

POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI

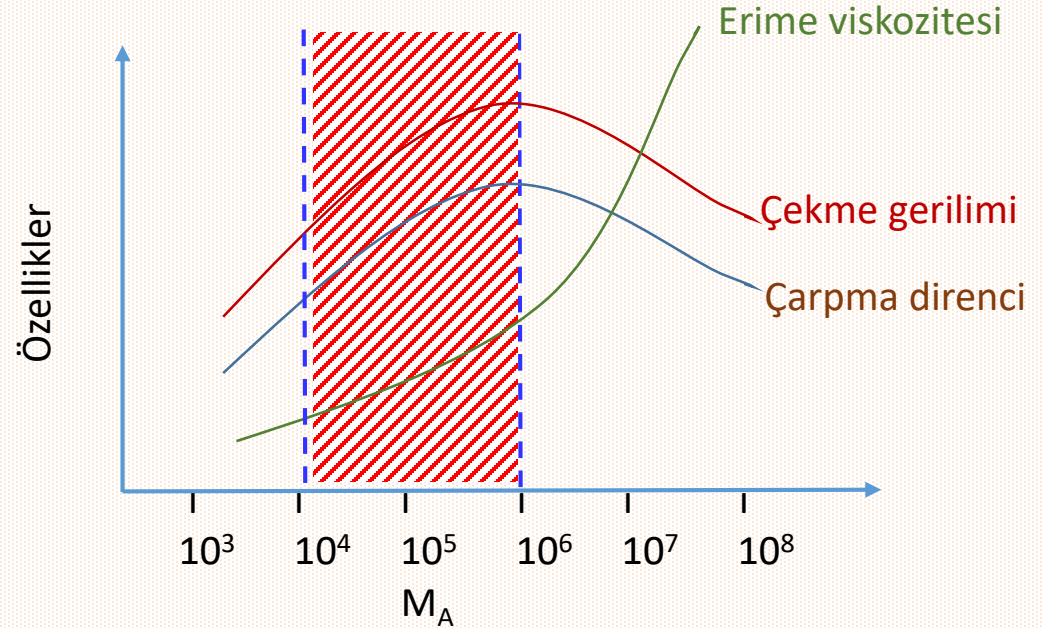
Polimerlerin molekül ağırlığından söz ederken bir molekül için belli bir ağırlık değerinden söz edilmeyip her zaman ortalama bir ağırlık değerinden söz edilir. Bunun sebebi polimeri oluşturan moleküllerin aynı zincir uzunluğunda olmadığı, dolayısıyla farklı molekül ağırlıklı zincirlerin polimeri oluşturduğundan dolayı ortalama bir değer alınarak molekül ağırlığı ifade edilir.

Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının yanında molekül ağırlığı dağılımı da önemlidir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı polimer malzemenin özelliklerini etkilemesi ve doğrudan kullanım yerini belirlemesi açısından önem arz etmektedir.

Polimerlerde genellikle molekül ağırlığının artması ile polimer yapısında griftlik (iç içe girme) ve moleküllerarası çekim kuvvetleri artmaktadır. Bu durum polimerin

- **Mekanik**
- **Isıl**
- **İşlenebilirlik**
- **Elektriksel**
- **Opik**
- **Kimyasal özelliklerinde** önemli oranda değişikliklere neden olmaktadır.

Hem işlenebilirlik hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari bir polimerin ortalama molekulağırlığı aralığı 10.000 – 1.000.000 arasında olmaktadır.



