



# Mühendislik Fakültesi

## Kimya Mühendisliği Bölümü

***KMB256-Polimere Giriş***

***Dr. Öğr. Üyesi, İsa DEĞİRMENCI***

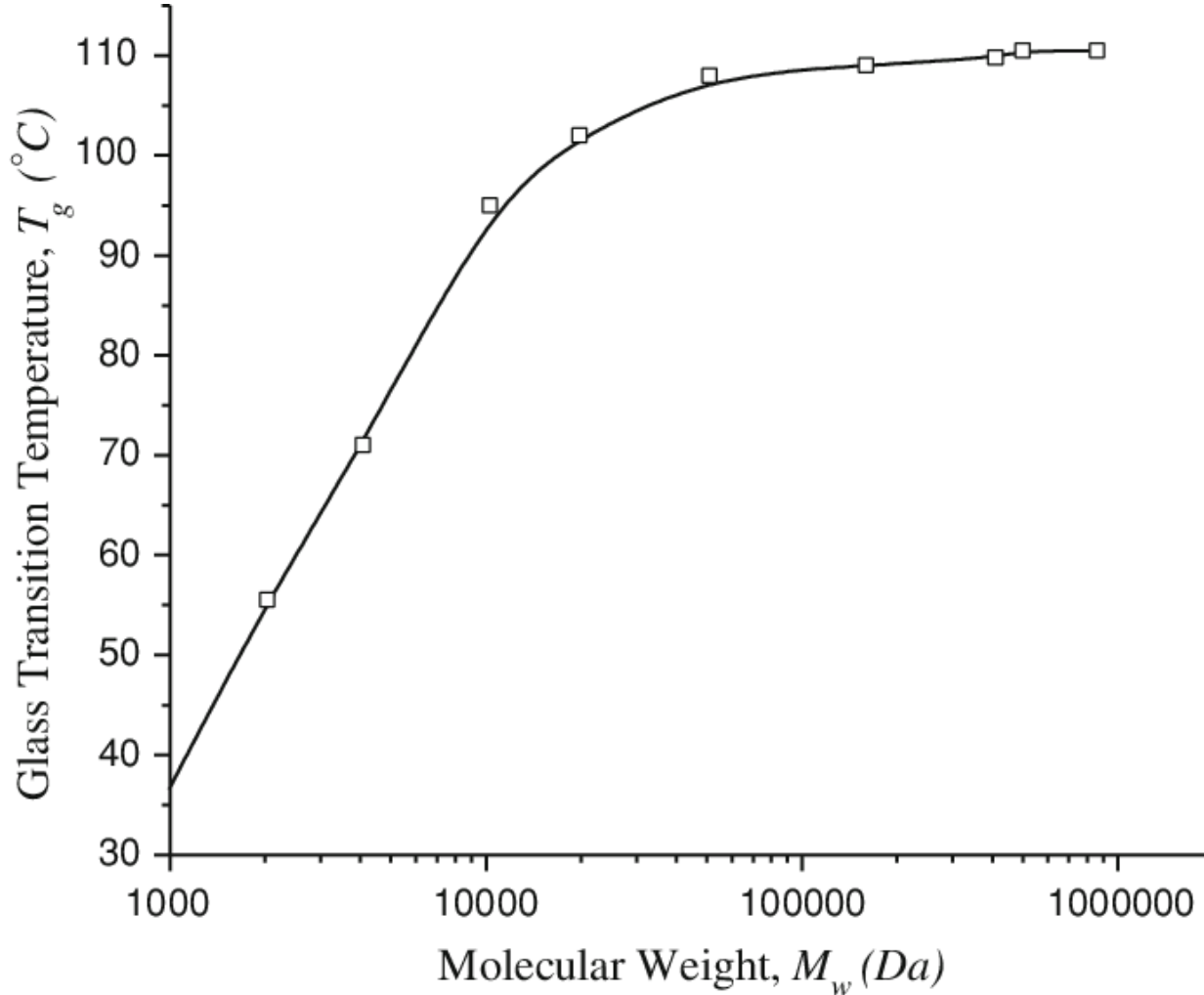
# Polimer Mol Kütlesi

## ***KMB256-Polimere Giriş***

*Hafta-7*



## f-) Mol Kütlesi



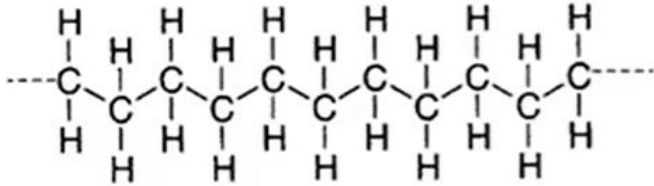
Polistiren'in camı geçiş sıcaklığına mol kütlesi değişiminin etkisi.



Petrol kaynaklı olan parafin farklı türlerde olabilmektedir.

