

POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek için tanımlanan M_n , M_w , M_v ve M_z ortalama molekül ağırlıklarının her birisi değişik yöntemlerle tanımlanır.

Ortalama M_A	Belirleme Yöntemi
M_n	Ozmotik Basınç Son grup analizi
M_w	Işık saçılması
M_v	Vizkozite
M_z	Sedimentasyon dengesi

Bunların dışında Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile de ortalama molekül ağırlığı bulunabilmektedir.

Ozmotik Basınç Yöntemi ile Ortalama M_n Belirleme

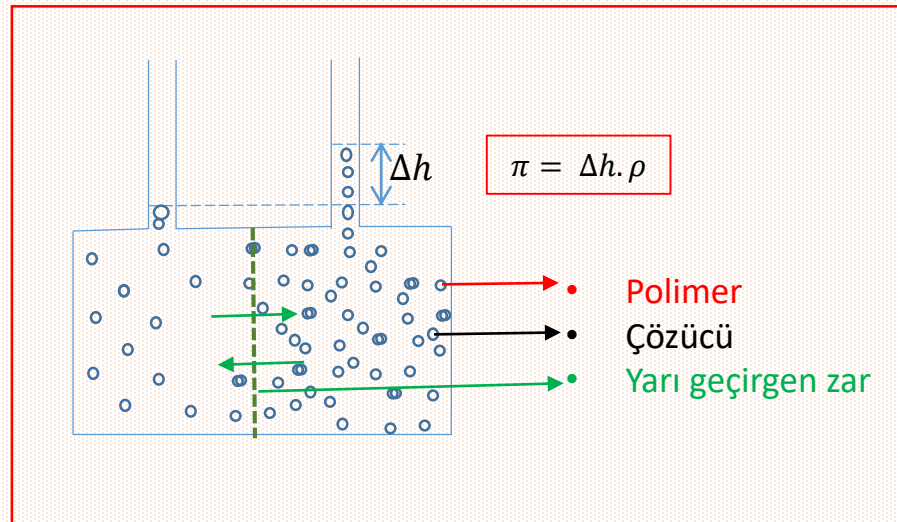
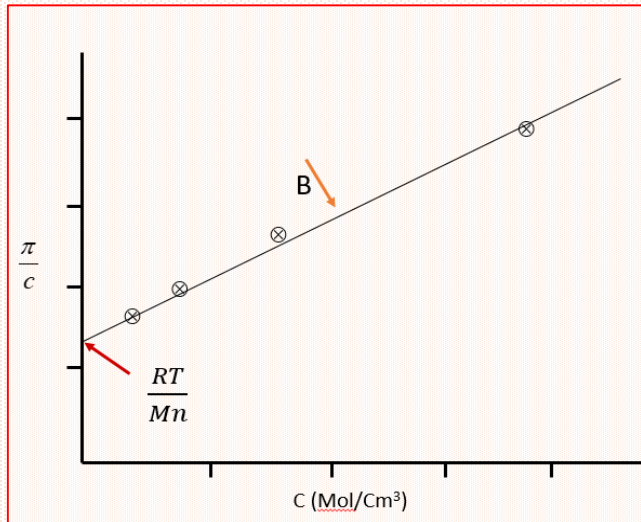
Seyreltik çözeltilerde derişim ile ozmotik basınç arasındaki ilişki ideal gaz kanununa benzer şekilde Van't Hoff tarafında :

$\pi = \frac{RT}{M_n} \cdot C$ şeklinde verilmektedir. Ortalama M_n belirlemede ise bu ifadeden Oswald tarafından geliştirilen aşağıdaki şekli kullanılmaktadır.

$$\pi = \frac{RT}{M_n} \cdot C + BC^2 + \dots \quad \text{ikinci terimden sonrası ihmal edilip } C \text{ ye bölünürse}$$

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} + BC$$

İfadesi elde edilir. Bu ifadeden M_n yi bulmak için kullanılır.



