

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASESİN POLİMERLERE ETKİLERİ

DOKTORA TEZİ
Ali Özhan AKYÜZ

Anabilim Dalı : Fizik Mühendisliği

Programı : Fizik Mühendisliği

ARALIK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASESİN POLİMERLERE ETKİLERİ

**DOKTORA TEZİ
Ali Özhan AKYÜZ
(509032107)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Ağustos 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Aralık 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet T. GİZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ferid SALEHLİ (İTÜ)
Prof. Dr. Ferdane KARAMAN (YTÜ)
Prof. Dr. Gülay DERELİ (YTÜ)
Doç. Dr. Gülcemal YILDIZ (İTÜ)**

ARALIK 2010

Babam ve oğluma,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada bana her konuda destek veren tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet Giz'e ve Prof. Dr. Huceste Giz' e teşekkür ederim. Ayrıca, benim bu günlere gelebilmem de büyük emek sahibi olan ve desteklerinden hiçbir zaman vazgeçmeyen babama anneme, abime, sevgili eşime ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim. Bu tez çalışması İTÜ-FBE 32582 projesiyle desteklenmiştir.

Ağustos 2010

Ali Özhan AKYÜZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. ULTRASES.....	5
2.1 Genel Tanımlar.....	5
2.2 Ultrasesin Kullanım Alanları.....	7
2.3 Kavitasyon.....	7
2.4 Kavitasyon Kabarcığının Dinamiği.....	10
2.5 Sonokimya ve Sonofizik.....	11
2.6 Ultrasesle Etkilenebilen Sistem Tipleri.....	13
3. POLİMERLER VE ULTRASESİN POLİMERLERE ETKİLERİ.....	17
3.1 Polimerler ve Polimer Çözelti Özellikleri.....	17
3.2 Polimer Çözeltilerinden Işık Saçılması.....	21
3.3 Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi.....	25
3.4 Ultrasesin Polimer Endüstrisinde Kullanımı.....	26
3.4.1 Polimer yüzeylerine etki.....	27
3.4.2 Ultrasonik polimerizasyon.....	27
3.4.3 Biyomalzemelerin hazırlanması.....	30
3.4.4 Polimer kapsülleme.....	31
3.4.5 Ultrases kullanılarak blok kopolimer hazırlama.....	31
3.4.6 Polimer zincir kırılması, yöntemleri ve genel özellikleri.....	32
3.4.7 Ultrasonik polimer zincir kırılması, genel özellikleri ve kullanımı.....	35
4. ULTRASONİK POLİMER ZİNCİR KIRILMASI MODELLERİ.....	41
5. YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMA.....	53
5.1 Sürekli İzleme Yöntemi.....	53
5.2 Ultrasonik Polimer Zincir Kırılmasının Sürekli İzlenmesi.....	54
5.2.1 Ultrases banyosu.....	55
5.2.2 Pompalar.....	55
5.2.3 Statik ışık saçılması dedektörü.....	55
5.2.4 Kapiler viskozimetre.....	56
5.3 Deneysel Çalışma.....	57
5.3.1 Polivinilprolidon zincir kırılması deneyleri.....	57
5.3.2 Poliakrilamit zincir kırılması deneyleri.....	58
5.3.3 Polivinilprolidon zincir kırılmasına çözücü etkisi deneyleri.....	59
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	61

6.1 Polivinilprolidon Zincir Kırılması Sonuçları.....	61
6.2 Poliakrilamit Zincir Kırılması Sonuçları	77
6.3 Polivinilprolidon Zincir Kırılmasına Çözücü Etkisi Sonuçları.....	86
6.4 Genel Sonuçlar ve Değerlendirme	109
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	119

KISALTMALAR

PVP K-90	: Povinilprolidon K-90
PVP K-120	: Povinilprolidon K-120
PA	: Poliakrilamit
OHM	: Ovenall-Harrington-Madras Modeli
ACOMP	: Sürekli İzleme Yöntemi
KM	: Kütle merkezi
UV	: Ultraviole
RI	: Refraktif İndeks

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : 20 kHz - 5 MHz bölgesindeki US endüstriyel kullanımı.....	7
Çizelge 2.2 : Kabarcık reaksiyon bölgeleri ve fiziksel ve kimyasal etkiler.....	13
Çizelge 3.1 : Farklı çözücüler içerisindeki polimer yumağı boyutları.....	21
Çizelge 5.1 : PVP zincir kırılması için deneysel koşullar	58
Çizelge 5.2 : PA zincir kırılması için deneysel koşullar.....	59
Çizelge 5.3 : PVP zincir kırılmasına çözücü etkisi için deneysel koşullar.....	60
Çizelge 6.1 : Deney 1, 2, 3 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri	70
Çizelge 6.2 : Deney 4, 5 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri	76
Çizelge 6.3 : Deney 6 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri.....	77
Çizelge 6.4 : Deney 7, 8, 9 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2	84
Çizelge 6.5 : PVP K-90 metanol – su karışımı özellikleri.....	93
Çizelge 6.6 : Teorik modellerden elde edilen kırılma parametreleri.....	104

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ses hareketinin gösterimi (G: Genleşme, S: Sıkışma).....	6
Şekil 2.2 : Ses frekans spektrumu	6
Şekil 2.3 : Kavitasyon kabarcığı oluşumu ve çökmesi (Leighton, 2007).....	9
Şekil 2.4 : Kavitasyona etki eden faktörler.....	12
Şekil 2.5 : Homojen bir sıvıda kavitasyon kabarcığı (Mason, 1999).....	12
Şekil 2.6 : İki sıvı fazlı bir sistemde ultrasesin etkisi (Mason, 1999)	14
Şekil 2.7 : Yüzey üzerinde kavitasyon, asimetric çökme (Mason, 1999)	15
Şekil 2.8 : Asılı parçacıklar için kavitasyon etkileri (Mason, 1999).....	15
Şekil 3.1 : Vinilprolidon monomerinin polimerleşmesi	17
Şekil 3.2 : Bir polimer zincirinde uçtan uca uzunluğu, kütle merkezinin yeri	19
Şekil 3.3 : Ultrasesle akrilamit ve akrilonitril polimerizasyonu (Henglein, 1954)	28
Şekil 3.4 : a) Karşılıklı jet akış düzeneği b) Geçici boyuna akış düzeneği	35
Şekil 3.5 : Peroksit bağ içeren polivinilprolidon (Encina ve diğ.,1980)	37
Şekil 5.1 : Ultrasonik polimer zincir kırılması sürekli izlenmesi sistemi.....	54
Şekil 5.2 : Statik ışık saçılması dedektörü iç yapısı	56
Şekil 5.3 : Kapiler viskozimetre sistemi	57
Şekil 6.1 : Deney 1 için yedi açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.....	61
Şekil 6.2 : Deney 2 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.....	62
Şekil 6.3 : Deney 3 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.....	62
Şekil 6.4 : PVP K-90' nın zincir kırılması süresince molekül ağırlığı evrimi.....	63
Şekil 6.5 : Deneysel hatalar ve PVP K-90 deneyleri için hata modeli	64
Şekil 6.6 : Schmid modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması	65
Şekil 6.7 : Baramboim modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.....	66
Şekil 6.8 : OHM modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması	66
Şekil 6.9 : Rodriguez modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.....	67
Şekil 6.10 : El'tsefon modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.....	67
Şekil 6.11 : Malhotra modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.....	68
Şekil 6.12 : Tang modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması	68
Şekil 6.13 : Giz modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması	69
Şekil 6.14 : Deney 4 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.....	70
Şekil 6.15 : Deney 5 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi	71
Şekil 6.16 : Deney 6 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi	71
Şekil 6.17 : Deney 4-5'den elde edilen ortalama molekül ağırlığı ve hata.....	72
Şekil 6.18 : Schmid modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması	72
Şekil 6.19 : OHM modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması	73
Şekil 6.20 : Rodriguez modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması	73
Şekil 6.21 : El'tsefon modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması	74
Şekil 6.22 : Baramboim modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.....	74
Şekil 6.23 : Malhotra modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması	75
Şekil 6.24 : Tang modelinin deneyisel PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.....	75
Şekil 6.25 : Giz modelinin deneyisel PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması	76
Şekil 6.26 : Deney 7 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi	77

Şekil 6.27 : Deney 7 için viskozite sinyalindeki değişim	78
Şekil 6.28 : Deney 8 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.....	78
Şekil 6.29 : Deney 8 için viskozite sinyalindeki değişim	79
Şekil 6.30 : Deney 9 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.....	79
Şekil 6.31 : Deney 9 için viskozite sinyalindeki değişim	80
Şekil 6.32 : PA'in zincir kırılması süresince molekül ağırlığı evrimi	80
Şekil 6.33 : Deneysel hatalar ve PA deneyleri için hata modeli.....	81
Şekil 6.34 : Schmid modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü	81
Şekil 6.35 : Baramboim modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü	82
Şekil 6.36 : OHM modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü.....	82
Şekil 6.37 : Rodriguez modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü.....	83
Şekil 6.38 : El'tsefon modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü	83
Şekil 6.39 : Malhotra modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü	84
Şekil 6.40 : Tang modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü.....	84
Şekil 6.41 : Giz modelinin PA verisi ile karşılaştırılması, rezidüsü	85
Şekil 6.42 : PVP K-90 (metanol %10 – su % 90 çözeltisi) ışık saçılması	86
Şekil 6.43 : PVP K-90 (metanol % 30 – su % 70 çözeltisi) ışık saçılması	87
Şekil 6.44 : PVP K-90 (metanol % 50 – su % 50 çözeltisi) ışık saçılması	87
Şekil 6.45 : PVP K-90 (metanol % 100 – su % 0 çözeltisi) ışık saçılması	88
Şekil 6.46 : PVP K-90 (metanol % 10 – su % 90 çözeltisi) için Zimm grafiği.....	89
Şekil 6.47 : PVP K-90 (metanol % 30 – su % 70 çözeltisi) için Zimm grafiği.....	89
Şekil 6.48 : PVP K-90 (metanol % 50 – su % 50 çözeltisi) için Zimm grafiği.....	90
Şekil 6.49 : PVP K-90 (metanol % 80 – su % 20 çözeltisi) için Zimm grafiği.....	90
Şekil 6.50 : PVP K-90 (metanol % 100 – su % 0 çözeltisi) için Zimm grafiği.....	91
Şekil 6.51 : Metanol – su karışımı çözücüler için viskozite ölçümü	92
Şekil 6.52 : PVP K -90 metanol su çözeltileri için indirgenmiş viskozite	92
Şekil 6.53 : Met 10 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması	93
Şekil 6.54 : Met 10 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması.....	94
Şekil 6.55 : Met 10 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.....	95
Şekil 6.56 : Met 10 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması.....	95
Şekil 6.57 : Met 30 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması	96
Şekil 6.58 : Met 30 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması	97
Şekil 6.59 : Met 30 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.....	97
Şekil 6.60 : Met 30 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması	98
Şekil 6.61 : Met 50 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması	98
Şekil 6.62 : Met 50 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması	99
Şekil 6.63 : Met 50 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.....	99
Şekil 6.64 : Met 50 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması	100
Şekil 6.65 : Met 80 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması	100
Şekil 6.66 : Met 80 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması	101
Şekil 6.67 : Met 80 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.....	101
Şekil 6.68 : Met 80 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması	102
Şekil 6.69 : Met 100 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması	101
Şekil 6.70 : Met 100 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması.....	103
Şekil 6.71 : Met 100 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.....	103
Şekil 6.72 : Met 100 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması.....	104
Şekil 6.73 : Molekül ağırlığının fonksiyonu olarak eylemsizlik yarıçapı.....	105
Şekil 6.74 : Kırılma sabitlerinin başlangıç R_g na göre değişimi.....	106
Şekil 6.75 : Kırılma sabitlerinin başlangıç A_2 katsayısına göre değişimi	107
Şekil 6.76 : Kırılma sabitlerinin Flory parametresine göre değişimi.....	107

Şekil 6.77 : Kırılma sabitlerinin başlangıç vizkozitesine göre değişimi	108
Şekil 6.78 : Limit molekül ağırlıklarının metanol yüzdesine göre değişimi	108
Şekil 6.79 : Limit molekül ağırlıklarının çözücü viskozitesine göre değişimi	109

ULTRASESİN POLİMERLERE ETKİLERİ

ÖZET

Sıcaklık, ışık, çeşitli kimyasallar ve ultrases uygulanması ile polimerlerin degradasyonunun; uygulama ve akademik bakımdan büyük bir potansiyele sahip olduğu ispatlanmıştır. Diğer degradasyon süreçlerinden farklı olarak çözelti içerisindeki polimerlerin ultrasonik degradasyonu (zincir kırılması) polimer zincirlerinin kırılmasının tercihen zincirlerin ortasına yakın yerlerden olduğu rastgele olmayan bir süreçtir. Ultrasonik zincir kırılmasının kesin mekanizması hala tartışmalıdır, ancak ultrasonik kavitasyonun bir sonucu olarak ortaya çıkan hidrodinamik kuvvetlerden kaynaklandığı genel olarak kabul edilmektedir. Sonikasyon süreci boyunca en mümkün kimyasal bağ kırılır ve ultrases yan zincir reaksiyonlarına ya da monomer birimlerinin varlığına yol açmaz. Genel anlamda zincir kırılmasında polimerlerin molekül ağırlığı azalır ve sonuç olarak limit bir molekül ağırlığına yaklaşılır. Böylece polimerlerin molekül ağırlığının kontrollü şekilde azaltılması mümkündür. Ultrasonik zincir kırılmasının kinetik çalışması kırılmanın mekanizmasını anlayabilmek ve kontrol edebilmek için önemlidir.