## Gaz

4 karbon  
gaz



## Sıvı

5-6 karbon  
Sıvı

6-9 düşük viskoziteli sıvı

9-16 orta viskoziteli sıvı

## Katı

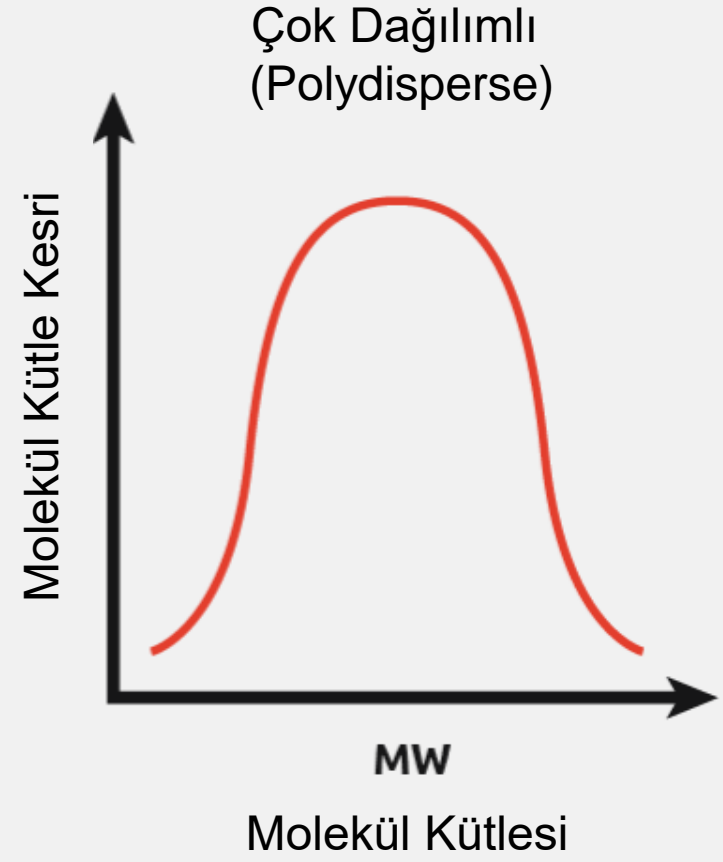
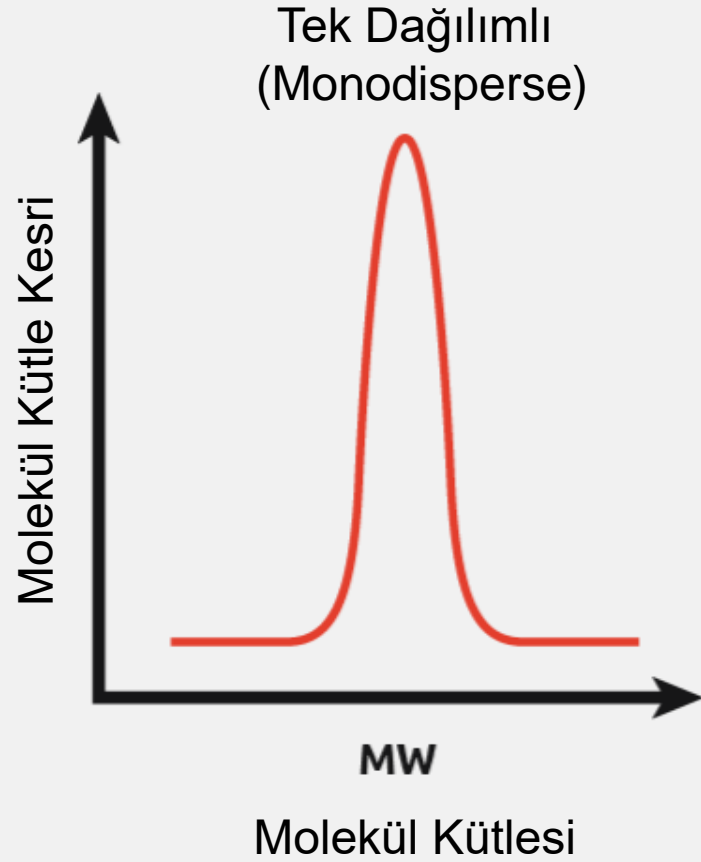
16-25 mumsu davranış  
çok yüksek vizkozite

25-50 arası karbonlu parafinler ise  
mumdur



Polimerizasyon derecesi artan polimerlerinde erime ve camsı geçiş (T<sub>g</sub>) değerleri değişim gösterir.





