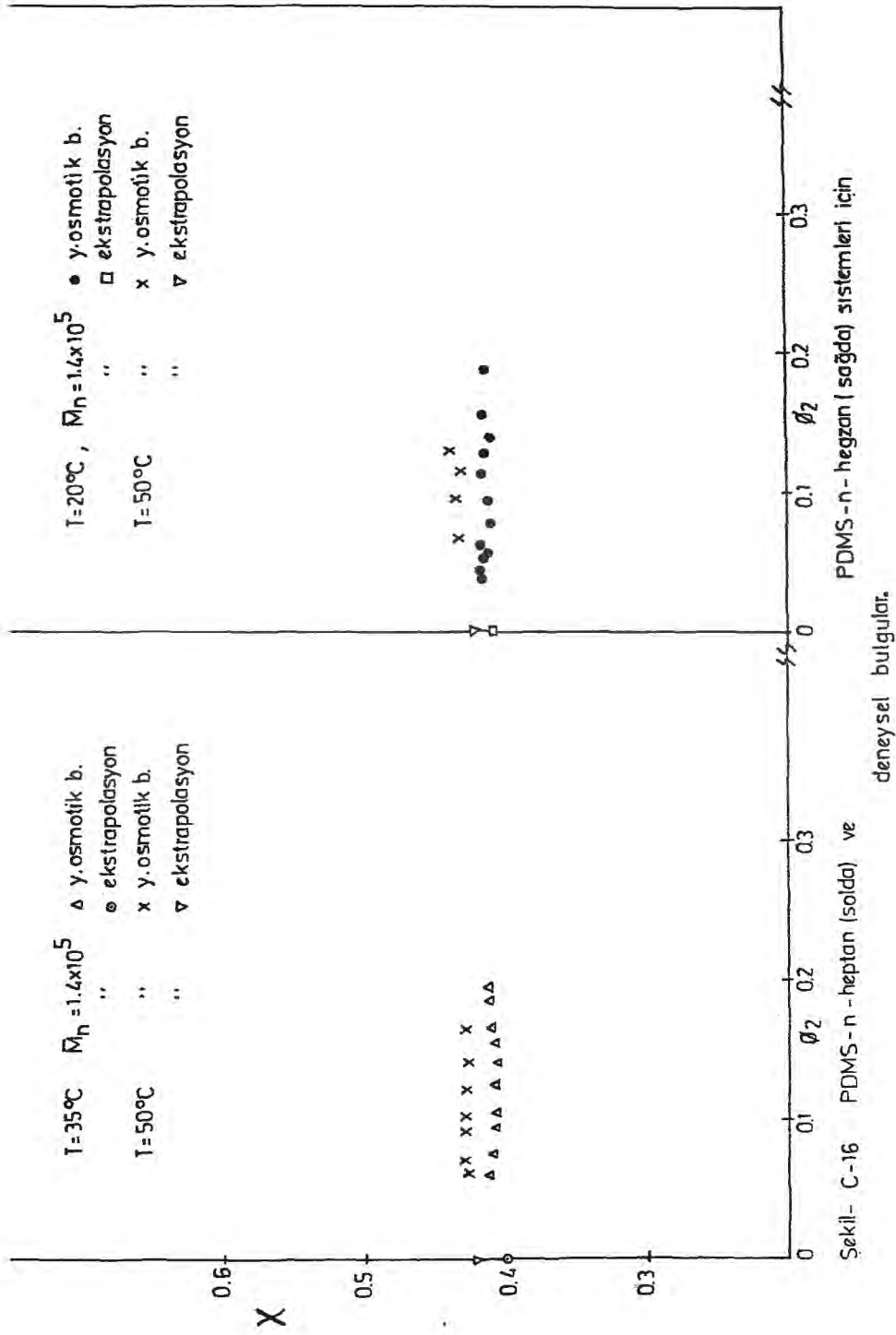
Şekil-C-13 PIB-siklohegzan sistemi için  $T = 8^{\circ}\text{C}$  de yüksek basınç osmometresi ile deneysel bulgular.



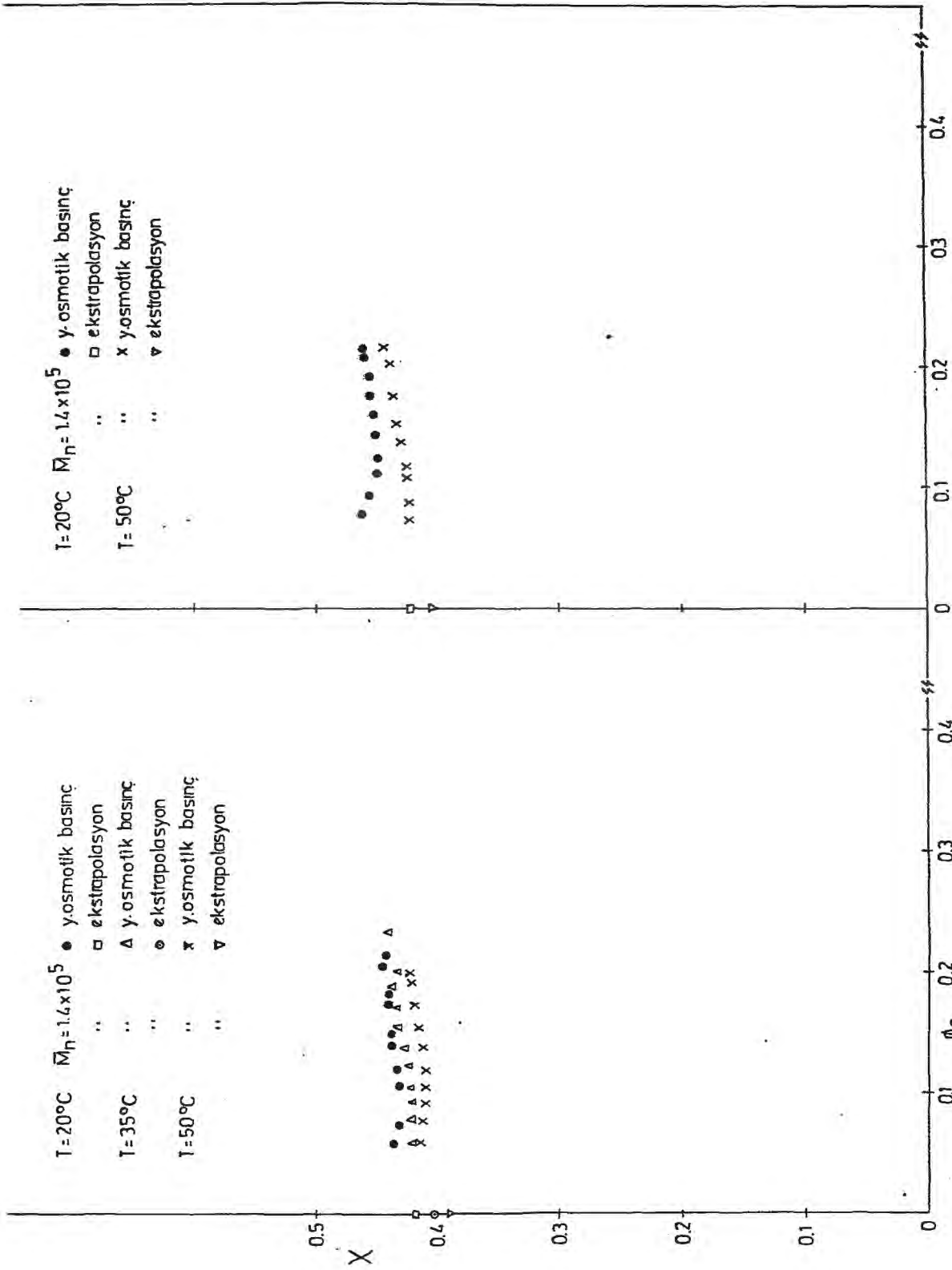
Şekil - C-14 PIB-siklohegzan sistemi için  $T = 25^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.