Ultrasonik zincir kırılması sırasında molekül ağırlığının evrimini açıklamaya çalışan çeşitli teorik modeller önerilmiştir. Son zamanlara kadar molekül ağırlığının zaman içindeki evriminin çalışılması zordu. Geleneksel olarak ultrasonik zincir kırılması deneylerinde molekül ağırlığının ölçümü uzun ve fazla gayret gerektiren sıralı örnekleme tekniğiyle yapılmaktadır. Deneysel hatalar da çeşitli teorik modellerin ayrımını yapmayı zorlaştırmaktadır. Bu tezin amacı çözelti içerisinde ultrasonik poliviniprolidon-poliakrilamit zincir kırılmasında ışık saçılması ve viskozite ölçümleri kullanarak sürekli izleme yönteminin gücünü kullanmaktır. Bu yöntem kırılma sürecinin her anındaki molekül ağırlığı, viskoziteyi verir ve zincir kırılmasının teorik modellerinin yeniden incelenmesini, sonuçların karşılaştırılmasını mümkün kılar. Ayrıca bu tezde, çözücü kalitesi ve çözelti özelliklerinin polivinilprolidon degradasyonuna etkileri incelenmiştir.

THE EFFECTS OF ULTRASOUND ON POLYMERS

SUMMARY

The degradation of polymers by the action of temperature, light, various chemical reagents and ultrasound has proven to be a subject of great potential application and academic interest. The ultrasonic degradation (chain scission) of polymers in solution, unlike other degradation processes, is a nonrandom process in which the scission of polymer chains occurs preferentially near the middle of the chains. The exact mechanism of ultrasonic chain scission is still some debate, however, it is generally agreed that hydrodynamic forces may originate as a result of ultrasonic cavitation. During the process of sonication, only most susceptible chemical bond breaks and ultrasound does not lead to side chain reactions or to existence of monomer units. In general terms, in chain scission, the molecular weight of polymers decrease and eventually approaches a limiting molecular weight. Therefore, a controlled reduction of the molecular weight of polymers is possible. The study of the kinetics of ultrasonic chain scission is important in understanding and to be able control the underlying mechanisms of scission.

Several theoretical models have been proposed to describe the molecular weight evolution during ultrasonic chain scission. Until recently it was difficult to study of evolution of the molecular weight in time. Traditionally, in ultrasonic chain scission experiments, the measurement of the molecular weight has been performed by sequential sample technique in which is long and requiring much effort. Also, experimental errors did not allow one to discriminate between various theoretical models. The purpose of this thesis is to bring the power of the continuous monitoring method using measurements of light scattering and viscosity to study of ultrasonic polyvinylpyrrolidone-polyacrylamide degradation in solution. This method gives the molecular weight, viscosity at every moment of the scission process and make possible to review theoretical models of chain scission and compare their predictions. In this thesis, also, the effects of solvent quality and solution properties on the kinetics of polyvinylpyrrolidone degradations have also been studied.

1. GİRİŞ

Ultrases insan kulağının duyamadığı frekansa sahip ses dalgasıdır. 20 kHz - 10 MHz arasındaki frekans bölgesi ultrases bölgesidir. 20 kHz - 1 MHz frekans bölgesindeki ultrases temel olarak kavitasyon adı verilen olayla bir maddede fiziksel ve kimyasal değişimler yapabilir. Bu özelliğinden dolayı ultrases teknolojide, fizikte, kimyada kullanılmaktadır ve bu uygulamalara sonokimya - sonofizik adı verilir. Bir sıvıya ultrases uygulanması (sonikasyon) süreç, basınç ve molekül başına enerji bakımından ısı, ışık, nükleer radyasyon gibi geleneksel enerji kaynaklarından farklıdır. Ultrasesin kimyasal etkileri moleküllerle direkt etkileşimden kaynaklanmaz bunun yerine sonokimya ve sonofizik temel olarak kavitasyon denilen olaydan kaynaklanır. Son yıllarda sonokimya - sonofizik alanında yapılan çalışmalar artmış ve geniş uygulama alanları bulmuştur. Bu alanlardan biriside polimer endüstrisidir. Ultrases polimer endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ultrasesin monomerlere, polimerler ve özelliklerine, polimerizasyon reaksiyonlarına etkileri genel anlamda ultrasesin polimer teknolojisinde kullanımının temellerini oluşturur.

Polimer endüstrisinde kullanım alanlarını ultrasesin polimer yüzeylerine etkileri, polimerizasyon reaksiyonları, biyo-malzeme hazırlama, blok kopolimer sentezleme ve polimer zincir kırılması (polimer degradasyonu) olarak sıralanabilir.

Bir polimer zincirindeki herhangi bir bağın koparılması sonucu zincirin boyunun veya molekül ağırlığının azaltılması polimer degradasyonu olarak adlandırılmaktadır. Polimer degradasyonu bir çözelti içerisinde kimyasal, sıcaklık, ışık kullanılarak veya mekanik teknikler kullanılarak yapılabilir. Ultrases kullanılarak yapılan polimer degradasyonu bu yöntemlerden farklıdır.

Bu çalışma, ultrasesin polimer çözeltilerine uygulanması (sonikasyon) ve polimer zincir kırılması ile ilgilidir. Polimer çözeltilerinin sonikasyonu çözelti içerisindeki polimer zincirlerini kırarak molekül ağırlığının azalmasına ve zincir boylarının azalmasına yol açar. Kırılmaya sonikasyon sonucu oluşan kavitasyonun yol açtığı bilinmekte ancak zincir kırılma mekanizması hala tam olarak bilinmemekle birlikte çeşitli teorik modeller öne sürülmüştür. Çözelti içerisindeki zincirlerin ultrases

uygulanması ile nasıl koptuğunun kesin mekanizması tartışmaya açık olsa bile, günümüzde birçok endüstriyel uygulamada bu yöntem kullanılmaktadır. Ultrases kullanılarak polimer zincir kırılmasının mekanizmasını açıklayabilmek için çeşitli girişimler yapılmıştır. Günümüzde kabul edilen kimyasal etkilerin çok az rol aldığı ve ultrasesin zincir kırılmasında mekanik doğasının önemli olduğu söylenmektedir. Ultrases uygulanmasından doğan gerilimin zincirin ortasında en yüksek değeri aldığı ve zincirlerin de tercihen ortadan kırıldıkları, uzun zincirlerin kolayca kırılıp belli bir molekül ağırlığının altındaki moleküllerin kırılmadığı da bilinmektedir. Limit molekül ağırlığı değerine ulaşan polimer artık ultrasesin kırma etkisinden etkilenmeyecektir. Bu limit molekül ağırlığı değeri ultrasonik polimer zincir kırılmasının önemli bir parametresidir. Ultrases ortamında önce uzun zincirler koparken kısa zincirler daha sonra kopmaya başlarlar. Ultrasonik polimer zincir kırılmasını tanımlayan diğer önemli parametrede kırılma sabitidir. Kırılma sabitinin değerine göre zincir kırılmasının daha etkili mi ya da etkisiz mi olduğu hakkında bilgi sahibi olunabilir. Genel olarak, ultrases alanındaki polimer zincirlerinin kırılması rastgele olmayan bir süreçtir. Çözelti içerisindeki polimer zincirleri, ortaya yakın bağlardan kırılırlar. Polimer zincirlerinin ortaya yakın yerden kopmaları, monomer ve oligomer oluşumunun olmaması yani kırılmanın herhangi bir anında elde edilen ürünün başlangıç polimerine benzemesi ama zincirin daha kısa oluşu, yan zincir reaksiyonlarının gerçekleşmemesi kullanım alanlarına göre çeşitli avantajlar sağlamaktadır ve süreçte sonikasyon ortamının kontrolünü yapmak kolaydır.

Polimer zincir kırılmasının mekanizmasını anlayabilmek için yapılan girişimlerde son yıllara kadar molekül ağırlığının zaman içinde evrimini incelemek çok zordu ve deneysel hatalar, kuramsal modeller arasında seçim yapmaya olanak vermiyordu. Geliştirilmiş olan bir düzine kadar kuramsal modelden hiçbirinin kesin olarak reddedilmemiş olması bu deneysel zorluklardan kaynaklanmaktadır. Sürekli izleme yöntemlerinin geliştirilmiş olması bu konuda yıllarca cevap verilemeyen soruların tekrar gündeme gelmesine olanak vermiştir. Molekül ağırlığının an be an nasıl değiştiğinin gözlenmesine olanak veren bu yöntemler artık modeller arasında kesin olarak ayırdedici sonuçlar vermektedir. Bu çalışmada ilk defa ultrasonik polimer zincir kırılması sürekli izleme yöntemi kullanılarak izlenmiştir. Çalışmada sürekli izleme sistemi ile binlerce nokta alınması, geleneksel deneylerde farklı zamanlarda çekilen 5 - 10 örnekten çok daha büyük hassasiyet ve çok daha iyi istatistik

vereceğinden bu sürekli izleme deneyleri teorik modeller arasından seçicilik sağlayacaktır. Bu çalışmada polivinilprolidon, poliakrilamit gibi suda çözünebilen polimerlerin ultrasonik polimer zincir kırılması gerçekleştirilmiş ve molekül ağırlığı evrimi sürekli izleme yönteminde yer alan statik ışık saçılması ve viskozimetre teknikleri ile an be an belirlenmiş, literatürdeki çeşitli teorik modellerle karşılaştırılması yapılmıştır. Ayrıca zincir kırılmasına çözücü ve çözelti özellikleri etkisi de incelenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde ultrases, kavitasyon ve ultrasesin uygulama alanları; üçüncü bölümde polimer çözelti özellikleri ve ultrasesin polimer endüstrisinde kullanımı; dördüncü bölümde literatürdeki ultrasonik polimer zincir kırılmasının teorik modellerinden bahsedilmiştir. Çalışmanın beşinci bölümü ultrasonik polimer zincir kırılmasının sürekli izlenmesi ve yapılan deneylerden oluşmaktadır. Altıncı bölümde ise kullanılan teorik modellerin değerlendirilmesi ve zincir kırılmasına çözücü etkisi yer almaktadır.

