

Termoplastik Elastomerlerde Organik Buharların Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi

Sevilay Altınbaş

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2011

Determination of the Diffusion Coefficients of Organic Vapours into Thermoplastic
Elastomers

Sevilay Altınbaş

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2011

Termoplastik Elastomerlerde Organik Buharların Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi

Sevilay Altınbaş

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Termodinamik ve Temel İşlemler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

Haziran 2011

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sevilay Altınbaş'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Termoplastik Elastomerlerde Organik Buharların Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ayşegöl Aşkın

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Ayşegöl Aşkın

Üye: Prof. Dr.Seniha Güner

Üye: Prof. Dr.Osman Sermet Kabasakal

Üye: Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

Üye: Yrd. Doç. Dr. Macit Nurbaş

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Termoplastik elastomerlerde (Stiren-Bütadien-Stiren (SBS), Stiren-Etilen/Bütülen-Stiren (SEBS), Stiren-İzopren-Stiren (SIS)) n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 40-70 °C sıcaklık aralığındaki sonsuz seyrelme difüzyon ve aktivite katsayıları ile Flory-Huggins etkileşim parametreleri dolgulu kolon kullanılarak, Ters Gaz Kromatografisi (TGK) tekniği ile belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz akış hızı ile kromatografik pik genişliğindeki değişimden difüzyon katsayısını belirlemek için Van Deemter eşitliği kullanılmıştır. Elde edilen lineer bağıntı bu çalışma için Van Deemter eşitliğinin uygun olduğunu göstermiştir. Sonsuz seyrelme difüzyon katsayıları artan sıcaklıkla artmış, sonsuz seyrelme aktivite katsayıları artan sıcaklıkla azalmıştır. Tüm çözücüler için difüzyon katsayıları SBS>SIS>SEBS sırasında azalmaktadır. Sonsuz seyrelme difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile verilir. Aktivasyon enerjisi bu eşitlikten hesaplanmıştır. Flory-Huggins etkileşim parametrelerine göre benzen çalışılan tüm sıcaklıklarda SBS için iyi bir çözücüdür.

Anahtar Kelimeler: Difüzyon katsayısı, Aktivite katsayısı, Ters Gaz Kromatografisi, Termoplastik elastomerler.

SUMMARY

The infinite dilution diffusion, activity coefficients and Flory-Huggins interaction parameters of n-hexane, cyclohexane and benzene in some thermoplastic polymers (Styrene-Butadiene-Styrene (SBS), Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene (SEBS), Styrene-Polyisoprene-Styrene (SIS)) were determined in the temperature range of 40-70 °C by inverse gas chromatography (IGC) with packed column. The Van Deemter equation was used to determine the diffusion coefficients from the variation in chromatographic peak width with carrier gas flow rate. The good linear relation indicated that the Van Deemter equation used in this work was reliable. The infinite dilution diffusion coefficient increased and the infinite dilution activity coefficient decreased with increased temperature. All of the solute infinite dilution diffusion coefficients decreased in the order of SBS>SIS>SEBS. The interdependence of the infinite dilution diffusion coefficient and temperature was in accordance with Arrhenius equation well. Activation energies were obtained from the Arrhenius equation. According to Flory-Huggins interaction parameters, benzene is the good solvent for SBS in the range of studied temperature.

Keywords: Diffusion Coefficient, Activity Coefficient, Inverse Gas Chromatography, Thermoplastic elastomers.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve her türlü yardımlarını esirgemeyen, tecrübeleriyle çalışmalarımda bana yol gösteren, derin bilgisinden faydalandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşegül Aşkın'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca çalıştığımız polimerleri sağlayan üretici firma Polimeri Europa ve çalışma ortağımız Bolonya Üniversitesi öğretim üyesi M. Giacinti Baschetti'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bana güç veren, tahsilimi tamamlamamı sağlayan, her zaman sevincimi ve hüznümü paylaşan anne ve babama, kardeşlerime sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Bu tez 110M007 nolu hızlı destek projesi ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ	1
2. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER	4
2.1. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırması	4
2.2. Stiren Tabanlı Termoplastik Elastomerler	7
2.2.1. Stiren tabanlı termoplastik elastomerlerin yapısı	8
2.3. Ters Gaz Kromatografisi	12
2.3.1. Difüzyon katsayılarının belirlenmesi	14
2.3.2. Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi	16
2.3.3. Aktivite katsayılarının belirlenmesi	17
2.3.4. Flory-Huggins etkileşim parametresinin belirlenmesi	18
2.4. Literatür Özeti	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	24
3.1. Materyal.....	24
3.2. Kolonun Hazırlanması	24
3.3. Elüsyon Piklerinin Eldesi	25

4.	SONUÇLAR	27
4.1.	Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi.....	36
4.2.	Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi	41
4.3.	Aktivite Katsayılarının Belirlenmesi.....	44
4.4.	Flory-Huggins Etkileşim Parametrelerinin belirlenmesi.....	47
5.	TARTIŞMA	48
6.	EK AÇIKLAMALAR.....	54
7.	KAYNAKLAR DİZİNİ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Ticari termoplastik elastomerlerin şematik sınıflandırması	5
Şekil 2.2. Blok kopolimer TPE'nin erime ve katılaşması	6
Şekil 2.3. Ticari bir kopolyesterin kimyasal yapısı	6
Şekil 2.4. Stiren tabanlı blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapısı	7
Şekil 2.5. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) blok kopolimerlerinin faz yapısı	9
Şekil 2.6. Stiren tabanlı blok kopolimerlerin zincir yapıları. Sırasıyla a. SBS; b. SIS; c. SEBS termoplastik elastomerleri	11
Şekil 2.7. Stiren tabanlı TPE'lerde stiren oranı artışına göre morfoloji değişiminin şematik görünümü	11
Şekil 4.1. n-Hekzan-SEBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	36
Şekil 4.2. Sikloheksan-SEBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	37
Şekil 4.3. Benzen-SEBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	37
Şekil 4.4. n-Hekzan-SBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	38
Şekil 4.5. Sikloheksan-SBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	38
Şekil 4.6. Benzen-SBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	39

Şekil 4.7. n-Hekzan-SIS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	39
Şekil 4.8. Sikloheksan-SIS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	40
Şekil 4.9. Benzen-SIS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki	40
Şekil 4.10. SEBS için $\ln D^\infty$ 'ye karşı 1/T grafiği.....	42
Şekil 4.11. SBS için $\ln D^\infty$ 'ye karşı 1/T grafiği	42
Şekil 4.12. SIS için $\ln D^\infty$ 'ye karşı 1/T grafiği	43
Şekil 4.13. SEBS için sıcaklık ile Ω_1^∞ 'nin değişimi	45
Şekil 4.14 SBS için T ile Ω_1^∞ 'nin değişimi	45
Şekil 4.15 SIS için T ile Ω_1^∞ 'nin değişimi.....	46
Şekil 5.1. Ortalama aktiflik katsayı değerleri	51
Şekil 5.2 Flory-Huggins parametreleri	52
Şekil A. 1.n-Hekzan – SEBS için 60 ⁰ C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	54
Şekil A. 2.n-Hekzan – SEBS için 60 ⁰ C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	54
Şekil A. 3.n-Hekzan – SEBS için 60 ⁰ C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	55
Şekil A. 4.n-Hekzan – SEBS için 60 ⁰ C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	55
Şekil A. 5. Sikloheksan – SEBS için 70 ⁰ C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	55
Şekil A. 6. Sikloheksan – SEBS için 70 ⁰ C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	56
Şekil A. 7. Sikloheksan – SEBS için 70 ⁰ C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	56

Şekil A. 8. Sikloheksan – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	56
Şekil A. 9. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	57
Şekil A. 10. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	57
Şekil A. 11. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	57
Şekil A. 12. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	58
Şekil A. 13. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	58
Şekil A. 14. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	58
Şekil A. 15. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	59
Şekil A. 16. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	59
Şekil A. 17. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	59
Şekil A. 18. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	60
Şekil A. 19. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	60
Şekil A. 20. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	60
Şekil A. 21. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	61
Şekil A. 22. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	61
Şekil A. 23. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	61
Şekil A. 24. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	62
Şekil A. 25. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	62
Şekil A. 26. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki 40 ml/dk).....	62
Şekil A. 27. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	63
Şekil A. 28. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	63
Şekil A. 29. Sikloheksan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	63

Şekil A. 30. Siklohekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	64
Şekil A. 31. Siklohekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	64
Şekil A. 32. Siklohekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	64
Şekil A. 33. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk).....	65
Şekil A. 34. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk).....	65
Şekil A. 35. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk).....	65
Şekil A. 36. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk).....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Blok-kopolimerlerin özellikleri	24
Çizelge 3.2. Çalışma şartları ve kolon özellikleri	26
Çizelge 4.1. SEBS için elüsyon pik verileri	27
Çizelge 4.2. SBS için elüsyon pik verileri	30
Çizelge 4.3. SIS için elüsyon pik verileri	33
Çizelge 4.4. Organik bileşik – SEBS, SBS ve SIS için sonsuz seyrelme bölgesinde difüzyon katsayısı değerleri	41
Çizelge 4. 5. Aktivite katsayıları	44
Çizelge 4. 6. Flory-Huggins parametreleri	47
Çizelge 5. 1.Flory-Huggins parametrelerinin literatürle karşılaştırılması	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
\bar{a}	birim uzunluk başına gaz faz hacmi
γ_1^∞	mol kesrine göre sonsuz seyrelme aktivite katsayısı
ΔE_D	aktivasyon enerjisi
φ_1^s	çözücünün doymuş fugasite katsayısı.
ρ_s	destek malzemesinin yoğunluğu
ρ_2	polimerin yoğunluğu
Ω_1^∞	kütle kesrine göre sonsuz seyrelme aktivite katsayısı
B	polibütadien
B_{11}	ikinci virial katsayı
C	kolon özellikleri ile ilgili bir parametre
D_0	sıcaklıktan bağımsız ön exponensiyel difüzyon katsayısı
D^∞	sonsuz seyrelme bölgesindeki difüzyon katsayısı
d_2	sabit fazın kalınlığı
d_s	destek partikülünün ortalama çapı
EB	poli(etilen-bütilen)
F	taşıyıcı gazı akış hızı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
g	yer çekimi ivmesi
H	teoriksel plaka eşdeğer yüksekliği
I	poliizopren
j	James-Martin basınç düzeltme faktörü
l	kolon yüksekliği
M_1	çözücünün mol kütlesi
M_2	destek katısı üzerindeki polimerin mol kütlesi
P_0	taşıyıcı gazın çıkış basıncı
P_1^s	saf çözücünün doymuş buhar basıncı
P_i	taşıyıcı gazın kolon giriş basıncı
PDMS	polidimetilsilokzan
PIB	poliizobütülide
PLGA	poli laktid ko glikolid
PMMA ko BMA	poli (metil metakrilat ko bütül metakrilat)
PVA	polivinil alkol
R	ideal gaz sabiti
SBS	Stiren-Bütadien-Stiren
SEBS	Stiren-Etilen/Bütülen-Stiren

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
SIS	Stiren-İzopren-Stiren
T	kolon sıcaklığı
T_0	Taşıyıcı gaz çıkış sıcaklığı
T_c	kritik sıcaklık
T_e	erime sıcaklığı
t_0	inert gazın kolondaki alıkonma zamanı (ölü zaman)
t_1	çözücünün alıkonma zamanı
$t_{1/2}$	pik yarı yüksekliğindeki genişlik
TCD	ısı iletkenlik dedektörü
TGK	ters gaz kromatografisi
TPE	termoplastik elastomerler
u	taşıyıcı gaz akış hızı
V_1	organik bileşiğin molar hacmi
v_2	polimerin özgül hacmi
v_g^0	273,15 K'de sonsuz seyreltik bölgede polimer fazın her gramı için alıkonma zamanı
V_c	organik bileşiğin kritik hacmi
w_2	destek malzemesinin üzerine kaplanmış polimerin miktarı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
w_2	kolondaki polimer miktarı
w_s	destek malzemesinin miktarı
Z_c	kritik sıkıştırılabilirlik faktörü
ρ_r	bileşiğin indirgenmiş yoğunluğu

1. GİRİŞ

Polimerizasyon, uçucu madde giderimi, vakum/gaz sıyırma ve kurutma gibi polimerlerin farklı üretim işlemlerinde kütle aktarımı ve denge bilgisi çok önemlidir. Polimer eriyiklerinde veya çözeltilerde küçük moleküllerin difüzyon ve aktivite katsayılarının doğru ölçümü zor fakat önemli olan konulardır.

Düşük molükül ağırlıklı polimerlerin polimerizasyon süreçlerinde moleküler difüzyon önemli rol oynar. Polimer sentezi ve uçucu madde giderimi gibi pek çok sürecin dizaynı ve optimizasyonu polimer-çözücü sisteminin difüzyon ve termodinamik verilerine bağlıdır. Pek çok polimerin üretiminde, dönüşmeyen monomerler ve uzaklaştırılmayan çözücüler gibi düşük molükül ağırlıklı türler üründe safsızlığa sebep olur. Kalite, sağlık, güvenlik ve çevresel standartlar açısından bu safsızlıklar polimerden uzaklaştırılmalıdır. Gıdaların ve kimyasalların paketlenmesi, medikal ilaçlar ve biyosensörler gibi farklı uygulama alanlarında, polimerik malzemelerin kullanımında küçük moleküllerin aktarım mekanizmalarının bilinmesi önemlidir (Etxabarren, et al., 2003; Surana, et al., 1997).

Termoplastik Elastomerler (TPE), termoplastik malzemelerin kolay işleme ve geri dönüşüm özellikleriyle, termoset kauçukların fiziksel özellikleri olan esneklik ve elastikiyeti bir araya getiren çok yönlü bir malzeme grubudur.

TPE'ler yapı itibarı ile biri kauçuk özellikleri gösteren elastomerik, diğeri ise termoplastik özellikleri gösteren rijid yapıda iki fazdan oluşan malzemeler olarak tanımlanır. Elastomerik faz, elastikiyet, yumuşaklık, esneklik, kalıcı deformasyon ve minimum kullanım sıcaklığı gibi malzemenin kauçuk malzemelere benzer özelliklerini belirler.

Özellikle stiren tabanlı blok kopolimerler işlenebilirlikleri ve mekanik özellikleri nedeniyle termoplastik elastomerler içerisinde endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan grubu oluşturmaktadır. Stirenik blok kopolimerler A-B-A blokları halinde tekrar eden bir yapıya sahiptir. Bu yapıda A blokları sert termoplastik grupları, B blokları ise elastomerik grupları temsil ederler. Stiren-Bütadien-Stiren (SBS), Stiren-Etilen/Bütülen-Stiren (SEBS), Stiren-İzopren-Stiren (SIS), TPE uygulamalarında en sıklıkla kullanılan stirenik blok kopolimerlerdir.

Son yıllarda stiren tabanlı blok kopolimerler üzerine yapılan araştırmalar artmaktadır. Özellikle mekanik ve fiziksel özellikleri, reolojisi, yapısı ile ilgili yapılan çalışmalar literatürde yer almaktadır (Adams et al., 1994; Carreras et al., 2006; Rivera-Gastelum et al., 1993). Buna rağmen bu tip kopolimerlerin, davranışlarının tümünün anlaşılması zordur ve kompleks malzemeler gibi oldukları düşünülür. Stiren-dien blok kopolimerlerde gazların, buharların çözünürlüğü ve difüzyonu ile ilgili literatürde sınırlı miktarda veri bulunmaktadır (Giotto, et al., 2005; Lau, et al., 1982; Wang, et al., 2006).

Ters Gaz Kromatografisi (TGK) sorpsiyon ve yığın dengesine dayanan gravimetrik buhar sorpsiyon/desorpsiyonu, polimer çözeltilerinde difüzivitenin ve çözünürlüğün ölçülmesinde kullanılan standart yöntemdir (Zeng, et al., 2006; Zhao, et al., 2006a).

Literatürde, difüzyon katsayısı verilerin çoğu gravimetrik sorpsiyon çalışmasıyla belirlenmiştir. Bu yöntem bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Oldukça geniş derişim aralığında difüzyon katsayısının belirlenmesine olanak sağlar. Deneyler oldukça uzun sürer ve özellikle eser miktarda çözücü miktarının belirlenmesi zor olabilmektedir. Bu nedenle, TGK metodu, gravimetrik sorpsiyon yöntemi gibi statik tekniklere alternatif olarak önerilen bir yöntemdir.

TGK yönteminde, incelenecek polimerik malzemeler (sabit faz) ya inert katı destek yüzeyine (dolgulu kolon) ya da kolon duvarına (kapiler kolon) ince bir film halinde kaplanır. Uçucu madde inert gaz vasıtasıyla kolon boyunca elue edilir. Çözücünün (prob) alıkonma zamanı ve elüsyon pikinin şekli, çözücü-sabit faz arasındaki etkileşime bağlıdır. “Ters” terimi çalışmada kromatografik ayırma işlemi yerine sabit fazın incelendiğini gösterir. TGK, kolay, doğru, ve hızlı veri alma kolaylığını sağlar. Ayrıca çok düşük yüzey kaplanmalarında bile çalışmaya imkan sağlar. Kullanılan adsorban ve adsorplanan miktar çok az olduğundan yöntemlere kıyasla madde sarfıyatı daha az olur.

Bu çalışmada, TGK yöntemiyle sonsuz seyreltik bölgede n-hekzan, siklohekzan ve benzenin SBS, SEBS ve SIS’deki difüzyon ve aktivite katsayıları ile Flory Huggins etkileşim parametreleri belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

2. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

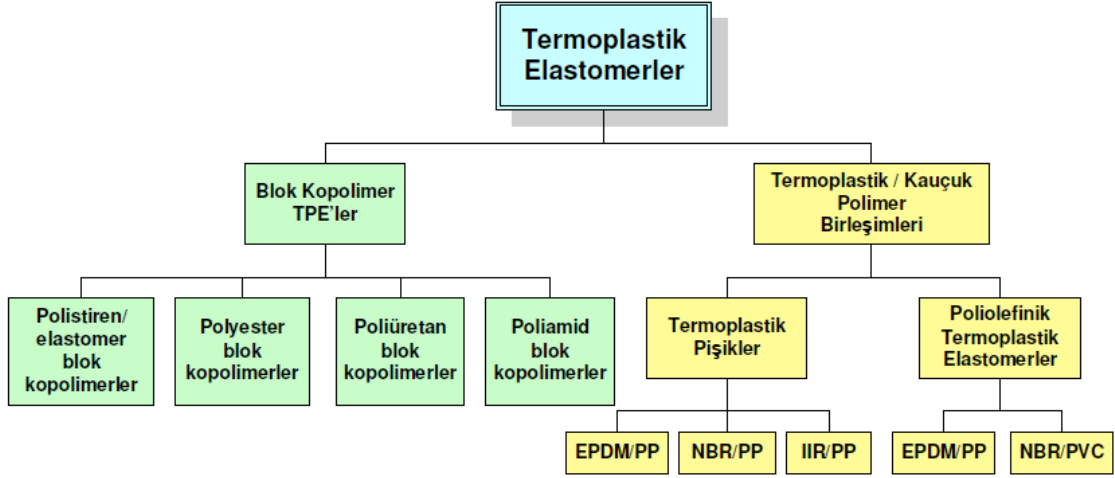
Termoplastik elastomerler (TPE), ASTM D 1566'da “vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin tersine, termoplastik malzemeler gibi işlenebilir ve geri dönüştürülebilir bir grup kauçuk benzeri malzeme” olarak tanımlanmaktadır. Daha yumuşak TPE'ler gerçek kauçuklardır; daha sert olanlar genellikle kauçuğumsu değildir, yumuşak ve darbe dayanımı arttırılmış termoplastiklere benzemektedir.

Tüm TPE'ler, erime sıcaklığına (T_e) sahiptir ve bu sıcaklığın üzerinde akışkan hale gelerek termoplastiklerin işleme yöntemleri ve cihazları ile üretilebilmektedir. T_e değerinin altında TPE, yumuşak, esnek ve elastik bir malzemedir ve genellikle benzer sertlik ve dayanımdaki termoset kauçukların yerine kullanılabilir. Erime /sertleşme işlemi tersinir olduğundan, bu malzemeler aynı zamanda termoplastiktir. Bu sayede, hem üretim hurdası, hem de kullanılmış parçalar geri dönüştürülebilmektedir. (Dick, 2001).

2.1. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırması

Ticari TPE'ler kimya ve morfolojisine göre sınıflandırılabilir. Kimyaları moleküler seviyedeki bileşimi kapsamakta, morfolojileri ise moleküler seviyede bileşimi ile ilgilenmektedir. TPE'lerin işlenebilirliği, özellikleri ve işlevselliği, kimya ve morfolojisinden ciddi ölçüde etkilenmektedir.

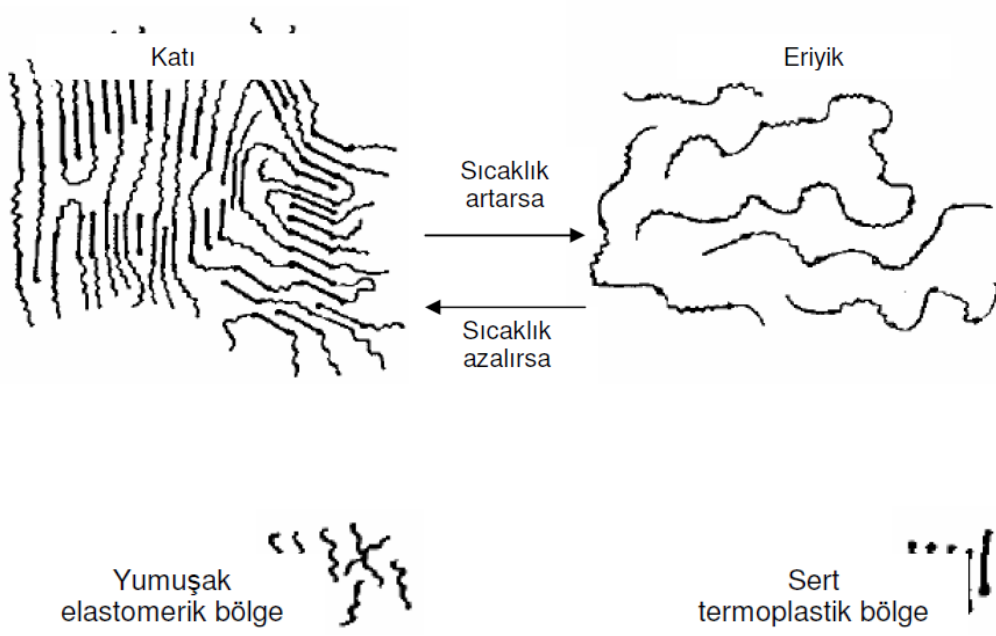
Şekil 2.1.'de ticari anlamda önem taşıyan TPE'lerin sınıflandırması şematik biçimde gösterilmiştir. Bu malzemeler blok kopolimerler veya termoplastik / kauçuğumsu polimer birleşimleri olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Tüm TPE çeşitleri, biri sert ve diğeri yumuşak ve kauçuğumsu olan, iki veya daha çok polimerik faz içermektedir (Deniz, vd., 2008).



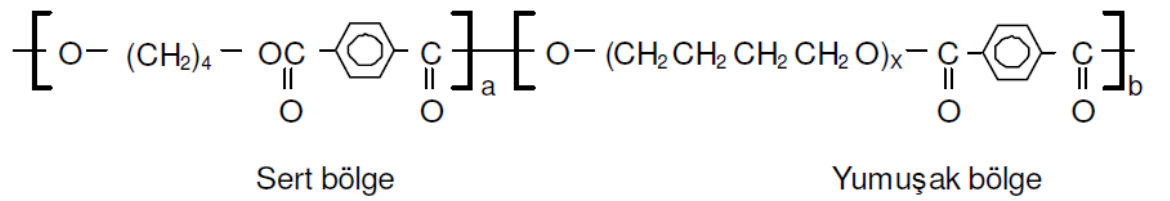
Şekil 0.1. Ticari termoplastik elastomerlerin şematik sınıflandırması

Blok kopolimer TPE'ler, değişimli sert ve yumuşak bölgelerden oluşan bir polimer zincirinden oluşmaktadır. Katılmış haldeyken (T_e 'in altında), farklı zincirlerin sert bölgeleri bir araya gelerek sert, termoplastik bölgeler oluşturmakta, yumuşak bölgeler ise elastomerik bölümleri meydana getirmektedir (Şekil 2.2.). Yumuşak bölgelerdeki zincir hareketleri sert bölgelerdekinden çok daha fazladır. Bundan dolayı, sert bölgeler (termoplastik faz) yumuşak bölgelerdeki zincir hareketlerini de engellemektedir. Bu durum, termoset kauçuğun zincir hareketlerinin kükürt çapraz bağları veya karbon siyahı parçacığı tarafından sınırlandırılmasına benzetilebilir. Bir blok kopolimer T_e sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, sert bölgelerin zincirleri arasındaki bağlar bozularak, kalıplama, çekme veya diğer işleme yöntemlerine uygun bir erimiş, akma malzeme haline gelmektedir. Erimiş TPE, T_e sıcaklığının altına soğutulduğunda, sert bölgeler bir araya gelmekte, tekrar katılaşmakta ve son kalıplanmış şeklini almaktadır (Walker and Rader, 1988).