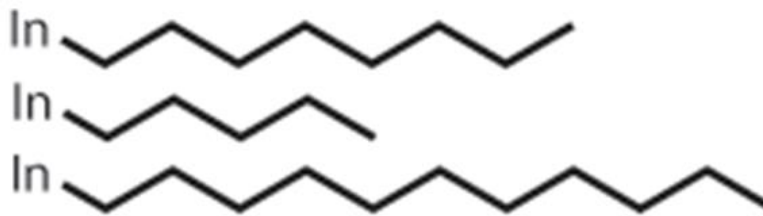
## Greater Chain Length Control

RAFT  
Polimerizasyonu

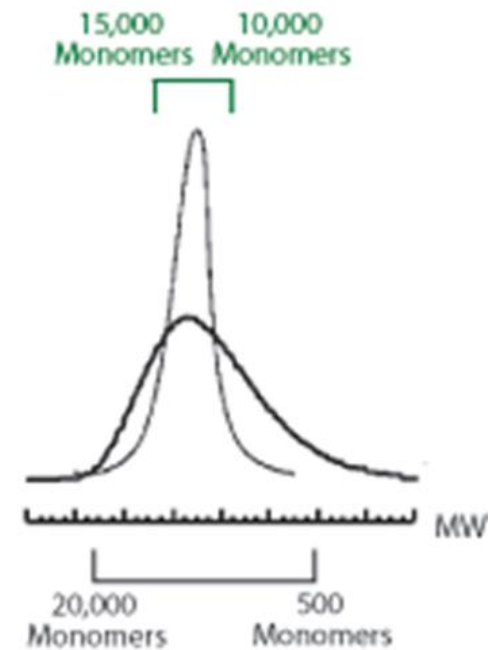


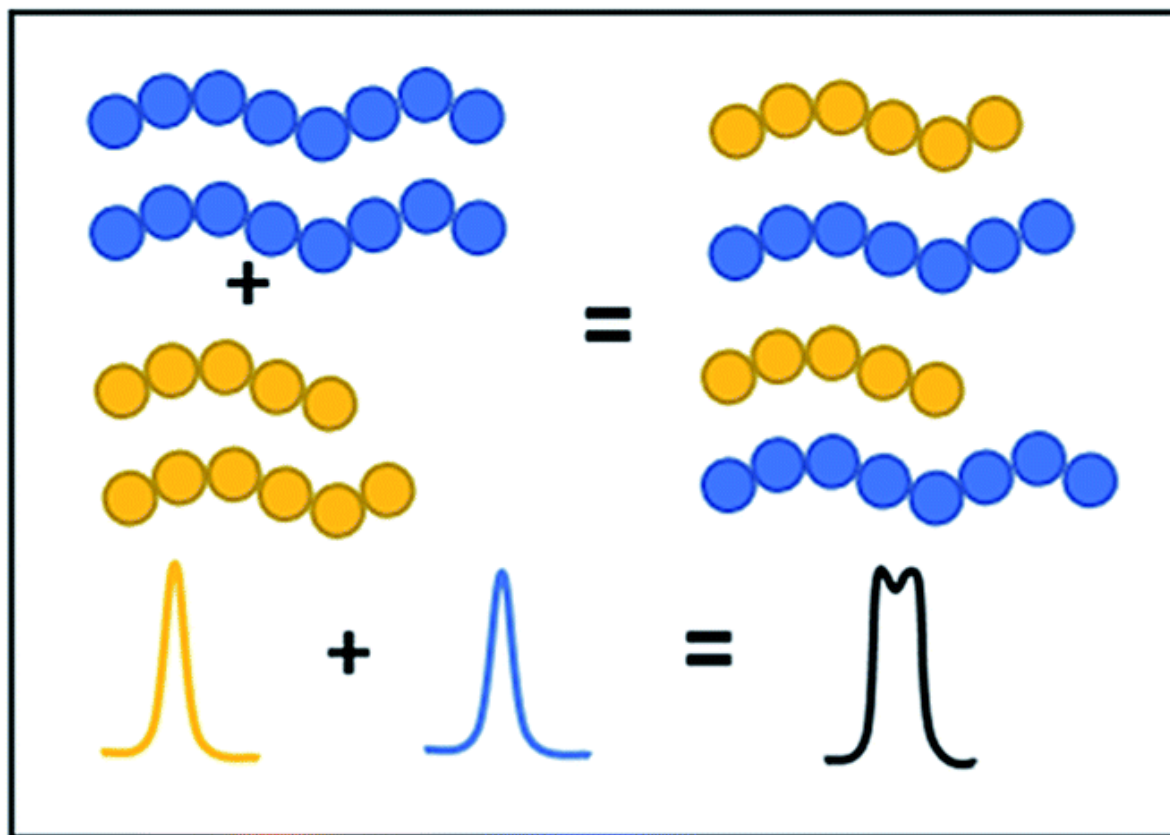
Monomer

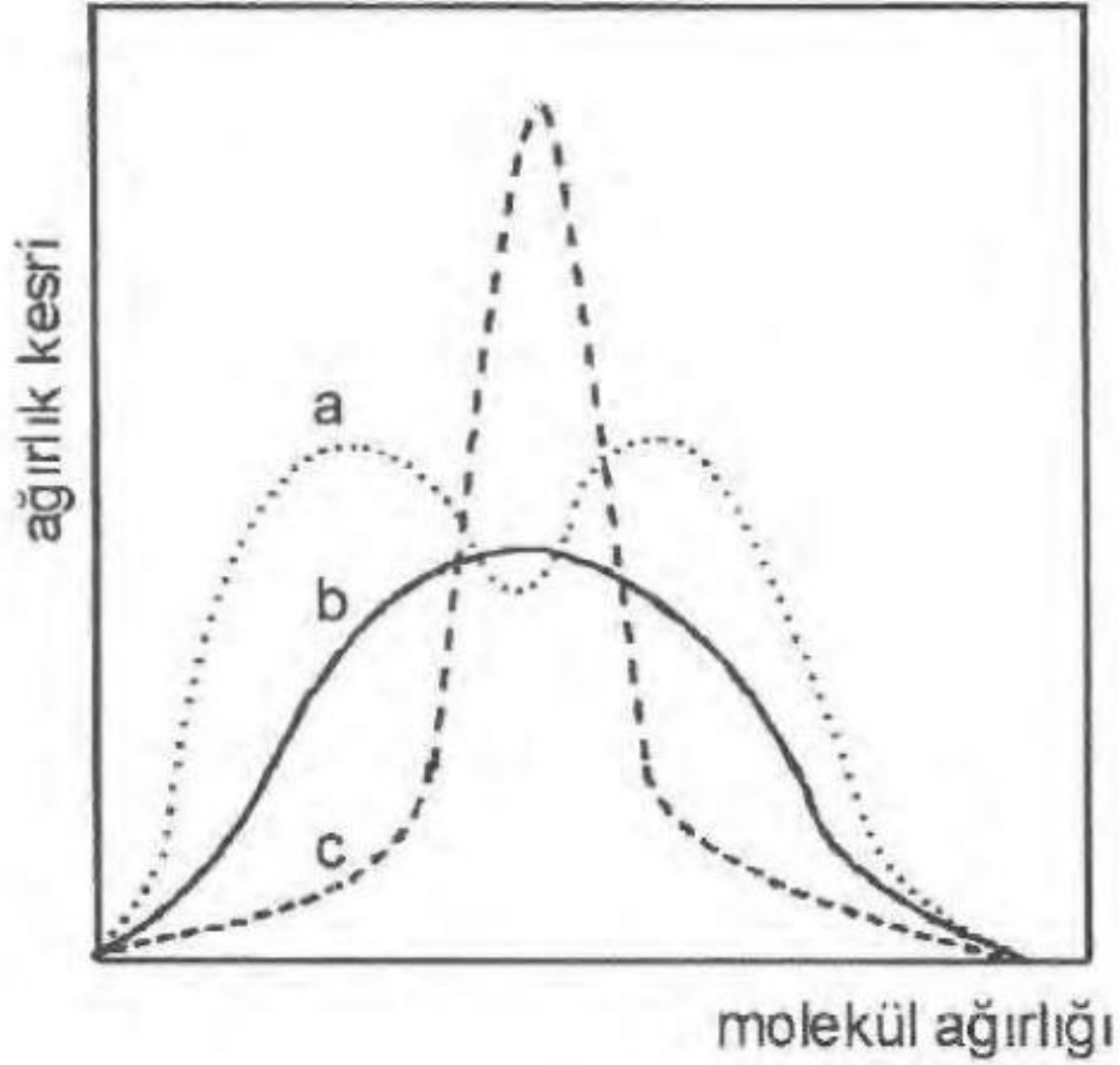
Geleneksel Radikal  
Polimerizasyonu



Inconsistent Chain Length





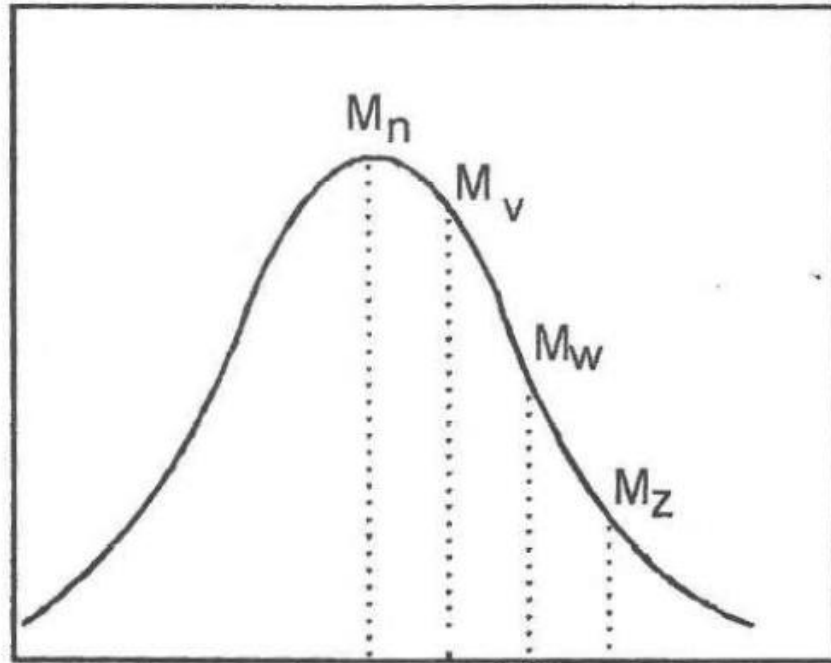




# Polimer Mol Kütlesi Türleri

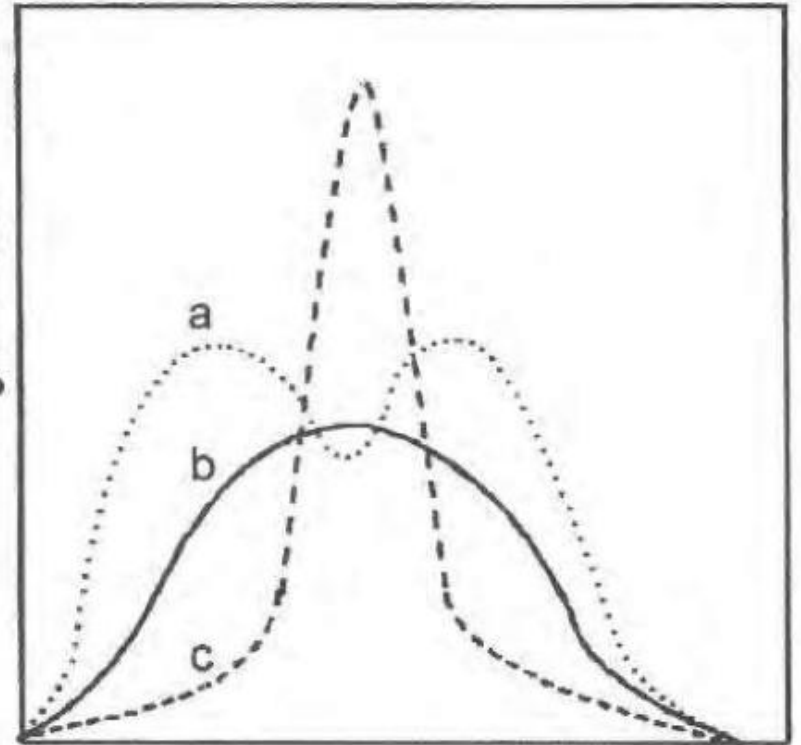
Molekül ağırlığı türü	Belirleme yöntemi
sayıca-ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ),	<ul style="list-style-type: none"><li>♦ sayısal özellikler (kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması)</li><li>♦ buhar basıncı düşmesi</li><li>♦ osmotik basınç</li><li>♦ son grup analizleri</li></ul>
ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ),	<ul style="list-style-type: none"><li>♦ ışık saçılması yöntemi</li></ul>
viskozite-ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ )	<ul style="list-style-type: none"><li>♦ viskozite ölçümleri</li></ul>
z-ortalama molekül ağırlığı ( $M_z$ )	<ul style="list-style-type: none"><li>♦ ultrasantrifüj yöntemi</li></ul>

ağırlık kesri



molekül ağırlığı

ağırlık kesri



