



Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

KMB256-Polimere Giriş

Dr. Öğr. Üyesi, İsa DEĞİRMENCI

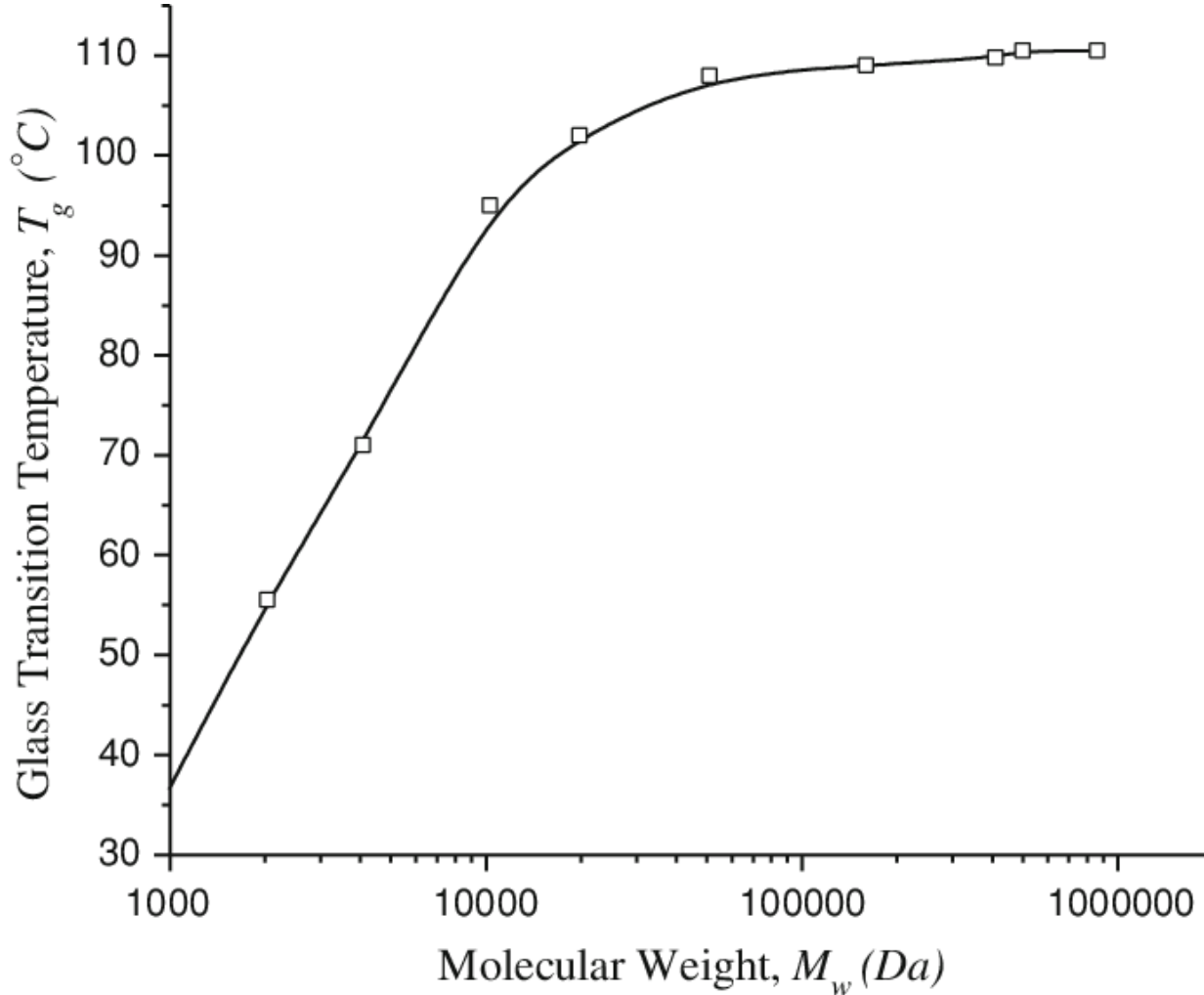
Polimer Mol Kütlesi

KMB256-Polimere Giriş

Hafta-8



f-) Mol Kütlesi



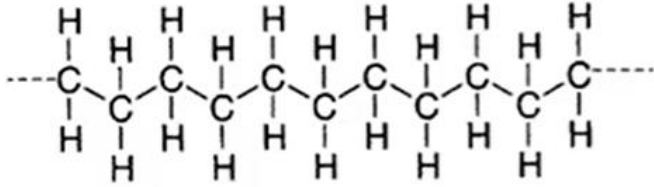
Polistiren'in camı geçiş sıcaklığına mol kütlesi değişiminin etkisi.



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

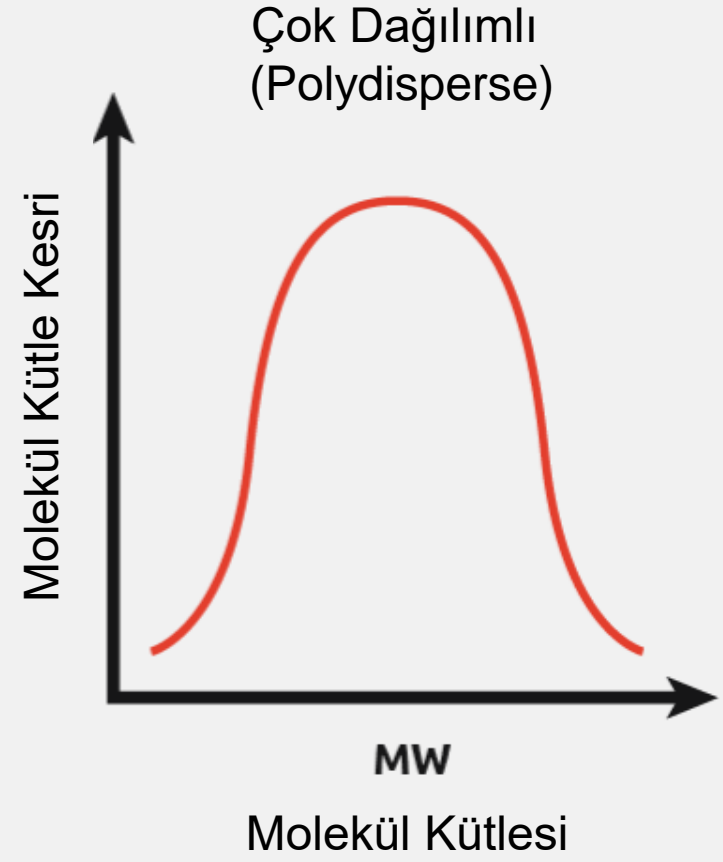
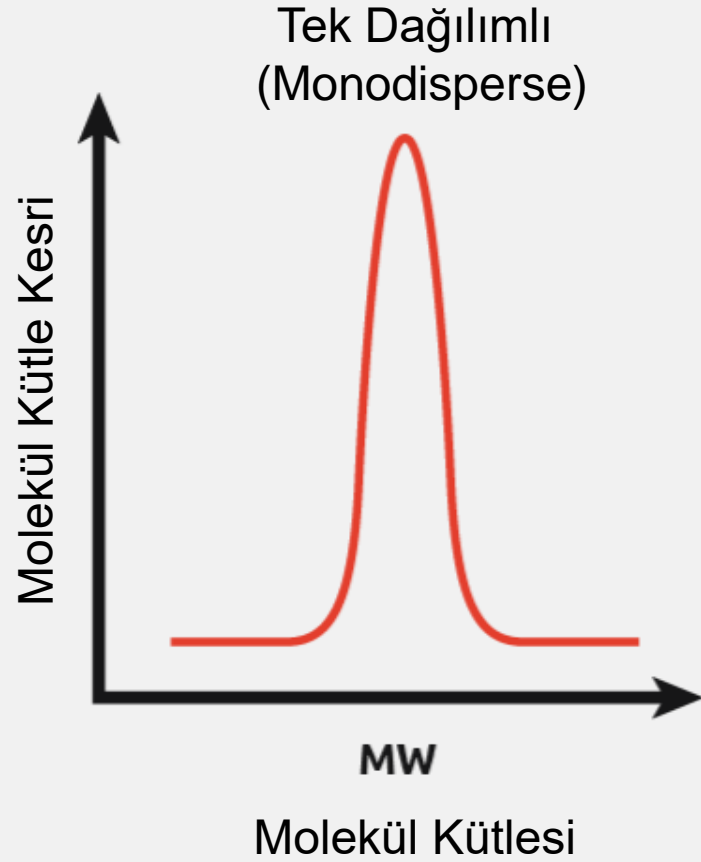
16-25 mumsu davranış
çok yüksek vizkozite

