

## ÖNSÖZ

“Poli(fenilen oksit)’in Fraksiyonlandırılması ve Molekül Ağırlığı Dağılımının İncelenmesi” konulu yüksek lisans tez çalışmam süresince ve Yüksek Lisans öğrenimim sırasında bilgi ve deneyimleri ile destek olan değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayşe Zehra AROĞUZ ‘a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen sevgili eşim Sinan KİŞMİR’e ve hayatım boyunca yanımda ve destek olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

**Haziran 2007**

**Yasemin KİŞMİR**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vi
SEMBOL LİSTESİ .....	vii
ÖZET .....	viii
SUMMARY .....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	2
2.1. POLİMER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.2. POLİMERLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ .....	10
2.3. POLİMERLERİN ÇÖZÜNMESİ.....	11
2.4. POLİMERLERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	11
2.5. POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI.....	12
2.6. POLİMERLERDE MOLEKÜL AĞIRLIĞI TÜRLERİ VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ .....	13
2.6.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı.....	14
2.6.1.1. Osmotik Basınç .....	15
2.6.1.2. Çözücünün Buhar Basıncı Azalması (Tonometre) .....	16
2.6.1.3. Kaynama Noktası Yükselmesi (Ebüliyoskopi) .....	17
2.6.1.4. Donma Noktası Alçalması (Kriyoskopi).....	17
2.6.1.5. Uç Grup Analizleri .....	17
2.6.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı.....	19
2.6.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı .....	19
2.6.3.1. İntrensik Viskozite-Molekül Ağırlığı İlişkisi .....	22
2.6.3.2. Kraemer Eşitliği .....	23
2.6.3.3. K ve $\alpha$ Sabitlerinin Belirlenmesi.....	24

2.6.4. Z-Ortalama Molekül Ağırlığı .....	26
<b>2.7. POLİMERLERİN FRAKSİYONLANDIRILMASI.....</b>	<b>27</b>
2.7.1. Fraksiyonlandırma ve Kapsamı.....	29
2.7.2. Polimerlerin Çözünmesi ve Çökmesi .....	30
2.7.3. Fraksiyonlandırmaya Hazırlık.....	32
2.7.3.1. <i>Polimer</i> .....	32
2.7.3.2. <i>Çözücü Ve Çöktürücü</i> .....	35
2.7.3.3. <i>Fraksiyonlandırma Tekniğinin Seçimi</i> .....	36
2.7.4. Fraksiyonlandırma İşlemi İçin Genel Kurallar.....	37
2.7.4.1. <i>Örnek Hazırlama</i> .....	37
2.7.4.2. <i>Fraksiyonların Tekrar Çözülmesi Ve Çöktürülmesi</i> .....	38
2.7.4.3. <i>Kurutma</i> .....	39
2.7.5. Kopolimerlerin Fraksiyonlandırılması.....	40
<b>2.8. FRAKSİYONLANDIRMA TEKNİKLERİ .....</b>	<b>41</b>
2.8.1. Ekstraksiyon Fraksiyonlandırması .....	42
2.8.1.1. <i>Direkt ekstraksiyon</i> .....	42
2.8.1.2. <i>Film Ekstraksiyonu</i> .....	43
2.8.1.3. <i>Kolon ekstraksiyonu</i> .....	43
2.8.1.4. <i>Yığın Ekstraksiyon</i> .....	44
2.8.2. Gradient Elution Fraksiyonlandırması .....	45
2.8.3. Baker Williams Fraksiyonlandırması .....	45
2.8.4. Yüksek Sıcaklık Elusyon Fraksiyonlandırması (TREF) .....	46
2.8.5. Partisyon Fraksiyonlandırması.....	47
2.8.6. Çapraz Fraksiyonlandırma .....	48
2.8.7. Çöktürerek Fraksiyonlandırma .....	50
2.8.7.1. <i>Aşağıya Doğru Çöktürerek Fraksiyonlandırma</i> .....	51
2.8.7.2. <i>Yukarıya Doğru Çöktürerek Fraksiyonlandırma</i> .....	52
2.8.7.3. <i>Çözücü Buharlaştırma Metodu</i> .....	52
2.8.7.4. <i>Soğutma İle Fraksiyonlandırma</i> .....	53
2.8.7.5. <i>Termal Dağılım</i> .....	53
2.8.7.6. <i>Ekipman Ve Malzemeler</i> .....	54

2.9. POLİ(FENİLENOKSİT) (PPO) HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	56
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>58</b>
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ.....	58
3.1.1. Poly(fenilen oksit).....	58
3.1.2. Metanol.....	58
3.1.3. Kloroform.....	58
3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR.....	59
3.2.1. Ubbelohde Viskozimetresi .....	59
3.2.2. Viskozite Banyosu .....	59
3.2.3. Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC).....	60
3.2.4. Jel Gecirgenlik Kromatografisi (GPC).....	61
3.2.5. ATR (Attenuated Total Reflectance).....	62
3.2.6. Analitik Terazî.....	62
3.3. DENEYİN YAPILIŞI.....	63
3.3.1. PPO Çözeltisinin Hazırlanması Ve Çöktürülmesi.....	63
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>65</b>
4.1. PPO FRAKSİYONLARININ ATR İLE TANINMASI .....	65
4.2. PPO FRAKSİYONLARININ MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ BELİRLENMESİ .....	67
4.3. PPO FRAKSİYONLARININ İSİSAL ANALİZİ.....	68
4.4. PPO FRAKSİYONLARININ VİSKOZİTE ÖLÇÜMLERİ .....	72
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>79</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>85</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Polimerlerin kırma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin molkütlesi ile değişimi.....	9
Şekil 2.2	: Amorf, yarı kristal ve kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.....	10
Şekil 2.3	: Polimer çözeltilerinin osmotik basınç değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak bir osmoz hücresi.....	15
Şekil 2.4	: Toluende hazırlanmış polistiren çözeltilerinin osmotik basınç derişim ilişkisi ...	16
Şekil 2.5	: a. Ostwald viskozimetresi , b. Ubbelohde viskozimetresi.....	20
Şekil 2.6	: İndirgenmiş viskozitenin bulunması için uygun doğrular .....	23
Şekil 2.7	: $\log M - \log [\eta]$ grafiği.....	24
Şekil 2.8	: Polimerlerde gözlenebilecek mol kütlesi dağılım eğrileri.....	27
Şekil 2.9	: Yığın ekstraksiyonda kullanılan düzenek.....	44
Şekil 2.10	: Yerçekimi ile çalışan basit bir TREF aleti.....	46
Şekil 2.11	: Fraksiyonlandırma ve çapraz fraksiyonlandırma şeması.....	49
Şekil 2.12	: Termal dağılım cihazı.....	54
Şekil 3.1	: Cannon 50 B153 viskozimetre .....	59
Şekil 3.2	: Viskozite Banyosu.....	59
Şekil 3.3	: Taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC) (TA Instruments DSC 2910).....	60
Şekil 3.4	: Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC).....	61
Şekil 3.5	: ATR (Attenuated Total Reflectance, Perkin Elmer Precisely Spectrum One).....	62
Şekil 4.1	: Ticari PPO'nun ATR spektrumu .....	65
Şekil 4.2	: PPO fraksiyonlarının ATR spektrumları .....	66
Şekil 4.3	: Ticari PPO'nun DSC eğrisi .....	68
Şekil 4.4	: PPO'nun 1. fraksiyonunun DSC eğrisi.....	69
Şekil 4.5	: PPO'nun 2. fraksiyonunun DSC eğrisi.....	69
Şekil 4.6	: PPO'nun 3. fraksiyonunun DSC eğrisi.....	70
Şekil 4.7	: PPO'nun 4. fraksiyonunun DSC eğrisi.....	70
Şekil 4.8	: PPO'nun 5. fraksiyonunun DSC eğrisi.....	71
Şekil 4.9	: Fraksiyon 1'in c'ye karşılık $\eta_{sp}/c$ grafiği.....	73
Şekil 4.10	: Fraksiyon 2'nin c'ye karşılık $\eta_{sp}/c$ grafiği.....	74
Şekil 4.11	: Fraksiyon 3'ün c'ye karşılık $\eta_{sp}/c$ grafiği.....	75
Şekil 4.12	: Fraksiyon 4'ün c'ye karşılık $\eta_{sp}/c$ grafiği.....	76
Şekil 4.13	: Fraksiyonların $\log M$ 'e karşılık $\log [\eta]$ grafiği.....	77

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	: Katılma polimerizasyonu ile basamaklı polimerizasyon arasında temel farklar .....	8
<b>Tablo 2.2</b>	: Polimerlerin molekül ağırlığı çeşitleri ve belirleme yöntemleri .....	13
<b>Tablo 2.3</b>	: Çeşitli sistemler için Mark- Houwink sabitleri; K ve $\alpha$ [4] .....	25
<b>Tablo 2.4</b>	: Bazı polimerler için çözücü ve çöktürücüler .....	31
<b>Tablo 2.5</b>	: Fraksiyonlandırılacak polimer için sorulması gereken sorular ve cevapları için uygun metotlar .....	33
<b>Tablo 2.6</b>	: Uygulanabilir çözücü ve çöktürücülerle ilgili ön inceleme .....	35
<b>Tablo 2.7</b>	: Çöktürerek fraksiyonlandırma basamaklarının şematik gösterimi.....	51
<b>Tablo 2.8</b>	: Çöktürerek fraksiyonlandırma için standart ekipmanların listesi .....	55
<b>Tablo 2.9</b>	: PPO'nun kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı .....	57
<b>Tablo 3.1</b>	: Her bir fraksiyon için eklenen metanol miktarı .....	63
<b>Tablo 4.1</b>	: PPO ve Fraksiyonlarının $M_p$ , $M_n$ , $M_w$ , $M_z$ , $M_{z+1}$ , $M_v$ ve PD`ye karşı ölçümleri ..	67
<b>Tablo 4.2</b>	: PPO ve Fraksiyonlarının ( 1,,2, 3,4 ve 5 ) Tg`leri gösterilmiştir .....	71
<b>Tablo 4.3</b>	: Fraksiyon 1'in akma süreleri ve $\eta_{sp}$ ile $\eta_{sp}/c$ değerleri.....	73
<b>Tablo 4.4</b>	: Fraksiyon 2'nin akma süreleri ve $\eta_{sp}$ ile $\eta_{sp}/c$ değerleri .....	74
<b>Tablo 4.5</b>	: Fraksiyon 3'ün akma süreleri ve $\eta_{sp}$ ile $\eta_{sp}/c$ değerleri.....	75
<b>Tablo 4.6</b>	: Fraksiyon 4'ün akma süreleri ve ( $\eta_{sp}$ ) ile $\eta_{sp}/c$ değerleri .....	76
<b>Tablo 4.7</b>	: Fraksiyonların $[\eta]$ değerleri ile molekül ağırlıkları ve log değerleri.....	77

## SEMBOL LİSTESİ

<b>PPO</b>	: Poli(fenilen oksit)
<b>DP</b>	: Polimerizasyon derecesi
<b>T<sub>g</sub></b>	: Camsı geçiş sıcaklığı
<b>T<sub>e</sub></b>	: Erime noktası
<b>M<sub>n</sub></b>	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
<b>M<sub>w</sub></b>	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
<b>M<sub>v</sub></b>	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
<b>M<sub>z</sub></b>	: z-ortalama molekül ağırlığı
<b>K<sub>d</sub></b>	: Donma noktası alçalma sabiti
<b>ΔP</b>	: Çözücünün buhar basıncı azalması
<b>ΔT<sub>k</sub></b>	: Kaynama noktası yükselmesi
<b>ΔT<sub>d</sub></b>	: Donma noktası alçalması
<b>η</b>	: Viskozite
<b>η<sub>0</sub></b>	: Çözücünün viskozitesi
<b>t</b>	: Çözeltinin akma süresi
<b>t<sub>0</sub></b>	: Çözücünün akma süresi
<b>η<sub>sp</sub></b>	: Spesifik viskozite
<b>η<sub>sp/c</sub></b>	: İndirgenmiş viskozite
<b>η<sub>r</sub></b>	: İnhirit viskozite
<b>[η]</b>	: İntinsik viskozite
<b>c</b>	: Konsantrasyon (w/v)
<b>k'</b>	: Huggins sabiti
<b>K</b>	: Mark Houwink sabiti
<b>α</b>	: Mark Houwink sabiti
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran

## ÖZET

### **POLİ(FENİLEN OKSİT)'İN FRAKSİYONLANDIRILMASI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI DAĞILIMIN İNCELENMESİ**

Bu çalışmada, Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) (PPO)'in fraksiyonlandırılması ve molekül ağırlığı dağılımı belirlenmiş ve PPO'nun 25<sup>0</sup> C'de kloroform için Mark-Houwink sabitleri (K ve  $\alpha$ ) bulunmuştur.

Elde edilen PPO fraksiyonlarının herbirinin tanınması için ATR (Attenuated Total Reflectance) spektrumları çekilmiştir. Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC) ile ısısal özelliklerine bakılmıştır. Ayrıca Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak herbir fraksiyonun molekül ağırlığı bulunmuştur. GPC sonuçları ve fraksiyonların viskozite ölçüm değerleri kullanılarak Mark-Houwink sabitleri (K ve  $\alpha$ ) hesaplanmıştır.

Yapılan analizler sonucu PPO fraksiyonlarının molekül ağırlıklarının uygulanan yöntem ile uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen ilk fraksiyon en yüksek molekül ağırlığına sahip olup, buna paralel olarak en büyük camsı geçiş sıcaklığına (T<sub>g</sub>) ve en uzun akma süresine sahiptir. Fraksiyonlandırma işlemine devam edildikçe molekül ağırlığının azaldığı ve camsı geçiş sıcaklıklarının düştüğü gözlenmiştir.

Viskozite ölçümleri ile PPO'nun 25<sup>0</sup>C 'de ve çözücü olarak kloroform kullanıldığı koşullardaki Mark-Houwink sabitleri (K ve  $\alpha$ ) bulunmuştur.



## SUMMARY

### FRACTIONATION OF POLY(PHENYLENE OXIDE) AND INVESTIGATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

In this study, the distribution of the molecular weight has been determined by fractionation of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxid) and Mark-Houwink constants were found ( $K$  ve  $\alpha$ ) for the solvent chloroform at 25<sup>0</sup> C.

The structural analysis of every fractions of PPO has been studied by using Attenuated Total Reflectance (ATR) spectrums. In order to study the thermal analysis of the fractions of PPO has been studied by using Differential Scanning Calorimeter (DSC). Gel Permeation Chromatography (GPC) has been used to find the molecular weight of the fractions. The data obtained from the viscosities of each fractions the Mark-Houwink constants have been calculated.

The results of molecular weight of the fractions show that the first fraction has the highest molecular weight and the highest glass transition temperature ( $T_g$ ) and also the longest flowing time. During the fractionation process it was observed that the molecular weight of the fraction and  $T_g$  decrease.

From the viscosity measurements of fractions of PPO and the results of GPC Mark - Houwink constants ( $K$  and  $\alpha$ ) of PPO in chloroform were calculated at 25<sup>0</sup>C.

## 1. GİRİŞ

Polimerlerin kullanım alanlarını belirlemek polimerlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi açısından ve molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımı için çok önemlidir. Bu nedenle molekül ağırlığı dağılımını mümkün olduğu kadar dar aralıkta elde etmek için fraksiyonlandırma işlemi oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Fraksiyonlandırma işlemi sonucunda elde edilen fraksiyonların molekül ağırlığı dağılım aralığı ne kadar küçük olursa fraksiyonların keskinliği o kadar etkin olur.

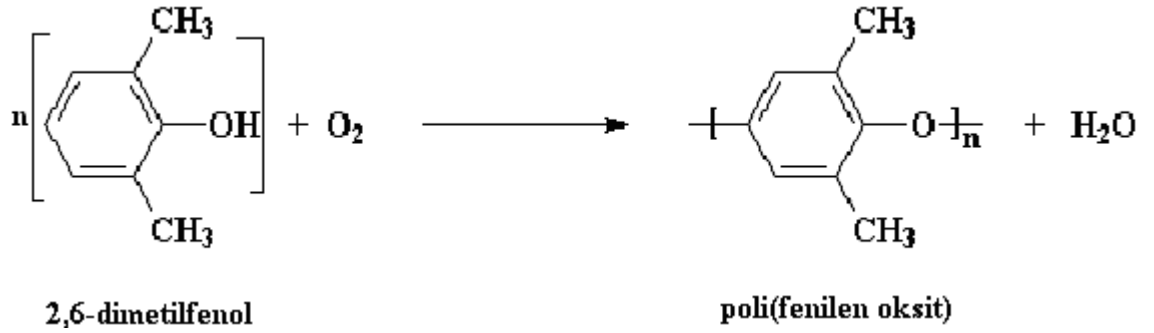
Polimerlerin fraksiyonlandırılması, yapı parametrelerinin dağılımını belirlemek için bir araçtır. Molekül ağırlığı dağılımını belirlemek veya molekül ağırlığının diğer moleküler parametrelere bağlılığını belirlemek önceliklidir.

Fraksiyonlandırılan polimerin viskozite sabitleri olan  $K$  ve  $\alpha$  belli çözücü ve belli sıcaklık için bilindiği takdirde ortalama viskozite molekül ağırlığını Mark-Houwink denkleminde yararlanarak bulmak kolaydır. Eğer polimerin viskozite sabitleri bilinmiyorsa fraksiyonların molekül ağırlığı başka bir yöntemle belirlenerek akma zamanlarından yola çıkılarak viskozite katsayıları tespit etmek mümkündür ve böylece daha sonraki işlemler için kaynak veri sağlanmış olur.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. POLİMER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer kelimesi çok anlamına gelen “poli-” ve tanecik, küçük parça anlamına gelen “-meros” kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna basit bir örnek olarak “Poli(fenilen oksit)” verilebilir. Poli(fenilen oksit) birçok fenilen oksit monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur [1,2].



Organik kimyacılar 19. yüzyılın ortalarında rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlemişlerdir. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalarda hızlı bir artış gözlenmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding, ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers “Nylon”u sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel

organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Aşağıda yaygın olarak kullanılan bazı polimerlerin formülleri ve sentezlendikleri monomerler gösterilmiştir [2].

<u>Polimer</u>	<u>Monomer</u>
$-( -CF_2 - CF_2 - )_n$ Politetrafloroetilen (teflon)	$CF_2 = CF_2$ Tetrafloroetilen
$-( -CH_2 - \overset{\overset{CHC=N}{ }}{CH} - )_n$ Poliakrilonitril (orlon)	$CH_2 = CHC = N$ Akrilonitril

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Polimerleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür [1,3].

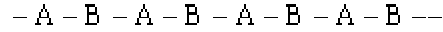
1. Zincir yapısına göre,
2. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre,
3. Kaynaklarına göre,
4. Organik ya da anorganik olmalarına göre,
5. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre,
6. Sentezlenme şekillerine göre,
7. Molekül ağırlıklarına göre.

1. Zincir yapısına göre :

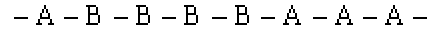
Bir polimer, tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Örnek olarak, etilenden elde edilen polietilen ve stirenden elde edilen polistiren verilebilir.

Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimerlerin çeşitlerini dörde ayırabiliriz.

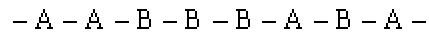
a. Ardışık kopolimer : Yapıda bulunan iki farklı tip A ve B monomeri polimer zinciri üzerinde birbiri ardına dağılıyorsa ardışık kopolimer olarak adlandırılırlar.



b. Blok kopolimer :



c. Düzensiz (Rastgele) kopolimer : A ve B monomeri polimer zinciri üzerinde rastgele dağılıyorsa düzensiz kopolimer olarak adlandırılırlar.



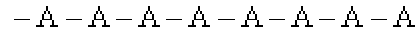
d. Graft kopolimer : Oluştugu temel zincirden farklı bir polimer türünde polimer zincirlerine sahip polimerlerdir.



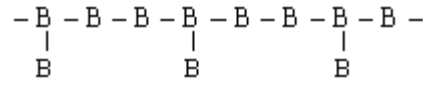
2. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre :

Polimer zincirleri ister homopolimer ister kopolimer olsun, birkaç farklı şekilde bulunabilirler.

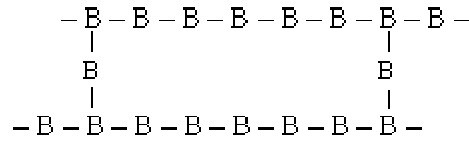
a. Doğrusal :



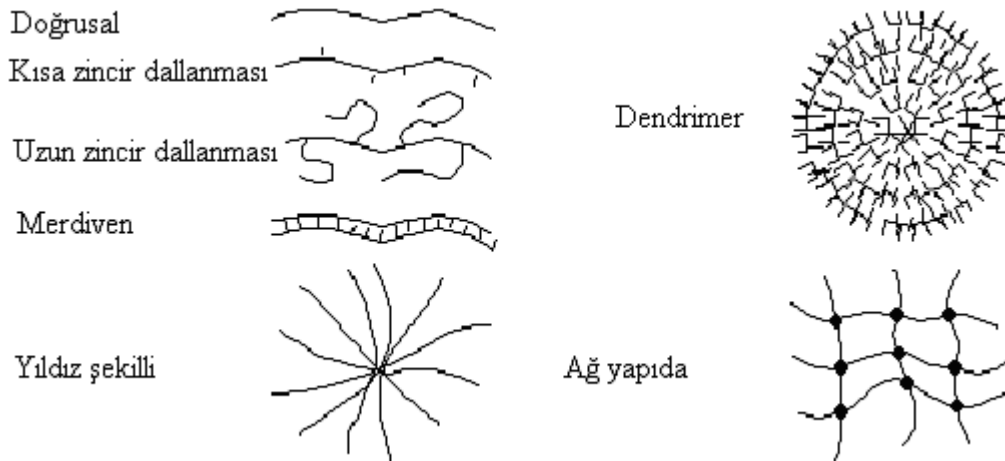
b. Dallanmış :



c. Çapraz Bağlı:

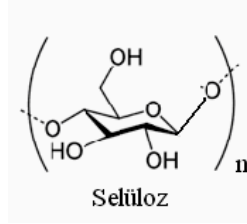


Ayrıca polimerler yapısal şekillerine bakılarak da sınıflandırılabilir.



