

T.C.  
Marmara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü

POLİ(VİNİL ALKOL) POLİMERLERİNİN  
VİSKOZİTE YÖNTEMİ İLE  
MOLEKÜL AĞIRLIĞININ TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mehmet Genç

Danışman  
Doç.Dr.Nermin Uysal

İstanbul - 1985

540  
G 324  
1985

Marmara Üniversitesi  
Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı



T00167

## Ö Z E T

Bu çalışmada molekül ağırlığı farklı olan Poli(Vinil Alkol) örneklerinin altı farklı derişimde sudaki çözeltileri hazırlanarak, herbir çözeltilinin 25°C da intrinsik viskozite değerleri bulunmuştur. Molekül ağırlığı ile intrinsik viskozite arasındaki Mark-Houwink ( $|\eta|=K.M^\alpha$ ) bağıntısından lineer regresyon yöntemiyle sabitler,  $K=2.8 \times 10^{-3}$  (100 ml/g) ve  $\alpha=0.52$  olarak saptanmıştır. Bu değerlerden yararlanarak molekül ağırlığı bilinmeyen iki PVA örneğinin molekül ağırlıkları  $39000 \pm 11000$  ve  $47000 \pm 12000$  olarak bulunmuştur.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmamızda bize maddi ve manevi büyük katkıları olan Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü sayın Prof.Dr.Cemil Şenvar'a, yaptığım tüm çalışmalar süresince değerli yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı devamlı kontrol ederek yön veren danışmanım sayın Doç.Dr.Nermin Uysal'a, Yüksek Lisans ders dönemi ve daha sonrasında yardımlarını gördüğüm Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün tüm öğretim üyeleri ve elemanlarına burada teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ağustos-1985, İstanbul

Mehmet Genç

# İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>SAYFA</u>
BÖLÜM 1- GİRİŞ	1
1.1. Polimer Kimyası -----	1
1.2. Poli(Vinil Alkol) Kimyası -----	3
BÖLÜM 2- POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİN YÖNTEMLERİ VE AMAÇ	10
2.1. Osmotik Basınç Yöntemi ve Işık Saçını- mı Yöntemi ile Molekül Ağırlığı Tayini	10
2.2. Viskozite Ölçümleri ile Molekül Ağırlığı Tayini -----	11
2.3. Poli(Vinil Alkol)'ün Molekül Ağırlığı- nı Tayin Etmek Üzere Yapılan Çalışmalar	15
2.4. Amaç -----	18
BÖLÜM 3- DENEYSEL BÖLÜM	19
3.1. Çözeltilerin Hazırlanması -----	19
3.2. Deney Düzenegi -----	20
3.3. Akma Zamanı Tayini -----	20
3.4. Yoğunluk Tayini -----	21
BÖLÜM 4- DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	23
4.1. Mark-Houwink Bağıntısında K ve $\alpha$ De- ğerlerinin Saptanması -----	23
4.2. 26/88 ve 18/88 Kod Numaralı PVA Örnek- lerinin Molekül Ağırlığı Tayini -----	38
BÖLÜM 5- TARTIŞMA VE SONUÇ	44
KAYNAKLAR	47

## BÖLÜM 1

### G İ R İ Ş

#### 1.1. Polimerler Kimyası

Polimer molekülü, monomer denilen küçük moleküllerin biribirine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturduğu büyük bir moleküldür. Polimer molekülüne polimer zinciri de denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerin elde edilmesine yol açan tepkimelere polimerizasyon tepkimeleri denir. Polimer zincirinin içerdiği monomerlerin cinsi bir ise homopolimer, iki ise kopolimer, üç ise terpolimer adını alır. Polimerlerin çoğu genellikle 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur. Polimerler doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal polimerler selüloz, nişasta, proteinler vs., yapay polimerler plastikler, fiberler, elastomerler, yapıştırıcılar vs.

Monomerlerin polimerlere dönüşmeleri iki şekilde olur. 1- Kademeli polimerizasyon (Polikondansasyon), 2- Katılma veya zincir polimerizasyonu. Aynı monomerden oluşan polimerlerin, polimerleşme süresindeki koşullara göre farklı molekül

ağırlıklı türleri ortaya çıkar. Polimerler ile diğer bileşikler arasındaki en önemli fark, polimerlerin molekül ağırlıklarınının tam olarak bulunamayışıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı kullanılır.

Polimerler için kullanılan molekül ağırlık ortalamaları şunlardır(1):

- 1- Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ )
- 2- Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_w$ )
- 3- Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_v$ )
- 4- Z ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_Z$ )
- 5- Z+1 ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_{Z+1}$ )

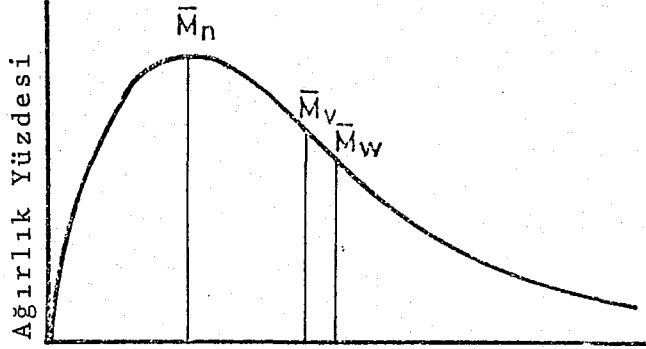
Sayıca ortalama molekül ağırlığı koligatif özellikler (osmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basıncı değişimi) sayesinde ölçülür. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ışık saçılması yöntemiyle ölçülür. Viskozite ortalama molekül ağırlığı viskozite ölçümü, Z ve Z+1 ortalama molekül ağırlığı santrifüj veya sedimentasyon yöntemi ile ölçülür.

Heterojen (Polidispers) bir polimer için

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n \quad \text{dir.}$$

Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse çeşitli molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki farklar büyür. Şekil 1'de tipik bir polimer örneği için molekül ağırlığı dağılımı eğrisi verilmiş ve ortalama molekül ağırlıklarınının birbirlerine göre yaklaşık

durumları gösterilmiştir(2)



ŞEKİL 1- Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı.

Bütün polimerler çeşitli uzunlukta moleküller içerir, yani polimerlerin bir molekül ağırlığı dağılımı vardır. Molekül ağırlığı dağılımı GPC (Gel permeation chromatography) yöntemi ile tayin edilebilir. Yöntemin uygulanmasındaki güçlüklerden dolayı polimeri karakterize eden  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_v$  değerleri bulunur.

## 1.2. Poli(Vinil Alkol) Kimyası

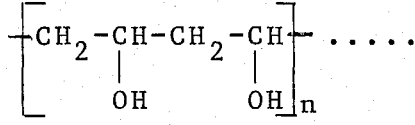
### I- Kimyasal Yapısı

Kimyaca Poli(Vinil Alkol) ya da kısaca PVA\* iki karbon atomundan biri üzerinde sekonder hidroksil grupları olan bir poli hidroksi alkol olarak tanımlanabilir. Yapısı şöyle gösterilebilir.

---

\* Metinde Poli(Vinil Alkol) yerine kısaca PVA kullanılmıştır.





PVA sanayide hiçbir kimyasal modifikasyona uğratılmadan direkt olarak kullanılmasına rağmen, uzun zincirli polihidrik alkollerin tipik tepkimelerine girer. Poli(Vinil Alkol)lerin sanayi için en önemli tepkimesi aldehidlerle poli(Vinil Asetal)leri oluşturma tepkimeleridir. Zincir üzerindeki hidroksil grupları tekrar esterleştirilebilir. Akrilo nitril ile reaksiyona girerek siyanoetil eter gruplarına dönüştürülebilir veya etilen oksit kullanılarak hidroksi etil gruplarına dönüştürülebilirler. PVA, iki fonksiyonlu ve çok fonksiyonlu bileşikler kullanıldığında çapraz bağlanma (Cross-Linking) yapabilir.

## II- Fiziksel Özellikler

PVA beyaz granüle ya da toz durumundadır. Kendisi için tek pratik çözücü olan suda çözünür. Tamamen hidrolizlenmiş PVA'ün tam çözünmesi için ısıtmak gerekir. Tamamen hidrolizlenmiş PVA'ün tipik özellikleri Cetvel 1'de gösterilmiştir(3).

## III- PVA'ün Çözünürlüğü

### i- Sudaki Çözünürlüğü

Suda kolayca çözünebilen tek lineer polihidroksi polimerdir. Tüm sanayi PVA'leri suda çözünürler. Reçinelerin ta-

CETVEL 1- Tamamen Hidrolizlenmiş PVA'ün Tipik Özellikleri

---

Şekil	Granül veya Toz
Renk	Beyaz açık saman rengi
Özgül ağırlık (g/ml)	1.19-1.31
Kütle yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	400-432
Isınma ısısı (cal/g-C <sup>o</sup> )	0.4
Kırılma indisi (n <sub>D</sub> <sup>25</sup> )	1.54
Erime noktası (°C)	228
Camsı geçiş noktası (°C)	85
Şekillendirme derecesi (°C)	120-150
Işığın etkisi	Önemsiz
Kuvvetli asit etkisi	Çözünür
Kuvvetli baz etkisi	Yumuşar veya çözünür
Zayıf asit etkisi	Yumuşar veya çözünür
Zayıf baz etkisi	Yumuşar veya çözünür
Organik çözücü etkisi	Önemsiz
Yanma hızı	Yavaş (Kağıt gibi)
Küf direnci	İyi
Gaz geçirme özelliği	Çoğu gaz için çok yüksek neme bağlıdır. Oksijen için düşüktür.

---

mamen çözüdüğü sıcaklıklar reçinenin hidroliz derecesi ile değişir. % 87-89 hidroliz dereceli reçineler maksimum çözünürlük gösterirler. % 89'un üzerindeki hidroliz dereceli reçineler için ısıtmak gerekir. % 75-80 hidroliz dereceli PVA'ler ise soğuk suda çözünürler ve ısıtıldıkları zaman çökme eğilimi gösterirler. Yüksek devirli karıştırıcılar kullanılarak elde edilebilecek yaklaşık maksimum derişimler yüksek viskoziteli PVA'ler için % 15-20, orta viskoziteliler için % 20-25, düşük viskoziteliler için % 30-40'dır.

#### ii- Su-Alkol Karışımındaki Çözünürlüğü

Su PVA için tek pratik çözücüdür. Molekül ağırlığı küçük alkoller sulu çözeltilere, çökeltiye neden olmadan bir miktar katılabilirler. Katılabilecek alkol oranı hidroliz oranının düşmesi ile arttırılabilir. % 73'den az hidroliz dereceli bir PVA hem alkol, hem de suda çözünmez, fakat su-alkol karışımında çözünür.