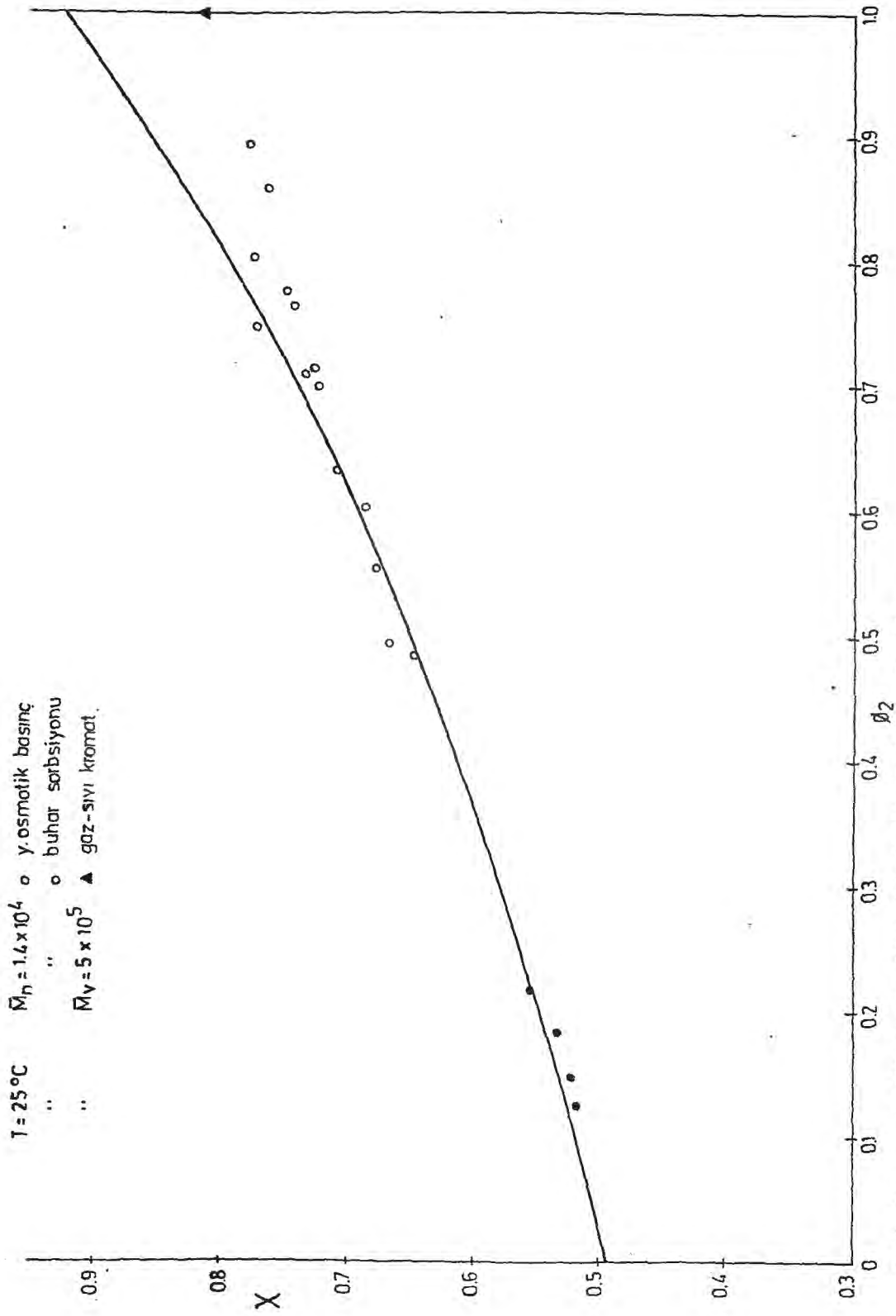
Şekil-C-15 PIB-siklohegzan sistemi için  $T = 30^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.



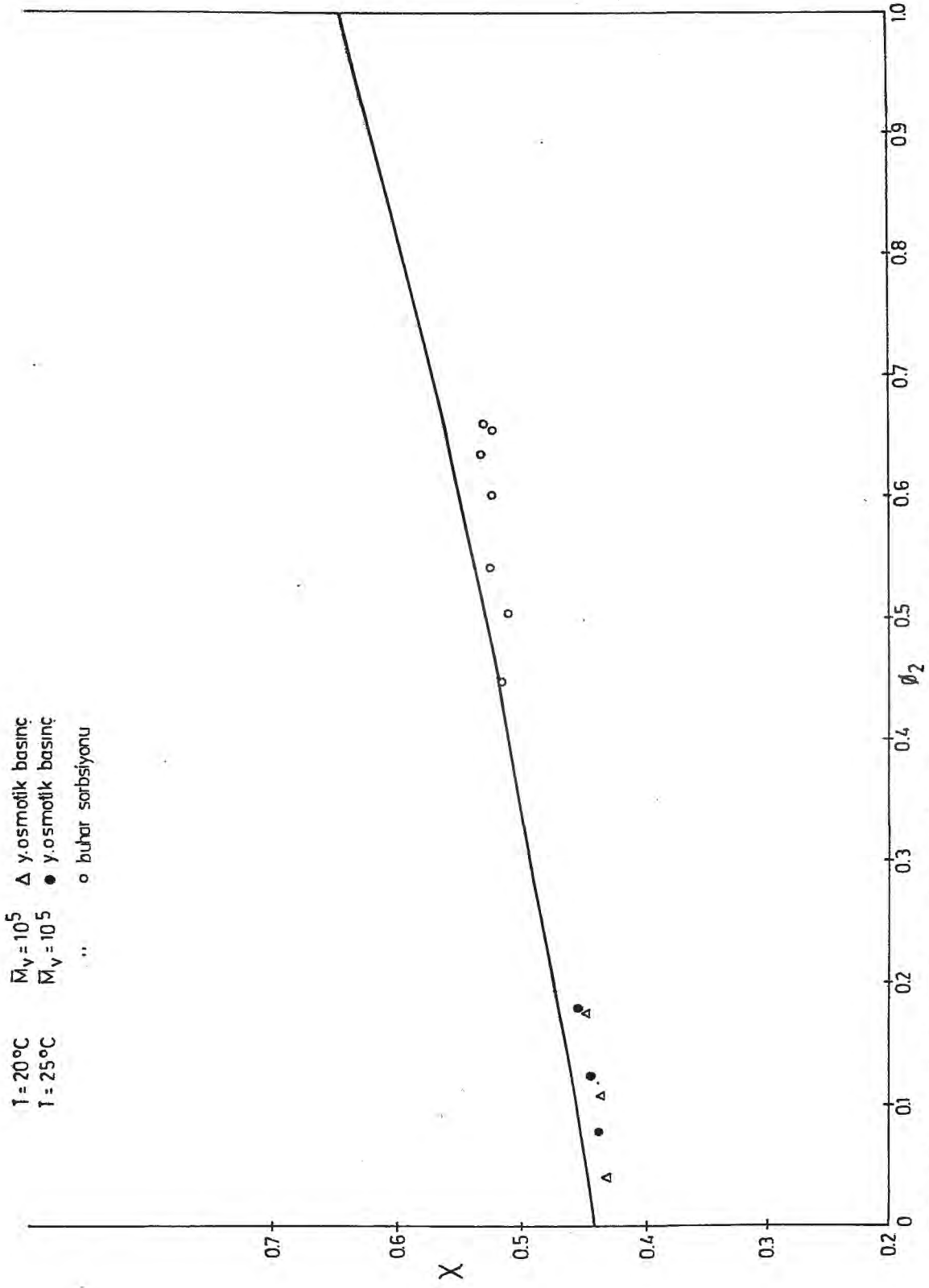
Sekil- C-16 PDMS-n-heptan (solda) ve PDMS-n-hegzan (sağda) sistemleri için deneysel bulgular.



