

Uç Grup Analizi ile PHEMA'nın Mol Kütlesi Tayini

Endüstriyel malzemeler genellikle metal, seramik ya da polimerlerden yapılırlar. Ancak sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda polimerlerin kullanımı giderek artmaktadır. Polimerler, “monomer” adı verilen küçük moleküllerin ardı ardına dizilmesiyle oluşan uzun zincirli yapılardır. Bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur. Polimer zincirleri doğrusal yapıda yani lineer bir çizgi halinde olabileceği gibi, “dallanmış” yapıda da olabilirler. Bu yapılar, polimer ana zincirine diğer zincirlerin yan dal olarak bağlanması ile oluşurlar. Bu yan dallar başka bir ana zincirle bağlandığında ise “çapraz bağlı” polimerler oluşur. Dallanma, polimerlerin uygun çözücülerdeki çözünürlüğünü zorlaştırır, çapraz bağlı yapılar ise çözünmeyip, sadece çözücüyü emerek şişerler. Sıvı ortamda (genellikle su) şişebilen çapraz bağlı polimerler “jel” ya da “hidrojel” olarak adlandırılırlar.

Polimer çözeltileri nasıl oluşur?

- **İlk basamak:** Çözücü polimer zincirleri arasına difüze olur ve polimeri şişmiş bir jele dönüştür.
- **İkinci basamak:** Çözücü ile şişmiş polimer jel parçalanarak polimer çözeltisi oluşturur.

Çözünme Termodinamiği:

Gibb's Serbest Enerji İlişkisi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G < 0$: kendiliğinden çözünür. T ve ΔS çözünme sürecinde daima pozitiftir. ΔG 'nin negatif olabilmesi için, ΔH negatif veya ($T\Delta S$) den küçük olmalıdır.

Polimerlerin molekül ağırlığını belirleme yöntemleri:

Polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek için tanımlanan M_n , M_w , M_v ve M_z ortalama molekül ağırlıklarının her birisi değişik yöntemlerle tanımlanır. Bir polimer örneğini oluşturan moleküllerin zincir uzunlukları birbirinden farklı olduğu için, polimer maddelerin mol kütlesi ortalama olarak verilir.

Ortalama Molekül Ağırlığı	Belirleme Yöntemleri
M_n	Ozmotik basınç Son grup analizi
M_w	Işık saçılması
M_v	Viskozite
M_z	Sedimentasyon dengesi

Bunların dışında Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile de ortalama molekül ağırlığı bulunabilmektedir.

Uç Grup Analizleri:

Bu yöntemde mol kütlesi hesaplanacak polimerin molekülü başına reaktif grupların sayısının belirlenmesi esas alınır. Bu yöntem bilinen ağırlıktaki bir polimerde bulunan molekül sayısını verdiği için sayıca ortalama mol kütlesini (M_n) verir. Polimerlerde mol kütlesi arttıkça zincir ucundaki reaktif grup çok küçük kalacağından bu yöntem çok yüksek mol kütleli polimerlerin mol kütlelerini tayin etmek için pek uygun değildir. Genellikle 5000-50 000 g/mol aralığında güvenilir sonuçlar verebilen bir yöntemdir.

Uç Grup Analizleri Nasıl Yapılır?

Uç grup analizlerinde genellikle titrasyon yöntemi kullanılır.

- Asidik uç gruplar taşıyan polimer numuneleri bir baz ile,
- Bazik uç gruplar taşıyan polimer numuneleri ise bir asit ile bir indikatör varlığında titre edilir.

DENEYİN YAPILIŞI:

Doğrusal Poli Hema Sentezi:

0,05 g potasyum persülfat, $K_2S_2O_8$, 10 mL saf suda çözülerek, 60°C sabit sıcaklıkta, yağ banyosundaki iki boyunlu balona aktarılır. 0,04 g poli vinil alkol (PVA, stabilizör olarak kullanılacak) başlatıcı üzerine eklenerek, karıştırılmaya başlanılır. Sonra ortama 5mL HEMA damla damla ilave edilir ve polimerizasyonun tamamlanması için 1.5 saat beklenilir. Polimerleşme tamamlandıktan sonra çözelti su üzerine damla damla ilave edilir. Elde edilen polimer vakum etüvde 2 gün süreyle düşük basınçta, 25°C'de kurutulur.

Sentezlenmiş polimer örneğinden bir miktar tartılır. 50 mL Dimetilformamid (DMF) içerisinde çözülür. Çözelti üzerine 1 M KOH'in N-Bütanoldeki çözeltisinden 20 mL ilave edilerek geri soğutucu altında yaklaşık 30 dakika kaynatılır. Karışım soğuduktan sonra üzerine birkaç damla fenolftalein indikatörü damlatılıp, KOH fazlası 1M HCl ile ortamdaki pembe renk kayboluncaya kadar titre edilir. Harcanan asit sarfiyatı kayıt edilir.

