

POLİMER ÇÖZELTİLERİ

Polimer Çözünürlüğü İçin Kriterler :

Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşen yavaş bir süreçtir. Birinci basamakta solvent molekülleri şişmiş bir jel oluşturmak üzere polimerin içine yavaşça diffüzenir. Eğer çapraz bağlanma, kristalik veya kuvvetli hidrojen bağları gibi güçlü moleküller arası kuvvetler mevcutsa sadece bu basamak gerçekleşir. Fakat polimer-polimer etkileşim kuvvetleri, polimer-solvent ortaya çıkmasıyla yenilebilirse çözünmenin ikinci aşaması gerçekleşir. İkinci aşamada jel yavaş yavaş gerçek bir çözelti halinde dağılır. Sadece bu aşama karıştırma ile hızlandırılabilir. Çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler için çözünme bazen günlerce ve haftalarca sürebilir.

Polimer yapısı ve Çözünürlük :

Polimer sistemlerdeki çözünürlük bağıntıları polimer ile solvent molekülleri arasındaki büyüklük farkı, sistemin vizkozitesi, polimerin dokusunun ve molekül ağırlığının etkileri nedeniyle düşük molekül ağırlıklı bileşikler arasında çıkartılmış olan bağıntılardan çok daha komplekstir.

Ancak solventin cinsi veya sıcaklık gibi şartlar değiştirildikçe çözünürlüğün olması veya olmaması polimer hakkında çok bilgi verir. Polimerin yapısının yani çapraz bağlı veya düz zincirli olmasının çözünürlük açısından önemi açıktır. Çapraz bağlı

polimerler solvet ile etkileştiklerinde çözünmez yalnızca şişerler. Ancak çözünmenin olmaması polimerin çapraz bağlı olduğunu göstermez. Başka birtakım özellikler çözünmeye engel olacak kadar yüksek moleküller arası yaratabilir. Örneğin kristallik en çarpıcı örnektir. Birçok kristalik polimer özellikle polar olmayanlar sıcaklıkları erime noktasına yaklaştıkça çözünmezler. Solventin varlığı nedeniyle erime noktası düştüğü için erime noktasının oldukça altındaki sıcaklıklarda çözünürlük elde edilebilir. Örneğin; kristalin erime noktası 135 °C olan lineer polietilenin 100 °C nin altında birçok sıvıda çözünebilir.

Ancak kristalik polimerler arasında hidrojen bağları gibi bağlar söz konusu ise, oda sıcaklığında bile hidrojen bağı oluşturabilen solventlerde çözünebilirler.

Dallanmanın çözünürlüğe etkisi hakkında kantitatif bilgiler çok azdır. Genellikle dallanmış türlerin aynı kimyasal yapıdaki veya aynı molekül ağırlığındaki lineer benzerlerinden daha kolay çözünebildiği görülür.

Çözünürlük Parametreleri :

Gibbs serbest enerjisi değişimi negatif olduğunda çözünme gerçekleşir. Gibbs Serbest enerji değişiminin negatif olup olmayacağını karışma entalpi ve entropisinin işareti ve büyüklüğü belirler. Polar olmayan moleküller için entalpi değişimi pozitifdir. Küçük moleküllerin karışımında geçerli olan eşitlikleri aynen

polimer sistemlerinde de geçerli olduğu varsayılır. Bu durumda birim hacim başına karışma ısı Hildebrand tarafından

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Eşitliği ile verilmiştir. Buradaki v_i , hacim kesrini, 1 ve 2 solvent ve polimeri gösterir. δ_i ; çözünürlük parametresidir. Büyüklüğü ise;

$$\delta = \sqrt{KEY}$$

olarak verilir ve hem polimer hemde solvent için hesaplanabilir. $\delta_1 - \delta_2$ arasındaki fark 1.7-2.0 den daha küçükse karışımın olacağı varsayılır. Fark 2 nin üzerindeyse karışma mümkün değildir (Hidrojen bağı köz konusu değilse geçerlidir.).