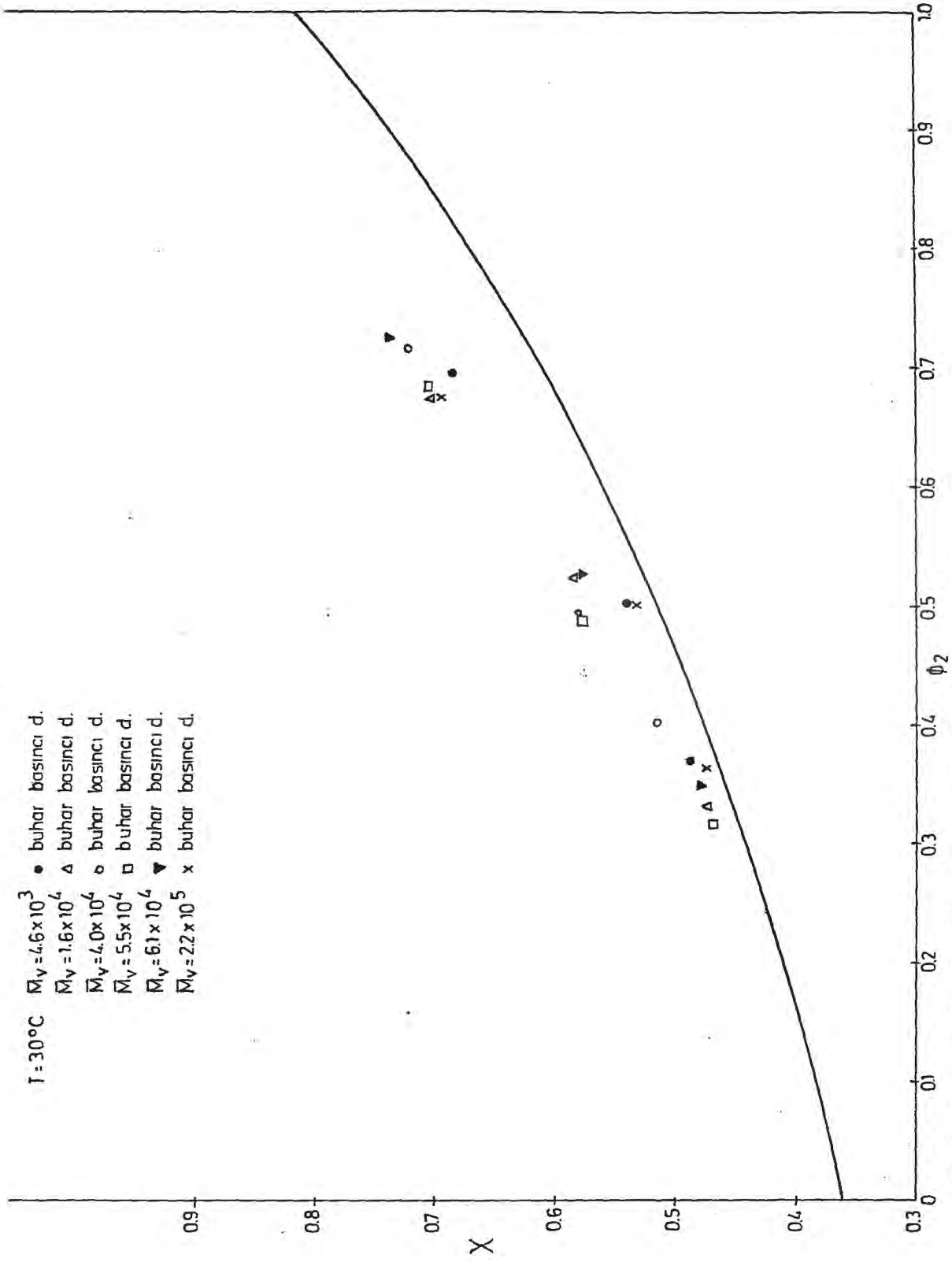
Şekil-C-17. j. PDMS-n-alkan sistemi için T = 20°C, 35°C ve 50°C deki deneysel bulgular. (solda) ve PDMS-n-nonan sistemi için T = 20°C ve 50°C deki deneysel bulgular. (sağda)



Şekil- C-18 PDMS -benzen sistemi için  $T = 25^\circ\text{C}$  de deneysel bulgular.  
 Eğri, Flory'nin hal denklemleri teorisinin sonucudur. ( $T = 25^\circ\text{C}$ )



Şekil-C-19 PDMS - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> sistemi için  $T = 20^\circ\text{C}$  ve  $25^\circ\text{C}$  deki deneysel bulgular.  
 Eğri, Flory'nin hal denklemleri teorisinin sonucudur. ( $T = 25^\circ\text{C}$ )



Şekil- C-20 PDMS-MEK sistemi için  $T = 30^{\circ}\text{C}$  deki deneysel bulgular.  
 Çizilen eğri-Flory'nin hal denklemleri teorisi'nin sonucudur.

EK - D

FLORY - HUGGINS TEORISİNE GÖRE

x PARAMETRESİNİN HESAPLANMASI

PIB-n-pentan Sistemi :

$$T = 298^{\circ}\text{K} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

$$\text{PIB} \quad \delta_2 = 7.70 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2} \quad (\text{Small'un grup katkısı metodu ile}) \quad [88]$$

$$\left[ \begin{array}{ll} \delta_2 = 7.78 & \\ \delta_2 = 7.85 & \text{intrinsik viskozite ile} \\ \delta_2 = 7 & \text{maksimum şişme ile} \end{array} \right] \quad [78]$$

$$\text{n-pentan} \quad \delta_1 = 7.0 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2} \quad [78]$$

$$\delta_1 = 7.021 \text{ (kal/cm}^3\text{)} \quad [88]$$

$$\delta_1 = 7.05 \text{ (kal/cm}^3\text{)} \quad [78]$$

$$V_1 = 116.104 \text{ cm}^3/\text{gr-mol.}$$

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\chi = 0.34 + \frac{116.104 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr-mol}}}{(1.987 \frac{\text{kal}}{\text{gr-mol}^{\circ}\text{K}}) (298^{\circ}\text{K})} (7.021 - 7.70)^2 \left( \frac{\text{kal}}{\text{cm}^3} \right)$$

$$\chi = 0.43$$

PIB-Benzen Sistemi :

$$\text{Benzen} \quad \delta_1 = 9.147 \text{ (kal/cm}^3\text{)}^{1/2} \quad [88]$$

$$V_1 = 89.399 \text{ cm}^3/\text{gr-mol}$$

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\chi = 0.34 + \frac{89.399}{(1.987) (298)} (9.147 - 7.70)^2$$

$$\chi = 0.656$$

PIB - Sikloheksan Sistemi:

$$\text{Sikloheksan } \delta_1 = 8.182 \text{ (kal/cm}^3)^{1/2} \quad [88]$$

$$V_1 = 108.744 \text{ cm}^3/\text{gr-mol}$$

$$\chi = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\chi = 0.34 + \frac{108.744}{(1.987)(298)} (8.182 - 7.70)^2$$

$$\chi = 0.383$$

EK - E

HÜCRE MODELİ TEORİSİNE GÖRE  
x, L.C.S.T.,  $\Delta H_M$  İN HESAPLANMASI

Sistem = PIB-n-pentan,  $T = 298^{\circ}\text{K}$

$$A = 26.4 \text{ kal/gr-mol} , B = 7.05 \times 10^{-3} \text{ kal/gr-mol } ^{\circ}\text{K}^2 \quad [72]$$

$\chi_1$  = Polimerin sonsuz seyreltik olduğu durumdaki  $\chi$  değeri

$$r_1 = (n + 1)/2 = 3 , C_5H_{12} \text{ için } n = 5$$

$$R\chi_1 = A(r_1/T) + B(T/r_1) \quad (2-79)$$

$$(1.987 \frac{\text{kal}}{\text{gr-mol}^{\circ}\text{K}}) \chi_1 = (26.4 \frac{\text{kal}}{\text{gr-mol}}) (\frac{3}{298^{\circ}\text{K}}) +$$

$$(7.05 \times 10^{-3} \frac{\text{kal}}{\text{gr-mol } ^{\circ}\text{K}^2}) (\frac{298^{\circ}\text{K}}{3})$$

$$\chi_1 = 0.486$$

L.C.S.T.