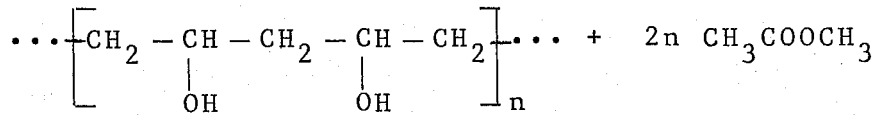
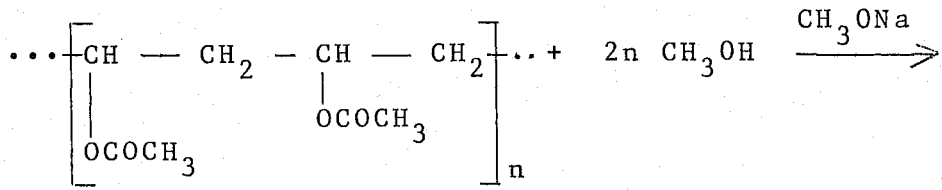
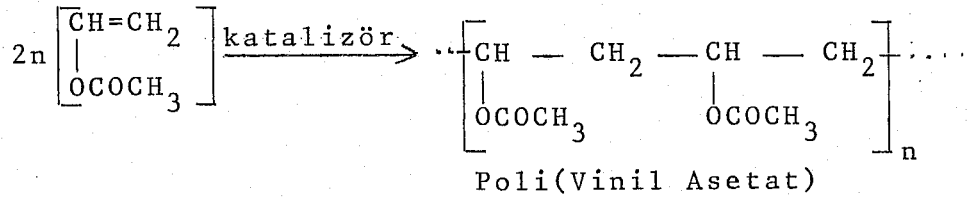
#### iii- Öteki Çözücülerdeki Çözünürlüğü

Bilinen organik çözücülerin çoğunun PVA üzerinde çözücü etkisi ya çok azdır ya da yoktur. Birkaç organik çözücü uygulamada PVA için çözücü olarak kullanılabilir. Bunların çoğu gliserin, etilen glikol ve düşük molekül ağırlıklı poli(etilen glikol)ler gibi polihidroksi bileşikler ve formamid, dimetil formamid, etanol formamid ve etanol asetamid gibi amidler veya etanol aminler, etanolamin tuzları gibi aminler-

dir. PVA'ler dimetil sülfoksitte çözünürler. PVA'ün çok az miktarını bile yukarıdaki çözücülerde çözmek için ısı gerekir. Örneğin PVA gliserin içerisinde 120°C da çözünür ve soğutulunca jel oluşur. Dimetil sülfoksit ise polimeri sıcakta çözer, fakat soğutulunca bir çökme olmaz. Dietilentriamin, tri etilen tetramin PVA'ü oda sıcaklığında çözebilen birkaç çözücü arasındadır.

#### IV- Üretimi

PVA, önce vinil asetat monomerinden poli(Vinil Asetat) elde edilmesi ve sonra bunun PVA'e alkolizi ile elde edilir (üretilir). Tepkime denklemi şöyle gösterilebilir.



Poli(Vinil Alkol)

Metilasetat

Vinil asetat monomerinin polimerizasyonu kütle, çözelti veya emülsiyon gibi bilinen polimerizasyon teknikleri ile yapılır.

Oluşan Poli(Vinil Asetat) genellikle metanol gibi bir çözücü içerisinde de çözünür. Asit veya alkali katalizörler yardımı ile alkoliz edilir. Oluşan PVA metanol ve yan ürün metil aasetat içerisinde çözünemediği için çökerek ayrılır. Çöken PVA filtre edilir, yıkanır ve kurutulularak paketlenir. PVA, kendisinin çözelti viskozitesi veya ortalama polimerizasyon derecesi, yüzde hidroliz veya sabunlaşma derecesi tarafından karakterize edilir. Hem viskozite hem de alkoliz ayrı ayrı kontrol edilebilir.

Dört tip PVA'ün ortalama molekül ağırlığı ticari olarak şöyle karakterize edilir.

<u>TİP</u>	<u>Molekül Ağırlığı</u>
Çok yüksek viskozite	250000-300000
Yüksek viskozite	170000-220000
Orta viskozite	120000-150000
Düşük viskozite	25000- 35000

Hidroliz yüzdesi alkoliz tepkimesinin tamamlanmasına imkan vererek veya onu istenilen derecede durdurmak sureti ile kontrol edilir. İki önemli alkoliz derecesi vardır. Bunlar % 87-89'a kadar hidrolizlenmiş veya kısmi hidrolizlenmiş kalite ve tamamen hidrolizlenmiş kalite (% 98-100) dir. Genellikle hidroliz derecesi ifade edilmeden PVA'den sözedildiği zaman tamamen hidrolizlenmiş PVA anlaşılır.

#### V- Kullanılma Alanları

Yapıştırıcı karışımlarda, kağıt ve sunta üretiminde sanayi yapıştırıcı olarak, genel olarak kağıt, tekstil deri ve gözenekli seramik yüzeylerin yapıştırılmasında kullanılan yapıştırıcılar içerisinde bulunur. Yağ ve gr̃s, solventlere karşı direnci olan filimlerin hazırlanmasında, beton katkı maddesi olarak, paketlenme sanayinde, kozmetik ve çelik sanayinde kullanılır.

PVA büyük oranda tekstil yapıştırıcı ve kağıt sanayii alanlarında kullanılmaktadır. PVA'ler çok iyi film oluşturan ve emülsiyon yapıcı özelliği olan, yağ, gr̃s ve çözücülere çok iyi direnci olan suda çözünen yapay polimerlerdir. USA'da ilk PVA Du Pont Firması tarafından 1939 yılında üretilmiştir. Du Pont ve öteki firmalar sanayinin gereksinimlerini karşılamak için ürünün kalitesini çok iyi geliştirmişlerdir.

## BÖLÜM 2

### POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİN YÖNTEMLERİ VE AMAÇ

#### 2.1. Osmotik Basınç Yöntemi ve Işık Saçınımı Yöntemi ile Molekül Ağırlığı Tayini

##### Osmotik Basınç Yöntemi ile Molekül Ağırlığı Tayini ( $\bar{M}_n$ )

Bu yöntemde esas olarak çözücü moleküllerini geçiren fakat polimer moleküllerini geçirmeyen yarıgeçirici bir zar vardır. Osmometrenin bir bölümüne saf çözücü diğer bölümüne polimer çözeltisi konularak yükseklik farkının oluşumu beklenir. Çeşitli derişimlerdeki çözeltinin osmotik basınçları ölçülür. İlgili bağıntılardan yararlanarak polimerin molekül ağırlığı hesaplanır. Osmotik basınç yöntemi,  $M_n > 50000$  olduğu zaman kullanılabilir. Yarı geçirici zar küçük polimer moleküllerinin çözücü tarafına geçişini önleyemez. Osmotik basınç sıcaklık değişimlerine karşı hassas olduğundan tayin sırasında sıcaklığı sabit tutmak gerekir.

##### Işık Saçınımı Yöntemi ile Molekül Ağırlığı Tayini ( $\bar{M}_w$ )

Polimer çözeltisine gönderilen ışık saçınımına uğrar.

Saçılan ışık miktarı bulanıklık, sapma açısı, derişim ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_W$ )'na bağılıdır.

## 2.2. Viskozite Ölçümleri ile Molekül Ağırlığı Tayini ( $\bar{M}_V$ )

Viskozite bir cismin akışını yavaşlatan bir özellik olup moleküllerin hareketleri sırasında uğradıkları dirençten ileri gelir. Gazların viskoziteleri çok küçük, katılarınki çok büyük, sıvılarınki ise sıvının cinsine ve sıcaklığa bağılı olarak geniş sınır değerleri arasında değişir. Viskozite  $\eta$  ile gösterilir. Viskozitenin ölçü birimi "Poise" dir. Viskoziteyi ölçmek için en uygun ve pratik yöntem Poiseuille yöntemi'dir. Bu yöntemde, Ostwald viskozimetresi denilen bir alet kullanılır (Şekil 2). Kılcal cam borunun iki çizgisi arasında sıvının akma zamanı tayin edilerek viskozite hesaplanır. a c kısmı kılcal bir boru olup, b ve a işaretleri arasında sıvının akma zamanı tayin edilirse, Poiseuille denklemi kullanılarak

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 V \ell}$$

viskozite bulunabilir. Poiseuille denkleminde P sıvının basıncını, t saniye cinsinden akma zamanını, r kılcal borunun yarıçapını,  $\ell$  kılcal borunun uzunluğunu,  $V \text{ cm}^3$  cinsinden sıvının hacmini gösterir. Genel olarak mutlak viskozite yerine suya göre bağılı (relatif) viskozite tayin edilir. Eşit hacimde su ve viskozitesi tayin edilmek istenen sıvı termostata yerleştirilen Ostwald viskozimetresine konularak, b a çizgileri arasında akıtılarak ayrı ayrı akma zamanları bulunur.



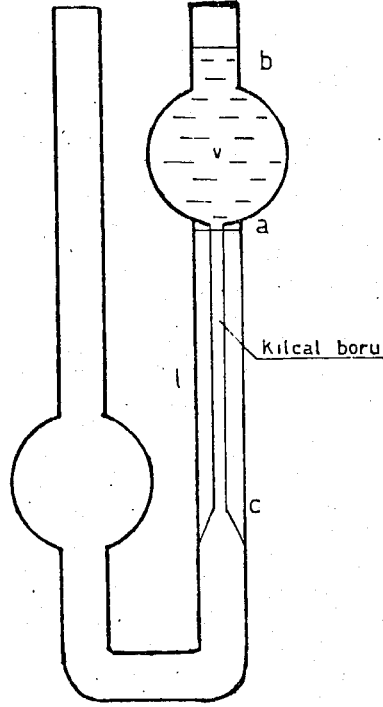
$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 V \ell}$  denklemini ayrı ayrı sıvılar için yazılıp

oranlanırsa

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\pi P_1 r_1^4 t_1}{8 V_1 \ell_1} \times \frac{8 V_2 \ell_2}{\pi P_2 r_2^4 t_2}$$

$V_1 = V_2$ ,  $\ell_1 = \ell_2$ ,  $r_1 = r_2$  olduğundan

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} \text{ bağıntısı ortaya çıkar.}$$



ŞEKİL 2- Ostwald Viskoizmetresi

$P_1$  ve  $P_2$  basınçları sıvıların  $d_1$  ve  $d_2$  yoğunlukları ile orantılı olduğundan

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \text{ yazılabilir.}$$

Belli sıcaklıkta suyun  $\eta$  ve  $d$  değerleri belli olduğundan yoğunluğu belli olan başka bir sıvının  $\eta$  değeri hesaplanır.

Polimer çözeltilerinde aynı esasla viskozite ölçümleri ile molekül ağırlılığı tayin edilebilir.  $\eta_1$  çözücünün viskozitesi,  $\eta_2$  çözeltinin viskozitesi olmak üzere belli bir sıcaklıkta  $\eta_1$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  belli olduğundan  $\eta_2$  değeri bulunur. Aynı polimerin çeşitli derişimlerde çözeltileri hazırlanır ve her bir çözelti için ayrı ayrı  $\eta_2$  değerleri bulunur.

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 1 + |\eta| C + kC^2 \quad \text{bağıntısından(4)}$$

$$\eta_2 = \eta_1 + \eta_1 |\eta| C + \eta_1 kC^2$$

$$\eta_2 - \eta_1 = \eta_1 |\eta| C + \eta_1 kC^2$$

$$\eta_2 - \eta_1 = \eta_1 C (|\eta| + kC)$$

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C} = |\eta| + kC \quad \text{bağıntısı elde edilir.}$$

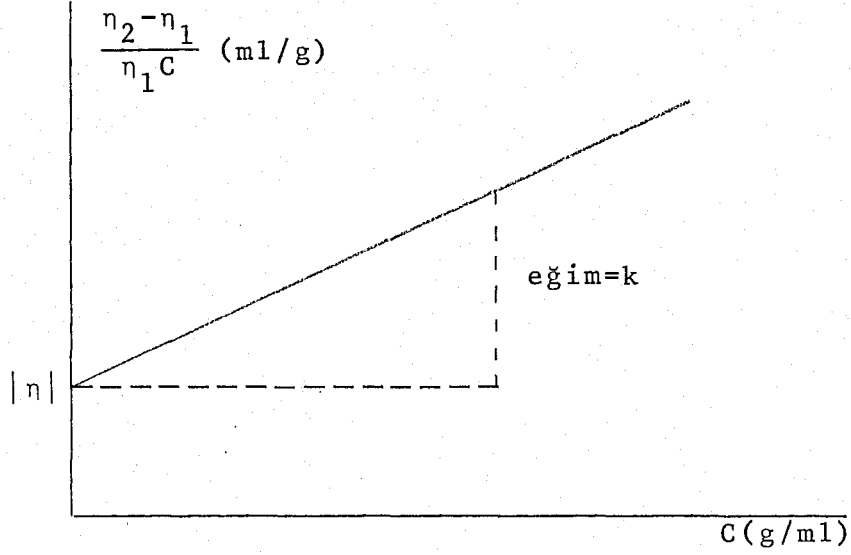
$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1} : \text{Spesifik viskozite}$$

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C} : \text{Viskozite sayısı}$$

$$|\eta| = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C} : \text{intrinsik viskozite}$$

$|\eta|$  ve  $k$  sabit sayılardır.