Son Grup Analizi ile Mn Belirleme Yöntemi

Polimerlerin ortalama Mn değerini son grup analizi ile bulmak için polimer molekülünde karboksil, hidroksil amino, aldehit, ester gibi son grupların bulunması gerekir. Son grup analizi, molekül başına saptanabilir grupların sayısı hakkında bilgiye ihtiyaç duyar. Bu yöntem, yüksek molekül ağırlığı için uygun değildir, çünkü uç grupların kesirleri, hassaslıkla ölçmek için çok küçük hale gelir ($> 25,000$). Ayrıca, bu grupların tayini ile belirlenen polimer zincir sayısının doğru olması için de zincirin doğrusal olması durumu vardır. Bu yüzden bu yöntem genellikle doğrusal kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonları ile elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığını belirlemede kullanılır.

Kondenzasyon polimerlerinde genellikle fonksiyonel gruplar için kimyasal analiz yöntemleri kullanılır: Polimerlerdeki,

- Karboksil grupları, bir alkolik veya fenolik çözücü içinde baz ile titre edilerek bulunabilir.
- Amino grupları asitle titre edilir.
- Hidroksil grupları titre edilebilir bir reaktif ile reaksiyona sokulur

Işık Saçılması Yöntemi ile Ortalama Mw Belirleme

Bulanık bir ortamda partiküllerin ışığı saçmasından yararlanarak ortalama Mw bulunabilir. Bu yöntemde Debye tarafından aşağıdaki ifade kullanılmaktadır.

$\pi = \frac{RT}{Mn}$. C şeklinde verilmektedir. Ortalama Mn belirlemede ise bu ifadeden Oswald tarafından geliştirilen aşağıdaki şekli kullanılmaktadır.

$$\frac{kC}{I_o} = \frac{1}{M_w} + (2A \cdot C + BC^2)/RT$$

İkinci terimden sonrası ihmal edilir.

$$\frac{kC}{I_o} = \frac{1}{M_w} + 2\frac{A}{RT} \cdot C$$

İfadesi elde edilir. Bu ifade Mw yi bulmak için kullanılır.

$$k = [(4\pi^2 n_o^2 / n_A \cdot \lambda_o^2) \cdot [(n - n_o)/C]^2$$

I_o : Yansıyan ışığın şiddeti

n_o : Çözücü kırılma indisi

n : Çözelti kırılma indisi

λ_o : Kullanılan ışığın boşluktaki dalga boyu

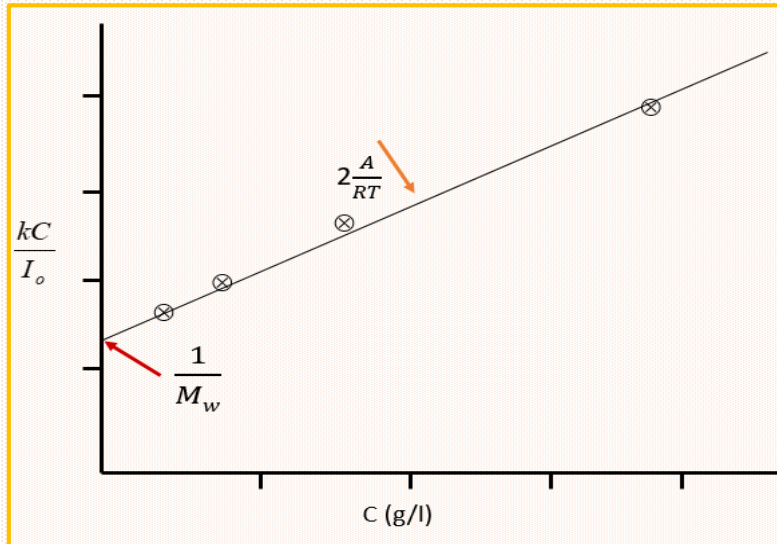
A,B : Sabit

C : Derişim (g/l)

R : Gaz sabiti

T : Sıcaklık, K

n_A : Avagadro sayısı



Viskozite Yöntemi ile Ortalama M_v Belirleme

Bir polimer bir çözücü içinde çözündüğünde ve daha sonra dar bir kapilerden akmaya maruz bırakıldığında, bu akışa bir direnç uygular. Bu direnç çok bilgilendiricidir.