25-50 arası karbonlu parafinler ise
mumdur



Polimerizasyon derecesi artan polimerlerinde erime ve camsı geçiş (T_g) değerleri değişim gösterir.





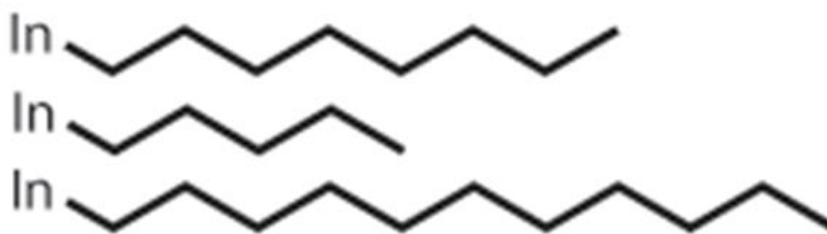
Greater Chain Length Control



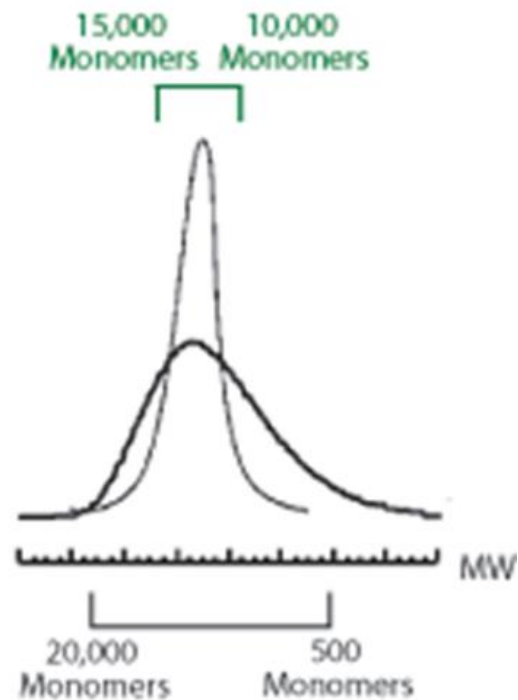
RAFT
Polimerizasyonu

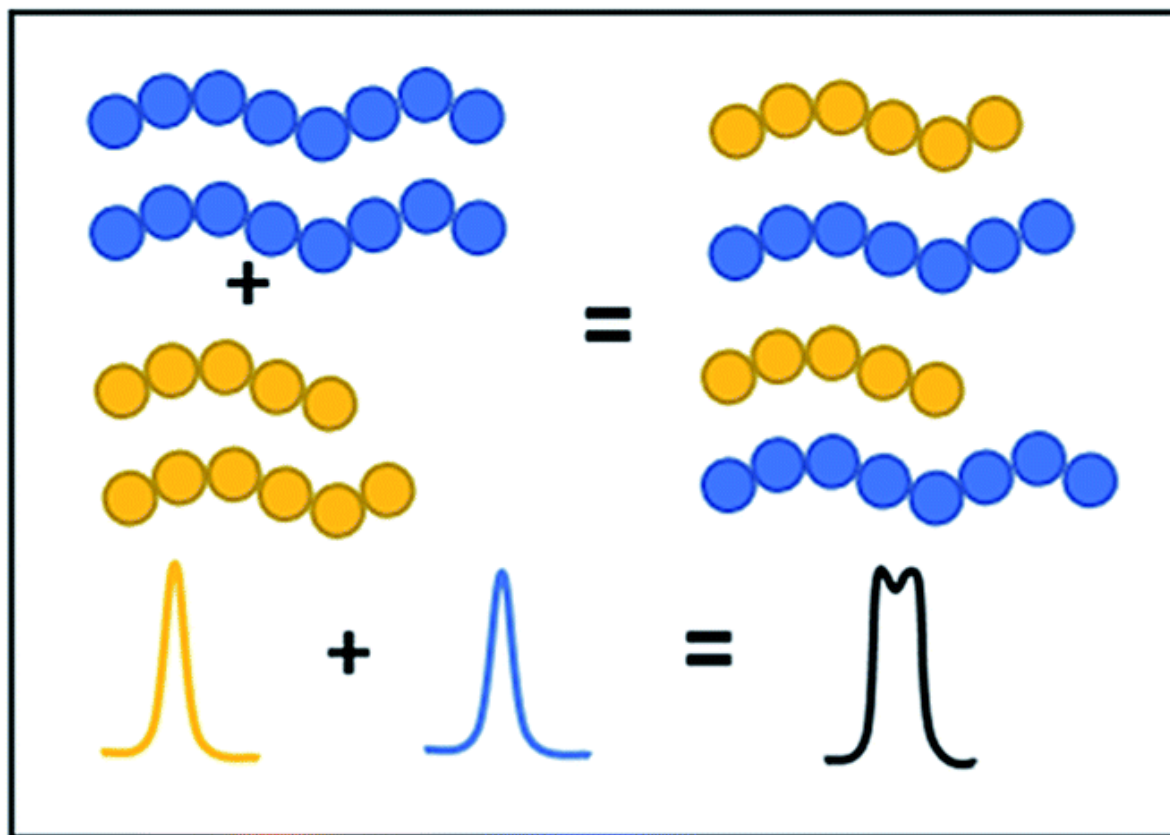
Monomer

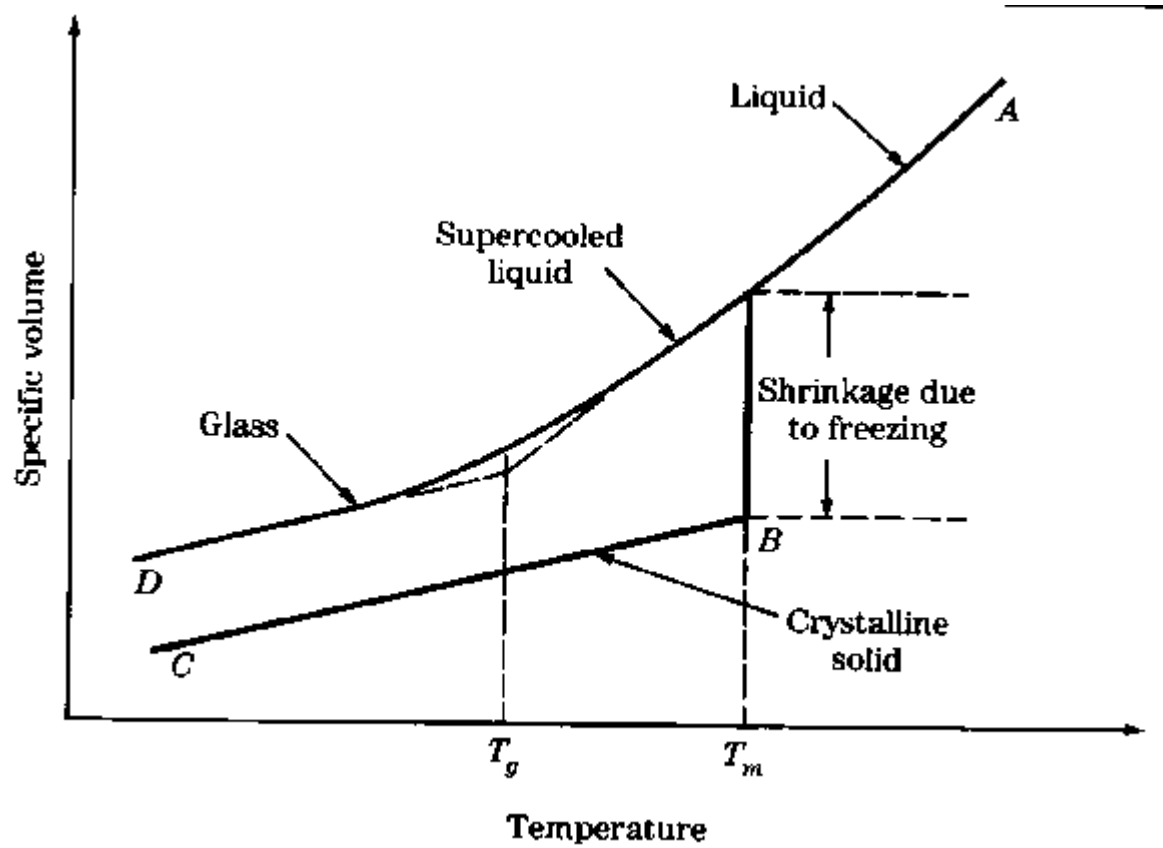
Geleneksel Radikal
Polimerizasyonu

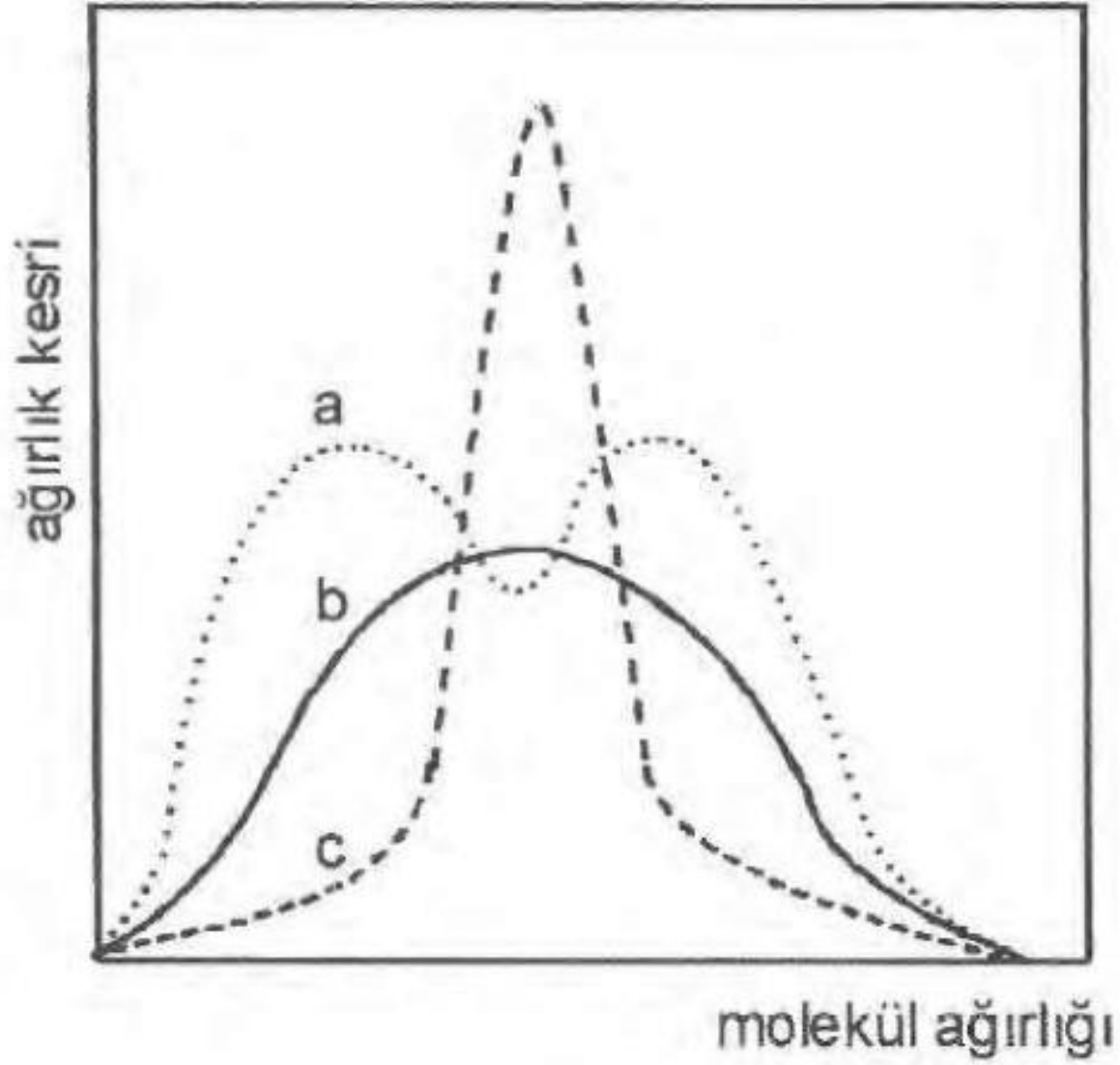


Inconsistent Chain Length





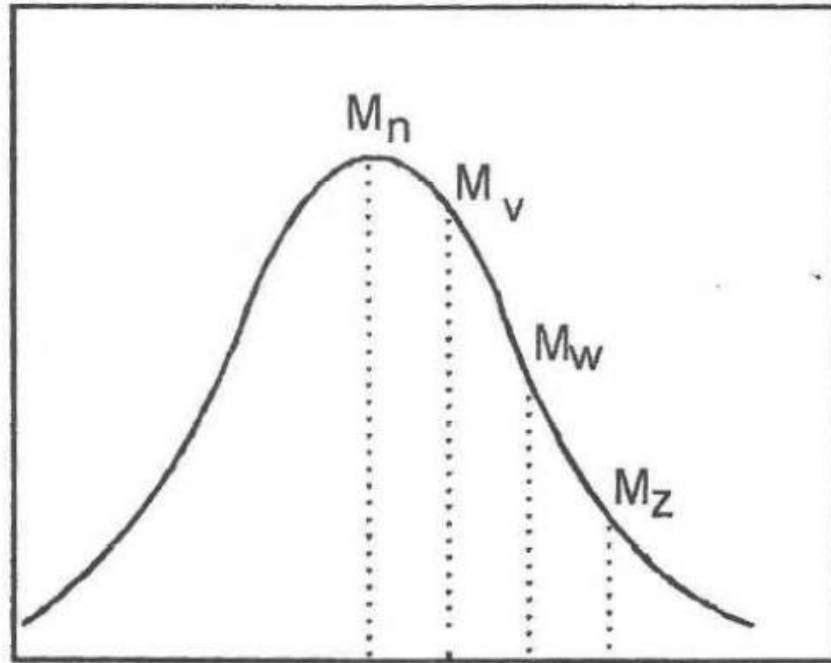




Polimer Mol Kütlesi Türleri

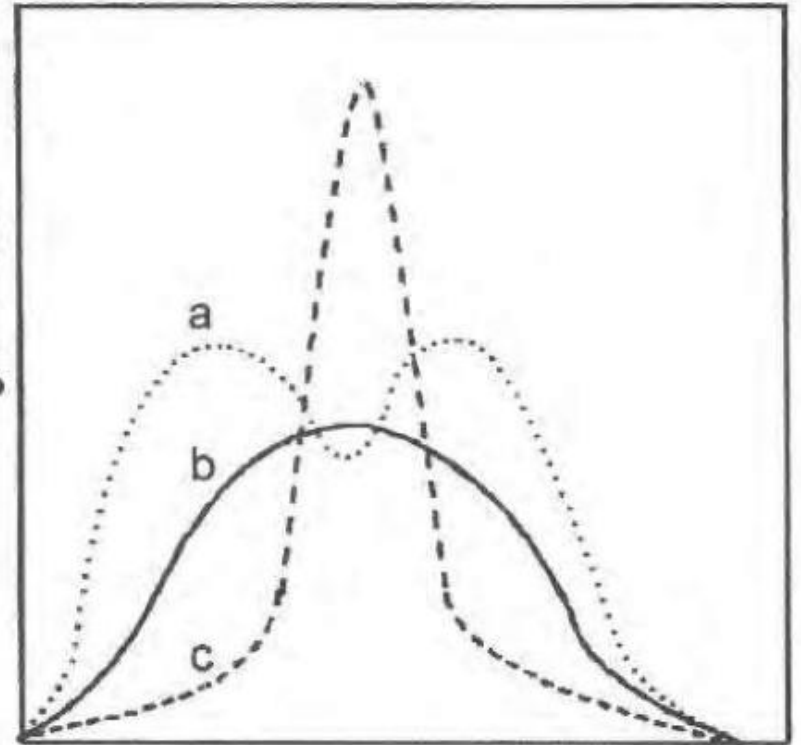
Molekül ağırlığı türü	Belirleme yöntemi