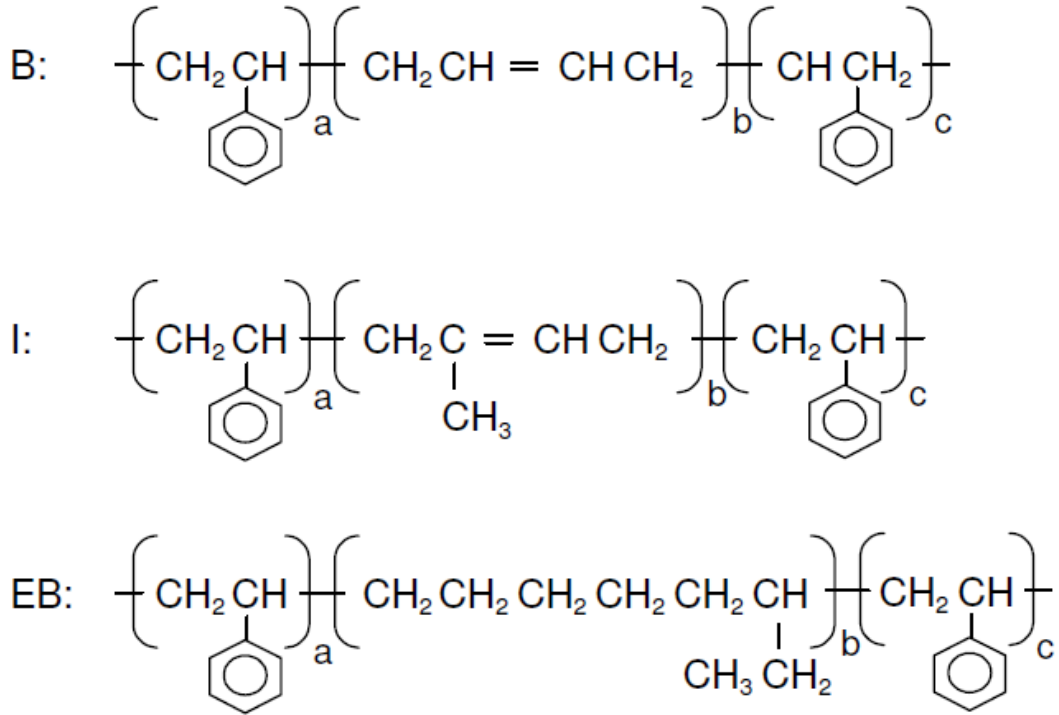
Yapıyı açıklamak amacıyla da Şekil 2.3. ve 2.4. 'de , sırasıyla, kopolyesterler ve stiren tabanlı blok kopolimerlere ait kimyasal yapı örnekleri verilmiştir (Deniz, vd., 2008).



Şekil 0.2. Blok kopolimer TPE'nin erime ve katılaşması



Şekil 0.3. Ticari bir kopolyesterin kimyasal yapısı (a=16 – 40, x=10 – 50, b=16 – 40)



Şekil 0.4. Stiren tabanlı blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapısı (a ve c = 50 – 80, b = 20 – 100); B, I ve EB bölgeleri sırasıyla polibütadien, poliizopren ve poli(etilen-bütilen) anlamına gelir.

2.2. Stiren Tabanlı Termoplastik Elastomerler

Stiren tabanlı termoplastik elastomerler yaklaşık olarak 1965 yılında ortaya çıkartılan malzeme grubudur. Vulkanize kauçukların çoğu fiziksel özelliğine (yumuşaklık, esneklik) sahip olmakla birlikte termoplastikler gibi işlenebilmektedirler. Plastik endüstrisinde kullanılan terimlerden biri olan vulkanizasyon ısıtılarak sertleştirme (termosetleştirme) işlemi olarak bilinmektedir. Diğer ısı sertleştirme işlemleri gibi yavaş, tersinmez bir işlemdir ve ısıtma ile gerçekleşmektedir. Stiren tabanlı termoplastik elastomerlerde ise, işlenebilir bir eriyikten yumuşak kauçuğumsu maddeye geçiş hızlı, tersinir bir işlemdir ve soğutma gerektirir. Fıskırtma ile kalıplama gibi geleneksel plastik ekipmanlarında işlenebilmekte, hurda malzeme geri kazanılabilmektedir. Bu malzeme grubu, makine verimi ve malzeme maliyetindeki üstünlüğü sayesinde, toplam plastik

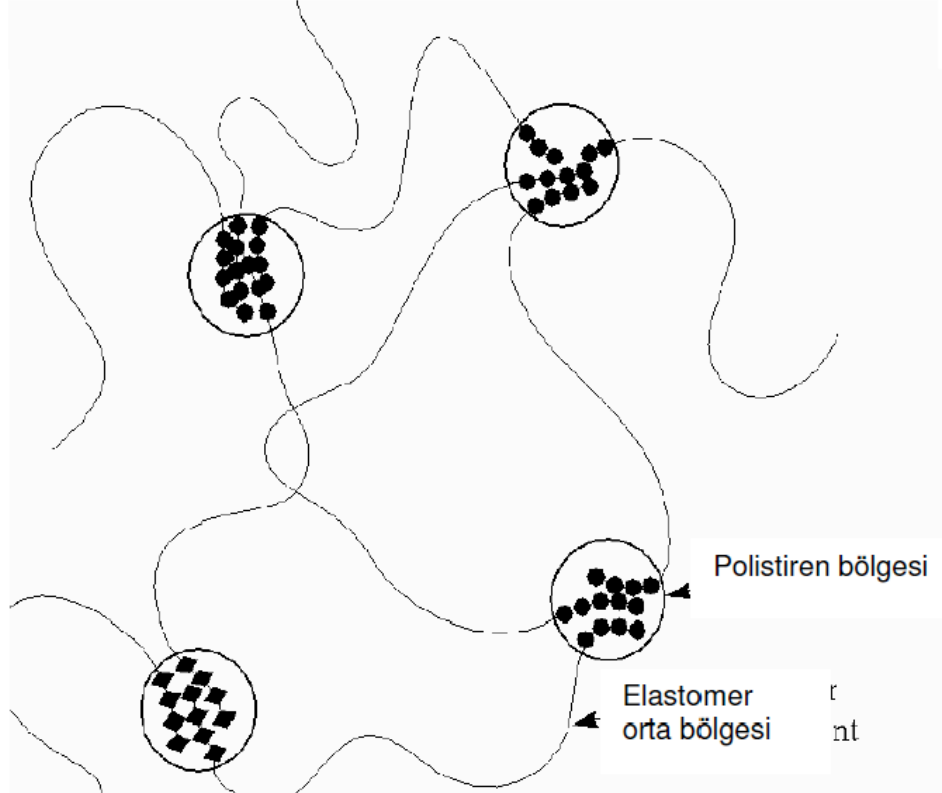
pazarında önemli ve sürekli gelişen bir paya sahiptir (Halper, et al., 1988; Legge, et al., 1987).

2.2.1. Stiren tabanlı termoplastik elastomerlerin yapısı

Stiren tabanlı termoplastik elastomerler yapılarından dolayı termoplastik özellikler göstermektedir. Fazların blok kopolimerizasyon ile kimyasal olarak bağlandığı, çok fazlı bileşimlerdir. En az bir faz, oda sıcaklığında sert olan, ancak ısıtıldığında akışkan hale gelen stiren tabanlı polimerdir. Diğer faz ise daha yumuşak bir malzemedir ve oda sıcaklığında kauçuğumsu özellik göstermektedir. Basit bir yapıya örnek olarak poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) verilebilir.

Çoğu polimer, termodinamiksel olarak diğer polimerler ile uyumsuzdur ve bu tip karışımlar iki faza ayrılmaktadır. Özellikle bu blok kopolimerlerde olduğu gibi, polimerik tipler aynı molekülün parçaları olduğunda daha belirgin bir özellik olmaktadır. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) kopolimerlerinin yapısı Şekil 2.5.' de gösterilmiştir. Polistiren uç bölgeleri, sürekli elastomer fazı içerisinde ayrı küresel bölgeler oluşturmaktadır. Çoğu polimer molekülünün uç polistiren bölgesi farklı alanlarda bulunmaktadır. Oda sıcaklığında, bu polistiren alanları serttir ve dolayısıyla, üç boyutlu ağ içerisinde elastomer zincirlerini birbirine bağlayan “fiziksel çaprazbağlar” gibi davranmaktadır. Bu yapı, geleneksel kauçukların kimyasal çapraz bağlayıcılar ile vulkanizasyonu sonucunda ortaya çıkan üç boyutlu ağa benzemektedir. Geleneksel kauçuklarda çapraz bağlanma tersinmez bir işlemdir, ancak termoplastik elastomerlerde malzeme ısıtıldığında veya çözücü içerisinde eritildiğinde alanlar dayanımını kaybeder ve polimerin akmasına izin verir (Legge, et al., 1987; Holden, et al., 1996).

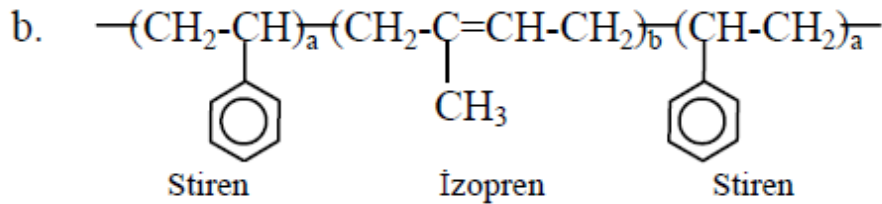
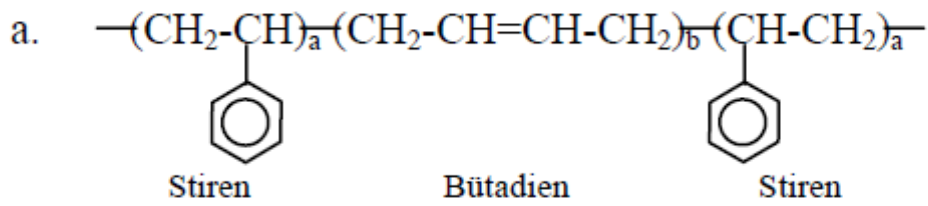
Malzeme soğutulduğunda veya çözücü buharlaştırıldığında ise alanlar tekrar sertleşir, üç boyutlu ağ ilk bütünlüğünü geri kazanır. Diğer bir deyişle, termoplastik elastomerlerde kauçuğumsu ağ yapısının oluşumu tersinir bir işlemdir.



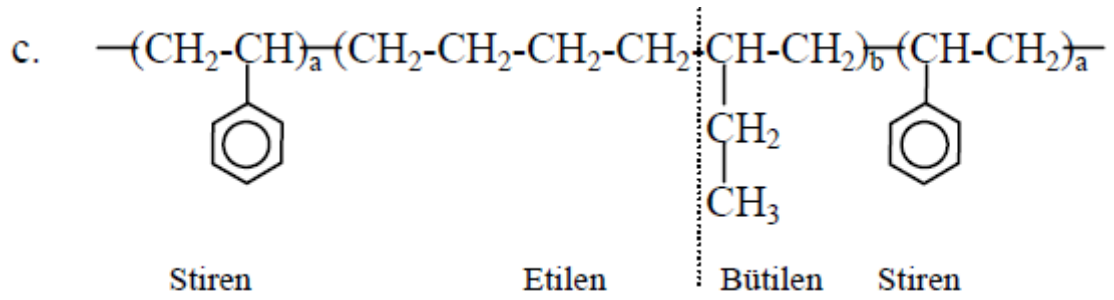
Şekil 0.5. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) blok kopolimerlerinin faz yapısı

Poli(elastomer-b-stiren-b-elastomer) veya poli(stiren-b-elastomer) gibi yapıya sahip blok kopolimerler termoplastik elastomer değildir, çünkü sürekli bir ağ yapısının olabilmesi için elastomer bölgesinin her iki ucunun da polistiren alanları içerisinde hareketsizleştirilmesi gerekmektedir. Örnek verilen bu blok kopolimerler, çok daha dayanımsız malzemelerdir ve geleneksel vulkanize olmamış sentetik kauçuklara benzemektedir (Legge, et al., 1987; Holden, et al., 1996).

Stiren tabanlı TPE'ler sert stiren (S) ve yumuşak dien (E) grupların aniyonik polimerizasyonu ile üretilmektedir. Zincir yapıları kısaca (S-E)_nX şeklinde gösterilmektedir (X, genelde 2 fonksiyonlu bağ noktasını ifade etmektedir, n=2). Soğuma sırasında zincir üzerindeki stiren gruplar bir araya gelerek kristallenmekte ve fiziksel çapraz bağlar yapmaktadır (Şekil 2.5.). S-E-S termoplastik elastomerlerinde Şekil 2.6. 'da görüldüğü gibi polidienler (E) olarak bütadien (B), izopren (I) ve doymuş (hidrojene edilmiş) etilenbütilen (EB) grupları bulunmaktadır. Zincirleri üzerinde doymamış gruplara (bütadien ve izoprendeki C=C bağları) sahip TPE'lerin kimyasal, ısı ve U.V. dirençleri zayıf olup oksidasyona karşı hassasiyet göstermektedir. Bununla birlikte, SEBS gibi hidrojene edilmiş doymuş zincirlerden oluşan TPE'ler daha kararlı davranış göstermektedir.

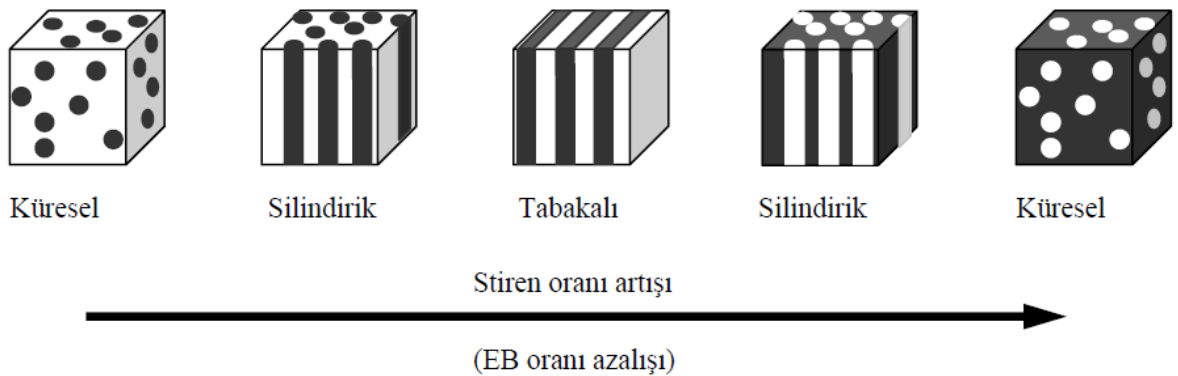


⋮



Şekil 0.6. Stiren tabanlı blok kopolimerlerin zincir yapıları. Sırasıyla a. SBS; b. SIS; c. SEBS termoplastik elastomerleri

Zincir üzerindeki stiren oranlarının değişimi Şekil 2.7. 'de görüldüğü gibi TPE'in morfolojisini ve diğer tüm özelliklerini etkilemektedir. Yüksek stiren oranlarına sahip TPE'ler daha sert ve rijid davranış gösterirken, stiren oranlarının azalmasıyla (EB oranlarının artmasıyla) daha tok ve elastomerik davranış göstermektedir.



Şekil 0.7. Stiren tabanlı TPE'lerde stiren oranı artışına göre morfoloji değişiminin şematik görünümü (beyaz bölgeler stiren, koyu bölgeler dien veya EB fazlarını göstermektedir)

2.3. Ters Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi, uçucu bileşiklerin sabit bir faz üzerinden farklı hızda geçmeleri esasına dayanarak birbirinden ayrılması için kullanılır. Kolon içerisindeki uçucu olmayan sabit fazın incelendiği TGK yöntemi geleneksel gaz kromatografisinin bir uzantısı ve tersidir (Surana, et al., 1997).

Bu teknikte boş bir kolona toz, lifli ya da film şeklinde incelenecek katı malzeme uniform olarak doldurulur. Sabit akış hızındaki taşıyıcı gaza özellikleri bilinen gaz faz molekülleri (probe) ani bir şekilde verilir ve dolgulu kolondaki alıkonma davranışı detektör ile ölçülür. Farklı özelliklerdeki problemlerin bir seri alıkonma zamanlarının belirlenmesi katı örneğin fizikokimyasal özelliklerinin geniş bir aralıkta incelenmesine olanak sağlar. Bu teknikte belirlenen ana parametre alıkonma hacmidir (V_N). Bu parametre kolona verilen gaz molekülü ile katı malzemenin ne derece kuvvetli etkileşimde olduğunun bir göstergesidir. V_N den hareketle, türetilmiş eşitlik ve teorilerin de yardımıyla, pek çok termodinamik ve kinetik parametre hesaplanabilir (Surana, et al., 1997; Conder and Young, 1979).

Alıkonma zamanından (t_1) net alıkonma hacmi (V_N) aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur. Burada t_0 , inert (kolon sabit fazıyla etkileşimde bulunmayan) maddenin (hava gibi) alıkonma zamanıdır. T kolon ve T_0 oda sıcaklığı; F_0 kolon çıkışında ölçülen taşıyıcı gaz akış hızı; j James-Martin basınç düzeltme faktörüdür. Net alıkonma hacmi, gaz molekülleri ile sabit faz arasındaki etkileşim enerjisine bağlıdır ve bu veriden farklı termodinamik parametreler elde edilebilir. V_N aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$V_N = (t_1 - t_0) \cdot F \cdot \frac{T}{T_0} \cdot j \quad (1)$$

TGK dinamik bir sorpsiyon tekniği olarak dűşűnűlebilir. Analitiksel kromatografinin aksine hareketli faza verilen bileşik (probe) ile etkileşen sabit fazın özellikleri incelenir. TGK ile katı sabit fazın özellikleri belirlenebildiği gibi (gaz-katı kromatografisi), inert destek katısına kaplanmış yüksek viskoziteye sahip sıvı sabit fazın (gaz-sıvı kromatografisi) özellikleri de belirlenebilir (Thielmann, 2004).

TGK, polimerik sistemler hakkında pek çok sağlıklı bilgi edinilmesini sağlar; polimer-organik bileşik, polimer-polimer ve kopolimer-organik bileşik sistemleri için etkileşim parametreleri, difűzyon katsayıları, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları, kristallik derecesi (oranı), çapraz bağlanma derecesi, sorpsiyon ve karışıma molar ısıları bunlardan bazılarıdır (Al-Saigh, 1996).

İncelenecek polimerik malzemeler (sabit faz) ya inert katı destek yüzeyine (dolgulu kolon) ya da kolon duvarına (kapiler kolon) ince bir film halinde kaplanılır. Uçucu madde inert gaz vasıtasıyla kolon boyunca elue edilir. Proben alıkonma zamanı ve elűsyon pikinin şekli probe ve sabit faz arasındaki etkileşime bağlıdır. “Ters” terimi çalışmanın amacının kromatografik ayırma işlemini yerine sabit fazın incelenmesi olduğunu gösterir. TGK, kolay, doğru, ve hızlı veri alma kolaylığı sağlar. Ayrıca çok düşük yüzey kaplanmalarında bile çalışmaya imkan sağlar. Kullanılan adsorban ve adsorplanan miktarı çok az olduğu için diğer yöntemlere kıyasla daha az madde sarfiyatı olur.

Son yıllarda bu teknik, polimerlerde düşük molekűl ađırlıklı türlerin molekűler difűzyonu çalışmaları için de kullanılmaya başlanmıştır (Munk, et al., 1987; Scheiber and Quin, 1994; Danner and Romdhane, 1993; Danner et al, 1995).

Çözűcű uęurma, artık monomer sıyırma, boya ve kaplamaların kurutulması, membran ayırma gibi polimer içeren pek çok süreçte difűzyon önemli yer oynar.

Literatürde verilen çoğu difüzyon katsayısı verileri gravimetrik sorpsiyon çalışmasıyla belirlenmiş verilerdir. Bu yöntem bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Oldukça geniş derişim aralığında difüzyon katsayısının belirlenmesine olanak sağlar. Fakat deneyler uzun sürer ve özellikle eser miktarda çözücü miktarının belirlenmesi zor olabilir. TGK metodu gravimetrik sorpsiyon yöntemi gibi statik tekniklere alternatif olarak önerilen bir yöntemdir.

2.3.1. Difüzyon katsayılarının belirlenmesi

Kromatografik bant genişlemesi plaka teorisinden gelen denge modeline dayanır. Bu konuda kinetik yaklaşım kullanılarak geliştirilen başlıca teori Van Deemter'in plaka teorisidir. Bu teori,

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (2)$$

eşitliği ile verilir (Van Deemter, et al., 1956).

Burada, H teorik plaka eşdeğer yüksekliği (HEPT); u taşıyıcı gaz akış hızı; A Eddy difüzyonu ile ilgili sabittir; B gaz faz içindeki aksenel difüzyona ve kolondaki bağsal ya da yapısal faktörlere bağlıdır. C sıvı faz içindeki molekül difüzyonuna bağlıdır. Yeteri derecede yüksek akış hızlarında, B/u terimi $A+Cu$ 'ye göre küçüktür ve ihmal edilebilir. H 'a karşı u değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi C 'yi verir.

Deneysel elüsyon piklerinden H aşağıdaki gibi hesaplanır (Conder and Young, 1979; Van Deemter, 1956).

$$H = \left(\frac{l}{5.54} \right) \left(\frac{t_{1/2}}{t_1} \right)^2 \quad (3)$$

Burada; l kolon yüksekliği, $t_{1/2}$ pik yarı yüksekliğindeki genişlik, t_1 çözücünün (probe) pik maksimumundan elde edilen alıkonma zamanıdır.

Taşıyıcı gazın doğrusal hızı, u aşağıdaki eşitlikten elde edilir.

$$u = \frac{j F T}{\bar{a} T_0} \quad (4)$$

Burada; \bar{a} , birim uzunluk başına gaz faz hacmidir ve havanın alıkonma hacminin kolon uzunluğuna bölünmesiyle belirlenir.

$$j = \frac{3}{2} \frac{\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right]}{\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1 \right]} \quad (5)$$

Eşitliği ile hesaplanabilir. Burada P_i ve P_0 sırasıyla taşıyıcı gazın kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır.

Van Deemter modeline göre sonsuz seyrelme bölgesinde difüzyon katsayısı aşağıdaki eşitlikten elde edilebilir (Van Deemter, et al., 1956).

$$D^{\infty} = \frac{8d_2^2}{\pi^2 C} \frac{k}{(1+k)^2} \quad (6)$$

Burada D^{∞} sonsuz seyrelme bölgesindeki difüzyon katsayısı; C kolon özellikleri ile ilgili bir parametre; d_2 sabit fazın kalınlığı ve k dağılım oranıdır. d_2 ve k aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir.

$$d_2 = \frac{w_2 \rho_s d_s}{6 \rho_2 w_s} \quad (7)$$

$$k = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (8)$$

Burada w_2 destek malzemesinin üzerine kaplanmış polimerin, w_s destek malzemesinin miktarı, ρ_s destek malzemesinin yoğunluğu, ρ_2 polimerin yoğunluğu, d_s destek katısının ortalama çapıdır.

2.3.2. Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi

Difüzyon katsayısının sıcaklıkla ilişkisi Arrhenius eşitliği ile verilir (Zhang et al., 2002; Zhao et al., 2006b; Wang et al., 2007).

$$D^{\infty} = D_0 e^{-\Delta E_D/RT} \quad (9)$$

Burada; D_0 , sıcaklıktan bağımsız ön exponensiyel difüzyon katsayısıdır. ΔE_D , difüzleneren türün polimer matrisinde bulunduğu çevreden bitişik farklı çevreye hareketi için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. R , ideal gaz sabitidir. Bu eşitliğe göre $1/T$ 'ye karşı $\ln D^{\infty}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun kesim noktası $\ln D_0$ 'yi eğimi $-\Delta E_D/RT$ 'yi verir.