2. ULTRASES

2.1 Genel Tanımlar

Ses dalgaları katı, sıvı veya gaz halindeki ortamlarda yayılan boyuna dalgalardır. Dalgalar, dalga kaynağını saran ortamın sıkıştırılarak titreştirilmesine dayanan herhangi bir mekanizma ile oluşturulurlar. En basit ses dalgaları sinüzoidal dalgalardır ki bunların belirli bir frekansları, genliği, dalgaboyları vardır ve bir ortam boyunca sıkışma - genleşme şeklinde ilerler. Ses dalgaları bir ortam boyunca ilerlerken ortamdaki moleküllerin yerlerinin değişmesi yanında basınçta da bir değişim vardır (Şekil 2.1). Ses dalgalarının fizikte basınç değişimi ile gösterilmesi daha uygundur çünkü insan kulağı basınç değişimlerine duyarlıdır. İnsan kulağının duyabildiği ses frekans spektrumu 16 Hz'den 20 kHz'e kadar uzanır. Bu aralığın altındaki bölge infrases ve üstündeki bölge ise ultrases bölgesidir. Şekil 2.2' de bu bölgeler gösterilmiştir. Ses dalgalarının oluşturduğu basınç değişimini akustik basınç olarak adlandıırırsak, akustik basıncın (P_A) belirli bir frekansta (f) zamana (t) göre değişimi (2.1) ifadesiyle verilebilir.

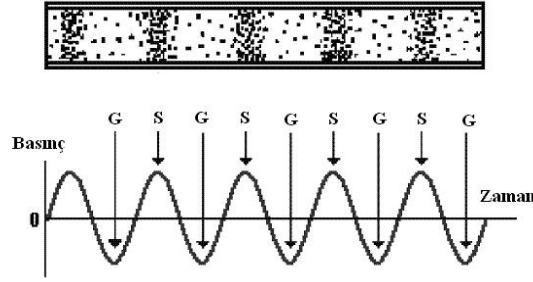
$$P_A = P_{A,max} \sin(2\pi ft) \quad (2.1)$$

Burada $P_{A,max}$ maksimum akustik basınçtır. Ortamdaki ses hızı v , ortamın yoğunluğu ρ , sıvıya transfer edilen güç Q_{us} ve kaynağın yüzey alanı A_{us} olmak üzere $P_{A,max}$ (1.2) ifadesiyle verilir (Mason, 1999).

$$P_{A,max} = (2\rho v Q_{us} / A_{us})^{1/2} \quad (2.2)$$

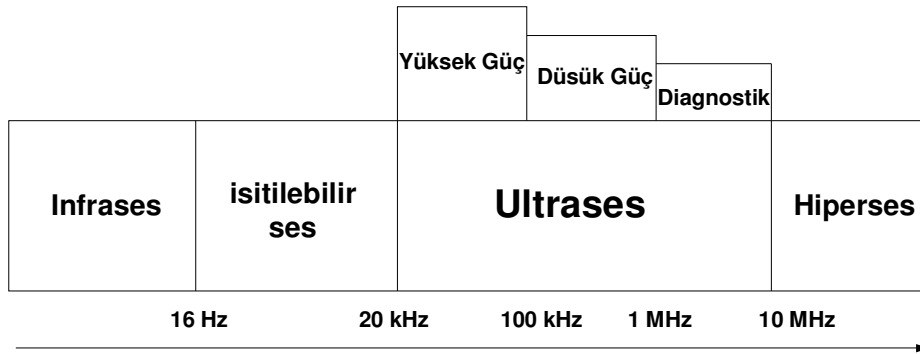
Ses için 20 kHz - 10 MHz arasındaki frekans bölgesi ultrases bölgesidir. Ultrasesin gelişimi 1880'de Curie'lerin piezoelektrik etkiyi keşfiyle başlar. Yüksek frekanslarda piezoelektrik elemanlar elektrik enerjisini mekanik enerjiye yani yüksek frekanslardaki sese dönüştürürler. 1917'de Langevin'in kuartz dönüştürücüleri bulması ile ultrases denizaltıların tespitinde kullanılan sonar sisteminin temeli olmuştur. On yıl kadar sonra ilk defa ultrasesin kimyasal reaksiyonlara etkisi incelenmiştir. Ultrasesin bu önemli uygulamalarının farkedilmesine rağmen

piezoelektrik dönüştürücülerin seri olarak üretimine yani 1950'lere kadar ultrases araştırmaları çok geniş olmamıştır (Mason, 1999).



Şekil 2.1 : Ses hareketinin gösterimi (G: Genleşme, S: Sıkışma).

Ultrases frekans aralığına göre çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. 2 MHz'den 10 MHz'e kadar olan frekans bölgesindeki yüksek frekanslı ultrases katı ya da sıvı ortamdan onların yapılarını etkilemeden geçebilir, yıkıcı olmayan bir karakterdedir ve teşhis amaçlı olarak analiz, fiziksel ölçüm ve tıpta görüntülemeye kullanılmaktadır. 16 kHz - 1 MHz frekans bölgesinde ise ultrases maddeyle etkileşebilir, temel olarak kavitasyon adı verilen olayla maddede fiziksel ve kimyasal değişimler yapabilir. Bu özelliğinden dolayı bu frekans aralığındaki ultrases teknolojiye, fizikte ve kimyada kullanılmaktadır; literatürde bu bölge sonokimya bölgesi olarak isimlendirilmiştir (Mason, 1988).



Şekil 2.2 : Ses frekans spektrumu.

Sonokimya genelde 16 kHz - 40 kHz arasındaki frekans aralığında kullanılır, çünkü bu frekans aralığı laboratuvarlarda kullanılan ultrases banyo ve ultrases problemlerinin frekans aralığıdır. Ultrasonik banyolar en ucuz ultrases kaynaklarıdır ve çoğu araştırma laboratuvarlarında bulunur. Genelde banyonun kendisi reaksiyon kabı olarak kullanılmaz, cam reaksiyon kapları bu banyoya daldırılarak işlem yapılır. Özel bir adaptör gerekli değildir ve reaksiyon kabı içerisinde uygun koşullar kolayca

sağlanabilir. Ultrasonik problar ise daha pahalıdır. Ultrasesin direkt olarak sisteme uygulanması yapılarak reaksiyon kabı ve ara ortam aradan çıkarılmış olur. Bu probların genelde gücü kontrol edilebilir. Prob sistemi kullanırken gerekli ortamı oluşturmak için farklı sistemlerde gerekebilmektedir.

2.2 Ultrasesin Kullanım Alanları

Ultrasesin endüstri de kullanımı çok geniştir ve uzun yıllardır sürmektedir. Ayrıca yeni uygulama alanları da bulunmaktadır. Bu alanlar şöyle sıralanabilir (Mason, 2003).

- Homojenleştirme, hücre parçalanması, hücre duvarlarının kırılması,
- Temizleme ve delme işlemleri,
- Malzemelerin test edilmesinde ve kusur saptanması,
- Boya endüstrisinde malzemelerin reçine ve mürekkep içerisinde kolayca dağılmasını ve karıştırılmasında kullanılmaktadır.
- Ultrases banyoları temizleme işleminde oldukça sık kullanılır.
- Yüksek frekans aralığı tıpta görüntüleme de kullanılmaktadır. Ayrıca tıpta tedavi işlemlerinde de kullanılmaktadır.
- Polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılması ve polimer zincir kırılması.

20 kHz - 5 MHz bölgesindeki ultrasesin kullanım alanlarının ve uygulamaların ana başlıkları çizelge 2.1’ de verilmiştir. 5 MHz - 10 MHz arasındaki bölgede bulunan ultrases daha çok tanı amaçlı kullanılır ve diagnostik ultrases olarak adlandırılır.

Çizelge 2.1 : 20 kHz - 5 MHz bölgesindeki US endüstriyel kullanımı.

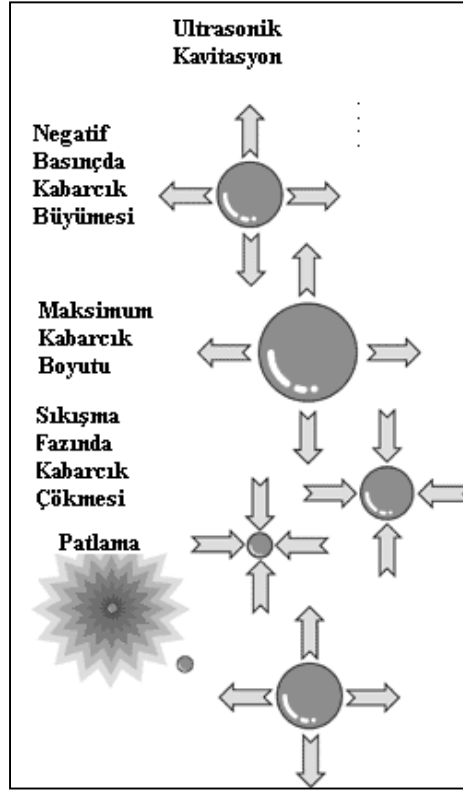
Alan	Uygulama
Sonokimya	Elektrokimya, çevresel koruma, kataliz, sentez
Temizleme	Mühendislik malzemelerin, tıbbi cihazların ve kuyumculuk
Kesme	Seramikten gıda ürünlerine kadar doğru şekilde kesilmesi ve delinmesi
Tedavi	Kan pıhtılarının çözünmesi, kemoterapinin artırılması
İşleme	Katıların sıvı ortamda yayılması, gazsılaştırma, homojenizasyon

2.3 Kavitasyon

Su içerisindeki ses hızı yaklaşık 1500 m/s kadardır. Frekans aralığı 16 kHz’ den 10 MHz’ e kadar uzanan ultrases frekansını düşününce akustik dalga boyları 10’ dan

0.01 cm kadardır. Bu değerlerin moleküler boyutlarda olmadığı açıktır. Sonuç olarak ultrasesin kimyasal etkileri yani sonokimya ultrasesin moleküler türlerle direkt etkileşmesi ile olmaz. Bunun yerine, ultrasesin kimyasal etkileri sistemin doğasına bağlı olarak birkaç farklı fiziksel mekanizmadan kaynaklanmaktadır. Sonokimya için en önemli akustik süreç kavitasyon olayıdır. J. Thornycroft ve S. Barnaby 1895’ de ilk modern savaş gemisinin pervanelerindeki hasarların oluşan ve çöken kabarcıklardan kaynaklandığını söylemişlerdir. Daha sonra 1918’de Lord Rayleigh sıvılardaki kabarcık çökmesi ve çökme sırasında ortaya çıkan bölgesel sıcaklık ve basınçları veren bir teorik model geliştirmiştir (Mason, 1988).

Ultrasesin bir sıvı ortamından geçtiğini düşünelim. Sıkışma ve genleşme devirlerini içeren ultrasesin sıkışma fazında sıvı üzerine pozitif bir basınç uygulanırken sıvı molekülleri birbirlerine doğru yaklaşırlar, genleşme fazında ise sıvı üzerine negatif bir basınç uygulanır ve sıvı molekülleri birbirinden uzaklaşır. Genleşme fazında eğer yeterince güçlü bir negatif basınç uygulanırsa sıvı molekülleri arasındaki kritik uzaklık aşılar ve sıvıda kaviteler (kabarcıklar) oluşabilir. Bir sıvıyı bir arada tutan çekici kuvvetler yüzey gerilimini ve sıvının çekme gerilimini (tensile strength) belirler. Bir kabarcık oluşturmak için ultrasesin genleşme fazındaki negatif basıncın sıvının çekme gerilimini yenmesi gerekmektedir. Uygulanması gereken negatif basınç sıvının cinsine ve safsızlığına bağlıdır. Tamamen saf sıvılar için çekme gerilimleri o kadar büyüktür ki mevcut ultrases kaynaklarının oluşturabileceği negatif basınç kabarcık oluşturmaya yetmez. Örneğin tamamen saf su için 1000 atm’ lik bir negatif basınç gerekirken mevcut en etkili ultrases kaynağı - 50 atm basınç oluşturabilir. Ancak, sıvıların çekme gerilmesi sıvılardaki safsızlıkla ve gaz kabarcıklarıyla azalır. Birçok sıvı bu küçük safsızlıklardan yeterince içerir. Örneğin musluk suyunda kabarcık oluşturmak için birkaç atmosferlik basınç yeterlidir (Apfel, 1997). Kabarcıklar oluşuktan sonra ultrasesin genleşme fazında ortamdan buhar ya da gaz olarak büyürler ve titreşmeye devam etmektedirler, kabarcığın frekansı uygulanan ultrases frekansına bağlı olarak rezonans boyutuna ulaşır. Bu arada ortamda başka kabarcıklarda oluştuğundan ve titreştiğinden kararlı bir durum yoktur, bir noktada artık kabarcıklar ultrases alanından enerji alamaz ve aniden çökerler (şekil 2.3) (Leighton, 2007). Sistemin şartlarına bağlı olarak sıvı içerisinde oluşan iki tür kavitasyon tipi tanımlanmıştır. Bunlar geçici ve kararlı kavitasyon olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 2.3 : Kaviteasyon kabarcığı oluşumu ve çökmesi (Leighton, 2007).