Viskozite sayısı  $(\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C})$  nın derişim (C) ile değişimi-  
ni gösteren bir grafik çizilirse bir doğru elde edilir (Şekil  
3).



ŞEKİL 3- Viskozite sayısının  $(\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C})$  derişim (C) ile değişimi

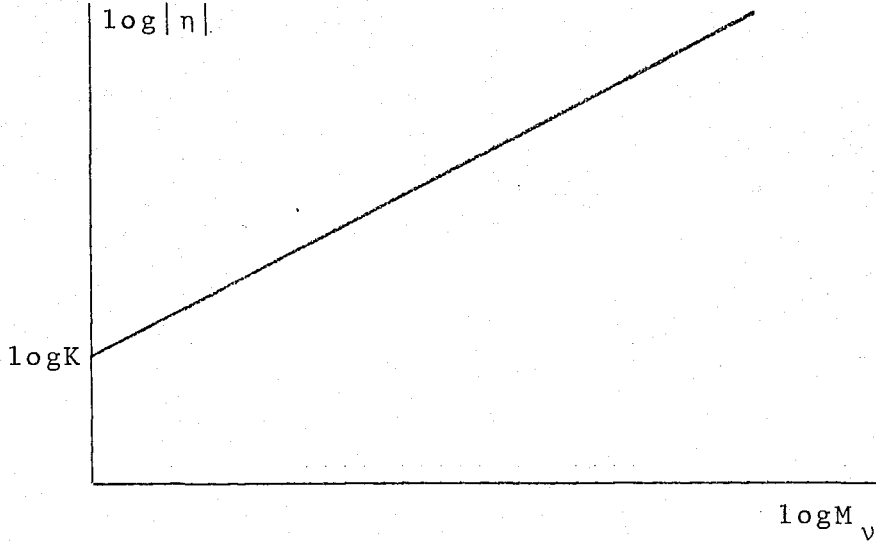
Doğrunun eğimi k sabitini, y eksenini kestiği nokta da  $|\eta|$  intrinsik viskoziteyi verir. Belli bir sıcaklıkta belli bir polimer-çözücü sistemi için molekül ağırlığı bilinen polimerlerin  $|\eta|$  değerleri bulunur. Bu sonuçlar molekül ağırlığını veren Mark-Houwink denkleminde yerine konur.

$$|\eta| = K.M_v^\alpha$$

K ve  $\alpha$  belli polimer-çözücü sistemi için belli bir sıcaklık-  
ta sabit sayılardır.  $|\eta|$  belli polimer-çözücü sistemi için  
belli sıcaklıkta polimerin molekül ağırlığı ile değişir.  
Mark-Houwink bağıntısı

$$\log|\eta| = \log K + \alpha \log M_v$$

şeklinde yazılarak  $\log|\eta|$  ile  $\log M_v$  arasında grafik çizilirse bir doğru elde edilir (Şekil 4).



ŞEKİL 4-  $\log|\eta|$ 'nin  $\log M_v$  ile değişimi

Doğrunun eğimi  $\alpha$ , kesim noktası  $\log K$  değerini verir.  $K$  ve  $\alpha$  değerleri belli olduğundan molekül ağırlığı bilinmeyen polimerlerin lineer regresyon yöntemi ile  $|\eta|$  değerleri bulunur ve molekül ağırlığı tayin edilir.

### 2.3. Poli(Vinil Alkol)'ün Molekül Ağırlığını Tayin Etmek

#### Üzere Yapılan Çalışmalar

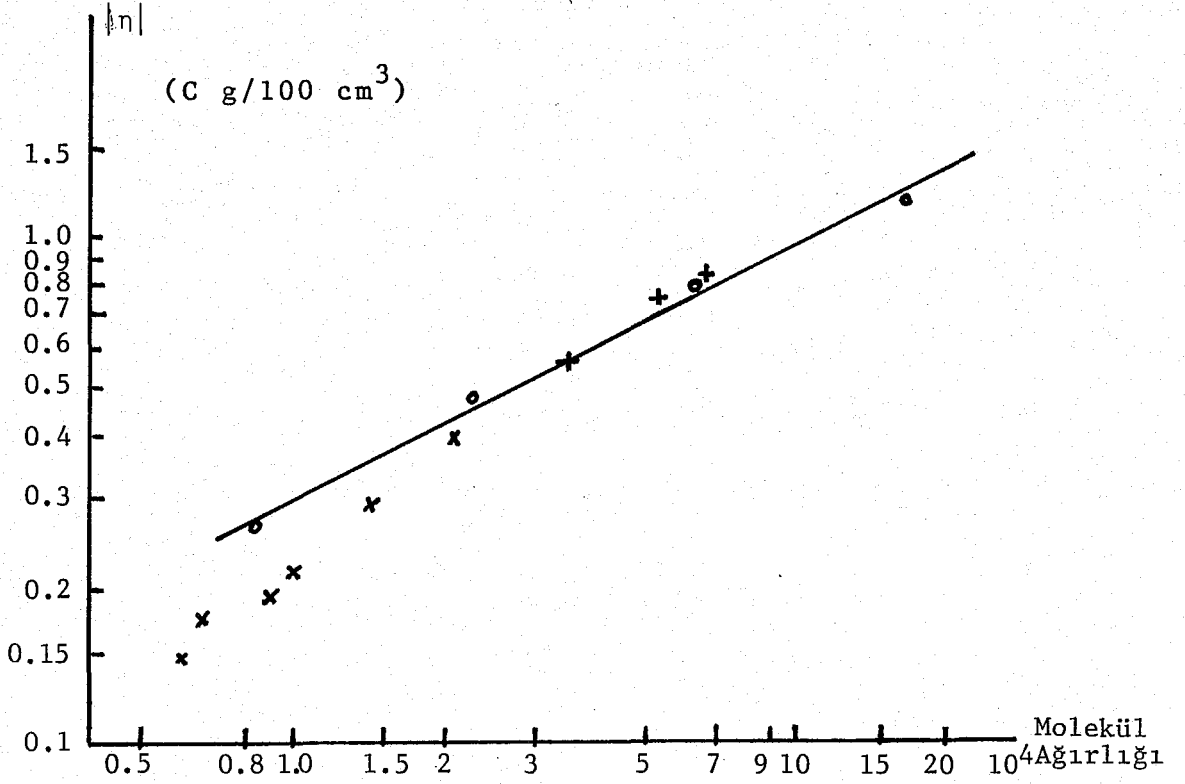
PVA'ün viskozite yöntemiyle molekül ağırlığının tayin edilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Viskozite-molekül ağırlığı verileri ilk olarak Staudinger(5) tarafından yayınlanmış, bu veriler Sakurada(6) tarafından intrinsik viskozite-molekül ağırlığı bağıntısının hesaplamalarında kullanılmıştır. Bu hesaplamalar molekül ağırlığı için düşük değerler

vermektedir. Yayınlanmış intrinsik viskozite-molekül ağırlığı çalışmalarının büyük bir kısmı M.Matsumoto-K.Imai(7) ve A.Nakajima-I.Sakurada(8) tarafından özetlenmiştir. 25°C ve su için Elias(9),  $|\eta| = 7.31 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.616}$  (100 cm<sup>3</sup>/g) eşitliğini bulmuştur. Poli(Vinil Alkol)'ün intrinsik viskozitesinin sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur(10,11). Kısmen hidrolizlenmiş PVA'ler için molekül ağırlığı-intrinsik viskozite arasındaki bağıntı A.Beresniewicz(12) tarafından incelenmiştir. Dialer, Vogler ve Patat(13) PVA'ün çeşitli molekül ağırlığındaki fraksiyonlarının suda 0.25, 0.5 ve 1.0 g/100 cm<sup>3</sup> derişimlerde ve 25°C da intrinsik viskozitelerini tayin etmişlerdir. Bu değerler Cetvel 2'de gösterilmiştir.

CETVEL 2

PVA'ün Molekül Ağırlığı	$ \eta $ 100 cm <sup>3</sup> /g
8500	0.27
23300	0.47
39000	0.6
64700	0.82
103000	0.98
167000	1.2

Şekil 5'de intrinsik viskozite ve molekül ağırlığının her ikisinde logaritmik olarak grafiğe alınmış şekli gösterilmiştir. Çeşitli bilim adamlarının verileri farklı işaretlemlerle grafik üzerinde belirtilmiştir.



ŞEKİL 5- PVA için viskozite-molekül ağırlığının logaritmik olarak gösterilmesi

- + Staudinger ve Warth tarafından verilen değerler(14)
- X Flory ve Leutner tarafından verilen değerler(15)
- o Dialer, Vogler ve Patat tarafından verilen değerler(13).

Görüldüğü gibi molekül ağırlığının 20000-60000 değerleri arasında her üç grubun bulduğu değerler iyi bir uyum göstermektedir. Molekül ağırlığının 20000 den aşağı olduğu kısımda Flory ve Leutner'in(15) değerleri Dialer ve arkadaşlarının(13) değerlerinden sapmaktadır. Flory ve Leutner osmotik ölçümlerin özel güçlükler gösterdiğini, molekül ağırlığının 6000-15000 değerleri arasında membran vasıtasıyla diffüzyondan dolayı sonuçların hatasız olamayacağını belirtmişlerdir. Dialer ve arkadaşları(13) tarafından viskozite-molekül ağırlığı bağıntısı aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$|\eta| = 3.0 \times 10^{-3} M^{0.5}$$

PVA-Su sistemi için değişik sıcaklıklarda çeşitli bilim adamları tarafından hesaplanan K ve  $\alpha$  değerleri ile PVA molekül ağırlığı sınır değerleri Cetvel 3'de gösterilmiştir.

CETVEL 3- PVA-Su Sistemi İçin Değişik Sıcaklıklardaki K ve  $\alpha$  Değerleri

Sıcaklık (°C)	K(100 cm <sup>3</sup> /g)	$\alpha$	Molekül Ağırlığı	K a y n a k
25	$2 \times 10^{-4}$	0.76	6000-21000	P.J.Flory ve F.S.Leutner(15)
25	$3 \times 10^{-3}$	0.50	9000-170000	K.Dialer ve arkadaşları(13)
25	$1.4 \times 10^{-3}$	0.60	10000-70000	H.A.Dieu(16)
25	$7.3 \times 10^{-4}$	0.616	-	H.G.Elias(9)
30	$6.7 \times 10^{-4}$	0.64	6000-160000	A.Nakajima ve arkadaşları(17)
30	$4.3 \times 10^{-4}$	0.64	10000-800000	M.Matsumoto ve arkadaşları(18)
30	$4.5 \times 10^{-4}$	0.64	10000-800000	M.Matsumoto ve arkadaşları(18)
80	$9.4 \times 10^{-4}$	0.56	100000-460000	T.Matsuo ve arkadaşları(19)

#### 2.4. Amaç

Sunulan çalışmanın amacı, Poli(Vinil Alkol) polimerinin molekül ağırlığı bilinen çeşitlerinden yararlanarak viskozite ölçümleri ile molekül ağırlığı bilinmeyen türlerinin molekül ağırlığının tayinidir.

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL BÖLÜM

Bu bölümde molekül ağırlığı değişik olan PVA örneklerinin farklı derişimlerde sudaki çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerin viskozite değerleri ölçüldü.