### 3. Kaynaklarına göre :

**Doğal Polimer:** Doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir ve insanlar her dönem bu polimerleri değişik alanlarda kullanmışlardır. Çok farklı doğal polimerler vardır. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir, pamuğun temel bileşeni de selülozdur.



**Yapay Polimer :** Bazı durumlarda, uygun işlemlerle doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilir ve başka özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Doğal polimerlerden çıkılarak yapılarının değiştirilmesi ile elde edilen bu tür polimerlere “Yarı-sentetik polimerler” adı verilir. Sentetik polimerler ise uygun monomer veya çıkış maddeleri kullanılarak insanlar tarafından hazırlanır.

### 4. Organik ya da anorganik olmalarına göre:

Organik bileşiklerin yapılarında, karbon yanında genelde hidrojen atomu bulunur. Günlük hayatta kullanılan polimerlerin çoğunun ana zincirinin temel bileşeni de karbon atomudur ve bu polimerler “Organik Polimerler” olarak adlandırılırlar. Bazı polimerlerin ana zincirinde ise karbon atomu yer almaz; silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunur. Ana zincirde karbon atomu bulunmayan (yan grup halinde bulunabilir) bu tür polimerler, “Anorganik Polimerler” olarak adlandırılır. Önemli silikon polimerlerinden birisi olan poli(dimetil siloksan), anorganik polimer yapısındadır.

5. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre:

Termoplastik polimerler: Isı etkisi ile eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Polietilen, polistiren, poli(vinil klorür); termoplastik davranışlı ticari polimerlerden bazılarıdır. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz bağ gözlenmez.

Termoset polimerler : Zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ yapı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapılar nedeni ile serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit,üre-formaldehit ve melain-formaldehit polimerleri termoset polimer örnekleridir.

6. Sentezlenme şekillerine göre :

Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından;

Basamaklı polimerizasyon,

Katılma polimerizasyonu

adı verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının yani polimerizasyon kinetiği bilinmesi, aranılan özellikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir.



Katılma polimerizasyonu ile basamaklı polimerizasyon arasında temel farklar vardır. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

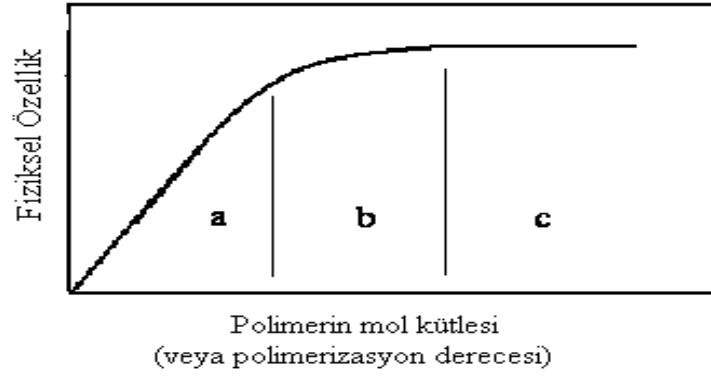
Tablo 2.1: Katılma polimerizasyonu ile basamaklı polimerizasyon arasında temel farklar

<b>Katılma Polimerizasyonu</b>	<b>Basamaklı Polimerizasyon</b>
1.Reaksiyonun ilerlemesi zincire tekrarlanan birimin katılması ile meydana gelir.	1.İki molekül tür varlığında reaksiyon gerçekleşir.
2.Monomer konsantrasyonu reaksiyon boyunca gittikçe azalır.	2.Monomer polimerizasyon derecesi (DP) 10 olduğunda, ortadan kalkar. % 1 den daha az monomer kalır.
3.Yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon boyunca küçük değişimlere uğrar.	3.Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon boyunca artar.
4.Reaksiyon zamanının artması ile yüksek verim meydana gelir fakat molekül ağırlığı çok değişmez.	4.Reaksiyon zamanının arttırılması ile esasen daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir.
5.Reaksiyon karışımı, yalnızca monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az miktarda büyüyen zincir içerir.	5.Herhangi bir adımda tüm moleküler türler dağılımı hesaplanabilir.

7. Molekül ağırlıklarına göre :

Polimerler, mol kütlelerinin büyüklüğü açısından yüksek polimerler ve düşük polimerler şeklinde iki gruba ayrılırlar. Kesin bir sınır olmamakla beraber mol kütlesi 10000-20000'den küçük olan polimerlere düşük polimer, daha büyük molekül kütlesine sahip olanlara yüksek polimer denir.

Polimer zincirinde bulunan ortama yinelenen birim sayısı belli bir büyüklüğe ulaştığında polimerin yoğunluk, kırılma indisi, kopma dayanımı gibi fiziksel özellikleri mol kütlesinden bağımsız bir davranışa geçer. Bu kritik polimerizasyon derecesi (DP) de, düşük ya da yüksek polimerler için bir ayırım sınırı olarak kullanılmaktadır. Polimerden polimere değişebilen sınır DP'nin büyüklüğü poliamitlerde 40, selülozda 60, vinil polimerlerinde 100 dolaylarındadır.

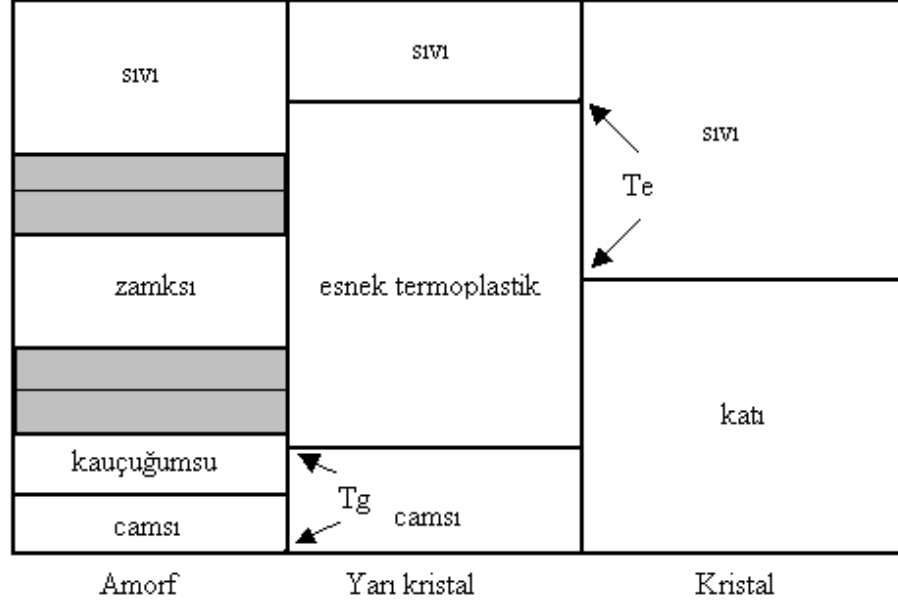


Şekil 2.1 : Polimerlerin kırma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin mol kütlesi ile değişimi; a. fiziksel özellik yetersiz, b. fiziksel özellik istenilen düzeyde, c. viskozite yüksek

Polimerlerin mol kütlesindeki artış, polimer çözeltilerinin ve polimer eriyiklerinin viskozitesini yükselterek polimerin işlenmesini zorlaştırır. Bu nedenle, polimerin fiziksel özelliklerinin daha fazla değişmeyeceği ilk mol kütlesi yakınlığında elde edilen ürün kullanım açısından yeterlidir.

## 2.2. POLİMERLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı kristal ya da amorf olmasıyla ilgilidir.



Şekil 2.2 : Amorf, yarı kristal ve kristal maddelerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri. Tam kristal ve yarı kristal maddelerde davranış değişiklikleri belirgin, amorf maddelerde camsı geçiş dışındakiler derecelidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında “Camsı Geçiş Sıcaklığı ( $T_g$ )” denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü ve yeterince yüksek sıcaklıklarda ise sıvı hal alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar.

Yarı kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında amorf polimerler gibi kırılğandırılar. Kırılğanlılık özelliklerini camsı geçiş sıcaklıklarına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede

yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar ( $T_e$ ) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli erime sıcaklığında erirler.

### **2.3. POLİMERLERİN ÇÖZÜNMESİ**

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada olur. İlk aşamada çözücü moleküllerinin polimer içine difüzyonu sonucu, polimer şişmiş jel yapısına geçer. Doğrusal dallanmış ve az oranda çapraz bağ içeren bütün polimerlerde bu ilk aşama meydana gelir. İkinci aşama ise şişmiş jel gerçek bir çözelti oluşturacak şekilde dağılır. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde ikinci aşama gözlenmez ve hiçbir çözücüde çözünmezler.

Genelde polimerler benzer benzeri çözer kuralı ile fiziksel ve kimyasal özellikleri kendine yakın olan çözücülerde çözünürler. Örneğin polistiren kendi yapısına yakın olan toluen, etil benzen gibi maddelerde, poli(metil metakrilat) ise asetonda kolayca çözünür. Polimerlerin çözünmesi bazen günler hatta haftalar sürebilir.

### **2.4. POLİMERLERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER**

Polimerlerin çözünürlüğüne etki eden faktörler; zincir dallanmaları, zincirler arası çapraz bağlar, kristallik ve kristallik derecesi, ana zincir veya yan grupların polarlığı, mol kütlesi gibidir.

Doğrusal ve dallanmış polimerler; doğru çözücü seçimi, ıslatma, bekletme, karıştırma gibi koşulların sağlanması halinde çözünürler. Ana zinciri üzerinde kısa yan zincirler bulunan polimerler (dallanmış polimer) doğrusal polimerlerden daha kolay çözünür. Çözücü molekülleri, kısa yan dallar nedeniyle birbirinden kısmen ayrı duran polimer zincirleri arasına zorlanmadan difüzyon ve zincirleri birbirinden ayırarak çözelti içerisine kolayca

çeker. Yan dal uzunluğunun belli bir değere yükselmesi, zincirler arası dolaşmaları arttıracığı için çözücü moleküllerinin difüzyonunu güçleştirerek çözünürlüğü azaltabilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, belli derecelerde şişerek jel yapısına geçerler. Zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan polimerler çözücülerden etkilenmez.

Çözünürlüğü etkileyen diğer bir faktör kristal yapıdır. Erime noktası  $135^{\circ}\text{C}$  civarında olan kristalliği yüksek doğrusal polietilen birkaç çözücüde ancak  $100^{\circ}\text{C}$  dolaylarındaki sıcaklıklarda çözünebilmektedir. Kristalitesi yüksek naylon 6-6'yı oda sıcaklığında, hidrojen bağ etkileşimlerini kırabilecek güçteki çözücüler çözebilirler.

Zincirler arası etkileşim kuvveti arttıkça polimerin çözünmesi güçleşir. Selülozda olduğu gibi zincirler arasındaki yoğun hidrojen bağları çözünmeyi tamamen engeller.

Polimerlerin mol kütesinin artması, zincirlerin uzaması anlamına gelir. Zincir boyunun uzaması ise, zincir dolaşmalarını ve etkileşimlerini arttırarak polimerin çözünürlüğünü azaltır[1-5].

## **2.5. POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI**

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir.

Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi, viskozimetrik ölçüm, osmotik basınç ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

## 2.6. POLİMERLERDE MOLEKÜL AĞIRLIĞI TÜRLERİ VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Polimerlerin karakterizasyonu için polimerlerin molekül ağırlıkları önemli bir kriterdir ve değişik yöntemlerle belirlenebilir [1,3].

Sayıcı-ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ), viskozite-ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ ) ve z-ortalama molekül ağırlığı ( $M_z$ ) gibi değişik molekül ağırlığı türleri vardır. Aşağıdaki tabloda molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler verilmiştir.

Tablo 2.2 : Polimerlerin molekül ağırlığı çeşitleri ve belirleme yöntemleri

Molekül ağırlığı türü	Belirleme Yöntemi
Sayıcı ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ )	- Sayısal özellikler (kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması)  - Buhar basıncı düşmesi  - Osmotik basınç  - Uç grup analizleri
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ )	Işık saçılması yöntemi
Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ )	Viskozite ölçümleri
z-ortalama molekül ağırlığı ( $M_z$ )	Ultrasantrifüj yöntemi

Yukarıdaki tabloda verilen sayısal özelliklerden yararlanarak molekül ağırlığı belirleme yöntemleri küçük moleküllü maddelere de uygulanabilir. Uç grup analizleri ve viskozite ölçümleri gibi yöntemler sadece polimerlerde kullanılabilir. Bu molekül ağırlığı belirleme yöntemleri aynı polimer için farklı sonuçlar verir. İri moleküllü, zor çözünen ve buhar

fazına geçmeyen polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek kolay değildir. Molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak bulunabilmesi için polimerlerin çözelti halinde olması gerekir. Bundan dolayı polimerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır.

### 2.6.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

Çözeltilerde;

- Buhar basıncı alçalması (tonometri),
- Kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi),
- Donma noktası alçalması (kriyoskopi),
- Osmotik basınç

gibi özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Örneğin çözelti ve çözücünün donma noktaları arasındaki sıcaklık farkı,  $K_d$  çözücünün donma noktası alçalma sabitini,  $m$  molaliteyi göstermek üzere,

$$\Delta T = K_d \cdot m \quad (2.1)$$

bağıntısıyla hesaplanabilir.

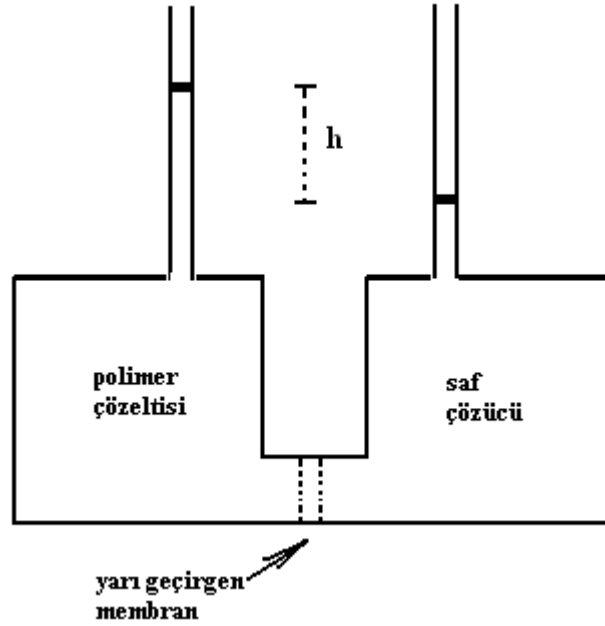
Bu bağıntıdan aynı çözücü içerisinde molekül ağırlığı 10 g/mol ve 100 000 g/mol olan iki ayrı maddenin 0.1' er molal çözeltileri kullanılarak hesaplanan donma noktası alçalması değerlerinin aynı olacağı görülebilir. İkinci maddenin her bir molekülünün ağırlığı diğerlerinin 10.000 katı olduğu halde, çözeltideki molekül sayıları eşit olduğu için aynı sıcaklık farkı bulunmuştur. Bu tür molekül sayısına bağlı olarak değişen özelliklere sayısal özellikler denir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir.

### 2.6.1.1. Osmotik Basınç

Bir polimer çözeltisinin osmotik basıncı aşağıdaki şekilde verilen düzenek ile belirlenebilir. Sistem polimer moleküllerinin diğer tarafa geçişine izin vermeyen, fakat çözücü moleküllerinin geçişine izin veren yarı geçirgen membran ile ayrılmış iki bölmeden oluşur. Sıcaklığı sabit tutulan sistemin bir bölümüne saf çözücü diğer bölümüne ise polimer çözeltisi konur. Kimyasal potansiyel farkı nedeniyle çözücü molekülleri yarı geçirgen membrandan polimer çözeltisinin bulunduğu bölmeye difüzenirler ve kılcalda sıvı seviyesi yükselir. Difüzyon, osmotik basınç ( $\pi$ : din/cm<sup>3</sup>) denilen değere ulaşıldığında durur. Osmotik basınç değeri her iki bölmedeki kılcallar arasındaki sıvı seviyesi farkı (h:cm), yoğunluk (d:g/cm<sup>3</sup>) ve yer çekimi ivmesi (g:cm/s<sup>2</sup>) yardımıyla

$$\pi = h \cdot d \cdot g \quad (2.2)$$

bağıntısından bulunabilir.



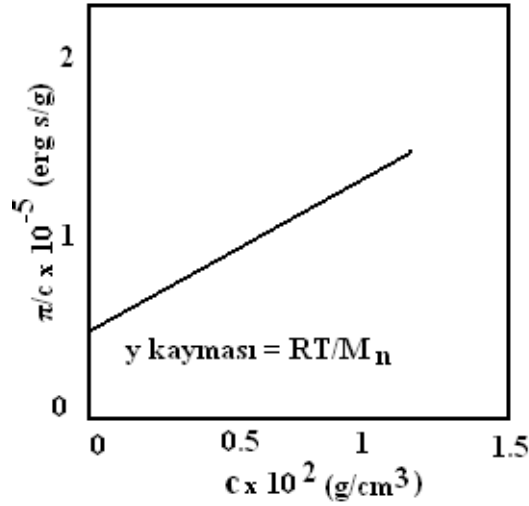
Şekil 2.3 : Polimer çözeltilerinin osmotik basınç değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak bir osmoz hücresi



Osmotik basınç ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ilişkisi;

$$\pi/c = R.T/M_n + B.c \quad (2.3)$$

şeklindedir. Farklı derişimlerdeki polimer çözeltileri hazırlanıp osmotik basınç değerleri belirlendikten sonra  $\pi/c$ ,  $c$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Sekil 2.4'de verilen doğrunun y kaymasından polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı hesaplanır (y kayması= $RT/M_n$ ). Pratik olarak ise polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı otomatik membran osmometreler kullanılarak belirlenir.



Şekil 2.4 : Toluende hazırlanmış polistiren çözeltilerinin osmotik basınç derişim ilişkisi

2.6.1.2. Çözücünün buhar basıncı azalması (Tonometri) ( $\Delta P$ );

$$\Delta P = (p_1^0 / \rho_1) c/M \quad (2.4)$$

$p_1^0$  = çözücünün saf buhar basıncı,  $\rho_1$  = Çözücü yoğunluğu

$c$  = Hacim başına kütlece çözünen miktar,

$M$  = Çözünenin sayıca ortalama molekül ağırlığı

2.6.1.3. *Kaynama noktası yükselmesi (Ebüliyoskopi) ( $\Delta T_k$ );*

$$\Delta T_k = (RT_k^2 / \rho_1 \Delta H_b) c/M \quad (2.5)$$

$T_k$  ; Çözücünün kaynama sıcaklığı,  $\Delta H_b$  ; Buharlaşma entalpisi,

$c$  ; Hacim başına kütlece çözünen miktar,  $M$  ; Çözünenin sayıca ortalama molekül ağırlığı

2.6.1.4. *Donma noktası alçalması, (Kriyoskopi) ( $\Delta T_d$ );*

$$\Delta T_d = (RT_d^2 / \rho_1 \Delta H_e) c/M \quad (2.6)$$

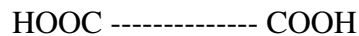
$T_d$  ; Çözücünün donma sıcaklığı,  $\Delta H_e$  ; Erime entalpisi,  $c$  ; Hacim başına kütlece çözünen miktar,  $M$  ; Çözünenin sayıca ortalama molekül ağırlığı.

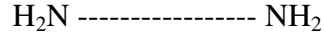
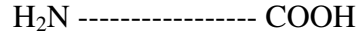
Bu bağıntılar yardımıyla herhangi bir sayısal özellikten yararlanılarak polimer molekül ağırlığı hesaplanır.

Teorik olarak herhangi bir sayısal özellik, polimerlerin molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılabilir ise de osmotik basınç yöntemi en iyi sonucu verir. Osmotik basınç yöntemi 20000-1000000 g/mol arasındaki molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılabilir. Diğer sayısal özelliklerin polimerlerin molekül ağırlıklarının bulunmasında kullanımı sınırlıdır ve 3000-4000 g/mol değerinden küçük molekül ağırlıklarının ölçülmesinde faydalı olabilirler.

2.6.1.5. *Uç grup analizleri*

Polyester, poliamit gibi basamaklı polimerlerde zincirlerin uçlarında bulunan son grup türleri bilinir. Bu tür polimerlerde yapılacak uç grup analizleriyle sayıca ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Örneğin; karboksil ve amin grubunu birlikte taşıyan  $NH_2-R-COOH$  yapısındaki bir maddenin polimerizasyonu  $H-[-NH-R-CO-]_n-OH$  formülüne uygun bir poliamit verir. Bu polimerlerde zincirler uç grup türleri açısından





şeklinde üç ayrı olasılıkta bulunabilirler.

Görüldüğü gibi toplam zincirlerde yer alan -COOH grubu sayısı veya -NH<sub>2</sub> grubu sayısı toplam polimer zinciri sayısına eşittir. Uygun bir yöntemle bu son grupların birisi sayılırsa polimer örneğindeki zincir sayısı da elde edilmiş olur.

Örnek verilecek olursa yukarıdaki polimerin 0.15 gramı bir çözücüde çözülüp, asit gruplarının analizi için 0.001 N NaOH dan 5 cm<sup>3</sup> harcanmış ise polimer örneğin mol sayısı:

Polimerdeki asit grubu mol sayısı = Harcanan bazın mol sayısı

$$= 0.001 \times 5 \times 10^{-3}$$

$$= 5 \times 10^{-6} \text{ mol polimer, şeklinde hesaplanır.}$$

Uygulamada kullanılan polimer miktarı 0.15 gram olduğuna ve bu miktarın  $5 \times 10^{-6}$  mol polimere karşılık geldiği bilindiğine göre polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı:

$$M_n = 0.15 / 5 \times 10^{-6} = 30000 \text{ g/mol olur.}$$

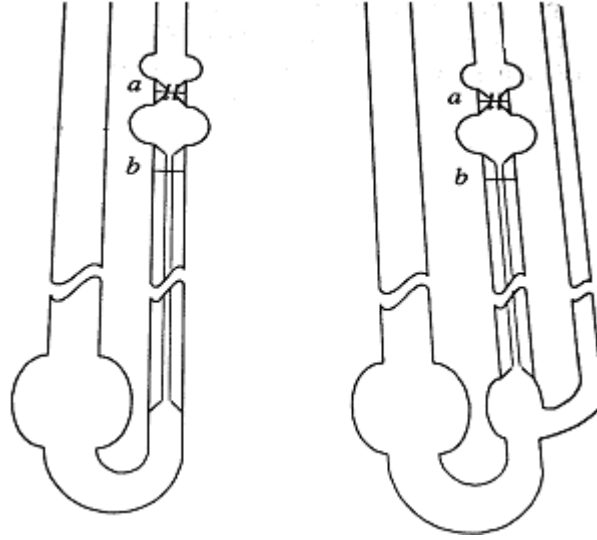
Uç grup analizleri 10000 - 40000 g/mol sınırları arasındaki molekül ağırlığı ölçümleri için uygundur. Basamaklı polimerlerin molekül ağırlığı sınırlarının genelde 10000 - 50000 g/mol arasında olması ve polimer zincirlerinde belli son gruplar bulunması bu yöntemi daha avantajlı kılar.