Polimerlerin ortalama molekül ağırlığını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiş olup bunlarla ilgili dört adet ortalama molekül ağırlığı tanımları bulunmaktadır. Her yöntem ve tanım aynı ortalama molekül ağırlığını vermez. Bu değerler birbirine yakın olsa da çoğunlukla birbirinden farklıdır. Bu tanımlar :

1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n)
2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w)
3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v)
4. Z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)

1. **Sayıca ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_n)** : M_n değeri polimereki her boydaki zincirlerin sayısına dayanarak hesaplanır. Belli boydaki molekül «i» ile gösterilirse « N_i » de «i» ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı, « M_i » de molekül ağırlığını göstermek üzere, M_n aşağıdaki denklikle bulunabilir. $\bar{M}_n = \frac{\text{Polimerin Toplam Ağırlığı}}{\text{Moleküllerin Toplam Sayısı}} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Polimerin Toplam Ağırlığı}}{\text{Moleküllerin Toplam Sayısı}} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

2. **Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_w)** : M_w değeri polimerdeki fraksiyonun ağırlık kesrine dayanarak hesaplanır. Belli boydaki molekül «i» ile gösterilirse «wi» de «i» ile gösterilen belli boydaki moleküllerin ağırlık kesri, «Mi» de molekül ağırlığını göstermek üzere, M_w aşağıdaki denklikle bulunabilir.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^2i}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.Mi} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} wi.Mi}{\sum_{i=1}^{\infty} wi}$$

3. **Viskozite ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_v)** : M_v değeri aşağıdaki denklikle verilebilir. Burada «a» incir şekline gör değişen bir sabittir. Tam büzülmüşlerde 0, rastgele bükülmüşlerde 1 değerini alır.

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^{1+a}i}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.Mi} \right)^{1/a}$$

$$a=1 \implies M_v=M_w \text{ olur}$$

4. **Z – ortalama molekül ağırlığı** (\overline{M}_z) : Mw değeri polimerin sedimentasyon dengesine dayanarak hesaplanır. Belli boydaki molekül «i» ile gösterilirse «Ni» de «i» ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı, «Mi» de molekül ağırlığını göstermek üzere, M_z aşağıdaki denklikle bulunabilir.

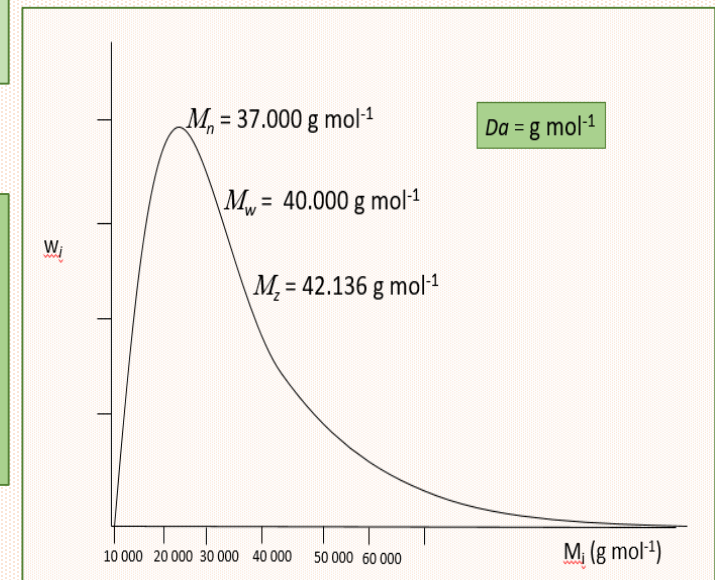
$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^3i}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni.M^2i}$$

Örnek : Bir polimer örneğinde 9 molekülünün Molekül ağırlığı 30,000 Da ve 5 molekülünün ise 50,000 Da olduğu tespit edilmiştir. Buna göre M_n , M_w ve M_z değerlerini hesaplayınız.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{(9 \times 30,000) + (5 \times 50,000)}{(9 + 5)} = 37,000$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = \frac{9(30,000)^2 + 5(50,000)^2}{9(30,000) + 5(50,000)} = 40,000$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2} = \frac{9(30,000)^3 + 5(50,000)^3}{9(30,000)^2 + 5(50,000)^2} = 42,136$$