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{d_2 t_2}{d_1 t_1}$$

bağıntısında  $\eta_1$  çözücünün viskozitesi,  $\eta_2$  çözeltinin viskozitesi,  $d_2$  çözeltinin yoğunluğu,  $d_1$  çözücünün yoğunluğu,  $t_2$  çözeltinin akma zamanı,  $t_1$  çözücünün akma zamanını göstermektedir. Deneyin yapıldığı sıcaklıktaki (25°C) çözücü(su) için  $\eta_1$  ve  $d_1$  değerleri(20) 0.8904 cp ve 0.99707 g/ml sabittir. Çözeltilerin yoğunluğu, çözelti ve çözücünün akma zamanları tayin edilerek PVA çözeltisinin viskozitesi bulunur.

#### 3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Molekül ağırlığı 22500, 110000, 125000 ve 26/88, 18/88 kod numaraları ile verilen ve piyasadan hazır olarak temin edilen PVA örneklerinin % 3.0, % 2.5, % 2.0, % 1.5, % 1.0 ve



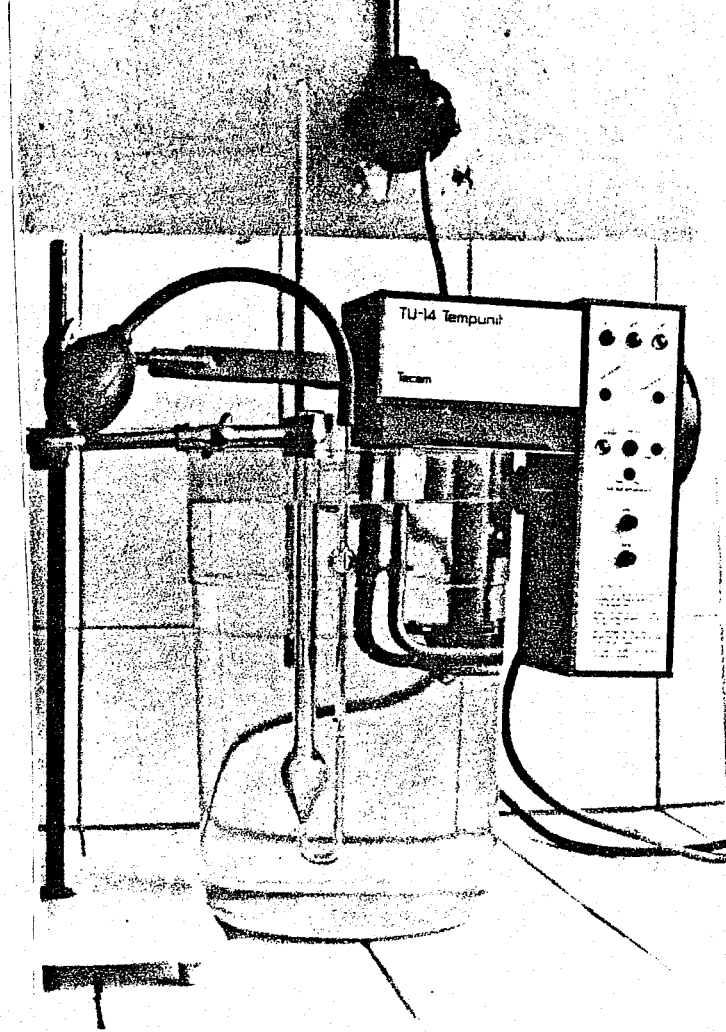
% 0.5 lik çözeltileri aşağıda açıklandığı şekilde hazırlandı. Herbir PVA örneğinin yukarıda belirtilen miktarları terazide  $\pm 0.0001$  g duyarlıkla tartıldı. Herbir örnek 250 ml.lik behere konularak çözülmeye bırakıldı. Çözünmeyi hızlandırmak için mekanik karıştırıcıdan yararlanıldı. Polimer önce jel haline geldi ve zamanla polimer çözüldü. Çözeltiler 100 ml'lik balon jöjelere aktarılarak saf su ile hacimleri 100 ml'ye tamamlandı.

### 3.2. Deney Düzenegi

Termostat (Şekil 6), saydam içi su dolu bir kaba yerleştirildi. Kaba bir termometre ve Ostwald viskozimetresi bir spor yardımı ile tutturuldu. Termostat  $25^{\circ}\text{C}$ 'a ayarlandıktan sonra su sıcaklığı termometre ile de kontrol edilerek sıcaklığın  $t=25\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  da sabit kaldığı görüldü.

### 3.3. Akma Zamanı Tayini

PVA çözeltileri ve su için akma zamanları Ostwald viskozimetresinde Casio-fx 8100 kronometresi ile  $\pm 0.01$  saniye hassasiyetle ölçüldü. Ostwald viskozimetresine her defasında 15 ml'lik örnekler alınarak, su banyosunun sıcaklığına ulaşmaya kadar beklendi. Sonra bir puar yardımı ile su ve polimer çözeltileri yukarı çekilerek viskozimetrede ba çizgileri arasındaki akma zamanları herbir örnek için beş kez tekrarlandı.



ŞEKİL 6- Deney düzeneği (Termostat, Ostwald Viskoizmetresi, Puar, Termometre ve Su kabı)

#### 3.4. Yoğunluk Tayini

Polimer çözeltilerinin yoğunlukları piknometre ile ölçüldü. Önce boş olarak piknometrenin tartımı yapıldı ( $m_1$ ), sonra piknometreye su doldurularak tartıldı ( $m_2$ ).

$m_2 - m_1 = m_{su}$  değeri ve daha sonra piknometreye polimer çözeltisi konulup tartım yapılarak ( $m_3$ ),  $m_3 - m_1 = m_{PVA}$  değeri bulundu ( $m_{PVA}$ , PVA çözeltisinin kütesini göstermektedir).

Suyun yoğunluğu 25°C da  $d=0.99707$  g/ml) (20) olduğundan yaklaşık 1.0 g/ml alınabilir.

$m_{su} = V_{su} = V_{PVA}$  olduğundan

$d = \frac{m_{PVA}}{V_{PVA}}$  formülünden PVA çözeltilerinin yoğunlukları tayin edildi.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde daha öncede belirtildiği gibi molekül ağırlığı farklı PVA örneklerinin intrinsik viskozite değerleri bulunarak

$$|\eta| = K.M^\alpha$$

formülünden lineer regresyon yöntemi ile K ve  $\alpha$  değerleri bulundu. Daha sonra molekül ağırlığı bilinmeyen PVA örneklerinin molekül ağırlığı tespit edildi.

#### 4.1. Mark-Houwink Bağıntısında K ve $\alpha$ Değerlerinin Saptanması

Molekül ağırlığı 22500, 110000 ve 125000 olan PVA örneklerinin değişik derişimlerdeki çözeltilerinin akma zamanları ölçülerek viskozite değerleri hesaplandıktan sonra lineer regresyon yöntemi ile intrinsik viskozite değerleri bulundu. Bulunan intrinsik viskozite değerlerinden yararlanarak Mark-Houwink bağıntısından lineer regresyon yöntemi ile K ve  $\alpha$  değerleri hesaplandı.

ÖRNEK I- Molekül Ağırlığı 22500 Olan PVA'ün Sudaki Çözeltisi-  
nin Deney Sonuçları

Deney 25°C da yapıldığından su için  $\eta=0.8904$  cp ve  $d=0.99707$  g/ml değerleri kaynak(20)'den alınmıştır. Çözücü su için 25°C'da akma zamanı 17.78 saniye olarak bulunmuştur ve ölçülen değerler Cetvel 4'de gösterilmiştir.

CETVEL 4- Molekül Ağırlığı 22500 Olan PVA Örneği İçin Deney-  
sel Veriler

Derişim (g/100 ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
<u>Akma zamanı (s)</u>	22.85	29.36	36.24	46.03	56.10	67.80
	22.80	29.28	36.28	46.20	56.14	67.86
	22.95	29.16	36.42	46.16	56.06	67.44
	22.88	29.25	36.18	46.18	56.08	67.92
	22.92	29.36	36.12	46.12	56.02	67.93
<u>Ort. Akma Zamanı (s)</u>	22.88	29.28	36.32	46.14	56.08	67.75
<u>Çözelti Yoğunluğu (g/ml)</u>	1.0067	1.0066	1.0044	1.0038	1.0026	1.0010

Çözelti yoğunlukları birbirine çok yakın değerler olduğundan ortalama yoğunluk değerleri kullanılmıştır. Bulunan

$$d_{\text{ortalama}} = 1.0042 \text{ g/ml'dir.}$$

Bu değerlerden yararlanarak hesaplanan viskozite sayısı değerleri Cetvel 5'de gösterilmiştir.

CETVEL 5- Viskozite Sayısının Derişim ile Değişmesinin Gösterilmesi

C(g/100 ml)	$\eta_2$ (cp)	$\eta_2 - \eta_1$ (cp)	$\frac{\eta_1 C}{\eta_1 C}$ (cp g/100 ml)	$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C}$ (100 ml/g)
0	0.8904= $\eta_1$	0	0	0
0.5	1.154 $\pm 1 \times 10^{-3}$	0.2636 $\pm 1 \times 10^{-3}$	0.4452	0.5921 $\pm 5 \times 10^{-4}$
1.0	1.477 $\pm 1 \times 10^{-3}$	0.5866 $\pm 1 \times 10^{-3}$	0.8904	0.6588 $\pm 4 \times 10^{-4}$
1.5	1.832 $\pm 2 \times 10^{-3}$	0.9416 $\pm 2 \times 10^{-3}$	1.3356	0.7050 $\pm 8 \times 10^{-4}$
2.0	2.327 $\pm 2 \times 10^{-3}$	1.4366 $\pm 2 \times 10^{-3}$	1.7808	0.8067 $\pm 7 \times 10^{-4}$
2.5	2.829 $\pm 2 \times 10^{-3}$	1.9386 $\pm 2 \times 10^{-3}$	2.2260	0.8769 $\pm 6 \times 10^{-4}$
3.0	3.417 $\pm 2 \times 10^{-3}$	2.5266 $\pm 2 \times 10^{-3}$	2.6712	0.9459 $\pm 6 \times 10^{-4}$