sayıca-ortalama molekül ağırlığı (M_n),	<ul style="list-style-type: none">♦ sayısal özellikler (kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması)♦ buhar basıncı düşmesi♦ osmotik basınç♦ son grup analizleri
ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı (M_w),	<ul style="list-style-type: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

ağırlık kesri



molekül ağırlığı

ağırlık kesri



molekül ağırlığı



Sayıcı 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;

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

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

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

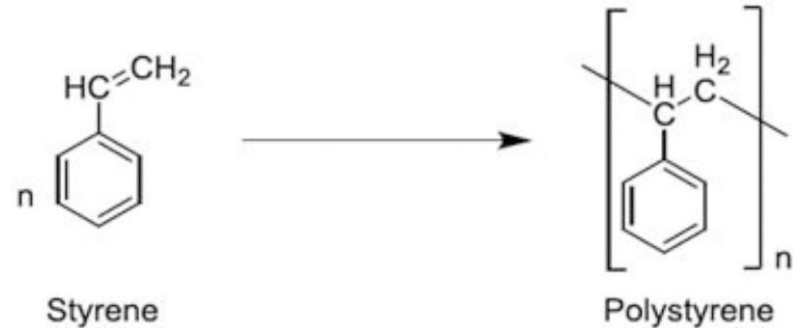
$$3000 \text{ merli zincirlerin ağırlığı} = 40 \times 3000 \times (104/N_A)$$

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 = $40 \times 3000 \times (104/ N_A)$

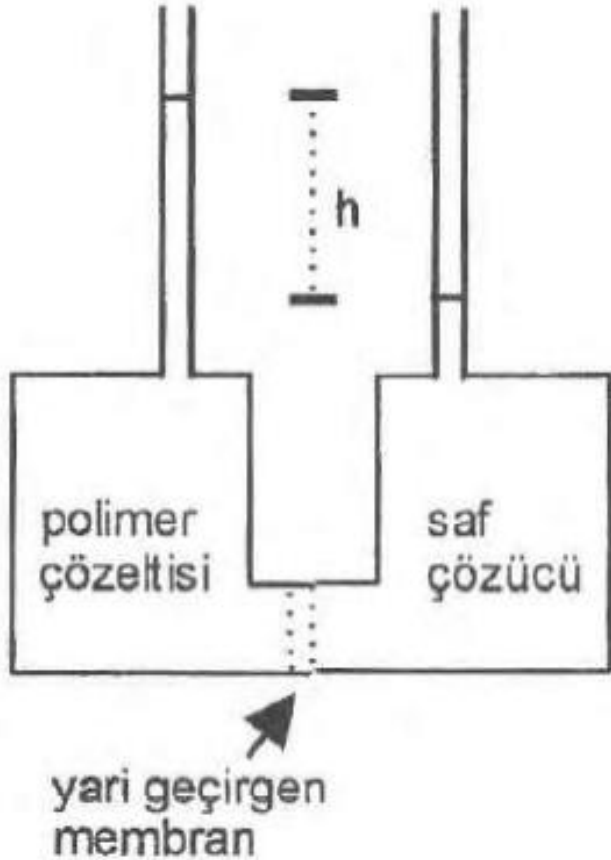
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

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

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

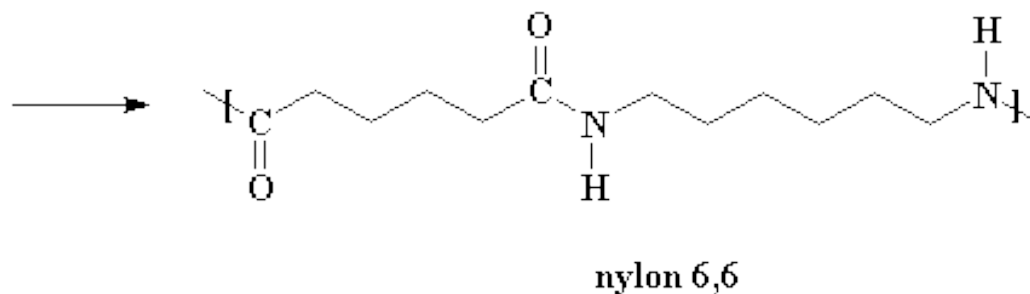
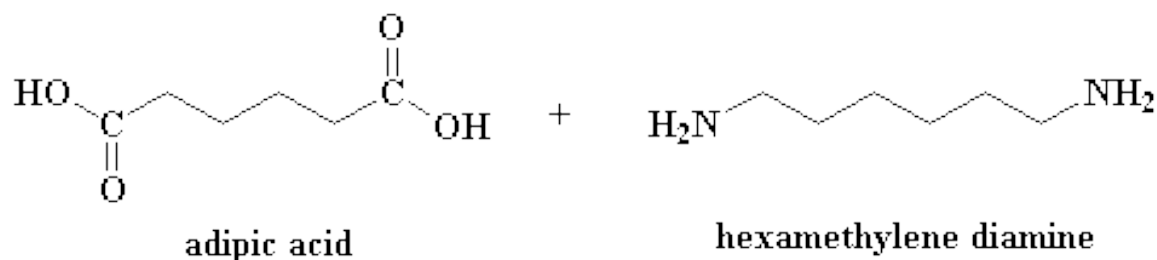
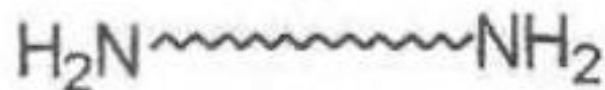
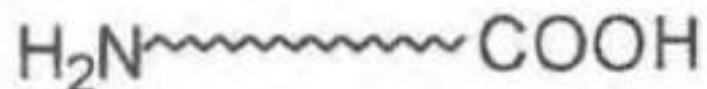
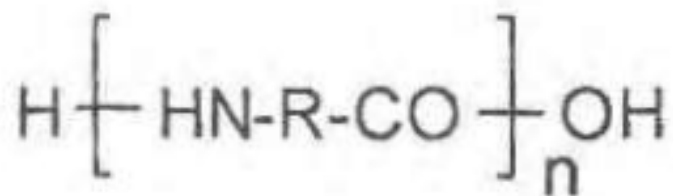


