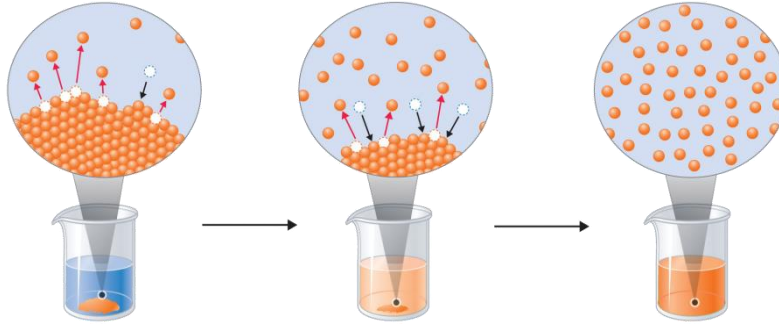


DENEY 3 : POLİMERİN ÇÖZÜCÜSÜNDE ŞİŞME DENGESİ

Amaç : Bir polimerin çözücü ile etkileştiğinde şişme dengesi üzerine çözücü etkisinin belirlenmesidir.

Tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu moleküllere polimer denir. Polimerler amaca bağlı olarak örneğin, molekül ağırlıklarına, doğada bulunup bulunmadıklarına, karbon temelli olup olmadıklarına, ısıya karşı gösterdikleri davranışlara göre, polimer moleküllerinin kimyasal ve fiziksel yapısına göre çeşitli şekillerde gruplandırılabilir. Aynı polimerin molekül ağırlığı kilogramlardan tonlara kadar yükselebilir. Pamuk doğal polimerlerin bir örneği iken, polietilen yapay polimerlerin bir örneğidir. Silikonlar silisyum temelli polimere örnek oluşturur. Ancak polistiren karbon temelli bir polimer örneğidir. Bazı polimer molekülleri düz zincirli bir yapıya sahipken, bazı polimerler düz zincirde dallanmalara sahiptir. Hatta bazen bu dallar birbiri ile bağlanarak ağ örgülü polimerleri oluşturabilirler. Poli(vinil klorür) ısı ile kolayca şeklini değiştirebilen termoplastik polimerlerin örneği iken, teflon ısı ile şeklini değiştirmeyen bir termoset polimer örneğidir.

Polimerlerin bir çözücü ortamında çözünme şekli, küçük molekül veya iyonik katının çözücülerinde çözünme davranışlarından daha farklıdır. Küçük molekülleri içeren bir katı, çözücüsünün içine konursa yüzeyden itibaren katı çözücü içinde dağılmaya başlar. Küçük molekülleri içeren bir katının çözünmesi Şekil 1 de gösterilmiştir.

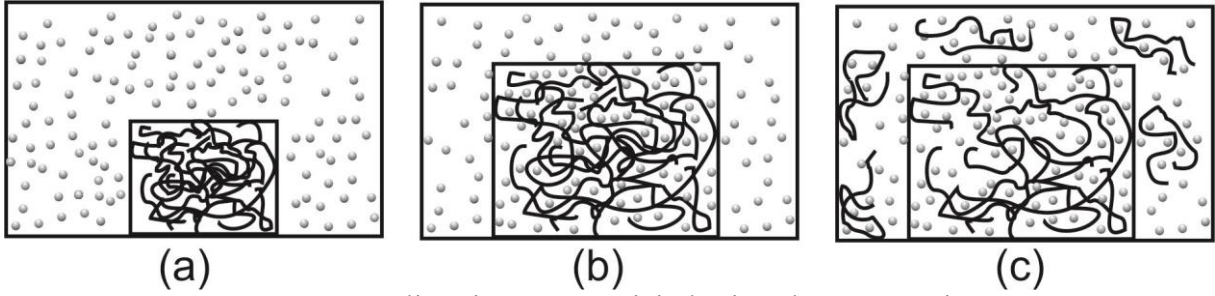


Şekil 1 : Küçük molekülleri içeren bir katının çözücüsünde çözünmesi

Polimer çözeltisinin oluşması süreci Şekil 1 dekenden daha farklıdır. Polimer içindeki polimer molekülleri birbirlerine dolanmış haldedir. Hatta polimer molekülleri büyük bir ağ oluşturacak şekilde birbirleri ile kovalent bağlı olabilirler ya da molekülleri arasında yüksek etkileşime sahip olabilirler. Bu durumda polimer çözücüsü içinde bulunduğu bile çözünmeyebilir.