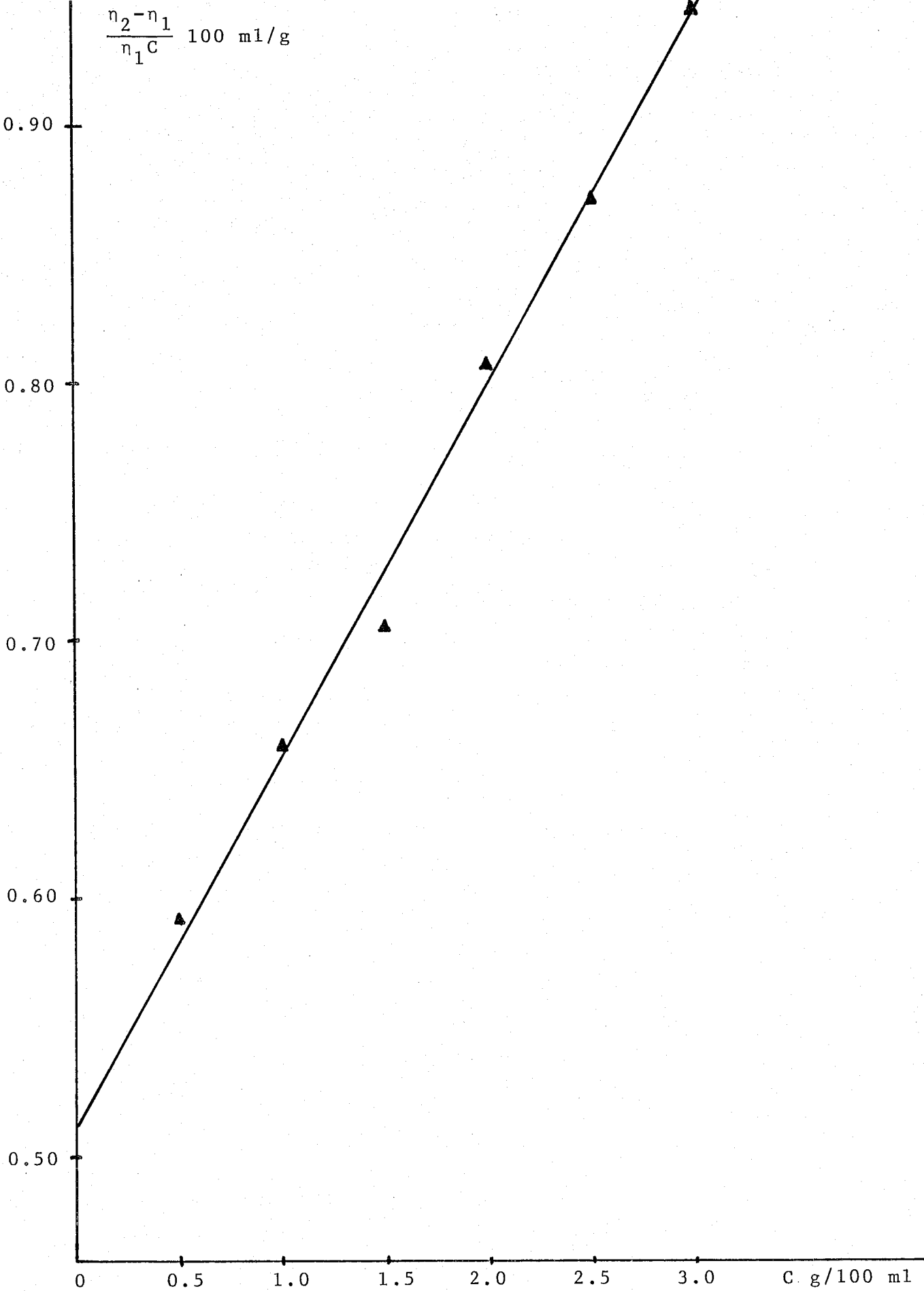
Şekil 7'de gösterildiği gibi Cetvel 5'deki  $\eta_2 - \eta_1 / \eta_1 C$  değerleri derişime (C) karşı grafiğe alınmış ve bir doğru elde edilmiştir. Ayrıca doğrunun eğimi ve kesim noktası Regresyon (en küçük kareler) Yöntemi ile hesaplanmıştır. Doğru denklemi

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C} = |\eta| + kC \quad \text{şeklindedir.}$$

Regresyon Yöntemini uygularken,

$$y = bx + a \text{ genel eşitliğinde } \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C} = y, \quad c = x \text{ ve } b = k$$

$a = |\eta|$ 'ya karşılıktır.



ŞEKİL 7- Molekül ağırlığı 22500 olan PVA örneğinin viskozite sayısının derişim ile değişimi

Lineer Regresyon Yöntemindeki B büyüklüğü

$$B = \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y / n$$

D büyüklüğü ise

$$D = \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n$$

ifadesi ile verilmektedir. Doğrunun eğimine karşılık olan b katsayısı

$$b = B/D$$

doğrunun x=0'da y eksenini ile kesim noktasına karşılık olan a katsayısı

$$a = \frac{\Sigma y}{n} - \frac{B}{D} \frac{\Sigma x}{n}$$

bağıntısı ile verilmektedir. n deney sayısını göstermektedir.  $x=C$ ,  $y=\frac{\eta_2-\eta_1}{\eta_1 C}$  olarak lineer regresyon yöntemini uygulamak için gerekli olan hesaplamalar Cetvel 6'da gösterilmiştir.

CETVEL 6

x	y	x <sup>2</sup>	y <sup>2</sup>	xy
0.5	0.5921	0.25	0.35058241	0.29605
1.0	0.6588	1.00	0.43401744	0.6588
1.5	0.7050	2.25	0.497025	1.0575
2.0	0.8067	4.00	0.65076489	1.6134
2.5	0.8709	6.25	0.75846681	2.17725
3.0	0.9459	9.00	0.89472681	2.8377
$\Sigma x=10.5$	$\Sigma y=4.5794$	$\Sigma x^2=22.75$	$\Sigma y^2=3.58558336$	$\Sigma xy=8.6407$



$$B = 8.6407 - \frac{10.5 \times 4.5794}{6} = 0.62675$$

$$D = 22.75 - \frac{(10.5)^2}{6} = 4.375$$

doğrunun eğimi b,

$$b = \frac{B}{D} = \frac{0.62675}{4.375} = 0.143257$$

ve doğrunun kesim noktası a,

$$a = \frac{\Sigma y}{n} - \frac{B}{D} \frac{\Sigma x}{n} = \frac{4.5794}{6} - \frac{0.62675}{4.375} \times \frac{10.5}{6} = 0.5125333$$

olarak bulunur. b ve a değerleri sırası ile

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C} = |\eta| + kC \text{ eşitliğindeki } k \text{ ve } |\eta| \text{ değerlerine kar-}$$

şılıktır.  $k=0.143 \pm 0.002$ ,  $|\eta| = (0.513 \pm 0.004) 100 \text{ ml/g}$  olarak bulunmuştur.

Molekül Ağırlığı 22500 Olan PVA'ün Sudaki % 3'lük  
Çözeltilisi İçin Hata Hesaplarının Gösterilmesi

$y=f(x,z,w,...)$  şeklindeki fonksiyon yardımı ile x,z,w değerlerinden y sonucu hesaplanabilir. Ancak x,z,w... verileri mutlak büyüklükler olmayıp

$$x = \bar{x} \pm \lambda |x|$$

$$z = \bar{z} \pm \lambda |z|$$

$$w = \bar{w} \pm \lambda |w|$$

.....

şeklinde hata içerdiklerinden elde edilen y değerinde

$y = \bar{y} \pm \lambda |y|$  şeklinde bir hata içermesi gerekir.

Toplama ve çıkarmada mutlak hatalar toplanır. Çarpma ve bölmede ise bağıl hatalar toplanır.

Değişik derişimlerde çözeltiler hazırlanırken terazide  $\pm 0.0001$  gram gibi çok küçük hata ile tartım yapıldığından çözeltili derişimlerindeki hesaplamalarda hatalar, ihmal edilmiştir. Çözeltilerin yoğunluklarının ölçülmesinde yapılan hata yalnız tartım hatasından kaynaklanacağından çok küçük bulunmuş ve hesaplamalarda ihmal edilmiştir.

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{d_2 t_2}{d_1 t_1} \quad \text{formülünde } \eta_2 \text{ değerine akseden hata akma}$$

zamanındaki ölçüm hatasından kaynaklanır.

$$\frac{\lambda |\eta_2|}{\eta_2} = \frac{\lambda |t_1|}{t_1} + \frac{\lambda |t_2|}{t_2}$$

$$\frac{\lambda |\eta_2|}{3.41710675} = \frac{0.01}{17.78} + \frac{0.01}{67.75}$$

$$\frac{\lambda |\eta_2|}{3.41710675} = 0.00056242969 + 0.00014760147$$

$$\lambda |\eta_2| = 0.00242625226 = 0.002$$

$$\eta_2 = 3.417 \pm 2 \times 10^{-3}$$

Viskozite sayısındaki hata hesabı

$$y = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C} \quad \eta_1 \text{ ve } C \text{'nin hatası ihmal edilebildiğinden}$$

$$\frac{\lambda |y|}{y} = \frac{\lambda |\eta_2|}{\eta_2} \text{ yazılabilir.}$$

$$\frac{\lambda |y|}{0.9459} = \frac{2 \times 10^{-3}}{3.417} = 0.00059$$

$$\lambda |y| = 0.00056 = 6 \times 10^{-4}$$

$$y = 0.9459 \pm 0.0006$$

Eğim b'nin hatası

$$b = \frac{B}{D} \cdot \frac{\lambda |b|}{b} = \frac{\lambda |B|}{B} + \frac{\lambda |D|}{D}$$

$$B = \Sigma xy - \frac{\Sigma x \Sigma y}{n}$$

$$\Sigma y = 4.579 \pm 4 \times 10^{-3}$$

$\Sigma y$ 'nin hatası y değerlerinin mutlak hataları toplamına eşittir.

$$\lambda |\Sigma xy| = 4 \times 10^{-3} \quad \Sigma xy = 8.641 \pm 4 \times 10^{-3}$$

$$\lambda |B| = 4 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3}$$

$$B = 0.627 \pm 8 \times 10^{-3}$$

$$D = \Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n} \quad x \text{'in hatası ihmal edildiğinden } D \text{'ninde}$$

hatası hesaplanamaz.

$$b = \frac{B}{D}, \quad \frac{\lambda |b|}{b} = \frac{\lambda |B|}{B}$$

$$\frac{\lambda |b|}{0.143257} = \frac{8 \times 10^{-3}}{0.62675} \quad \lambda |b| = 1.8285 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} = 0.002$$

$$b = 0.143 \pm 0.002$$

Kesim noktası a'nın hatası,

$$a = \frac{\Sigma y}{n} - \frac{B}{D} \frac{\Sigma x}{n}$$

$$\frac{\lambda |a|}{a} = 4 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\lambda |a|}{0.51253} = 8 \times 10^{-3} \quad \lambda |a| = 0.51253 \times 8 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3}$$

$$a = 0.513 \pm 0.004$$

ÖRNEK II- Molekül Ağırlığı 110000 Olan PVA Örneğinin Sudaki Çözeltilisinin Deney Sonuçları

25<sup>0</sup>C da elde edilen deneysel veriler Cetvel 7'de gösterilmiştir.

CETVEL 7- Molekül Ağırlığı 110000 Olan PVA Örneği İçin Deneysel Veriler

Değişim (g/100 ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Ort. Akma Zamanı (s)	30.99	49.88	76.00	105.98	145.49	189.20
Çözelti Yoğunluğu (g/ml)	1.0020	1.0032	1.0041	1.0048	1.0064	1.0084
Ort. Yoğunluk (g/ml)	1.0048					

Bu değerlerden yararlanarak hesaplanan viskozite ve

viskozite sayısı değerleri Cetvel 8'de gösterilmiştir.