Osmotik Basınc



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 cm³ harcanmış ise polimer örneğinin mol sayısı;

polimerdeki asit grubu mol sayısı = harcanan bazın mol sayısı

$$n = 0,001x \frac{mol}{l} x 5x10^{-3}l$$

=5 x 10⁻⁶ mol polimer şeklinde hesaplanır.

Analizde kullanılan polimer miktarı 0.15 gram olduğuna ve bu miktar polimerin 5 x 10⁻⁶ mol polimere karşılık geldiği bilindiğine göre, polimerin sayıca-ortalama molekül kütlesi,

$$M_n = \frac{0,15}{5x10^{-6}} = 30\ 000\ g/mol$$

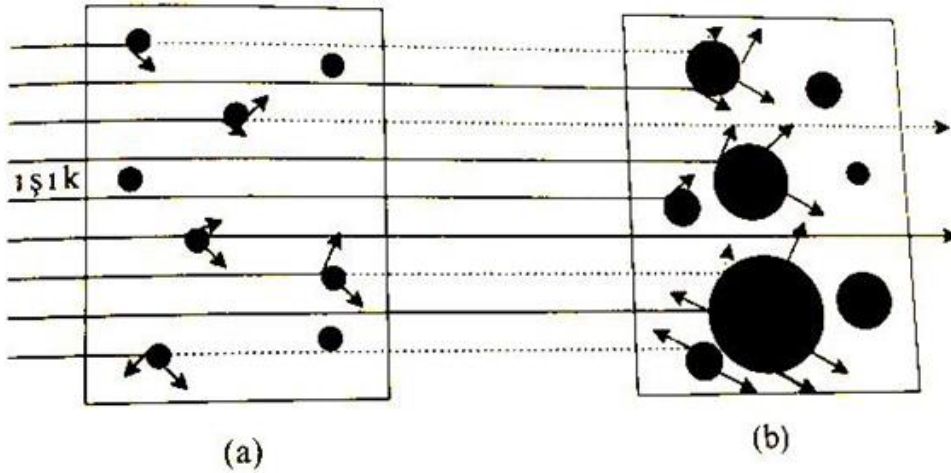
Son grup analizleri yöntemi 10000 - 40000 g/mol sınırları arasındaki molekül kütlesi ölçümleri için uygundur. Basamaklı polimerlerin molekül kütlesi sınırlarının genelde 10000-50000 g/mol arasında olması ve polimer zincirlerinin belli son gruplar taşıması bu yöntemi avantajlı yapar.



Kütlece Ortalama Mol Kütlesi (M_w)

Işık Saçılımı Yöntemi

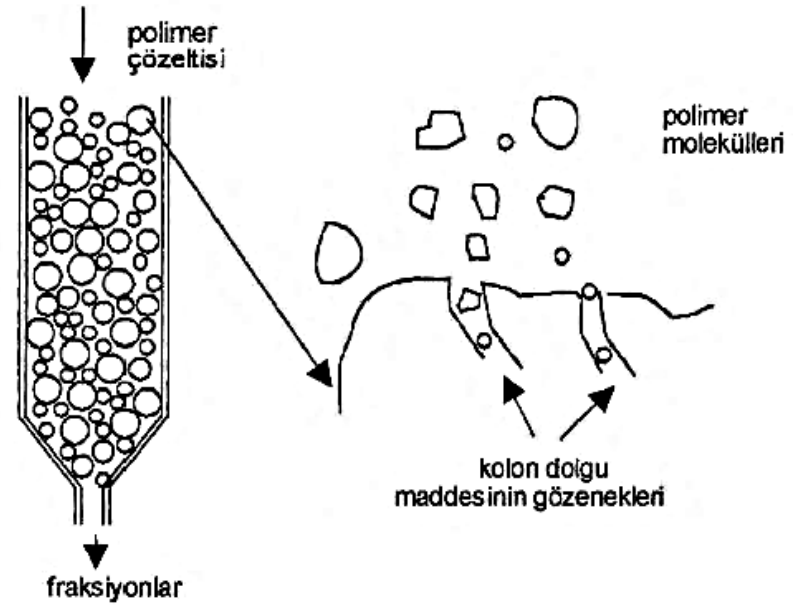
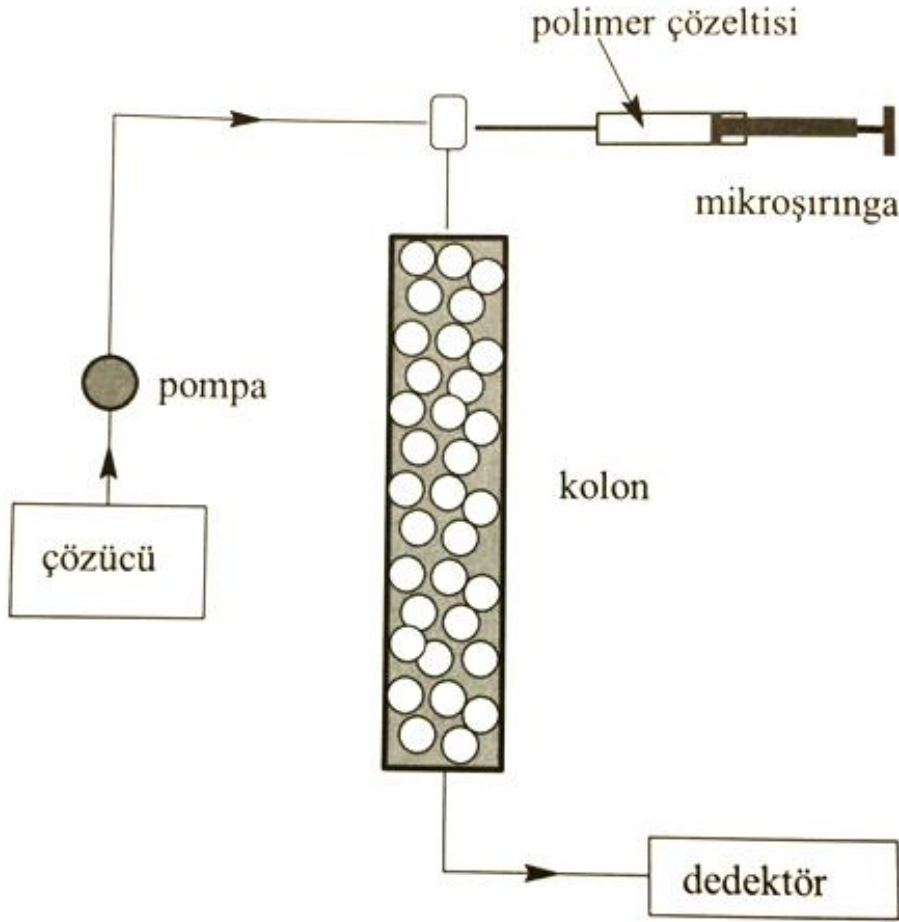
$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$