2.3.3. Aktivite katsayılarının belirlenmesi

Aktivite katsayısı aşağıdaki eşitlik ile belirlenir (Zhang et al., 2002).

$$\Omega_1^{\infty} = \gamma_1^{\infty} \frac{M_2}{M_1} = \frac{273.15R}{v_g^0 M_1} \frac{1}{\varphi_1^s P_1^s} \quad (10)$$

Burada; γ_1^{∞} , mol kesrine göre sonsuz seyrelme aktivite katsayısı, Ω_1^{∞} , kütle kesrine göre sonsuz seyrelme aktivite katsayısı, R , gaz sabiti; M_1 , çözücünün mol kütlesi; M_2 , destek katısı üzerindeki polimerin mol kütlesi, P_1^s saf çözücünün doymuş buhar basıncı (Antoine eşitliğinden hesaplanabilir); φ_1^s çözücünün doymuş fugasite katsayısıdır. Çözücünün doymuş fugasite katsayısı (φ_1^s), Soave eşitliğine göre hesaplanabilir (Soave, 1972).

v_g^0 , 273,15 K'de sonsuz seyreltik bölgede polimer fazın her gramı için alıkonma hacmidir ve aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$v_g^0 = \frac{jF}{w_2} \cdot \frac{273,15}{T_0} (t_1 - t_0) \quad (11)$$

2.3.4. Flory-Huggins etkileşim parametresinin belirlenmesi

Polimer ile organik bileşiğin etkileşimini karakterize eden Flory-Huggins parametresi,

$$\chi_{12}^\infty = \ln \frac{273,2Rv_2}{v_g^0 V_1 P_1^s} - \frac{P_1^s}{RT} (B_{11} - V_1) - 1 \quad (12)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada v_2 , polimerin özgül hacmi; V_1 , organik bileşiğin molar hacmidir ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$V_1 = \frac{V_c}{\rho_r} \quad (13)$$

Burada V_c organik bileşiğin kritik hacmi ve ρ_r bileşiğin indirgenmiş yoğunluğudur ve aşağıdaki şekilde verilir.

$$\rho_r = 1,20 + (5,565 - 11,03Z_c)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{(0,8Z_c+0,31)} \quad (14)$$

Burada Z_c , kritik sıkıştırılabilirlik faktörü, T_c ise kritik sıcaklıktır. B_{11} ise ikinci virial katsayıdır ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır (Kaya and Demirelli, 1999; Kaya, et al., 2002; Yılmaz and Baysal, 1993) .

$$\frac{B_{11}}{V_c} = 0,430 - 0,886\frac{T_c}{T} - 0,694\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - 0,0375(n-1)\left(\frac{T_c}{T}\right)^{4,5} \quad (15)$$

2.4. Literatür Özeti

İlk olarak Smidsrod ve Guillet (1969), gaz kromatografisinde, polimerleri sabit faz olarak kullanmış ve özellikleri bilinen uçucu maddelerle olan etkileşimlerinden polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemişlerdir.

TGK tekniği polimerik sistemler hakkında pek çok sağlıklı bilgi edinilmesini sağlar; polimer-organik bileşik, polimer-polimer ve kopolimer-organik bileşik sistemleri için etkileşim parametreleri, difüzyon katsayıları, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları, kristallik derecesi (oranı), çapraz bağlanma derecesi, sorpsiyon ve karışım molar ısıları bunlardan bazılarıdır (Al-Saigh,1996; Thielman, 2004) .

Çözücü uçurma, artık monomer sıyırma, boya ve kaplamaların kurutulması, membran ayırma gibi polimer içeren pek çok proste difüzyon önemli yer oynar. Son yıllarda TGK, polimerlerde düşük molekül ağırlıklı türlerin moleküler difüzyonu çalışmaları için de kullanılmaya başlanmıştır (Danner and Romdhane, 1993; Danner et al, 1995).

Ovejero ve arkadaşları (2009), SEBS triblokkopolimerin çözünürlüğünü ve pek çok çözücü için Flory-Huggins etkileşim parametrelerini TGK yöntemiyle belirlemişlerdir. Bu değerler sikloheksan, n-pentan ve siklopentanın bu tip polimerler için en uyumlu çözücü olduklarını göstermiştir. Elde ettikleri sonuçları, daha önce intrinsic viskozite ölçümlerinden elde ettikleri sonuçlarla karşılaştırmışlardır.

Romdhane ve arkadaşları (1992), tarafından değişik çözücülerle iki farklı stiren-butadien-stiren triblokkopolimeri (Kraton D-1101 ve Kraton D-1300X) için temel termodinamik etkileşim parametrelerini sonsuz seyrelme bölgesinde TGK yöntemiyle belirlenmiştir. Deneysel sonuçlarda dokuz adet D-1101/çözücü ve dokuz adet D-1300X/çözücü sistemi için alıkonma hacimlerinden ağırlık kesri aktivite katsayısı ve Flory-Huggins etkileşim parametreleri sunulmuştur. Flory-Huggins etkileşim parametreleri polimer-çözücü uyumunun öngörülmesinde rehber olduğundan etkileşim kuvvetinin ölçümü olarak kullanılmıştır. Ayrıca karışımın kısmi molar entalpisi, çözünme ısıları belirlenmiştir. Üç farklı sıcaklıkta termoplastik elastomerlerin çözünürlük parametrelerini belirlemek için Hildebrand-Scatchard çözünürlük teorisi ile Flory teorisi birleştirilmiştir.

Etxabarren ve arkadaşları (2003), poliepioklorohidride bazı organik çözücülerin difüzyon katsayılarını belirlemede hem sorpsiyon yöntemi hem de TGK yöntemini kullanarak karşılaştırmalı çalışma yapmışlardır. Sorpsiyon ölçümleri Cahn elektrobalsla izlenen gravimetrik deneylerle gerçekleştirilmiştir.

Jackson ve Huglin (1995), farklı sıcaklıklarda çapraz bağlı polimerlerin difüzyon katsayılarını belirlemişlerdir. Amin epoxy reçine ve anhidrit epoxy reçineyi sabit faz olarak kullanmışlar ve pek çok çözücü arasında sadece klorbenzenin her iki reçine içindeki difüzyon değerini belirleyebilmişlerdir. Klorbenzenin her iki reçinede difüzyonu için 433-493 K aralığında aktivasyon enerjisini de hesaplamışlardır.

Zeng ve arkadaşları (2006), polivinil alkol ve çapraz bağlı polivinil alkolde çözücülerin sonsuz seyrelme aktivite ve difüzyon katsayılarını dolgu kolon ile TGK yöntemini kullanarak belirlemişlerdir. Polivinil alkolde su, methanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol, 2-bütanol, 1-pentanol ve 3-metil-1-bütanol için ve çapraz bağlı polivinil alkolde su, methanol, etanol için elde ettikleri deneysel sonuçları farklı sıcaklıklarda sunmuşlardır. Taşıyıcı gazın farklı akış hızlarında değişen kromatografik piklerinden çözücülerin difüzyon katsayılarını elde etmek için Van Deemter eşitliğini kullanmışlardır. Difüzyon sabiti ve aktivasyon enerjisini Arrhenius eşitliği yardımıyla elde etmişlerdir.

Wang ve arkadaşları da (2007), yine çapraz bağlı polivinil alkol (PVA) de su, methanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol ve 1-pentanolun 365,15 K-413,15 K sıcaklık aralığı için sonsuz seyrelme difüzyon katsayısını yine aynı yöntemle belirlemişlerdir.

Zhao ve arkadaşları (2006b), farklı çaprazbağlı ajan derişimlerine sahip çapraz bağlı silikon lastikte n-hexan, n-heptane ve n-dekanın sonsuz seyrelme difüzyon katsayısını 348,15-368,15 K sıcaklık aralığında, TGK yöntemini kullanarak belirlemişlerdir. Çapraz bağlı silikon lastik, polidimetilsilokzan (PDMS) prepolimerinin çapraz bağlayıcı ajan ve katalizör ile n-heptane içinde çözünmesiyle elde edilmiş ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Çözücülerin difüzyon katsayıları taşıyıcı gazın farklı akış hızlarında kromatografik piklerdeki değişimden Van Deemter eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. Sonsuz seyreltik difüzyon katsayısı üzerine küçük moleküllü çözücülerin, sıcaklığın, çapraz bağlayıcı ajan derişiminin etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre, n.alkan serilerinde sonsuz seyrelme difüzyon katsayıları artan CH₂ grubuyla azalmıştır. Çapraz bağlayıcı ajan derişimindeki artışla sonsuz seyrelme difüzyon katsayısı azalmış, sıcaklıkla artmıştır. Difüzyon katsayısı ve Arrhenius eşitliğinden hesaplanmış aktivasyon enerjisi, çapraz bağlayıcı ajan derişimi ve özgül kritik hacim ile doğrusal değişim göstermiştir.

Tihminlioglu ve Danner (1999), sonsuz seyrelme ve sonlu derişim bölgesinde poliakrilatta, etil asetat ve 2-etilhekzil akrilatın dağılım ve difüzyon katsayılarının belirlenmesinde TGK yöntemini kullanmışlardır. Deneyleri 60-100 °C sıcaklık aralığında (polimerin camsı geçiş sıcaklığının 100 °C üzerinde) gerçekleştirmişlerdir. Kapiler kolon için TGK modeli geliştirmişler ve geliştirdikleri bu model ile alıkonma teorisinden elde ettikleri termodinamik verileri karşılaştırmışlardır.

Ovejero ve arkadaşları (2007), üç bloklı SBES polimerinin çözünürlük parametresi ve Flory-Huggins etkileşim parametresini intrinsik (intrinsic) viskozite yöntemini kullanarak belirlemişlerdir. Blok kopolimerin n-hekzan dışında bütün çözücülerdeki (metil-siklohekzan, siklohekzan, siklopentan, toluen ve benzen) çözünürlüğünün iyi olduğunu bulmuşlardır.

Jiang ve Han (2001), poliizobütülide (PIB) eser miktardaki çözücülerin (benzen, toluen ve etilbenzen) 50-100 °C aralığındaki difüzyon katsayılarını TGK yöntemiyle dolgulu kolon kullanarak belirlemişlerdir. Kromatografik süreci tanımlamak için Hadj-Romdhane-Danner matematiksel modeli ve ilişkili moment analizini difüzyon katsayıları belirlemede adapte ederek kullanmışlardır. Deneysel olarak bulunan difüzyon katsayılarının Vrentas-Duda serbest hacim (free volume) eşitliği ile uyumlu olduğunu göstermişlerdir. Buna dayanarak Vrentas-Duda tarafından geliştirilen teorisinin sıcaklık ve çözücü difüzyon katsayısı arasındaki ilişkiyi doğru olarak tanımladığı sonucuna varmışlardır.

Bacchelli ve arkadaşları (2007), siklohekzanın stiren tabanlı blok kopolimerde (SBS, SIS ve SEBS) kütle aktarım özelliklerini incelenmişlerdir. Film şeklindeki örneklerde derişimin fonksiyonu olarak çözünürlük ve difüzivite değerlerini 60 °C 'de

basıç düşüş cihazıyla (pressure decay) belirlemişlerdir. Sonuçta, kauçuğumsu ve camsı yapıların sorpsiyon sürecine katkılarını yorumlamışlardır.

Hülya Eser'in yaptığı yüksek lisans tez çalışmasında (2004), değişik çözeltilerin poli (metil metakrilat ko bütül metakrilat) (PMMA ko BMA) ve (poli laktid ko glikolid) (PLGA) içindeki termodinamik özellikleri (kalış hacmi, ihmal edilebilecek çözücü derişimlerinde ağırlık kesri aktivasyon katsayısı, Flory-Huggins parametresi, çözücünün ve polimerin çözünürlük parametreleri), çözünürlük katsayısı ve difüzyon katsayısı, sonsuz seyrelme bölgesinde TGK metoduyla hesaplanmıştır. Deneylerden elde edilen termodinamik sonuçlara göre triklorometanın ve diklorometanın her iki polimer için de en uygun çözücüler olduğu sonucuna varılmıştır. TGK metodunun çözücülerin polimer içindeki termodinamik ve difüzyon özelliklerinin hesaplanması için uygun bir metot olduğu belirtilerek, PMMA ko BMA kolonu için difüzyon katsayıları belirlemede Vrentas-Duda serbest hacim teorisi de kullanılmış ve modelin iyi sonuç verdiği görülmüştür.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Materyal

Polimeri Europa S.p.A. tarafından sağlanan, camsı polimer miktarları birbirine yakın üç farklı monodispers stiren tabanlı üç bloklu kopolimer kullanılmıştır. Bunlar, SIS, SEBS ve SBS'dir. Kopolimerlerin özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Blok-kopolimerlerin özellikleri

	Styrene içeriği (% ağırlık)	M_2 (g/gmol)	Polidispersite	Dien (1,2)	ρ_2 (g/ml)
SBS (radyal)	34	234000	1,2	9%	0,938
SIS (lineer)	26	131000	1,14	3%	0,928
SEBS (lineer)	34	54000	1,02	25%	0,940

3.2. Kolonun Hazırlanması

Kopolimerler ağırlıkça yaklaşık % 12 yükleme oranında olacak şekilde Chromosorb W-AW-DMCS (Alltech, 60-80 mesh) üzerine kaplanmıştır. Kaplama için literatürde "soaking metodu" olarak bilinen kaplama yöntemi kullanılmıştır (Al-Saigh and Munk, 1984). Bu metoda göre miktarı belli kopolimer sikloheksanda çözülerek, çözelti haline getirilmiştir. Yine miktarı bilinen destek katısı cam plaka üzerine ince bir katman şeklinde yayılmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisi, destek katısı üzerine damla damla ilave edilmiştir. Bu işlem sırasında polimer çözeltisinin cam plaka

yüzeyi ile temas etmemesine özen gösterilmiştir. Bir süre beklenerek çözücünün buharlaşmasına izin verilmiş ve karıştırılmıştır. Tüm çözelti destek katısı üzerine ilave edilinceye kadar aynı işlemler tekrarlanmıştır. Hazırlanan destek katısı oda sıcaklığındaki etüvde vakum altında 48 saat kurutulmuş, kesin yükleme oranları kalsinasyonla belirlenmiştir.

Dolgu maddesi, önce su, sonra etanol ve asetonla yıkandıktan sonra azot gazı geçirilerek kurutulmuş paslanmaz çelik kolona (2 m uzunluğunda, 5,35 mm iç çaplı) vakum ve titreştirici yardımıyla doldurulmuştur. Çalışmalardan önce, kolon dedektör bağlantısı yapılmadan 80 °C'de 24 saat taşıyıcı gaz geçirilerek şartlandırılmıştır.

3.3. Elüsyon Piklerinin Eldesi

Elüsyon pikleri Agilent 6890N Gaz Kromatografisi cihazında Isıl İletkenlik Dedektörü (TCD) kullanılarak elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Kolon, dedektör ve enjektör sıcaklıkları istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra, çıkış basıncı atmosfer basıncı varsayılarak barometre ile ölçülmüş, kolondaki ölü zaman hava piki ile belirlenmiştir. Çalışmalarda kromatografik saflıkta sikloheksan, benzen ve hekzan (Merck) kullanılmıştır.

Sonsuz seyrelme bölgesinde (Henry bölgesi) olduğumuzun göstergesi olan enjeksiyon hacmiyle alıkonma zamanları değişmeyen pikler elde edilmiştir (Thielmann, 2004). Bu bölgede çalışıldığında, molekül-molekül etkileşimleri ihmal edilir ve sadece molekül-sabit faz etkileşimleri gözlemlenebilir.

Çalışma şartları ve kolon özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışma şartları ve kolon özellikleri

Kolonlardaki dolgu miktarları (g)	8,030 (SEBS)
	8,028 (SBS)
	8,026 (SIS)
Kolonlardaki polimer yükleme oranları	%11,73 (SEBS)
	%11,73 (SBS)
	%11,77 (SIS)
Dedektör sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	200
Enjektör sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	150
Kolon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	40, 50, 60, 70
Taşıyıcı gazın akış hızı (ml.dk^{-1})	30, 40, 50, 60

4. SONUÇLAR

Çizelge 4.1. 'de SEBS, Çizelge 4.2. 'de SBS, Çizelge 4.3. 'de SIS için elde edilen elüsyon piklerine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 4. 1. SEBS için elüsyon pik verileri

Çizelge 4.1.a. SEBS- n-Hekzan için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
n-Hekzan	40	30	806,06	692,29	24	295,6	80,3	45,0
		40	837,76	687,79	27	227,2	62,9	36,0
		50	868,12	692,29	24	188,3	51,9	31,0
		60	904,99	687,79	27	158,9	44,9	27,0
	50	30	811,23	692,29	24	226,1	78,1	29,4
		40	842,93	687,79	28	172,7	60,9	24,0
		50	873,29	692,29	24	143,2	50,6	20,9
		60	910,16	687,79	28	121,1	44,1	18,0
	60	30	816,41	692,29	24	179,5	76,4	24,0
		40	848,11	687,79	28	138,2	59,6	19,2
		50	878,46	692,29	24	119,0	49,4	17,2
		60	910,16	687,79	28	96,9	42,9	14,4
	70	30	816,41	692,29	24	148,9	74,6	18,6
		40	853,28	687,79	28	114,6	58,3	15,0
		50	893,98	692,29	24	94,9	48,2	12,8
		60	920,51	687,79	28	80,4	42,5	11,0

Çizelge 4.1.b. SEBS- Sikloheksan için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
Sikloheksan	40	30	808,98	690,04	27	523,4	80,3	79,8
		40	845,18	690,04	27	414,9	62,9	68,0
		50	875,46	689,29	28	332,0	51,9	56,4
		60	906,49	689,29	28	282,5	44,9	50,1
	50	30	802,98	684,04	26	383,8	78,1	54,6
		40	848,86	688,54	28	298,7	60,9	45,0
		50	870,21	684,04	26	246,7	50,6	40,0
		60	910,91	688,54	28	208,3	44,1	35,4
	60	30	808,15	684,04	26	292,9	76,4	38,0
		40	854,03	688,54	28	227,2	59,6	31,0
		50	875,39	684,04	26	186,5	49,4	27,0
		60	921,26	688,54	28	159,8	42,9	24,0
	70	30	813,33	684,04	26	231,2	74,6	30,6
		40	858,45	687,79	28	182,4	58,3	25,4
		50	927,85	684,04	26	148,2	48,2	21,3
		60	992,91	687,79	28	128,8	42,5	19,0

Çizelge 4.1.c. SEBS- Benzen için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
Benzen	40	30	806,06	692,29	24	583,4	80,3	75,7
		40	837,84	693,04	28	413,2	62,9	57,7
		50	868,12	692,29	24	341,0	51,9	50,0
		60	894,73	693,04	28	301,9	44,9	45,6
	50	30	806,06	692,29	24	402,6	78,1	56,4
		40	843,01	693,04	27	301,6	60,9	43,8
		50	873,29	692,29	24	252,5	50,6	38,5
		60	905,07	693,04	27	214,8	44,1	34,0
	60	30	811,23	692,29	24	308,6	76,4	41,0
		40	848,18	693,04	27	231,4	59,6	32,0
		50	868,12	692,29	24	207,8	49,4	30,0
		60	915,41	693,04	27	162,8	42,9	24,0
	70	30	811,23	692,29	24	241,4	74,6	35,0
		40	853,28	687,79	28	183,0	58,3	27,4
		50	883,64	692,29	24	159,1	48,2	24,6
		60	920,51	687,79	28	128,6	42,5	20,4

Çizelge 4. 2. SBS için elüsyon pik verileri
 Çizelge 4.2.a. SBS- n-Hekzan için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
n-Hekzan	40	30	808,23	689,29	22	250,4	74,3	31,0
		40	839,26	689,29	22	189,8	56,9	25,0
		50	870,29	689,29	22	153,7	46,4	21,0
		60	900,57	688,54	22	130,5	39,5	18,5
	50	30	812,65	688,54	22	191,0	72,2	22,0
		40	843,68	688,54	22	146,6	55,4	18,0
		50	879,88	688,54	22	120,9	45,4	15,4
		60	910,91	688,54	22	101,3	38,7	13,2
	60	30	812,65	688,54	22	154,4	70,4	16,8
		40	848,85	688,54	22	119,5	54,1	13,7
		50	885,06	688,54	22	96,8	44,2	11,4
		60	916,08	688,54	22	82,9	37,7	10,2
	70	30	817,83	688,54	23	130,1	68,6	14,0
		40	854,03	688,54	23	99,8	52,9	11,2
		50	890,23	688,54	23	81,7	43,1	9,5
		60	921,26	688,54	23	69,1	36,8	8,3

Çizelge 4.2.b. SBS- Sikloheksan için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
Sikloheksan	40	30	808,23	689,29	22	467,0	74,3	63,9
		40	839,26	689,29	22	357,8	56,9	51,6
		50	870,29	689,29	22	295,9	46,4	44,1
		60	901,30	689,29	22	246,1	39,5	38,0
	50	30	808,98	690,04	21	346,4	72,2	46,0
		40	844,43	689,29	22	264,4	55,4	36,6
		50	880,64	689,29	22	215,3	45,4	30,6
		60	911,66	689,29	22	181,9	38,7	27,0
	60	30	814,16	690,04	21	267,7	70,4	34,3
		40	850,36	690,04	21	205,6	54,1	27,2
		50	886,56	690,04	21	165,3	44,2	22,7
		60	917,59	690,04	21	140,6	37,7	20,0
	70	30	820,08	690,79	21	210,3	68,6	25,0
		40	856,27	690,79	21	161,5	52,9	19,8
		50	892,48	690,79	21	131,8	43,1	17,0
		60	922,76	690,04	21	113,2	36,8	15,0

Çizelge 4.2.c. SBS- Benzen için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
Benzen	40	30	811,23	692,29	22	629,9	74,3	81,5
		40	842,26	692,29	22	488,5	56,9	65,6
		50	873,29	692,29	22	391,9	46,4	53,1
		60	904,32	692,29	22	331,8	39,5	47,0
	50	30	814,91	690,79	21	447,4	72,2	55,0
		40	845,93	690,79	21	356,7	55,4	45,9
		50	882,14	690,79	21	302,9	45,4	40,2
		60	902,82	690,79	21	238,4	38,7	32,0
	60	30	814,91	690,79	21	333,8	70,4	40,3
		40	851,11	690,79	21	255,9	54,1	32,7
		50	887,31	690,79	21	209,6	44,2	27,0
		60	918,34	690,79	21	117,5	37,7	23,4
	70	30	820,07	690,79	21	259,1	68,6	31,0
		40	856,27	690,79	21	198,6	52,9	24,4
		50	892,48	690,79	21	162,4	43,1	20,5
		60	923,51	690,79	21	137,9	36,8	18,0

Çizelge 4. 2. SIS için elüsyon pik verileri

Çizelge 4.3.a. SIS- n-Hekzan için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
n-Hekzan	40	30	808,23	696,04	23	272,0	77,9	39,1
		40	839,26	696,04	22	208,4	60,6	31,4
		50	870,29	696,04	22	172,8	50,1	26,8
		60	900,57	696,04	22	145,0	43,3	23,0
	50	30	990,81	696,04	23	223,0	75,7	28,2
		40	1068,39	696,04	23	168,6	59,1	22,6
		50	1140,79	696,04	23	136,3	49,0	18,8
		60	1208,02	696,04	23	112,0	42,3	16,0
	60	30	995,98	696,04	22	173,0	73,1	22,0
		40	1073,56	696,04	23	151,1	58,0	19,4
		50	1145,96	696,04	23	119,3	48,1	15,9
		60	1213,19	696,04	22	94,2	41,6	13,0
	70	30	1001,91	696,79	21	147,9	71,8	18,0
		40	1079,48	696,79	21	135,7	57,7	17,0
		50	1151,13	696,04	21	102,0	47,4	13,0
		60	1218,36	696,04	21	81,2	40,1	10,8

Çizelge 4.3.b. SIS- Siklohekzan için elüsyon pik verileri

ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
Siklohekzan	40	30	980,39	690,79	17	510,0	77,9	85,0
		40	1053,54	691,54	17	396,0	60,6	68,0
		50	1125,94	691,54	17	327,0	50,0	58,0
		60	1193,17	691,54	17	280,0	43,3	51,0
	50	30	986,31	691,54	17	373,6	75,7	56,0
		40	1063,89	691,54	17	292,7	59,1	46,0
		50	1136,29	691,54	17	240,8	49,0	39,0
		60	1203,52	691,54	17	208,1	42,2	34,8
	60	30	991,49	691,54	17	290,0	73,1	42,0
		40	1069,06	691,54	17	222,0	58,0	32,8
		50	1141,46	691,54	17	186,1	48,1	28,6
		60	1208,69	691,54	17	158,4	41,6	25,0
	70	30	996,66	691,54	17	240,0	71,8	30,5
		40	1074,23	691,54	17	178,7	57,7	23,2
		50	1146,63	691,54	17	152,9	47,4	20,8
		60	1214,61	692,29	17	140,0	40,1	19,5