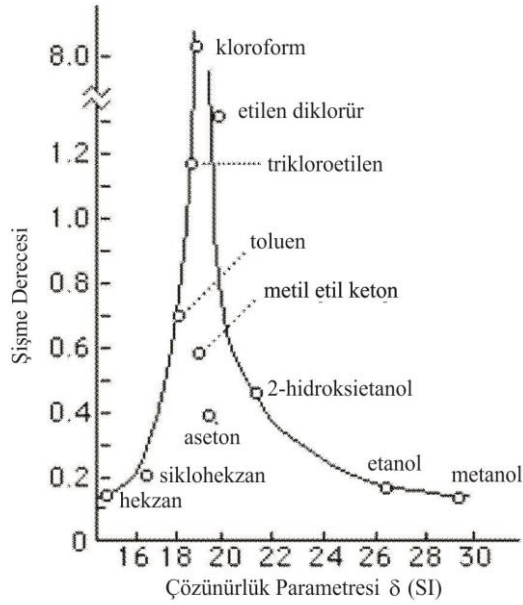
Polimerlerin çözücülerinde çözünme süreci iki aşamalı bir süreçtir. Çözünme işleminin birinci aşamasında polimer molekülleri çok büyük ve birbirlerine dolaşmış veya ağ örgülü (çapraz bağlı) olduklarında polimer çözücüsü içindeyken (Şekil 2a), polimer moleküllerinin çözücüde dağılması yerine küçük çözücü molekülleri polimerin zincirleri arasına diffüzenir (Şekil 2b). Bu süreç boyunca polimer şişer. Bazen çözünme aşaması bu süreçte kalır ve polimerin çözücü içinde dağılması gerçekleşmez. Eğer ikinci aşamaya geçiliyorsa çözücü ile şişmiş polimer içindeki polimer molekülleri çözücü içinde dağılırlar

Şekil 2c. Polimerin şişme miktarı ve dağılımı polimer-çözücü moleküllerinin etkileşme derecesi ile yakından ilgilidir. Birinci aşama katı polimer içine diffüzyon süreci olduğundan karıştırma hızından bağımsızdır.



Şekil 2: Polimerin çözücüsünde şişerek çözünmesi.

Bir polimerin çözücü ile şişme derecesi polimerin kütledeki ya da hacmindeki



Şekil 3 : Çeşitli çözünürlük parametresine sahip çözücülerin bezir yağını şişirme dereceleri.

yöntemlerden biri de polimeri en iyi şişiren çözücünün çözünürlük parametresi polimerin çözünürlük parametresi olarak kabul edilir.

Su ve sulu çözeltilerde en iyi şişen polimerler ise hidrojel olarak bilinirler. Hidrojeller sıcaklık, ışık, elektriksel voltaj, pH, iyonik kuvvet, biyolojiksel ve kimyasal ajana karşı hassastırlar. Bu nedenle hidrojellerden tarım, ilaç salınım sistemleri, kontak lensler, endüstriyel atık su arıtımı, doku mühendisliği gibi çok geniş uygulama alanında yararlanılır.

Hidrojeller çapraz bağlayıcı monomerler kullanılarak, kopolimerizasyon reaksiyonları ile hazırlanan üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir. Hidrojellerin su tutma kapasitesi polimer

değişim ile ölçülür. Bir polimer kötü bir çözücü içerisinde ise bu şişme miktarı çok azdır. Ancak çözücü polimer için iyi bir çözücü ise şişme değerleri çok yüksek seviyelere erişebilir.

Bir polimer için çözünürlük parametresi çözücünün çözünürlük parametresine ne kadar yakınsa, çözücü polimer için o kadar iyi bir çözücüdür (Şekil 3). Bir çözücünün çözünürlük parametresi δ ;

$$\delta = \sqrt{KEY} = \sqrt{\frac{\Delta H_b - RT}{V_m}} \quad \text{Eşitlik - 1}$$

eşitliği ile verilir. Burada KEY; çözücünün kohezif enerji yoğunluğu, ΔH_b ; çözücünün buharlaşma entalpisi, V_m ; çözücünün molar hacmidir. Polimerin çözünürlük parametresini belirlemek için çeşitli yöntemler vardır. Bu

zincirlerindeki hidrofilik gruplar olan amino, karboksil ve hidroksil gruplarından kaynaklanır. Hidrojelin su tutma kapasitesi kuru ağırlığının % 10 dan binlere kadar ulaşabilir.