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

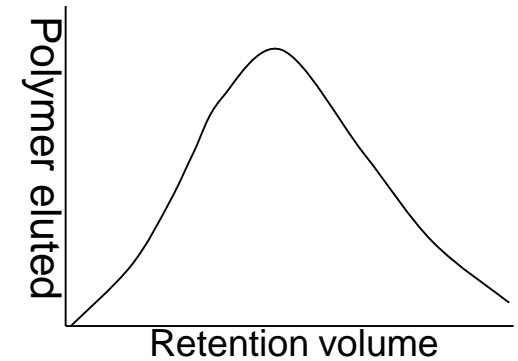
Şekil 3.5 Işığın, (a) küçük ve (b) iri moleküller (polimer) bulunan çözeltilerden saçılması. Her iki çözeltide tanecik sayıları eşittir, ancak büyük moleküller ışığı daha çok saçar.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)



GPC

- Kolon yüksek oranda çapraz bağlı 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 = $40 \times 3000 \times (104/ N_A)$

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

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

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

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

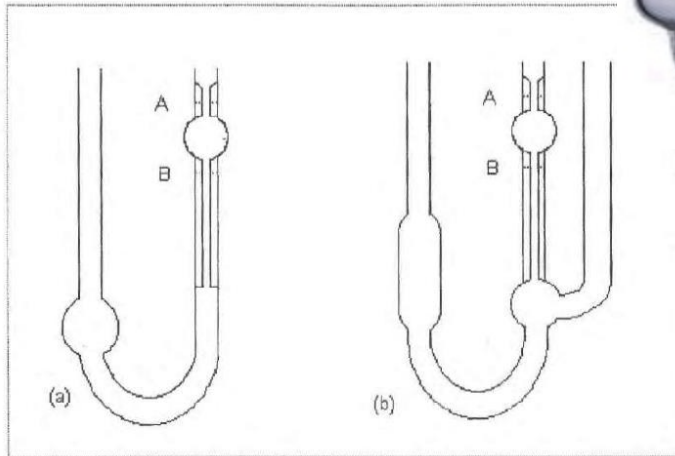
$$HI = \frac{M_w}{M_n}$$

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



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

ρ = density of solution

t = flow time

If, t = time for solution

t_0 = time for solvent

$\rho = \rho_0 \therefore$ dilute solution

ρ_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)

Intrinsik (içkin) viskozite en kullanışlı viskozite türlerindendir çünkü Mark-Houwink-Sakurada eşitliği sayesinde, moleküler kütlesi ile ilişki kurulabilmektedir.

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

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, dL*g⁻¹, where dL is one tenth of 1 L)

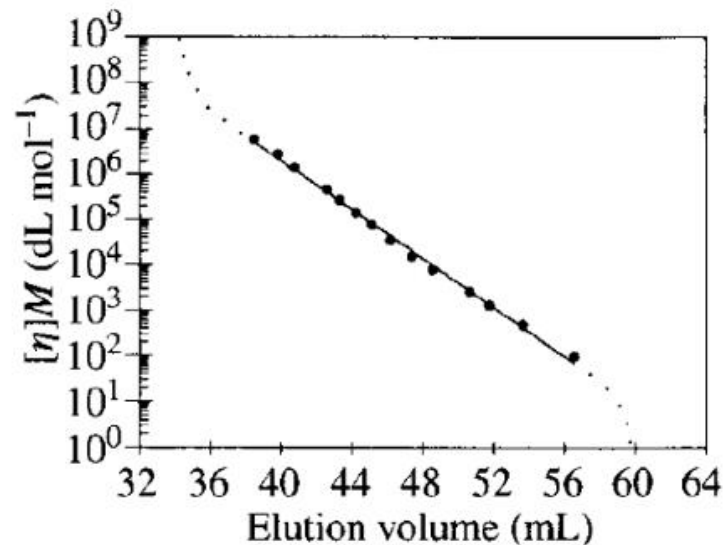
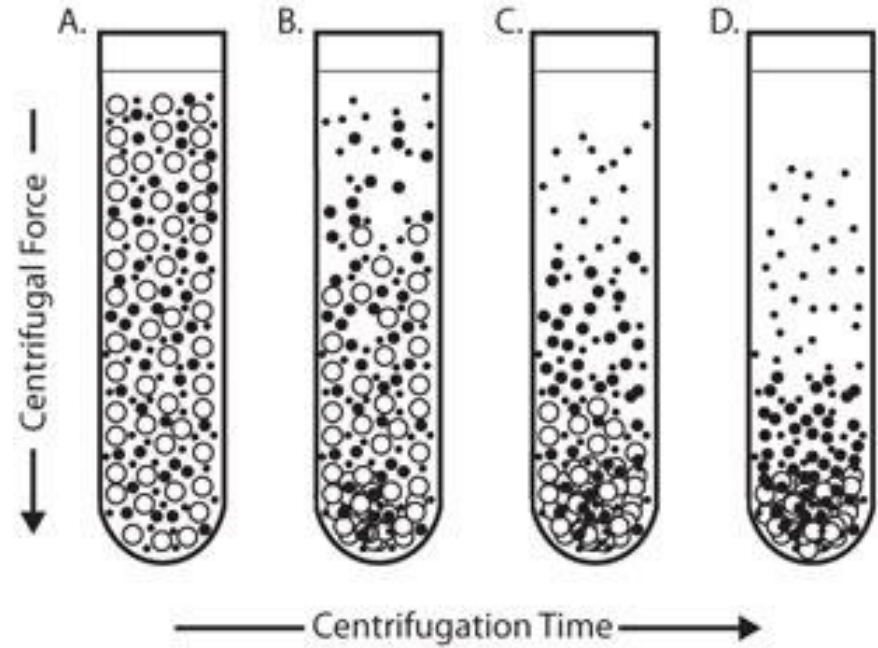
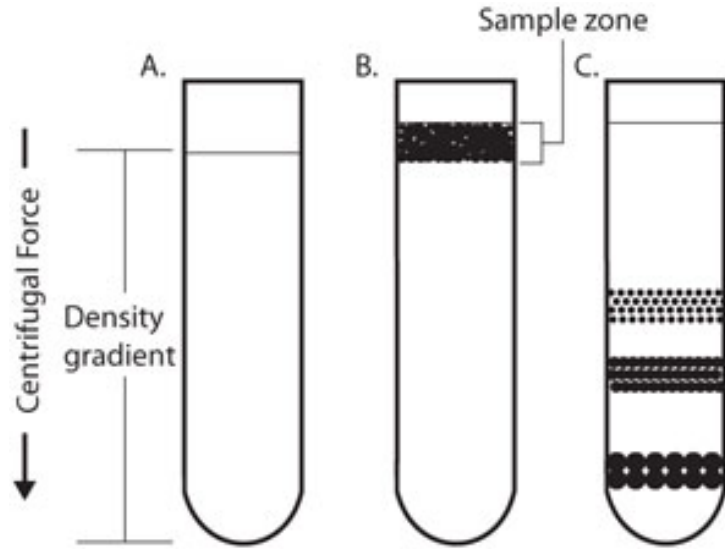


Table 1.4 Representative Mark-Houwink and Huggins coefficients of linear polymers