$$T_c/r_1 = \frac{R/2 + [(R/2)^2 - 4AB]^{1/2}}{2B} \quad (2-83)$$

$$T_c = \frac{(1.987/2) + [(1.987/2)^2 - 4(26.4)(7.05 \times 10^{-3})]^{1/2}}{2(7.05 \times 10^{-3})} \times 3$$

$$T_c = 316^{\circ}\text{K} = 43^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{\Delta H_M}{\text{temel mol } \phi_1} = A - B(T/r_1)^2 \quad (\text{TABLO 2-1 den})$$

$$\frac{\Delta H_M}{\text{temel mol } \phi_1} = 26.4 - 7.05 \times 10^{-3} (298/3)^2$$

$$\frac{\Delta H_M}{\text{temel mol } \phi_1} = -43.2 \frac{\text{kal}}{\text{gr-mol}}$$

EK - F

FLORY HAL DENKLEMİ TEORİSİNE GÖRE  
x PARAMETRESİNİN HESAPLANMASI

F.I. HAL DENKLEMİ PARAMETRELERİNİN  
HESAPLANMASI

Madde: PIB

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 0.9297 - 5.123 \times 10^{-4} t + 6.15 \times 10^{-8} t^2 \text{ gr/cm}^3 \quad [118]$$

$$\rho = 0.9195 \text{ gr/cm}^3$$

$$\alpha = 5.51 \times 10^{-4} + 1.71 \times 10^{-7} t \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$$

$$\alpha = 5.54 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$$

$$\gamma = 12.66 - 5.45 \times 10^{-2} t + 1.02 \times 10^{-4} t^2 \text{ bar/}^{\circ}\text{K}$$

$$\gamma = 11.61 \text{ bar/}^{\circ}\text{K} = 0.277 \text{ kal/cm}^3 \cdot ^{\circ}\text{K}$$

$$1. \quad \tilde{v}^{1/3} = 1 + [\alpha T / 3 (1 + \alpha T)]$$

$$\tilde{v}^{1/3} = 1 + [5.54 \times 10^{-4} (293) / 3 (1 + 5.54 \times 10^{-4} (293))] ]$$

$$\tilde{v} = 1.1463$$

$$v^* = v / \tilde{v} = (1 / 0.9195) / 1.1463 = 0.9487 \text{ cm}^3 / \text{gr}$$

$$2. \quad T^* = T \tilde{v}^{4/3} / (\tilde{v}^{1/3} - 1)$$

$$T^* = (293) (1.1463)^{4/3} / (1.1463^{1/3} - 1)$$

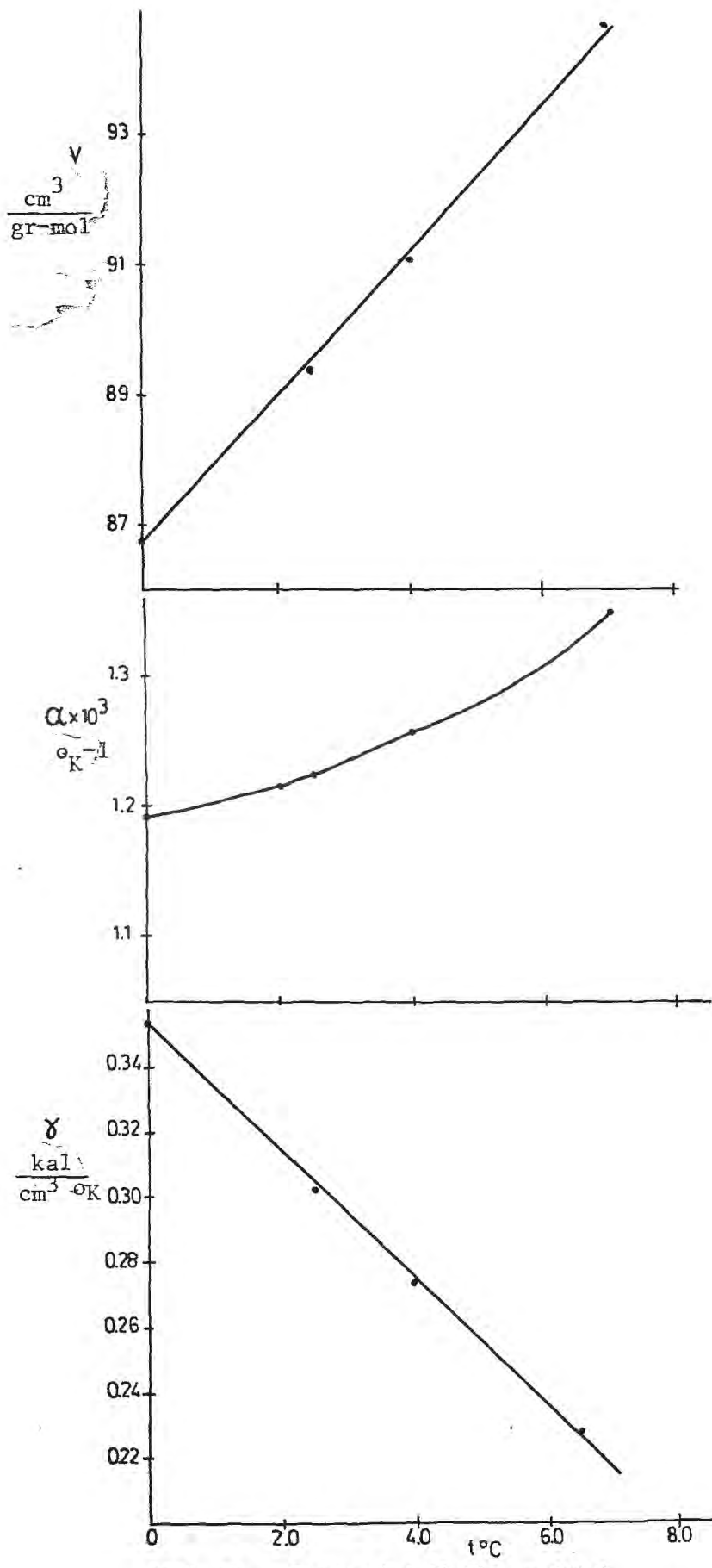
$$T^* = 7548.8 \text{ } ^{\circ}\text{K}$$