- Polimerin büyüklüğü
- Çözelti içindeki esnekliği ve şekli
- Çözülmüş çözücü ile olan etkileşimleri hakkında bilgi sağlar.

Kapiler akışta Poiseuille denkleme

$$\eta = \frac{\Delta P \pi R^4}{8Vl} t$$
$$\Delta P = l \rho g$$
$$\eta = \frac{\rho g \pi R^4}{8V} t$$

Aynı sistemde, seyreltik çözeltilerde, bir polimer çözeltisinin (t) akış süresi ile saf çözücünün (t_0) akış süresi arasındaki oran, viskozitelerinin (η / η_0) oranına eşit alınabilir. Bu da bağıl viskoziteye eşittir.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Bağıl viskozite yerine daha kullanışlı olan spesifik kullanılmaktadır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

Genel adlandırma	Tavsiye edilen	Sembol ve eşitlik
Bağıl viskozite	Viskozite bağıntısı	$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0}$
Spesifik viskozite	-	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ $\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta) / \eta_0$ $\cong (t - t_0) / t_0$
İndirgenmiş viskozite	Viskozite sayısı	$\eta_{rd} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
İnherent viskozite	Logaritmik viskozite sayısı	$\eta_{ih} = (\ln \eta_r) / c$
İçsel viskozite	Limit viskozite sayısı	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c)$ $= \lim_{c \rightarrow 0} [(\ln \eta_r) / c]$

İçsel Viskozitenin Bulunması

İçsel (intrinsik) viskozite ile spesifik viskozite arasındaki ilişki Huggins eşitliği ile verilmektedir. Burada spesifik viskozite içsel viskozitenin bir güç serisi olarak aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

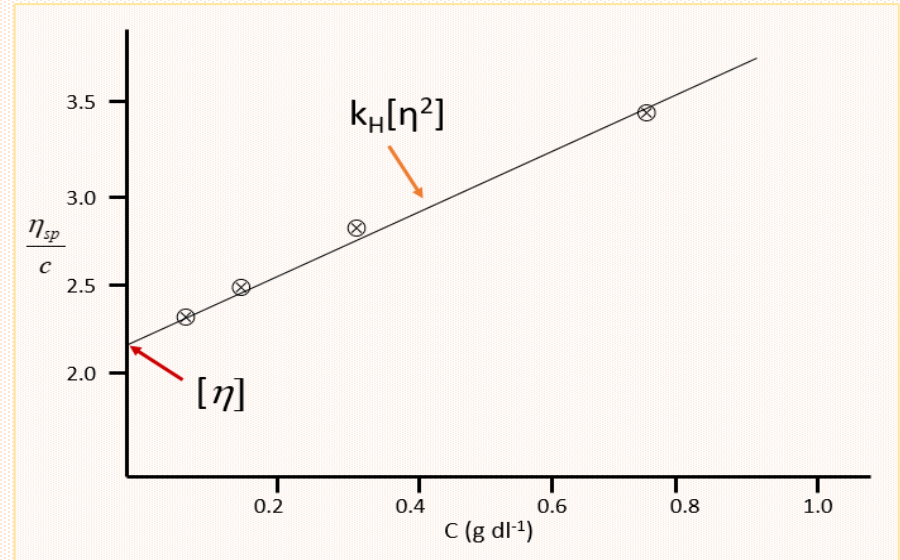
$$\eta_{sp} = k_0[\eta]c + k_1[\eta]^2c^2 + k_2[\eta]^3c^3 + \dots ; k_0, k_1, k_2 \dots : \text{Boyutsuz sbt, } k_0 = 1.$$

Burada her iki taraf c ye bölünüp ve ikinci terimden sonrası ihmal edilirse

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2c$$

Eşitliği elde edilir. Burada k_H Huggins sabiti olup değeri iyi çözücünden kötü çözücüye doğru 0.35-0.5 arasında değişmektedir.