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

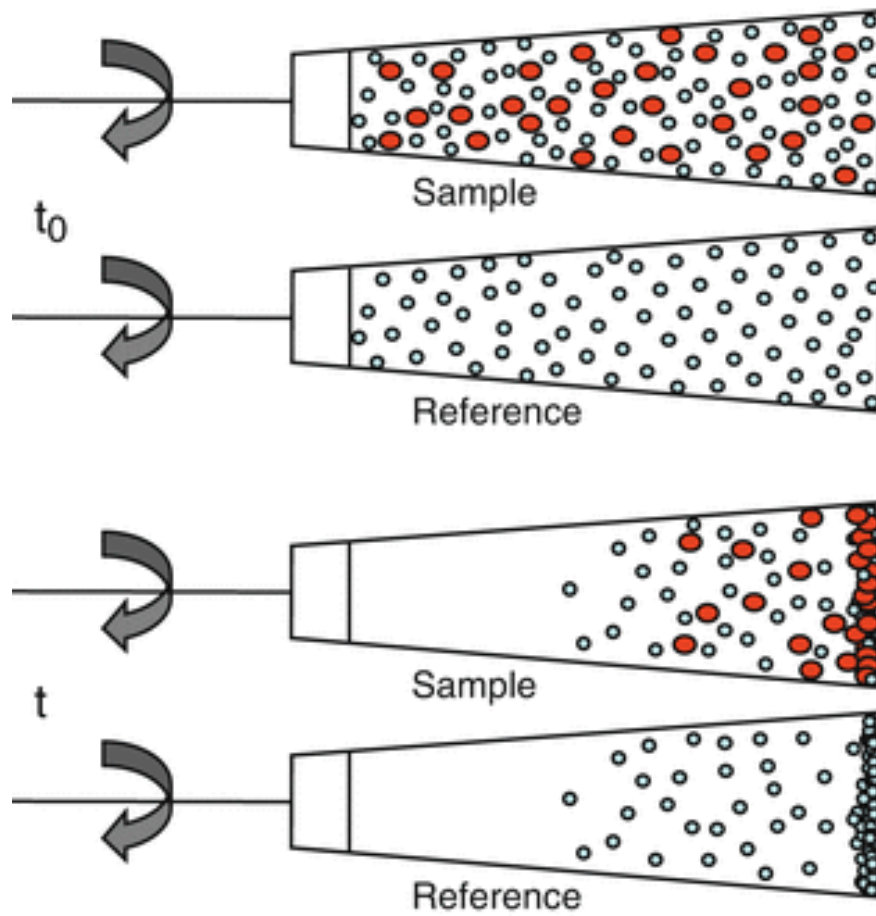
Z-Ortalama Mol Kütlesi (M_z)

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



Ultra Santrifüj





Ultra Santrifüj Yöntemi

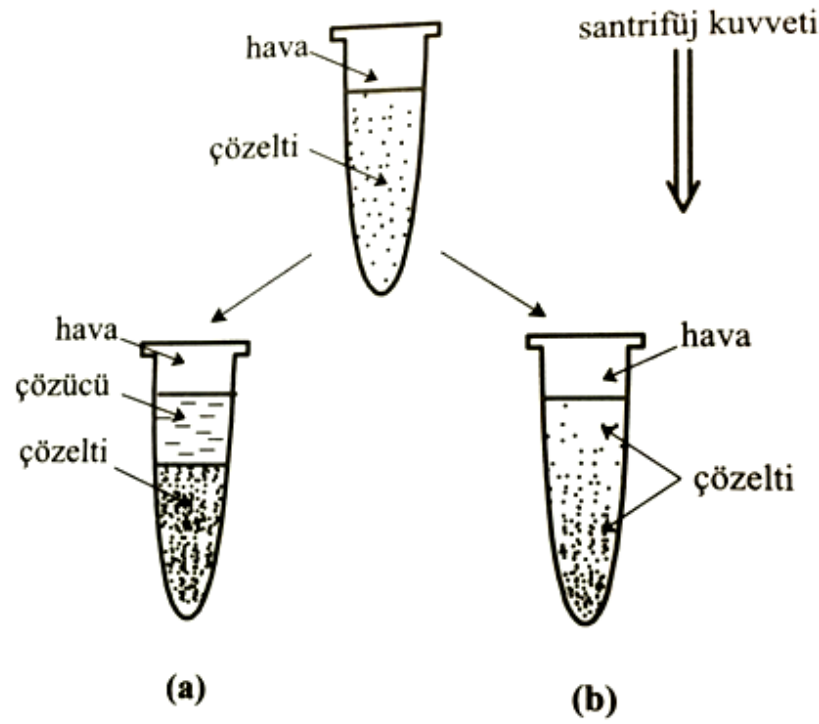
Çözeltide homojen bir şekilde dağılmış olan polimer molekülleri, santrifüj kuvvetinin yönüne bağlı olarak bir yöne doğru hareketlenirler.

Sedimentasyon Hızı

Sedimentasyon Dengesi



Sedimentasyon Hızı



a) Molekül kütlesi açısından **tek tipte** polimerlerin olduğu çözeltiler santrifüjlendiğinde kısa sürede faz ayrımı gerçekleşir ve çözelti-çözücü faz ayrımı keskindir.

b) **Mol kütlesi dağılımı geniş** olan polimer çözeltileri santrifüjlendiğinde, çözücü-çözelti faz ayrımı gerçekleşmez. Polimer zincirleri kabın tabanına doğru irilikleri artacak şekilde dağılırlar.

Sedimentasyon Dengesi

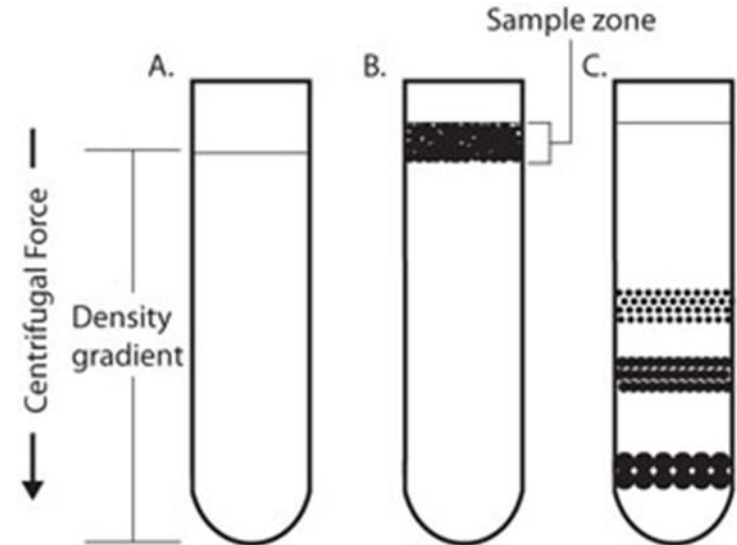
Yoğunluğu çözücünün yoğunluğundan büyük olan polimerler kabın altında birikirler. Alt ve üst bölgelerindeki derişim farkı nedeniyle (kimyasal potansiyel farkı) polimer moleküllerini kabın üstüne doğru hareket etmeye yöneltir.

Santrifüj esnasında zıt yönlü işlev yapan sedimentasyon hızı ve difüzyon hızı belli bir süre sonra dengeye ulaşır.

Denge anında dc/dx değeri her noktada sabit bir değere ulaşır. (Dengeye ulaşincaya kadar değışiklik arz eder.)

Optik yöntemler kullanarak (kırılma indisinin ölçümleri ile) dengenin kurulduğu an belirlenebilir.