Geçici kaviteasyon kabarcıkları genel olarak birkaç akustik döngüden sonra yok olurlarken boyutlarını başlangıçtaki yarıçaplarının iki katına çıkarırlar ve birkaç mikro saniye içerisinde şiddetli şekilde çökerler. Kararlı kaviteasyon kabarcıkları ise onlarca döngü süresince bazı denge boyutlarının etrafında sıklıkla lineer olmayan şekilde titreşirler. Çökme sırasında ortaya çıkan enerji kimyasal ve mekanik etkilere yol açar. Bu etkilere yol açan salınan enerjiyi açıklamaya yarayan ve kabul edilen teori hot spot teorisidir (Suslick, 1989). Bu teoriye göre akustik çevrimin çoğu bölümünde kabarcık içinde eş basınç ve eş sıcaklık şartları vardır. Fakat sıkışma fazının son kısmında kabarcık duvarının hızı gaz-sıvı ara yüzeyindeki kütle ve ısı transfer hızını aşar ve bu da sistemin eş sıcaklıklı olmasını sağlar. Kabarcık çökmeye devam ettikçe sıkıştırılmış gazlar sıkıştırılır ve mikro bölgeler üretilir ki bu durumda bölgesel olarak ortaya çıkan sıcaklık binlerce dereceyi, basınçta yüzlerce atmosferi bulur. Bu bölge o kadar küçüktür ki ısı çabucak kaybolur. Bu değerler teorik olarak verilse de, Suslick ve grubu (1989) bu bölgelerin sıcaklığını 5500°C , basıncı da 500 atmosfer ve soğuma hızını da 10^9 K/s olarak ölçmüşlerdir. Ayrıca bu ani yüksek basınç artışları şok dalgalarının üretilmesine neden olur. Bir şok dalgası sıkıştırma dalgasıdır ve sıvı içerisinde ses hızından daha yüksek hızlarda ilerler. Kabarcığın

çöktüğü yerden başlayarak enerjiyi ses dalgasına sönmelenene kadar taşıyabilir. Ek olarak bir kabarcık bir yüzeye yakın çökerse bu çökme simetrik olmaz. Büyümüş kabarcığın potansiyel enerjisi kabarcığın içine doğru ilerleyen bir sıvı jetinin kinetik enerjisine dönüşebilir. Mümkün olan enerjinin tamamı hızlanan sıvı jetine dönüşebilir. Bu sıvı jetleri ve şok dalgaları da mekanik etkilere sebep olmaktadır. Bu jetler ve şok dalgaları yüksek hızlı kameralarla görüntülenmiştir (Shimo, 1997).

2.4 Kaviteasyon Kabarcığının Dinamiği

Kaviteasyon kabarcığının çökme mekanizmasının matematiksel modelini ilk olarak yapan Lord Rayleigh'dir. Rayleigh, hidrostatik basıncın yaptığı işi kabarcığı saran sıvının kinetik enerjisine eşitleyerek kabarcık duvarının hareketini (2.3) denklemi ile vermiştir (Mason ve Morimer, 2003).

$$R\ddot{R} + 1.5\dot{R}^2 = (P(R) - P_\infty)/\rho \quad (2.3)$$

Burada $\dot{R}$, $\ddot{R}$ sırasıyla R yarıçaplı kabarcık duvarının hızı ve ivmesidir. ρ sıvının yoğunluğu, R yarıçaplı kabarcık duvarında sıvı içerisindeki basınç P(R) ve P_∞ bulk sıvıdaki basınçtır.

Rayleigh bu ikinci derece lineer olmayan denklemden yararlanarak kabarcık duvarının hızını vermiştir.

Rayleigh denkleminde yüzey gerilimi ve buhar basıncının etkilerini yok saymıştır ve çökme sırasındaki akustik basıncı sabit kabul etmiştir. Buna rağmen deneysel verilerle uyumludur. Rayleigh'in denklemlerine viskozite, buhar basıncı, yüzey gerilimi, değişen akustik alan da eklenerek modifiye edilmiş ve (2.4) denklemi ile verilmiştir. Bu denklem literatürde Rayleigh-Plesset eşitliği olarak bilinir (Plesset ve Prosperetti, 1977).

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left[\left(P_h + \frac{2\sigma}{R_e} - P_v \right) \left(\frac{R_e}{R} \right)^{3K} - 4\eta \frac{\dot{R}}{R} - 2\frac{\sigma}{R} - P_h + P_A(t) \right] \quad (2.4)$$

Burada P_h hidrostatik basınç, P_v buhar basıncı, η sıvının viskozitesi, σ yüzey gerilimi, K gazın politropik indeksidir.

Bu eşitlik kabarcığın zamana göre hareketini tarif ettiği gibi kabarcık da ki sıcaklık ve basınçta adyabatik yaklaşımla hesaplanmıştır (Suslick ve diğ. 1999).

2.5 Sonokimya ve Sonofizik

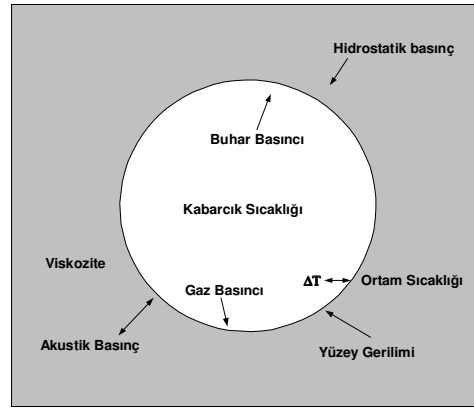
Ultrasesin farklı kimyasal reaksiyonları farklı yollarla etkilemek için kullanılması literatürde sonokimya ve sonofizik olarak adlandırılmaktadır. Fakat genelde sonokimya terimi daha sık kullanılmaktadır (Crum, 1994).

Ultrases süreç, basınç ve molekül başına enerji bakımından diğer enerji kaynaklarından farklıdır. Kavitasyon kabarcığı çökmesi sonucu oluşan çok büyük bölgesel sıcaklıklar ve basınçlar, olağanüstü ısınma ve soğuma hızları yüksek enerji kimyası için alışagelmedik mekanizmalar sağlar. Yüksek sıcaklık – basınç reaksiyonlarının makroskopik koşulları veya katılardaki şiddetli şok dalgaları gibi sonokimyada mikroskopik ölçekte aynı etkileri üretebilir. Kavitasyon kabarcığı çökmesi sırasındaki bölgesel sıcaklık ve basınç koşulları oldukça şiddetli olsa da araştırmacılar sonokimyasal reaksiyonlar üzerinde kontrole sahiptirler. Kabarcık çökmesinin şiddetini ve sonuç olarak reaksiyonun doğası; ultrases frekansı, ultrases şiddeti, ortam sıcaklığı, statik basınç, sıvının ve ortam atmosferi gibi özelliklerle değiştirilebilir. Bu özellikler ve etkileri şu şekilde sıralanabilir (Şekil 2.4) (Mason ve Morimer 2003).

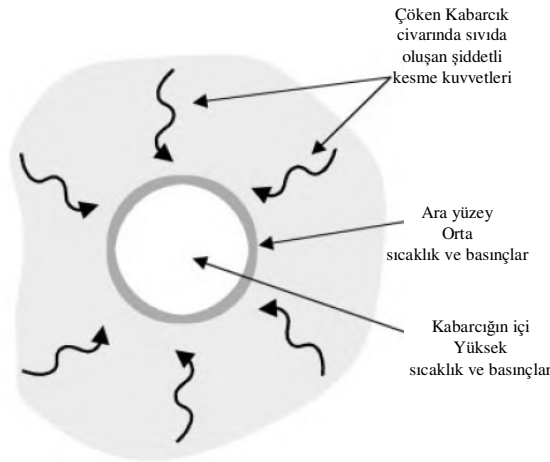
- Ultrases frekansı arttırılırsa kavitasyon kabarcığı üretmek zorlaşır. Bunun açıklamasını en basit şekilde şöyle yapabiliriz. Frekans artınca genleşme ve sıkışma fazı kısalır ve kavitasyon oluşturmak için yeterli zaman kalmaz. Bu yüzden sonokimya genelde 20 ile 40 kHz arasındaki frekans bölgesini kullanır.
- Reaksiyon ortamı olarak kullanılan sıvının özellikleri çok önemlidir. Yüksek viskozite veya yüzey gerilimine sahip sıvılarda kavitasyon kabarcığı oluşturmak zordur. Çünkü bu sıvılarda sıvının çekme gerilimini ve kohezif kuvvetleri yenmek zorlaşır. Ayrıca sıvının buhar basıncı da önemlidir. Kavitasyon kabarcığı boşluğu çevrelemez. Kabarcığın üretildiği genleşme fazı sırasında sıvıdan ara yüzeye buhar girer ve kabarcık da küçük bir basınç yaratarak kabarcıkla sıvı arasındaki basınç farkını azaltır. Daha düşük buhar basıncına sahip bir sıvıda kabarcık üretmek zordur çünkü daha az buhar kabarcığa girer. Düşük akustik enerjiler de daha uçucu bir sıvı kavitasyonu destekler. Ancak, kabarcık çökmesi sonucunda oluşan enerjiye bağlı olan sonokimyasal etkiler kabarcıkdaki buhar yüzünden tamponlanır. Sonuç

olarak, yüksek buhar basıncına sahip sıvılarda kolayca kabarcık üretilebilir ama bunların çökmesi tamponlanır ve daha az enerjili olur.

- Daha önceden bahsedildiği gibi sıvıdaki gaz ya da safsızlıklar kavitasyon oluşturmayı kolaylaştırmaktadır. Birçok araştırmacı sonokimyasal reaksiyonlarda gazı da dahil etmişlerdir. Daha yüksek özgül ısılara sahip gazlarda daha yüksek enerjili kavitasyonlar gözlenmiştir.
- Kavitasyonu başlatmak için dış basıncı arttırmak demek daha büyük genleşme fazı demektir. Daha da önemlisi dış basıncın artışıyla daha şiddetli kabarcık çökmeleri oluşur ve sonokimyasal etkiler artar.
- Sıcaklığın etkisi ise direkt buhar basıncıyla ilgilidir. Ortamın sıcaklığı artarsa buhar basıncı da artacaktır ve buhar basıncının artışı kavitasyon kabarcığı çökmesi sonucu etkiyi tamponlayacaktır.



Şekil 2.4 : Kavitasyona etki eden faktörler.



Şekil 2.5 : Homojen bir sıvıda kavitasyon kabarcığı (Mason, 1999).

2.6 Ultrasesle Etkilenebilen Sistem Tipleri

Önceden belirtildiği gibi ultrasesin maddeyle direkt etkileşimi değil kavitasyon nedeniyle etkileşimi söz konusudur. Kavitasyon kabarcığının çökmesi ile birlikte üç tane reaksiyon bölgesi mevcuttur (Şekil 2.5) (Mason, 1999). Bu bölgeleri ve bu bölgede oluşabilen etkileri çizelge 2.2' deki gibi toplayabiliriz (Mason, 1997).

Fiziksel etkilere dayanarak tanımlanan ve kabarcık çökmesi sırasında reaksiyon bölgelerinde gözlemlenen kimyasal etkiler vardır. Bunlar iki grupta incelenebilir (Price, 1993). İlk grupta radikal oluşumu ve etkilerini gösterebiliriz. Kabarcığın içerisindeki aşırı koşullar radikal oluşumuna neden olur.

Çizelge 2.2 : Kabarcık reaksiyon bölgeleri ve fiziksel ve kimyasal etkileri.