Ödev 2. Bir sınıftaki öğrencilerin ağırlıkları aşağıda verilmiştir. Buna göre bu sınıftaki öğrencilerin ortalama ağırlığını :

Öğrenci	Ağırlığı, Kg
1	47.3
2	52.7
3	63.8
4	65.2
5	81.7
6	83.0
7	87.7
8	99.9
9	102.2
10	173

- a) 18 Kg kütle aralıklarında öğrencinin sayıca ortalama ağırlığını (Sayı fraksiyonu baz alınarak, x_i)
- b) Ağırlıkça ortalama ağırlığını (Ağırlık fraksiyonu baz alınarak, w_i) bulunuz.

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

$$w_i = \frac{N_i W_i}{\sum N_i W_i}$$

Çözüm: İlk adım ağırlık aralıklarında öğrencileri sıralamaktır. 18 Kg aralığını kullanarak aşağıdaki çizelge hazırlanır. İkinci adımda her bir aralık için sayı ve ağırlık fraksiyonları (x_i ve w_i) hesaplanır.

	N_i	W_i	x_i	w_i
37-54	2	50	0.2	0.117
55-72	2	65	0.2	0.150
73-90	3	84	0.3	0.294
91-108	2	101	0.2	0.237
109-127	0	-	0	0.000
128-145	0	-	0	0.000
146-163	0	-	0	0.000
164-181	1	173	0.1	0.202
	SN_i	$SN_i W_i$		
TOPLAM :	10	857		

37-54 aralığı için örnek hesaplama :

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

$$x_{37-54} = \frac{2}{10} = 0.2$$

$$w_i = \frac{N_i W_i}{\sum N_i W_i}$$

$$w_{37-54} = \frac{2 \times 50}{857} = 0.117$$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = (0.2 \times 50 + 0.2 \times 65 + 0.3 \times 84 + 0.2 \times 101 + 0.1 \times 173) = 85.7 \text{ Kg}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = (0.117 \times 50 + 0.150 \times 65 + 0.294 \times 84 + 0.237 \times 101 + 0.202 \times 173) = 99.2 \text{ Kg}$$

Polimerlerde Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bir polimerin moleküler ağırlık dağılımını ifade etmek için Polidispersite ve Heterojenlik İndeksi veya sadece Dispersite kullanılmakta olup D veya HI ile gösterilmektedir.

$$HI = D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$$P_d = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı polidispersite arttıkça dağılımda genişlemektedir. Polimer zincirlerinin uzunlukları birbirine eşit ise buna monodispers polimer denilmektedir. Bu durumda $M_w/M_n = 1$ (Proteinler). Kalibrasyonlar için kullanılan çok iyi kontrolle üretilmiş polimerlerde $M_w/M_n = 1.02 - 1.10$ arasındadır.

- Kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen polimerlerde $M_w/M_n = 2.0$
- Zincir katılma polimerizasyonunda ise $M_w/M_n : 1.5 - 20$ ($M_w/M_n = 2$ dar dağılım, $M_w/M_n = 5 - 100$ geniş dağılım)

Burada P_d 'Polimerizasyon Derecesi'ni ifade etmektedir. Sayıca ortalama molekül ağırlığının tekrarlanan birimin molekül ağırlığına oranı şeklinde ifade edilmektedir. Polimer kopolimer ise ortalama molekül ağırlığı kullanılmaktadır.

Örnek : Aşağıdaki fraksiyonel dağılım bir poli (vinil klorür) örneğinden elde edilmiştir. Buna göre:

- a) M_n , M_w , P_n ve P_w değerlerini hesaplayınız.
- b) Polimerde gram başına kaç molekül olduğunu bulunuz.

Ağırlık Kesri	0.04	0.23	0.31	0.25	0.13	0.04
Ort. Molekül Ağırlığı x 10^{-3}	7	11	16	25	31	39

Çözüm : Polimerin ortalama molekül ağırlığı dağılımı aşağıdaki gibidir.