$$3. \quad p^* = \gamma T \tilde{v}^2$$

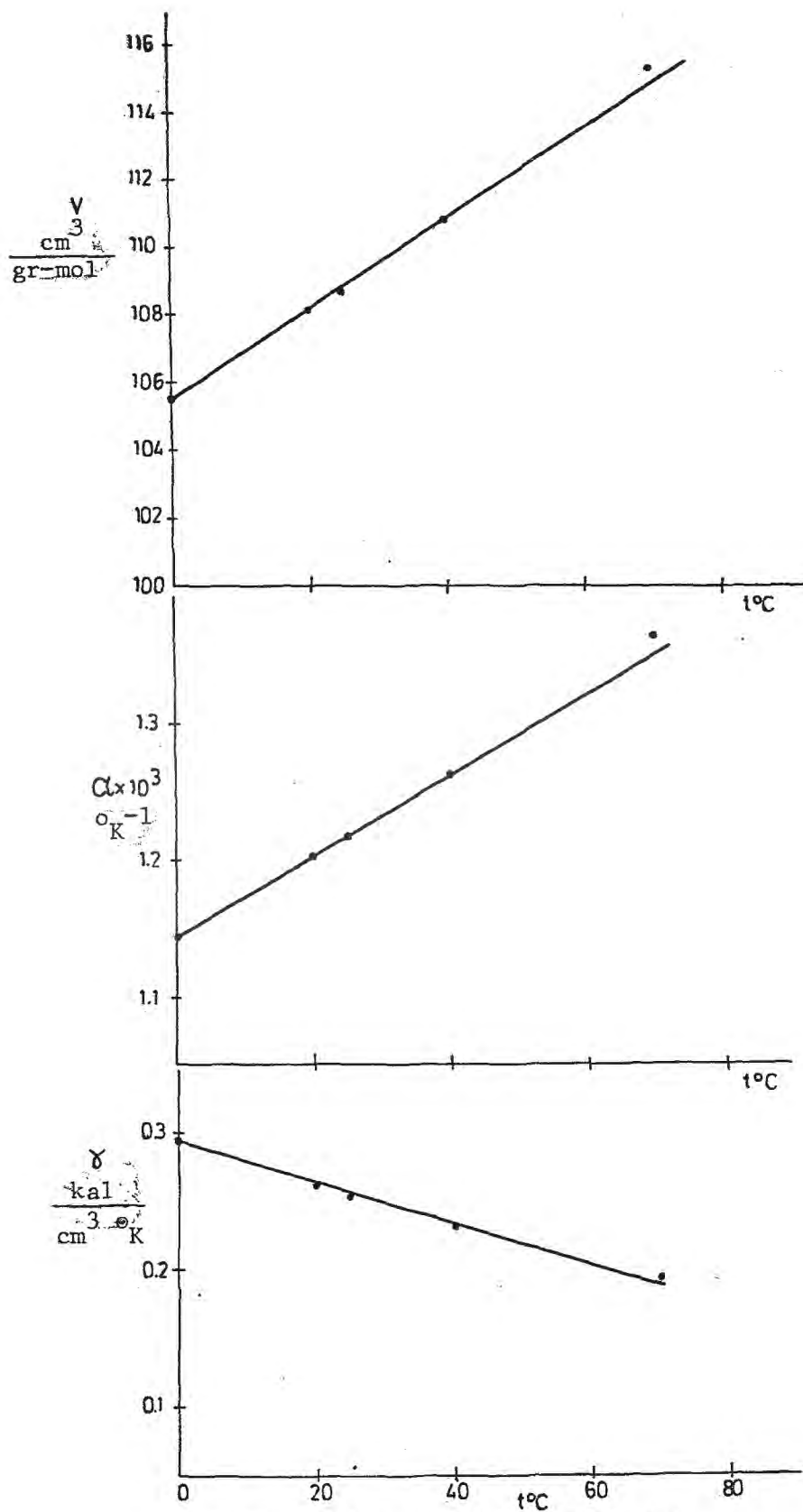
$$p^* = (0.277) (293) (1.1463)^2$$

$$p^* = 107 \text{ kal/cm}^3$$

F.2. BENZEN VE SIKLOHEGZANIN  
V,  $\alpha$ ,  $\gamma$  VERİLERİ



Şekil - F.1. Benzen için  $V, \alpha, \gamma$ - $t$  grafikleri



Şekil- F.2. Sikloheksan için  $V, \alpha, \gamma - t$  grafikleri.

F.3. x PARAMETRESİNİ HESAPLAYAN  
BİLGİSAYAR PROGRAMI

```

C*****
C* CESITLI POLIMER-COZUCU KARISIMLARI ICIN FLORY NIN EQUATION *
C* OF STATE TEORISINI KULLANARAK ETKILESIM PARAMETRESINI *
C* HESAPLAYAN PROGRAM *
C*****
C
C P1STAR COZUCUNUN KARAKTERISTIK BASINCI
C P2STAR POLIMERIN KARAKTERISTIK BASINCI
C P BASINC
C T1STAR COZUCUNUN KARAKTERISTIK SICAKLIGI
C T2STAR POLIMERIN KARAKTERISTIK SICAKLIGI
C T SICAKLIK
C TRED KAPISIMIN INDIRGENMIS SICAKLIGI
C T1RED COZUCUNUN INDIRGENMIS SICAKLIGI
C T2RED POLIMERIN INDIRGENMIS SICAKLIGI
C V1MSTA COZUCUNUN MOLAR KARAKTERISTIK HACMI
C V1STAR COZUCUNUN KARAKTERISTIK HACMI
C V2STAR POLIMERIN KARAKTERISTIK HACMI
C V1 COZUCUNUN SPESIFIK HACMI
C V2 POLIMERIN SPESIFIK HACMI
C V1RED COZUCUNUN INDIRGENMIS HACMI
C V2RED POLIMERIN INDIRGENMIS HACMI
C VRED KAPISIMIN INDIRGENMIS HACMI
C FI2 POLIMERIN HACIM KESRI
C FI1 COZUCUNUN HACIM KESRI
C X12 DEGISIM ETKILESIM PARAMETRESI
C THETA2 POLIMERIN HUCRE KESRI
C S2OS1 HUCRE KESIRLERI ORANI
C KAPA FLORY ETKILESIM PARAMETRESI
C R IDEAL GAZ SABITI
C
C REAL KAPA
C PROGRAMIN VERILERININ OKUNMASI
C READ(5,10)R
C SISEMİN SICAKLIGINI-POLİMER VE COZUCUYU OKU VE YAZ
C READ(5,20)T,POLYM,CO,ZU,CU
C WRITE(6,30)T,POLYM,CO,ZU,CU
C COZUCUNUN PARAMETRELERINI VE SPESIFIK HACMİNİ OKU VE YAZ
C READ(5,40)P1STAR,T1STAR,V1STAR,V1,V1MSTA
C WRITE(6,50)P1STAR,T1STAR,V1STAR,V1MSTA,V1
C POLİMERİN PARAMETRELERİNİ VE SPESİFİK HACMİNİ OKU VE YAZ
C READ(5,60)P2STAR,T2STAR,V2STAR,V2
C WRITE(6,70)P2STAR,T2STAR,V2STAR,V2
C POLİMER-COZUCU SİSTEMİ İÇİN DEĞİŞİM ETKİLEŞİM PARAMETRESİNİ
C VE HUCRE KESİRLERİ ORANINI OKU VE YAZ
C READ(5,80)X12,S2OS1
C WRITE(6,90)X12,S2OS1
C WRITE(6,100)
C COZUCU VE POLİMERİN İNDİRGENMİS ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI
C T1RED=T/T1STAR
C T2RED=T/T2STAR
C V1RED=V1/V1STAR
C V2RED=V2/V2STAR
C SEGMENT FRAKSİYONLARININ BELİRLENMESİ
C F12=0.
C 1 F12=F12+0.05
C F11=1.-F12
C NEWTON-RAPHSON METODU İLE KAPISIMIN İNDİRGENMİS HACMİNİN

```

## HESAPLANMASI

```

VREDE=FI1*V1RED+FI2*V2RED
THETA2=(S2OS1*FI2)/(FI1+S2OS1*FI2)
TRED=((FI1*P1STAR*T1RED+FI2*P2STAR*T2RED)/(FI1*P1STAR+FI2*P2STAR))
9/(1-((FI2*THETA2*X12)/(FI1*P1STAR+FI2*P2STAR)))
A=1./3.
B=4./3.
C=5./3.
D=8./3.
2 FVRED=(TRED**3)*(VREDE**4)+3*(TRED**2)*(VREDE**D)+3*TRED*(VREDE**B
7)-VREDE+1
FDVRED=4*(TRED**3)*(VREDE**3)+8*(TRED**2)*(VREDE**C)+4*TRED*(VREDE
5**A)-1
VRED=VREDE-FVRED/FDVRED
ERR=ABS((VRED-VREDE)/VRED)
IF(ERR.LE.0.00001) GO TO 3
VREDE=VRED
J=J+1
IF(J-100)2,2,4