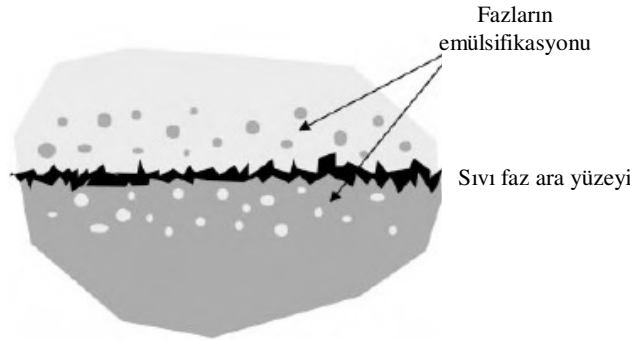
Reaksiyon Bölgesi	Olası Etkiler
Kabarcığın içi (yüksek sıcaklık ve yüksek basınç bölgesi)	a) Çözücünün sonolizi ya da uçucu bileşenler b) Radikalite reaksiyonlar
Ara yüzey	a) Basınç/Sıcaklık gradyanları uçucu olmayan bileşenlerin sonolizine neden olur b) Radikalite reaksiyonlar
Sıvı	a) Kabarcığın içinden uzaklaşan radikallerin katı ya da çözünmüş bileşenlerle tepkimesi b) Ardışık radikalite reaksiyonlar c) Emülsiyon oluşumu d) Kabarcık gazının ve sıvının şiddetli karışması e) Katı ve metal yüzeylerine mekanik etkiler f) Hızlandırılmış kütle-ısı transferi ve sıvı akışı

Radikal oluşumunun kaynağı çözücü buharı ya da sıvıda bulunan uçucu bileşenler olabilir. Başlangıçta üretilen radikaller diğer radikal veya radikal zinciri oluşumu gibi ikincil reaksiyonlara neden olur. Bu reaksiyonlar kabarcık içerisinde, ara yüzeyde veya sıvı içerisinde oluşabilmektedir. Örneğin su içerisinde OH radikallerinin oluşumu, hidrojen peroksitin oluşumu, radikal polimerizasyonun başlangıcının hızlandırılması gibi. Ayrıca organik çözücülerde yavaşça ayrışabilirler. İkinci grup olarak mekanik etkileri gösterebiliriz. Sonuçlar gösterir ki çözeltideki iyonik kimyasal reaksiyonlar katıları, metalleri ya da birden fazla bileşenli şartları içermedikçe ultrasesden etkilenmezler. Ancak kabarcık çökmesiyle çözeltide üretilen fiziksel etkiler çözeltideki kimyasal türleri, yüzeyde ya da çözeltide, asılı katıları

etkileyebilir. Kaviteasyon kabarcığı çökmesinin sıvı ortamlarda sistemin türüne göre değişen çeşitli etkileri vardır. Bu sistemler genel olarak homojen sistemler ve heterojen sistemler olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen sistemlerde şekil 2.5' de gösterildiği gibi kabarcık bulunduğu homojen sıvıdan buhar ve uçucu bileşenleri alıp radikaller oluşturabilir (Mason, 1999). Ayrıca sıvı da çökmeden dolayı şiddetli kesme kuvvetleri oluşur. Ultrasesin homojen sistemlerde etkileri şöyle sıralanabilir.

- Mikro akışlar yüzünden arttırılmış ısı ve kütle transferi.
- Şok dalgaları, girdaplar ve mikro akışlar yüzünden oluşan kayma gerilimleri ile büyük moleküllerin parçalanması.
- Yüksüz veya yüklü moleküller etrafında çözünmüş tabakaların dağıtılması.
- Sıvıların gazsızlaştırılması.

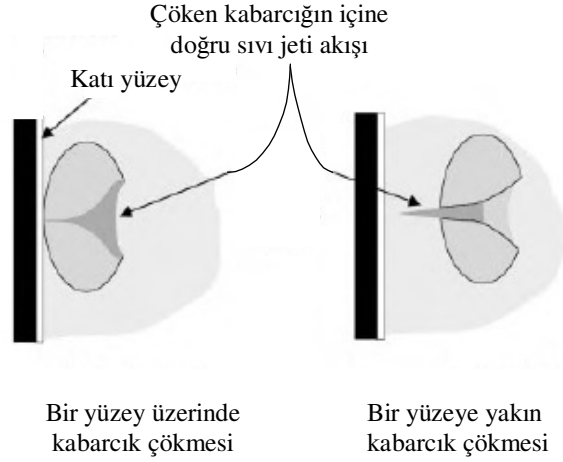
Ultrasesin araştırmacıları tarafından en çok çalışılan konu heterojen sistemlerdeki kaviteasyon olayıdır. Bir faz ara yüzeyinde üretilen kaviteasyon kabarcıkları kuvvetli şekilde deformasyona uğrarlar. Bir sıvı jeti kabarcıktan yüzeye doğru büyük hızlarda akabilir. Bir sıvı-sıvı ara yüzeyinde şiddetli hareket sıvıdan sıvıya damlacıkların karşılıklı püskürtülmesini sağlayabilir (şekil 2.6) (Mason, 1999).



Şekil 2.6 : İki sıvı fazlı bir sistemde ultrasesin etkisi (Mason, 1999).

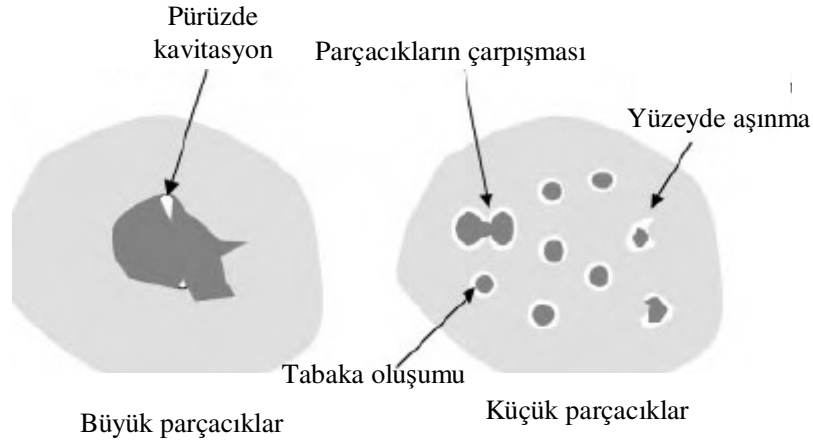
Bir sıvı-katı ara yüzeyinde kaviteasyon kabarcıklarının evrimi ve jet oluşumu yüksek hızlı kameralarla görüntülenmiştir (Pecha ve Gomph, 2000). Kaviteasyon kabarcığının yüzey civarında çökmesi yüzeyin gösterdiği direnç yüzünden simetrik olmaz (şekil 2.7). Yüzey çöken kabarcığın bir kenarından sıvı hareketine engel olarak, diğer taraftan kabarcığın içine doğru yüksek hızlar da sıvı akışına neden olur ve şok dalgaları oluşur. Bu sıvı akışı mikro jet olarak isimlendirilir. Mikro jetlerin etkisi ve şok dalgaları yüksek basınç oluşturur ve bu sebeple ultrasesin temizleme işlemi için de

kullanılır ve yüzey erozyonları da yapar. Bu özelliklerden dolayı elektrokimya da kullanılmaktadır (Suslick, 2001).



Şekil 2.7 : Yüzey civarında kavitasyon, asimetrik çökme (Mason, 1999).

Akustik kavitasyon bir sıvı içerisinde asılı katı parçacıklara çarpıcı etkilerde bulunur (şekil 2.8). Yüzey pürüzleri ya da sıkışmış gazlar kavitasyonun etkilerini artırır. Kavitasyonla oluşan şok dalgaları parçacıkları birbirinden ayırabilir, hızlandırabilir ve parçacıkların çarpışmasına neden olur. Bu etkiler dolayısıyla ultrases bu tpi sistemlerde yüzeylerde temizleme, parçacıkların dağıtılmasına, küçültülmesine faydalı olur (Mason ve Morimer, 2003).

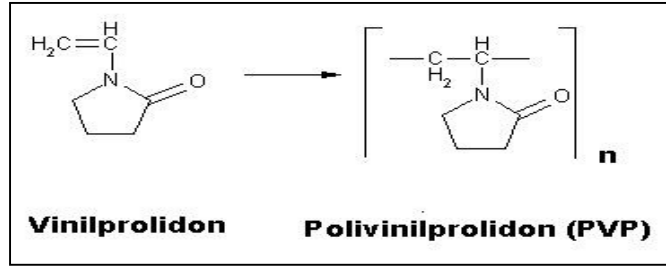


Şekil 2.8 : Asılı parçacıklar için kavitasyon etkileri (Mason, 1999).

3. POLİMERLER VE ULTRASESİN POLİMERLERE ETKİLERİ

3.1 Polimerler ve Polimer Çözelti Özellikleri

Polimer, monomer denilen küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan çok uzun zincirli moleküllerdir. Polimerler düşük üretim maliyetleri, kolay şekil almaları ve amaca uygun üretilebilmeleri nedeniyle her alanda yaygınlaşmıştır. Aynı monomerlerin oluşturduğu polimerlere homopolimer, en az iki farklı tip monomerden oluşan polimere ise kopolimer denir. Bir kimyasal tepkimede polimer oluşumuna, polimerleşme denir. Şekil 3.1’ de vinilprolidon monomerinin C = C vinil bağının açılıp monomerlerin birbirine bağlanması ile polivinilprolidon polimerine dönüşmesi gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Vinilprolidon monomerinin polimerleşmesi.

Polimerler belirli bir molekül ağırlığı, ya da bir molekül ağırlığı dağılımı, boyut, konformasyon, moleküller içi ve arası etkileşimler gibi özelliklerle karakterize edilebilirler. n tane birim içeren bir polimer molekülü n-mer olarak isimlendirilir. Burada, n polimerizasyon derecesi anlamına gelmektedir. Tepkimede birçok zincir oluşur. Bunların polimerizasyon dereceleri, dolayısı ile molekül ağırlıkları aynı değildir. Bir dağılım söz konusudur. Bir n-merin molekül ağırlığı $M_A = nM_0$ ile verilir. Burada M_0 verilen bir polimer çeşidi için sabittir ve n’den bağımsızdır. Molekül ağırlığı dağılımı verilen bir polimerizasyon derecesinin oluşma frekansını tanımlar. f_n n-merin mol kesri olmak üzere ($f_1 = 0.001$, $f_2 = 0.002...$) n-merlerin sistematik bir değişimi $f_n = f(n)$ şeklinde bir dağılım fonksiyonu olarak verilir. Bu çalışmada, polimerler için fiziksel özelliklerden biri olan ortalama molekül ağırlığı

kullanılmıştır. Genel olarak, ortalama molekül ağırlığı $\bar{M} = \frac{\sum_i n_i M_i^a}{\sum_i n_i M_i^{a-1}}$ şeklinde

tanımlanır. Bu ifadede n_i karışımdaki i türü moleküllerin sayısı ve M_i onların molekül ağırlığıdır. $a = 1$ olması durumunda bu ifade sayı ortalama molekül ağırlığı, (3.1) ifadesiyle verilir.

$$M_n = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i \quad (3.1)$$

$a = 2$ olması durumunda ağırlık ortalama molekül ağırlığı, (3.2) ifadesiyle verilir.

$$M_A = \sum_i n_i M_i^2 / \sum_i n_i M_i \quad (3.2)$$

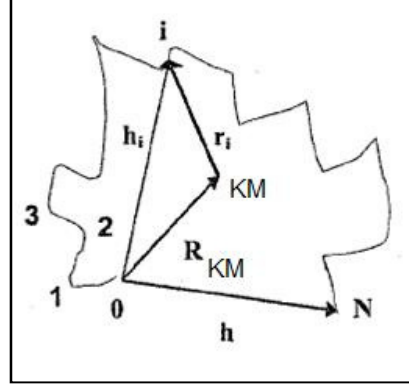
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı genellikle ışık saçılması yöntemleriyle elde edilir. Bu iki tip ortalama molekül ağırlığı en sık kullanılanlardır. Polimer teknolojisinde bu iki molekül ağırlığından yararlanılarak verilen bir polimer örneği için molekül ağırlığı dağılımının bir ölçüsü olan polidispersite indeksi ($PD = M_A / M_n$) tanımlanır. Genel olarak $PD \geq 1$ ' dir. Bire eşit olma durumu ideal durumdur ve eşit zincir uzunlukları durumunda gerçekleşir.