Çizelge 4.3.c. SIS- Benzen için elüsyon pik verileri

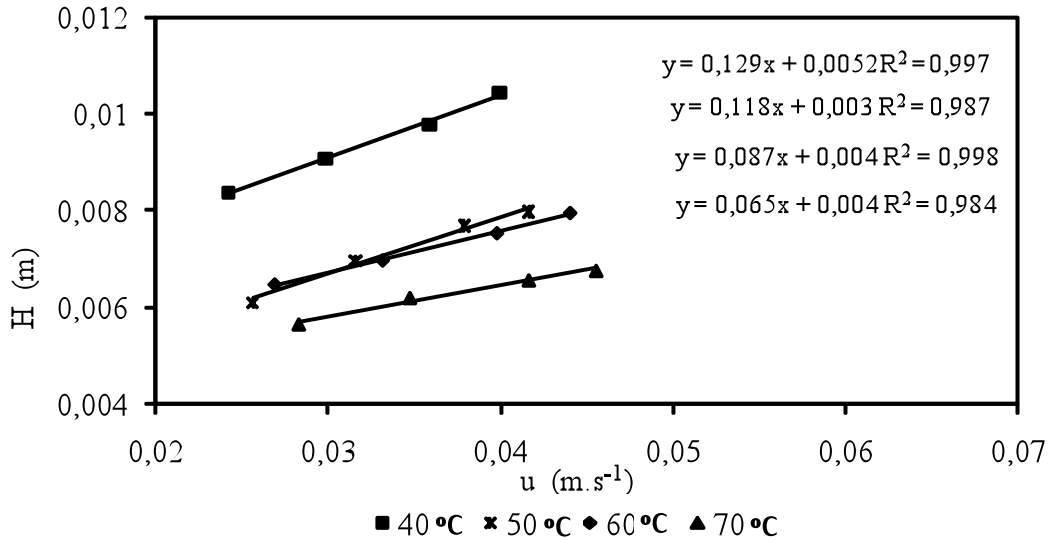
ÇÖZÜCÜ	T (°C)	F (ml.dk ¹)	P _i (mmHg)	P ₀ (mmHg)	T ₀ (°C)	t ₁ (s)	t ₀ (s)	t _{1/2} (s)
Benzen	40	30	987,89	698,29	21	626,9	80,4	90,0
		40	1060,29	692,29	21	478,1	62,9	70,9
		50	1132,69	692,29	21	391,8	51,9	59,5
		60	1199,17	697,54	21	337,6	44,9	53,0
	50	30	992,32	697,54	22	456,0	75,7	64,2
		40	1069,89	697,54	22	343,6	59,1	50,0
		50	1142,29	697,54	21	287,1	49,0	42,9
		60	1209,52	697,54	21	246,0	42,3	37,9
	60	30	997,49	697,54	21	336,0	73,1	44,3
		40	1075,06	697,54	22	275,0	58,0	38,0
		50	1146,71	696,79	22	222,0	48,1	31,4
		60	1213,94	696,79	22	183,5	41,6	26,4
	70	30	1001,91	696,79	22	279,0	71,8	35,3
		40	1079,48	696,79	22	207,0	57,7	27,0
		50	1151,88	696,79	22	202,1	47,4	26,6
		60	1219,11	696,79	22	151,0	40,1	21,0

4.1. Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi

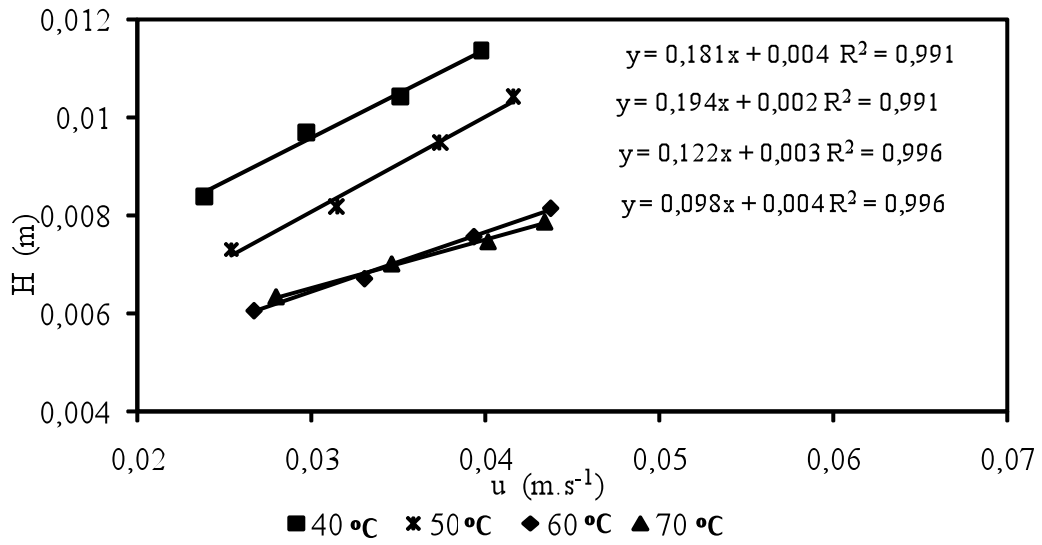
Her bir çözücü-polimer çifti için 40-70 °C sıcaklık aralığındaki sonsuz seyrelme difüzyon ve aktivite katsayıları ile Flory-Huggins etkileşim parametreleri birkaç taşıyıcı akış hızında elde edilmiştir.

Eşitlik 3'den hesaplanan H değerlerine karşı, Eşitlik 4 ve 5'den hesaplanan u değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi kolon özelliklerinin bir ölçüsü olan C sabitini vermiştir (Eşitlik 2).

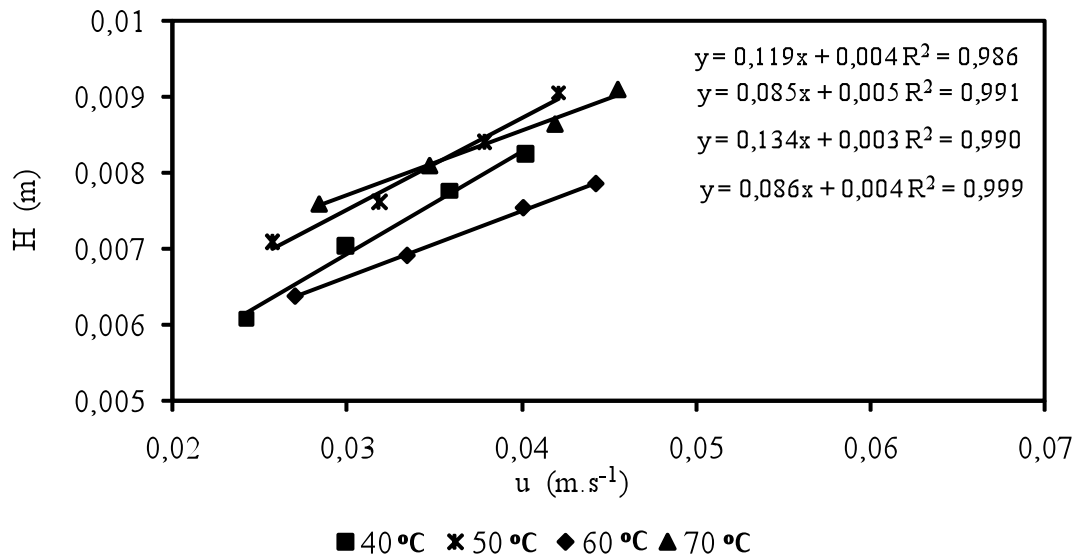
Şekil 4.1-3'de çözücü-SEBS için, Şekil 4.4-6'da çözücü-SBS ve Şekil 4.7-9'da çözücü-SIS için çalışılan sıcaklıklarda doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki verilmiştir.



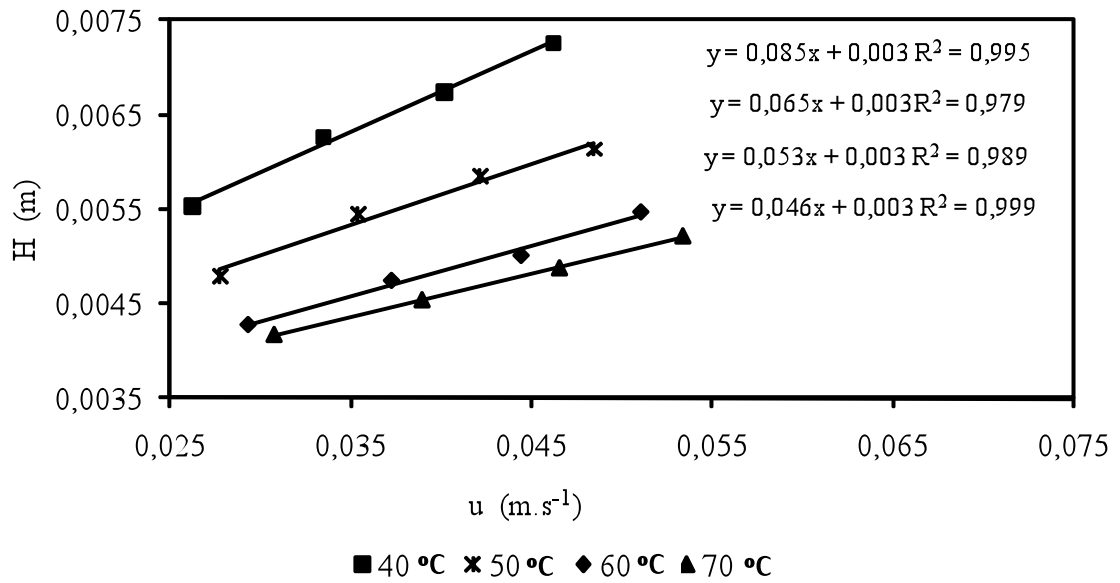
Şekil 4.1. n-Hekzan-SEBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



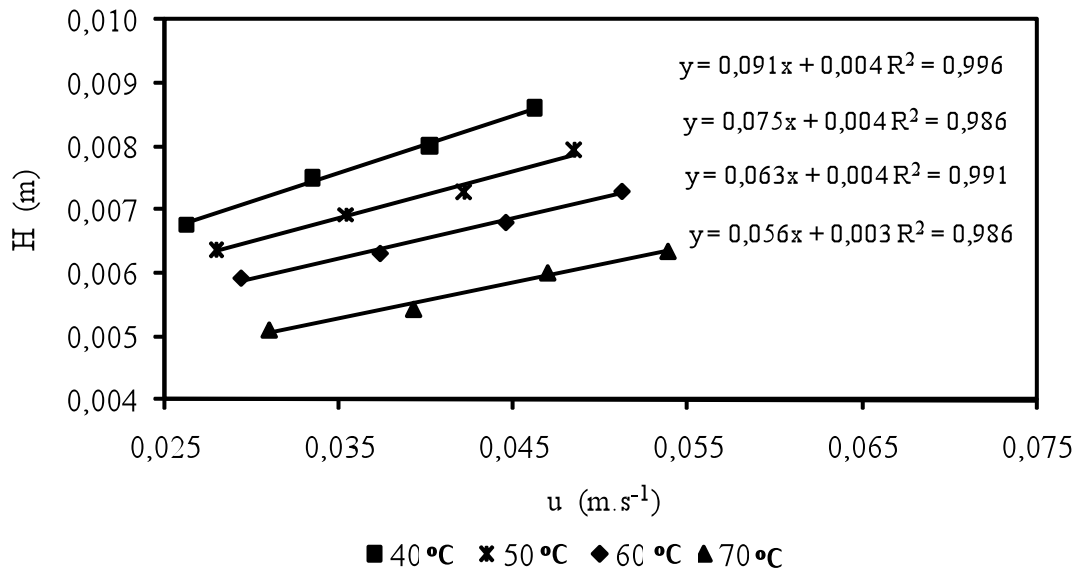
Şekil 4.2. Sikloheksan-SEBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



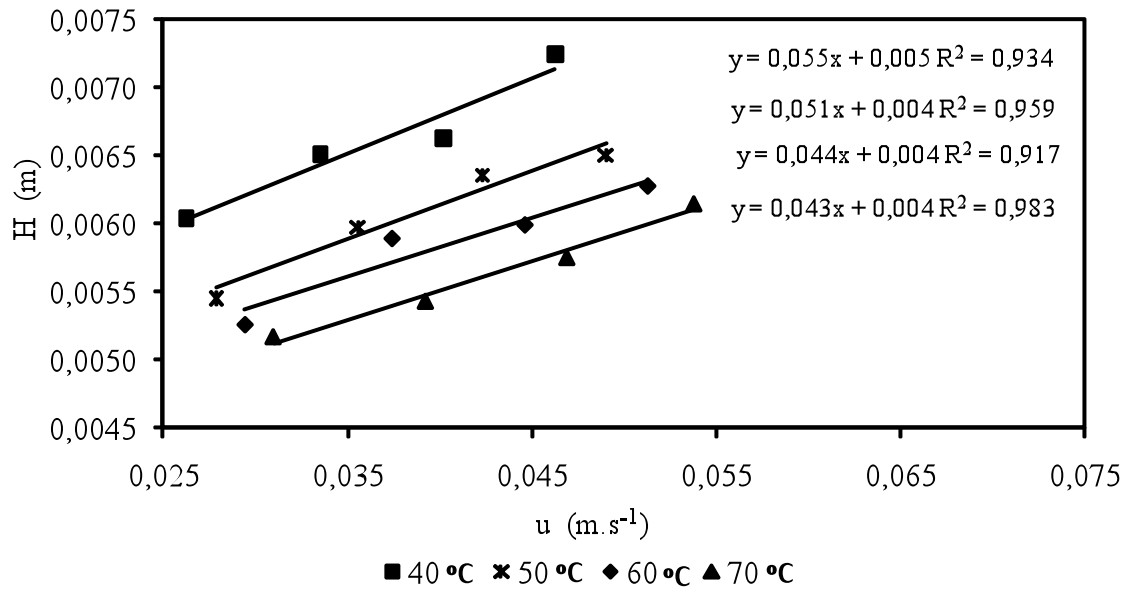
Şekil 4.3. Benzen-SEBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



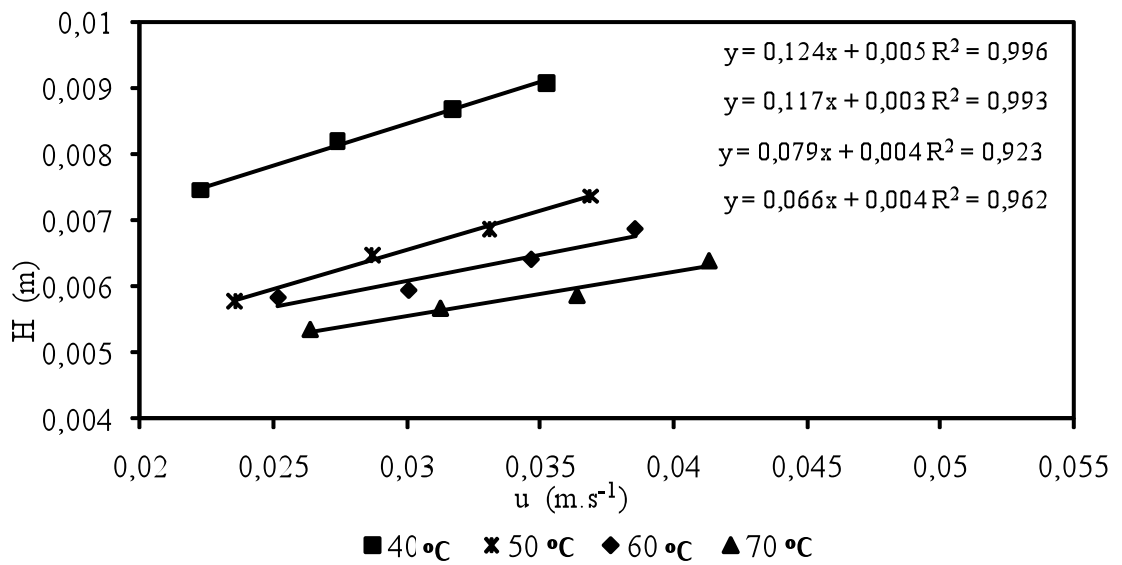
Şekil 4.4. n-Hekzan-SBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



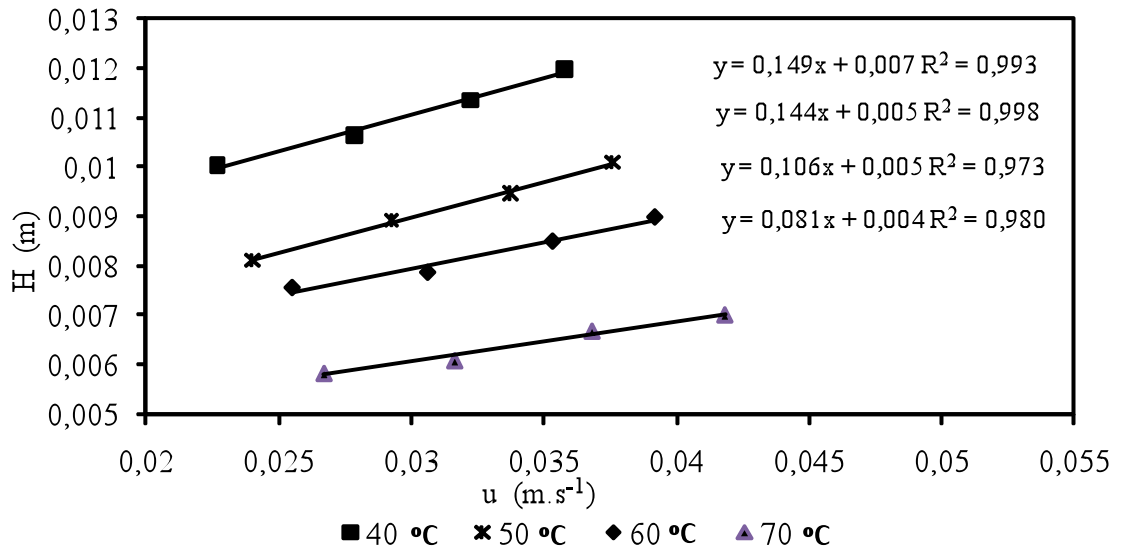
Şekil 4.5. Sikloheksan-SBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



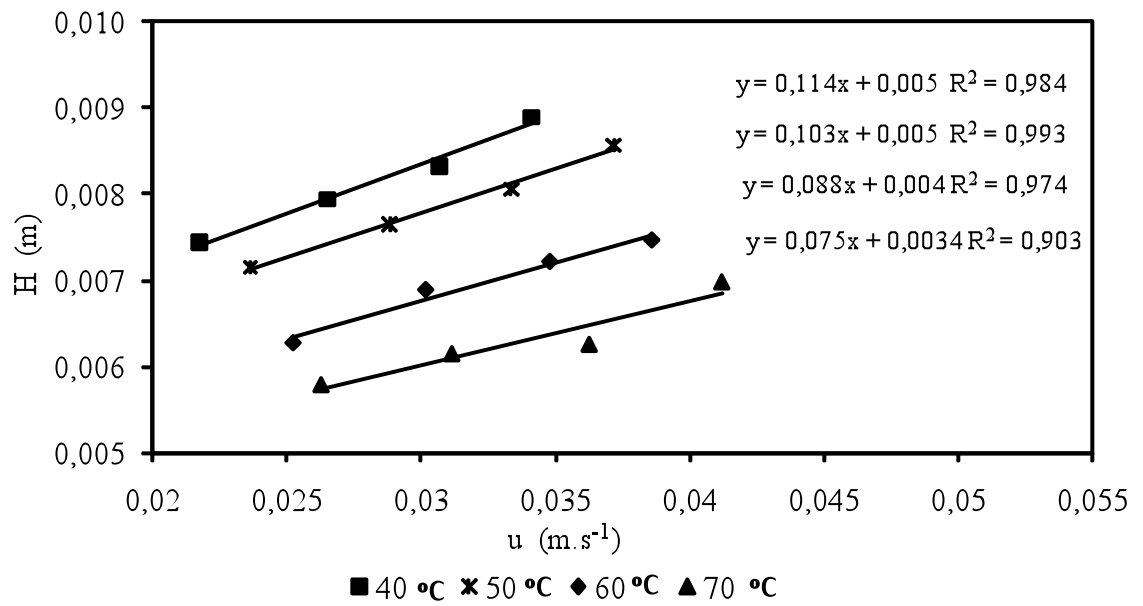
Şekil 4.6. Benzen-SBS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



Şekil 4.7. n-Hekzan-SIS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



Şekil 4.8. Sikloheksan-SIS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki



Şekil 4.9. Benzen-SIS için doğrusal akış hızı (u) ve teorik plaka eşdeğer yüksekliği (H) arasındaki ilişki

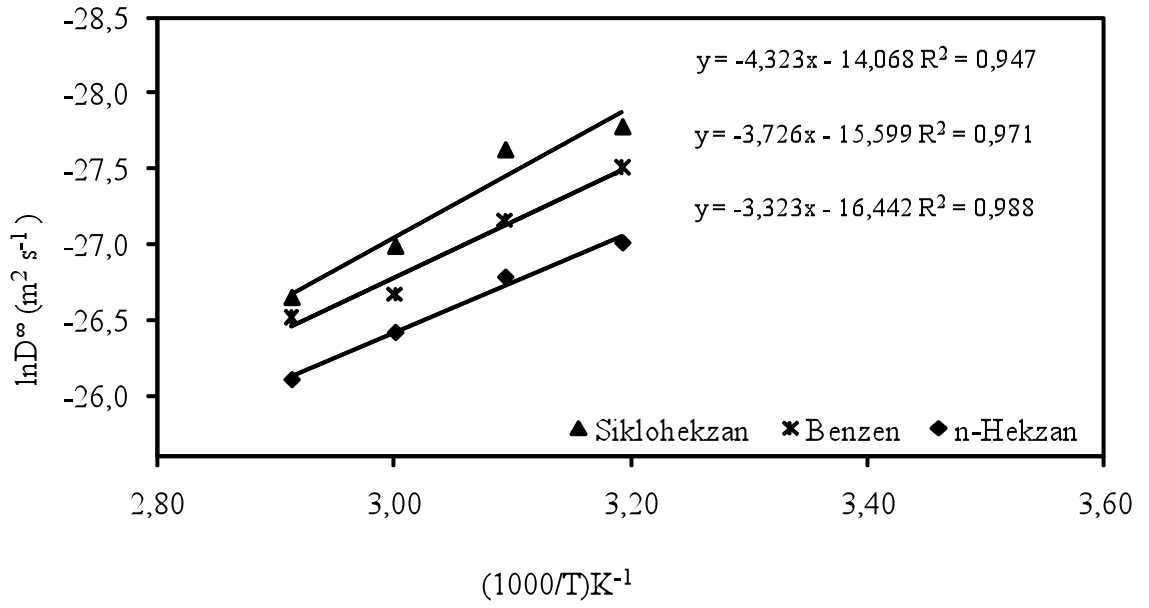
4.2. Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi

Çizelge 4.4.'de Eşitlik 9'a göre $1/T$ ye karşı $\ln D^\infty$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların (Şekil 4.10-12) eğim ve kesim noktalarından hesaplanan ΔE_D ve D_0 değerleri verilmiştir.