molekül ağırlığı



# Sayıca Ortalama Mol Kütlesi ( $M_n$ )

Stirenin molekül ağırlığı 104 g/mol olduğu için tek bir stiren molekülünün ağırlığı  $104/N_A$  gram olacaktır. Buna göre her boydaki zincirlerin toplam örnek ağırlığına katkıları;

$$20 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 500 \times 20 \times (104/N_A)$$

$$280 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 200 \times 280 \times (104/N_A)$$

$$1500 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 140 \times 1500 \times (104/N_A)$$

$$3000 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 40 \times 3000 \times (104/N_A)$$

20 birimden oluşan 500 adet zincir

280 birimden oluşan 200 adet zincir var

1500 birimden oluşan 140 adet zincir

3000 birimden oluşan 40 adet zincir



20 merli zincirlerin ağırlığı =  $500 \times 20 \times (104/N_A)$

280 merli zincirlerin ağırlığı =  $200 \times 280 \times (104/ N_A)$

1500 merli zincirlerin ağırlığı =  $140 \times 1500 \times (104/ N_A)$

3000 merli zincirlerin ağırlığı =  $40 \times 3000 \times (104/ N_A)$

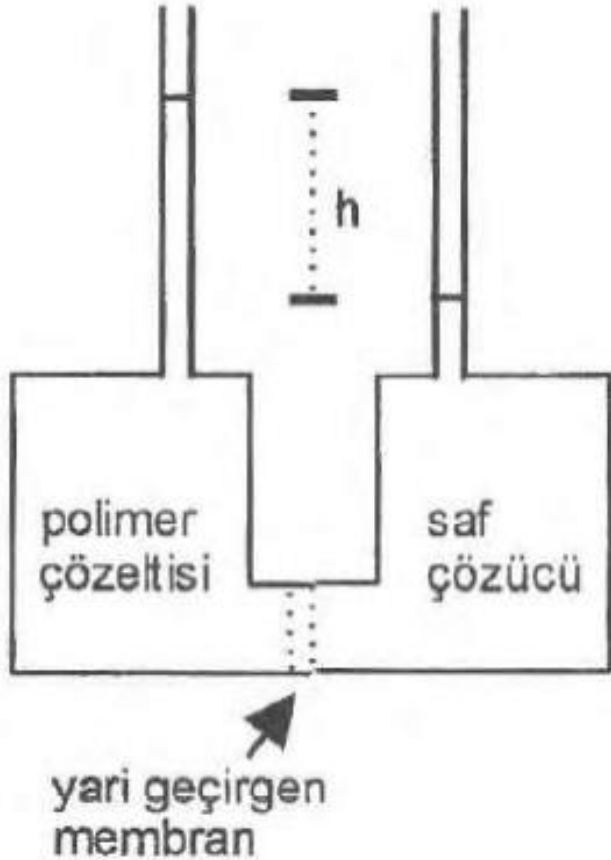
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