η_{sp}/c karşı c grafiğe geçirilirse kaymadan içsel viskozite $[\eta]$ ve eğimden de Huggins sabiti k_H bulunabilir.



İçsel Viskozite - M_v İlişkisi

Yukarıda verildiği gibi bulunan içsel viskozite $[\eta]$ ile M_v arasındaki ilişki aşağıdaki 'Mark-Houwink-Sakurada' eşitliği ile verilmektedir. Verilen bir sıcaklıkta belli polimer-çözücü sistemi için uygulanabilmektedir

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

İçsel viskozitesi bilinen polimer – çözücü sistemlerinin K ve a değerleri kaynaklardan temin edilerek (yandaki tabloda bazıları verilmiştir) M_v bulunur.

Polimer	Çözücü	Sıcaklık, °C	$K \times 10^3$	a
cis- Polibutadien	Benzen	30	33.7	0.715
Polipropilen	1-Kloronaftalin	139	21.5	0.67
Polietilasetat	Aseton	25	51	0.59
Polimetilmetakrilat	Aseton	20	5.5	0.73
Polivinilasetat	Benzen	30	22	0.65
Polistiren	Bütanon	25	39	0.58
Polistiren	Sikloheksan	34.5	84.6	0.50
Politetrahidrofuran	Toluen	28	25.1	0.78
Politetrahidrofuran	Etilasetat heksan	31.8	206	0.49
Selüloztrinitrat	Aseton	25	6.93	0.91

Örnek . Bir polistiren örneğinin yaklaşık M_v değerini çok hızlı bir şekilde bulmaya Bu amaçla 0.10 g polistireni 100 ml butanonda çözüp 25 °C de Ubbelohde kapiler viskozimetresinde akış süresi ölçülmüştür. Sonuçlar :

Saf butanon 110 s

%0.10 Polistiren çözeltisi 140 s

olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre M_v değeri kaçtır (**Not:** $K=39 \cdot 10^{-3}$, $a=0.59$ alınabilir).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{140}{110} = 1.273$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 0.273$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{0.273}{0.001} \text{ ml / g} = 2.73 \times 10^2 \text{ ml / g}$$

Bir yaklaşım olarak derişim sıfıra yakın olduğundan $[\eta] = 2.73 \times 10^2 \text{ ml / g}$ alınabilir.

İçsel viskozite $[\eta]$ ile M_v arasındaki ilişki olan '**Mark-Houwink-Sakurada**' eşitliğinden yararlanarak :

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

$$2.73 \times 10^2 = 39 \times 10^{-3} \bar{M}_v^{0.58}$$

$$\bar{M}_v = 4.26 \times 10^4 \text{ g / mol}$$

Bulunur.

Ödev : Polistirenin Toluende 0.1-0.6 g/100 ml derişim aralığında 6 çözeltilisinden 25 °C de elde edilen Ubbelohte viskozimetresi sonuçları aşağıda verilmiştir. $K = 7.5 \cdot 10^{-5}$ (100 ml/g), $a = 0.75$ ve toluenin akış süresi $t_0 = 111.8$ s olduğuna göre polistirenin viskozite ortalama meolkül ağırlığını (Mv) hesaplayınız.



Derişim, g/100 ml	Akış süresi (t), s
0.1	169.8
0.2	245.5
0.3	337.0
0.4	451.1
0.5	592.6
0.6	751.5

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.