```

## KİLESİM PARAMETRESİNİN HESAPLANMASI

```

3 KAPA=((P1STAR*V1MSTA)/(P*T*FI2**2))*(3*T1RED*ALOG((V1RED**A-1)/(V
TED**A-1))+(1/V1RED-1/VRED))+((V1MSTA*X12/VRED)*THETA2**2)/(P*T*FI2
U**2)

```

## NUCLARIN YAZILMASI

```

WRITE(6,110)FI2,KAPA
IF(FI2-1.)1,4,4
4 STOP

```

```
10 FORMAT(3X,F5.3)

```

```
20 FORMAT(3X,F5.0,3X,A4,3X,3A4)

```

```
30 FORMAT(10H1,5X,10HSICAKLIK=,F5.0,3H K.,5X,A4,3X,3A4)

```

```
40 FORMAT(3X,F5.1,3X,F5.0,3X,F7.4,3X,F6.4,2X,F7.3)

```

```
50 FORMAT(5X,32HCOZUCUNUN KARAKTERİSTİK BASINCI=,F5.1,7HCC/CC.,/,5X,

```

```
A34HCOZUCUNUN KARAKTERİSTİK SICAKLIĞI=,F5.0,2HK.,/,5X,

```

```
C33HCOZUCUNUN SP.KARAKTERİSTİK HACMI=,F7.4,6HCC/GR.,/,5X,

```

```
C36HCOZUCUNUN MOLAR KARAKTERİSTİK HACMI=,F7.3,8HCC/GMOL.,/,5X,

```

```
D25HCOZUCUNUN SPESİFİK HACMI=,F6.4,6HCC/GR.,/)

```

```
60 FORMAT(3X,F5.1,3X,F6.1,3X,F6.4,3X,F6.4)

```

```
70 FORMAT(5X,32HPOLİMERİN KARAKTERİSTİK BASINCI=,F5.1,7HCC/CC.,/,5X,

```

```
E34HPOLİMERİN KARAKTERİSTİK SICAKLIĞI=,F6.1,2HK.,/,5X,

```

```
F30HPOLİMERİN KARAKTERİSTİK HACMI=,F6.4,6HCC/GR.,/,5X,

```

```
G25HPOLİMERİN SPESİFİK HACMI=,F6.4,6HCC/GR.,/)

```

```
80 FORMAT(3X,F6.3,3X,F5.2)

```

```
90 FORMAT(5X,30HDEĞİŞİM FTKİLESİM PARAMETRESİ=,F6.3,7HCC/CC.,/,5X,

```

```
I22HHUCRE KESİRLERİ OPANI=,F5.2,/)

```

```
100 FORMAT(10X,13HSEGMENT KESİRİ,8X,14HFTKİLESİM PAR.,/,9X,

```

```
J15H-----,6X,14H-----,/)

```

```
110 FORMAT(16X,F4.2,16X,F7.4)

```

```
END

```

SICAKLIK= 273. K. PIB BENZEN  
 COZUCUNUN KARAKTERISTIK BASINCI=155.0CAL/CC.  
 COZUCUNUN KARAKTERISTIK SICAKLIGI=4571.K.  
 COZUCUNUN SP.KARAKTERISTIK HACMI=0.8772CC/GR.  
 COZUCUNUN MOLAR KARAKTERISTIK HACMI=68.518CC/GMOL.  
 COZUCUNUN SPESIFIK HACMI=1.1105CC/GR.

POLIMERIN KARAKTERISTIK BASINCI=107.0CAL/CC.  
 POLIMERIN KARAKTERISTIK SICAKLIGI=7430.7K.  
 POLIMERIN KARAKTERISTIK HACMI=0.9464CC/GR.  
 POLIMERIN SPESIFIK HACMI=1.0756CC/GR.

DEGISIM ETKILESIM PARAMETRESI=10.040CAL/CC.  
 HUCRE KESIRLERI ORANI= 0.58

SEGMENT KESRI	ETKILESIM PAR.
-----	-----
0.05	0.5369
0.10	0.5609
0.15	0.5866
0.20	0.6141
0.25	0.6436
0.30	0.6753
0.35	0.7095
0.40	0.7463
0.45	0.7861
0.50	0.8291
0.55	0.8759
0.60	0.9268
0.65	0.9822
0.70	1.0429
0.75	1.1094
0.80	1.1826
0.85	1.2633
0.90	1.3527
0.95	1.4520
1.00	1.5628

## KAYNAKLAR

1. Meyer, K.H., Lühdemann, R.H., *Helv. Chim. Acta*, 18, (Cilt), 307 (sayfa) (1935).
2. Flory, P.J., "Thermodynamics of High Polymer Solutions" *J.Chem.Phys.*, 9, 660 (1941)
3. Flory, P.J., "Thermodynamics of High Polymer Solutions" *J.Chem. Phys.*, 10, 51 (1942)
4. Huggins, M.L., "Solutions of Long Chain Compounds" *J.Chem. Phys.*, 9, 440 (1941)
5. Huggins, M.L., "Theory of Solutions of High Polymers" *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1712 (1942)
6. Huggins, M.L., "Thermodynamic Properties of Solutions of Long Chain Compounds" *Annals of N.Y.Acad.of Sci.*, 43, 1 (1942)
7. Blanks, R.F., A.C.S.Yayın Özeti, "Engineering Applications of Thermodynamics of Polymer Solutions".
8. Chiou, C.T., Porter, P.E., Schmedding, D.W., "Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water" *Environ. Sci. Technol.* 17, 227 (1983)
9. Hansen, C.M., *J. Paint Technol.*, 39, 105, 505 (1967)
10. Beerbower, A., Dickey, J.R., "Advanced Methods for Predicting Elastomer Fluids Interactions" *Amer. Soc. Lubrication Eng.*, 12, 1 (1969)
11. Huggins, M.L., "Properties of Rubber Solutions and Gels" *Ind. and Eng. Chem.*, 35, 216 (1943)

12. Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press: Ithaca, N.Y., 1953.
13. Flory, P.J., Rehner, J., "Rubber Elasticity" J.Chem.Phys., 11,512 (1943)
14. Flory, P.J., Rehner, J., "Swelling of Cross-linked Polymers" J.Chem.Phys., 11,521 (1943)
15. Doty, P., Zable, H.S., "Determination of Polymer-Liquid Interaction by Swelling Measurements" J.Polym.Sci., 1, 90 (1946)
16. Boyer, R.F., Spencer, R.S., "Some Thermodynamic Properties of Slightly Cross-Linked Styrene-Divinylbenzene Gels" J.Polym.Sci., 3,97 (1948)
17. Doty, P., Brownstein, M., Schlener, W., "Some Thermodynamic Properties of Polystyrene Solutions" J.Phys. Chem., 53, 213 (1949)
18. Flory, P.J., Fox, T.G., "Treatment of Intrinsic Viscosities" J.Am.Chem.Soc., 73, 1904 (1951)
19. Flory, P.J., Fox, T.G., "Intrinsic Viscosity-Temperature Relationships for Polyisobutylene in Various Solvents" J.Am.Chem.Soc., 73,1909 (1951)
20. Flory, P.J., Fox, T.G., "Intrinsic Viscosity Relationships for Polystyrene" J.Am.Chem.Soc., 73, 1915 (1951)
21. Newing, M.L., Trans.Faraday Soc., 46,613 (1950)
22. Bawn, C.E.H., Freeman, R.F.J., Kamaliddin, A.R., Trans. Faraday Soc., 46, 677 (1950)
23. Gee, G., Orr, W.J.C., Trans.Faraday Soc., 42, 507 (1946)