### **2.6.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı**

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı belirlenirken genelde ışık saçılması yöntemi kullanılır. Monokromik bir ışık demeti madde ile karşılaşır, ışık madde tarafından absorplanabilir veya gelen ışık doğrultusuna göre her yönde saçılabilir. Saçılan ışık gelen ışık ile aynı dalga boyunda ise elastik saçılma, farklı dalga boylarında ise elastik olmayan saçılma meydana gelir. Gelen ışığın önemli bir oranı elastik saçılmaya uğrar. Bir ışık demetinin seyreltik polimer çözeltilerinden geçmesi esnasında gözlenen elastik saçılma, saçılmaya neden olan taneciklerin sayısından çok büyüklüğüne karşı duyarlıdır. Bu nedenle yöntem polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını verir [1,6,8].

### **2.6.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı**

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek viskozite değerleri aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde aşağıda verilen Ostwald viskozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde viskozimetresi kullanılabilir [1-5].



Şekil 2.5 : a. Ostwald viskozimetresi b. Ubbelohde viskozimetresi

Şekillerdeki kapilerler üzerinde işaretlenen a ve b noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek, Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozite ( $\eta$ ) hesaplanabilir.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad (2.7)$$

r : Kapiler yarıçapı, l : Kapiler boyu, p : Çözeltinin basıncı

Viskozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \quad \text{çözelti} \quad (2.8)$$

$$V/t_0 = \pi p_0 r^4 / 8 \eta_0 l \quad \text{çözücü} \quad (2.9)$$

Seyreltik çözeltiler için  $p = p_0$  varsayımı ile yukarıdaki iki bağıntı oranlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.10)$$

Yukarıdaki bağıntıdan viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağıl viskozitesi ( $\eta_r$ ) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi ( $\eta_{sp}$ ) kullanmak daha yararlıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta \quad (2.11)$$

Spesifik viskozitenin polimer derişimine bağılılığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] c + k' [\eta]^2 c^2 \quad (2.12)$$

Seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısı yeniden, üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılarak,

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (2.13)$$

şeklinde düzenlenebilir.

Eşitlikte;  $c$ , polimer çözeltilisinin derişimi ve  $k'$ , Huggins sabitidir.  $\eta_{sp} / c$  oranı indirgenmiş spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite sayısı ya da viskozite sayısı olarak ayrıca adlandırılır.

Eşitlikte yer alan  $[\eta]$ , intrinsik viskozite ya da limit viskozite sayısı olarak bilinir. İntersik viskozite  $c = 0$ 'a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir viskozite türüdür. Bu anlamda intrinsik viskozite, moleküllerarası etkileşimlerin gözlenmediği polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü viskozitesini artırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir.

Çözeltide polimer derişimi düştükçe  $\eta_{sp} / c$  oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik)  $[\eta]$  değerine ulaşılır.

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/c) \quad (2.14)$$

Yukarıda değinilen viskozite türlerinden hiçbirisi gerçek viskozite birimi olan poise (g/cms) türünden değildir. Bağıl viskozite ve spesifik viskozite birimsizdir, indirgenmiş viskozite ve intrinsik viskozite  $\text{cm}^3/\text{g}$  gibi birimler alır.

### 2.6.3.1. İntrensik Viskozite-Molekül Ağırlığı İlişkisi

Polimer çözeltilerinin intrinsik viskozitesi ile polimerin molekül ağırlığı Mark-Houwink eşitliği olarak bilinen aşağıdaki ilişki ile birbirine bağlanmıştır.

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (2.15)$$

Mark-Houwink sabitleri olan  $K$  ve  $\alpha$  polimer- çözücü sistemine göre değişir ve polimer türünden, sıcaklıktan, çözücü türünden ve polimerin mol kütlesi dağılım sınırlarından etkilenir.  $K$  ve  $\alpha$  sabitlerinin sayısal değerleri çoğu kez uygun kaynaklardan (Polymer Handbook gibi) bulunabilir ve ölçümlerle belirlenecek olan intrinsik viskozite kullanılarak Mark-Houwink eşitliğinden  $M_v$  hesaplanabilir.

Yukarıdaki bilgiler ışığında polimerlerin mol kütlesinin viskozite yöntemi ile nasıl bulunacağı işlemleri sırasıyla şöyle özetlenebilir.

- i. Mol kütlesi tayin edilecek polimerin  $K$  ve  $\alpha$  sabitleri uygun kaynaklardan seçilir. Deneyler bu sabitlerin geçerli olduğu çözücü ve sıcaklıkta yapılmalıdır.
- ii. Polimerin en az dört farklı derişimde seyreltik çözeltisi hazırlanır.
- iii. Çözücünün akış süresi ( $t_0$ ) ve polimer çözeltilerinin akış süreleri ( $t$ ) belirlenir.
- iv. Her bir polimer çözeltisi için

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta$$

bağıntısından  $\eta_{sp}$  değerleri hesaplanır.

- v.  $\eta_{sp} / c$  değerleri de bulunduktan sonra

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

bağıntısına uygun olarak  $c$ 'ye karşı grafiğe geçirilip elde edilen doğrunun y-kaymasından  $[\eta]$  bulunur.

vi.  $[\eta]$  ile birlikte uygun  $K$  ve  $\alpha$  değerleri kullanılarak

$$[\eta] = K M^\alpha$$

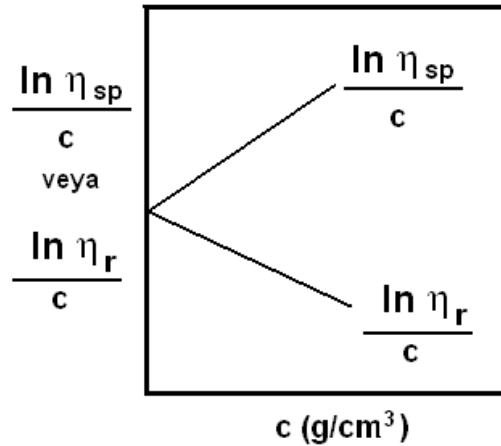
eşitliğinden polimerin viskozite ortalama mol kütlesi ( $M_v$ ) hesaplanır.

### 2.6.3.2. Kraemer Eşitliği

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri ile polimerin mol kütlesi arasındaki ilişki ayrıca Kraemer eşitliği ile de verilmektedir.

$$\ln \eta_r / c = [\eta] + k'' [\eta]^2 c \quad (2.16)$$

Bağıntıdaki  $\ln \eta_r / c$  oranı inherent viskozite yada logaritmik viskozite sayısı olarak tanımlanır. Eşitlik bir doğru denklemdir ve İntrensik viskozite ( $[\eta]$ ) doğrunun y-kaymasına eşittir.



Sekil 2.6 : İndirgenmiş viskozitenin bulunması için uygun doğrular.



### 2.6.3.3. K ve $\alpha$ Sabitlerinin Belirlenmesi

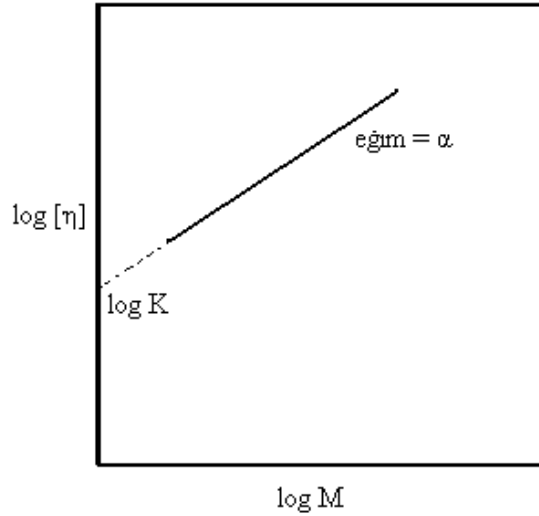
Bir polimerin mol kütlesinin viskozite yöntemi ile bulunabilmesi için K ve  $\alpha$  sabitlerinin önceden bilinmesi gereklidir. K ve  $\alpha$  sabitleri uygun kaynaklardan bulunamayan ya da ilk kez sentezlenen polimerin mol kütlelerinin belirlenmesinde viskozite yöntemi kullanılamaz. Polimerin K ve  $\alpha$  sabitlerinin sayısal değerleri aşağıda açıklandığı gibi bulunur.

$$[\eta] = K M^\alpha$$

eşitliğinin logaritmasının alınması ile,

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M \quad (2.17)$$

ilişikisine geçilir. Bağlantıya göre  $\log [\eta]$ 'nin  $\log M$  'e karşı çizilecek grafiğin eğimi  $\alpha$  sabitine, y-kayması  $\log K$  sabitine eşit bir doğru verecektir.



Şekil 2.7 :  $\log M - \log [\eta]$  grafiği

Şekil 2.7'deki doğrunun çizilebilmesi için polimerin mol kütlelerinin başka bir yöntemle ayrıca belirlenmesi gerekir. Bu nedenle kullanılacak polimerin mol ağırlığı dağılımının dar olması yani  $M_w$  'nin  $M_n$ 'ye yakın olması gereklidir [1-3].

Şekil 2.7'nin çizilmesinde kullanılacak veriler şu adımlar izlenerek elde edilebilir. Polimer örneği 3-4 fraksiyona ayrılır ve her bir fraksiyonun mol kütlesi osmotik basınç, ışık saçılması gibi yöntemlerden birisi ile bulunur. Yine, her bir fraksiyonun intrinsik viskozite değerleri daha ayrıntılı açıklamış olan viskozite ölçümleri ile belirlenir ve grafik çizilir. Grafikten elde edilecek olan  $K$  ve  $\alpha$ ; deneylerde kullanılan polimer-çözücü ve deney sıcaklığı aralığında geçerlidir.

Tablo 2.3 : Çeşitli sistemler için Mark- Houwink sabitleri;  $K$  ve  $\alpha$  [4,5].

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (°C)	$K \times 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\alpha$
Polistiren	Benzen	20	1,23	0.72
	Metil etil keton	20-40	3,82	0.58
	Toluen	20-30	1,05	0.72
Polibütadien	Sikloheksan	20	3,6	0.70
Doğal kauçuk	Toluen	25	5.0	0.67
Jelatin	Su	35	0.166	0.885
Polipropilen	Benzen	25	9.64	0.73
	Sikloheksan	25	7.93	0.81
Poli(metil metakrilat)	Aseton	25	0.75	0.70
	Kloroform	25	0.48	0.80
Poli(vinil asetat)	Aseton	30	1.02	0.72
	Metanol	30	3.14	0.60
Poli(vinil alkol)	Su	25	30.0	0.50
Poli(etilen teraftalat)	m-kresol	25	7.7	0.95
Selüloz	DMA/% LiCl	25	0.127	1.19

Eğer çözelti halinde polimer molekülleri katı çubuklar halinde ise  $\alpha = 2$  (aromatik poliamidler, poliheterosiklik polimerler) gibi, sert kürecikler halinde ise  $\alpha = 0$  olur.

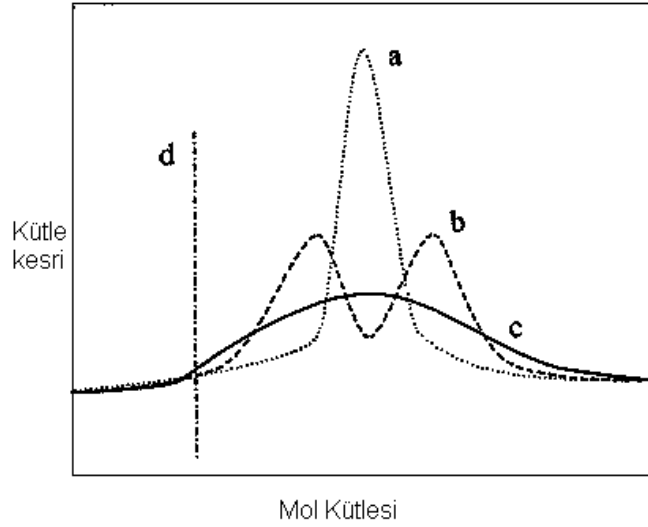
Polimer molekülleri yarı-büklüm halinde ise  $\alpha = 1$  olur. Zayıf çözücülerde  $\alpha = 0.5$ , çok iyi çözücüdeki polimer çözeltilerinde ise  $\alpha = 0.8$  olur. Genellikle 1'in üzerindeki  $\alpha$  değerleri çubuk şeklinde polimerler içindir [5-7].

#### **2.6.4. z- ortalama Molekül Ağırlığı**

Fazlaca kullanılmayan bir molekül ağırlığı türüdür ve ultrasantrifüj yöntemi ile belirlenir. Santrifüj etkisi altındaki polimer çözeltilerinin iki ayrı özelliği molekül ağırlığı belirlenmesinde kullanılır. Farklı büyüklüklerdeki polimer molekülleri santrifüj etkisi altında değişik hızlarla santrifüj hücresinin tabanına doğru hareket eder. Sedimentasyon hızındaki bu farklılıktan ve polimerin kısmi hacmi yardımıyla molekül ağırlığı bulunur. İkinci olarak ise santrifüj etkisi ile santrifüj hücresi boyunca oluşan derişim gradientinden yararlanır. Homojen bir polimer çözeltilisinde bölgesel derişim farkları olmadığı için derişim gradienti her yönde sıfırdır. Santrifüjlenen çözeltide ise dönme noktası ve santrifüj hücresi tabanı arasında her düzeyde derişimler farklıdır. Bu derişim gradienti optik yöntemlerle ölçülerek polimerin molekül ağırlığı belirlenir [1-4].

## 2.7. POLİMERLERİN FRAKSİYONLANDIRILMASI

Polimerlerin zincir büyüklüklerinin polimerizasyon koşullarından nasıl etkileneceği bilinmekle birlikte, polimerizasyon tepkimeleri sırasında sistemde oluşacak zincirlerin uzunluğunun tam kontrolü sağlanamaz. Ortamda, her koşulda polimerizasyon yöntemine bağlı olarak farklı büyüklüklerde zincirler oluşur. Bu nedenle polimerlerin karakterizasyonu açısından mol kütlesi yerine molekül büyüklüğü dağılımının (veya mol kütlesi dağılımı) bilinmesi çok daha yararlı bilgiler sağlar. Mol kütlesi dağılım eğrileri, aynı uzunluktaki zincirlerin mol kütlelerinin, bu zincirlerin toplam örnek içerisindeki sayı veya kütlelerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşturulur. Şekil 2.8 'de karşılaşılabilecek mol kütlesi dağılım eğrilerine örnekler verilmiştir [1].



Şekil 2.8 : Polimerlerde gözlenebilecek mol kütlesi dağılım eğrileri; a) dar dağılımlı, b) iki tepeli, c) geniş dağılımlı, d) tek dağılımlı

Şekil 2.8.a, dar mol kütlesi dağılımına sahip bir polimeri gösterir. Çoğu polimer için mol kütlesi dağılım eğrisi Şekil 2.8.c'de verildiği gibi geniştir. Polimerizasyonun iki ayrı mekanizma üzerinden ilerlemesi veya aynı polimerin farklı mol kütleli iki örneğinin fiziksel karışımı, Şekil 2.8.b'ye benzer iki tepeli bir dağılım gösterir. Mol kütlesi tek dağılımlı olan maddelerin mol kütlesi dağılımı bir doğruya karşılık gelir.

Polimerlerin mol kütlesi dağılım eğrisinin çizilebilmesi için, öncelikle polimer örneğinin mol kütlesi açısından farklı kısımlara yani fraksiyonlara ayrılması gereklidir.

Makromoleküllerin yapısal parametreleri, polimerlerin özelliklerini ve kullanım alanlarını etkiler.

Bütün sentetik polimerler ve bazı doğal polimerler (kauçuk veya selüloz) birçok bakımdan heterojen ürünlerdir. Bu heterojenlik polimer sentezi sırasındaki reaksiyonların bir sonucudur [1-8].

Polimerlerin yapılarının önemli özellikleri moleküllerin bileşim, konfigürasyon ve konformasyon ayrıca molekül ağırlığıdır.

Makromoleküllerin yapısal özelliklerini ve polimer örneği içindeki dağılımını bilmek önemlidir. Önemli karakteristikler, molekül ağırlığı, dallanma ve kopolimerler için kimyasal bileşim, bileşim heterojenliği ve molekül ağırlığı ile kimyasal bileşim arasındaki bağlantıdır. Tek bir çeşidin polimer içindeki değişik çözünürlüklerine dayanan fraksiyonlandırma prosedürü ile bazı bilgiler elde edilebilir.

Bir kopolimer örnekte; molekülün kimyasal bileşimi çözünürlüğe etki eden tek faktördür. Belli molekül ağırlığına sahip moleküllerde uzun zincir dallanmaları doğrusal moleküllere göre çözünürlüğü azaltır. Molekül ağırlığı arttığı zaman çözünürlük azalmaktadır.

Aynı kimyasal bileşime sahip polimerler farklı moleküler ağırlık dağılımına ve ortalamasına sahip olabilir. Bu durum değişik çözünürlüklere sebep olur.

Alternatif ve blok kopolimerler çözültide genellikle düzenli yapılar oluştururlar; yarı-kristalize yapılar, agregatlar gibi. Bazen çözülti içindeki polimer yapısı ve davranışı onun daha önce geçirmiş olduğu işlemler ile (sentez koşulları, yıllanma, sıcaklık etkisi) ilgili olabilir [9].

Bir sentetik polimer içinde iki aynı makromolekül bulunması ihtimali oldukça düşüktür. Bu demek oluyor ki aynı kimyasal bileşime sahip her polimer örneği az ya da çok birbirinden farklıdır.

### **2.7.1. Fraksiyonlandırma ve Kapsamı**

Polimerlerin fraksiyonlandırılması, yapı parametrelerinin dağılımını belirlemek için bir araçtır. Molekül ağırlığı dağılımını belirlemek veya molekül ağırlığının diğer moleküler parametrelere bağlılığını belirlemek önceliklidir.

Fraksiyonlandırma prosedüründe, orijinal polimer genellikle değişik molekül ağırlığına ve molekül ağırlığı dağılımlarına sahip fraksiyonlara ayrılır. Bu fraksiyonlar molekül ağırlığı ve diğer yapısal özellikleri belirlemek için mutlaka analiz edilmelidir.

25 yıl kadar önce fraksiyonlandırma prosedürü temel olarak molekül ağırlığı dağılımı ölçme metodu idi. Günümüzde aynı polimer örneğinin molekül ağırlıklarına göre düzenlenmesi ve mümkün olan en dar aralıkta molekül ağırlığı dağılımına sahip olması açısından bu metot hala önemini sürdürmektedir ve farklı analizler için gereklidir. Polimer karakterizasyonundaki birçok parametre ve özellik yanında polimer uygulamaları da molekül ağırlığına bağlıdır. Aynı polimer aynı fraksiyonlandırma yöntemi kullanılarak fraksiyonlarına ayrıldıklarında her bir fraksiyon bir diğerinden farklıdır. Bu durum polimer örneğinin yapı karakteristikleri ve bunların birbirine bağlılığı ile ilgilidir [9].

### 2.7.2. Polimerlerin Çözünmesi ve Çökmesi

Polimerlerin bir çözücüde çözünmesi polimerin fraksiyonlandırılması için en önemli özelliktir ve polimerin ile çözücünün kimyasal yapılarına dayanmaktadır. Eski bir kural olan “ Similia similibis solventur” yani “çözünürlük benzerlikten kaynaklanır” sözü polimer için uygun çözücü seçmek konusunda iyi bir ipucu verebilir. Tablo 2.4’ de en çok rastlanan polimer-çözücü çiftleri listelenmiştir.

Çözünürlük molekül ağırlığının artması ile azalır. Sıcaklıktaki artış genellikle çözünürlüğü arttırmaktadır. Fakat düşük LCST (Lower critical solution temperature- Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı) değerine sahip sistemlerde (örneğin polivinil alkol/su sistemi) tam tersi söz konusudur.

Kopolimerlerin çözünürlüğü daha çok kimyasal bileşime bağlıdır ve aynı monomerlerin homopolimerlerinin çözünürlüklerinden daha iyidir. Mesela Polistiren ve Poli(akrilonitril) asetonda çözünmezken, orta kompozisyondaki stiren/akrilonitril kopolimeri asetonda çözünür.

Düzenli yapılar özellikle polimerin kristalitesi çözünmesini engellemektedir. Genellikle kristalize polimerin çözünmesi ancak polimer/çözücü karışımının kristallerin erime noktası yukarısına kadar ısıtılması ile mümkün olur.