Bir polimer zincirinin çözelti içerisindeki şekli nasıldır? Polimer zincirleri globül, çubuk, rastgele yumak gibi çeşitli konformasyonlara sahiptirler. Zincir konfüğürasyonu çalışmalarında olasılık teorisi ve istatistik mekanik teknikleri kullanılmaktadır. Polimer çözeltilerinde polimer zincirinin durumunu tanımlayan çeşitli parametreler vardır. Bunlar genel olarak jirasyon yarıçapı, Flory üsteli, ikinci virial katsayı, Flory etkileşim parametresi olarak sıralanabilir.

Kare ortalama uçtan uca uzunluğu $\langle h^2 \rangle$ ve kare ortalama jirasyon yarıçapı (eylemsizlik yarıçapı) $\langle s^2 \rangle$ bir polimer molekülünün boyut ya da büyüklüğünü ifade etmek için kullanılır. Karakteristik boyut ifadesi için, en basit model olan rastgele yürüme modeline göre hareket edilirse ve bir polimer zincirinin uzunluğu l olan n tane kısımdan oluştuğu düşünülürse buna bağlı olarak kısım sayısı arttıkça karekök ortalama uçtan uca uzunluğu $\langle h^2 \rangle^{1/2} = l n^{1/2}$ şeklinde artar. Uçtan uca uzunluğu deneysel olarak ölçülemez bu yüzden ışık saçılması ile ölçülebilen diğer bir değişken kullanılır. Bu değişken karekök ortalama jirasyon yarıçapı (eylemsizlik yarıçapı) $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (ya da R_g) ' dır. Kabaca, zincir R_g yarıçaplı bir küre kadar uzayda

yer kaplar. R_g^2 bir cismin eylemsizlik momentiyle ilişkilidir ve şekil 3.2' ye göre

$$R_g^2 = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \text{ ifadesiyle verilir.}$$



Şekil 3.2 : Bir polimer zincirinde uçtan uca uzunluğu, kütle merkezinin yeri.

Debye, Stockmayer ve Zimm kare ortalama eylemsizlik yarıçapı ve uçtan uca uzunluğu arasında $\langle s^2 \rangle = \langle h^2 \rangle / 6 = nl^2/6$ ilişkisini türetmişlerdir (Teraoka, 2002). Ancak gerçek polimer için kovalent bağ açıları, dönme açıları gibi diğer etkilerde hesaba katılmalıdır. Bunlara hesaba katan çeşitli modeller bulunmaktadır. Ayrıca gerçek bir polimer zincirinde iki monomer birimi aynı yerde bulunamaz. Bu etki dışlanmış hacim etkisi olarak isimlendirilmektedir. Polimer zinciri üzerindeki monomerler arasındaki uzaklığa bağlı olarak kısa erimli etkileşimler ve uzun erimli etkileşimler vardır. Yüksek konsantrasyonlarda zincirler arası etkileşim dışlanmış hacim etkisinin baskın kısmıdır. Monomerler arasındaki çekici ve itici kuvvetlerin birbirlerini iptal etmesiyle dışlanmış hacmin olmadığı bir çözücü theta çözücüsü olarak isimlendirilir. Eğer monomerler arasındaki çekici kuvvetler baskınsa kötü çözücü durumu olarak adlandırılır ve polimer zincirleri büzülür. İyi bir çözücüde monomerler arasında net bir itme vardır ve dışlanmış hacim etkisi zincirin boyutunun artmasına neden olur. Flory (1974), iyi bir çözücü içerisinde dışlanmış hacim etkisinin hesaba kattığı (self avoiding random walk) modeliyle uçtan uca uzunluğu ile açılmış zincirdeki kısım sayısı arasında $\langle h^2 \rangle^{1/2} = l n^{3/5}$ ifadesini elde etmiştir. Flory bundan yararlanarak n monomer içeren polimer zinciri için eylemsizlik yarıçapıyla ilişkiyi $R_g \cong l n^\nu$ olarak ifade etmiştir. Bu ifadedeki üstel Flory üsteli olarak isimlendirilir. Flory iyi çözücü içerisindeki polimer çözeltisi için bu üsteli 3/5 theta çözücüsünde 1/2 ve kötü çözücüsündeki polimerler içinde 1/3 değerini elde etmiştir. Seyreltik polimer çözeltilerinde yapılan deneysel sonuçlar eylemsizlik yarıçapıyla

molekül ağırlığı arasında $R_g \propto M_A^v$ ifadesini vermektedir (Rubinstein ve Colby, 2003).

Gerçek polimer çözeltilerini karakterize ederken önemli parametrelerden biri olan ikinci virial katsayı da kullanılır. Bu katsayı gerçek durumun ideal durumdan farkını gösterir. Örneğin, polimer çözeltisinin osmotik basıncının konsantrasyon bağımlılığı

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M} + A_2 c^2 + \dots$$
 şeklinde verilir. Bu ifade de Π osmotik basınç, c ve M sırasıyla

polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı, R gaz sabiti, T sıcaklık ve A_2 ikinci virial katsayıdır. İkinci virial katsayı ikili polimer zincirleri arasında ki etkileşimin dışlanmış hacim etkisinin bir ölçüsüdür ve komşu iki polimer zincir arasındaki etkileşiminden sorumludur. Herhangi bir durumda bu katsayı polimerin çözelti içerisinde nasıl etkileştiğinin bir resmini verir. Eğer bu katsayı sıfırsa polimerler ideal durumdadır ve dışlanmış hacim yoktur. Bu durumda çözücünün theta çözücü olduğunu belirtmiştik. Eğer A_2 sıfırdan küçükse polimer zincirleri arasında çekici kuvvetler, polimer zincirleri ve çözücü molekülleri arasında itici kuvvetler baskındır ve kötü çözücü durumu olarak isimlendirilir. Eğer A_2 sıfırdan büyükse kötü çözücü durumunun tam tersidir ve iyi çözücü durumu olarak isimlendirilir. İkinci virial katsayı osmotik basınç ölçümleri ve ışık saçılması yöntemleriyle belirlenebilmektedir. A_2 polimere, çözücüye, molekül ağırlığına, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı bir parametredir. Çözücü kalitesi arttıkça A_2 değeri büyür (Strobl, 2007).

Flory- Huggins modeli polimer çözeltilerini tanımlayan geçerli bir modeldir. Bu modelde polimer çözeltisi için bir latis temsili kullanılarak, latisin çözücü molekülleri ve polimer molekülleri tarafından işgal edilme yollarının sayısı hesaplanmaktadır. Bu modelde kullanılan bir parametre Flory etkileşme parametresidir (χ) ve bu parametre çözeltideki etkileşme enerjilerinin farkını

karakterize etmektedir. Flory parametresi $\chi = \frac{z}{2} \left(\frac{2u_{ps} - u_{pp} - u_{ss}}{k_B T} \right)$ ifadesiyle verilir.

İfadede u_{pp} çözeltideki polimer molekülleri, u_{ss} çözücü molekülleri arasındaki ve u_{ps} polimer- çözücü molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi, z latisde en yakın komşu sayısı, k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır. Flory etkileşme parametresi, çözeltideki türler arasındaki ikili etkileşim enerjilerinin farkını içeren boyutsuz bir parametredir. $\chi = 0.5$ olması durumunda iki cisim etkileşimi net olarak sıfırdır ve çözelti için ideal

durumdur. $\chi > 0.5$ durumu kötü çözücü durumudur ve polimer zincirleri çöker. $\chi < 0.5$ iyi çözücü durumudur. $\chi < 0.5$ durumunda iki cisim etkileşimleri polimer çözeltisinin osmotik basıncını artırır. χ değeri düşerse polimer zincirleri çözücüyü daha çok sever ve osmotik basınç artar. Yani A_2 ile χ arasında direkt bir etkileşim vardır. Osmotik basınç eşitliklerinden yararlanılarak bu ilişki (3.3) ifadesiyle verilmiştir (Rubinstein ve Colby, 2003).

$$A_2 = (2V_s \rho_{\text{polimer}}^2)^{-1}(1-2\chi) \quad (3.3)$$

Burada ρ_{polimer} amorf kuru polimerin yoğunluğu V_s çözücü hacmidir. Çizelge 3.1’ de Flory üsteli, ikinci virial katsayı, Flory etkileşme parametresi ve çözücü kalitesi arasındaki ilişki özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 : Farklı çözücüler içerisindeki polimer yumağı boyutları.

Çözücü Kalitesi	$R_g \propto M_A^v$	A_2	χ	Etkileşim
İyi	$v > 0.5$	$A_2 > 0$	$\chi < 0.5$	Zincir açılır
Theta şartı	$v = 0.5$	$A_2 = 0$	$\chi = 0.5$	Çekme ve itme dengede
Kötü	$v < 0.5$	$A_2 < 0$	$\chi > 0.5$	Zincir kapanır

3.2 Polimer Çözeltilerinden Işık Saçılması

Işık saçılması olayı günlük hayatımızda birçok olayda karşımıza çıkar. Saçılmadan kasıt parçacıkların ışıkla etkileşmesi ve orijinal yönünü değiştirmesidir. Ayrıca ışık saçılması polimerler için de bir analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır. Işık saçılmasında saçılan ışığın şiddeti saçıcı parçacıkların optik özellikleri, boyutları, şekilleri; gelen ışığın şiddeti ve gözlem açısına bağlıdır. Bir ışık saçılması deneyinde gözlem açısının kontrolü ölçülen şiddetten saçıcı parçacıklar hakkında bilgi almayı sağlamaktadır. Polimer çözeltilerinde, ışık saçılması statik ve dinamik olarak sınıflandırılmaktadır. Bu çalışmada statik ışık saçılması ölçümleri kullanılmıştır. Statik ışık saçılması zaman ortalama toplam ışık şiddetini ölçer ve polimerin molekül

ağırlığı, ikinci virial katsayı, eylemsizlik yarıçapı hakkında bilgi verir (Kratochvil, 1982).

Işığın maddeyle etkileşimini burada açıklamak önemlidir. Işık klasik olarak zaman ve uzayda salınan bir elektromanyetik dalga olarak tanımlanmaktadır. Düzlem kutuplanmış, monokromatik bir dalga (3.4) ifadesiyle verilebilir.

$$E(r,t) = E_0 e^{i(kr-\omega t)} \quad (3.4)$$

Burada E_0 kaynaktan r uzaklığında bir noktada t anındaki salınımın büyüklüğüdür. Burada ω açısal frekans ve k dalga vektörüdür. Sadece gerçel kısım fiziksel önem taşıdığı için (3.4) ifadesinin gerçel kısmını kullanırsak, (3.5) ifadesi elde edilebilir.

$$E(r,t) = E_0 \cos(kr-\omega t) \quad (3.5)$$

Bir kaynaktan yayımlanan alan saçıcı atomların elektronik yoğunluğunu değiştirir. Alan, elektron bulutuna etkiğinde titreşmesine neden olur; elektron bulutu ve çekirdek salınan bir dipol oluşturur. Elektrik alan nedeniyle elektron bulutu salınmaya devam ederse gelen alanla aynı frekansta ışıma yapmaya başlar (Hiemenz,1984). Bu alan hareket eden yüklerin ivmesiyle orantılıdır ve indüklenen dipolün ivmesi ($d\mu^2/dt^2$) olur. E elektrik alanı ile indüklenen dipol $\mu = \alpha E$ ile tanımlanır. Burada α kutuplanabilirliği ifade eder. Atomlar için kutuplanabilirlik frekansa bağlı bir skalerdir. (r,Φ) de bulunan bir dedektörde salınan dipolün oluşturduğu alan (3.6) ifadesiyle verilir.

$$E_R = [q(d\mu^2/dt^2)\sin \Phi] / [4\pi\epsilon_0 c_{ışık}^2 r] \quad (3.6)$$

Bu ifadede ϵ_0 boşluktaki permitivite, q yük ve $c_{ışık}$ ışık hızıdır. Salınan bir dipolün yük ayrımını ele alırsak E_0 , E alanının maksimum genliği olmak üzere $q = \alpha E_0$ şeklinde verilir. Sadece zamana bağlı alanı göz önüne alırsak yukarıdaki ifadeler ve türev kullanılarak,

$$E_R = E_0 \frac{\alpha \omega^2 \cos(kr-\omega t) \sin \Phi}{4\pi\epsilon_0 c_{ışık}^2 r} \quad (3.7)$$

(3.7) ifadesi elde edilir. Bu ifade düzlem polarize bir dalganın indüklediği dipolün (r,Φ) noktasında oluşturduğu saçılma alanını tanımlar. Statik ışık saçılması, zaman ortalama ışık saçılması olarak da isimlendirilmektedir. I_0 gelen ışığın şiddeti ve I_s

saçılan ışığın şiddeti olmak üzere artık saçılma (3.5) ve (3.7) ifadeleri kullanılarak (3.8) ifadesi ile verilir.