Solvent	$\delta_1 (cal cm^3)^{1/2}$	Polimer	$\delta_1 (cal cm^3)^{1/2}$
n-Hekzan	7.24	Polietilen	7.24
CCl ₄	8.58	Polietilen	8.58
2-Bütanon	9.04	Polimetilmetakrilat	9.04
Benzen	9.15	Polivinilklorür	9.15
HCCl ₃	9.24	Polietilentereftalat	9.24
Aseton	9.71	Naylon 66	9.71
Metanol	14.5	Poliakrilonitril	14.5

δ nın Belirlenmesi :

Bir polimer molekülü küçük molekülü bir çözücüde çözüldüğünde katı ve amorf halde işgal ettiği hacimden daha geniş bir hacim kaplayacaktır. Bu çözeltinin viskozitesinde artmaya neden olur. Polimer ile çözücü aynı δ değerine sahip

olduğunda polimer molekülleri maksimum hacme ulaşacak, sonuçta çözeltinin vizkoziteside maksimuma ulaşacaktır. Bir polimerin çeşitli çözücülerdeki aynı konsantrasyonlara sahip çözeltilerinin vizkoziteleri ölçülerek polimerin δ_2 çözünürlük parametresi tayin edilebilir. Yani en yüksek vizkoziteye sahip olduğu çözücünün çözünürlük parametresi polimerin çözünürlük parametresi olarak adlandırılır. Polimer çapraz bağlı ise hiçbir solvete çözünmez ancak polimer zincirlerinin segmentleri şişmiş bir jel vermek üzere solvatize olabilir. Çapraz bağlı örneği farklı δ değerlerine sahip solventlerde denge değerine ulaşınca kadar şişmeye bırakarak maksimum şişmenin olduğu solventin δ değerinin polimerin δ değerine eşit olduğu düşünülür.

Örn. 61: 39 akrilonitril-bütadien kopolimeri için 25 °C de elde edilmiş bazı görülmektedir.

Solvent	ΔH_b (cal mol ⁻¹)	V_1 (cm ³ mol ⁻¹)	Polimerin Jel İçindeki hacim fraksiyonu
2,2,2-trimetilpentan	8396	166.0	0.9925
n-hekzan	7540	131.6	0.9737
CCl ₄	7770	97.1	0.5862
HCCl ₃	7510	80.7	0.1510
Dioksan	8715	85.7	0.2710
CH ₂ Cl ₂	7004	64.5	0.1563
CHBr ₃	10385	87.9	0.1781
Asetonitril	7976	52.9	0.4219

- Herbir solvent için KEY ve δ_1 değeri ne kadardır?
- Polimerin yaklaşık çözünürlük parametresi ne kadardır?

GRUP KATKISI YOLUYLA POLİMERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN
BULUNMASI :

Polimerin çözünürlüğünün bulunması için polimer zincirindeki tekrarlanan birimlerdeki gruplardan yararlanılabilir.

Bu amaçla aşağıdaki formül kullanılır.

$$\delta_2 = \frac{\rho \sum E}{M}$$

Burada ρ ; polimerin yoğunluğu ve M mol tartısıdır. Çeşitli grupların katkıları aşağıda verilmiştir.

GRUP	E (Cal cm ⁻³) ^{1/2}
CH ₃	148
-CH ₂ -	131.5
RRCH-	86
RRRRC	32
R-CH=	84.5
R-CH= aromatik	117
RR-C= aromatik	98
Cl (primer)	205

Çözünürlük parametresi yaklaşımı sadece güçlü polimer-solvent etkileşimleri olmadığı zaman yararlıdır. Güçlü polimer-solvent etkileşimi olduğunda başka modifikasyonlar gereklidir. Hidrojen bağı genellikle δ ya ilaveten ikinci bir parametre olarak kullanılır. Bazı durumlarda hem ΔH hemde ΔS negatif olabilmektedir. Bu durumda çözünürlük parametreleri kavramı geçersizdir. Ancak pratik uygulamalar açısından çok kolay ve pratik bir yöntemdir. Çözünme hızı Polimer moleküllerinin termodinamiğinden başka, polimer ile solventin birbirlerinin içine ne kadar hızlı diffüzlenebildikleri bağlıdır. Hızlı çözünmeyi sağlayan solventler genellikle küçük yoğun moleküllerdir. Ancak kinetik açıdan iyi bir solventin termodinamik açıdan iyi olması gerekmez. Her ikisinde iyi olması durumunda çok güçlü polimer solventlerinden bahsedilir.

ÇÖZÜNMÜŞ POLİMER ZİNCİRLERİNİN KONFORMASYONLARI

Çözeltide bir polimer molekülü rastgele yumaklanmış bir küttedir. Bu yumak sadece segmentlerin işgal ettiği hacmin çok fazlası kadar hacmi işgal eder. Çözünmüş bir polimer molekülü içindeki segmentlerin yoğunluğu 10^{-4} - 10^{-5} g cm⁻³ tür. Polimer yumağı büyüklüğü polimer-solvent etkileşim kuvvetleri tarafından çok etkilenir. Termodinamik açıdan iyi çözücünde polimer solvent etkileşimleri oldukça baskındır. Ve yumaklar nispeten açılmıştır. Zayıf bir çözücünde ise yumaklar nispeten büzülmüştür. Çözünmüş, erimiş, amorf ve camsı haldeki polimerlerde rastgele yumak yapısı çok önemlidir. Yüksek polimerlerin fiziksel ve termodinamik özellikleri rastgele yumaklaşmadan kaynaklanmaktadır. Rastgele yumak polimer zincirindeki bağların birbirlerine göre dönme özgürlüklerinden kaynaklanmaktadır ve molekülün pekçok sayıda konformasyonu mümkündür.