Wt fraction (w_i)	Mean mol. wt (M_i)	$w_i \times M_i$	w_i/M_i
0.04	7,000	280	0.57×10^{-5}
0.23	11,000	2,530	2.09×10^{-5}
0.31	16,000	4,960	1.94×10^{-5}
0.25	23,000	5,750	1.90×10^{-5}
0.13	31,000	4,030	0.42×10^{-5}
0.04	39,000	1,560	0.10×10^{-5}
Σ		19,110	6.21×10^{-5}

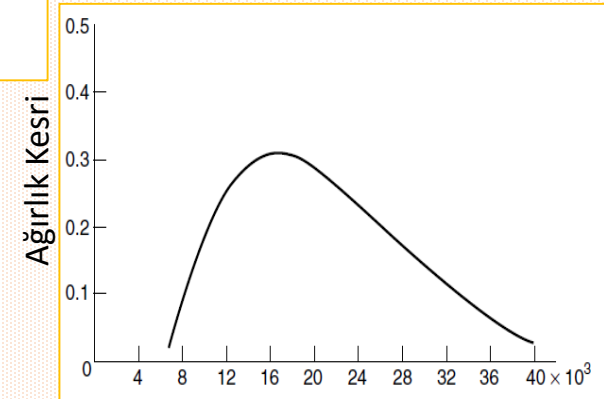
$$\bar{M}_n = \frac{1}{6.21 \times 10^{-5}} = 16,100 \text{ g/mole}$$

$$\bar{M}_w = 19,110 \text{ g/mole}$$

$$(C_2H_3Cl) = (2)(12) + (3)(1) + 35.5 = 62.5 \text{ g/mer}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{16,000 \text{ g/mole}}{62.5 \text{ g/mer}} = 258 \text{ mers/mole}$$

$$\overline{DP}_w = \frac{19,110 \text{ g/mole}}{62.5 \text{ g/mer}} = 306 \text{ mers/mole}$$



Ortalama Molekül Ağırlığı

$$= \sum \frac{w_i}{M_i} (\text{Avogadro number})$$

$$= (6.21 \times 10^{-5})(6.02 \times 10^{23})$$

$$= 3.74 \times 10^{19} \text{ molecules/g}$$

Ödev: Bir polistiren numunesi polimerin ortalama molekül ağırlığını bulmak amacıyla bir fraksiyonlama serisi oluşturulmuş ve aşağıdaki çizelgede verilen değerler elde edilmiştir. Buna göre ortalama M_n ve M_w değerlerini bulup molekül ağırlığı dağılım grafiğini çıkarınız.

Fraksiyon	Ağırlık Kesri	Molekül Ağırlığı
A	0.10	12,000
B	0.19	21,000
C	0.24	35,000
D	0.18	49,000
E	0.11	73,000
F	0.08	102,000
G	0.06	122,000
H	0.04	146,000

Ödev: Polistiren polimerinin ortalama molekül ağırlığı bulunmak istenmektedir. Bunun için yapılan deney sonuçlarına göre alınan örnekte yer alan zincirlerin ve bu zincirlerde bulunan yenilenen (tekrarlanan) birimlerin (merlerin) sayıları aşağıda verilmektedir. Buna göre M_n , M_w , M_v ve M_z değerlerini bulunuz.

Zincir sayısı	Zincirde bulunan tekrarlanan birim sayısı
500	20
200	280
140	1500
40	3000

Not: Bu ders notlarının hazırlanmasında aşağıdaki kaynaklardan yararlanılmış olup ticari bir amaç gütmemektedir. Ticari olarak kullanılamaz.

1. Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.
2. Billmeyer F. W., Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, 1984.
3. Piřkin E., Polimer Teknolojisine Giriř, İnkilap Kitapevi,1984
4. Saçak, M. Lif ve Elyaf Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.
5. Saçak, M. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.
6. Baysal, B. Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları, 1994.
7. Bađda E., Polimer Kimyası, 1976.