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{E_R^2}{E^2} = \frac{2\pi^2 \alpha^2 \sin^2 \Phi}{\lambda^4 \epsilon_0^2 c_{ışık}^4 r^2} \quad (3.8)$$

Bu ifade tek bir parçacıktan saçılma için Rayleigh bağıntısıdır (Lord Rayleigh tarafından 1871 yılında türetilmiştir). Bu ifadeye göre geometrik faktörler ve gelen elektromanyetik dalga yanında, herhangi bir açıdaki saçılmaya kutuplanabilirliğin katkısı vardır. Kutuplanabilirlik malzemedeki bir dipolün indüklenbilmesini belirler. Geometrik faktörler elenerek elde edilen (3.9) ifadesi Rayleigh oranı olarak adlandırılmaktadır.

$$R_\Theta = (r^2 I_s / \sin^2 \Phi I_0) = (\pi^2 \alpha^2 / \lambda^4 \epsilon_0 c_{ışık}^4) \quad (3.9)$$

Bir sıvı içerisindeki moleküllerin etkileşmediği varsayımı kullanıldığında da saçılma gözlenmektedir. Bu durumda saçılmanın kaynağı tek tek moleküller değil, sıvıdaki dalgalanmadır. Bir çözelti için dalgalanma üç kategoriye ayrılır. Bunlar; konsantrasyon, yoğunluk ve sıcaklık dalgalanmalarıdır. Bu, (3.10) ifadesinde görülmektedir.

$$d\alpha(t) = (\delta\alpha/\delta c)dc(t) + (\delta\alpha/\delta \rho)d\rho(t) + (\delta\alpha/\delta T)dT(t) \quad (3.10)$$

Sıcaklık dalgalanması genellikle ihmal edilir ve çözücü için yoğunluk dalgalanması saf çözücü için zaman ortalama saçılma şiddeti ölçülerek hesaba katılabilir (Sun, 2004).

Konsantrasyon dalgalanması çözücüyle karşılaştırılan artık kutuplanabilirlik ile ilgilidir. N tane özdeş parçacık içeren bir sistem için, α_0 ve n_0 çözücünün kutuplanabilirliği ve kırılma indisi olmak üzere artık kutuplanabilirlik (3.11) ifadesi ile verilir.

$$\alpha_{artık} = \{0.5 n_0 M_A N^{-1} \pi^{-1} [(n - n_0) / c]\} \quad (3.11)$$

(3.11) ifadesindeki köşeli parantez içindeki terim (dn/dc) olarak gösterilir ve kırılma indisi artışı olarak isimlendirilir (Hiemenz, 1984). Buradan Rayleigh oranı (3.12) ifadesine dönüşür.

$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A} M_A c \quad (3.12)$$

Genellikle (3.12) ifadesi $K = \frac{4\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$ ölçümün geometrisinden bağımsız bir optik sabit olmak üzere (3.13) ile ifade edilir.

$$Kc / R_\Theta = (1 / M_A) \quad (3.13)$$

İdeal olmayan saçıcılarda saçılma davranışını tanımlayabilmek için konsantrasyon dalgalanmasıyla kimyasal potansiyeldeki değişim için içine katılmak zorundadır, bunun da hesaba katılmasıyla (3.14) ifadesine ulaşılır.

$$Kc / R_\Theta = (1 / M_A) + 2A_2 c \quad (3.14)$$

Bu eşitlik Rayleigh denklemi olarak bilinir, saçıcı parçacıkların dalga boyuna kıyasla küçük olduğu durumlar için geçerlidir ve bu parçacıklar Rayleigh saçıcısı olarak isimlendirilir. Eğer saçıcılar $\lambda/20$ den daha büyükse gelen ışının fazı molekülün farklı kısımlarında farklılık gösterecektir. Parçacıktaki farklı saçılma merkezlerinden ışık saçıldığında saçılma alanında yıkıcı girişim dolayısıyla dedektöre farklı fazda ulaşacaktır. Bu durum saçılan ışığın parçacık arası girişimi olarak adlandırılır. Debye, verilen bir açıda girişim dolayısıyla şiddetdeki ($I_\theta / I_{\theta,0}$) bir yapı faktörü $P(\theta)$ tanımlayarak türetmiştir. Debye yapı faktörünün açı bağımlılığını gösterebilmek için bir saçılma vektörü tanımlamıştır ve bu saçılma vektörünü $q = 4\pi \sin(\theta/2) / \lambda_0$ ifadesiyle vermiştir. N tane saçıcı birimi olan bir sistem için yapı faktörü (3.15) ifadesiyle verilir (Hiemenz, 1984).

$$P(\theta) \equiv \frac{I_\theta}{I_{\theta,0}} = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (3.15)$$

r_{ij} , i ve j saçıcıları arasındaki uzaklık; $I_{\theta,0}$ girişimsiz şiddettir. Küçük açılar için yukarıdaki ifade de $qr \ll 1$ limitinde Taylor açılımıyla (3.16) ifadesi elde edilebilir.

$$P(\theta) \approx \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j 1 - \frac{(qr_{ij})^2}{6} = 1 - \frac{q^2}{6N^2} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 \quad (3.16)$$

(3.16) ifadesinde $R_g = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j r_{ij}^2$ eylemsizlik yarıçapı (jirasyon yarıçapı) olarak

tanımlanır ve $(1/1-x)$ açılımı kullanılarak yapı faktörü için $\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{q^2 R_g^2}{3}$ elde

edilir. Böylece Rayleigh denklemi (3.17) ifadesine dönüşmüş olur.

$$Kc / R_{\theta} = [(1 / M_A) + 2A_2c] + [1 + (qR_g)^2 / 3] \quad (3.17)$$

Bu ifade klasik Zimm denklemi olarak bilinmektedir. Kc / R_{θ} terimi c ve q 'nın fonksiyonu olarak ölçüldüğünde polimerler için molekül ağırlığı, ikinci virial katsayı ve eylemsizlik yarıçapı elde edilebilir. $q \rightarrow 0$ limitinde bu denklem Rayleigh denklemini verirken; klasik Zimm denkleminde, $\theta \rightarrow 0$ limitinde denklemin sağ tarafının ikinci parantezi bire gider ve konsantrasyonun $(Kc/R_{\theta})'$ ya karşı grafiğinde eğim $(2A_2)$ ve kesim $(1/M_A)'$ yı verir. $c \rightarrow 0$ limitinde Zimm denkleminde birinci parantezdeki ikinci terim sıfıra gider ve $\sin^2(\theta/2)$ 'nin $(Kc/R_{\theta})'$ ya karşı grafiğinde

eğim $\left(\frac{16 \pi^2 R_g^2}{3 M_A \lambda^2} \right)$ ve kesim $(1/M_A)'$ yı verir. Çift ekstrapolasyon yapılarak elde edilen

grafik Zimm grafiği olarak adlandırılmaktadır. Seyreltik çözeltiler için tek bir konsantrasyon ve farklı açılarda ölçüm için Kısmi Zimm grafiği yöntemi literatürde tanımlanmıştır (Shogbon ve diğ., 2006, Fuierer ve diğ., 2003). Kısmi Zimm grafiği yönteminde klasik Zimm denklemimiz (3.18) ifadesine dönüşür ve bu denklemden yararlanılarak molekül ağırlığına ulaşılabilir.

$$Kc / R_{\theta} = [1 / M_A] + [1 + (qR_g)^2 / 3] \quad (3.18)$$

3.3 Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi

Bir polimer çözeltisinin viskozitesi konsantrasyona ve boyuta bağlıdır. Boyuttan kasıt molekül ağırlığı ve polimer zincirinin çözücü içerisindeki konformasyonudur. Çözelti viskozitesini ölçerek polimerin molekül ağırlığı ve konformasyon hakkında bilgi edinilebilir. Uygulanan bir kayma gerilimi (τ) altında bir akışkan kayma

hızında ($\dot{\gamma}$) hareket eder. Akışkanın viskozitesi uygulanan kayma geriliminin

kayma hızına oranıdır. v_x , x eksen yönündeki hız olmak üzere $\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy}$ şeklinde ve

viskozite $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ şeklinde verilir. Newtonyen bir akışkan için viskozite kayma

hızından bağımsızdır. Başka bir deyişle kayma geriliminin kayma hızına karşı grafiği lineer bir eğri verir ve eğim viskozitedir. Newtonyel olmayan akışkanlarda ise bu ilişki lineer değildir. Tipik olarak yüksek kayma hızlarında viskozite düşer. Çözelti viskozitesini karakterize etmek için bazı viskozite terimleri kullanılmaktadır. η_0

çözücü viskozitesi ve η çözeltinin viskozitesi olmak üzere relatif viskozite $\eta_r = \eta / \eta_0$, spesifik viskozite $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ ve intrinsik viskozite $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ şeklinde ifade edilmektedir. Einstein birbiriyle etkileşmeyen küresel moleküllerden oluşan seyreltik bir çözeltinin intrinsik viskozitesi için $[\eta] = \frac{2.5N_0v_0}{M}$ ilişkisini elde etmiştir. Burada N_0 molekül sayısı, v_0 bir katı molekülün hacmi ve M molekül ağırlığıdır (Armstrong ve diğ., 2004). Flory ve Fox (1951), Einstein ilişkisinden yararlanarak rastgele yumak polimer çözeltisi için intrinsik viskozite, molekül ağırlığı ve eylemsizlik yarıçapı arasında (3.19) ifadesini türetmişlerdir.

$$[\eta] = \Phi (R_g^3 / M_A) \quad (3.19)$$

Bu ifade de nötr polimerler için Φ evrensel bir sabit olup (birimi l/mol), çözücü ve polimerden bağımsızdır. Sadece ışık saçılması ölçümüyle eylemsizlik yarıçapı ve molekül ağırlığı bulunarak polimer çözeltisinin intrinsik viskozitesine ulaşılabilir.

3.4 Ultrasesin Polimer Endüstrisinde Kullanımı

Yeni tür polimerlerin araştırılması çok ilgi çeken bir alan olmasına rağmen, polimer endüstrisinde ekonomik şartlar yüzünden var olan malzemelerin sürekli şekilde geliştirilmesi talepleri artmaktadır. Bu da var olan malzemelerin modifikasyonunda çok geniş bir gayret gerektirir. Örneğin bir malzemenin yüzey etkileşmeleri onu yüzey özellikleriyle belirlenir. Ucuz bir polimerin yüzey özelliklerini değiştirebilme yeteneği büyük ekonomik kar sağlar. Aynı şekilde, diğer bileşenlerinin küçük miktarlarının bileşimi ile bir bulk polimerin modifikasyonu ile fonksiyonel malzeme üretimi ekonomik bir yöntemdir. Ayrıca bir polimer örneğinin malzeme özellikleri kritik olarak molekül ağırlığına ve zincir mikro yapısına bağlıdır bu yüzden modifikasyon hassas bir kontrol gerektirir.

Ultrases polimer endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ultrasesin monomerlere, polimerler ve özelliklerine, polimerizasyon reaksiyonlarına etkileri genel anlamda ultrasesin polimer teknolojisinde kullanımının temellerini oluşturur. Genel başlıklar halinde kullanım alanlarını yüzey etkisi, polimerizasyon reaksiyonları, biyo-malzemeler hazırlama, blok kopolimer hazırlama, polimer zincir kırılması (polimer degradasyonu) olarak verebiliriz.