$$M_n = \frac{500x\left(\frac{20x104}{N_A}\right) + 200x\left(\frac{280x104}{N_A}\right) + 140x\left(\frac{1500x104}{N_A}\right) + 40x\left(\frac{3000x104}{N_A}\right)}{500 + 200 + 140 + 40}$$

$$M_n = \frac{4118400}{880} = 46800 \text{ g/mol}$$

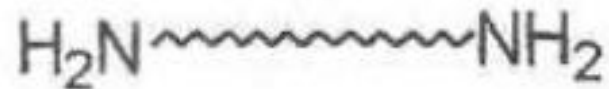
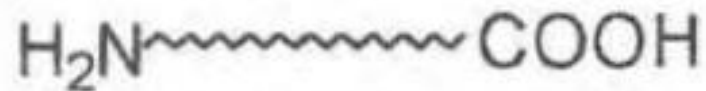
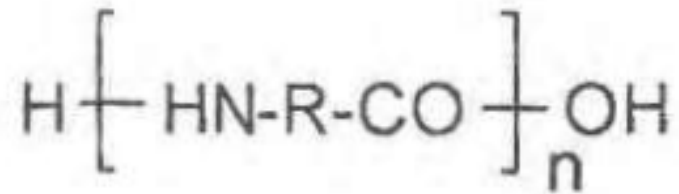


# Osmotik Basınc



Seyreltik hazırlanan polimer çözeltisinin osmotik basıncından çözünen tanecik sayısı (polimer zinciri sayısı) bulunur. Çözünen numunenin kütlesi kullanılarak, her bir zincirin ortalama kütlesi bulunur.

# *Son Grup Analizi*



Örneğin; yukarıdaki polimerin 0.15 gramı bir çözücünde çözülüp, asit gruplarının analizi için 0.001 N NaOH dan 5 cm<sup>3</sup> harcanmış ise polimer örneğinin mol sayısı;

$$\begin{aligned}\text{polimerdeki asit grubu mol sayısı} &= \text{harcanan bazın mol sayısı} \\ &= 0.001 \times 5 \times 10^{-3} \\ &= 5 \times 10^{-6} \text{ mol polimer}\end{aligned}$$

Analizde kullanılan polimer miktarı 0.15 gram olduğuna ve bu miktar polimerin 5 x 10<sup>-6</sup> mol polimere karşılık geldiği bilindiğine göre, polimerin sayıca-ortalama molekül ağırlığı,

$$M_n = \frac{0.15}{5 \times 10^{-6}} = 30\,000 \text{ g / mol}$$

Son grup analizleri yöntemi 10 000-40 000 g/mol sınırları arasındaki molekül ağırlığı ölçümleri için uygundur. Rasamalı polimerlerin molekül



# Kütlece Ortalama Mol Kütlesi (M<sub>w</sub>)

*Işık Saçılımı Yöntemi*

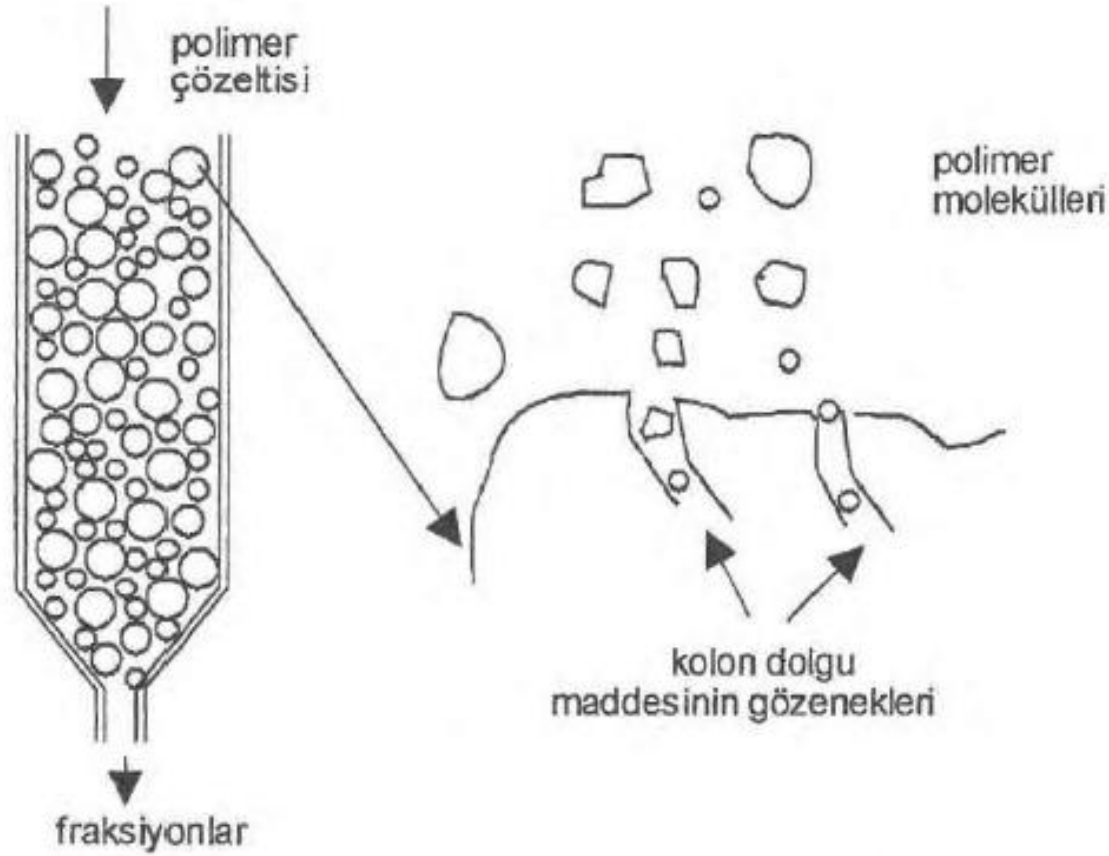
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau l}$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$