Sentezlenen PHEMA'nın molekül ağırlığının hesaplanması:

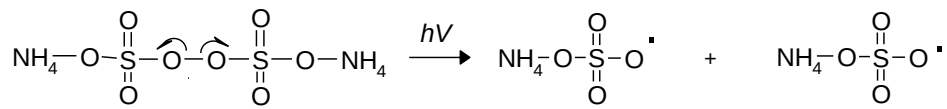
$$\text{Ester Sayısı} = \frac{M_{KOH}(V_{KOH} M_1 - M_2 V_{HCl})}{m_{polimer}}$$

$$\overline{M}_n = \text{ester sayısı} \times M_{HEMA}$$

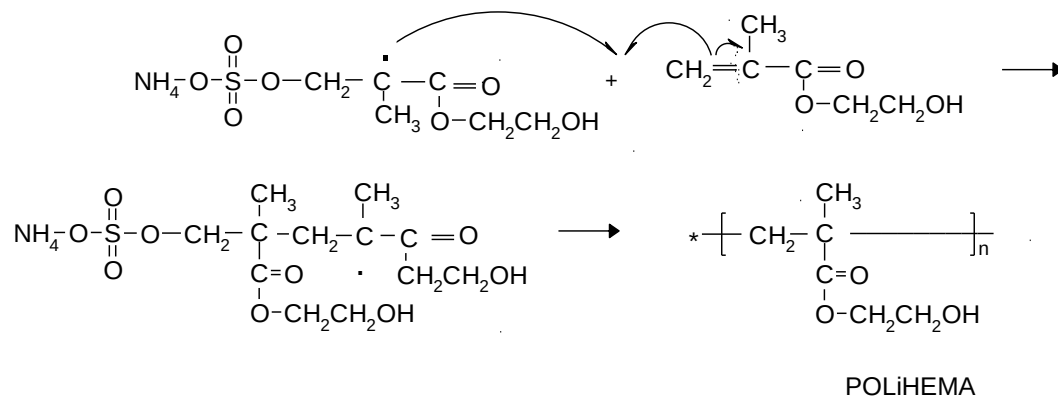
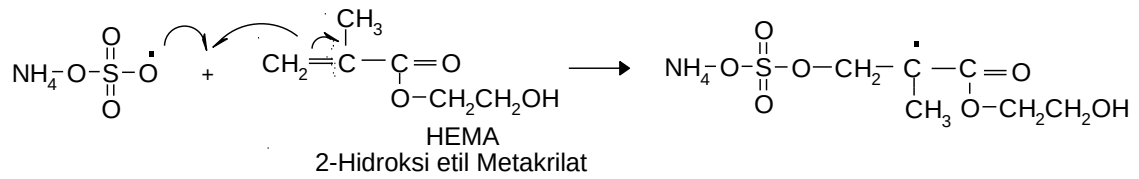
M_1 : HCl'in çözeltisinin derişimi

M_2 : KOH'in çözeltisinin derişimi

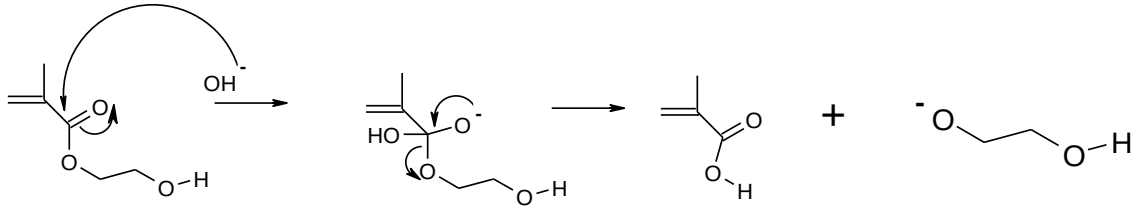
HEMA'nın APS (Amonyum persülfat) Varlığında Radikalik Olarak Polimerleşmesinin Mekanizması:



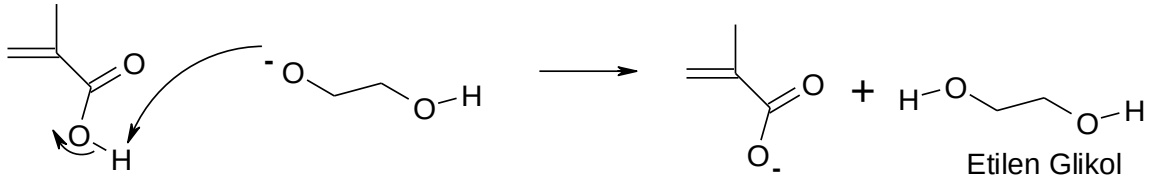
amonyum persülfat



Poli Hemanın Bazik Ortamda Hidroliz Mekanizması:



2-Hidroksi Etil Metakrilat



KAYNAKÇA:

Saçak, M. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2002.

Ünal, H.İ., Polimerik Malzemelerin Karakterizasyonu Ders Notları, Ankara, 2018.