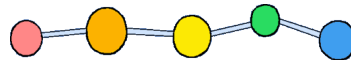


7.

Polimer Çözeltileri

Polimerlerin çözünmesi nasıl olur?
Polimerlerin çözünmesine etki eden faktörler nelerdir?
Polimer çözeltilerin termodinamik açıdan değerlendirilmesi



Fiziksel Kimya konseptlerinin aksine basit çözeltilerden farklıdır polimer çözeltileri Polimerler hemen çözünmezler bazen çözünmeleri günler veya haftalar alır.

Polimerlerin çözünmeleri iki aşamada olur.

1.Adım: Çözücü molekülleri tarafından polimer zincirleri şişer.

2.Adım: Şişen polimer zinciri çözünmeye başlar.

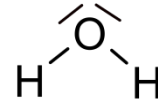
Bu konuyu anlayabilmek için şu sorulara cevap vermemiz gerekir

1. Hangi tür çözücüler polimerleri çözebilirler.
2. Polimer ve çözücü molekülleri arasında ne gibi etkileşimler vardır
3. Polimer çözeltilrinin özellikleri nelerdir?

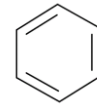
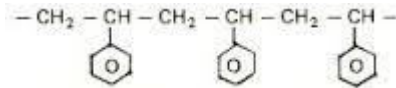
“BENZER BENZERİ ÇÖZER”

“BENZER BENZERİ ÇÖZER”

POLAR çözücüler POLAR malzemeleri çözer. Örneğin ; polivinilalkol su içerisinde çözünebilir.)



Non-POLAR çözücüler Non-POLAR malzemeleri çözer. Örneğin ; polistiren benzen içerisinde çözünebilir.)



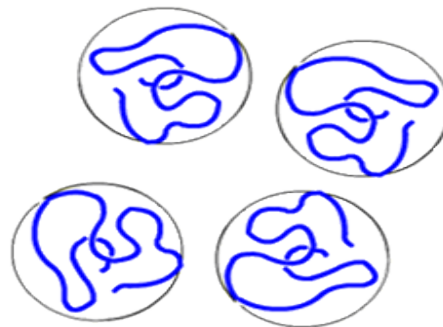
- Polimerin çözünlüğü polimeri moleköl ağırlığı artıkça azalır. Çünkü düşük entropiye sahiptir.
- Polimer yapısında bulunan çapraz bağlar çözünlüğü durdurur. Polimer zincirleri çözücü içerisinde yalnızca şişerler. Fakat çözücü çok güçlü bir malzeme ise o zaman kristal yapıdaki polimerler bile çözünebilirler.
- Kısa dalı olan polimer zincirleri uzun olan polimer yapılarına göre daha hızlı çözümler. Çünkü kısa zincirlerin hareket olanağı daha fazladır. Uzun dallanmalar birbirine geçebilir ve çözünlüğü azaltır.



a) Polymer molecules in solid state just after being added to a solvent



b) First step: a swollen gel in solvent



c) Second step: solvated polymer molecules dispersed into a solution

Polimer zincirinin çözünmemesinin 2 ana basamaktan oluştuğu tahmin edilir. Birinci basamakta, çözücü molekülleri polimer zincirlerinin içine girer ve zincirin hacmini genişleterek, yani şişirerek (*swelling*), karışımın jel fazına benzer bir hal almasına sebep olur

Eğer polimer-solvent etkileşim kuvvetleri, polimer zincirleri arasındaki etkileşim kuvvetlerini yenebilirse, çözüme ikinci aşamaya geçer. İkinci basamakta, çözücü molekülleri, arası açılmış polimer zincirlerinin içine iyice yerleşerek içeride dağılmaya başlar ve karışım çözelti haline ulaşır. Polimer zincirinin büyüklüğüne göre (yani [molekül ağırlığına](#) bağlı olarak) çözeltinin *ağdalığı* (*viskozitesi*) da değişim gösterir (yüksek molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerinin ağdalığı da yüksek olur).

İki farklı bileşiğin “çözünürlük parametreleri”nin (δ) birbirine yakın olması esas geçerli kuraldır ve bu çözünürlük parametresi değerleri birbirine yaklaştıkça çözünürlük artar. Hem küçük mol kütleli bileşiklerin çözünürlüğünü, hem de polimerik sistemlerin bir organik çözücü içindeki çözünürlüğünü öngörmek için bu parametrelerin hesaplanmasından faydalanılabilir. Bu hesaplamalar, hem endüstriyel tahminlerde, hem de teorik akademik çalışmalarda baz alınan denklemlerden oluşur.