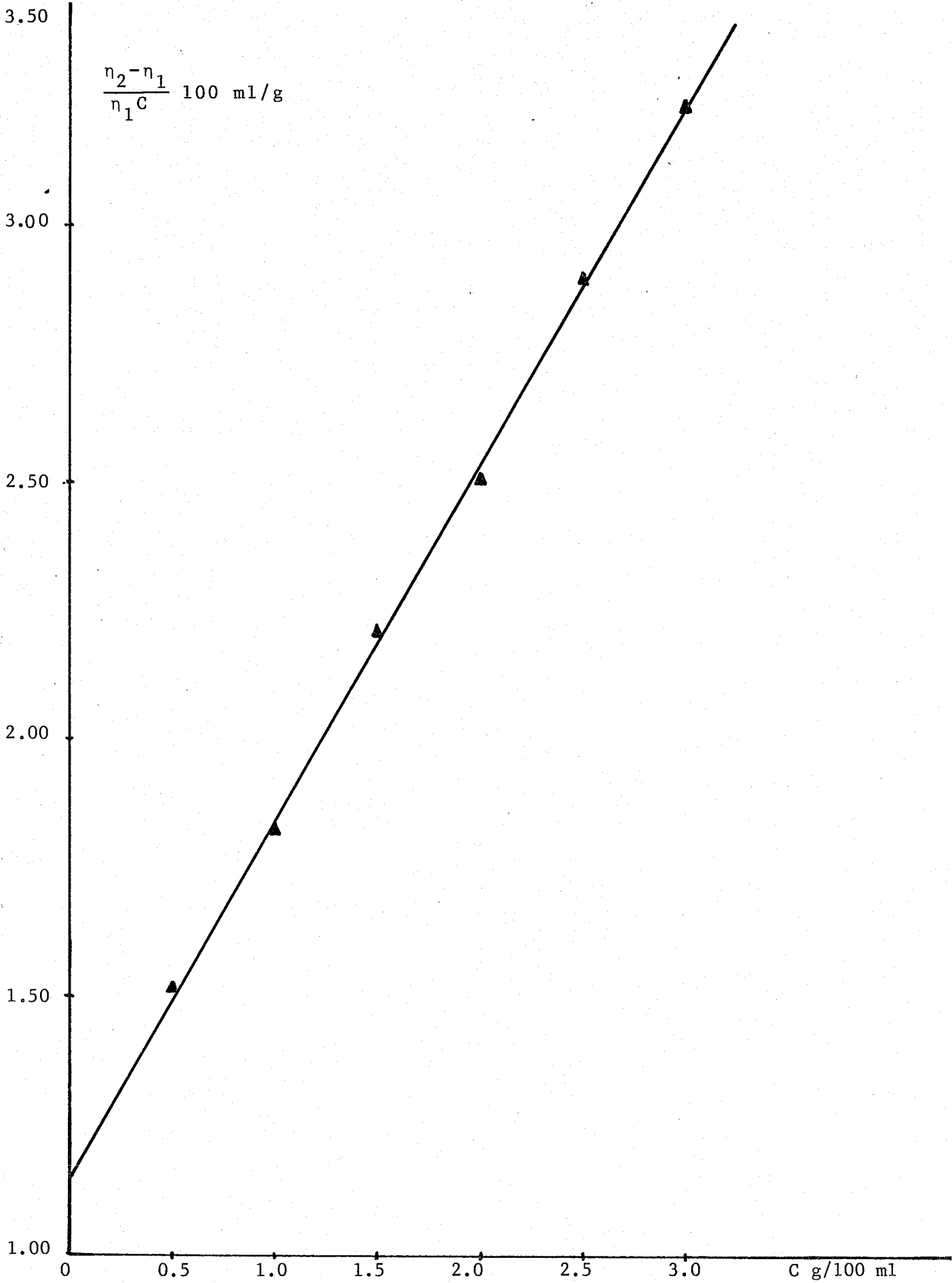
CETVEL 8- Viskozite Sayısınının Derişim ile Değişmesinin Gösterilmesi

C (g/100 ml)	$\eta_2$ (cp)	$\eta_2 - \eta_1$ (cp)	$\eta_1 C$ (cp g/100 ml)	$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C}$ (100 ml/g)
0	0.8904 = $\eta_1$	0	0	0
0.5	1.564 ± 1 x 10 <sup>-3</sup>	0.674 ± 1 x 10 <sup>-3</sup>	0.4452	1.514 ± 1 x 10 <sup>-3</sup>
1.0	2.517 ± 2 x 10 <sup>-3</sup>	1.627 ± 2 x 10 <sup>-3</sup>	0.8904	1.827 ± 1 x 10 <sup>-3</sup>
1.5	3.836 ± 3 x 10 <sup>-3</sup>	2.946 ± 3 x 10 <sup>-3</sup>	1.3356	2.207 ± 2 x 10 <sup>-3</sup>
2.0	5.349 ± 4 x 10 <sup>-3</sup>	4.459 ± 4 x 10 <sup>-3</sup>	1.7808	2.504 ± 2 x 10 <sup>-3</sup>
2.5	7.342 ± 5 x 10 <sup>-3</sup>	6.452 ± 5 x 10 <sup>-3</sup>	2.2260	2.895 ± 2 x 10 <sup>-3</sup>
3.0	9.548 ± 6 x 10 <sup>-3</sup>	8.658 ± 6 x 10 <sup>-3</sup>	2.6712	3.241 ± 2 x 10 <sup>-3</sup>

Cetvel 8'de verilen  $\eta_2 - \eta_1 / \eta_1 C$  değerleri derişime karşı grafiğe alındığında bir doğru elde edildi (şekil 8). Molekül ağırlığı 110000 olan PVA rneği için intrinsik viskozite değeri Lineer Regresyon Yöntemi ile

$$|\eta| = 1.15 \pm 0.02 \text{ (100 ml/g)}$$

bulundu.



ŞEKİL 8- Molekül ağırlığı 110000 olan PVA örneğinin viskozite sayısının derişim ile değişimi

ÖRNEK III- Molekül Ağırlığı 125000 Olan PVA Örneğinin Sudaki Çözeltisinin Deney Sonuçları

25°C da elde edilen deneysel veriler Cetvel 9'da gösterilmiştir.

CETVEL 9- Molekül Ağırlığı 125000 Olan PVA Örneği İçin Deneysel Veriler

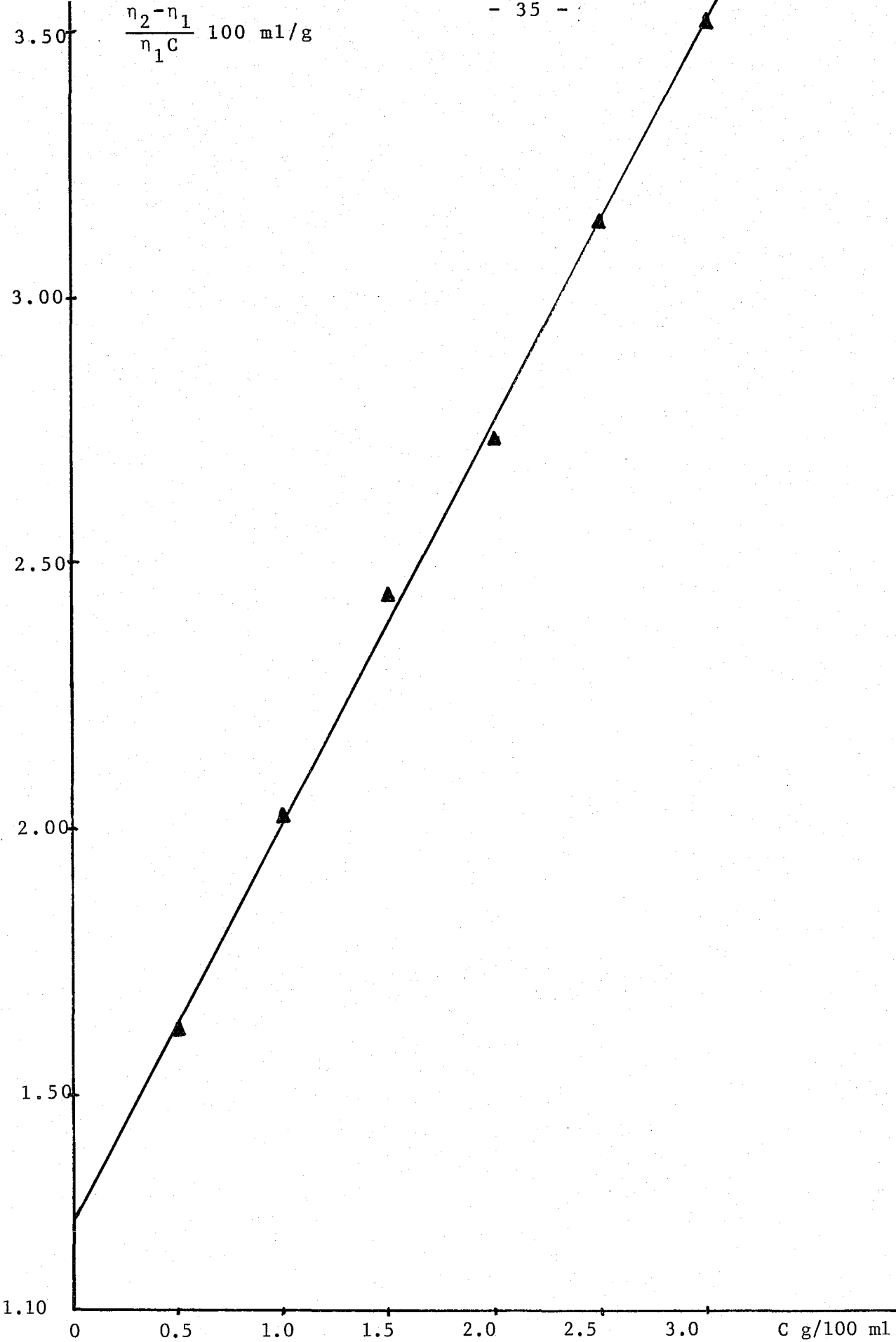
Derişim (g/100 ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Ort.Akma Zamanı (s)	32.02	53.47	82.61	114.48	156.59	204.49
Çözelti Yoğunluğu (g/ml)	1.0022	1.0027	1.0037	1.0046	1.0056	1.0069
Ort.Yoğunluk (g/ml)	1.0043					

Bu değerlerden yararlanarak hesaplanan viskozite ve viskozite sayısı değerleri Cetvel 10'da gösterilmiştir.

CETVEL 10- Viskozite Sayısının Derişim İle Değişmesinin Gösterilmesi

C (g/100 ml)	$\eta_2$ (cp)	$\eta_2 - \eta_1$ (cp)	$\eta_1 C$ (cp g/100 ml)	$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C}$ (100 ml/g)
0	0.8904= $\eta_1$	0	0	0
0.5	1.615±1x10 <sup>-3</sup>	0.7246±1x10 <sup>-3</sup>	0.4452	1.628±1x10 <sup>-3</sup>
1.0	2.697±2x10 <sup>-3</sup>	1.8066±2x10 <sup>-3</sup>	0.8904	2.029±2x10 <sup>-3</sup>
1.5	4.167±3x10 <sup>-3</sup>	3.2766±3x10 <sup>-3</sup>	1.3356	2.453±2x10 <sup>-3</sup>
2.0	5.775±4x10 <sup>-3</sup>	4.8846±4x10 <sup>-3</sup>	1.7808	2.743±2x10 <sup>-3</sup>
2.5	7.899±5x10 <sup>-3</sup>	7.0086±5x10 <sup>-3</sup>	2.2260	3.149±2x10 <sup>-3</sup>
3.0	10.315±6x10 <sup>-3</sup>	9.4246±6x10 <sup>-3</sup>	2.6712	3.528±2x10 <sup>-3</sup>

Cetvel 10'da verilen  $\eta_2 - \eta_1 / \eta_1 C$  değerleri derişime karşı grafiğe alındığında bir doğru elde edildi (Şekil 9). Molekül ağırlığı 125000 olan PVA için intrinsik viskozite değeri Lineer



ŞEKİL 9- Molekül ağırlığı 125000 olan PVA örneğinin viskozite sayısının derişim ile değişimi



Regresyon Yöntemi ile

$$|\eta| = 1.27 \pm 0.03 \text{ (100 ml/g)}$$

olarak bulundu.

PVA-Su sistemine ait 25°C da bilinen üç farklı molekül ağırlığı için bulunan intrinsik viskozite değerleri Cetvel 11'de gösterilmiştir.

CETVEL 11- Çeşitli Molekül Ağırlığında PVA Örneklerinin İnt-rinsik Viskozite Değerleri

M	logM	$ \eta $	log $ \eta $
22500	4.352	0.513±0.004	-0.2898826
110000	5.041	1.15 ±0.02	0.0606978
125000	5.097	1.27 ±0.03	0.1038037

Mark-Houwink bağıntısı  $|\eta| = K.M_Y^\alpha$

$$\log|\eta| = \log K + \alpha \log M_Y \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

Bu bağıntı  $y=bx+a$  doğru denklemine göre düşünülürse doğrunun eğimi  $b=\alpha$  ve kesim noktası  $a=\log K$  ya karşılıktır. Doğrunun eğimi ve kesim noktası Regresyon (en küçük kareler) Yöntemi ile hesaplanmıştır (Cetvel 12).