Polimer zincirinin çözeltideki boyutlarını etkileyen iki etkileşim vardır. Bunlardan biri short-range interaction (yakın mesafeli etkileşimler) ikincisi long-range interaction (uzun mesafeli etkileşimler) dir.

Sabit bağ açıları ve sterik engellemeler short-range interaction olarak tanımlanır. Sabit bağ açıları polimerlerin boyutları üzerine gelen katkı $[(1 - \text{Cos } \theta)/(1 + \text{Cos } \theta)]^{1/2}$ kadardır. Ayrıca rezonanstan gelen katkılarda polimerde yakın grupların birbirlerine yaklaşmasını önler. Yapıdaki fenil grupları mümkün olduğunca birbirinden uzak durmak ister. Böylece θ açılarını değiştirirler. Rastgele

bağlanmış zincire göre polimer yumağının boyutlarının farkını gösteren *karakteristik oran* (C_{∞}) yakın mesafeli etkileşimlerinin kantitatif sonucudur.

Karakteristik oran; zinciri θ koşullarında sahip olduğu değişmemiş boyutlarının rastgele uçuş modeliyle bulunmuş uç-son uzaklığı kareleri ortalaması oranıdır.

karakteristik oran (C_{∞}) ne kadar büyük ise, yakın mesafeli etkileşimler sonucu o oranda açılmıştır. Karakteristik oran

$$C_{\infty} = \frac{\bar{r}_o^2}{xl^2}$$

eşitliği ile verilir. Burada x zincirdeki bağ sayısı ve l herbir bağın uzunluğudur.

Polimer	C_{∞}
Polietilen (PE)	6.7
Polistiren (PS)	10.0
Polipropilen (izotaktik)	5.7
Polimetil metakrilat (ataktik)	6.9
Polimetil metakrilat (ataktik)	9.3
Polimetil metakrilat (sindiotaktik)	Yaklaşık 7
Polietilenoksit	4
Naylon 66	5.9

LONG-RANGE INTERACTION

Yakın mesafeli etkileşimler dikkate alınarak zincir boyutlarında yapılan düzeltmeler birbirinden oldukça uzak iki zincir segmentinin aynı yeri işgal ettikleri konformasyonları elimine etmemektedir.

Gerçek bir zincirde herbir segment diğer segmentlerin yaklaşmadığı bir hacim içinde bulunmaktadır. Bu hacme excluded volume (dışlanmış hacim) denir. θ sıcaklığında dışlanmış hacim sıfırdır. Endotermik çözücülerde θ sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda sıfırdan büyük, altındaki sıcaklıklarda sıfırdan küçük olduğu düşünülmektedir. Ancak teorik olarak dışarılanmış hacmin hesaplanması polimer bilimi için hala bir problemdir. Uzak mesafeli etkileşimlerin sonucu zincir değişmemiş boyutlarından daha geniş bir hacme yayılır. Çünkü compact (sıkı, yoğun) konformasyonlar yasaklanmıştır. Zincirin çözelti içindeki gerçek boyutu

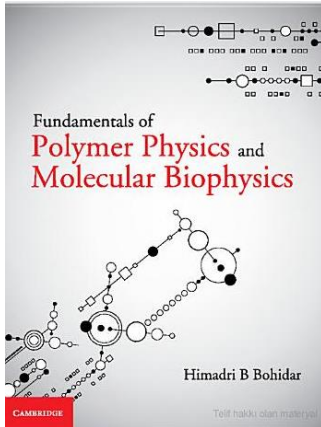
$$\sqrt{r^2} \text{ ise; } \frac{\sqrt{r^2}}{\sqrt{r_0^2}} = \alpha \text{ olarak tanımlanmaktadır. } \alpha > 1 \text{ ise iyi çözücü } \alpha = 1 \text{ ise } \theta$$

çözücü $\alpha < 1$ ise zayıf çözücüdür.