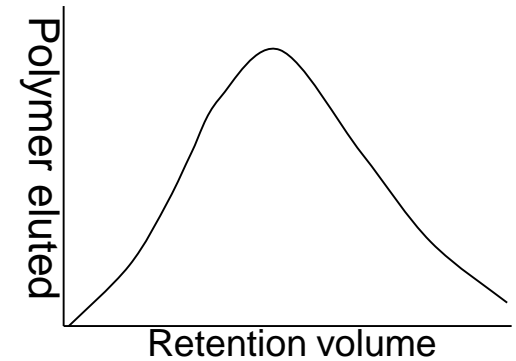


# Jel Geçirgenlik Kromatografisi



## GPC

- Kolon yüksek oranda çapraz baėlı polistiren ile doldurulur
- Polimer özeltisi kolondan akıtılır.
- Küçük ebatlı polimerler kolondaki gözeneklere sızarlar ve kolondaki akışları gecikir.
- Büyük ebatlı polimerler gözeneklere sızamadıkları için hızla kolonu terk ederler.
- $M_n$ ,  $M_w$  ve heterojenlik indisi verileri elde edilir.



20 merli zincirlerin ağırlığı =  $500 \times 20 \times (104/N_A)$

280 merli zincirlerin ağırlığı =  $200 \times 280 \times (104/ N_A)$

1500 merli zincirlerin ağırlığı =  $140 \times 1500 \times (104/ N_A)$

3000 merli zincirlerin ağırlığı =  $40 \times 3000 \times (104/ N_A)$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

$$M_w = \frac{500x\left(\frac{20x104}{N_A}\right)^2 + 200x\left(\frac{280x104}{N_A}\right)^2 + 140x\left(\frac{1500x104}{N_A}\right)^2 + 40x\left(\frac{3000x104}{N_A}\right)^2}{500x\left(\frac{20x104}{N_A}\right) + 200x\left(\frac{280x104}{N_A}\right) + 140x\left(\frac{1500x104}{N_A}\right) + 40x\left(\frac{3000x104}{N_A}\right)}$$

$$M_w = 181443 \text{ g/mol}$$

$$M_n = \frac{4118400}{880} = 46800 \text{ g/mol}$$

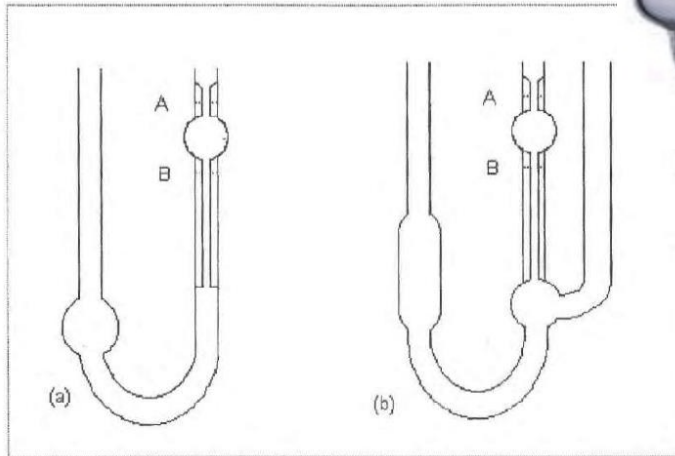
$$HI = \frac{M_w}{M_n}$$

$$HI = \frac{181443 \text{ g/mol}}{46800 \text{ g/mol}} = 3,88$$



# Viskozite Ortalama Mol Kütlesi (Mv)

## Ostwald Viskozimetresi



# VISCOSITY MEASUREMENT

Ubbelohde Viscometer, for measuring viscosity of dilute solution



upper and lower level

(measure the flow time  $t$ , of solution, drop from upper level to lower level)

$$\eta = k\rho t$$

$k$  = viscometer constant

$\rho$  = density of solution

$t$  = flow time

If,  $t$  = time for solution

$t_0$  = time for solvent

$\rho = \rho_0 \therefore$  dilute solution

$\rho_0$  = solvent density

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta l}$$

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



## 2. Çözelti Viskozitesi

- Ubbelohde viskozimetresi ile  
Aşağıdaki veriler elde edilir

i. Relatif viskozite:  $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o}$

ii. Spesifik viskozite:  $\eta_{sp} = \frac{t - t_o}{t_o}$

iii. İndirgenmiş viskozite:  $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$

iv. Inherent viskozite :  $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$

v. İntrinsik viskozite :  $\left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} = \eta_{int}$



# Viskozite Ortalama Mol Kütlesi ( $\bar{M}_v$ )

**Intrinsic viscosity is the most useful of the various Viscosity designations because it can be related to molecular weight by the Mark-Houwink-Sakurada equation:**

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \rightarrow \text{Log} [\eta] = \log K + a \log \bar{M}_v$$

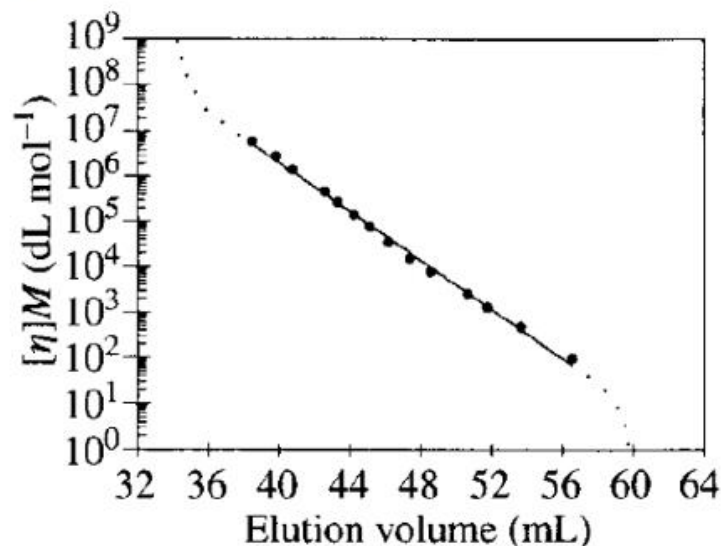
where  $\bar{M}_v$ ,

is the viscosity average molecular weight, defined as

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$



A fraction of a polystyrene sample elutes in tetrahydrofuran at 25 °C at 48 mL. Estimate the molar mass of this fraction using the universal calibration for a set of columns presented in the figure below and the Mark-Houwink coefficients (K) listed in the table below. (Mark-Houwink equation:  $[\eta] = KM^a$ ,  $[\eta]$  has units of reciprocal concentration,  $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ , where dL is one tenth of 1 L )