Çözünürlük Koşulu

Sabit sıcaklık (T) ve sabit basınç (P) gibi şartlar altında hazırlanan iki maddeden oluşmuş bir karışımın çözelti oluşturması için gerekli termodinamik koşul, karışımın Gibbs Serbest Enerjisinin (G_{12}), her iki maddenin saf halinin Gibbs Serbest enerjilerinin (G_1 ve G_2) toplamından küçük olması gerekir:

$$\Delta G_{\text{karışım}} = G_{12} - (G_1 + G_2)$$

Yani, yukarıda verilen denklemdeki “ $\Delta G_{\text{karışım}}$ ” ifadesi, karışımın Gibbs serbest enerjisi değişimi, negatif olduğu takdirde karışım homojen bir çözelti oluşturabilir. Gibbs serbest enerjisi değişiminin entalpi değişimi (H) ve entropi değişimi (S) ile bağıntısı:

$$\Delta G_{\text{karışım}} = \Delta H_{\text{karışım}} - T\Delta S_{\text{karışım}}$$

denklemlerle verildiğinde, $\Delta H_{\text{karışım}}$ karışımın entalpi değişimini, $\Delta S_{\text{karışım}}$ ise karışımın entropi değişimini ifade eder.

İdeal Çözeltiler

Karışıma giren her iki maddenin moleküllerinin büyüklüğünün aynı olduğu ve her iki molekülün birbiriyle pozitif ve negatif etkileşim enerjilerinin eşit olduğu durumlara *ideal çözelti* koşulu adı verilir. Moleküller arası etkileşimin olmadığı durumda ideal çözelti oluşumu elverişlidir, çünkü entalpi değişimi sıfırdır (*atermal*);

$\Delta G_{\text{karışım}} = 0 - T\Delta S_{\text{karışım}}$ denklemine göre,
ve bu sebeple, $\Delta G_{\text{karışım}}$ değeri her koşulda negatiftir.

İdeal bir çözeltinin oluşumu için gerekli termodinamik koşul

$$\Delta G_{\text{karışım}} = \mathbf{RT}[n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2]$$

Denklemlerle verilir. Bu denklemlerdeki parametreler ise,

“ n_1 ” : birinci maddenin mol sayısı,

“ n_2 ” : ikinci maddenin mol sayısı,

“ X_1 ” : birinci maddenin mol oranı,

“ X_2 ” : ikinci maddenin mol oranı,

olarak verilir.

Paul Flory ve *Maurice Huggins* isimli iki bilimadamı, iki madde arasındaki büyüklük farklarını ve maddeler arası etkileşimleri hesaba katarak bu temel teoriyi geliştirmişlerdir.

θ -Koşulu

Polimerlerin çözünebilecekleri çözücüleri en kaba tabiriyle iki ana sınıfa ayırabiliriz: *iyi çözücüler* ve *zayıf çözücüler*. Bir polimer molekülü içinde bulunduğu çözücüye sevmiyorsa, o çözücü zayıf çözücüdür. Bu durumda, polimer molekülü çözücüde çözünmez ve globül konformasyonunda çözücüde durur. İyi çözücülerde ise polimer ile çözücü arasındaki etkileşim kuvvetleri, polimer zincirlerinin kendi arasındaki etkileşim kuvvetlerinden daha büyük olduğu için, polimer zincirleri rastgele bükülmüş konformasyonda bulunmaktansa sarmal ve biraz uzamış bir halde bulunurlar. İyi çözücüden zayıf çözücüye geçiş aralığında, polimerin iyi çözücü ile oluşturduğu çözeltiden kurtulup çökmeye başladığı noktadan hemen önce, θ -noktası adı verilen bir noktada, polimer zincirlerinin kendi arasındaki etkileşim kuvvetleri ile polimer-çözücü etkileşim kuvvetleri birbirine eşit olur. Bu noktada sistemin Gibbs serbest enerji değişimi sıfırdır ve

$$\Delta H_{\text{karışım}} = T\Delta S_{\text{karışım}}$$

Polimerin çözücü içerisinde çözünmesi elbette onun kimyasal yapısına bağlıdır.

- Kimyasal Yapısına
- Polaritesine
- Molekül Ağırlığına
- Çapraz bağlanma derecesine
- Kristalinitesine