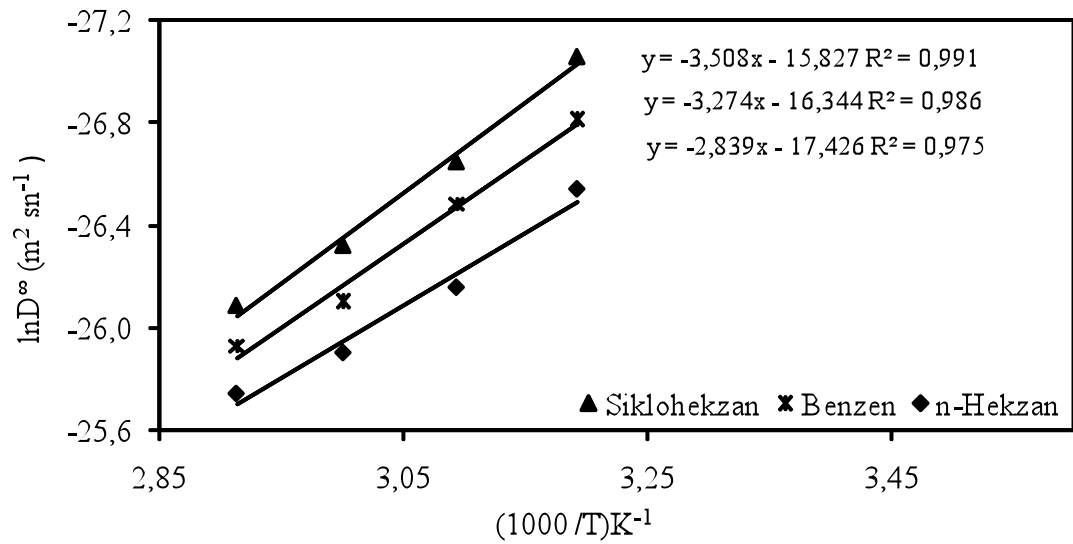
Eşitlik 7-9 kullanılarak hesaplanan D^∞ değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Organik bileşik – SEBS, SBS ve SIS için sonsuz seyrelme bölgesinde difüzyon katsayısı değerleri

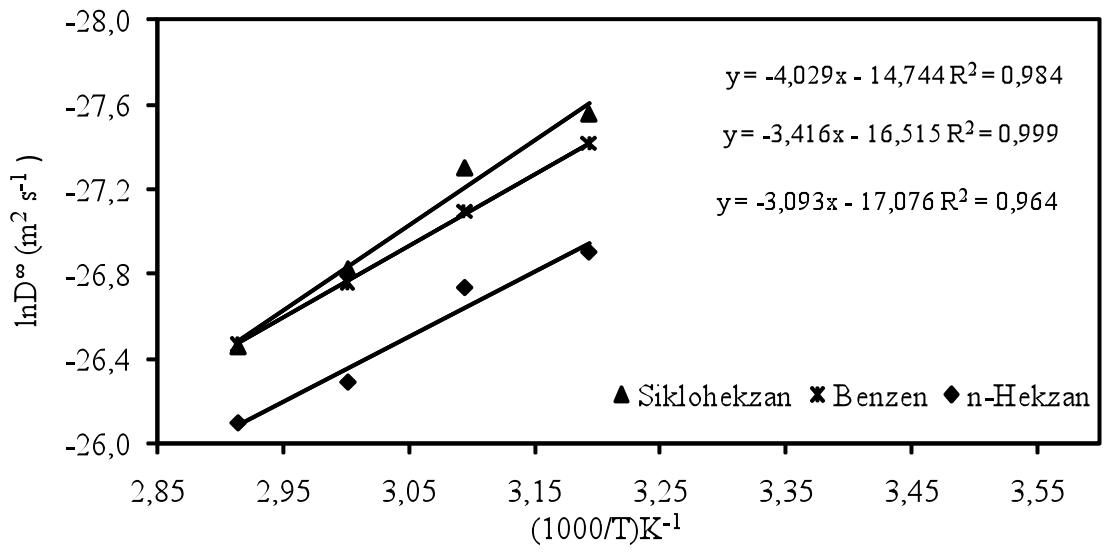
BİLEŞİK	T (°C)	$D^\infty \cdot 10^{12}$ (m^2s^{-1})			$D_0 \cdot 10^8$ (m^2s^{-1})			ΔE_D ($kJ.mol^{-1}$)		
		SEBS	SBS	SIS	SEBS	SBS	SIS	SEBS	SBS	SIS
n-Hekzan	40	1,854	2,981	2,059	7,20	2,70	3,8	27,63	23,61	25,71
	50	2,329	4,364	2,437						
	60	3,306	5,619	3,817						
	70	4,618	6,584	4,632						
Benzen	40	1,129	2,265	1,237	16,80	7,90	6,72	30,98	27,22	28,40
	50	1,603	3,153	1,705						
	60	2,615	4,609	2,392						
	70	3,035	5,494	3,189						
Sikloheksan	40	0,867	1,770	1,079	77,70	14,01	39,5	35,94	29,17	33,50
	50	1,009	2,673	1,390						
	60	1,915	3,711	2,236						
	70	2,688	4,696	3,221						



Şekil 4.10. SEBS için $\ln D^{\infty}$ 'ye karşı $1/T$ grafiği



Şekil 4.11. SBS için $\ln D^{\infty}$ 'ye karşı $1/T$ grafiği



Şekil 4.12. SIS için $\ln D^{\infty}$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

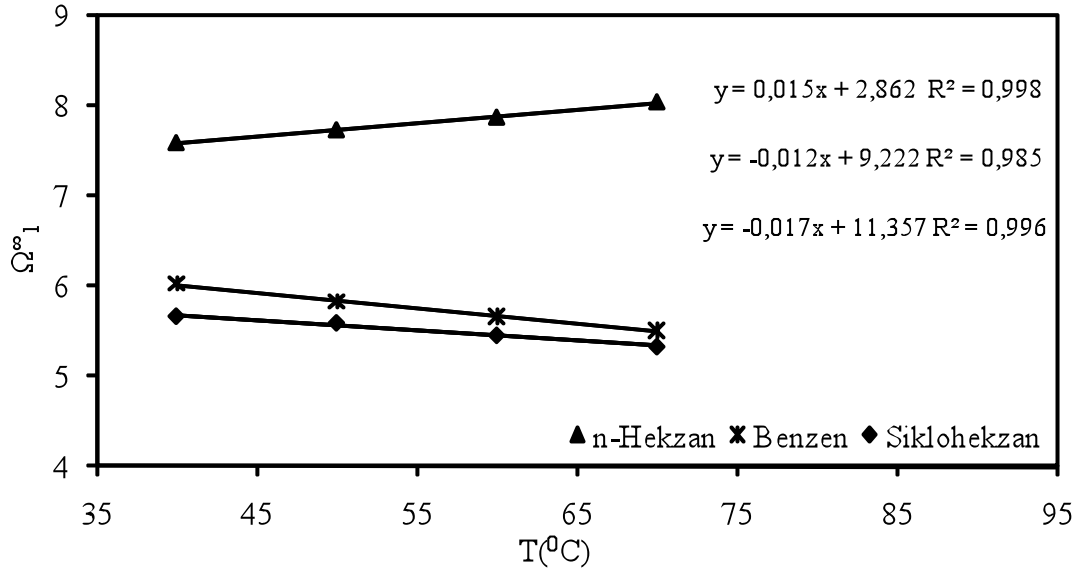
4.3. Aktivite Katsayılarının Belirlenmesi

Eşitlik 10 ve 11 yardımıyla hesaplanan aktivite katsayıları Çizelge 4.5. 'de verilmiştir.

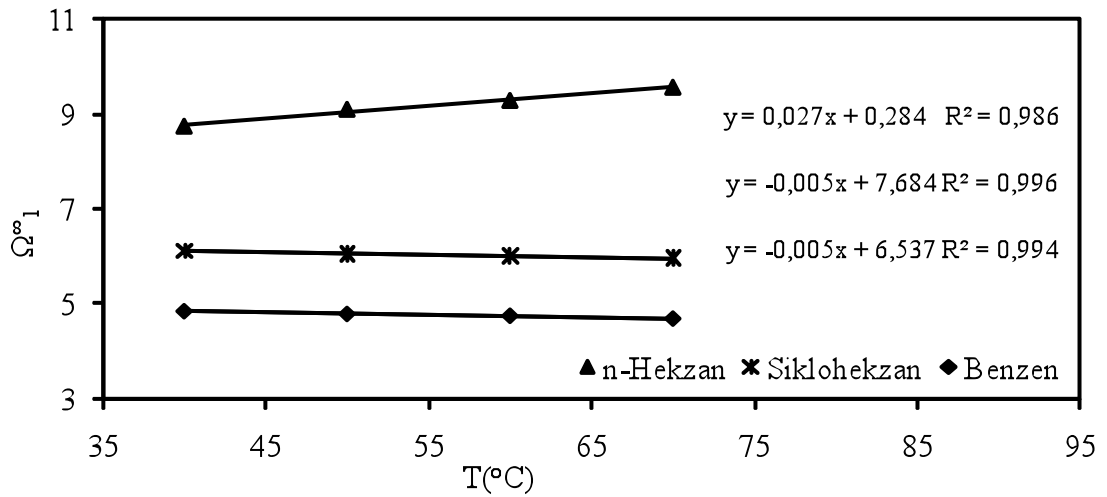
Çizelge 4. 4. Aktivite katsayıları

Ω_1^∞									
	<i>n</i> -Hekzan			Benzen			Sikloheksan		
T(°C)	SEBS	SBS	SIS	SEBS	SBS	SIS	SEBS	SBS	SIS
40	7,581	8,730	8,546	6,028	4,850	5,666	5,666	6,114	6,285
50	7,724	9,094	8,856	5,827	4,789	5,423	5,594	6,059	6,221
60	7,865	9,285	9,140	5,666	4,748	5,154	5,458	6,018	6,169
70	8,036	9,569	9,319	5,513	4,684	4,944	5,335	5,961	6,131

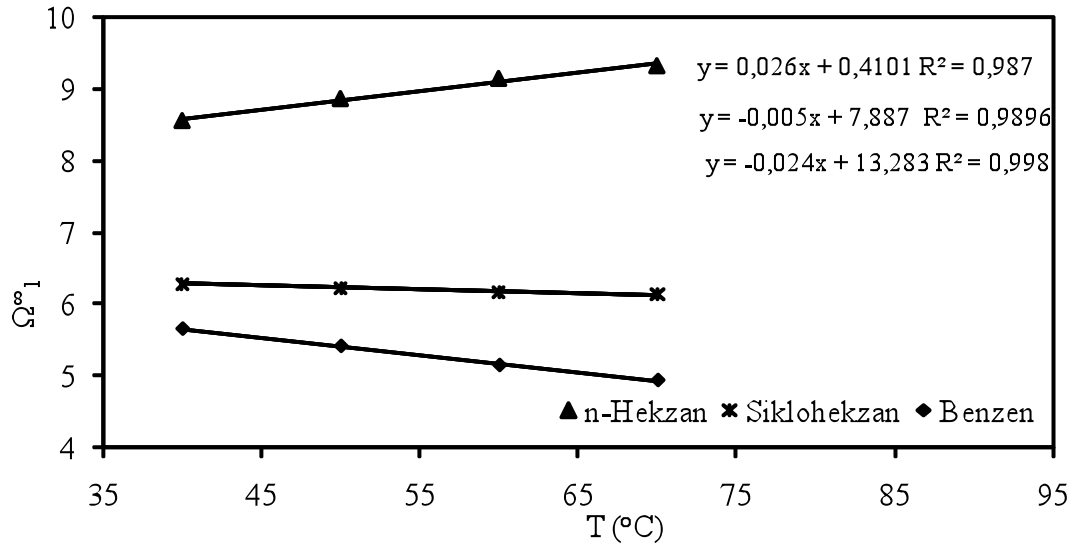
Şekil 4.13-15.'de aktivite katsayılarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.13. SEBS için sıcaklık ile Ω_1^∞ 'nin değişimi



Şekil 4.14 SBS için T ile Ω_1^∞ 'nin değişimi



Şekil 4.15 SIS için T ile Ω_1^∞ 'nin değişimi

4.4. Flory-Huggins Etkileşim Parametrelerinin belirlenmesi

Eşitlik 12-15'den hesaplanan Flory-Huggins etkileşim parametreleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4. 5. Flory-Huggins parametreleri

T (°C)	χ_{12}^{∞}								
	<i>n</i> -Hekzan			Benzen			Sikloheksan		
	SEBS	SBS	SIS	SEBS	SBS	SIS	SEBS	SBS	SIS
40	0,649	0,792	0,782	0,710	0,494	0,661	0,545	0,625	0,661
50	0,653	0,818	0,803	0,665	0,470	0,606	0,519	0,601	0,639
60	0,657	0,825	0,820	0,625	0,451	0,544	0,482	0,581	0,617
70	0,663	0,840	0,825	0,587	0,433	0,491	0,448	0,567	0,597

Bu limit değerlere göre kıyaslama yapılırsa benzen SBS için çalışılan tüm sıcaklıklarda iyi çözücüdür. Sikloheksan SEBS'de 60 ve 70 °C için, benzen SIS'de 70 °C için iyi çözücü olarak tanımlanabilir.

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada termoplastik elastomerlerde (SBS, SEBS, SIS) n-hekzan, sikloheksan ve benzenin 40-70 °C sıcaklık aralığındaki sonsuz seyrelme difüzyon ve aktivite katsayıları ile Flory-Huggins etkileşim parametreleri dolgulu kolon kullanılarak, TGK tekniği ile belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz akış hızı ile kromatografik pik genişliğindeki değişimden difüzyon katsayısını belirlemek için Van Deemter eşitliği kullanılmıştır. Elde edilen lineer ilişki bu çalışma için Van Deemter eşitliğinin uygun olduğunu göstermiştir.

Elde edilen verilere genel olarak bakıldığında, 40-70 °C sıcaklık aralığında tüm çözücülerin sonsuz seyrelme difüzyon katsayıları,

$$\text{SBS} > \text{SIS} > \text{SEBS}$$

sırasında azalmaktadır (Bkz. Çizelge 4.4.). SBS kopolimerinin bu davranışı, ana polimer zincirinde ikili bağlar içeren dallanmış SBS sisteminin sonsuz seyrelme difüzyon katsayısının, daha yüksek hidrojenasyon derecesine sahip olan lineer kopolimerlerinkinden (SEBS, SIS) daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre, lineer SEBS ve SIS'in özelliği olan daha yüksek zincir esnekliği difüzyon katsayısını belirlemede esas faktör değildir. Fakat bunun yanında, sterik engel ve farklı faz dağılımları gibi başka etkenler önemli olabilir.

F. Bacchelli ve arkadaşları tarafından SBS, SEBS ve SIS kopolimerleri için sikloheksanın 60 °C deki sonlu derişim bölgesinde difüzyon katsayısı değerleri basınç düşüşü yöntemiyle belirlenmiştir ve değerlerin ,

$$\text{SBS} > \text{SEBS} > \text{SIS}$$

sıralamasında azaldığı görülmektedir. Bu çalışmada sikloheksanın difüzyon katsayıları çalışılan sıcaklık ortalamasında SIS de SEBS göre biraz büyük çıkmıştır fakat değerler birbirine oldukça yakındır.

Üç kopolimerde de tüm çözücülerin difüzyon katsayıları sıcaklıkla artış göstermiştir. Çözücülerin difüzlenebilme özellikleri,

n-hekzan>benzen>sikloheksan

sıralamasındadır. Bu farklılık çözücü molekülü çap ve şekli gibi faktörlere bağlı olabilir. Ayrıca çözücü moleküllerinin polaritesi, molekülde bulunan boşluk büyüklüğü, çözücü molekülünün şekli gibi faktörler de bu farklılığı oluşturabilir.

Çizelge 4.4.'den sıcaklığın difüzyon prosesinde önemli rol oynadığı görülmektedir. Sonsuz seyrelme difüzyon katsayısı ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile verilmiştir.

Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanan ve Çizelge 4.4.'de verilen, difüzlenen türün polimer matrisinde bulunduğu çevreden bitişik farklı çevreye hareketi için gerekli olan ortalama aktivasyon enerjisi tüm çözücüler için SBS (26,67) < SIS (29,27) < SEBS (31,52) sıralamasında artmaktadır. Her üç kopolimerde de çözücüye göre aktivasyon enerjisinin büyüklüğü karşılaştırıldığında,

sikloheksan>benzen>*n*-hekzan

sıralaması elde edilmiştir.

SEBS'de sikloheksanın difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi daha fazladır. Bu da SEBS'de difüzyonun daha yavaş olduğunu gösterir. Tüm kopolimerlerde *n*-hekzanın difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi en küçüktür. Bu *n*-hekzanın tüm kopolimerlerde en kolay difüzlendiğini göstermektedir. Aktivasyon enerjisinin pozitif

olması polimerde çözücü molekülünün difüzyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir. Çözücü molekülü zinciri aktivasyon enerjisinde artışa sebep olmuştur. Difüzyon sabitindeki sapmalar da aynı düşünceyle açıklanabilir. Çözücü molekülünün zincirinin uzun olması aktivasyon enerjisinin azalmasına sebep olmuştur.

Çizelge 4.5. 'de verilen Ω_1^∞ değerlerinin çalışılan sıcaklıklarda elde edilen değerlerin ortalaması alındığında bu ortalama değerlere göre Şekil 5.1'de de görüldüğü gibi sonsuz seyrelme ağırlık kesri aktivite katsayıları,

n-hekzan için:

$$\text{SBS} > \text{SIS} > \text{SEBS}$$

siklohekzan için:

$$\text{SIS} \approx \text{SBS} > \text{SEBS}$$

benzen için:

$$\text{SEBS} > \text{SIS} > \text{SBS}$$

sıralamasında değişim göstermektedir. Aynı sıcaklıklar için incelendiğinde, çözücülerin sonsuz seyrelme aktivite katsayı değerleri

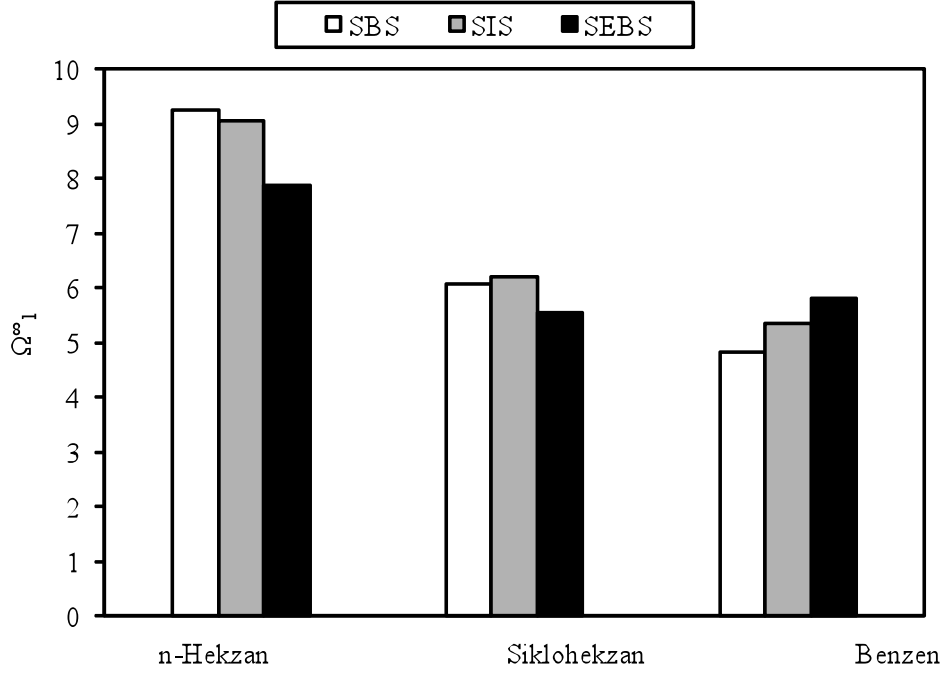
SEBS kopolimeri için :

$$\text{n-hekzan} > \text{benzen} > \text{siklohekzan}$$

SBS ve SIS kopolimerleri için:

$$\text{n-hekzan} > \text{siklohekzan} > \text{benzen}$$

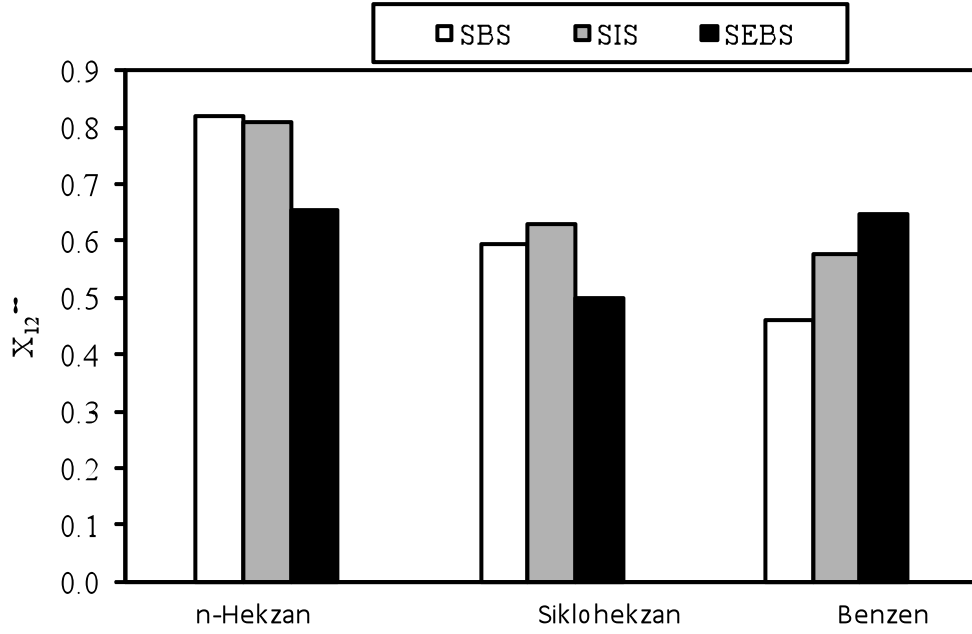
sıralamasında değişmektedir. Ω_1^∞ değeri en küçük olan daha kolay çözer.



Şekil 5.1. Ortalama aktiflik katsayı değerleri

Şekil 5.2’de Çizelge 4.6.’da çalışılan sıcaklıklarda verilmiş χ_{12}^{∞} etkileşim parametrelerinin ortalama değerlerinin çözücü ve kopolimere göre değişimi veilmektedir. Ω_1^{∞} değerlerindeki benzer sıralama burada da görülmektedir.

Flory-Huggins parametreleri incelendiğinde, her üç kopolimerde de n-hekzanın χ_{12}^{∞} değeri sıcaklıkla artmış, sikloheksan ve benzeninki azalmıştır (Bkz. Çizelge 4.6.). Bu parametre, incelenen polimerlerle bileşenler arasındaki etkileşimin serbest enerjisinin ölçüsüdür. Hesaplanan parametrelerin, teknolojik olarak özel önem taşıyan sıcaklığa olan bağılılığı, polimer-dolgu sistemlerinde bileşiklerle aralarındaki etkileşimlerin sıcaklıkla nasıl değişeceğini tahmininde kullanılabilir. Sıcaklığın artmasıyla Flory-Huggins parametresinin azalması, incelenen polimerler ve bileşikler arasındaki etkileşimin arttığını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla χ_{12}^{∞} etkileşim parametresinin azalması polimer ve çözücü arasındaki etkileşimin arttığını gösterir.



Şekil 5.2 Flory-Huggins parametreleri

Çözücünün polimeri ne kadar iyi çözdüğünün ölçütü olan χ_{12}^{∞} parametresinin artması ile çözeltiliye ait serbest enerjinin arttığı, çözücünün çözelti içindeki kimyasal potansiyeli ile saf halinin kimyasal potansiyeli arasındaki farkın da arttığı dolayısıyla çözücünün o çözelti için yeterince iyi olmadığı sonucu varılır ki bu da faz ayrışmasına neden olur. Bunların tam aksinin gerçekleştiği, yani bahsedilen parametrelerin azaldığı durumda ise çözücünün iyi olduğu düşünülerek $\chi_{12}^{\infty} < 0,5$ ise çözücü iyi, $\chi_{12}^{\infty} > 0,5$ ise çözücü kötü olarak yorumlanır (Etxabarren, et al., 2002).

Bu limit değerlere göre kıyaslama yapılırsa benzen SBS için çalışılan tüm sıcaklıklarda iyi çözücüdür. Sikloheksan SEBS'de 60 ve 70 °C için, benzen SIS'de 70 °C için iyi çözücü olarak tanımlanabilir.

Çizelge 5.1'de, elde edilen χ_{12}^{∞} değerlerinin literatürle karşılaştırılması yapılmıştır. Çizelgedeki verilerden de görüldüğü gibi elde edilen veriler literatür verileri ile uyum göstermektedir. Hem SBS hem SEBS'de stiren kısmı aynıdır fakat SBS'de bütadien kısmı lineerdir ve SBES'de bütadien kısmı dallanmış ve kısmen hidrojenlenmiştir.