Tablo 2.4 : Bazı polimerler için çözücü ve çöktürücüler

Polimer	Çözücü	Çöktürücü	Polimer	Çözücü	Çöktürücü
Poli(izobütülen)	n-hekzan n-heptan Bütül asetat THF Benzen Klorobenzen Diklorometan	Atil asetat Aceton Asetik asit Etanol Nitrometan Metanol	Poli(etilen)	Dekahidronaftalin p-ksilen Toluen Tetrahidronaftalin	Aseton n-propanol Nitrometan Metanol
Poli(bütadien)	n-heptan Klorohekzan Bütül asetat THF Benzene Triklorometan Diklorometan	n-propanol Metanol Etanol Su	Poli(stiren)	Klorohekzan Tetraklorometan Etilbenzen Toluene Etil asetat THF Triklorometan Diklorometan DMF	n-hekzan Dietil eter Aseton Asetik asit Etanol Metanol
Poli ( $\alpha$ -metilstiren)	Toluen THF Benzen	n-hekzan Metanol Etanol Su	Poli(propilen)	Dietil eter İzoamil asetat Siklohekzan Dekahidronaftalin Toluen Benzen p-ksilen	Aseton Etanol Metanol
Poli(metil metakrilat)	Ksilen Toluen THF Etilasetat THF Benzen Triklorometan Klorobenzen Aseton Asetik asit Diklorometan	İzopropil eter n-hekzan Siklohekzan Tetraklorometan Etanol Metanol Formamid	Poli (vinil asetat)	Toluen THF Etil asetat Benzen Tetraklorometan Aseton Asetik asit Asetonitril DMSO DMF Nitrometan Metanol	n-hekzan Siklohekzanol Dekahidronaftalin Propanol Su
Poli(fenilen oksit)	THF Kloroform Piridin Toluen Benzen	Metanol	Poli(vinil alkol)	DMSO DMF Etilen glikol Gliserol Formamid Su	n-hekzan Etil asetat THF Triklorometan Diklorometan Aseton



### 2.7.3. Fraksiyonlandırmaya Hazırlık

Fraksiyonlandırma işlemi, polimer hakkında fazla bilgiye sahip olunması durumunda daha etkin bir şekilde planlanabilir. Bu nedenle fraksiyonlandırmaya hazırlık safhasının önemi unutulmamalıdır.

Bu hazırlık şunları içermektedir.

- Polimerin özellikleri hakkında bilgi,
- Çözücü ve çöktürücünün özellikleri ile ilgili bilgi,
- Fraksiyonlandırmanın amacı ve masraflarına bağlı olarak fraksiyonlandırma tekniğinin seçimi [8].

#### 2.7.3.1. Polimer

Polimer hakkında sorulabilecek sorular Tablo 2.5’ de toplanmıştır. Soruların sırası fraksiyonlandırma işlemi için önem sırasına uymaktadır.

Genellikle, polimerin kimyasal bileşimi ile ilgili bilgi tedarikçi tarafından verilir. Diğer yandan kalitatif ve kantitatif analizler de yapılmalıdır. Uygulanabilecek metotlar geniştir ve seçimi polimere bağlıdır [9].

Eğer polimer hakkında hiçbirşey bilinmiyorsa bazı basit kalitatif testler polimerin türü hakkında bilgi verebilir. Ayrıca polimerin kimyasal bileşimine ilişkin aşağıdaki sorular mutlaka sorulmalıdır.

- Polimer çözeltisini stabilize etmek gerekli midir? Fraksiyonlandırma çok vakit alabilir ve çok yüksek sıcaklıklar gerektirebilir. Bundan dolayı çözeltiliye uygun bir stabilizatör eklemek gerekebilir. Mesela oksidasyona karşı.
- Polimer ile çözücü yada çöktürücü arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon oluşuyor mu? Bazı polimerler veya kopolimerler anhidrit birimleri gibi reaktif

monomer grubu içerir. Çözücü ve çöktürücü, polimer örneği ile kimyasal reaksiyon verebilir. Bu istenmeyen bir durumdur.

Tablo 2.5 : Fraksiyonlandırılacak polimer için sorulması gereken sorular ve cevapları için uygun metotlar

Sorulabilecek sorular	Cevap için uygun metodlar
Monomer birimlerinin kimyasal yapısı nedir? - Stabilize edilmiş mi? - Çözücü ve çöktürücü ile kimyasal reaksiyon oluşuyor mu?	Kalitatif analizler, çözünürlük, görünüm, spektroskopi, özellikle kopolimerler için kantitatif analizler
Çözünebilirlik?	Çözünürlük testleri
Katkı maddeleri nelerdir? (katalizörler, inhibitörler, emülsifiye ediciler, dolgu maddeleri)	Spektroskopi
Molekül ağırlığı biliniyor mu?	Osmotik basınç veya son grup analizleri( $M_n$ ), Işık saçılması ( $M_w$ ), viskozite ( $M_v$ )
Üretim koşulları nelerdir? - Polimerizasyon mekanizması - Reaksiyon sıcaklığı - Kopolimerler için monomer oranı - Özellikler kopolimerler için sürekli ya da süreksiz reaksiyon - Polimerin izolasyonu (çökelme ile ya da değil)	Polimer sentezi
Kurutma (sıcaklık, vakum)	Kurutma işleminin tekrarından sonra ağırlık kontrolü

Polimer örneğinin çözücüdeki tam çözünürlüğü fraksiyonlandırmanın temelidir. Polimer üzerine bir damla çözücü damlatılarak basit bir test yapılabilir. Yeterli süre geçtikten sonra uygun çözücü kullanılmış ise polimer yapışkan bir hal alır. Tam çözünürlük, çözücünün değiştirilmesi ya da ısıtma ile sağlanabilir. Tamamen çözünme için bazen saatler gerekir. Polimerin çözücü içinde şişip şişmediği ya da yakın kırılma indisi sebebi ile görünmez olup olmadığı mutlaka kontrol edilmelidir. Bununla birlikte çözeltiler çözünmeyen (çapraz

bağlı veya kristalize) bölümleri de içerebilir. Kristalize yapılar için kristallerin erime noktası yukarısına kadar ısıtma yapılması gerekmektedir. Polimer soğuma sırasında tekrar kristalleniyorsa fraksiyonlandırma işleminin hepsi yüksek sıcaklıklarda yapılmalıdır. Eğer çapraz bağlı bölümler çözünmüyorsa sedimentasyon, santrifüj veya filtreleme ile çözültiden ayrılmalı, daha sonra fraksiyonlandırma işlemine devam edilmelidir. Çözünürlük testleri için; konsantrasyon, sıcaklık gibi fraksiyonlandırma koşulları da göz önünde tutulmalıdır [9].

Polimerler katkı maddeleri içerebilir. Bu katkı maddeleri polimerlerin sentezi sonunda oluşan katalizörler, inhibitörler ya da emülsifiye ediciler olabilir. Ayrıca proses sağlayıcı ve uygulama elemanları olan stabilizatörler veya dolgu maddeleri olabilir. Eğer polimer örneği içindeki katkı maddeleri hakkında birşey bilinmiyorsa spektroskopik yöntemlerle bilgi sahibi olunabilir [8]. Katkı maddeleri polimer için kullanılan çöktürücü içerisinde çözünüyorsa çözme ve tekrar çöktürme ile polimerden ayrılabilirler. Şüpheli durumlarda tekrar çöktürme önerilir.

Polimer sentezi ve polimer izolasyonu ile ilgili bilgiler fraksiyonlandırma işlemi için gerekli değildir, fakat faydalı olabilir. Sentez mekanizması, reaksiyon sıcaklığı ve çevrim, örnek maddenin yapısını etkileyebilir (Taktisiti, dallanma, çapraz bağlanma gibi). Bunlar ayrıca katkı maddeleri hakkında da bilgi verir.

Reaksiyon karışımından polimer örneğinin izolasyon koşulları polimerin özelliklerini etkileyebilir. Mesela eğer izolasyon fraksiyonlandırma sırasında değil de kurutma sırasında yapılırsa bütün katkı maddeleri örneğin içinde kalır. Sıcaklık, vakum şiddeti ve kurutma zamanı örnek maddenin geçmişine aittir ve maddeyi etkilemektedir.

### 2.7.3.2. Çözücü ve Çöktürücü

Çözücü ve çöktürücü aşağıdaki Tablo 2.6'da yer alan faktörlere göre seçilmelidir.

Tablo 2.6 : Uygulanabilir çözücü ve çöktürücülerle ilgili ön inceleme.

- Çözünürlük gücü ( çözücü ) - Çöktürme gücü ( çöktürücü ) - Karışabilirlik	Türbidimetrik titrasyon
- Fiziksel karakteristikler (kaynama noktası, yoğunluk)	
- Kimyasal karakteristikler (stabilite, toksik olmama durumu, yanmazlık)	

Bu çöktürme ve çökme güçlerinin ikisinin de zayıf olması gerekmektedir. Aksi takdirde faz dengesinin oluşması ve ayırım keskinliği engellenir. Çözücü ve çöktürücü oranı polimerin, çözücünün ve çöktürücünün çözünürlük parametreleri arasındaki ilişkiye bağlı olabilir. Değişik çöktürücülerin kullanılması ile oluşan bulanıklık noktalarının karşılaştırılması da çözücü ve çöktürücü seçimine yardımcı olabilir. Uygun koşullarda çözücü karışımları ve çöktürücü karışımları da çözücü ve çöktürücü olarak kullanılır.

Polimer fraksiyonunun kurutulması için düşük kaynama noktasına sahip çözücü ve çöktürücü istenir. Bununla beraber çözme ve fraksiyonlandırma sıcaklıkları mutlaka göz önüne alınmalıdır.

Kimyasal stabilite sadece fraksiyonlandırılmış polimer ile ilgili değildir, çözücü ve çöktürücü ile de ilgilidir. Mesela THF ve diğer eterler tehlikeli peroksitler oluşturabilir. Stabilize olmayan ürünler kullanılmamalı ya da stabilize edilmelidir.

Çözücü ve çöktürücü seçiminde toksiklik göz önünde tutulmalıdır. Eğer toksik olan bir çözücü veya çöktürücüyü toksik olmayanları ile değiştirmek mümkün değil ise fraksiyonlandırma işlemi çok dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Bu işlemin yapılacağı yerde mutlaka havalandırma bulunmalıdır.

Fraksiyonlandırmada kullanılan bir çok organik çözücü yanıcıdır. Harhangi bir tehlike oluşumunu önlemek için elektrik ve ısıtma cihazları dikkatli şekilde yerleştirilmelidir.

#### 2.7.3.3. *Fraksiyonlandırma Tekniğinin Seçimi*

Fraksiyonlandırma tekniğinin seçimi, fraksiyonlandırmanın amacına dayanmaktadır. Genellikle laboratuvar koşulları ve ekonomik koşullar da etkili olabilir. Fraksiyonlandırmanın temel amacı hala polimerin molekül ağırlığı dağılımını belirlemektir.

Bir polimerin molekül ağırlığını belirlemek için öncelikle polimerin fraksiyonlandırılabilmesi için geniş bir fraksiyon aralığına sahip olması gerekmektedir. Bununla beraber bir fraksiyonun toplam ağırlığı, polimerin toplam ağırlığının %10'unu geçmemelidir. Aksi takdirde fraksiyonun keskinliği yeterli olmaz.

Değişik teknikleri masraflarına göre aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

Gradientsiz ekstraksiyon fraksiyonlandırması < çöktürerek fraksiyonlandırma (< yukarıya doğru çöktürme fraksiyonlandırma) < gradient elüsyon < iki gradientli elüsyon (çözücü ve sıcaklık).

Çöktürerek fraksiyonlandırma en fazla zaman gerektiren metottur, fakat gradient elüsyon'a göre fraksiyonlandırma araştırması için daha az hazırlık gerektirir.

Karışmayan sıvılarda partision fraksiyonlandırma kolaylıkla yapılabilir fakat hazırlık çalışmaları çok geniş kapsamlıdır.

Bazen çözücü ve çöktürücü tüketimi seçilen yönteme bağlıdır. Mesela çöktürme fraksiyonlandırması yukarıya doğru çöktürme fraksiyonuna göre daha az çözücü ve

çöktürücü gerektirir. Bununla beraber bu özellikler bir denemede fraksiyonlandırılan polimer miktarına da bağlıdır [8-11].

#### **2.7.4. Fraksiyonlandırma İşlemi İçin Genel Kurallar**

##### *2.7.4.1. Örnek hazırlama*

Bir fraksiyonlandırma genellikle çözünme ile başlar. Bu çöktürerek fraksiyonlandırma için önemlidir. Genellikle polimerler çözelti halinde katı halde olduklarından, daha az kararlıdır. Işık özellikle de UV bileşenleri, ısı ve kimyasal etkiler çözelti halindeki polimer moleküllerine saldırabilir, onları etkileyebilir. Bu yüzden çözünme için gerekli olan süre dolduktan sonra fraksiyonlandırma işlemine devam edilmelidir. Fraksiyonlandırma düzenli olarak gerçekleştirilmeli ve gereksiz aralar verilmemelidir. Bazı durumlarda polimer çözeltisini ışıktan korumak gerekebilir. Polimer çözünmeden önce iki durum göz önünde tutulmalıdır.

1. Katkı maddelerinden kurtulmak için ön-çöktürme gerekli midir?
2. Polimer örneği yeteri kadar kurutulmuş mudur? Polimer içindeki çözelti kalıntıları veya nem fraksiyonlandırmanın yönünü etkileyebilir.

Fraksiyonlandırmadaki diğer bir genel problem sol ve jel fazları arasındaki dengenin çabuk ve tamamen olmasıdır. Bu durum fazlar arasındaki uzatılmış arayüzün varlığını gerektirir. Bu durum çöktürme ve partiyon fraksiyonlandırmasında karıştırarak, ekstraksiyon ve elution fraksiyonlandırmasında yeterince ince jel tabakaları oluşturarak sağlanmaktadır. Çöktürmenin küçük varyansları ya da çözünme gücü zayıf çözücü veya zayıf çöktürücü kullanılmasından kaynaklanabilir ve çöktürücünün yavaş eklenmesi veya düz gradient kullanılması ile düzeltilebilir.

Sonuç olarak fraksiyonlandırma için pratik görüşler faz dengesinin incelenmesi ile sağlanır ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılır.

- i. Özellikle çöktürerek fraksiyonlandırmada düşük polimer konsantrasyonları fraksiyonlandırma keskinliğini arttırmaktadır.
- ii. Fraksiyonların artan kütleleri genellikle fraksiyonların heterojenliğinin artmasına neden olur.
- iii. Sol fazı, konsantrasyondan, molekül ağırlığı dağılımından ve fraksiyonların ağırlıklarından jel fazına göre daha az etkilenir. Bu yüzden yukarıya çöktürerek fraksiyonlandırma ve ekstraksiyon fraksiyonlandırma daha etkilidir.
- iv. Yukarıya çöktürerek fraksiyonlandırmanın tehlikesi polimer konsantrasyonunun artması ile ve sistemin çözünme ya da çöktürme gücündeki ani değişiklikler ile artar.

#### 2.7.4.2. Fraksiyonların Tekrar Çözülmesi ve Çöktürülmesi

Her fraksiyonlandırmada fraksiyonlar sol fazı (ekstraksiyon, elüsyon) ya da jel fazı (çöktürme) olarak oluşur.

Fraksiyon keskinliğini arttırmak için jel fazları mutlaka tekrar çözünmeli ve sonrasında tekrar çöktürülmelidir. Uygulanan fraksiyonlandırma tekniğinden bağımsız olarak tekrar çözme ve tekrar çöktürme için kabul edilmiş bazı kurallar verilmiştir.

- İzole edilmiş jel fazın tekrar çözünme işlemi fraksiyonlandırma prosesinde kullanılmış olan aynı solventin küçük bir miktarı ile tekrarlanmalıdır. Bunun yanında unutulmamalıdır ki yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerin polimerden ayrılması çok zor olur. Böyle durumlarda çözücü değiştirilmeli fakat seçilen çözücüde fraksiyonun tamamen çözüldüğünden emin olunmalıdır.

- Tekrar çöktürme kolayca uçabilen fakat güçlü bir çöktürücü ile olmalı ve polimer çözeltisinin %1'i kadar konsantrasyonda olmalıdır. Çözünmüş jel fazın çözücüye damla damla ilavesi sırasında ya da ilavesinden bir süre sonrasında kadar kuvvetli çalkalama gerekmektedir. Solüsyon/çöktürücü oranı hacimsel olarak en az 1/10 olmalıdır. 1/20

olması daha iyidir. İyi bir çökme elde etmek ve çökeltinin yapış yapış olmasını (LCST davranışının olmadığı koşullarda) engellemek için genellikle düşük çöktürme sıcaklığı seçilir. Çökeltinin süzulebilecek boyutlara kadar büyüebilmesi için çöktürme işleminden sonra da çalkalanması önemlidir.

- Sedimentasyondan sonra, eğer gerekli ise santrifujden sonra, yüzeyde yüzen maddeler kesinlikle dekante edilmeli ve taze çöktürücü çöktürülmüş polimere ilave edilmelidir ki çökelti içinde çözücü ve çöktürücü yer değiştirebilsin. Çünkü çöktürücünün çökeltiden ayrılması çözücüye göre daha kolaydır. Böylece içinde çözücü olmayan polimer yapış yapış da olmaz. En son olarak çöktürülmüş fraksiyonların fiziksel durumu not edilmelidir (katı, lif gibi, camsı, toz halinde vb.). Tekrar çöktürme işleminden sonra, çözücü/çöktürücü değişikliğinden ve sedimentasyondan sonra çözelti mutlaka yüzeyde yüzenlerden ayrılmalıdır. Eğer polimer oksidasyona karşı duyarlı değilse örnek çöktürücüden ayrılmak için filtrasyondan sonra kısa bir süre açık hava da kurutulmalıdır.

#### 2.7.4.3. Kurutma

Fraksiyonların izole edilebilmesinde son aşama kurutmadır. Süzülen fraksiyon mutlaka vakumlu etüvde kurutulmalıdır. Vakum hiç kapatılmamalı ya da çok kısa süreler için kapatılmalı ve dinlendirilmelidir. Aksi takdirde kapalı sistemde kurutma sırasında ilerleme olmaksızın bir denge oluşur. Yüksek sıcaklıklarda olabilecek reaksiyonlar ve bozunmalar göz önüne alınarak mümkünse çözücü ve çöktürücünün kaynama noktalarından daha yüksek sıcaklıklarda ve de polimerin camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda vakumlu etüvde kurutma yapılmalıdır. Kurutma işlemine polimer fraksiyonu sabit tartıma gelene kadar devam edilmelidir.

Değişik kuruluk derecesine sahip örnekler birlikte kurutulmamalıdır. Aksi takdirde en ıslak örnek diğer örneklerin kuruma sürelerini belirler.



### **2.7.5. Kopolimerlerin Fraksiyonlandırılması**

Kopolimerlerin çözünlüğü molekül ağırlığından daha çok kimyasal bileşime bağlıdır. Bununla beraber bu bağlılık genel olarak doğrusal bir fonksiyon değildir ve aynı monomerlerin homopolimerlerinin çözünlükleri ile doğrusal olarak ilişkili değildir[9]. Çoğunlukla kopolimerler, aynı monomerlerin homopolimerlerinden daha iyi çözünebilme özelliğine sahiptir. Kopolimer moleküllerinin yapısı çözünlüğü etkiler. Mesela aynı kimyasal bileşime sahip rastgele ve blok kopolimerlerin çözünlüğü belirli çözücü ya da çözücü/çöktürücü sistemlerinde birbirinden farklıdır. Yani kopolimer yapısı ve bileşimi çözünlüğe bağlı olan fraksiyonlandırmayı her zaman etkiler.

## 2.8. FRAKSİYONLANDIRMA TEKNİKLERİ

Çözünürlüğün değişimi temeline dayanan fraksiyonlandırma işlemleri aşağıdaki gibi sıralabilir.

- Ekstraksiyon fraksiyonlandırma (sürekli gradient olmaksızın)
  - Direkt ekstraksiyon
  - Film Ekstraksiyonu
  - Kolon ekstraksiyonu
  - Yığın Ekstraksiyonu
- Gradyent-elüsyon fraksiyonlandırma
- Baker Williams Fraksiyonlandırması
- Yüksek Sıcaklık Elution Fraksiyonlandırması ( TREF )
- Partisyonlu fraksiyonlandırması
- Çapraz Fraksiyonlandırma
- Çöktürerek fraksiyonlandırma
  - Aşağıya Doğru Çöktürerek Fraksiyonlandırma
  - Yukarıya Doğru Çöktürerek Fraksiyonlandırma
  - Çözücü Buharlaştırma Metodu
  - Soğutma İle Fraksiyonlandırma
  - Termal Dağılım

### 2.8.1. Ekstraksiyon Fraksiyonlandırması

Ekstraksiyon fraksiyonlandırmasında, düşük molekül ağırlığındaki polimer örnekleri daha derişik polimer fazından (jel fazı) sol fazına çözücünün çözme gücünü arttırarak çekilir. Burada ilk fraksiyon en düşük molekül ağırlığına sahiptir.

Başarılı bir fraksiyonlarma için en önemli koşul polimer örneği için çözme dengesinin oluşumunun hızlı olmasıdır. Bu işlemdede difüzyon kontrolü için fazlar arasında geniş bir ara yüzey gereklidir. Bu ara yüzey birçok şekilde sağlanabilir:

- Küçük polimer taneciklerinden dolayı büyük polimer yüzeyleri ile (direkt ekstraksiyon [15]) ve ya ince polimer film içeren destek maddesinin soğutulması (film veya kolon ekstraksiyonu [15,16])
- İki sıvı fazın (sol ve jel) karıştırılması (yığın ekstraksiyonu) [15,17]

Sistemde dengenin oluşması için gerekli olan zaman değışkendir ve deneysel olarak tespit edilebilir.

#### 2.8.1.1. Direkt ekstraksiyon

Şişmiş jelden küçük molekül ağırlığındaki örnekleri ayırmak için küçük polimer partikülleri çözücü ile direkt temasa getirilir [15]. Sonraki fraksiyonlar ya değışik çözücü karışımları ile çözme gücünde artış sağlanarak ya da aynı çözücü ile sıcaklığın adım adım arttırılması ile elde edilir.

Avantajları:

- Basit ekipman gerektirir.
- Az miktarda çözücüye gerek vardır.
- Polimer direkt olarak kullanılabilir.

Dezavantajları:

- Denge oluşumu yavaştır.

- Polimer şişmesi sebebiyle tıkanma riski olabilir

### 2.8.1.2. Film Ekstraksiyonu

Bu metot, Fuchs [16] tarafından geliştirilmiştir. Direkt ekstraksiyon metoduna benzemektedir. Destek maddesi ile geniş yüzeye sahip çok ince polimer film elde etme temeline dayanır.

Avantajları:

- Dengeye ulaşma süresi uygundur.
- Uygulanacak işlem kolaydır ve az çözücü gerektirir.

Dezavantajları:

- Filmlerin kurulması deneyim gerektirir. Genellikle birkaç ekstraksiyon adımından sonra film destek maddesinden ayrılır.

### 2.8.1.3. Kolon ekstraksiyonu

Film ekstraksiyonunda polimerin ayrılması problemi kolon içinde polimer kaplanmış destek maddesi kullanımı ile büyük ölçüde giderilir (Mesela cam tozu veya deniz kumu gibi). Burada çözücü aşağıya veya yukarıya doğru hareket ettirilebilir [18,15,13]. Fraksiyonlandırma değişik çözücü karışımları ya da fraksiyonlandırma sıcaklıkları ile adım adım yapılabilir.