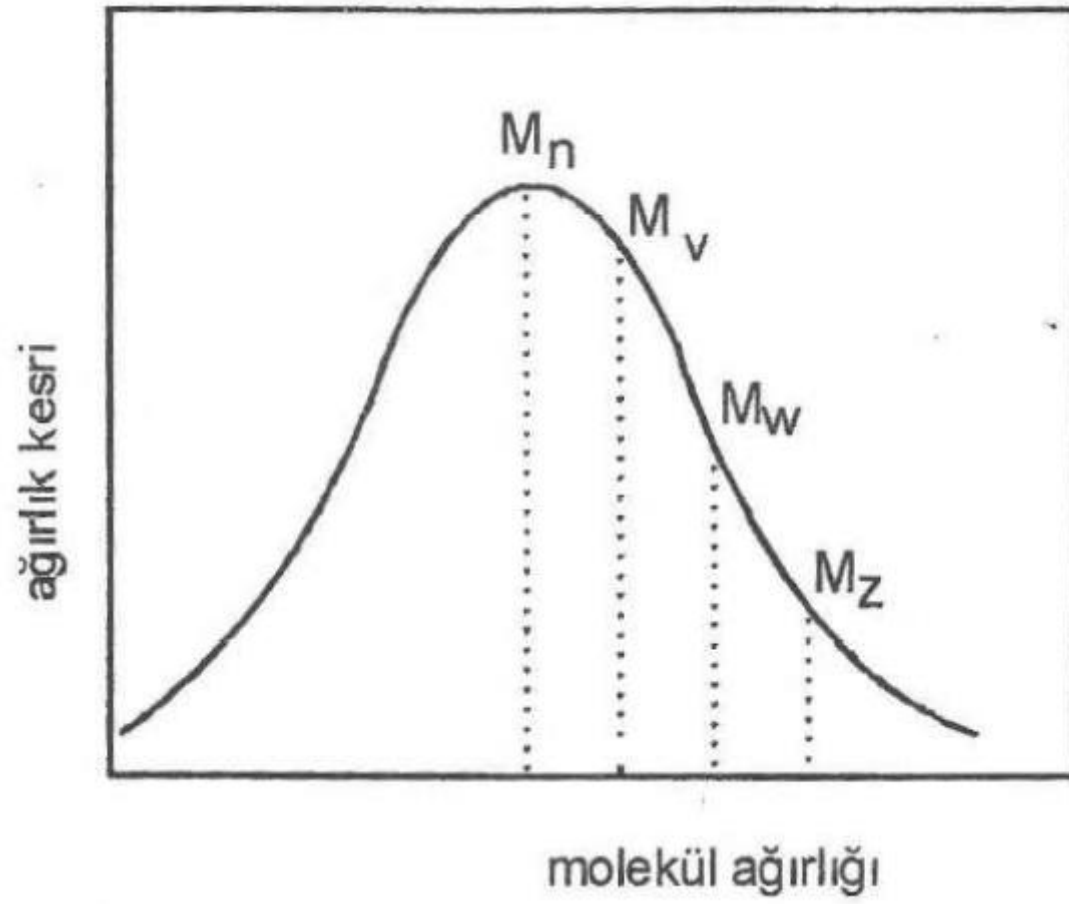
- Kab içerisinde farklı iki noktanın dönme merkezine uzaklığı (X_1, X_2),
 - Bu noktalardaki derişimler (c_1, c_2)
 - Dönmeye dair açısal hız,
 - Polimerin kısmi özgül hacmi
 - Polimerin yoğunluğu
- Kullanılarak Z-ortalama mol kütlesi hesaplanabilmektedir.

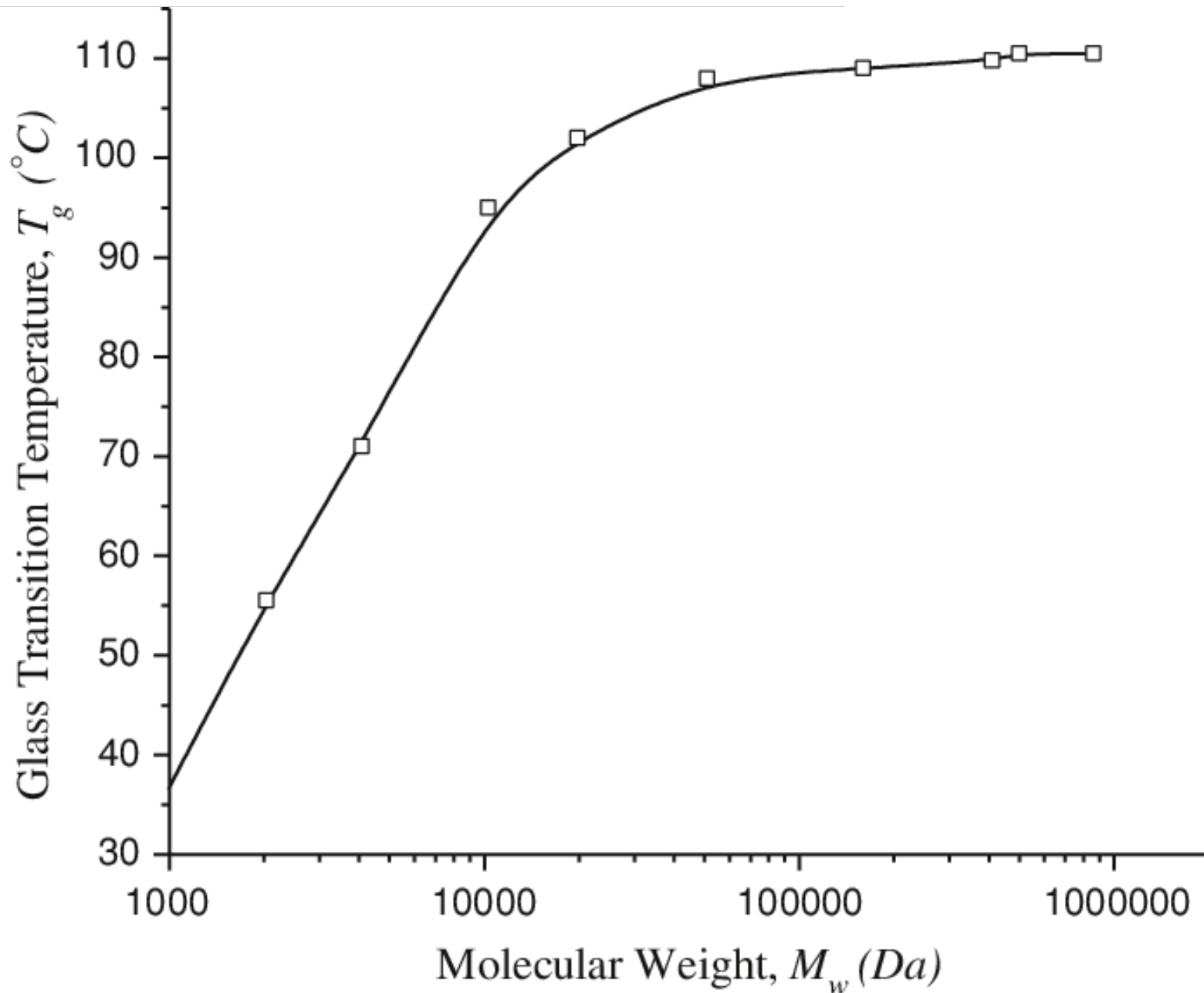


Yöntemlere Göre Kullanım Aralığı Sınırları

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







Polistiren'in camısı geçiş sıcaklığına mol kütlesi değişiminin etkisi.