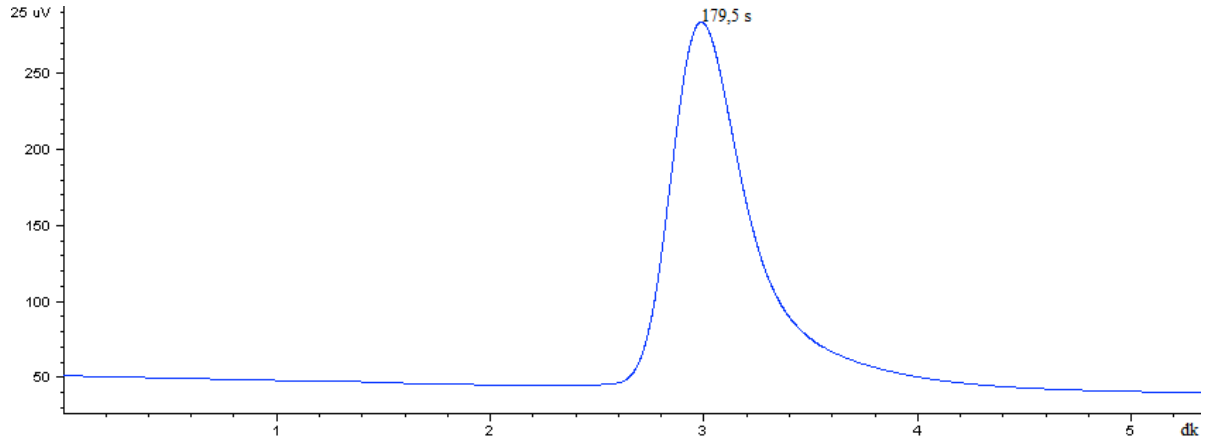
Bu sebeple farklı çözücülerde her iki kopolimerin davranışı benzer olmasına rağmen çok az değişebilir.

Çizelge 5. 2.Flory-Huggins parametrelerinin literatürle karşılaştırılması

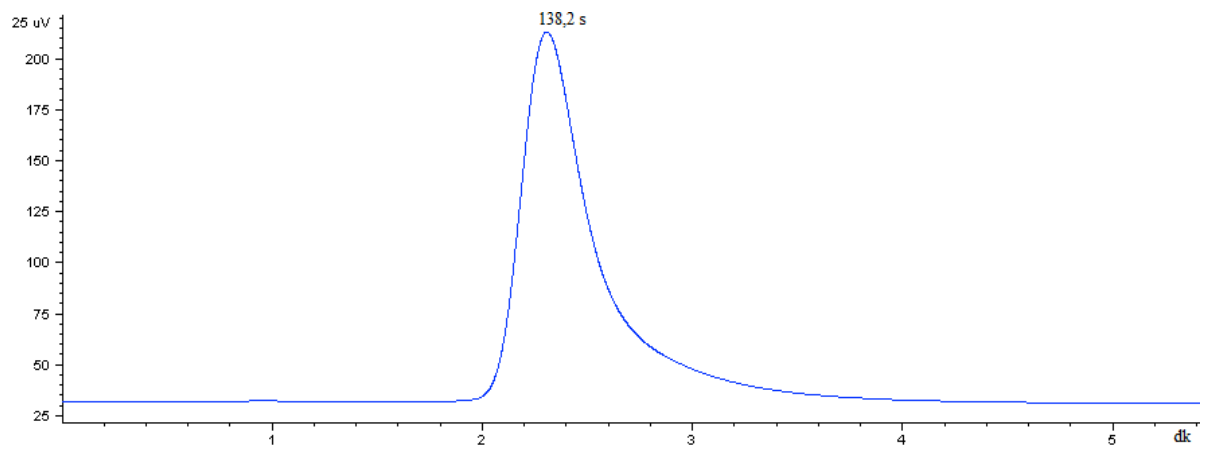
BİLEŞİK	Bu çalışmada		χ_{SEBS}^{∞}	χ_{SEBS}^{∞}	χ_{SBS}^{∞}	
	χ_{SEBS}^{∞} 55 ⁰ C	χ_{SBS}^{∞} 55 ⁰ C	OVEJERO et al., 2007 (İnstric viskozite yöntemi kullanılmıştır)	OVEJERO et al.. 2009 (IGC yöntemi kullanılmıştır)	ROMDHANE et al., 1992 (IGC yöntemi kullanılmıştır)	
			20 ⁰ C	55 ⁰ C	35 ⁰ C	55 ⁰ C
n-Hekzan	0,66	0,82	0,61	0,633	0,77	0,79
Benzen	0,65	0,46	0,52	0,570	0,41	0,40
Sikloheksan	0,49	0,59	0,46	0,490	0,59	0,56

6. EK AÇIKLAMALAR

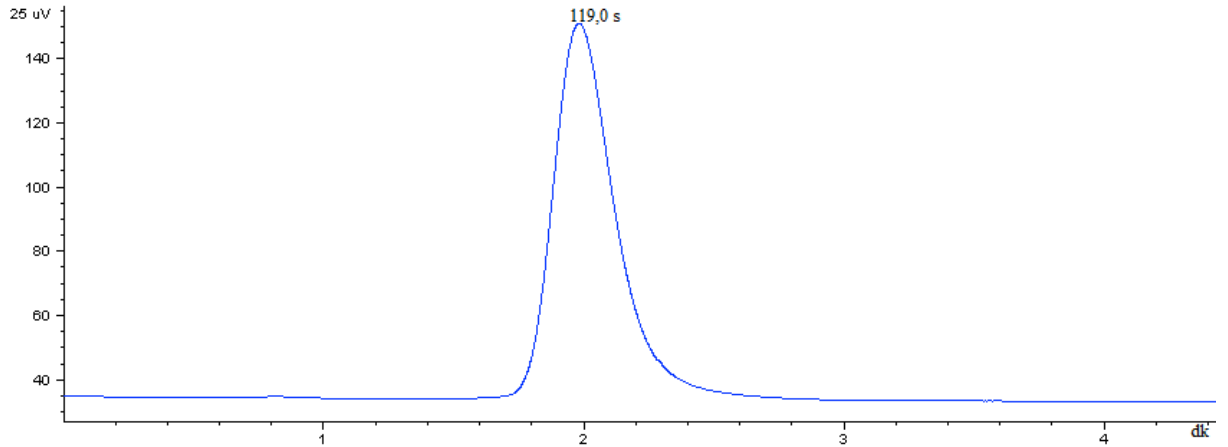
Ek Açıklamalar-A



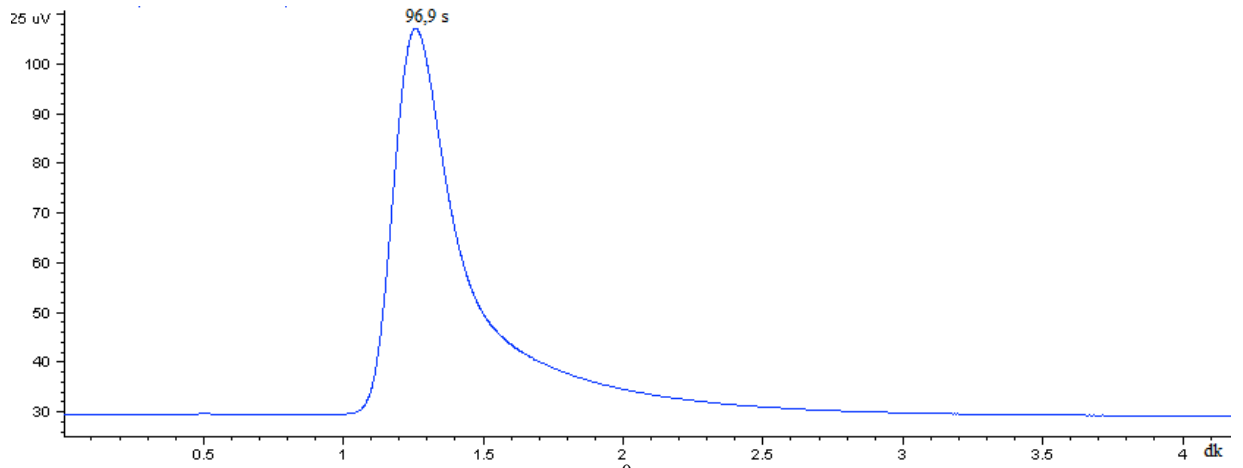
Şekil A. 3.n-Hekzan – SEBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



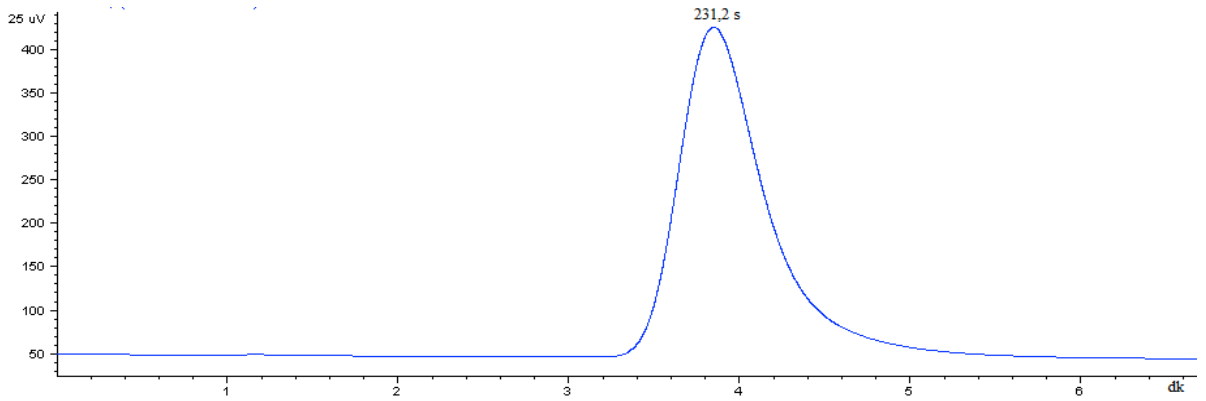
Şekil A. 4.n-Hekzan – SEBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



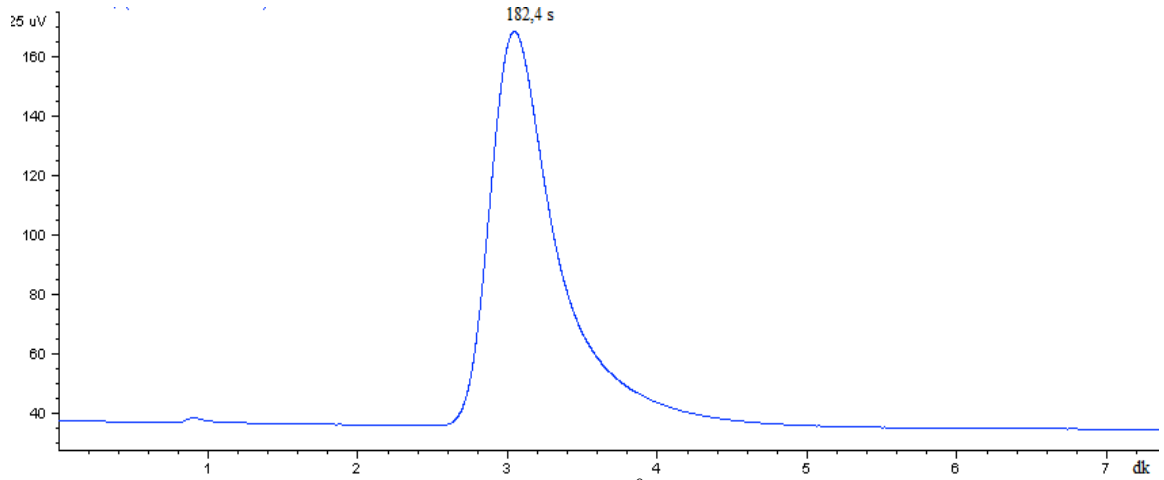
Şekil A. 5. n-Hekzan – SEBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



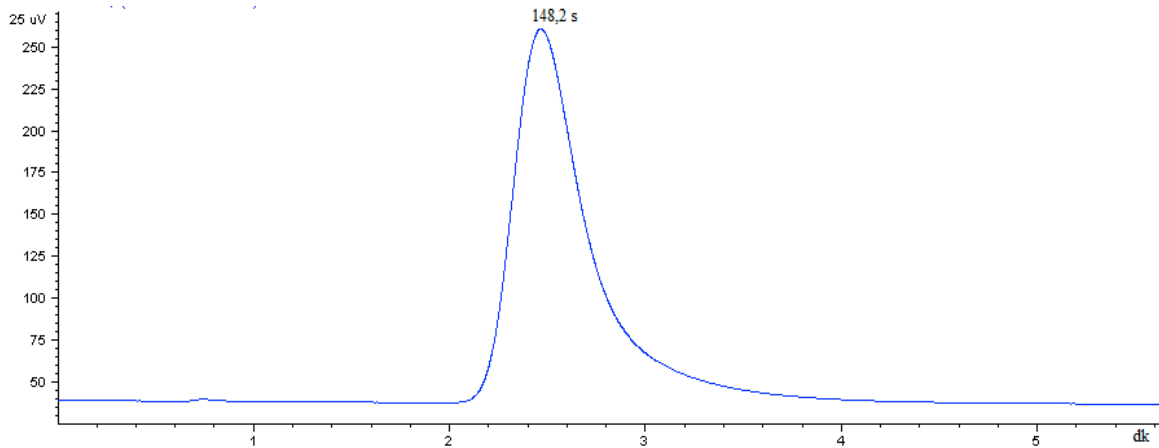
Şekil A. 6. n-Hekzan – SEBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



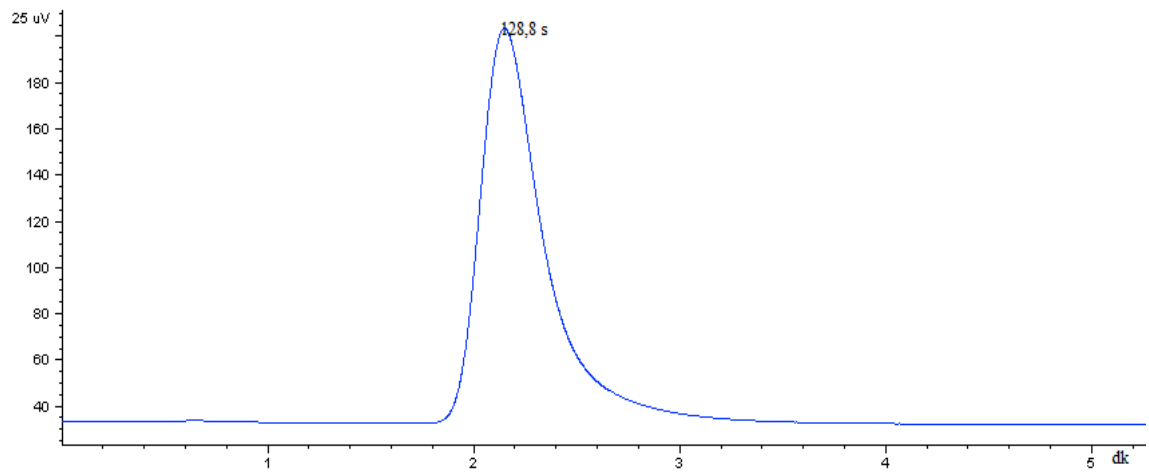
Şekil A. 7. Sikloheksan – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



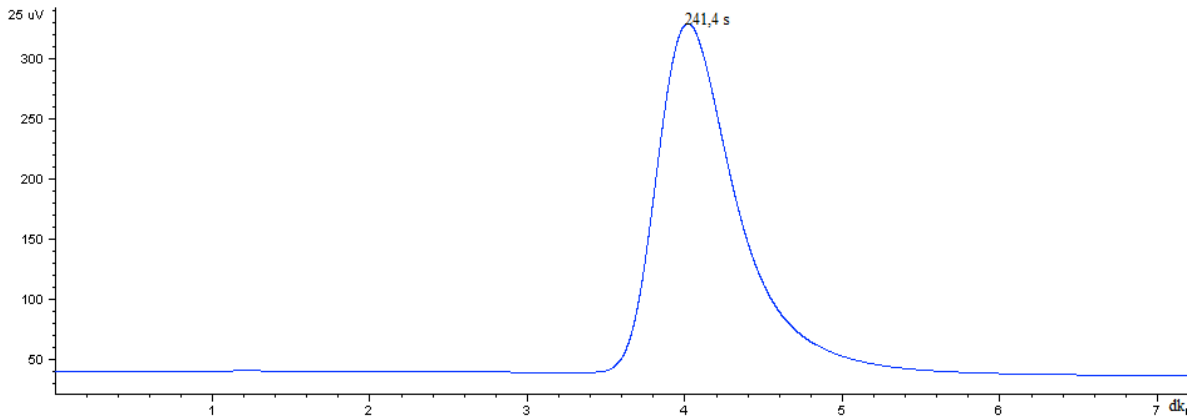
Şekil A. 8. Sikloheksan – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



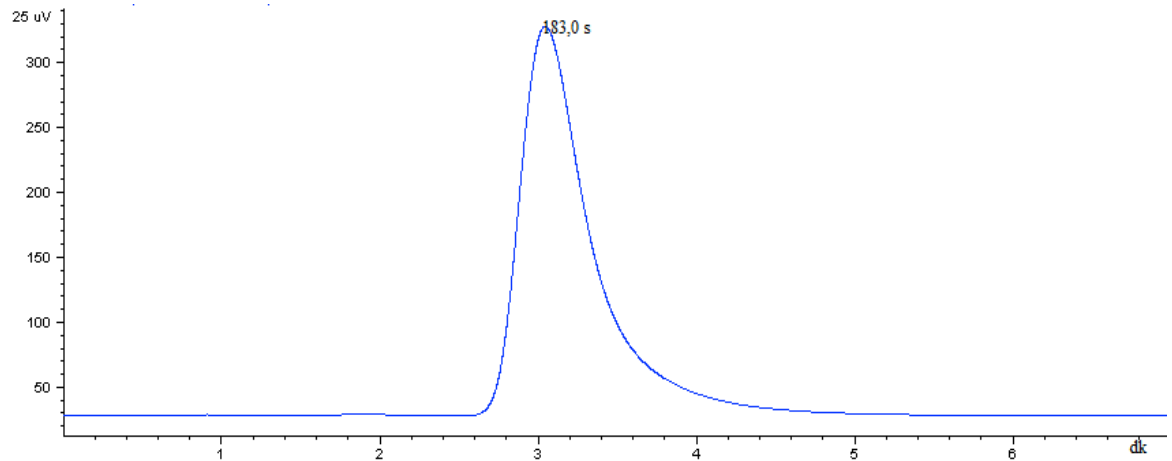
Şekil A. 9. Sikloheksan – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



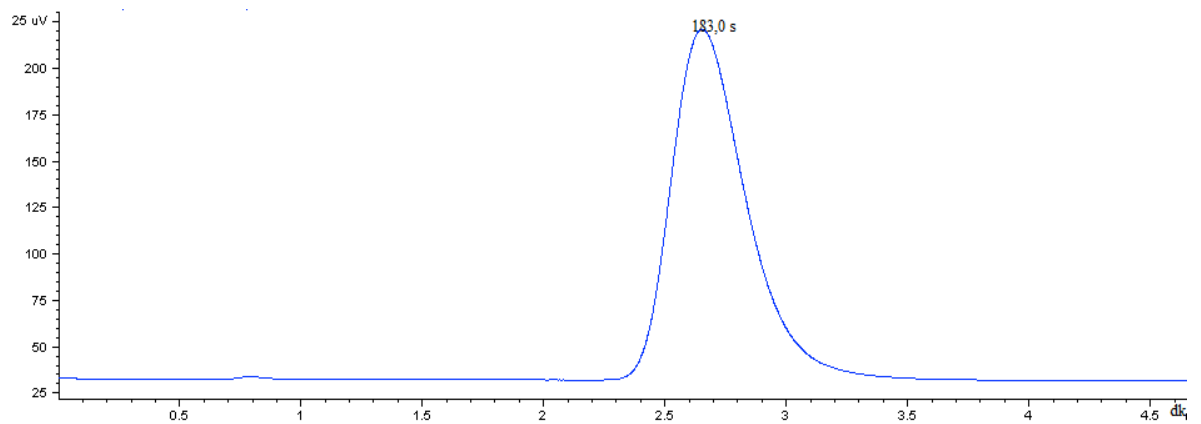
Şekil A. 10. Sikloheksan – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



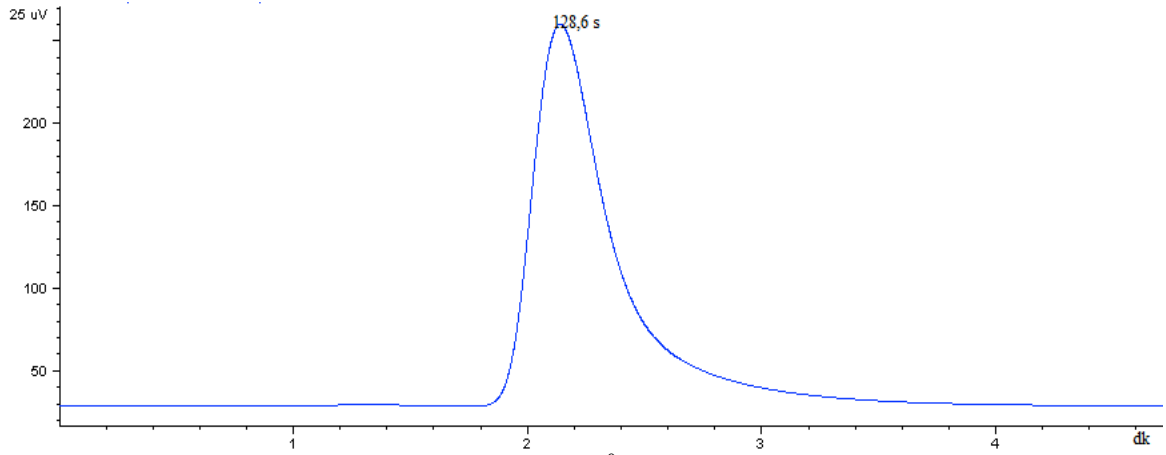
Şekil A. 11. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



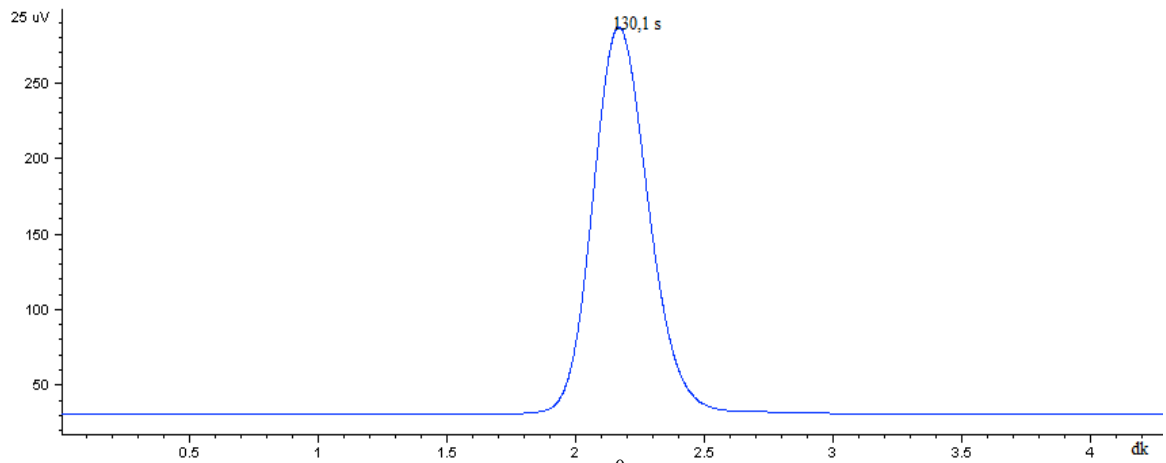
Şekil A. 12. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