Avantajları:

- Otomasyon mümkündür.
- Büyük ölçeklerde fraksiyonlandırma yapılabilir.
- Direkt ya da film ekstraksiyona göre denge oluşumu daha çabuk ve daha etkindir.
- Kromatografik adımlar fraksiyonlandırmanın etkinliğini artırır.

Dezavantajları:

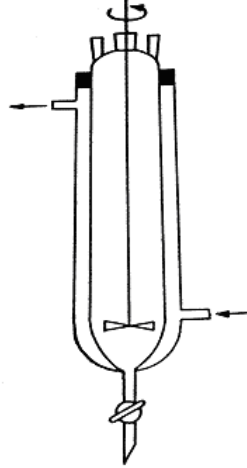
- Direkt ya da film ekstraksiyona göre daha masraflıdır ve daha fazla hazırlık gerektirir.

- Fazla miktarda çözücüye ihtiyaç vardır.
- Polimerin ayrılması ya da şişmesi belli bir limite ulaştığında kolon tıkanabilir.

#### 2.8.1.4. Yığın Ekstraksiyonu

Bu metot bir sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Genel prensibi şöyledir:

Öncelikle hemen hemen bütün polimeri içeren sıvı jel faz, polimer çözeltilisine belli sıcaklıkta belli miktarda çöktürücü ilave ile elde edilir. Sonra, sıvı faz ekstraksiyon dengesinden emin olmak için karıştırılır. Damlalar şişkin, büyük halde çökünce ilk polimer fraksiyonu izole edilir. Bu işlem yukarıya doğru fraksiyonlandırmaya benzer fakat yığın ekstraksiyonunun her adımında jel faz tekrar oluşmaz.



Şekil 2.9 : Yığın ekstraksiyonunda kullanılan düzenek

Avantajları:

- Denge çabuk oluşur.
- Fraksiyonlandırma işlemi kolaylıkla yapılabilir.
- Yukarıya doğru fraksiyonlandırmaya göre daha az çözücü ve çöktürücü gerektirir.

Dezavantajları:

- Sol faz içinde ekstrakte edilmiş polimerin miktar hesabı zordur.

Yığın ekstraksiyonu genellikle poliolefinlerin [15] ve bazı poliester ve poliamitlerin [19] fraksiyonlandırılması için kullanılır.

### 2.8.2. Gradient Elüsyon Fraksiyonlandırması

Bu metod Desreux et al tarafından geliştirilmiştir [20,21]. Kolondaki gradient elüsyon fraksiyonlandırması kromotografik bir sistem gibi düşünülebilir. Gradient elüsyonda sadece konsantrasyon değil aynı zamanda sol fazın yapısı da kolon boyunca değişmektedir. Çözücü/çöktürücü oranı ve elue edilmiş moleküllerin mol ağırlığı da değişmektedir

Sabit fazın bazı özellikleri mutlaka not edilmelidir.

1. Jel faz sadece şişmiş bölgede çalışır ve eluentin hareketi ile oluşur.
2. Çözme/çöktürme dengesindeki değişimler yüzünden jel faz sürekli değişir.
3. Sabit faz elüsyon işlemi sırasında çöker ve sonunda görünmez olur.

### 2.8.3. Baker Williams Fraksiyonlandırması

Çöktürme kromatografisi metodu Baker ve Williams tarafından önerilmiştir [22] ve gradient elüsyon antiparalel sıcaklık gradienti ile bir kombinasyondur. Destek maddesi gradient elüsyondaki gibi polimer ile kaplanır. Ancak destek maddesinin sadece % 5–10' u polimer ile dolar. Bu dolgu fraksiyonu kolonun en sıcak yerinde hazırlanır yani normal akış olması durumunda en üstte hazırlanır. Geri kalan destek maddesi kromotografik işlem için uygundur.

#### Avantajları

- Keskin fraksiyonlar elde edilebilir.
- Fraksiyon koşullarını optimize etme ihtimali daha geniştir.

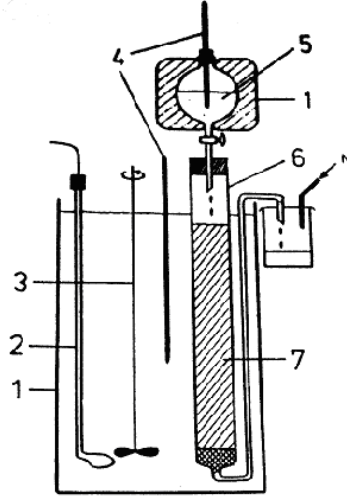
#### Dezavantajları

- Hazırlık testleri daha kapsamlıdır.
- Sıcaklık kontrolü zordur.

#### 2.8.4. Yüksek Sıcaklık Elüsyon Fraksiyonlandırması (TREF)

TREF (Temperature Rising Elution Fractionation), yarı kristal yapıda polimerler özellikler polietilen, polipropilen ve bunların kopolimerleri için geliştirilmiş bir metottur. TREF, kısa zincir dallanmalarının dağılımını belirlemek, karakterize etmek için kullanılır [23,24].

Yarı kristal bir polimer kristallerin erime noktası üstünde molekül ağırlığına bağlı olarak fraksiyonlandırılabilir. Yani yüksek sıcaklıklarda gradient elution fraksiyonlandırması uygulanabilir [25-27].



Şekil 2.10 : Yerçekimi ile çalışan basit bir TREF aleti, 1. termostat, 2. ısıtıcı, 3. karıştırıcı, 4. termometre, 5. çözücü, 6. kolon.

Kristalize polimerlerin kristallenmesi ve tekrar çözünmesi molekül ağırlığına bağlıdır [24,25]. Bu metot sadece düşük molekül ağırlığı aralığında ve  $10^4$  büyüklüğe kadar olan alanda ve doğrusal yapılar içinde kullanılabilir.

##### Avantajları

- Kısa zincir dallanmasına göre ayırım için eşsiz bir yöntemdir.
- Otomasyonu kolaydır.
- Çok küçük örneklerin fraksiyonlandırılması mümkündür.

#### Dezavantajları

- Çok yüksek sıcaklık gerektirir.
- Antioksidan ya da koruyucu yağ kullanılması gereklidir.

### 2.8.5. Partisyon Fraksiyonlandırması

Partisyon fraksiyonlandırmasının ayırt edici özelliği, polimer örneğinin iki karışmayan faz arasındaki dağılımıdır. Yığın ekstraksiyonundan ise sıvı fazların karışmazlığı ile ayrılır.

#### Avantajları

- Molekül ağırlığı ve kimyasal yapıya bağlı olarak fraksiyondırma mümkündür ve değişik fraksiyonlandırma koşulları uygulandığında bu durum değişmez. Fraksiyonlandırma tamamen çözelti içinde gerçekleşir.
- Kristalize polimerler fraksiyonlandırılabilir.
- Fraksiyonlandırma etkinliği, kesinliği molekül ağırlığı ortalaması ile artmaktadır.

#### Dezavantajları

- Uygun sistemi bulmak için gerekli harcama fazladır.
- Orta polariteye sahip polimer fraksiyonlandırması ile sınırlıdır.
- Yakın yoğunluklara sahip sistemler için zaman alıcı bir metottür.
- Bazen emülsiyon faz ayırımına engel olmaktadır.



### 2.8.6. Çapraz Fraksiyonlandırma

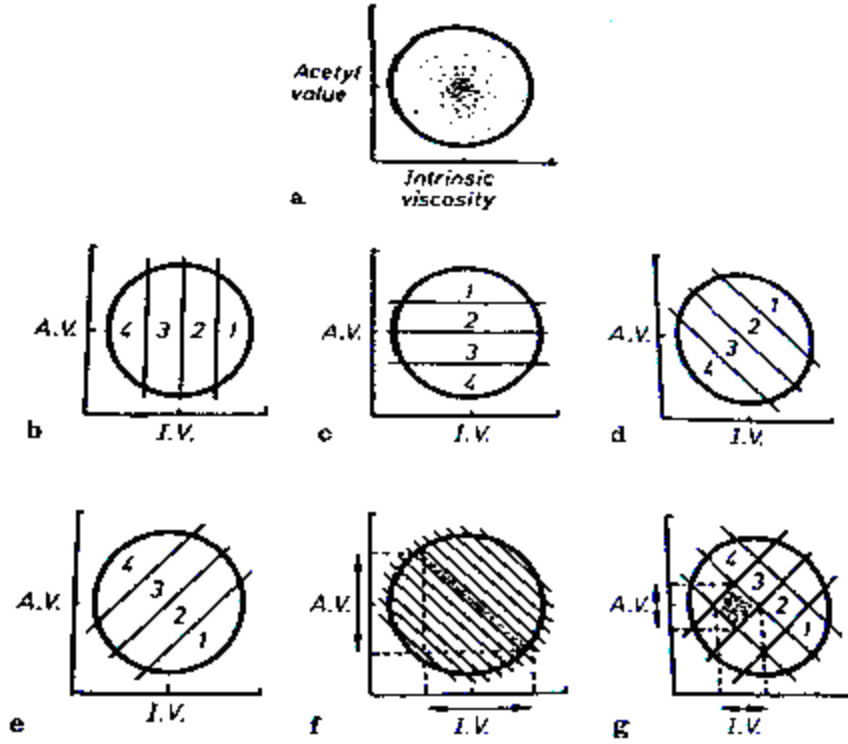
Kopolimerler genellikle iki boyutta dağılım sergilerler; Bunlar moleköl ağırlığı dağılımı ve kimyasal bileşim dağılımıdır. Poliolefinlerde ise moleköl ağırlığı dağılımı ve kısa zincir dallanmalarının dağılımıdır.

Moleköl ağırlığı dağılımı etkisi olmaksızın sadece kimyasal yapıya bağlı olarak fraksiyonlandırma yapmak mümkün değildir.

Heterojen polimerler için; doğru moleköl ağırlığı dağılımı veya kimyasal yapı dağılımını tek bir çözücü/çöktürücü sistemde belirlemek normalde imkansızdır.

Sadece bir yöndeki fraksiyonlandırma (mesela moleköl ağırlığına bağlı olarak) ikinci parametrenin (kimyasal bileşim) yüksek heterojenlik göstermesine sebep olur. Bu yüzden dar aralıkta hem moleköl ağırlığı dağılımı hem de kimyasal bileşim dağılımı elde edilemez.

Bu problemlerin üstesinden çapraz fraksiyonlandırma ile gelinebilir. Çapraz fraksiyonlandırma değişik doğrultuda davranan heterojen polimer sisteminin ardışık olarak fraksiyonlandırılmasıdır. Bu gereksinim ilk olarak Rozenhal ve White tarafından 1952' de selüloz asetatın fraksiyonlandırılması ile ortaya çıkmıştır [30-31].



Şekil 2.11 : Fraksiyonlandırma ve çapraz fraksiyonlandırma şeması; a. Asetil içeriğinin kompleks dağılımı ve selüloz asetatın molekül ağırlığına bağlı viskozitesi; b. Molekül ağırlığına bağlı olarak fraksiyonlandırma, c. Kimyasal bileşime dayanan fraksiyonlandırma, d ve e. Eş zamanlı olarak molekül ağırlığı ve kimyasal yapıya bağlı fraksiyonlandırma, f. şekil d'nin fraksiyon kombinasyonu, g. şekil d ve e'nin ardışık olarak uygulandığı çapraz fraksiyonlandırma.

Şekil 2.28, Rozenthal ve White tarafından şöyle ifade edilmiştir.

Karışık dağılıma sahip polimer (a) molekül ağırlığına bağlı olarak (b) ve sadece kimyasal bileşime bağlı olarak (c) fraksiyonlandırılabilir. Bu değişkenler olağan değildir. Genellikle çözücü/çöktürücü kombinasyonları hem molekül ağırlığına hem de kimyasal bileşime bağlı olarak fraksiyonlandırılır (d,e). Sistemden elde edilen bütün fraksiyonlar (b'den e' ye kadar) en azından bir yönde (kimyasal bileşim veya molekül ağırlığı dağılımı) fazlasıyla heterojendirler. Bu sorunun üstesinden iyi bir fraksiyonlandırma ile gelmek mümkün değildir (f). Dar molekül ağırlığı dağılımı ve kimyasal bileşim dağılım aralığında fraksiyon elde etmek sadece iki tamamlayıcı çözücü/çöktürücü sistemi ile çapraz fraksiyonlandırma yaparak mümkündür (g).

### 2.8.7. Çöktürerek Fraksiyonlandırma

Çöktürerek fraksiyonlandırmanın temeli, kullanılan çözücünün çözme gücündeki azalma ile oluşan faz ayırımına dayanmaktadır [32, 33]. Birçok şekilde yürütülebilir.

- Çöktürücü ilaveleri ile sol ve jel faz ayrımı,
- Çözücü/çöktürücü sisteminde çözücünün önce buharlaşması ile aynı etki sağlanabilir.
- Sıcaklığın azalması ile faz ayrımı.

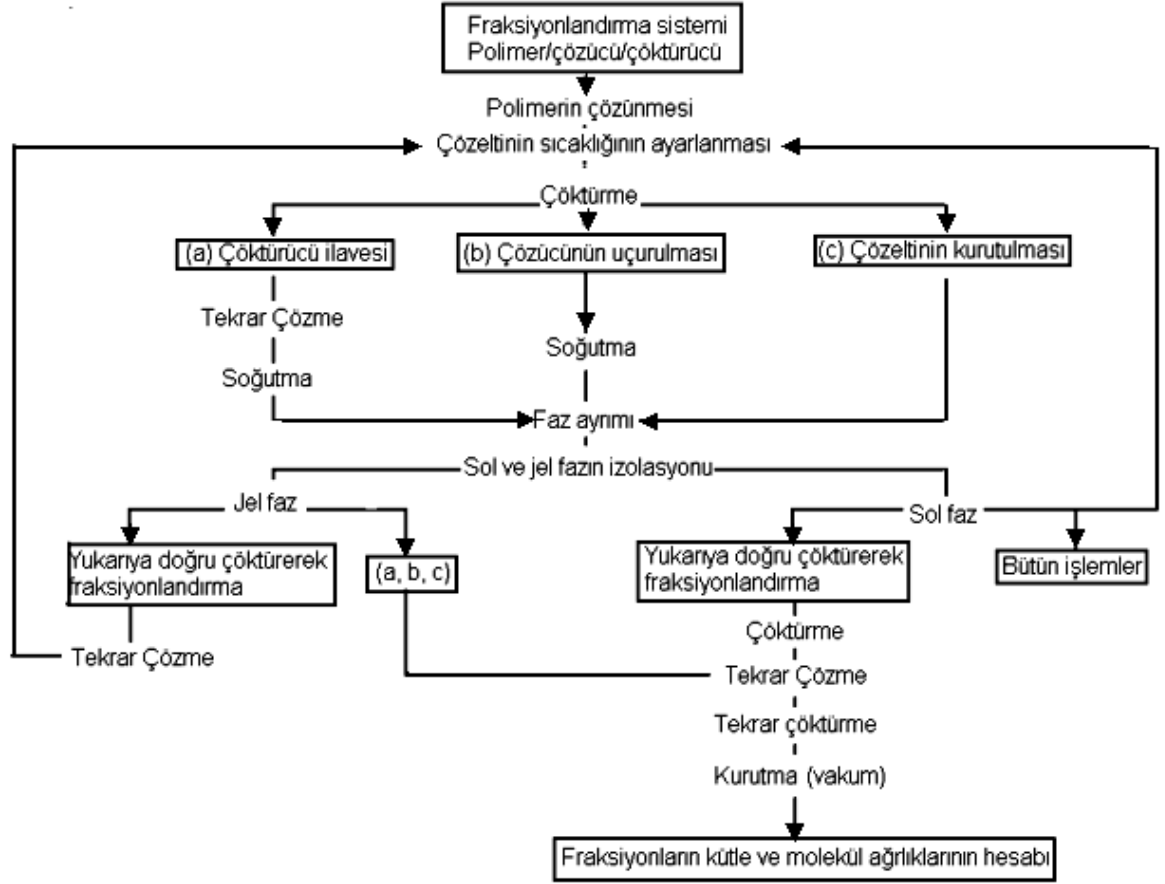
Bütün bu durumlarda istenilen fraksiyonu elde etmek için sol ve jel fazı elde edilir. Normal çöktürerek fraksiyonlandırmada (aşağıya doğru) başlangıç polimerinin %10' unu içeren jel fazı izole edilir ve işleme konur. Sol fazı daha sonraki fraksiyonlandırma basamaklarından kullanılır. Yukarı doğru fraksiyonlandırmada ise tam tersi olur. Başlangıç polimerinin %10' unu içeren sol fazı istenilen fraksiyonları verir ve jel fazı fraksiyonlandırma işlemine geri döner. Sonuç olarak normal çöktürerek fraksiyonlandırmada elde edilen ilk fraksiyon en yüksek molekül ağırlığına sahipken yukarıya doğru çöktürerek fraksiyonlandırmada ilk fraksiyon en düşük molekül ağırlığına sahiptir.

Çöktürerek fraksiyonlandırmanın pratik uygulamasındaki bazı önemli noktalar şöyle sıralanabilir.

- Çözücünün çözme kuvveti ve çöktürücünün çöktürebilme gücü çok yüksek olmamalıdır.
- Başlangıç polimer çözeltisinin konsantrasyonu fraksiyonlandırma etkinliğini belirlemektedir ve konsantrasyon çok düşük olmalıdır.
- Çöktürme dengesinin çabuk kurulması gereklidir.
- Fraksiyonun küçük kütlesi başlangıç polimeri ile ilgili iken yüksek kütlesi bu fraksiyonun keskinliği ile ilgilidir.
- Fraksiyonlandırma mümkün olduğunca oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yapılmalıdır. Düşük sıcaklıklar faz ayırımına sebep olur.

Bu teknik kolaylıkla uygulanabilir ve bir sürü test gerektirmez. Bununla beraber zaman alıcı bir işlemdir.

Tablo 2.7 : Çöktürerek fraksiyonlandırma basamaklarının şematik gösterimi



### 2.8.7.1. Aşağıya Doğru Çöktürerek Fraksiyonlandırma

Avantajları:

- Çok basit ekipman gerektirmesi ve kolay uygulanabilmesi.
- Sabit sıcaklıkta çöktürme, faz ayrımı ve izolasyon.
- Sistemin çökme davranışı bilindiği takdirde polimerin çöken miktarının kolaylıkla kontrolü.

Dezavantajları:

- Dar fraksiyon aralığında yüksek molekül ağırlığına sahip örnek eldesi zordur.
- Her fraksiyonlandırma adımında fraksiyonlandırma hacmi artar.

Bu dezavantajlara rağmen aşağıya doğru çöktürerek fraksiyolandırma en çok kullanılan yöntemdir ve bu yöntem diğer bütün fraksiyonlandırma metodları için çıkış noktası olarak düşünülmektedir.

#### 2.8.7.2. Yukarıya Doğru Çöktürerek Fraksiyonlandırma

Avantajları:

- Daha yüksek polimer konsantrasyonu kullanımı.
- Sol fazı ile polimerin yüksek kütleli fraksiyonunun elde edilebilmesi.
- Jel fazın tekrar çözülmesi ile uygun molekül ağırlıklı için en iyi konsantrasyon ayarı.

Dezavantajları:

- Her fraksiyonlandırma basamağında sol ve jel fazın ayrı ayrı işleme girmesi sebebiyle ek masraf oluşumu.
- Fraksiyon kütlelerinin kontrolünün zorluğu.

Yukarıya doğru çöktürerek fraksiyonlandırma tecrübe ve çalışılan sistemdeki çöktürmenin ilerleyişi hakkında bilgi gerektirir.

#### 2.8.7.3. Çözücü Buharlaştırma Metodu

Avantajları:

- İlerleyen fraksiyon ile hacmin azalması.
- Fraksiyonlandırma kap hacminin daha iyi kullanımı, fraksiyonlandırma için başlangıç polimerinden büyük örnekler kullanımını ilginç kılması.
- Fraksiyonlandırmanın ilerleyişi boyunca polimer konsantrasyonunun neredeyse sabit olması yada çok az miktarda azalması.

Dezavantajları:

- Sadece çözücünün kaynama noktasının çöktürücünün kaynama noktasından daha düşük olduğu sistemlerdeki kullanımı.
- Daha yüksek sıcaklıklarda ya da vakumlu ortamda sıcaklık kontrolünün zorluğu.

Şu ana kadar bu metod çok nadir uygulanmaktadır.

#### 2.8.7.4. Soğutma İle Fraksiyonlandırma

Avantajları:

- Sabit çözücü miktarı.
- Neredeyse sabit hacim
- Çöktürme için çok iyi kontrol sağlayabilme

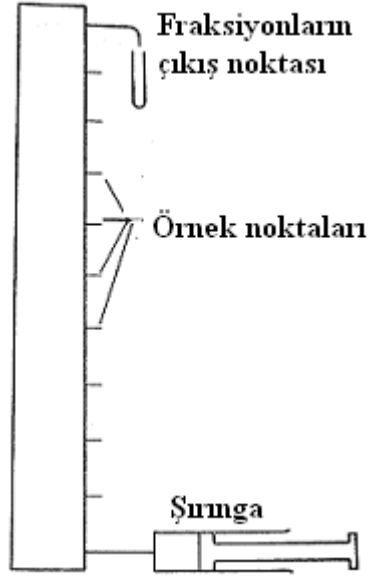
Dezavantajları:

- Fraksiyonlandırma sıcaklığı çok düşüktür. Düşük molekül ağırlığındaki fraksiyonlar için sıcaklık oda sıcaklığının altındadır.
- Düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyonların tamamıyla çöktürme işlemi zordur.
- Çok uzun periyotlar için kullanılan çok yüksek sıcaklıklar polimer ve çözücünün stabilitesi için tehlikeli olabilir.

Bu yöntem de çok sık kullanılmamaktadır. Bununla beraber bu avantajlar sadece çok yüksek sıcaklıklarda çözünebilir polimerlerin fraksiyonlandırılması için geçerlidir.