Çözücünün gücü sıcaklığa bağlıdır. Çözünme olayının endotermik olduğu çözücülerde sıcaklık arttıkça çözünürlük artar. Dolayısıyla polimer yumağı daha geniş bir hacme yayılır. Çözünme olayının ekzotermik olduğu çözücülerde sıcaklık arttıkça çözünürlük azalır ve çözücü daha zayıf hale gelir. Polimer yumağında daha küçük bir hacme doğru büzülür. O halde zayıf bir çözücüde $\alpha = 1$ olduğu bir sıcaklığı yakalamak mümkündür. İşte bu şartlarda zincir değişmemiş boyutlarına sahiptir. Bu sıcaklığa θ sıcaklığı veya Flory sıcaklığı denir. Bu sıcaklıkta kullanılan çözücüye θ çözücü adı verilir. İndirgenmiş viskozite ile $\sqrt{r^2}$ arasındaki ilişki aşağıdaki eşitliklerden görülebilir.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C + \dots \quad \text{Huggins Eşitliği}$$

$$[\eta] = \frac{\phi(\bar{r})^{3/2}}{M} \quad \text{Flory-Fox Eşitliği} \quad \phi = 2.1 \times 10^{21} \text{ dl g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$



7.10 Flory-Fox equation

The effect of the nature of a solvent on the viscosity of dilute solutions is significant. This is because the chains swell differently in different solvents and therefore have different size. In an ideal solvent, the volume of the polymer is the sum of the volume of each of its segments, whereas in a good solvent, individual segments swell which is manifested in the overall enlargement of the chain volume. Thus, the chain volume refers to the volume of this effective sphere which is illustrated in Fig. 7.9. In theta solvents, the intrinsic viscosity is related to the molecular weight and radius of gyration through the **Flory-Fox (1951) equation** given by

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{R}_g^2)_\theta^{3/2}}{M} \quad (7.34)$$

For a good solvent, this **equation** can be written using the chain swelling factor α^3 that relates the chain radii as

$$(\bar{R}_g^2)^{3/2} = (\bar{R}_g^2)_\theta^{3/2} \alpha^3 \quad (7.35)$$

Thus, we have the **Flory-Fox equation** for a good solvent

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{R}_g^2)_\theta^{3/2}}{M} \alpha^3 \quad (7.36)$$

The **Flory-Fox constant** has a numerical value given by $\Phi_0 = 2.1 \times 10^{23}$ for $[\eta]$ in ml/g and 2.1×10^{21} for $[\eta]$ in dl/g.

$$\alpha^3 = \frac{\left(\left(\bar{r}^2 \right)^{3/2} \right)}{\left(\bar{r}_0^2 \right)^{3/2}}$$

$$[\eta] = \underbrace{\phi \left(\frac{\bar{r}^2}{M} \right)^{3/2}}_{\text{Sabit}} M^{1/2} \alpha^3 = K_\theta M^{1/2} \alpha^3 \quad \text{iyi bir çözücünde}$$

θ koşullarıdaysa Mark-Houwink eşitliğine dönüşecektir.

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}$$

ve

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} = \alpha^3$$

dür.

Dallanmış Zincirlerde :

Dallanmış zincirlerin daha çok ucu olduğundan jirasyon yarıçapından bahsetmek daha uygundur. Dallanmış bir polimer aynı sayıda segment içeren lineer benzerinden daha küçük bir hacim işgal eder. Bu fark bir g faktörü ile gösterilir.

$$g = \frac{\bar{s}^2(\text{dallanmis})}{\bar{s}^2(\text{lineer})}$$

Örnek :

Seyreltik çözeltide küresel yumak şeklindeki polimerin çapının yaklaşık olarak

$\sqrt{r^2}$ eşit olduğunu varsayarak bir tek izobütilen molekül tarafından işgal edilen hacmi

- Yoğunluğu 0.92 g cm^{-3} olan bir katı olduğunu düşünerek
- θ solvent içinde olduğunu düşünerek ($24 \text{ }^\circ\text{C}$ de $K_\theta = 107 \times 10^{-5}$, $M = 10^6 \text{ g}$)
- $30 \text{ }^\circ\text{C}$ sikloheksanda hesaplayarak karşılaştırınız. $K_\theta = 27.6 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.73$

Örnek :

Yeni sentezlenmiş bir polimerden dar molekül ağırlığı dağılımı olan iki örnek hazırlanmış, aseton ve heksanda bazı ölçümler yapılmıştır. Elde edilen ölçümler aşağıda özetlenmiştir.

Ortam	Parametre	ÖrnekA	ÖrnekB
Aseton $25 \text{ }^\circ\text{C}$	M_n (Osmotik Basınç)	8.5×10^4	Ölçülmedi
	$[\eta]$	0.87 dl g^{-1}	1.32 dl g^{-1}
Heksanda $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$[\eta]$	1.25 dl g^{-1}	2.05 dl g^{-1}

- B nin M_n değeri nedir?
- Aseton ve heksandaki Mark-Houwink parametreleri nedir?