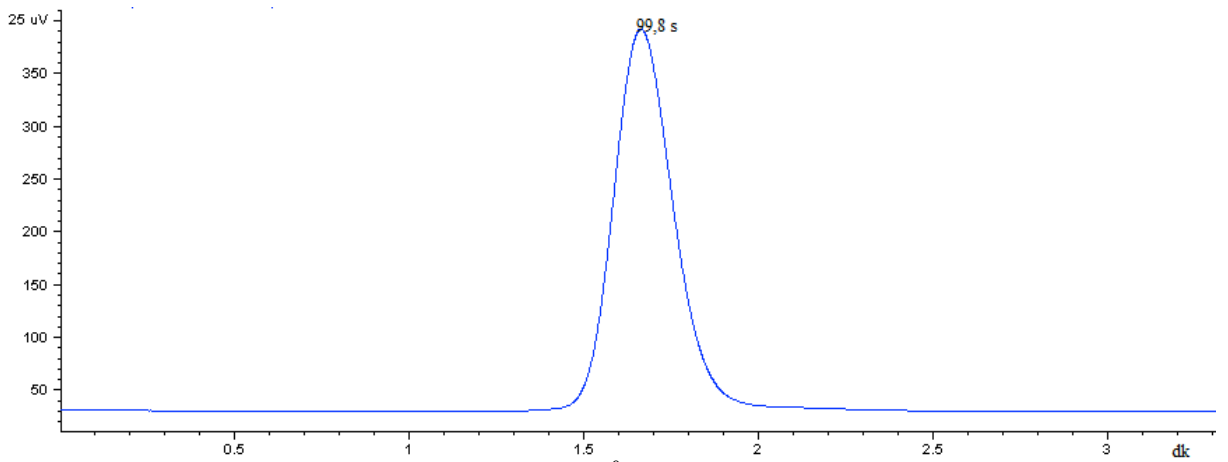
Şekil A. 13. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



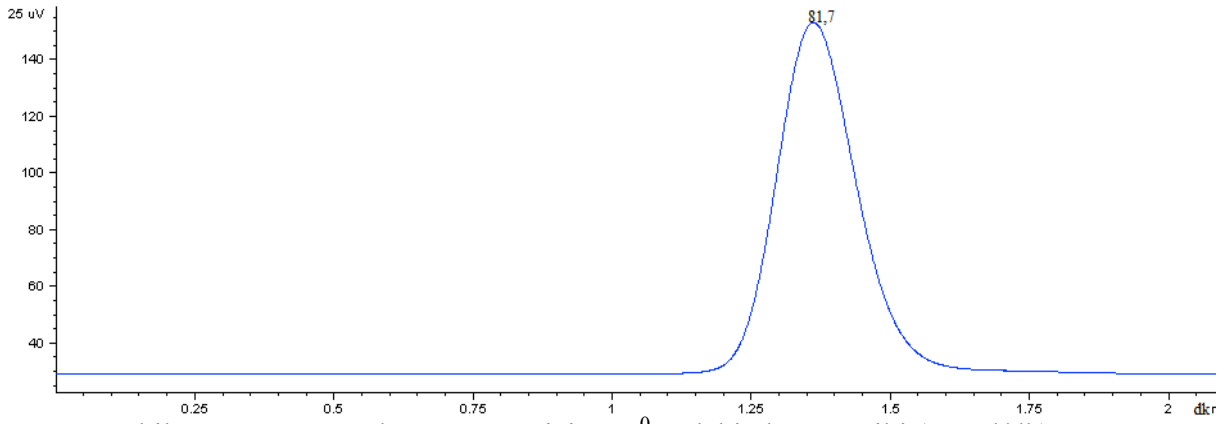
Şekil A. 14. Benzen – SEBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



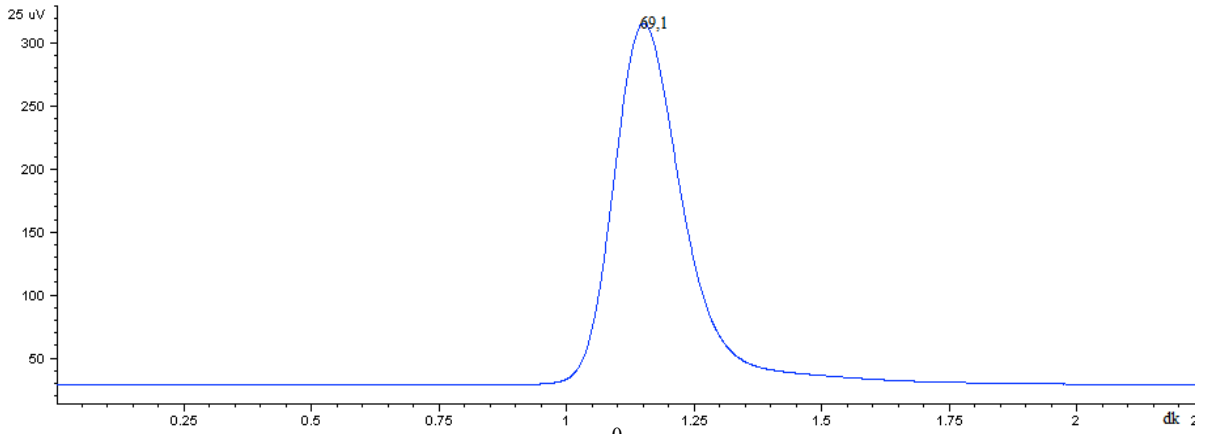
Şekil A. 15. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



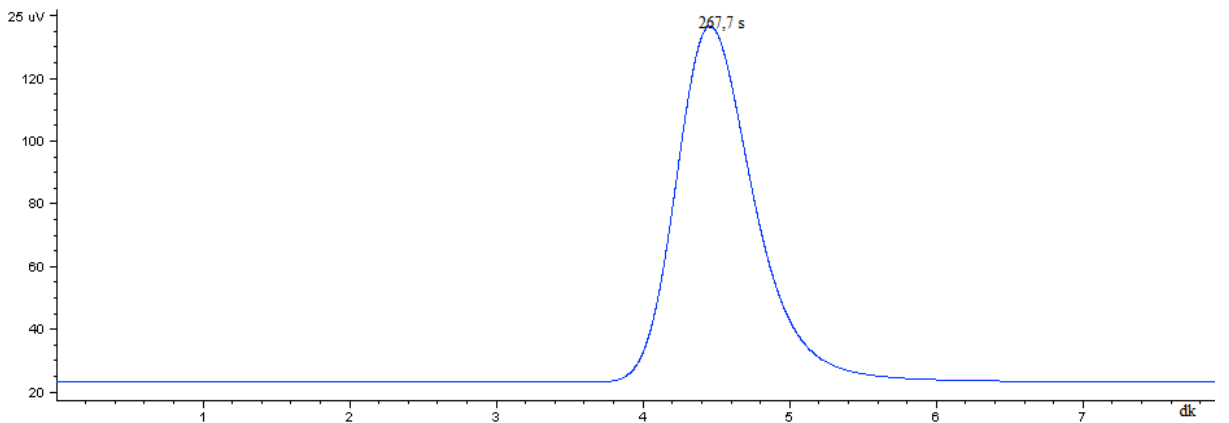
Şekil A. 16. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



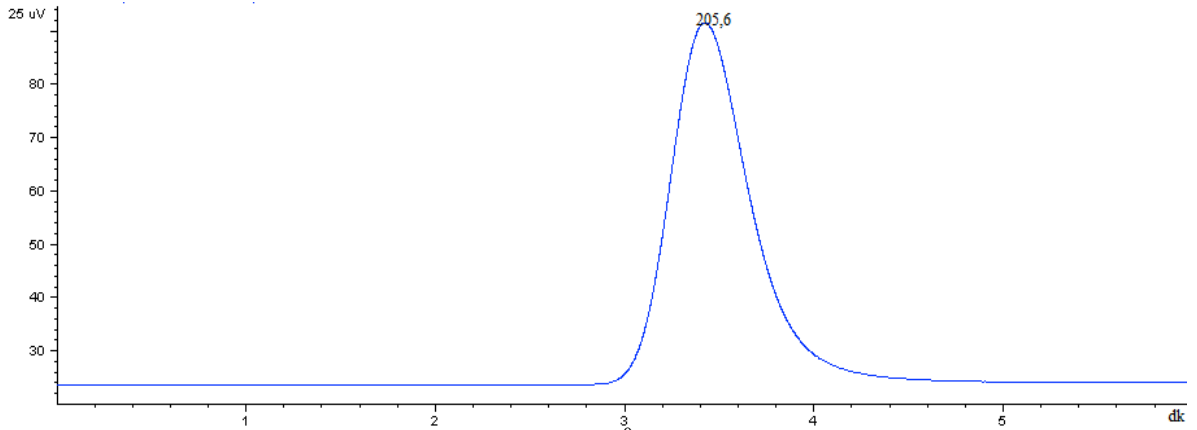
Şekil A. 17. 15. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



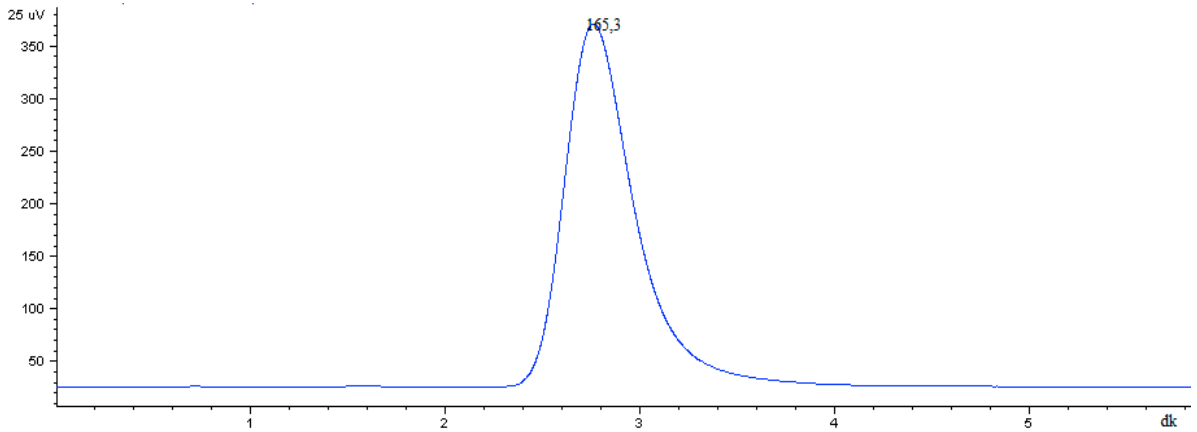
Şekil A. 18. n-Hekzan – SBS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



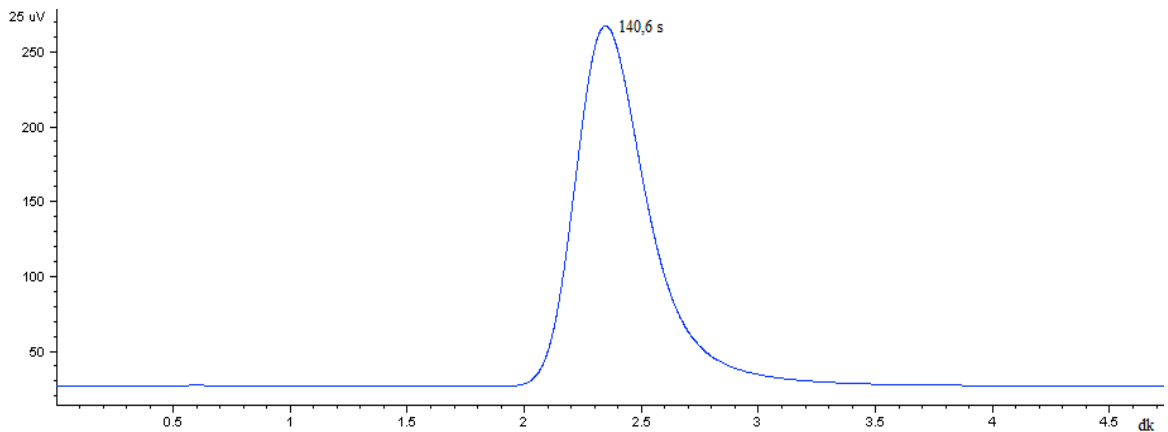
Şekil A. 19. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



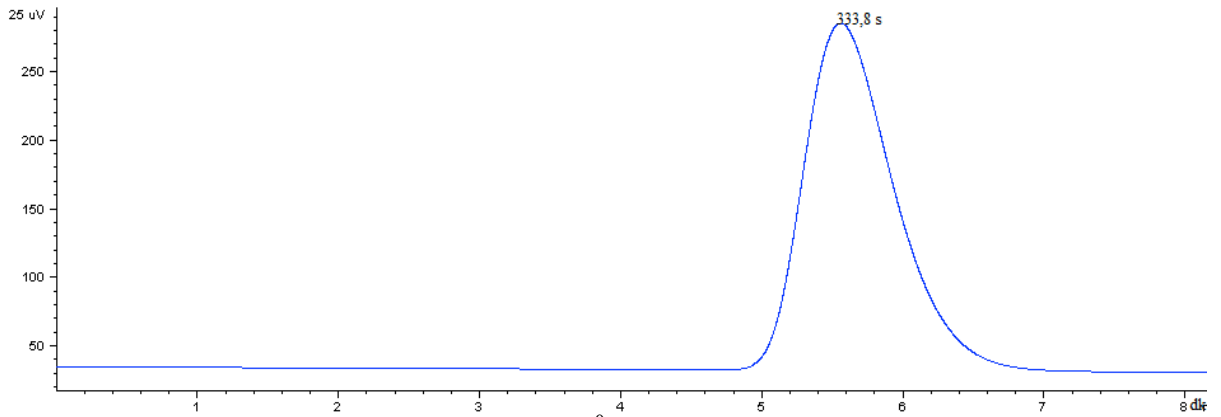
Şekil A. 20. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



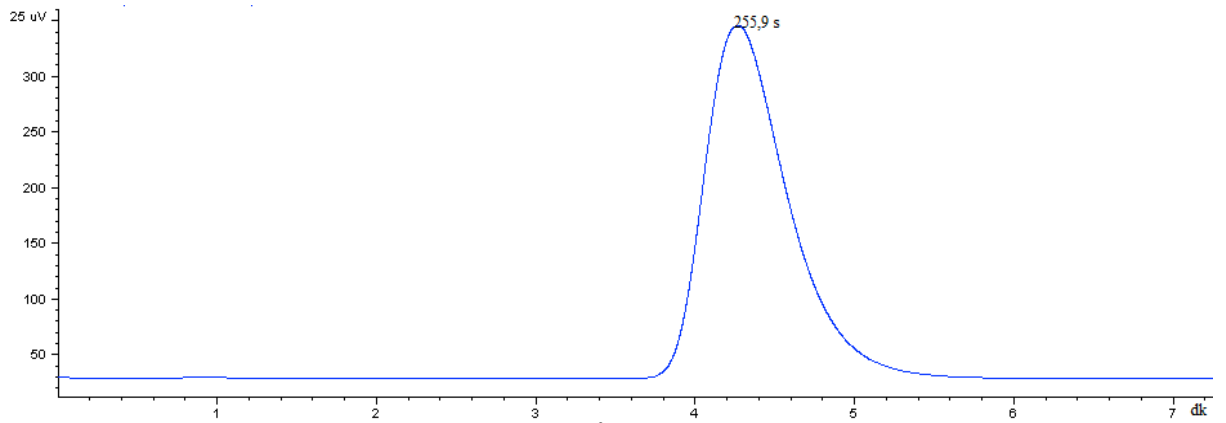
Şekil A. 21. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



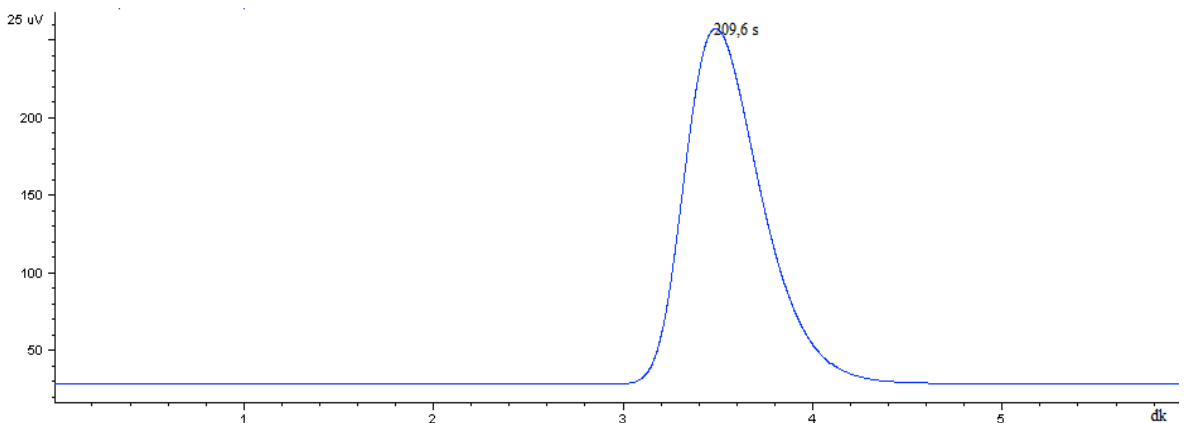
Şekil A. 22. Sikloheksan – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



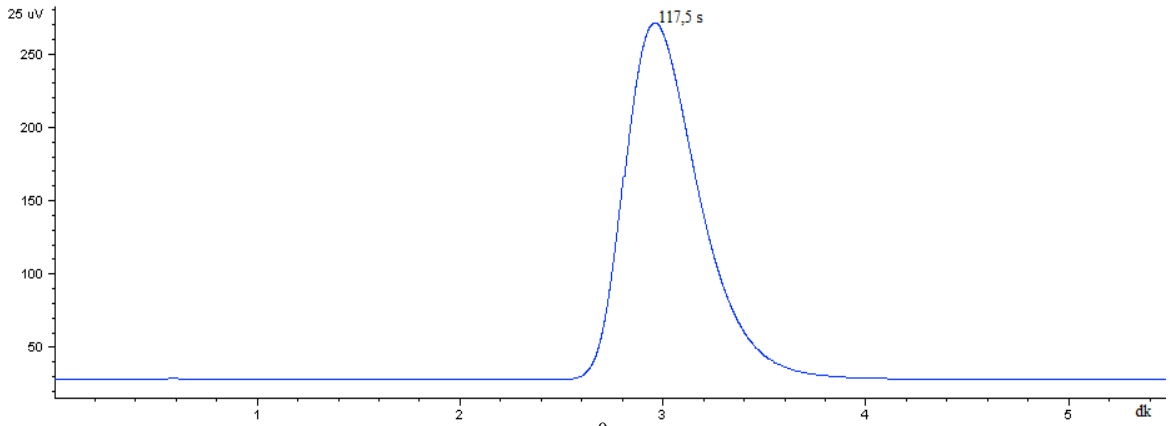
Şekil A. 23. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



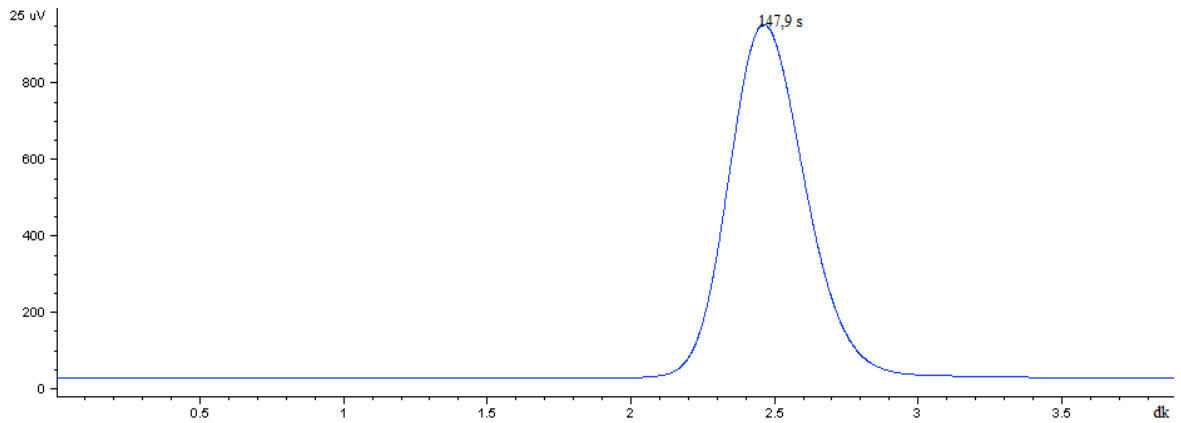
Şekil A. 24. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



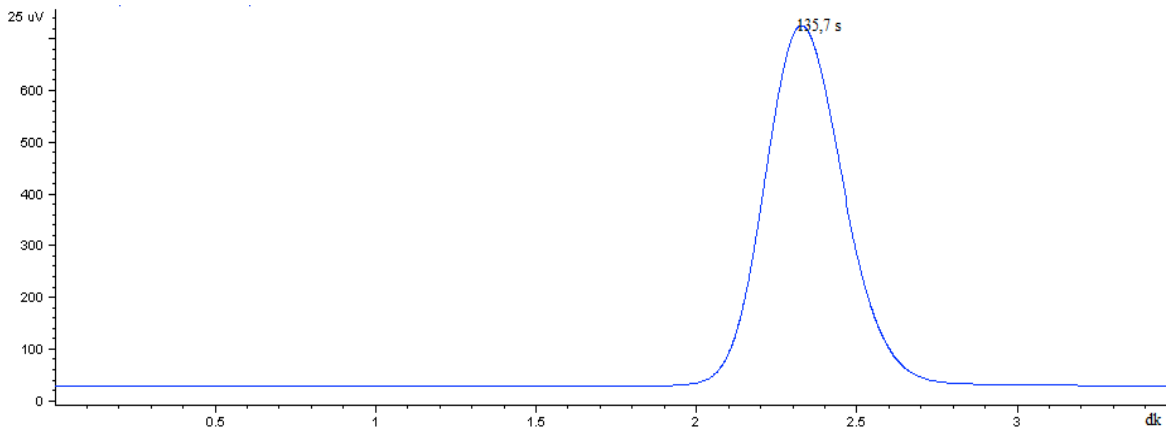
Şekil A. 25. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



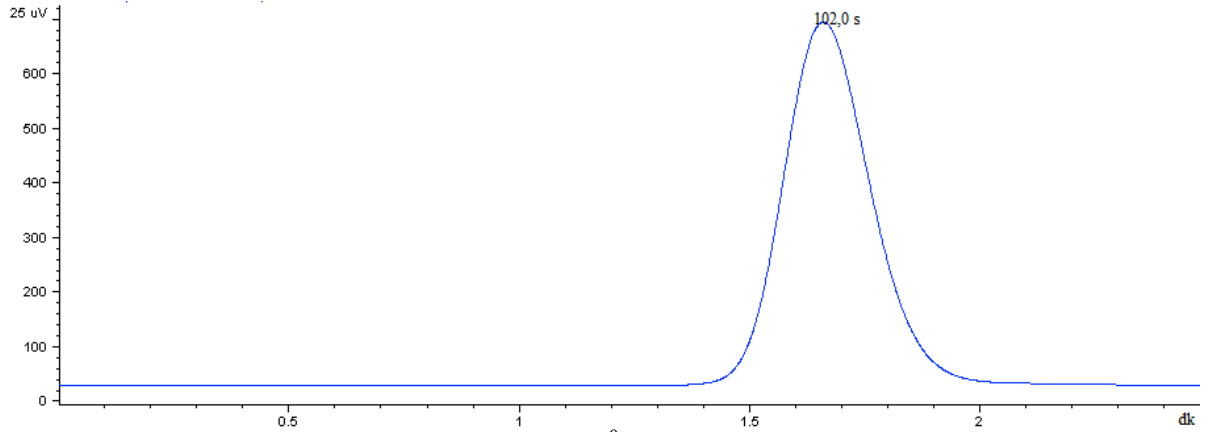
Şekil A. 26. Benzen – SBS için 60 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



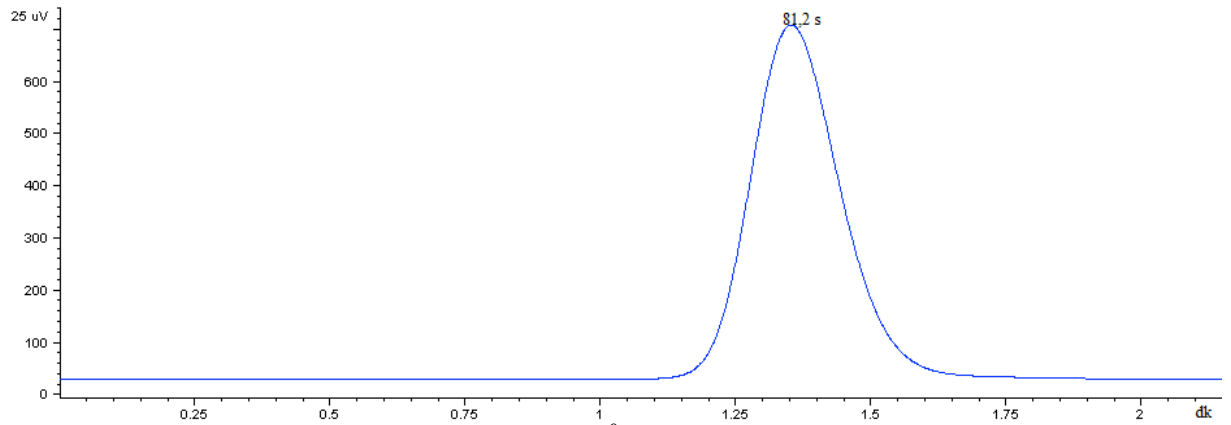
Şekil A. 27. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