Sulu ortamdaki hidrojin şişme özellikleri kütle ve hacmine göre incelenebilir. Kütle şişme oranı (mass swelling ratio) MSR ve hacim şişme oranı (Volume swelling ratio) VSR ;

$$MSR = q(m, t) = \frac{m_t - m_o}{m_o} \quad \text{Eşitlik 2}$$

ve

$$VSR = q(v, t) = \frac{v_t - v_o}{v_o} \quad \text{Eşitlik 3}$$

eşitlikleri ile verilebilir. Eşitliklerdeki, $q(m, t)$ ve $q(v, t)$ kütle ve hacim şişme oranlarını, m_o ve v_o polimerin ilk kütle ve hacmini, m_t ve v_t polimerin t anındaki kütle ve hacmini gösterir. Yeterince uzun zaman beklendiğinde çözücüdeki polimerin kütlelerinde herhangi bir değişiklik olmuyorsa kimyasal denge durumuna ulaşılmış demektir. Kütle denge şişme oranı (mass equilibrium swelling ratio) $ESR(m)$ ve hacim denge şişme oranı (mass equilibrium swelling ratio) $ESR(v)$;

$$ESR(m) = q_e(m) = \frac{m_{max} - m_o}{m_o} \quad \text{Eşitlik 4}$$

$$ESR(v) = q_e(v) = \frac{v_{max} - v_o}{v_o} \quad \text{Eşitlik 5}$$

Kütle denge su içeriği (mass equilibrium water content) $EWC(m)$;

$$EWC(m) = \frac{m_{max} - m_o}{m_{max}} \quad \text{Eşitlik 6}$$

Hidrojellerin şişme özellikleri aşağıdaki eşitlikler ile izlenir.

$$\frac{q(m)}{q_e(m)} = kt^n \quad \text{Eşitlik 7}$$

$$\ln \frac{q(m)}{q_e(m)} = \ln k + n \ln t \quad \text{Eşitlik 8}$$

veya

$$\frac{t}{q(m)} = A + Bt \quad \text{Eşitlik 9}$$

Eşitlik 8 deki k; polimer ağa ait bir karakteristik olup şişme sabiti olarak bilinir. n ise; çözücünün polimer ağa difüzyon mekanizmasını karakterize eden difüzyonel üstel faktördür.

Gerekli Malzemeler :

- Grafik Kağıdı
- Petri Kabı
- Kronometre
- Termometre
- Spatül
- Flaşlı fotoğraf makinası
- Kurutma kağıdı
- Küresel Polimer (hidrojel)
- Çözücü (Su)

Deneyin Yapılışı ve Hesaplamalar

1. Petri kabını grafik kağıdının üzerine koyun.
2. Petri kabını taşmayacak şekilde su ile doldurun.
3. Küresel polimerin (hidrojel) çapını ve kütesini ölçün.
4. Petri kabının ortasına polimer küreyi bırakın ve kronometreyi çalıştırın.
5.
 - a. 10 dakika sonra polimer kürenin yarıçapını (R) petri kabının altındaki grafik kağıdına bakarak ölçün. Fotoğrafını çekerek daha hassas olarak çapı belirleyebilirsiniz.
 - b. Küreyi kaptan spatül yardımı ile dikkatlice çıkartın. Ve kronometreyi durdurun.
 - c. Kurutma kağıdı üzerinde küreyi hafifçe yuvarlayarak yüzeydeki suyu aldırın ve şişmiş polimerin yeni kütesini bulun.
 - d. Polimeri petri kabının ortasına yeniden bırakarak kronometreyi kaldığı yerden çalıştırın.
 - e. Suyun sıcaklığını kontrol edin.
6. Polimerin çapı değişmeyinceye kadar 5. Adımda anlatılan işlemleri tekrarlayın.

Not : Petri kabı içindeki polimer kürenin deney boyunca su ile örtülü olmasına dikkat edin. Kütle ölçümlerini 4 basamak hassas şekilde yapın.

Aşağıdaki tabloyu doldurun.

$t / \text{dak.}$	m / g	R / mm	v / mm^3	$\frac{q(m, t)}{q_e(m)}$	$\ln \frac{q(m, t)}{q_e(m)}$	$\frac{t}{q(m, t)}$
0						
10						
20						
...						
∞						

7. Eşitlik 4 den $ESR(m)$, Eşitlik 5 den $ESR(v)$ değerini hesaplayın.
8. Eşitlik 6 EWC değerini hesaplayın.
9. $\ln \frac{q(m, t)}{q_e(m)}$ grafiğini çizerek Eşitlik 8 deki k ve n parametrelerini hesaplayın.
10. t ye karşı $\frac{t}{q(m, t)}$ grafiğini çizerek Eşitlik 9 deki A ve B parametresini hesaplayın.

Kaynaklar :

1. <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s17-02-solubility-and-molecular-struc.html> (04.02.2014)
2. <http://www.sxccal.edu/aviskaar/issueCurrent/Paper3.pdf> (05.02.2014)
3. <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html> (05.02.2014)