#### 2.8.7.5. Termal Dağılım

Tipik termal dağılım cihazı Şekil 2.12'da gösterilmiştir. Cihaz şırınga yardımıyla polimer çözeltisi ile doldurulur. Bir duvarı ısıtılırken diğeri soğutulur. Plakalar arasındaki genişlik 0.5 mm'dir ve sıcaklık farkı ortalama 35 °C'dir. Dengeye ulaştıktan sonra, şırınga ile sadece çözücü eklenir ve ekivalent hacimde çözelti, çıkış noktasından aynı anda alınır. Çözücü ilavesine daha sonra devam edilerek işlem tekrarlanabilir.



Şekil 2.12: Termal dağılım cihazı.

Termal dağılım cihazı birçok değişik şekilde olabilir. Genellikle eş merkezli silindirik yapıda olanlar kullanılır. Devamlı ayırım yapılması mümkündür [34].

Bazı durumlarda molekül ağırlığı oranına veya polimer konsantrasyonuna göre çöktürücü ekleme, çözücü buharlaştırma ve soğutma işlemlerinin basamakları bir arada kullanılabilir. Böylece çöktürerek fraksiyonlandırmada işlemlerin çok çeşitliliği mümkündür.

Genellikle dar aralıkta yüksek molekül ağırlığına sahip fraksiyonlar elde etmek zordur. Çöktürerek fraksiyonlandırma çok zaman alıcıdır ve bu yüzden fraksiyon sayısı sınırlıdır.

#### 2.8.7.6. Ekipman ve Malzemeler

Çöktürerek fraksiyonlandırma için gerekli ekipman basittir. Birçok adım için normal laboratuvar cam eşyaları kullanılabilir. Tablo 2.8 gerekli ekipmanın bir özetini vermektedir.

Tablo 2.8 : Çöktürerek fraksiyonlandırma için standart ekipmanların listesi

Fraksiyonlandırma Basamakları	Gerekli ekipman
Çözme	- Üç boyunlu balon - Karıştırıcı veya çalkalayıcı
Sıcaklığı sabit tutma	- Fraksiyonlandırma sıcaklığında banyo - Karıştırıcı - Sıcaklık kontrol ünitesi
Çöktürme	- Fraksiyonlandırma balonu - Kurutma tüplü geri soğutucu - Çöktürücü ilavesi için damlalık - Destilasyon ekipmanı
Faz izolasyonu	- Pipetler - Sol veya jel faz için balon
Tekrar çözme	- Buzlu camdan kap
Tekrar çöktürme	- Karıştırıcı - Cam beher - Damlalık
Kurutma	- Vakumlu ya da basınçlı filtrasyon ekipmanı - Vakumlu etüv

Bazı adımlar için dikkat edilmesi gereken noktalar:

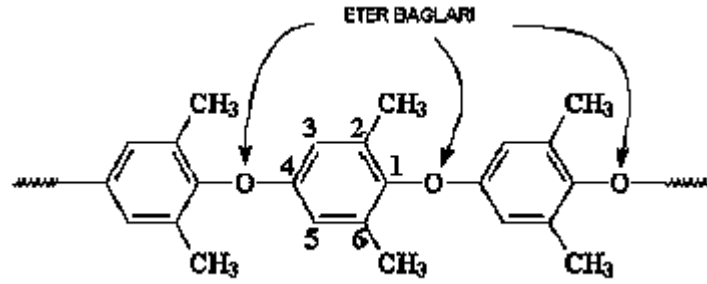
- Fraksiyonlandırmaya başlamadan önce polimerin çözülmesi işlemi başka bir kap içinde gerçekleştirilmelidir. Böylece çözünmeyen taneciklerin ayrılması da kolay olur.
- Kullanılan ısıtma banyosunun sıcaklığı sabit tutacağından ve dikkatli ısıtma soğutma sağlayacağından emin olunmalıdır.
- Tekrar çöktürülmüş polimerin süzülmesi çoğunlukla vakum ya da basınç ile olur. Bazen çökmüş polimer tanecikleri çok küçük olabilir. Bu yüzden süzme yerine santrifüj etmek gerekebilir.



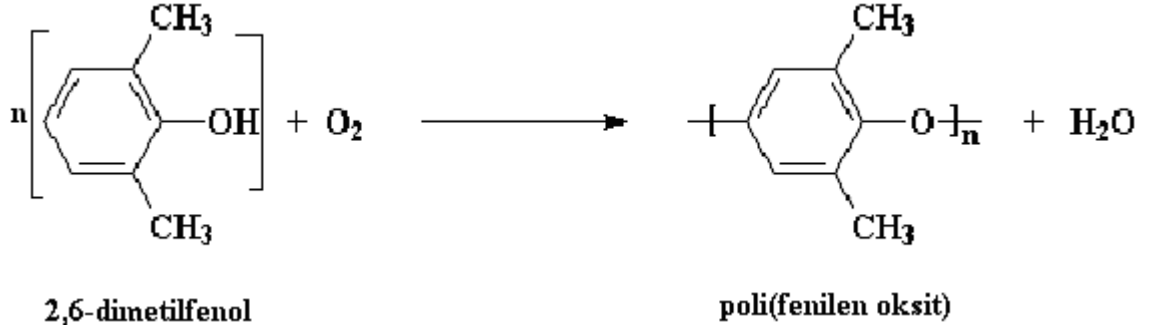
## 2.9. POLİ(FENİLEN OKSİT) (PPO) HAKKINDA GENEL BİLGİ

Poli(fenilen oksit) diğer bir ifade ile Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) (PPO) mühendislik termoplastığı de denilen yüksek performanslı bir polimerdir.

PPO, 1,4 pozisyonlarında eter bağları ile biraraya gelmiş fenilen halkalarından oluşmaktadır. 2,6 karbonlarına da metil bağlanmıştır. Polifenilen eter de denilmektedir.



PPO, 2,6-dimetilfenol'un oksidatif bağlama polimerizasyonu ile elde edilmektedir.  $H_2O$  yan üründür yani bu bir (oksidatif) kondensasyon polimerizasyonudur.



Yüksek sıcaklığa dayanıklı olması en büyük avantajıdır.  $210\text{ }^\circ\text{C}$  gibi yüksek bir camsı geçiş sıcaklığı vardır. Fakat böyle bir ısı direncinin bir bedeli vardır. Birçok polimere şekil verilebilmesi için yüksek sıcaklıklarda akışkan hale getirilir, fakat eğer polimer istenilen yüksek sıcaklıklarda akışkan hale gelmiyorsa ona şekil vermek de zordur. Bu yüzden PPO genellikle polistiren (PS) ile blend yani alaşım haline getirilerek kullanılır. Bu sayede PPO hem kolay işlenir hale gelir hem de esneklik kazanır.

Katı, şeffaf olmayan, yüksek sıcaklık ve nem ortamında şeklini koruyabilen , işlenmesi zor, dayanıklı bir polimerdir. [35,37]

Poli(fenilen oksit) çok iyi elektriksel özelliklere sahiptir ve asit ve bazlara karşı çok iyi direnç gösterir. Birçok kimyasal maddeye karşı dayanıklı olduğu halde hidrokarbonlardan çabuk, kolayca etkilenir. Poli(fenilen oksit) yüksek mekanik ve dielektrik dayanıklılığa sahiptir [37].

Tablo 2.9 : PPO'nun kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı

<b>Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı</b>	
Seyreltik asit	Çok iyi
Seyraltik Baz	Çok iyi
Yağlar ve Gres yağı	Çok iyi
Alifatik Hidrokarbonlar	Orta
Aromatik Hidrokarbonlar	Zayıf
Halojenli hidrokarbonlar	Zayıf
Alkoller	Orta

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

##### 3.1.1. Poli(fenilen oksit) :

(Scientific Polymer products, Inc.) Yaklaşık molekül ağırlığı (Mw) 50 000, yoğunluğu 1.06, camsı geçiş sıcaklığı 210<sup>0</sup> C'dir. Benzen, kloroform, piridin, THF ve toluende çözünür. Metanolde çözünmez.

##### 3.1.2. Metanol : Merck Methanol CH<sub>3</sub>OH, Molekül ağırlığı: 32,04 g/mol.

Polimer örnek için çöktürücü olarak kullanılmıştır.

##### 3.1.3. Kloroform : Merck Chloroform CHCl<sub>3</sub> , Molekül ağırlığı: 119,38 g/mol.

Polimer örnek için çözücü olarak kullanılmıştır.

## 3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR

### 3.2.1. Ubbelohde Viskozimetresi :



Şekil 3.1 : Cannon 50 B153 Ubbelohde viskozimetresi

### 3.2.2. Viskozite Banyosu:

Temp-Trol Viscosity Bath-Precision scientific Inc.



Şekil 3.2 : Viskozite Banyosu

### 3.2.3. Taramalı Diferansiyel Kalorimetre ( DSC ):

Taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC); örnek ve referansa ısıtma, soğutma veya sabit bir sıcaklıkta tutulma gibi programlar uygulandığında alınan veya verilen enerji miktarını ölçer. Ayrıca hassasiyetle ölçülebilecek bir değer olan elektrik akımını izlediğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilebilir.

Bu çalışmada camsı geçiş sıcaklıkları (  $T_g$  ) taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC) (TA Instruments DSC 2910) kullanılarak ölçülmüştür. (Şekil 3.3). Ölçümler  $N_2$  gazı ortamında yapılmıştır. Cihazın sıcaklık kalibrasyonu İndiyum kullanılarak yapılmıştır. İndiyumun erime sıcaklığı ( $T_m$ )  $156.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir.



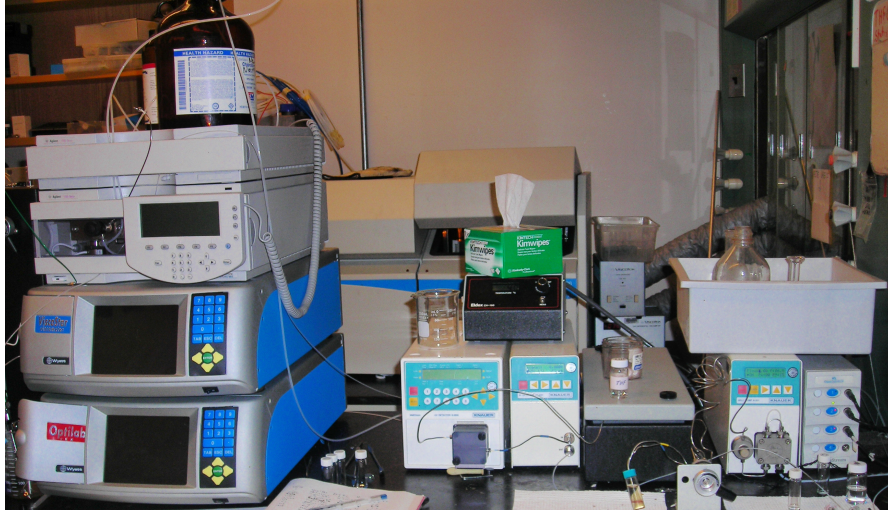
**Şekil 3.3:** Taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC) (TA Instruments DSC 2910)

Ölçüm sırasında 10 mg'lık örnekler  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  'den  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  'ye ısıtma hızı  $20\text{ }^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$  olacak şekilde ısıtılmıştır. Soğutma hızı  $20\text{ }^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$  olacak şekilde  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  'ye soğutuldu. İkinci ısıtmada, örnekler  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  'den  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  'ye  $20\text{ }^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$  hızla yapıldı.  $T_g$  ölçümleri ikinci ısıtma periyodundan dönüm noktası olarak elde edilmiştir.

### 3.2.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi ( GPC ) :

Yüksek basınç altındaki sıvı kromatografisi tekniği organik ve sulu çözeltiler kullanarak polimerik örneklerin molekül ağırlığını tayin etmeyi sağlar. Cihaz, 3 deteksiyon ünitesine (ışık saçılımı, viskometri and kırılma indisi) sahiptir. Böylece mutlak molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, polidispersiyon ve intrinsik viskozite elde edilebilir.

Bu çalışmada molekül ağırlığını ve molekül ağırlığı dağılımını belirlemek için Jel geçirgenlik kromatografisi (Gel Permeation Chromotography) (GPC) (Knauer HPLC Pump K-501 ve R1 detector K-2301) kullanılmıştır.



Sekil 3.4 : Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)  
(Knauer HPLC Pump K-501 ve R1 detektör K-2301)

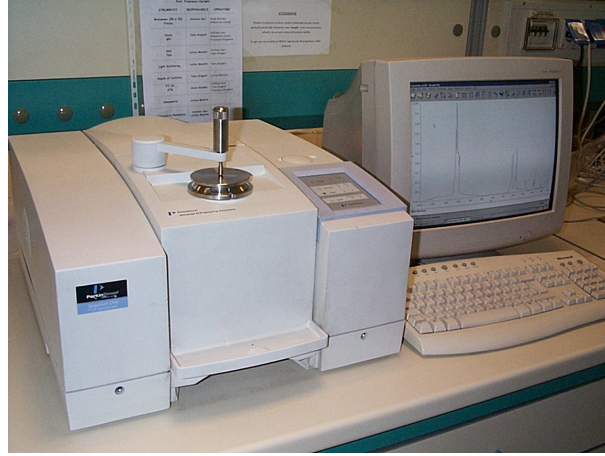
PPO'nun ve fraksiyonlarının molekül ağırlığı ölçümleri tetrahidrofur (THF) içeren kolon kullanılarak 35 °C 'de 1.0 mL/min akış hızı ile yapılmıştır.

Örnekler, 1 ml THF ve 0.1 ml toluende çözülerek GPC'de molekül ağırlıklarına ve molekül ağırlığı dağılımlarına polistiren standartı (Polymer Labs, Inc.) kullanılarak bakılmıştır.

### 3.2.5. ATR ( Attenuated Total Reflectance ) :

Azaltılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflectance) (ATR), gıda analizleri, biomedikal uygulamalar, polimerler ve ince filmler için katı, toz, hamur ya da sıvı örneklerin incelenmesinde kullanılmaktadır. FT-IR ile aynı çalışma prensibine sahip olmakla beraber sıvı ve çözelti halindeki örneklerin tanınmasında kullanılmaktadır[32].

Bu çalışmada PPO ve fraksiyonlarının tanımlanabilmesi için ATR ( Attenuated Total Reflectance, Perkin Elmer Precisely Spectrum One ) kullanılmıştır.



Şekil 3.5: ATR ( Attenuated Total Reflectance, Perkin Elmer Precisely Spectrum One )

### 3.2.6. Analitik Terazisi :

Bu çalışmada Mettler AE 200 terazisi örnekleri tartmak için kullanılmıştır. Ölçüm aralığı hassasiyeti ise 0 -200 g (0.1 mg) dır.

### 3.3. DENEYİN YAPILIŞI

#### 3.3.1. PPO Çözeltisinin Hazırlanması ve Çöktürülmesi

2.5 g PPO, 2.5 litre kloroformda çözüldü. Metanol ile aşağıya doğru çöktürerek fraksiyonlandırma işlemi ile 25<sup>0</sup>C’de yapıldı.

Her fraksiyon metanol ilavesi ile bulanıklık noktasına geldikten sonra sabit sıcaklıkta 12 saat bekletilerek çökmenin daha iyi olması sağlandı.

Tablo 3.1: Herbir fraksiyon için eklenen metanol miktarı

Fraksiyon	Eklenen Metanol Miktarı (ml)
1	917
2	85
3	50
4	24
5	5

Fraksiyonları çözeltilerden ayırmak için su trompu ile süzme işlemi yapıldı ve her fraksiyon sabit tartıma gelene kadar 80<sup>0</sup> C’de vakumlu etüvde kurutuldu.

Her bir fraksiyonun molekül ağırlığı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile tayin edilmiştir. Ayrıca fraksiyonların Azaltılmış Toplam Yansıma (ATR) kromatogramlarına bakılarak piklerde kayma olup olmadığı incelenmiştir. Taramalı Diferansiyel Kalorimetre ile örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları bulunmuştur.

Çöktürerek elde edilen fraksiyonlar kloroformda çözülüp 4 değişik konsantrasyonda (%8, %4, %2, %1) (w/v) (g/l) çözeltileri hazırlandı. Her çözeltinin 25<sup>0</sup> C’ de viskozite banyosunda ubbelohde viskozimetresi kullanılarak akma süreleri bulunmuştur. Her



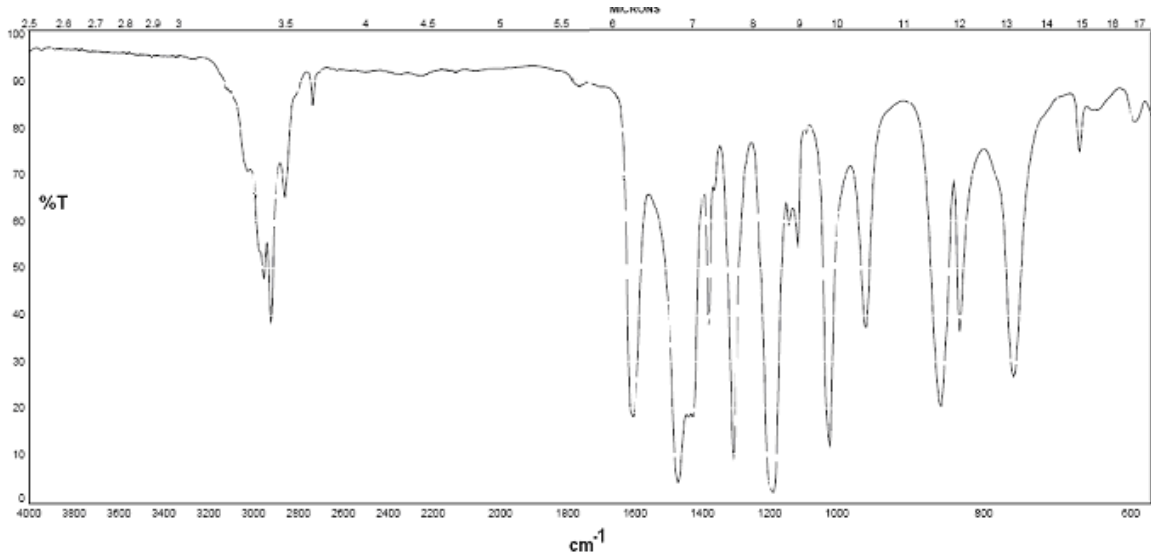
ölçümden sonra viskozimetre çözücü (kloroform) ile yıkanarak kurutulmuş ve kloroformun akma zamanı kontrol edilerek ölçümlere devam edilmiştir. Aynı konsantrasyondaki çözeltinin en az sekiz kere viskoziteleri ölçülmüştür.

Akma zamanları birbirine çok yakın (% 0.1 hata ile) bulunmuştur ve aritmetik ortalamaları alınmıştır. Akma zamanlarından yararlanılarak spesifik viskozite ( $\eta_{sp}$ ) hesaplanmıştır. Daha sonra indirgenmiş viskozite ( $\eta_{sp} / c$ ) ile konsantrasyon arasında çizilen grafiğin kesim noktasından yararlanılarak her bir fraksiyon için intrinsik viskozite  $[\eta]$  bulunmuştur. Herbir fraksiyonun molekül ağırlığı THF kolonlu Jel Geçirgenlik Kromatografisi ile tayin edilmiştir. Daha sonra Mark – Houwink bağıntısı kullanılarak polimerin  $\alpha$  ve k sabiti hesaplanmıştır.

## 4. BULGULAR

### 4.1. PPO FRAKSİYONLARININ ATR İLE TANINMASI

Fraksiyonların tanınması amacıyla ATR (Attenuated Total Reflectance, Perkin Elmer Precisely Spectrum One) kullanıldı.



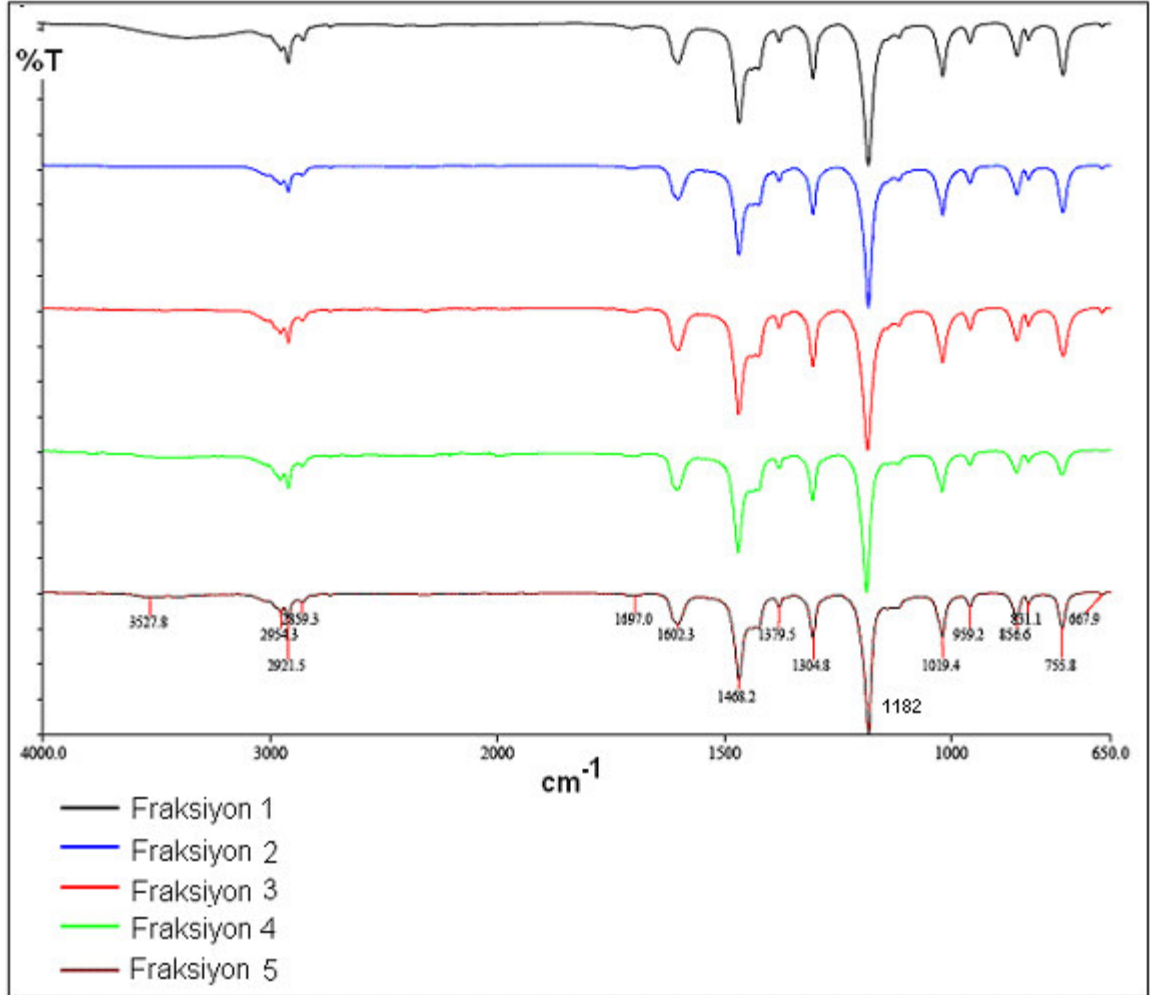
Şekil 4.1 : Ticari PPO'nun ATR spektrumu

Şekil 4.1'de PPO'nun saf haldeki ATR spektrumu görülmektedir. Şekil 4.2'de çöktürme sonucu elde edilen her bir fraksiyonun ATR spektrumları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Herbir fraksiyonlandırma işlemi sonucu elde edilen ATR piklerinde herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Elde edilen ATR spektrumlarında

- 1182  $\text{cm}^{-1}$  aromatik düzlem içi C-H gerilmesini,
- 1468  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilmesini,
- 1602  $\text{cm}^{-1}$  aromatik halka C-C gerilmesini,
- 2921  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkasına bağlı simetrik  $\text{CH}_3$  gerilmesini,
- 1019  $\text{cm}^{-1}$  C-O-C simetrik gerilmesini göstermektedir.