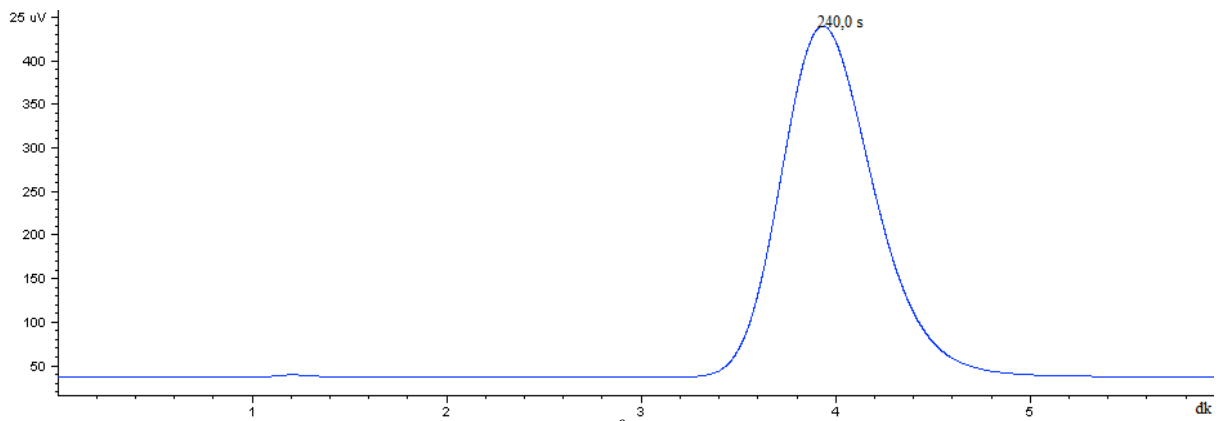
Şekil A. 28. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



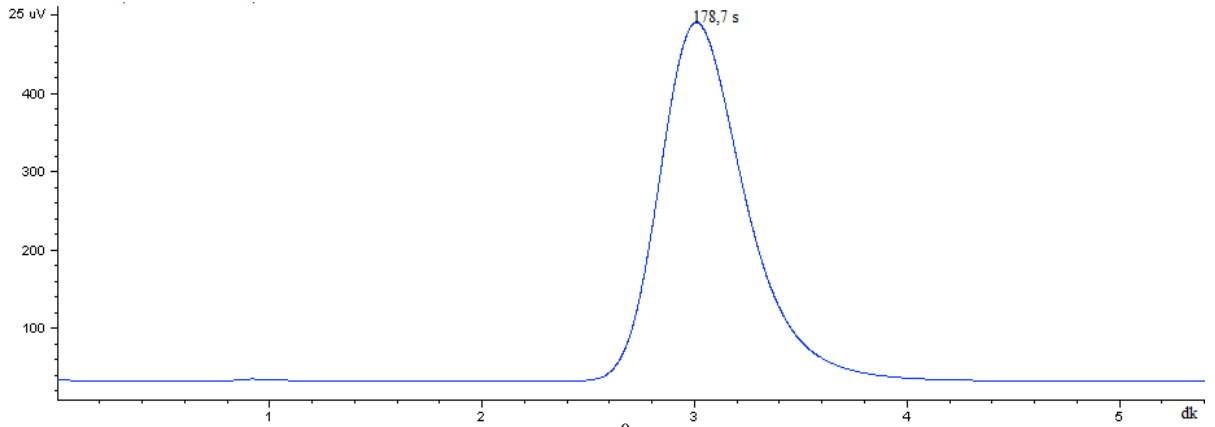
Şekil A. 29. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



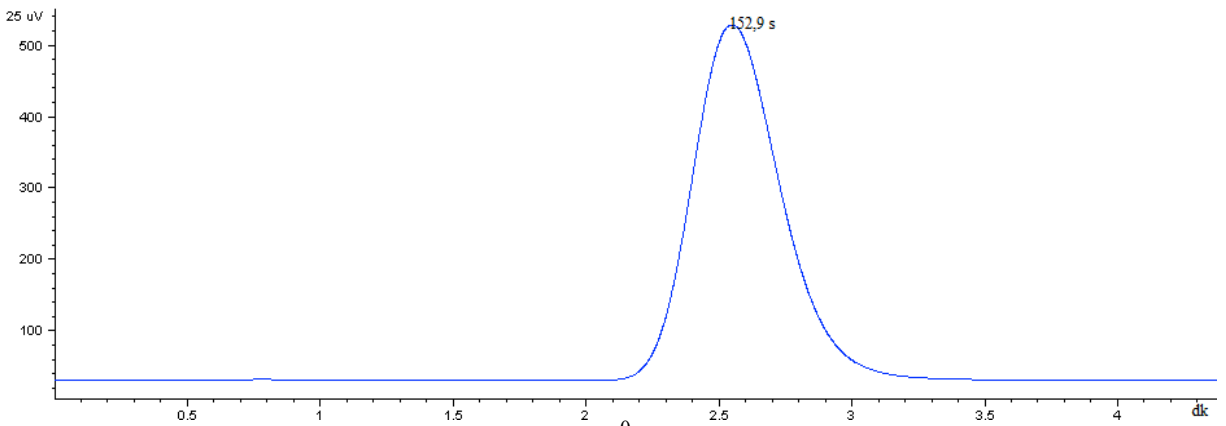
Şekil A. 30. n-Hekzan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



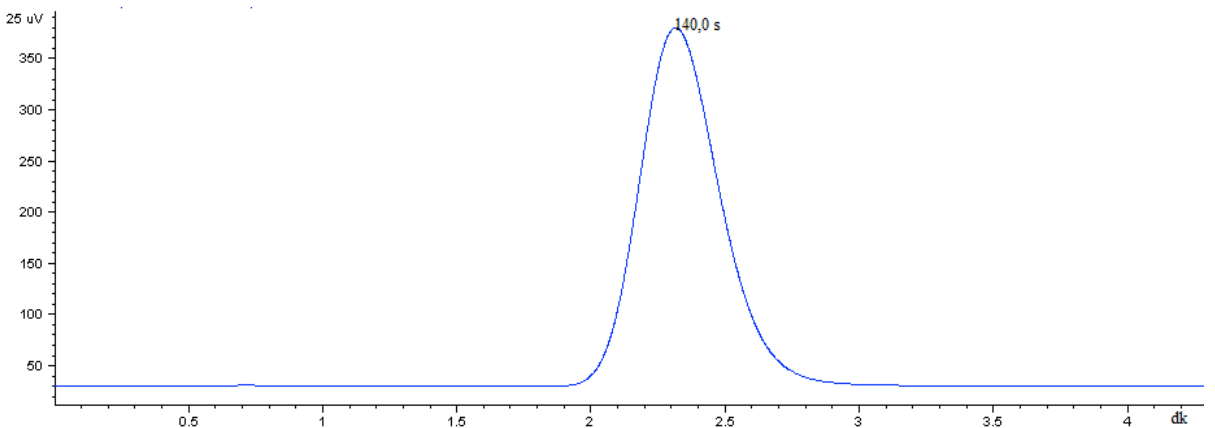
Şekil A. 31. Sikloheksan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



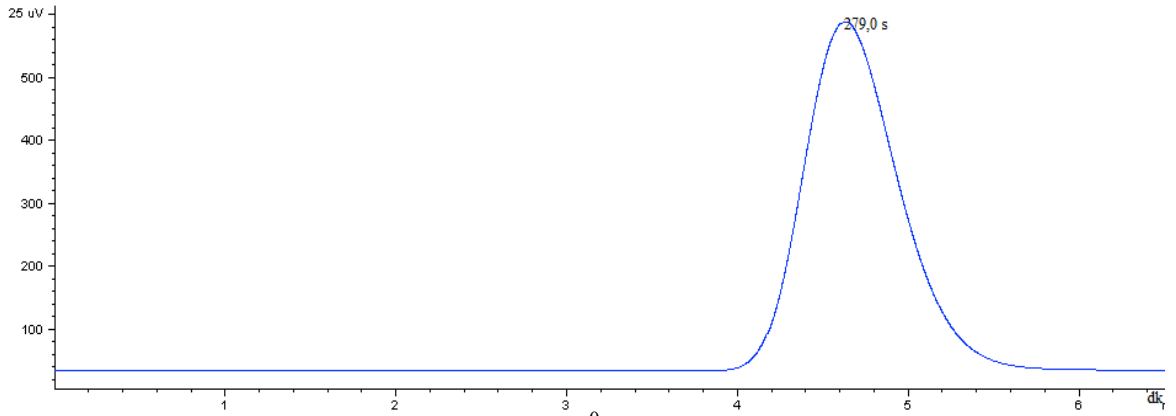
Şekil A. 32. Sikloheksan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



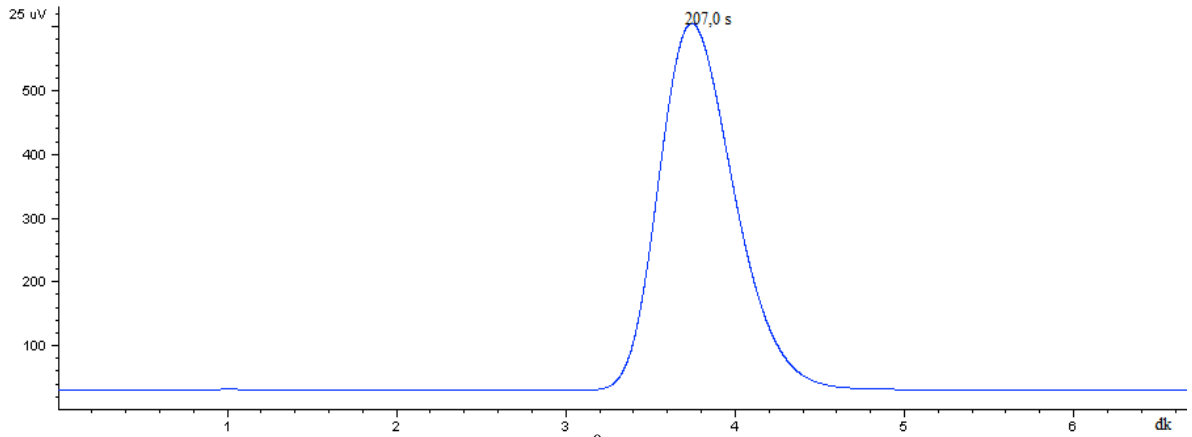
Şekil A. 33. Sikloheksan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



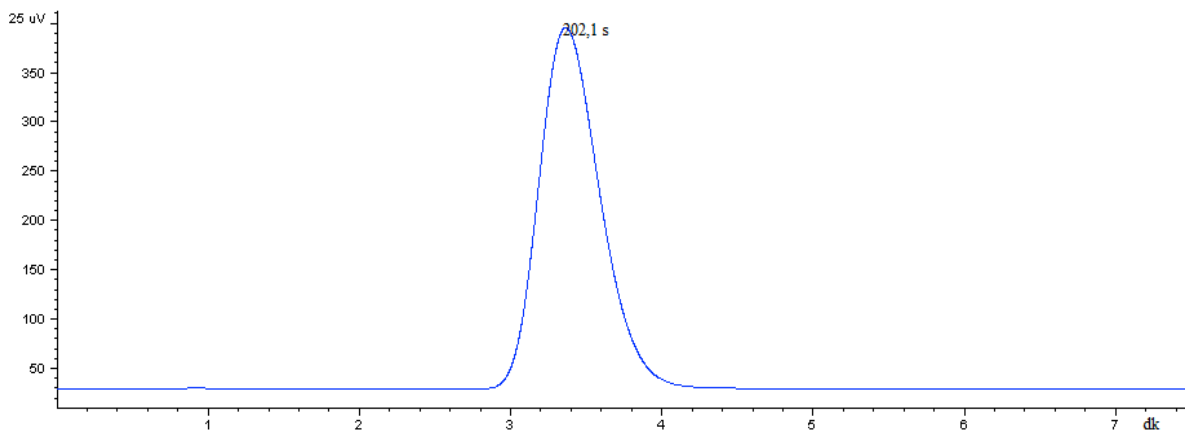
Şekil A. 34. Sikloheksan – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)



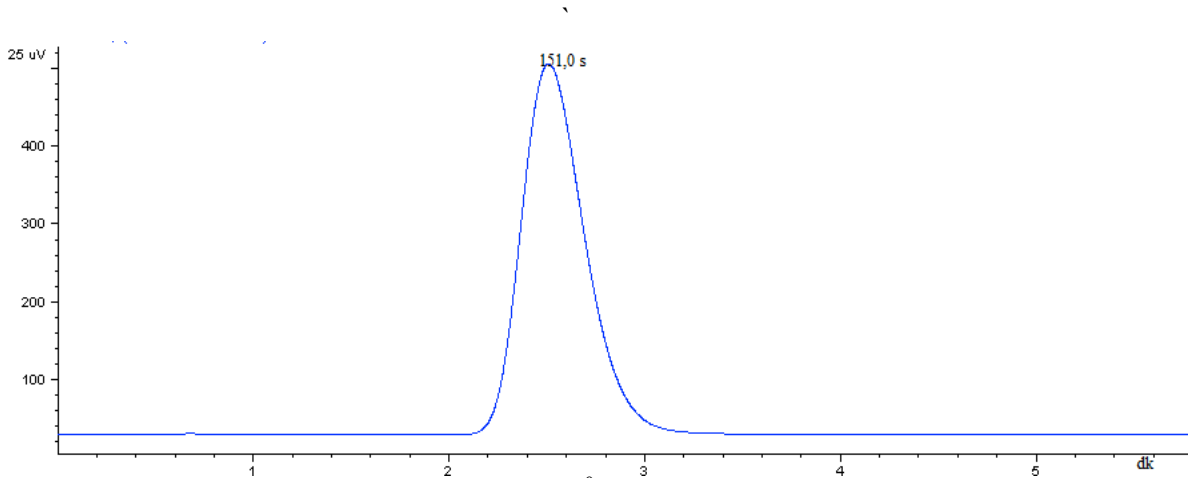
Şekil A. 35. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (30 ml/dk)



Şekil A. 36. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (40 ml/dk)



Şekil A. 37. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (50 ml/dk)



Şekil A. 38. Benzen – SIS için 70 °C 'deki elüsyon piki (60 ml/dk)

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

Adams J. L., Graessley W.W. and Register R. A. 1994, Rheology And The Microphase Separation Transition in Styrene-Isoprene Block-Copolymers, *Macromolecules*, 27, 6026-6032.

Al-Saigh, Y. Z., 1996, Characterization of poly(vinyl methyl ketone) using the inverse gas chromatography method, *Polymer International*, 40, 25-32.

Al-Saigh, Y. Z., Munk P., 1984, Study Of Polymer-Polymer Interaction Coefficient In Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, 17, 803-809.

ASTM D , 1566, Standard Terminology Relating to Rubber,98.

Bacchelli F., Coppola, S., Giacinti Baschetti, M., De Angelis, M. G., and Doghieri, F., 2007, Diffusion of Cyclohexane in Styrene Block Copolymers, Relationship Between Mass Transport and Viscoelastic Properties, *AICHE Annual Meeting*, 7p.

Carreras, E.S., Piau J. M., El Kissi N., Pignon F. and Panine P., 2006, New capillary rheometer allowing for small-angle x-ray scattering experiments inside the die. Application to the extrusion of block copolymers, their macroscopic defects, and their structure, *Journal of Rheology*, 50 803–829.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Chremisioff, N.P., 1993, Elastomer Technology Handbook, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, 564-568.

Conder, J. R., Young, C. L., 1979, Physicochemical Applications of Gas Chromatography, Wiley, NewYork.

Danner, R. P., and I. H. Romdhane, 1993, Polymer-Solvent Diffusion and Equilibrium Parameters by Inverse Gas-Liquid Chromatography, AIChE J., 39, 625.

Danner, R. P., J. L. Duda, and I. H. Romdhane, 1995, Influence of the Glass Transition on Solute Diffusion in Polymers by Inverse Gas Chromatography, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2833.

Deniz, V., Karakaya, N., Karaağaç, B., Aytaç, A., Gümüş, S., 2008, Stirenik Termoplastik Elastomer Malzeme Geliştirilmesi, Kocaeli, 58s.

Dick, J., S., 2001, Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance, First Edition, Hanser Gardner Publications, 264-283

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

D. G. Gray, and J. E. Guillet, 1973, Studies of Diffusion in Polymers by Gas Chromatography, *Macromolecules*, 6 (2), 223-227

Eser H., 2004, Diffusion and Equilibrium Measurements in Polymer-Solvent Systems by Inverse Gas Chromatography Method, İzmir, 90s.

Etxabarren C., Iriarte M., Etxeberria A. and Uriarte C. Iruin J. J, 2003, Determination of the Diffusion Coefficients of Organic Solvents in Polyepichlorohydrin: A Comparative Study of Inverse Gas Chromatography and Sorption Methods, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2216–2223.

Etxabarren, C., Iriarte, M., Uriarte, C., Etxeberria, A., Iruin, J.J., 2002, Polymer-Solvent Interaction Parameters in Polymer Solutions at High Polymer Concentrations, *Journal of Chromatography A*, 969, 245-254.

Giotto M., Lin G., Canfield A. and Jones A. A., 2005, Penetrant Diffusion in a Solid Ordered Triblock Copolymer, *Macromolecules*, 38, 9904-9905.

Hadj Romdhane, I., Plana, A., Hwang, S. and Danner, R. P., 1992, Thermodynamic Interactions of Solvents with Styrene- Butadiene-Styrene Triblock Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 45, 2049-2056.

Halper, W.M., Holden, G., 1988, Styrenic Thermoplastic Elastomers, Walker, B.M.; Rader, C.P., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 11-45

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Holden, G.; Legge, N.R. 1996, Styrenic Thermoplastic Elastomers, Holden, G.; Legge, N.R.; Quirk, R.; Schroeder, H.E.: “Thermoplastic Elastomers”, Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 47-70.

ISO-472., 1999, Plastics-Vocabulary, International Organization for Standardization, USA.

Jackson P. L. and Huglin, M. B., 1995, Use of Inverse Gas Chromatography to Measure Diffusion Coefficients in Crosslinked Polymers at Different Temperatures, European Polymer Journal 31, 63-65.

Jiang W. H., Han R., 2001, Gas Chromatographic Measurements of Diffusion Coefficients of Trace Amounts of Benzene, Toluene, and Ethylbenzene in Polyisobutylene at Elevated Temperatures, Journal of Applied Polymer Science, 80, 529–538 .

Kaya, İ. and Demirelli, K., 1999, A Study of the Thermodynamic Properties of Poly[2-(3-Mesityl-3-Methylcyclobutyl)-2-Hydroxyethyl Methacrylate] at Infinite Dilution Using Inverse Gas Chromatography, Tr. J. of Chemistry, 23, 171–179.

Kaya, İ. İlter, Z., Şenol, D., 2002, Thermodynamic Interactions and Characterisation of Poly[(Glycidyl Methacrylate-Co-Methyl, Ethyl, Butyl) Methacrylate] by Inverse Gas Chromatography, Polymer, 43, 6455-6463.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Lau W. R., Glover C. J. and Holste J. C., 1982, Vapor-Liquid Equilibria for Benzene/Polybutadiene And Cyclohexane/Polybutadiene Systems at 333, 355, and 373 K Using Gas Chromatography, *J.Appl.Polym.Sci.*, 27, 3067-3077.
- Legge, N., R., Holden, G., Shroeder H., E., 1987, Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review”, First Edition, Hanser Publishers, 49-51.
- Munk, P., T. W. Card, and others, 1987 “Inverse Gas Chromatography. 4. The Diffusion Phenomena on the Column,” *Macromolecules*, 20, 1278.
- Ovejero G., Perez P., Romero M.D., Guzman I., Díez E. 2007, Solubility and Flory Huggins parameters of SBES,poly(styrene-b-butene/ethylene-b-styrene) triblock copolymer, determined by intrinsic viscosity, *European Polymer Journal*, 43, 1444–1449.
- Ovejero, G., P. Pérez , M. D. Romero, I. Díaz, E. Díez, 2009, SEBS triblock copolymer–solvent interaction parameters from inverse gas chromatography measurements, *European Polymer Journal* 45, 590–594.
- Rivera-Gastelum, M. J., O. Robles-Vazquez, J.E. Puig and M.J. Garcia-Garduno, V.M Castano, V.M. Monroy, 1993, Effect of Polystyrene Block on the Rheological and Structural-Properties of High-Styrene-Content SBRS, *Materials Letters*, 17, 84-90.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Romdhane I. H., Plana A., Hwang S., and Danner R. P., 1992, Thermodynamic Interactions of Solvents with Styrene- Butadiene-Styrene Triblock Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 45, 2049-2056.

Scheiber, H. P., and R.-Y. Qin, 1994, Application of Inverse Gas Chromatography to Molecular Diffusion in Polymers, *Langmuir*, 10, 4153.

Smidsrod, O., Guillet, J.E., 1969, Study of polymer interactions by gas chromatography, *Macromolecules*, 2, 3, 272-282.

Soave, G., 1972, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci.* 27, 1197-1203.

Surana, R. K., R. P. Danner, F. Tihminlioglu and J. L. Duda, 1997, Evaluation of Inverse Gas Chromatography for Prediction and Measurement of Diffusion Coefficients, *J Polym Sci B: Polym Phys*, 35, 1233–1240.

Thielmann, F., 2004, Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1037, 115-123.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Tihminlioglu, F. and R. P. Danner, 1999 Application of inverse gas chromatography to the measurement of diffusion and phase equilibria in polyacrylate–solvent systems, *Journal of Chromatography A*, 845 , 93–101.

Tihminlioglu, F., Surana, R. K., Danner, R. P., Duda, J. L., 1997, Finite concentration inverse gas chromatography: diffusion and partition measurements, *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, 35, 1279-1290.

Van Deemter, J. J., Zuiderweg, F. J., Klinkenberg, A., 1956, Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonideality in Chromatography, *Chem. Eng. Sci.* 5, 271–289.

Walker, B., M., Rader, C., P., 1988, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*”, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, 3-45.

Wang J., DeRocher J. P., Wu L., Bates F. S. and Cussler E. L., 2006, Barrier Films Made with Various Lamellar Block Copolymers, *Journal of Membrane Science*, 270, 13-21.

Wang, D., Li, J., Zeng, C., Chen, J. and Chen, C. 2007, Measurement of the Infinite Dilute Activity Coefficients and Diffusion Coefficients of Water and Straight Chain Alcohols in Cross-Linked Polyvinyl Alcohol by Inverse Gas Chromatography, *J. Chem. Eng. Data* 52, 368–372.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

W. H. Jiang, H. Liu, H.J. Hu, S.J. Han , 2001, Infinite Dilution Diffusion Coefficients of n-hexane, n-heptane and n-octane in Polyisobutylene by Inverse Gas Chromatographic Measurements, *European Polymer Journal* 37,1705-1712 .

Yılmaz, F., Baysal, B.M., 1993, Estimation of the State Exchange Energy and Entropy Parameters Of A Polymer-Solvent Pair by Intrinsic Viscosity Measurements, *Polymer International*, 31, 107-111.

Zeng, C., Li, J., Wang, D., Chen, T., Zhao, C. and Chen, C., 2006, Infinite Dilute Activity and Diffusion Coefficients in Polymers by Inverse Gas Chromatography, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51, 93-98.

Zhang S., Tsuboi A., Nakata H., Ishikawa T., 2002, Activity Coefficients and Diffusivities of Solvents in Polymers, *Fluid Phase Equilib.* 194–197,1179-1189.

Zhao, C., Li, J. and Zeng, C., 2006a, Determination of the Infinite Dilution Diffusion and Activity Coefficients of Alkanes in Polypropylene by Inverse Gas Chromatography, *Journal of Applied Polymer Science*,101, 1925–1930.

Zhao, C., Li, J., Jiang, Z., Chen, C., 2006b, Measurement of the Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Small Molecule Solvents in Silicone Rubber by Inverse Gas Chromatography, *European Polymer Journal*, 42, 615–624.

<http://prospector.ides.com/DataView.aspx?E=19220-19238-109518>