CETVEL 12

x(logM)	y(log η )	x <sup>2</sup>	y <sup>2</sup>	xy
4.352	-0.2898826	18.939904	0.0840319	-1.2615691
5.041	0.0606978	25.411681	3.684222x10 <sup>-3</sup>	0.3059776
5.097	0.1038037	25.979409	0.0107752	-0.5290875
Σx=14.49	Σy=-0.1253811	Σx <sup>2</sup> =70.330989	Σy <sup>2</sup> =0.0984913	Σxy=-0.426504

$$B = \frac{\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y / n}{n} = -0.426504 - \frac{(14.49) \times (-0.1253811)}{3} = 0.1790867$$

$$D = \frac{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}}{n} = 70.330989 - \frac{(14.49)^2}{3} = 0.344289$$

$$\text{eğim; } b = \frac{B}{D} = 0.5201774, \quad \alpha = 0.5201774$$

Kesim Noktası

$$a = \frac{\Sigma y}{n} - \frac{B}{D} \frac{\Sigma x}{n} = -\frac{0.1253811}{3} - 0.5201774 \times \frac{14.49}{3}$$

$$a = -2.5541852$$

$$a = \log K = -2.5541852 \quad K = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-3} \quad (100 \text{ ml/g})$$

$$\alpha = 0.520 \pm 0.008$$

$$|\eta| = K \cdot M^\alpha \quad |\eta| = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-3} \cdot M^{(0.520 \pm 0.008)}$$

K ve α değerlerinin hatası bulunurken |η| için, kendi hatası ile toplanarak ve çıkarılarak iki değer hesaplanır. Bunlardan yararlanarak Mark-Houwink bağıntısından α ve K için ikişer değer bulunur. α Değerlerinin farkı alınıp ikiye bölü-

nerek  $\alpha$ 'nın hatası, K değerlerinin farkı alınıp ikiye bölünerek de K'nın hatası hesaplanır.

#### 4.2. 26/88 ve 18/88 Kod Numaralı PVA Örneklerinin Molekül Ağırlığı Tayini

Molekül ağırlığı 26/88 ve 18/88 kod numaraları ile verilen PVA örneklerinin değişik derişimlerde çözeltilerinin akma zamanları ölçülerek viskozite değerleri bulundu. Daha sonra Lineer Regresyon Yöntemiyle İntrinsik viskozite değerleri hesaplandı. Bulunan İntrinsik viskoziteler Mark-Houwink bağıntısında yerine konularak 26/88 ve 18/88 kod numaraları ile verilen PVA örneklerinin molekül ağırlıkları hesaplandı.

ÖRNEK IV- Molekül Ağırlığı Bilinmeyen ve 26/88 Kod Numarası ile Verilen PVA Örneğinin Sudaki Çözeltisinin Deney Sonuçları. 25°C da elde edilen Deneysel Veriler Cetvel 13'de gösterilmiştir.

CETVEL 13- Molekül Ağırlığı Bilinmeyen ve 26/88 Kod Numarası ile Verilen PVA Örneği İçin Deneysel Veriler

Derişim (g/100 ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Ort. Akma Zamanı (s)	25.07	34.79	48.06	62.43	80.38	100.66
Çözelti Yoğunluğu (g/ml)	1.0019	1.0027	1.0037	1.0058	1.0068	1.0079
Ort.Yoğunluk (g/ml)	1.0048					

Bu değerlerden yararlanarak hesaplanan viskozite ve viskozite sayısı değerleri Cetvel 14'de gösterilmiştir.

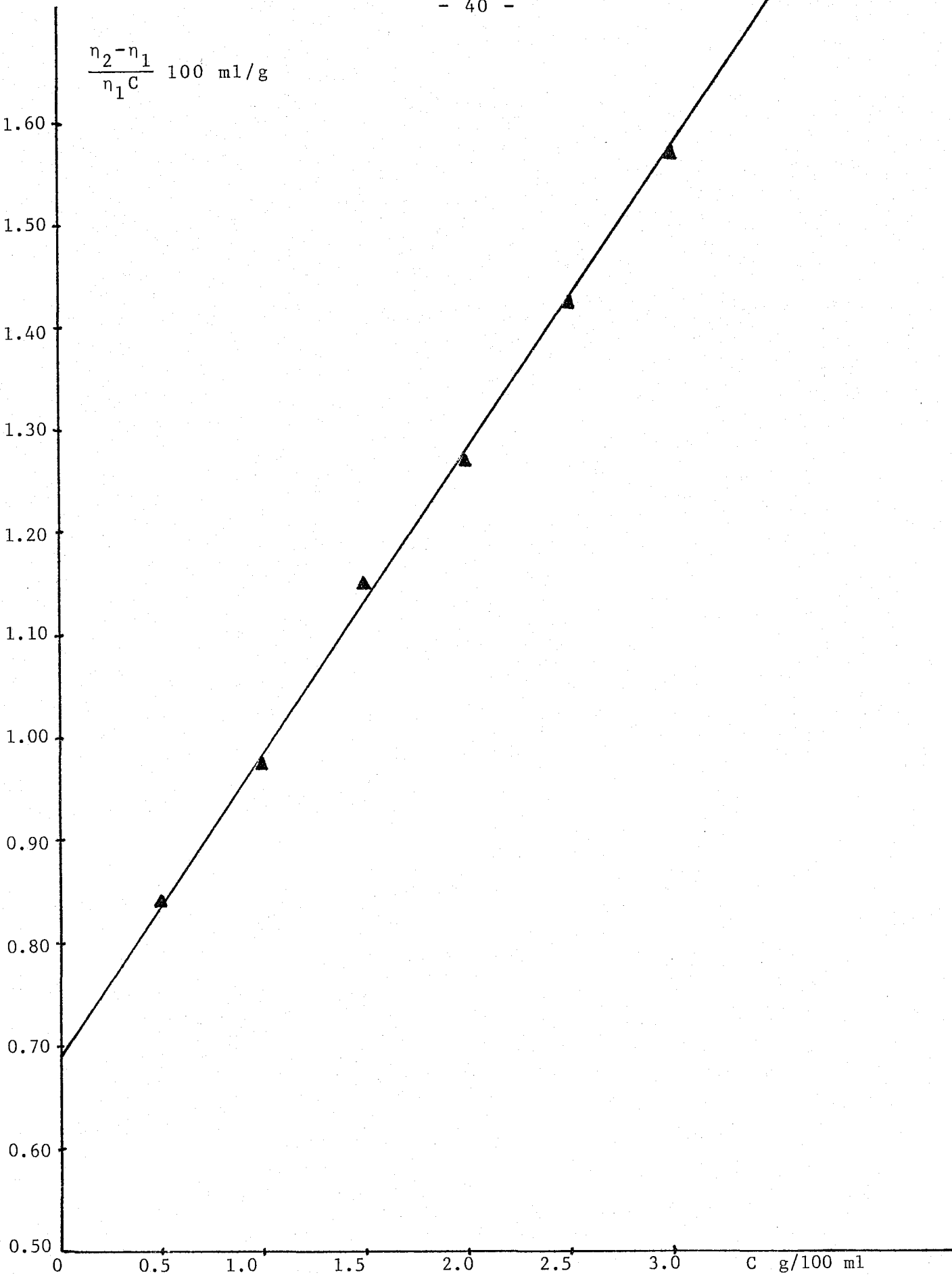
CETVEL 14- Viskozite Sayısının Derişim ile Değişmesinin Gösterilmesi

C (g/100 ml)	$\eta_2$ (cp)	$\eta_2 - \eta_1$ (cp)	$\eta_1 C$ (cp g/100 ml)	$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C}$ (100 ml/g)
0	$0.8904 = \eta_1$	0	0	0
0.5	$1.265 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0.3746 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.4452	$0.842 \pm 1 \times 10^{-3}$
1.0	$1.756 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0.8656 \pm 2 \times 10^{-3}$	0.8904	$0.973 \pm 1 \times 10^{-3}$
1.5	$2.426 \pm 2 \times 10^{-3}$	$1.5356 \pm 2 \times 10^{-3}$	1.3356	$1.150 \pm 1 \times 10^{-3}$
2.0	$3.151 \pm 2 \times 10^{-3}$	$2.2606 \pm 2 \times 10^{-3}$	1.7808	$1.270 \pm 1 \times 10^{-3}$
2.5	$4.057 \pm 3 \times 10^{-3}$	$3.1666 \pm 3 \times 10^{-3}$	2.226	$1.423 \pm 1 \times 10^{-3}$
3.0	$5.080 \pm 4 \times 10^{-3}$	$4.1896 \pm 4 \times 10^{-3}$	2.6712	$1.569 \pm 1 \times 10^{-3}$

Cetvel 14'de verilen  $\eta_2 - \eta_1 / \eta_1 C$  değerleri derişime karşı grafiğe alındığında bir doğru elde edildi (Şekil 10). Molekül ağırlığı 26/88 kod numarası ile verilen PVA örneği için intrinsik viskozite değeri Lineer Regresyon Yöntemi ile

$$|\eta| = 0.69 \pm 0.01 \text{ (100 ml/g)}$$

olarak bulundu.



ŞEKİL 10- Kod numarası 26/88 olan PVA örneğinin viskozite sayısının derişim ile değişimi

ÖRNEK V- Molekül Ağırlığı Bilinmeyen ve 18/88 Kod Numarası ile Verilen PVA Örneğinin Sudaki Çözeltisinin Deney Sonuçları

25°C da elde edilen deneysel veriler Cetvel 15'de gösterilmiştir.

CETVEL 15- Molekül Ağırlığı Bilinmeyen ve 18/88 Kod Numarası ile Verilen PVA Örneği için Deneysel Veriler

Derişim (g/100 ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Ort. Akma Zamanı (s)	25.85	36.55	50.39	67.02	86.51	109.11
Çözelti Yoğunluğu (g/ml)	1.0022	1.0033	1.0047	1.0053	1.0069	1.0084
Ort.Yoğunluk (g/ml)	1.0051					

Bu değerlerden yararlanarak hesaplanan viskozite ve viskozite sayısı değerleri Cetvel 16'da gösterilmiştir.