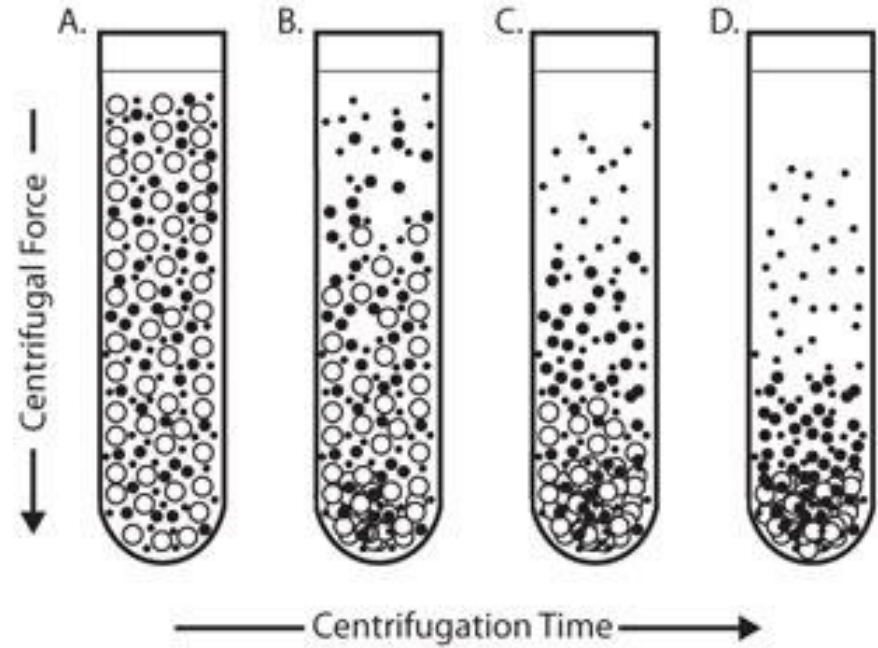
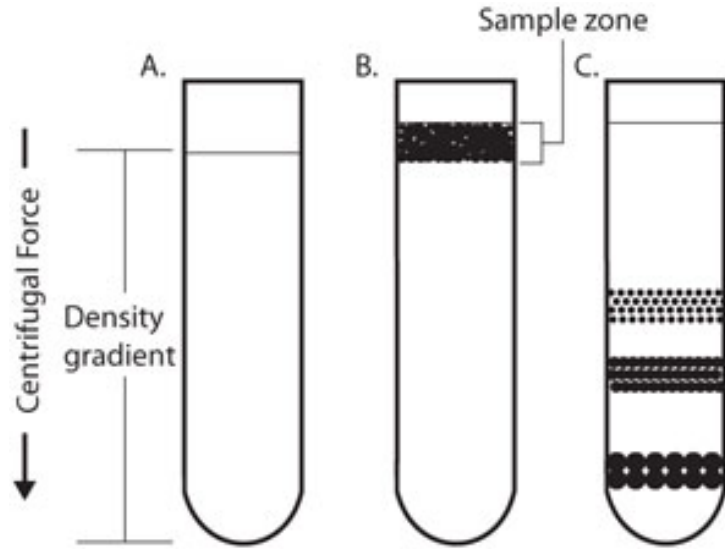
**Table 1.4** Representative Mark-Houwink and Huggins coefficients of linear polymers

Polymer	Solvent	$K[(\text{dL g}^{-1})(\text{mol g}^{-1})^a]$	$a$	$k_H$
Polybutadiene	Tetrahydrofuran* at 25 °C	$2.88 \times 10^{-4}$	0.726	
Polybutadiene	Dioxane† at 26.5 °C	$1.78 \times 10^{-3}$	0.50	
Polystyrene	Tetrahydrofuran* at 25 °C	$1.10 \times 10^{-4}$	0.725	0.35
Polystyrene	Cyclohexane† at 34.5 °C	$8.46 \times 10^{-3}$	0.50	0.5–0.8
Polyethylene	Xylene at 81 °C	$1.05 \times 10^{-3}$	0.63	0.38
Polypropylene	Xylene at 85 °C	$9.6 \times 10^{-4}$	0.63	



# Z-Ortalama Mol Kütlesi (M<sub>z</sub>)

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^8 M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^8 M_i^2 N_i}$$