24. Doty, P., Mishuck, E., "The Temperature Dependence of the Osmotic Pressure of Polyvinyl Chloride Solutions" *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1631 (1947)
25. Moore, W. R., Epstein, T. A. et al. "Cellulose Derivative-Solvent Interaction" *J. Polym. Sci.*, 23, 23 (1957)
26. Moore, W. R., Shuttleworth, R., "Thermodynamic Properties of Cellulose Acetate and Cellulose Nitrate" *J. Polym. Sci.*, Pt. A, 1, 733 (1963)
27. Krigbaum, W. R., Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions. IV. Variation of Osmotic Second Coefficient with Molecular Weight" *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1775 (1953).
28. Krigbaum, W. R., Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions. V. Evaluation of Thermodynamic Interaction Parameters from Dilute Solution Measurements" *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5254 (1953)
29. Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions" *J. Chem. Phys.*, 17, 1347 (1949)
30. Flory, P. J., Krigbaum, W. R., "Statistical Mechanics of Polymer Solutions II." *J. Chem. Phys.*, 18, 1086 (1950)
31. Maron, S. H., *J. Polym. Sci.*, 38, 329 (1959)
32. Maron, S. H., Nakajima, N., *J. Polym. Sci.*, 40, 59 (1959)
33. Maron, S. H., Nakajima, N., Krieger, I. M., *J. Polym. Sci.*, 37, 1 (1959)
34. Maron, S. H., Nakajima, N., "A Theory of Thermodynamic Behavior of Nonelectrolyte Solutions. III. The Osmotic Pressure of Polymer Solutions" *J. Polym. Sci.*, 42, 372 (1960)

35. Fox, T.G., Kinsinger, J.B. et. al. "Properties of Dilute Polymer Solutions I. Osmotic and Viscometric Properties of Solutions of Conventional Polymethylmethacrylate" *Polymer*, 3, 71 (1962)
36. Fox, T.G., "Properties of Dilute Polymer Solutions III. Intrinsic Viscosity/Temperature Relationships for Conventional Polymethyl Methacrylate" *Polymer*, 3, 111 (1962)
37. Prigogine, I., Trappeniers, N., Mathot, V., "On the Applications of the Cell Model to r-mer Liquids" *J. Chem. Phys.*, 21, 559 (1953)
38. Prigogine, I., Mathot, V., Trappeniers, N., "On the Statistical Theory of r-mer Solutions" *J. Chem. Phys.*, 21, 560 (1953)
39. Bellemans, A., Naar-Colin, C., "Application of Cell Model to the Statistical Thermodynamics of r-mers Solutions. II." *J. Polym. Sci.*, 15, 121 (1955)
40. Delmas, G., Patterson, D., Somcynsky, T., "Thermodynamics of Polyisobutylene n-Alkane Systems" *J. Polym. Sci.*, 57, 79 (1962)
41. Prigogine, I., Bellemans, A., Naar-Colin, C., "Theorem of Corresponding States for Polymers" *J. Chem. Phys.*, 26, 751 (1957)
42. Prigogine, I., *Molecular Theory of Solutions*, North Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1957
43. Delmas, G., Patterson, D., "The Temperature Dependence of Polymer Chain Dimensions and Second Virial Coefficients" *Polymer*, 7, 513 (1966)

44. Bardin, J.M., Patterson, D., "Lower Critical Solution Temperatures of Polyisobutylene plus Isomeric Alkanes" *Polymer*, 10, 247 (1969)
45. Flory, P.J., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures" *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1833 (1965)
46. Flory, P.J., Abe, A., "The Thermodynamic Properties of Mixtures of Small, Nonpolar Molecules" *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1838 (1965)
47. Flory, P.J., Orwool, R.A., Vrij, A., "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons" *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3507 (1964)
48. Flory, P.J., Orwool, R.A., Vrij, A., "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II. Liquid Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons" *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3515 (1964)
49. Abe, A., Flory, P.J., "Treatment of Liquid-Liquid Phase Equilibria. Hydrocarbon-Perfluorocarbon Mixtures" *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2887 (1966)
50. Eichinger, B.E., Flory, P.J., "Thermodynamics of Polymer Solutions Pt. 1-Natural Rubber and Benzene" *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2035 (1968)
51. Eichinger, B.E., Flory, P.J., "Thermodynamics of Polymer Solutions Pt. 2-Polyisobutylene and Benzene" *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2053 (1968)
52. Eichinger, B.E., Flory, P.J., "Thermodynamics of Polymer Solutions Pt. 3-Polyisobutylene and Cyclohexane" *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2061 (1968)

53. Eichinger, B.E., Flory, P.J., "Thermodynamics of Polymer Solutions Pt.4-Polyisobutylene and n-Pentane" Trans. Faraday Soc., 64, 2066 (1968)
54. Flory, P.J., Ellenson, J.L., Eichinger, B.E., "Thermodynamics of Mixing of n-Alkanes with Polyisobutylene", Macromolecules, 1, 279 (1968)
55. Prager, S., Long, F.A., "Diffusion of Hydrocarbons in Polyisobutylene" J. Am. Chem. Soc., 73, 4072 (1951)
56. Prager, S., Bagley, E., Long, F.A., "Equilibrium Sorption Data for Polyisobutylene-Hydrocarbon Systems" J. Am. Chem. Soc., 75, 2742 (1953)
57. Guillet, J.E., J. Macromol. Sci. Chem., 4, 1669 (1970)
58. DiPaola-Baranyi, G., Guillet, J.E., "Estimation of Polymer Solubility Parameters by Gas Chromatography" Macromolecules, 11, 228 (1978)
59. DiPaola-Baranyi, G., Guillet, J.E., "Estimation of Solubility Parameters for Polyvinylacetate by Inverse Gas Chromatography" J. Chromatography, 116, 349 (1978)
60. DiPaola-Baranyi, G., "Thermodynamic Miscibility of Various Solutes with Styrene-Butyl Methacrylate Polymers and Copolymers" Macromolecules, 14, 683 (1981)
61. DiPaola-Baranyi, G., Degre, P., "Thermodynamic Characterization of Polystyrene-Poly (n-butyl methacrylate) Blends" Macromolecules, 14, 1456 (1981)
62. DiPaola-Baranyi, G., "Estimation of Polymer Solubility Parameters by Inverse Gas Chromatography" Macromolecules, 15, 622 (1982)

63. Ito, K., Guillet J.E. "Estimation of Solubility Parameters for Some Olefin Polymers and Copolymers by Inverse Gas Chromatography" *Macromolecules*, 12, 1163 (1979)
64. Booth, C., Gee, G., et al., "Studies in The Thermodynamics of Polymer-Liquid Systems, Pt.1-Natural Rubber and Polar Liquids" *Polymer*, 5, 343 (1964)
65. Booth, C., Gee, G., Taylor, W.D., "Studies in The Thermodynamics of Polymer-Liquid Systems. Pt.2- A Reassessment of Published Data" *Polymer*, 5, 353 (1964)
66. Flory, P.J., Daoust, H., "Osmotic Pressures of Moderately Concentrated Polymer Solutions" *J. Polym. Sci.*, 25, 429 (1957)
67. Flory, P.J., Shih, H., "Thermodynamics of Solutions of Poly (dimethylsiloxane) in Benzene, Cyclohexane and Chlorobenzene" *Macromolecules*, 5, 761 (1972)
68. Muramoto, A., "Studies on the Interaction Parameter in Polysiloxane Solutions" *Polymer Journal*, (Japan), 1, 450 (1970)
69. Muramoto, A., "Dependence of Interaction Parameter on Molecular Weight and Concentration for Solutions of Poly (dimethylsiloxane) in Methyl ethyl ketone" *Polymer*, 23, 1311 (1982)
70. Sugamiya, K., Kuwahara, N., Kaneko, M., "Thermodynamic Properties of Moderately Concentrated Solutions of Poly (dimethylsiloxane) in n-Alkanes" *Macromolecules*, 7, 66 (1974)