Ayrıca PPO birimlerinin titreşim bantları 1602, 1468, 1304 ve 1182  $\text{cm}^{-1}$  açıkça görülmektedir [38,39].

ATR spektrumlarında parmak izi bölgesi olan 650-1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında da görüldüğü gibi elde edilen fraksiyonların hepsi aynı bileşime sahip olup fraksiyonların PPO'ya ait olduğu ayrıca içlerinde safsızlık olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.2 : PPO fraksiyonlarının ATR spektrumları

#### 4.2.PPO FRAKSİYONLARININ MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ BELİRLENMESİ

Her bir fraksiyonun molekül ağırlıklarına THF kolonlu Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) (Knauner HPLC Pump K-501, R1 detector K-2301) kullanılarak bakıldı.

**Tablo 4.1** : PPO ve Fraksiyonlarının  $M_p$ ,  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ,  $M_{z+1}$ ,  $M_v$  ve PD 'ye karşı ölçümleri gösterilmiştir.

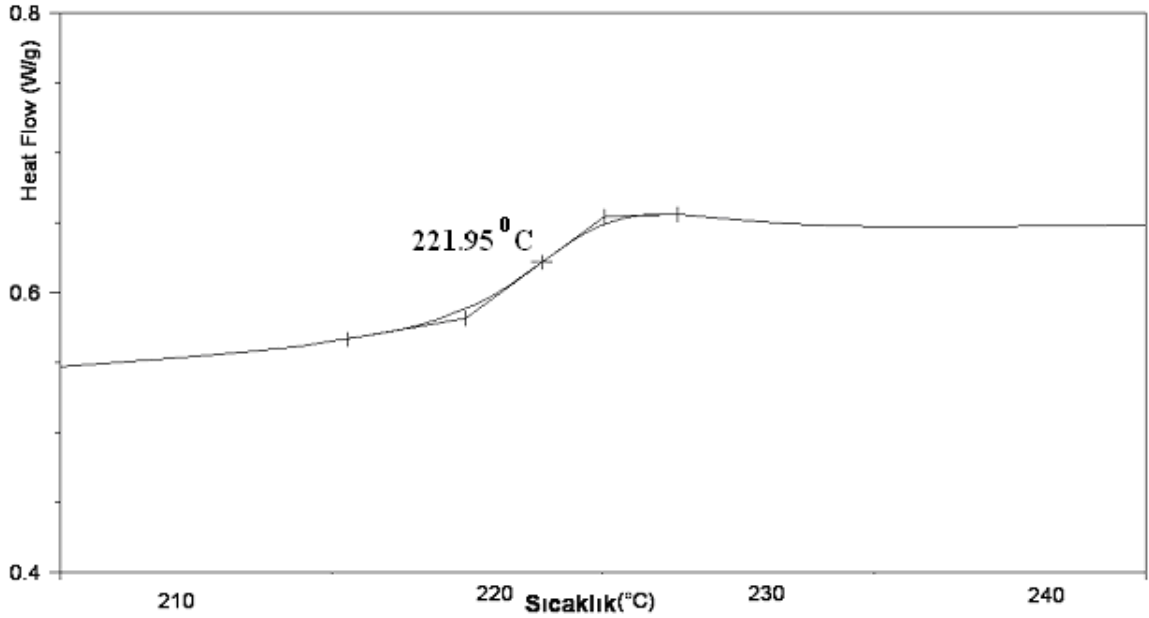
	$M_p$	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_{z+1}$	$M_v$	PD
<b>PPO ( ticari )</b>	32000	22000	48000	87000	131000	43300	2.1818
<b>1. Fraksiyon</b>	97200	88800	116100	151000	195200	111600	1.3074
<b>2. Fraksiyon</b>	53000	48600	61500	78200	99500	59300	1.2654
<b>3. Fraksiyon</b>	33700	33300	42400	56200	76700	40800	1.2733
<b>4. Fraksiyon</b>	22900	21700	27700	36400	48250	26700	1.2765

Molekül ağırlığı tayininde 5. fraksiyon az elde edildiği için molekül ağırlığı tayin edilememiştir.

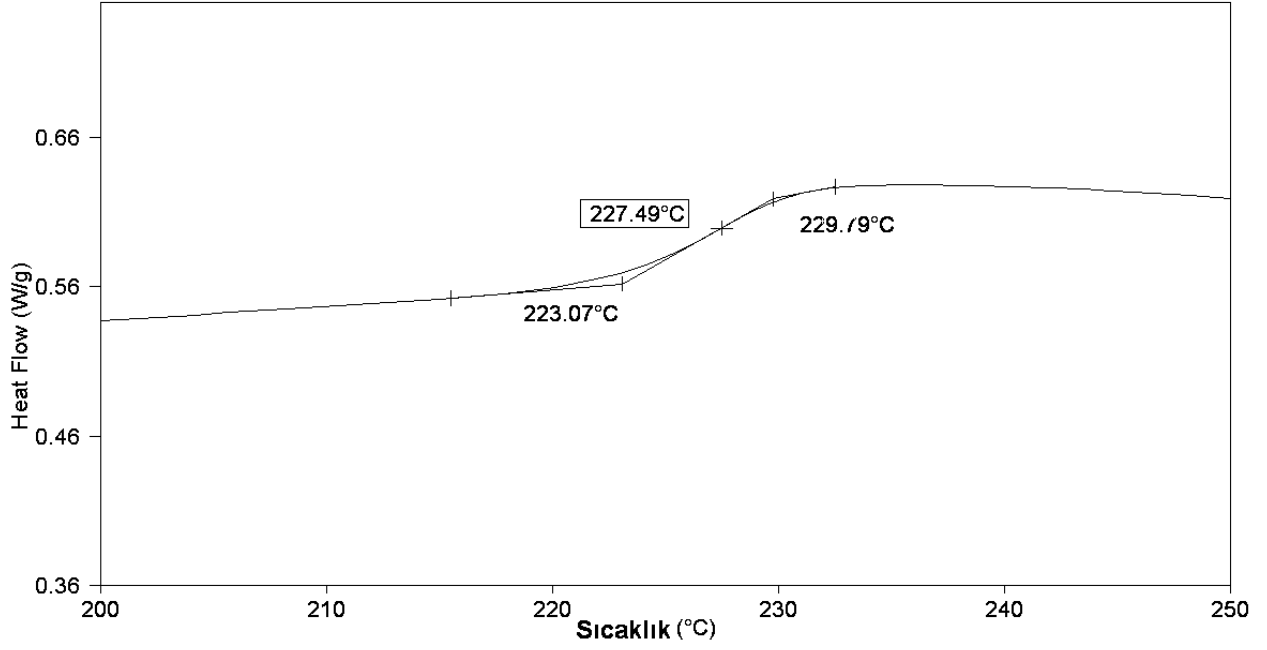
### 4.3. PPO FRAKSİYONLARININ ISISAL ANALİZİ

Her bir fraksiyonun camsı geçiş sıcaklıklarına ( $T_g$ ) Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC) (DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter Du Pont Instruments) kullanılarak bakıldı.

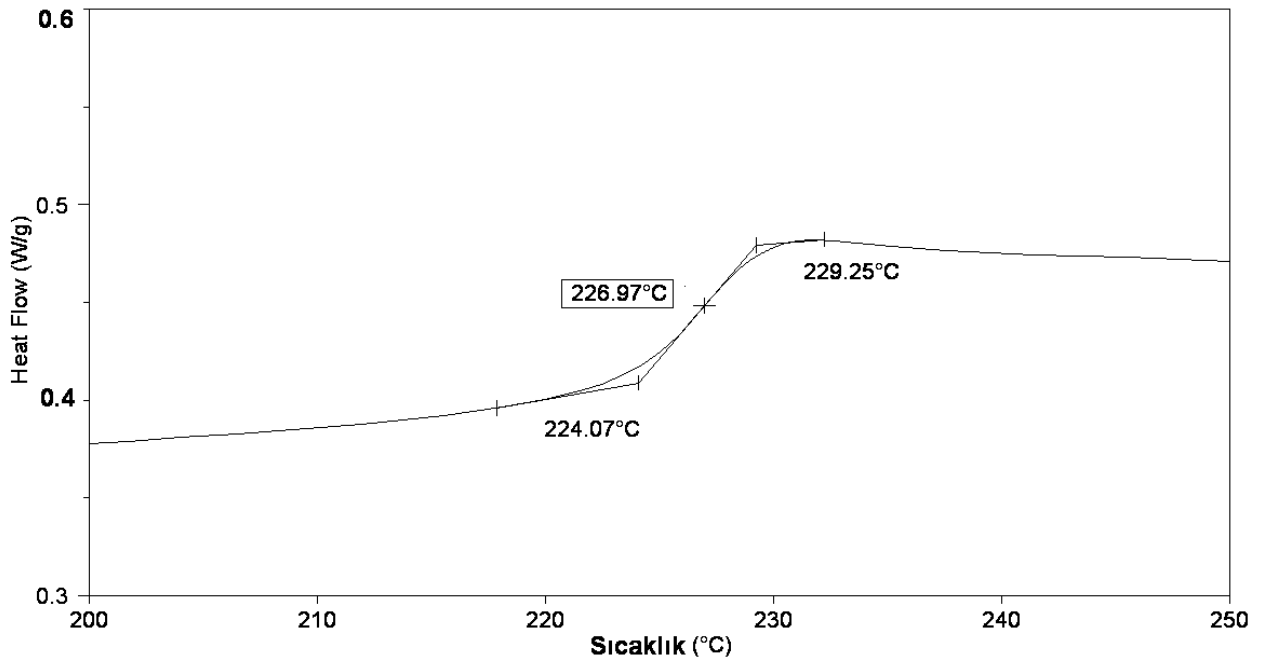
Şekil 4.3'de fraksiyonlandırma işleminden önceki PPO'nun DSC termogramı görülmektedir ve camsı geçiş sıcaklığı  $221.95^{\circ}\text{C}$  bulunmuştur.



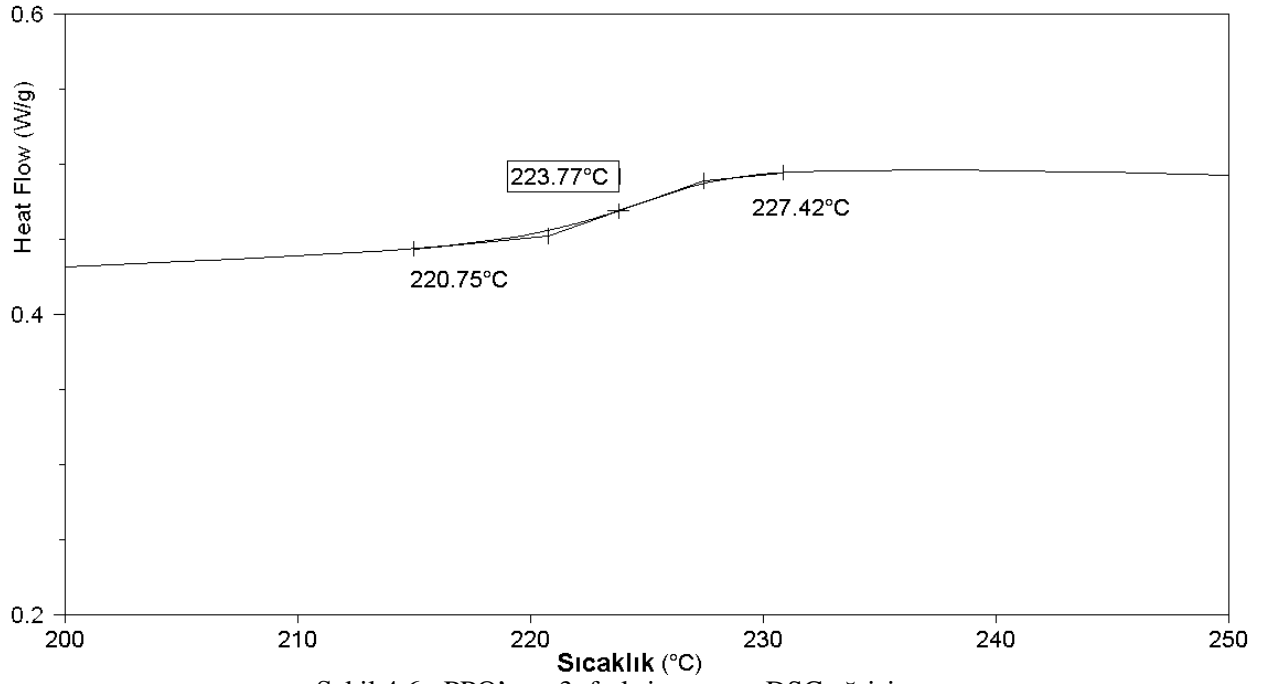
Şekil 4.3 : Ticari PPO'nun DSC eğrisi



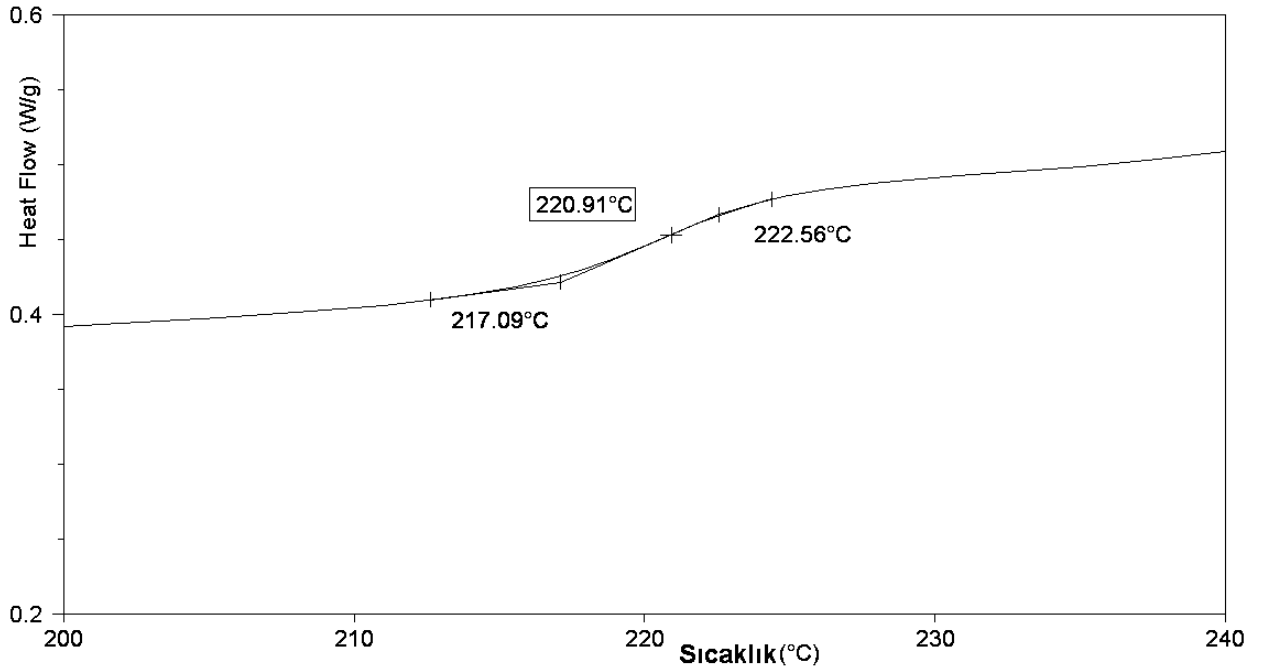
Şekil 4.4 : PPO'nun 1. fraksiyonunun DSC eğrisi



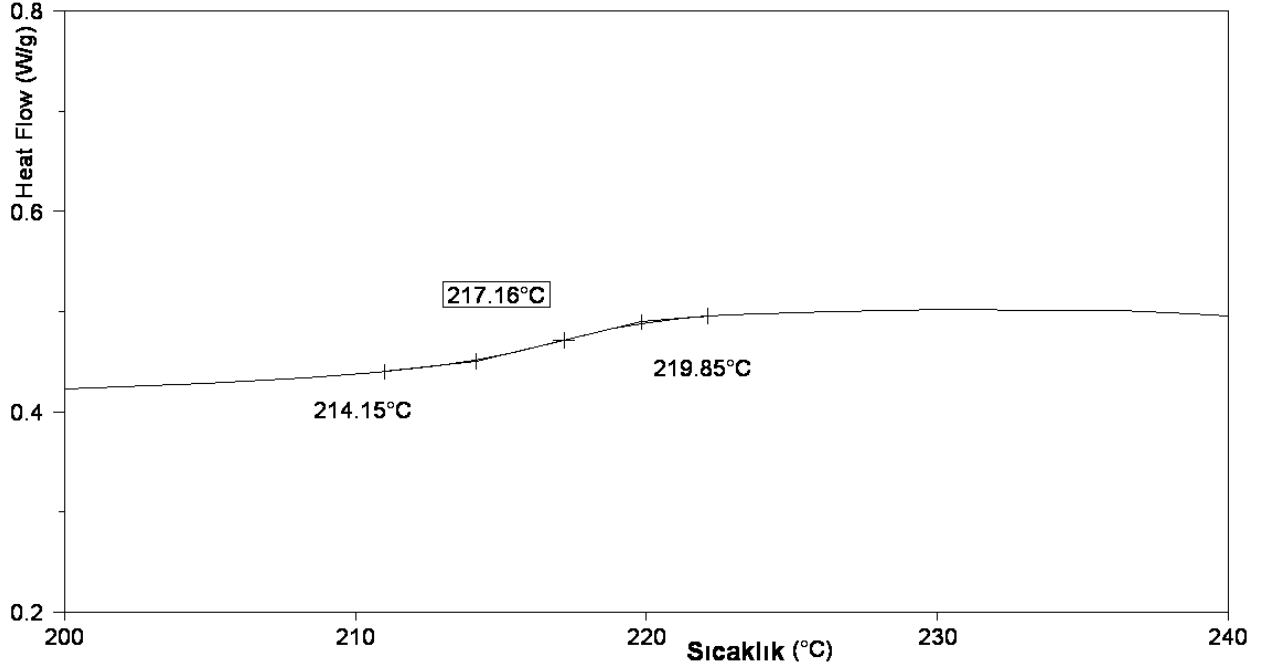
Şekil 4.5 : PPO'nun 2. fraksiyonunun DSC eğrisi



Şekil 4.6 : PPO'nun 3. fraksiyonunun DSC eğrisi



Şekil 4.7 : PPO'nun 4. fraksiyonunun DSC eğrisi



Şekil 4.8: PPO'nun 5. fraksiyonunun DSC eğrisi

Tablo 4.2 : PPO ve Fraksiyonlarının ( 1,2, 3,4 ve 5 ) T<sub>g</sub>'leri gösterilmiştir.

<b>PPO ve Fraksiyonları</b>	<b>T<sub>g</sub> (° C)</b>
PPO ( ticari )	221.95
1. Fraksiyon	227.49
2. Fraksiyon	226.97
3. Fraksiyon	223.77
4. Fraksiyon	220.91
5. Fraksiyon	217.16

Buna göre molekül ağırlığı büyük olan ilk fraksiyonun camsı geçiş sıcaklığı 227.49<sup>0</sup> C bulunmuştur. Fraksiyonlandırma işlemi devam ettikçe yani molekül ağırlığı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığında azalma gözlenmiştir.



#### 4.4. VİSKOZİTE ÖLÇÜMLERİ

Saf kloroformun 25<sup>0</sup> C`de viskozitesi ubblohde viskozimetresi ile ölçüldü. Kloroformun akma süresi ( t<sub>0</sub> ) 89.6 sn bulundu.