CETVEL 16- Viskozite Sayısının Derişim ile Değişmesinin Gösterilmesi

C (g/100 ml)	$\eta_2$ (cp)	$\eta_2 - \eta_1$ (cp)	$\eta_1 C$ (cp g/100 ml)	$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 C}$ (100 ml/g)
0	0.8904= $\eta_1$	0	0	0
0.5	1.305±1x10 <sup>-3</sup>	0.4146±1x10 <sup>-3</sup>	0.4452	0.932±1x10 <sup>-3</sup>
1.0	1.846±2x10 <sup>-3</sup>	0.9556±2x10 <sup>-3</sup>	0.8904	1.074±1x10 <sup>-3</sup>
1.5	2.544±2x10 <sup>-3</sup>	1.6536±2x10 <sup>-3</sup>	1.3356	1.239±2x10 <sup>-3</sup>
2.0	3.384±2x10 <sup>-3</sup>	2.4936±2x10 <sup>-3</sup>	1.7808	1.401±1x10 <sup>-3</sup>
2.5	4.368±3x10 <sup>-3</sup>	3.4776±3x10 <sup>-3</sup>	2.226	1.563±1x10 <sup>-3</sup>
3.0	5.509±4x10 <sup>-3</sup>	4.6186±4x10 <sup>-3</sup>	2.6712	1.730±1x10 <sup>-3</sup>

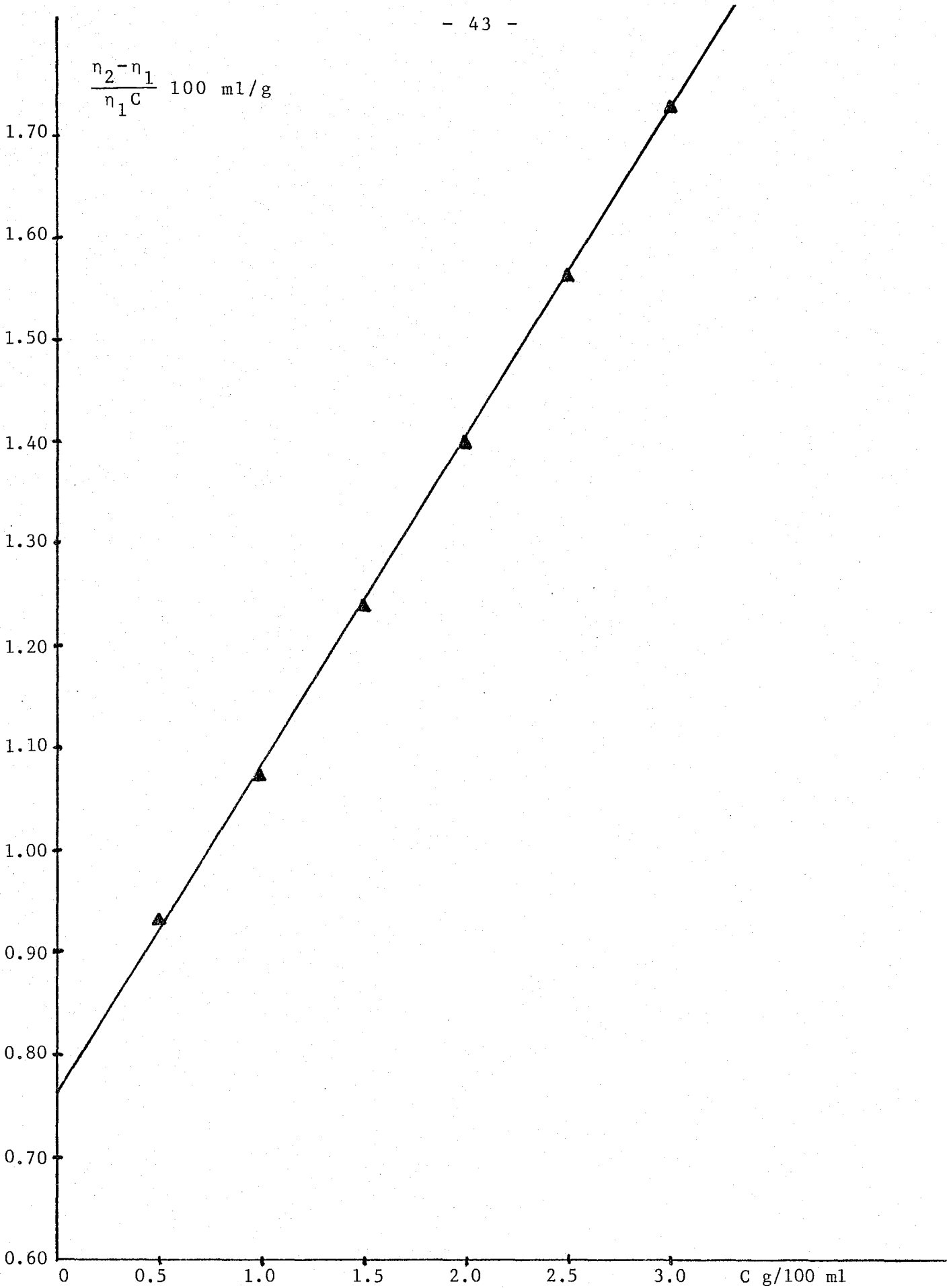
Cetvel 16'da verilen  $\eta_2 - \eta_1 / \eta_1 C$  değerleri derişime karşı grafiğe alındığında bir doğru elde edildi (Şekil 11). Molekül ağırlığı 18/88 kod numarası ile verilen PVA için intrinsik viskozite değeri Lineer Regresyon Yöntemi ile

$$|\eta| = 0.76 \pm 0.02 \text{ (100 ml/g)}$$

bulundu.

Molekül ağırlığı bilinmeyen PVA örneklerinin hesaplanan intrinsik viskozite değerleri ve bulunan  $K$ ,  $\alpha$  değerleri Mark-Houwink formülünde yerine konularak molekül ağırlıkları sırasıyla 38956 ve 46895 olarak bulundu. Molekül ağırlıkları bilinen PVA örneklerinin  $|\eta|$  değerlerindeki hatalar için ayrı ayrı bulunan  $b(\alpha)$  ve  $a(\log K)$  değerlerinin hatalarında dikkate alınarak Mark-Houwink formülünde yerine konulduğunda 26/88 ve 18/88 kod numaraları ile verilen PVA örnekleri için bulunan molekül ağırlıkları hataları ile birlikte aşığıdaki gibi bulundu.

$$M_{26/88} = 39000 \pm 11000, M_{18/88} = 47000 \pm 12000$$



ŞEKİL 11- Kod numarası 18/88 olan PVA örneğinin viskozite sayısının derişim ile değişimi



## BÖLÜM 5

### TARTIŞMA VE SONUÇ

PVA-Su sistemi için intrinsik viskozite-molekül ağırlığı çalışmaları bazılarını bizim çalışma sıcaklığımız olan 25°C da yapılmıştır. 25°C da PVA-Su sistemi için bilim adamları tarafından hesaplanan K ve  $\alpha$  değerleri ile bu değerleri saptamak için kullanılan PVA molekül ağırlığı sınır değerleri Cetvel 17'de verilmiştir.

CETVEL 17- PVA-Su Sistemi için 25°C da K ve  $\alpha$  Değerleri

K(100 cm <sup>3</sup> /g)	$\alpha$	Molekül Ağırlığı	Kaynak
2x10 <sup>-4</sup>	0.76	6000-21000	P.J.Flory, F.S.Leutner(15)
3x10 <sup>-3</sup>	0.50	9000-170000	K.Dialer ve arkadaşları(13)
1.4x10 <sup>-3</sup>	0.60	10000-70000	H.A.Dieu(16)
7.3x10 <sup>-4</sup>	0.616	-	H.G.Elias(9)
(2.8±0.2)x10 <sup>-3</sup>	0.520±0.008	22500-125000	Sunulan çalışma

Sunulan çalışmada molekül ağırlığı 22500 ile 125000 arasındaki PVA için 25°C da 3.0, 2.5, 2.0, 1.5, 1.0 ve 0.5 g/100 ml derişimlerinde hazırlanan PVA-Su sisteminde intrin-

sik viskozite-Molekül ağırlığı bağıntısındaki K ve  $\alpha$  değerleri sırası ile  $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$  (100 ml/g) ve  $0.520 \pm 0.008$  olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçların K.Dialer ve arkadaşlarının(13) yaptıkları çalışma sonuçları ile uyum halinde olduğu Cetvel 17'den görülmektedir. K.Dialer ve arkadaşları(13) yaptıkları çalışmada  $25^{\circ}\text{C}$  da PVA-Su sisteminde molekül ağırlığının 9000-170000 aralığındaki değerleri için ve herbirinin 1.0, 0.5 ve 0.25 g/100 cm<sup>3</sup> derişimlerini kullanarak K ve  $\alpha$  değerlerini,  $K=3 \times 10^{-3}$  (100 cm<sup>3</sup>/g) ve  $\alpha = 0.50$  olarak bulmuşlardır. Bizim çalışmamızdaki molekül ağırlıkları, K.Dialer ve arkadaşlarının(13) çalıştıkları molekül ağırlıkları sınırları arasında yer almaktadır.

P.J.Flory, F.S.Leutner(15) yaptıkları çalışmada 1.0, 0.5 ve 0.25 g/100 cm<sup>3</sup> derişimlerindeki PVA-Su sistemi için  $K=2 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.76$  ve H.A.Dieu(16)  $K = 1.4 \times 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0.60$ , H.G.Elias(9) ise  $K = 7.3 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.616$  değerlerini bulmuşlardır. Bizim sonuçlar bu değerlerden sapma göstermektedirler. Ancak P.J.Flory ve F.S.Leutner'in(15) molekül ağırlığının 6000-21000, H.A.Dieu'nun(16) ise molekül ağırlığının 10000-70000 arasındaki bölgede çalıştıkları gözönünde bulundurulmalıdır. K.Dialer ve arkadaşları(13), P.J.Flory ve F.S. Leutner(15), H.A.Dieu(16) PVA-Su sisteminde çözelti derişimlerinin 0.25-1.0 g/100 cm<sup>3</sup> olan aralığında çalışmışlardır. Sunulan çalışmada diğer bilim adamlarının kullandıkları en derişik (1.0 g/100 cm<sup>3</sup>) derişim değerinin üzerine çıkılarak ve 0.5 ile 3.0 g/100 cm<sup>3</sup> aralığında derişimler seçilerek in-

celeme yapılmıştır. Şekil 7,8 ve 9'da görüldüğü gibi kullanılan daha yüksek derişimlerde de deneysel verilerin hata sınırları içerisinde iyi bir doğru verdiği gözlenmiştir.

K.Dialer ve arkadaşları(13) tarafından ve bu çalışma ile sabitleri saptanan intrinsik viskozite-molekül ağırlığı bağıntısı sırasıyla,

$$|\eta| = 3.0 \times 10^{-3} M^{0.5} \quad (13) \text{ ve}$$

$$|\eta| = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-3} M^{0.520 \pm 0.008}$$

olarak tekrar yazılabilir. Böylece bu çalışmada, amaçlandığı gibi Mark-Houwink bağıntısının sabitleri saptanmış ve bu bağıntı, molekül ağırlığı bilinmeyen iki polimer örneğinin molekül ağırlıklarının bulunmasında kullanılmıştır.

## KAYNAKLAR

- 1- Şenvar, Cemil. Yüksek Lisans Ders Notları. İstanbul (1984).
- 2- Baysal, Bahattin. Polimer Kimyası. ODTÜ-Ankara (1981).
- 3- Robert L. Davitson-Handbook of Water-Soluble Gums and Resins 2001. Mc Graw-Hill. New York (1980).
- 4- D.Margerison-G.C.Fast. Introduction to Polymer Chemistry 101-118 Londra (1967).
- 5- H.Staudinger and H.Warth, J.Prakt.Chem. 155, 261 (1940).
- 6- I.Sakurada and T.Chiba, Kogyo Kagaku Zasshi 47, 135 (1944).
- 7- M.Matsumoto and K.Imai, J.Polymer Sci. 24, 125 (1957).
- 8- A.Nakajima-I.Sakurada, Poly(Vinyl Alcohol), First Osaka Symposium, Kobunshi Gakkai, Tokyo, 1955.
- 9- H.G.Elias, Makromol. Chem. 54, 78 (1962).
- 10- T.Kuroiwa, Kobunshi Kagaku 9, 253 (1952).
- 11- T.Takagi and T.Isemura, Bull. Chem. Soc. (Japan) 33, 437 (1960).
- 12- A.Beresniewicz, J.Polymer Sci. 39, 63 (1959).
- 13- K.Dialer, K.Vogler, F.Patat, Helv. Chim. Acta 35, 869-885 (1953).
- 14- H.Staudinger and H.Warth, J.Pr. 155, 261 (1940).
- 15- P.J.Flory, F.S.Leutner, J.Polym. Sci. 3, 880 (1948).
- 16- H.A.Dieu, J.Polymer Sci. 12, 417 (1954).

- 17- A.Nakajima, K.Furutate, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers, Tokyo) 6, 460 (1949).
- 18- M.Matsumoto, Y.Ohyanagi, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers Tokyo) 17, 191 (1960).
- 19- T.Matsuo, H.Inagaki, Makromol. Chem. 55, 151 (1962).
- 20- Robert C.Weast. Handbook of Chemistry and Physics 56th F-11, F-49 Ohio 44128 (1975-1976).