71. Baker, C.H., Brown, W.B., et.al. "A study of Thermodynamic Properties and Phase Equilibria of Solutions of Polyisobutene in n-Pentane" *Polymer*, 3, 215 (1962)
72. Okazawa, T., Kaneko, M., "Role of Free Volume Change on Polymer Solutions; Osmotic Pressure of Moderately Concentrated Polyisobutene-Normal Alkane Systems" *Polymer Journal*, 2, 747 (1971)
73. Orwool, R.A., Flory, P.J., "Equation of State Parameters for Normal Alkanes. Correlation with Chain Length" *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6814 (1967)
74. Orwool, R.A., Flory, P.J., "Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of n-Alkanes" *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6822 (1967)
75. Prausnitz, J.M., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1969)
76. Hildebrand, J., Scott, R., *Regular Solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
77. Flory, P.J., "Thermodynamics of Dilute Solutions of High Polymers" *J. Chem. Phys.*, 13, 453 (1945)
78. Mark, H.F., Gaylord, N.G., Bikales, N.M., (Eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley-Interscience, New York, 1964
79. Stockmayer, W.H., Casassa, E.F., "The Third Virial Coefficients in Polymer Solutions", *J. Chem. Phys.*, 20, 1560 (1952)
80. Yamakawa, H., "Third Virial Coefficient of Polymer Solutions" *J. Chem. Phys.*, 42, 1764 (1965)

81. Fox, T.G., Flory, P.J., Bueche, A.M., "Treatment of Osmotic and Light Scattering Data for Dilute Solutions" J. Am. Chem. Soc., 73, 285 (1951)
82. Orofino, T.A., Flory, P.J., "Relationship of The Second Virial Coefficient, to Polymer Chain Dimensions and Interaction Parameters" J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957)
83. Prigogine, I., Bellemans, A., "Application of Cell Model to The Statistical Thermodynamics of Solutions", J. Chem. Phys. 21, 561 (1953)
84. Flory, P.J., "Thermodynamics of Polymer Solutions" Discussions of Faraday. Soc., 47, 7 (1970)
85. Burrell, H., Off. Diges., 27, 726 (1955)
86. Van Arkel, A.E., Trans. Faraday Soc., 42B, 81 (1946)
87. Hildebrand, J., Scott, R., Regular Solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1962)
88. Blanks, R.F., Prausnitz, J.M., "Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems" I and EC, Fund., 3, 1 (1964)
89. Prausnitz, J.M., "Screen Extraction Solvents This Way" Petroleum Refining (Hydr. Proc.), 44, 237 (1965)
90. Hansen, C., Beerbower, A., "Solubility Parameters", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2<sup>nd</sup> Ed., Supp. V, p. 889 (1971)
91. Ahmad, H., Yaseen, M., "Application of a Chemical Group Contribution Technique for Calculating Solubility Parameters of Polymers" Polym. Eng. and Sci., 19, 858 (1979)

92. Koenhem, D.M., Smolders, C.A., *J.App.Polym.Sci.*, 19, 1163 (1975)
93. Suh, K.W., Clarke, D.H., "Cohesive Energy Densities of Polymers from Turbidimetric Titrations" *J.Polym.Sci.*, 5, 1671 (1967)
94. Small, P.A., *J.App. Chem.*, 3, 71 (1953)
95. Tompa, H., *Polymer Solutions*, Butterworths: London, 1956.
96. Hildebrand, J., Scott, R., *Solubility of Non-Electrolytes*, 3<sup>rd</sup> Ed, Reinhold Publishing, Corp., New York, 1949
97. Tobolsky, A.V., Mark, H.F., *Polymer Science and Materials* Wiley-Interscience, U.S.A., 1971
98. Kaufman, H.S., Falcetta, J.J., *Introduction of Polymer Science and Technology*, Wiley-Interscience, U.S.A., 1977
99. Debye, P., *J.App.Phys.*, 15, 338 (1944); *Phys. and Colloid Chem.*, 51, 18 (1947)
100. Zimm, B.H., *J.Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)
101. Moore, W.J., *Physical Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed. Longman Group LTD., London, 1972
102. Boyer, R.F., "Deswelling of Gels by High Polymer Solutions" *J.Chem.Phys.*, 13, 363 (1945)
103. Flory, P.J., "Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures" *J.Chem.Phys.*, 18, 108 (1950)
104. Kuhn, W., Pasternak, Kuhn, W., *Helv. Chim. Acta*, 30, 1705 (1947)
105. Kuhn, W., Kuhn, H., *Helv. Chim. Acta.*, 29, 1615, 1634 (1946)
106. Newman, R.D., Prausnitz, J.M., "Polymer-Solvent Interactions from Gas-Liquid Partition Chromatography" *J.Phys.Chem.*, 76, 1492 (1972)

107. Newman, R.D., Prausnitz, J.M., "Polymer-Solvent Interactions from Gas-Liquid Chromatography" *J. Paint Techn.*, 45, 33 (1973)
108. Oishi, T., Prausnitz, J.M., "Solubilities of Some Polar Fluids in Copolymers" *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 17, 109 (1978)
109. Mandelkern, L., Long, F.A., "Rate of Sorption of Organic Vapors by Films of Cellulose Acetate" *J. Polym. Sci.*, 6, 457 (1951)
110. Kawai, T., "Freezing Point Depression of Polymer Solutions and Gels" *J. Poly. Sci.*, 32, 425 (1958)
111. Outer, P., Carr, C.I., Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 18, 830 (1950)
112. Guggenheim, E.A., Mc Glashan, M.G., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 206 (1952)
113. Doty, P.M., et al., *J. Phys. Chem.*, 53, 213 (1949)
114. Frank, Mark, *J. Poly. Sci.*, 6, 243 (1951)
115. Suh, K.W., Clarke, D.H., "Cohesive Energy Densities of Polymers from Turbidimetric Titrations" *J. Polym. Sci.*, 5, 1671 (1967)
116. Freeman, P.I., Rowlinson, J.S., "Lower Critical Points in Polymer Solutions" *Polymer*, 1, 20 (1959)
117. Yeadon, R.E. M.Sc. Thesis, Manchester, 1957.
118. Eichinger, B.E., Flory, P.J., "Determination of the Equation of State of Polyisobutylene" *Macromolecules*, 1, 285 (1968)
119. Allen, G., Gee, G., Wilson, G.J., "Intermolecular Forces and Chain Flexibilities in Polymers: 1. Internal

- Pressures and Cohesive Energy Densities of Simple Liquids" *Polymer*, 1, 456 (1960)
120. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Vol.1, Elsevier Publishing Co., N.Y., 1950
121. Watters, C., Daoust, H., Rinfret, M., *Can. J. Chem.*, 38, 1087 (1960)
122. Bawn, C.E., Patel, R.D., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1664 (1956)
123. Patterson, D., Delmas, G., Somcynsky, T., "A Comparison of Lower Critical Solution Temperatures of Some Polymer Solutions" *Polymer*, 8, 503 (1967)
124. Lakhanpal, M.L., Conway, B.E., "Studies on Polyoxypropylene Glycols-Pt. I-Vapor Pressures and Heats of Mixing in the Systems: Polyglycols-Methanol" *J. Polym. Sci.*, 46, 75 (1960)
125. Conway, B.E., Lakhanpal, M.E., "Studies on Polyoxypropylene Glycols. Pt. II-Derived Thermodynamic Function for the Systems: Polyglycols-Methanol" *J. Polym. Sci.*, 46, 93 (1960)
126. Kenji, K., Tatsuyiki, A., Miyazaki, Y., "Further Study on the Evaluation of Molecular Weight Dependence of  $\chi$ -Parameters by Phase Equilibrium Experiment on Polystyrene-Methylcyclohexane System" *Polymer J. (Japan)*, 14, 355 (1982)
127. Ahmad, H., "Solubility Parameter of Acrylamide Series Polymers Through its Components and Group Contribution Technique" *J. Macrom. Sci. Chem.*, A17, 585 (1982)

128. Weast, R.C. (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics;  
58<sup>th</sup> Ed., CRC Press, U.S.A.
129. Flory, P.J., "Molecular Weights and Intrinsic Viscosities  
of Polyisobutylenes" J.Am.Chem.Soc., 65, 372 (1943)
130. Huggins, M.L., "Molecular Weights of High Polymers"  
Ind. and Eng. Chem., 35, 980 (1943)