Ultra Santrifüj

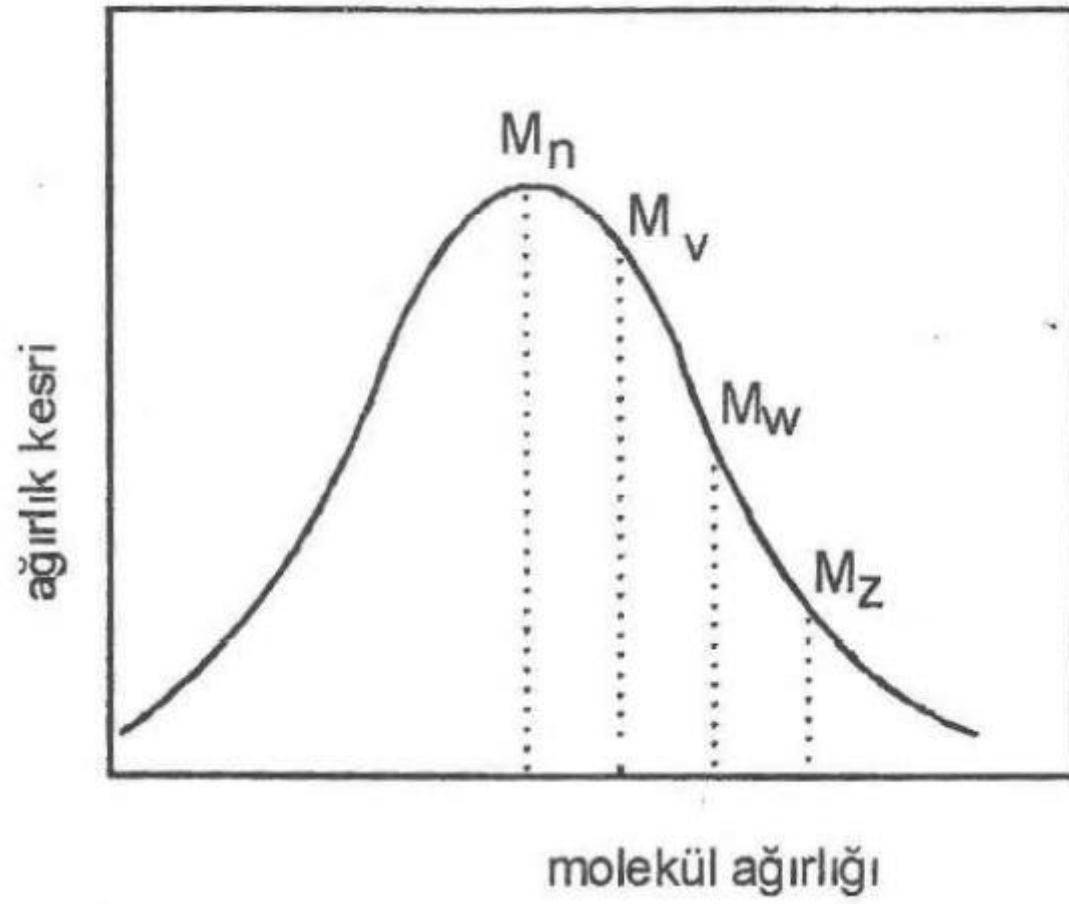


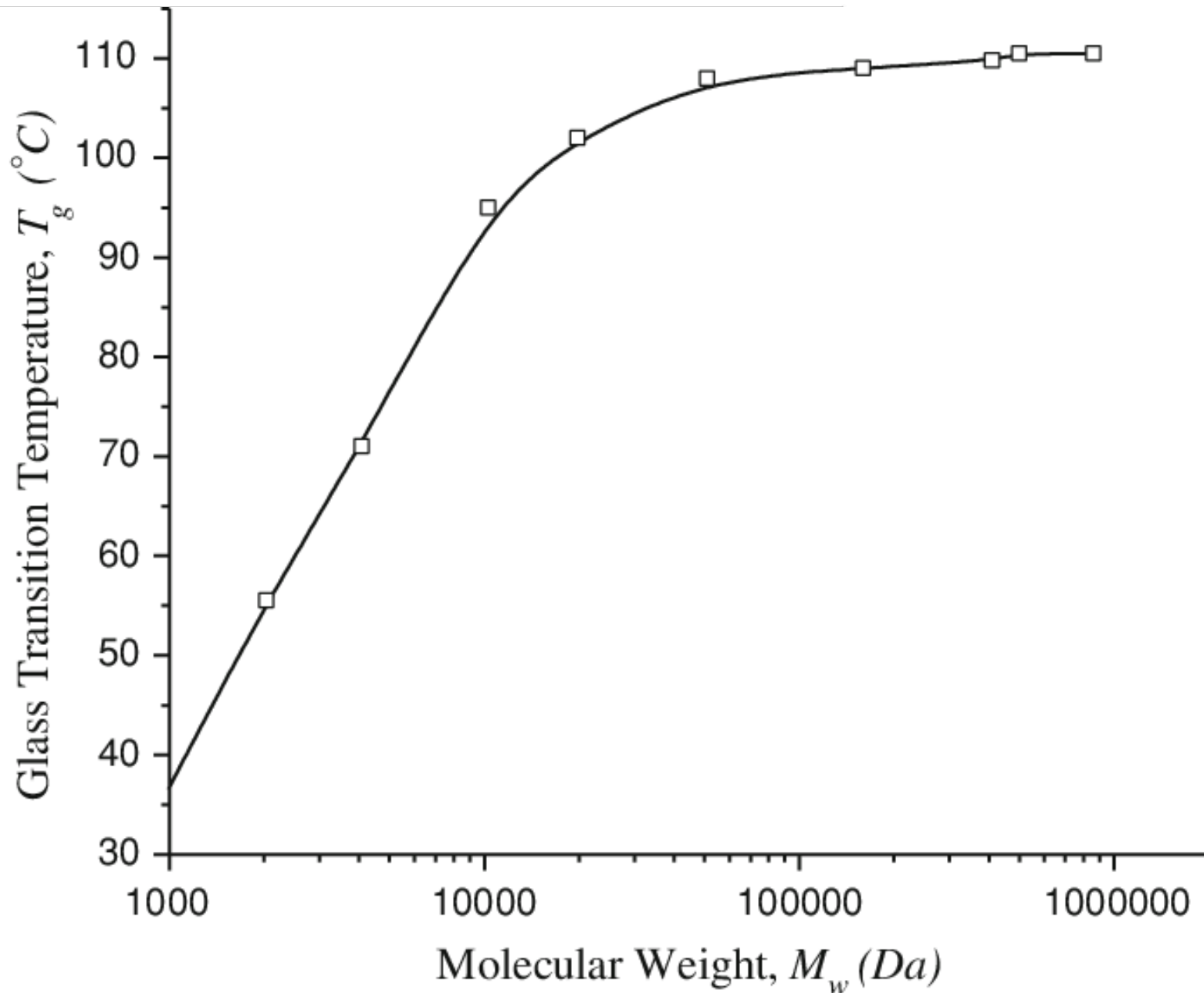


# Yöntemlere Göre Kullanım Aralığı Sınırları

Yöntem	Molekül ağırlığı türü	Molekül ağırlığı sınırı
osmometre	$M_n$	20 000-2 000 000
ışık saçılma	$M_w$	$\infty$
son grup analizleri	$M_n$	40 000 e kadar
ultrasantrifüj	$M_z$	$\infty$
ebüliyoskopi	$M_n$	5 000 e kadar
kriyoskopi	$M_n$	5 000 e kadar







Polistiren'in camısı geçiş sıcaklığına mol kütlesi değişiminin etkisi.