Her bir fraksiyondan hazırlanan değişik derişimlerdeki (8; 4; 2; 1)(w/v)(g/l) çözeltilerin akma süreleri ölçüldü ve

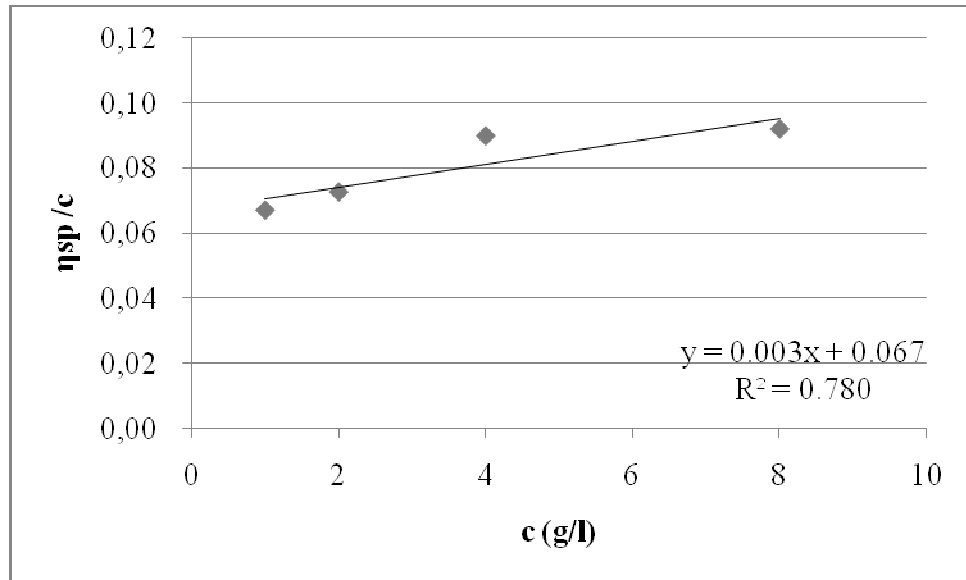
$$\eta_{sp} = ( t - t_0 ) / t_0$$

bağıntısından yararlanılarak herbir fraksiyon için spesifik viskozite (  $\eta_{sp}$  ) ve sonrasında  $\eta_{sp}/c$  değerleri hesaplandı.

c'ye karşılık  $\eta_{sp} /c$  grafiği çizilerek doğrunun y-kaymasından intrinsik viskozite  $[\eta]$  hesaplandı. Hesaplanan intrinsik viskozite  $[\eta]$  değerleri ile GPC ile tayin edilen molekül ağırlıklarının logaritmaları alınarak Mark-Houwink denkleminde yola çıkılarak  $\log M$  karşılık  $\log [\eta]$  grafiği ile viskozite sabitleri olan  $\alpha$  ve K hesaplandı.

Tablo 4.3: Fraksiyon 1'in akma süreleri ve  $\eta_{sp}$  ile  $\eta_{sp}/c$  değerleri

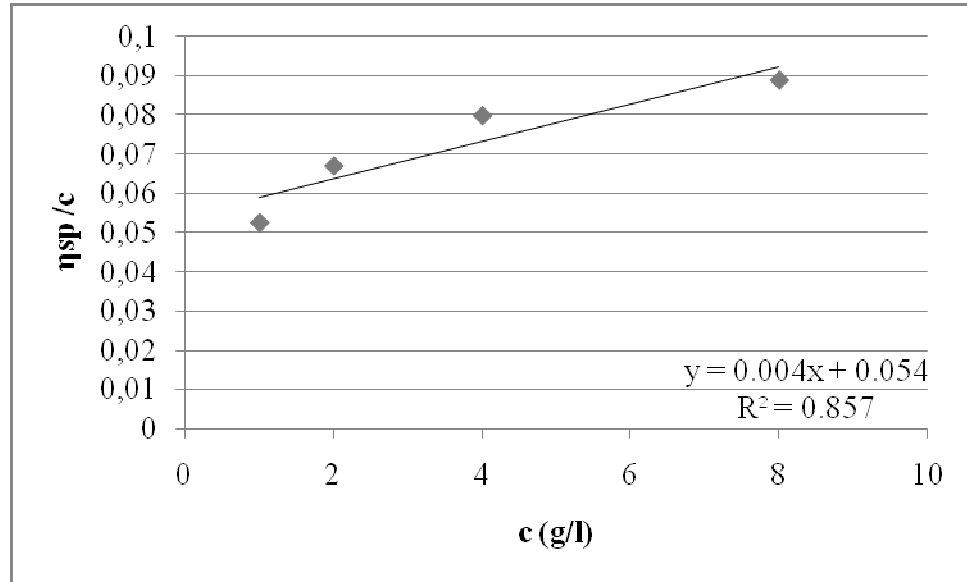
Fraksiyon 1 c (g/l) (w/v)	Akma süresi (s)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$ (l/g)
8	155.5	0.7355	0.091936
4	121.8	0.3594	0.089844
2	102.6	0.1451	0.072545
1	95.6	0.067	0.066964

Şekil 4.9 : Fraksiyon 1'in c'ye karşılık  $\eta_{sp}/c$  grafiği

Şekil 4.9'deki grafikten elde edilen intrinsik viskozite  $[\eta]$  değeri 0.067 l/g' dir.

Tablo 4.4: Fraksiyon 2'nin akma süreleri ve  $\eta_{sp}$  ile  $\eta_{sp}/c$  değerleri

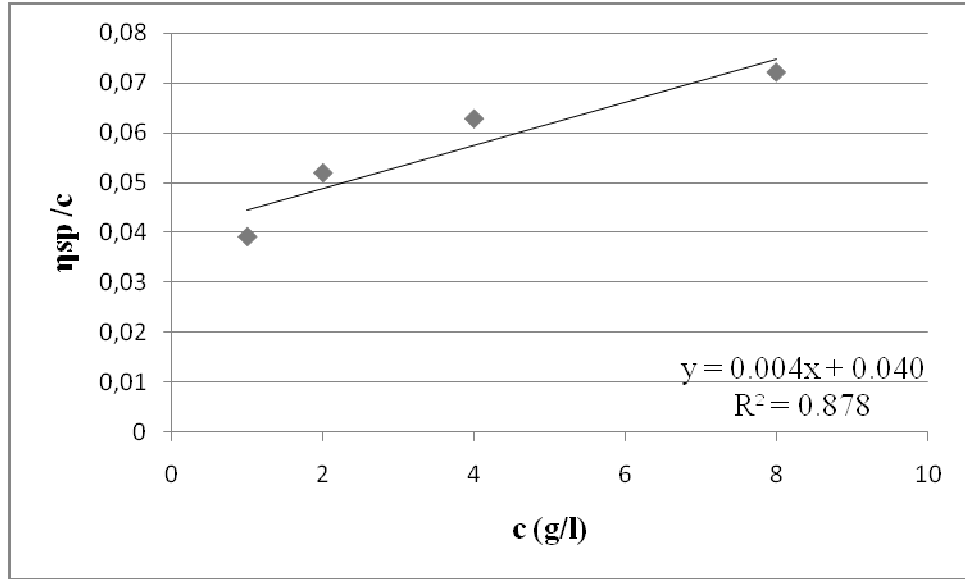
Fraksiyon 2 c (g/l) (w/v)	Akma süresi (s)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$ (l/g)
8	153.3	0.7109	0.088867
4	118.2	0.3192	0.079799
2	101.6	0.1339	0.066964
1	94.3	0.0525	0.052455

Şekil 4.10 : Fraksiyon 2'nin  $c$ 'ye karşılık  $\eta_{sp}/c$  grafiği

Şekil 4.10'daki grafikten elde edilen intrinsik viskozite  $[\eta]$  değeri 0.054 l/g'dür.

Tablo 4.5: Fraksiyon 3'ün akma süreleri ve  $\eta_{sp}$  ile  $\eta_{sp}/c$  değerleri

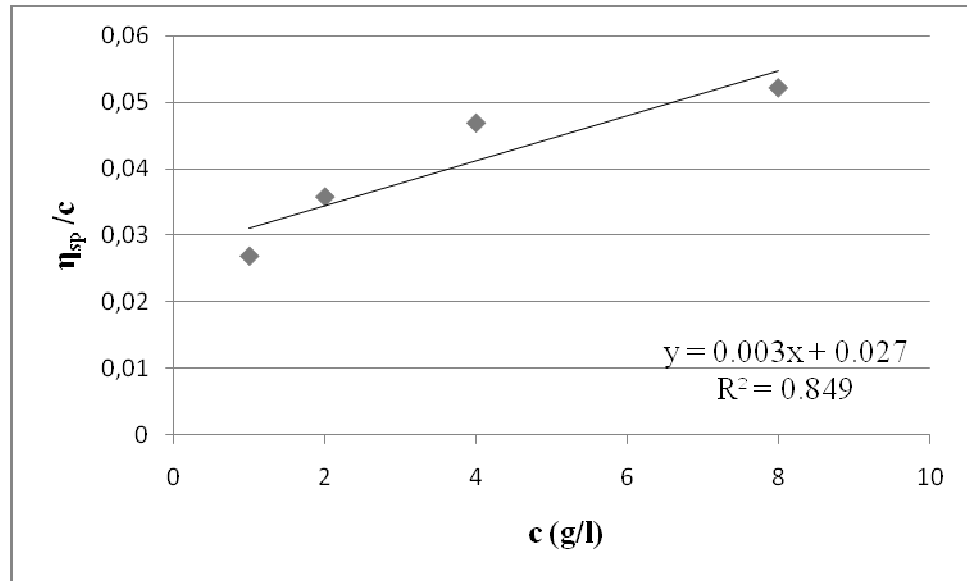
Fraksiyon 3 c (g/l) (w/v)	Akma süresi (s)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$ (l/g)
8	141.3	0.5771	0.072126
4	112.1	0.2512	0.062779
2	98.9	0.1038	0.051897
1	93.1	0.0391	0.039063

Şekil 4.11 : Fraksiyon 3'ün c'ye karşılık  $\eta_{sp}/c$  grafiği

Şekil 4.11'deki grafikten elde edilen intrinsik viskozite  $[\eta]$  değeri 0.040 l/g'dır.

Tablo 4.6: Fraksiyon 4'ün akma süreleri ve ( $\eta_{sp}$ ) ile  $\eta_{sp}/c$  değerleri

Fraksiyon 4 c (g/l) (w/v)	Akma süresi (s)	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$ (l/g)
8	127	0.4174	0.052176
4	106.4	0.1875	0.046875
2	96	0.0714	0.035714
1	92	0.0268	0.026786

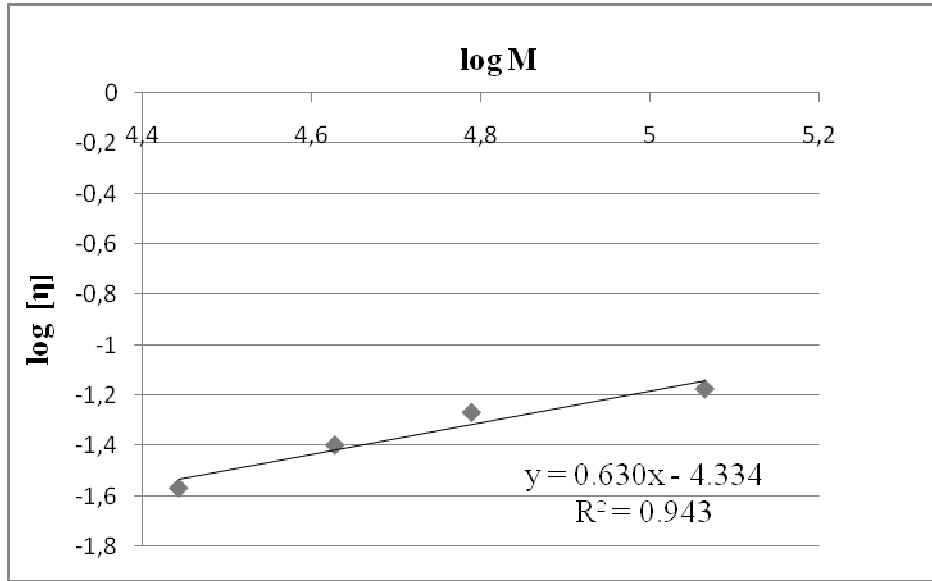
Şekil 4.12 : Fraksiyon 4'ün c'ye karşılık  $\eta_{sp}/c$  grafiği

Şekil 4.12'deki grafikten elde edilen intrinsik viskozite  $[\eta]$  değeri 0.027 l/g'dır.

Herbir fraksiyonun intrinsik viskozite değerleri ve GPC ile tayin edilen moleköl ağırlıkları Tablo 4.7’de listelenmiştir.

Tablo 4.7: Fraksiyonların  $[\eta]$  değerleri ile moleköl ağırlıkları ve logaritma değerleri

	$[\eta]$	$\log [\eta]$	M	$\log M$
Fraksiyon 1	0.067	-1.17393	116100	5.06483
Fraksiyon 2	0.054	-1.26761	61500	4.78888
Fraksiyon 3	0.040	-1.39794	43000	4.63347
Fraksiyon 4	0.027	-1.56864	27700	4.44248



şekil 4.13 : Fraksiyonların  $\log M$ 'e karşılık  $\log [\eta]$  grafiği

Şekil 4.12 'deki grafikten elde edilen doğru denklemi

$$y = 0.630x - 4.334$$

olarak bulundu ve Mark-Houwink denkleminde yararlanılarak K ve  $\alpha$  sabitleri hesaplandı.

Mark-Houwink denklemi

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$$

Buna göre grafiğin eğimi  $\alpha$ 'ya, kesim noktası da  $\log K$ 'ya eşittir.

Buna göre PPO'nun 25<sup>0</sup>C'de ve çözücü olarak kloroform kullanıldığındaki viskozite sabitleri:

$$\alpha = 0.630,$$

$$\log K = -4.334$$

$$K = 4.6345 \times 10^{-5} \text{ l/g}$$

$$K = 4.6345 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 / \text{g}$$

olarak hesaplanmıştır.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit)'in kloroformda çözülüp metanolde fraksiyonlandırılması ile 25<sup>0</sup>C'de 5 ayrı fraksiyon elde edilmiştir ve polimerin viskozite sabitleri olan  $\alpha$  ve K değerleri hesaplanmıştır. Fraksiyonlandırma işlemi sonucu elde edilen fraksiyonlar değişik molekül ağırlıklı poli(fenilen oksit) olup ATR sonuçları ile desteklenmiştir. Her fraksiyon için elde edilen ATR piklerinde herhangi bir kayma gözlenmemiş ve PPO birimlerinin titreşim bantları 1602, 1468, 1304 ve 1182 cm<sup>-1</sup> açıkça görülmüştür. Bu durum çöktürme ile elde edilen fraksiyonların değişik molekül ağırlıklı poli(fenilen oksit)'e ait olduğunu göstermiştir.

Fraksiyonların Jel Geçirgenlik kromatografisi kullanılarak molekül ağırlıkları bulunmuştur. Buna göre ilk çöktürme işleminde sonra elde edilen 1. fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 116100 iken, 2. fraksiyonun 61500, 3. fraksiyonun 42400 ve 4. fraksiyonun molekül ağırlığı 27700 bulunmuştur. 5. fraksiyonun molekül ağırlığı tayin edilememiştir. Molekül ağırlığı dağılım indeksi 1.27 ile 1.31 değerleri arasında değişmekte olup oldukça hassas sonuçlar elde edilmiştir.

Örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları Taramalı Diferansiyel Kalorimetrede tayin edilmiş olup molekül ağırlığı azaldıkça camsı geçiş sıcaklıklarında 227.49 <sup>0</sup>C' den 217.16 <sup>0</sup>C' ye kadar düşüş gözlenmiştir. Molekül ağırlığı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığı azalmaktadır.

Fraksiyonların ubbelohde viskozimetresi ile viskozite banyosunda akma zamanı tayininden yararlanılarak spesifik viskozite bulunmuş, konsantrasyona karşı çizilen grafiğin kesim noktasından intrinsik viskozite  $[\eta]$ : 1. fraksiyon için 0.067, 2. fraksiyon için 0.054, 3. fraksiyon için 0.040, 4.fraksiyon için 0.027olarak hesaplanmıştır.



Molekül ağırlıklarının Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile ölçülen değerlerinden yararlanılarak ve Mark-Houwink denklemi yardımıyla PPO'nun 25<sup>0</sup> C'de kloroform için viskozite sabitleri  $\alpha = 0.660$  ve  $K = 4.6345 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 / \text{g}$  bulunmuştur. Literatür taramasında Poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) için bu değerlere rastlanamamış olup bulunan değerler ilgili polimer için 25<sup>0</sup> C'de özgün değerlerdir.

## KAYNAKLAR

1. SAÇAK MEHMET, 2004, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-8640-27-5
2. FLORY PAUL J., 1953, Polymer Chemistry, Cornell University Press, 0-8014-0134-8.
3. BEŞERGİL BİRSEN, 2003, Polimer Kimyası, Gazi Yayınları, Ankara.
4. SAÇAK MEHMET, 2005, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-8895-82-6
5. BİKOVA T., TREMAMİS A., 2002, Problems of the MMD analysis of cellulose by SEC using DMA/LiCl: A review, Carbohydrate polymers, 48: 23-28
6. <http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=550000100> [Ziyaret tarihi: 11 Mart 2007]
7. IKHUORIA E. U., AIGBODION A. I., 2006, Determination of Solution Viscosity Characteristics of Rubber Seed Oil Based Alkyds Resins, Wiley InterScience
8. <http://www.polymerchemistryhypertext.com> [Ziyaret tarihi: 11 Mart 2007]
9. FRANCUSKIEWICZ FRIEDER, 1994, Polymer Fractionation , Springer-Verlag,
10. CROMPTON TR , 1991, *Analysis of Polymers*, Pergamon, Oxford, 978-0080339368.
11. HUMMEL, D. O.; SCHOLL, F., 1990. *Atlas of Polymer and Plastic Analysis*, 2nd ed.; Hanser: Munich,; p 61.
12. RIESS G, CALLOT P, 1977, In: Tung LH (ed) *Fractionation of Synthetic Polymers*. Marcel Dekker, New York, p 445

13. SCHRÖDER E. MÜLLER G, ARNDT KF, 1989, *Polymer Characterization*. Hanser, Munich; *Polymer Characterization*. Akademie-Verlag, Berlin.
- 14 FUCHS O, SCHMIEDER W, 1967, In : Cantow MRJ, *Polymer Fractionation* Academic Press New York , p 341
15. ELLIOT JH, 1967, Cantow MJR *Polymer Fractionation*. Academic, New York
16. FUCHS O, 1950, *Macromol Chem* 5:245; (1951) *Macromol Chem* 7:259;(1956) *Z. Electrochem* 60:229
17. KONINGSVELD R, KLEINTJENS LA, GEERISSENH, SCHÜTZEICHEL P, WOLF BA, 1989, In; *Comprehensive Polymer Science*, vol 1. Pergamon, Oxford, p 293
18. KAMIDE K, 1977, In: Tung LH(ed) *Fractionation of Synthetic Polymers*. Marcel Dekker, New York, p 103
19. THEIL I, CALUGARU EM, FEDMAN D, 1972, *Faserforsch Textil Techn* 23:123
20. DESREUX V, 1949, *Rec Trav Chim* 68:1789;Desreux V, Spiegels MC (1950) *Bull Soc Chim Belges* 59:476;
21. DESREUX V, OTH A, 1952, *Chem Weekblad* 48: 247
22. BAKER CA , WILLIAMS RJP, 1956, *J Chem Soc* , London : 2352
23. MIRABELLA FM, WILD L, 1990, [Determination Of Long-Chain Branching Distributions Of Polyethylenes](#), *Advances In Chemistry Series* (227): 23-44

24. GLOCKNER G, BARTH HG, 1990, [Use Of High -Performance Liquid-Chromatography For The Characterization Of Synthetic Copolymers](#), *Journal Of Chromatography* 499: 645-654 Jan 19
25. Park S., Ko Changhee, Choi Heungyeal, Kwon Kyoony, Chang Taihyun, 2006, Characterization of polydisperse poly(vinyl chloride) by temperature gradient interaction chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1123, 22-25.
26. WIJGA PW, VAV SCHOOTEN J, BOERMA J, 1960, *Makromol Chem* 36:115
27. SHIRAYAMA K, OKADA T, KITA S, 1965, *J Polym Sci A*, 3:907
28. PENNING AJ, 1967, *J Polym Sci* 16:1799
29. KONINGSVELD R, KLEINTJENS LA, GEERISSEN H, SCHÜTZEICHEL P, WOLF BA, 1989, *Comprehensive Polymer Science*, vol 1. Pergamon, Oxford, p 293
30. ROSENTHAL AJ, WHITE BB, 1952, *Ind Engin Chem* 44:2693
31. Loske S., Carmo Gonçalves M., Wolf B.A., 2003, Fractionation of cellulose for the investigation of molecular weight influences on the morphology of membranes, *Journal of Membrane Science*, 214, 223-228.
32. KOTERA A, 1967, In : Cantow MJR (ed) *Polymer Fractionation*, Academic, New York
33. NORBERT M. BIKALES, 1971, *Characterization of Polymers*, Encyclopedia Reprints, Wiley, Interscience

34. 2003, *British Plastics Federation* [Online],  
[www.bpf.co.uk/bpfindustry/plastics\\_materials\\_Polyphenylene\\_Oxide\\_PPO.cfm](http://www.bpf.co.uk/bpfindustry/plastics_materials_Polyphenylene_Oxide_PPO.cfm)  
[Ziyaret tarihi: 11 Mart 2007]
35. 2005, *Polymer Science Learning Center* [Online], The University of Southern Mississippi, Department of Polymer Science, <http://pslc.ws/macrog//ppo.htm>  
[Ziyaret tarihi: 11 Mart 2007]
36. [http://www.harricksci.com/accessories/H\\_HafniumHorizon.pdf](http://www.harricksci.com/accessories/H_HafniumHorizon.pdf) [Ziyaret tarihi: 11 Mart 2007]
37. Jayakannan M., Smitha T.R., 2004, Synthesis and characterization of new telechelic poly(phenyleneoxide)s, *Eroupean Polymer Journal*, 40, 1169-1175.
38. Zhang Shaoling, Xu Tongwen, Wu Cuiming, 2006, Synthesis and characterizations of novel, positively charged hybrid membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Journal of Membrane Science* 269, 142–151
39. Hamad F., Khulbe KC., Matsuura T., 2002, Characterization of gas separation membranes prepared from brominated poly (phenylene oxide) by infrared spectroscopy, *Desalination*, 148, 369-375

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İstanbul'da doğdu. 2000 yılında Florya Tefvik Ercan Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nden, 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Stajını 2003'de "Pharma Vision San. ve Tic. A.Ş. 'de yaptı. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'n Yüksek Lisansa başladı. University of Massachusetts (ABD), Polymer Science and Engineering Bölümünde 2006 yaz döneminde (3 ay) Yüksek Lisans tezi ile ilgili çalışmalar yaptı. Aralık 2006'da İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.

XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 2006: poster sunum ile katıldı.

TÜBİTAK yayın indeksinde A grubu dergileri arasında yer alan European Polymer Journal "Viscometric study on the miscibility of polystyrene/brominated polystyrene blends" 43(2007) 410-415 isimli yayını vardır.

1. Ulusal Kimya Eğitimi Kongresi, İstanbul, 2007: bir adet sözel ve bir adet poster olmak üzere iki adet bildiri ile katıldı.

1. Ulusal Kimya Eğitimi Kongresi, İstanbul, 2007: Organizasyon Komitesinde yer aldı.