3.4.1 Polimer yüzeylerine etki

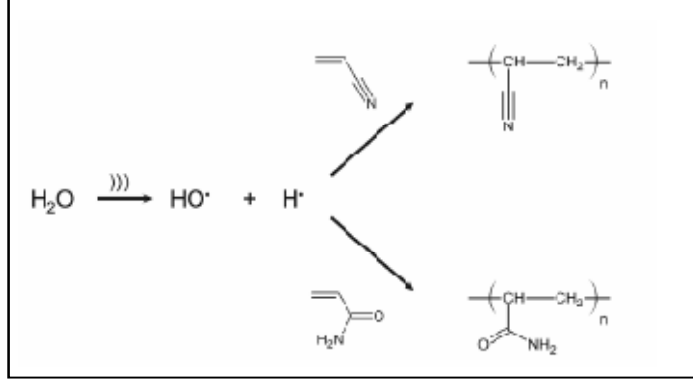
Önceden bahsedildiği gibi kavitasyon kabarcığı çökmesi bir yüzey yakınında olursa yüksek hızlarda sıvı jetleri yüzeye etkir. Bu etki temel olarak temizlemede kullanılmasına rağmen yüzeyde kimyasal değişimlere de sebep olur. Yüzey modifikasyonunu ilk olarak çalışan Urban ve Salazar (1988), aslında yalıtkan olan polivinilidin difloridi bir bazla etkileştirmişler ve bu süreci ultrasesle hızlandırmışlardır. Katı yüzey ve çözelti arasında temas ultrasesle arttırılır ve yüzeyin mükemmel ıslanması ile kütle taşınması da arttırılır. Doymamış kısımlar daha da etkilenecek, örneğin fitolosiyenin florakarbon polimer yüzeye aşılması sağlanabilir. Price ve Clifton (1999) metal iyonlar ve çeşitli monomerleri ultrases kullanarak polivinilkloridin yüzeyine aşılamışlardır. Bu yolla yüzeyin doğası değiştirilerek polimerin fonksiyonelliği arttırılmıştır. Polietilen sanayide çok kullanılan bir polimerdir. Bu polimerin yüzeyine baskı ya da yapışma yapmak oldukça zordur. Uygulanan teknikler kromik asit ya da oksijenin aktivasyonunu içerir. Ultrasesle potasyum persülfat ve hidrojen peroksit kullanılarak daha çevresel bir yolla polietilenin yüzeyinin modifikasyonu hızlandırılmıştır (Price ve Clifton, 1996).

3.4.2 Ultrasonik polimerizasyon

Ultrasesin sentez amaçlı kullanımı çok yaygındır. Çoğu uygulamalarda ultrasesin sentezde uygulanma amacı heterojen sistemlerin homojenizasyonudur. Polimerlerin çoğunluğu çift bağ içeren monomerlerden hazırlanırlar. Polimerizasyon reaksiyonu için en çok kullanılan yöntem radikallerin üretilmesidir. Radikalik polimerizasyon süreçlerinde reaktif türlerin oluşturulması ve bu reaktif radikallerin polimerizasyon için kullanılması genel konseptdir.

Genel olarak radikalik polimerizasyon dört temel adımdan oluşur: başlama, ilerleme, zincir transferi ve sonlanma. Ultrases polimerizasyonu başlatmak için kullanıldığında, radikaller monomerlerden ya da polimer moleküllerinden üretilir. Kavitasyon sırasında sıcak bölgenin içerisindeki yüksek sıcaklıkta monomer molekülleri ayrışır, polimer zincirleri de kabarcığın dışında yüksek kayma gerilimlerine maruz kalır. Ultrasesin suyu hidrojen ve hidroksil radikallerine ayrıştırdığı bulunduktan sonra Henglein (1954) akrilamid ve akrilonitril monomerinin sulu çözeltideki polimerizasyonunu yaparak viskoz ürünler elde

ettiğini belirtmiştir. Şekil 3.3' de akrilamit ve akrilonitrilin ultrasesle polimerizasyonu gösterilmektedir. Ultrasonik polimerizasyonu yapılacak olan monomer tipi önemlidir. En çok çalışılan sistem metilmetakrilatın polimerizasyonudur. Kruus ve Patraboy (1985) ultrasesle üretilen radikalleri kullanarak polimerizasyon mekanizmasını detaylı olarak tarif etmiştir.



Şekil 3.3 : Ultrasesle akrilamit ve akrilonitril polimerizasyonu (Henglein, 1954).

Price'ın mekanistik çalışması ultrasesle yapılan polimerizasyonun bazı değişik niteliklerini göstermektedir (Price ve diğ., 1991) ve Price' a göre yüksek molekül ağırlıklı polimerler reaksiyonun başlangıcında oluşur fakat ortalama zincir uzunluğu zincir kırılmaları yüzünden zamanla kısalır. Belirli bir polimer dönüşümünde viskozitenin artmasıyla kaviteasyon ve radikal oluşumu baskılanır ve reaksiyon durur. Bu tip reaksiyonlarda ultrasesin birincil rolü polimerizasyonu başlatmak için gerekli radikallerin üretilmesidir. Bu iki rotada yol alabilir. Saf monomerlerin sonikasyonu ile kabarcık içerisinde ya da ara yüzeyde radikallerin üretilmesi ve alternatif olarak, peroksit ya da azo bileşenli bazı başlatıcıların bozunmasıdır. Oda sıcaklığında yapılan deneylerin kinetik sonuçları göstermiştir ki, sonikasyon bir azo başlatıcının bozunma hızını arttırmıştır (Price ve diğ. 1991, 2003). Bu belki de kaviteasyon kabarcıklarının etrafındaki ara yüzeydeki termal etkilerle ilgilidir. Polimerizasyonun diğer kısımlarının kinetiğinde ölçülmüştür. Özetlemek gerekirse reaksiyon hızı monomer konsantrasyonu ile orantılı ve ultrases şiddetinin karaköküne bağlıdır. Radikal polimerizasyon kinetiğine benzer olarak sonokimyasal işlem içinde bir mekanizma önerilmiştir. Temel olarak başlangıç hızı mümkün olan kaviteasyon kabarcığı ile orantılıdır ki bu da ultrases şiddetine bağlıdır. Bu mekanizmayı kullanarak, polimerizasyon hızının zaman bağımlılığı, molekül ağırlığı ve polimere dönüşüm deneysel gözlemlerle uyum içerisinde (Price ve diğ. 1992). Keurentjes ve diğ. (2002) sıvı karbondioksit içerisinde metil metakrilatın polimerizasyonunu

yapmışlardır. Yaklaşık 500 kg/mol molekül ağırlığında polimer elde etmişlerdir. Karbondioksitin anti çözücü olduğunu söyleyerek, polimerlerin hidrodinamik hacmi bulk içerisinde daha da küçüldüğünü ve polimerizasyon sırasında daha da azaldığını belirtmişlerdir. Ancak molekül ağırlığı artarken ultrasesle zincir kırılması daha etkili hale gelmiş ve maksimum molekül ağırlığına limit derecede ulaşılmıştır (Keurentjes ve diğ., 2005).

Ultrasesle yapılan polimerizasyonda viskozite önemli bir parametredir. Polimerizasyon ilerledikçe oluşan polimer zincirleri viskozitede önemli derecede bir artışa yol açar ve ortam viskozitesi artınca kavitasyon etkisi azalır. Kavitasyon etkisinin azalmasıyla hem monomerden hem de polimerden radikal oluşumu azalır ve sonuç olarak reaksiyon hızı azalır. Yaklaşık yüzde yirmi dönüşümlerde yeterince şiddetli kavitasyon yaşanamaması ve polimerizasyonun durması endüstriyel uygulamalar için bir problemdir. Viskozite problemi için mümkün çözümler emülsiyon ve çöktürme polimerizasyonudur.

Emülsiyon polimerizasyonu genel olarak bir heterojen reaksiyon sisteminde sürekli bir sıvı fazda mikrometreden küçük ölçeklerde ürün polimer oluşturulmasıdır. Sürekli sulu fazda polimerler çözünmemiştir ve böylece su fazının viskozitesi reaksiyonu etkilemez. Ultrases hem emülsifikasyon amaçlı hem de emülsiyon polimerizasyonu için kullanılabilir. Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında emülsifikasyon ve çekirdeklenme sürecin gidişatını belirler. Monomer parçacıkları sulu fazda büyüyen polimer parçacıklarına geçerken ihmal edilebilecek direnç gösterecek kadar küçük olmalıdır. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda monomer parçacıklarını dağıtmak için şiddetli bir karıştırma gereklidir. Emülsifikasyon için ultrases bir enerji kaynağı olarak kullanıldığında küçük monomer parçacıklarının çok düzgün emülsiyonları ek karıştırma gerektirmeden sağlanmaktadır. Kavitasyon kabarcıklarının çökmesi monomerik parçacıkların iyi dağıtılmasını sağlar. Özel bir durum olarak mini yada mikro emülsiyon polimerizasyonu adı verilen yöntem bulunmaktadır. Sürfaktant sistemine bağlı olarak ultrasesle emülsifikasyonda monomer parçacıkları bir çekirdek merkezi gibi davranacak kadar küçüktürler. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda çekirdeğin merkezi monomer-şişmiş miselleri içerir. Tipik olarak ultrasesle yapılan emülsiyon polimerizasyonunda elde edilen polimer parçacıklarının çapı yaklaşık elli nanometre ve molekül ağırlıkları da 3000000 g/mol'dür (Ooi ve Biggs, 2000). Ultrasesle yapılan

emülsiyon polimerizasyonu sırasında başlatıcının fazlalığı süreç kontrolü ve güvenlik açısından avantajlıdır. Dahası başlatıcı fazlalıkları ürünü kirletmez. Ultrasesle yapılan bulk polimerizasyonunun aksine bu tür polimerizasyonda yüksek dönüşümler elde edilir.

Şimdiye kadar verilen örnekler lineer polimerlerle ilgiliydi. Ancak çoğu malzeme hafifçe çapraz bağlı malzemelerden üretilir. Örneğin tüpler ve tekerler doğal ya da sentetik kauçuktan elde edilir. Çapraz bağlama genelde sülfürün ısıtılmasıyla yapılır ve volkanizasyon olarak adlandırılır. Uzun işlem süreçleri ve yüksek sıcaklıklar gereklidir çünkü kauçuğun ısı iletimi düşüktür. Ultrases işlemlerinde, akustik sönümden dolayı malzemenin içinde üretilir ve böylece reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Ayrıca kauçuğun daha az termal degradasyonu gerçekleşir. Aynı metod epoksilerde uygulanmaktadır. Ultrasesin uygulanması ayrıca bu türlerde zıt etki olarak, atık kauçukların çapraz bağlarını kırarak geri dönüşüm amaçlı da kullanılmaktadır (Xia ve Qi, 2002).

3.4.3 Biyomalzemelerin hazırlanması

Ultrasesin malzeme biliminde diğer bir önemli kullanımı biyomalzemelerin hazırlanmasıdır. En dikkate değer olan protein mikro küreciklerdir (Suslick ve diğ., 1999) . Yüksek şiddetli ultrases kullanılarak protein çözeltilerinden protein mikro kürecikler elde etmek mümkündür. Bir sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan proteinlerin sonolizi sırasında kavitasyonla oluşan OH radikalleri proteinlerin çapraz bağlanmalarına neden olup katı, protein kabukların oluşmasını sağlarlar. Bu kabuklar sıvı yada gazla dolu olarak üretilirler. Sıvı dolu kürecikler hedeflenmiş yada zamanla ilaç salımı için kullanılabilirler ve hava dolu olanlar medikal görüntülemeye eko kontrast ajanı olarak kullanılabilirler. Bu protein kürecikler aylarca bozunmadan kalabilirler ve eritrositlerden daha küçük oldukları için dolaşım sistemine direkt enjekte edilebilirler. Mikro kürecik oluşumundan sorumlu mekanizma emülsifikasyon ve kavitasyon fenomenlerinin birleşimidir. Emülsifikasyonla protein çözeltinden mikro kürecikler yapılır, fakat bu tek başına yetmez kararlı yapılar olmaları için protein kabuğun sonokimyasal yolla çapraz bağlanmaları sağlanır. (Suslick ve Price, 1999).

3.4.4 Polimer kapsülleme

Son yıllarda organik polimerlerle birlikte inorganik tozların kapsüllemesi gelişen teknolojiye oldukça ilgi çekmektedir. Kapsüllemenin genel amacı bazı tozların çözücü içerisinde ya da kompozit fazlarda dispersibilitesini arttırarak fiziksel özelliklerini etkilemektir. Örneğin, eğer toz ya kaplama alanında ya da özel filmlerin hazırlanmasında kullanılıyorsa iki faktör belirleyicidir. Birinci olarak orijinal tozun daha küçük boyutlu parçacıkları ikinci olarak ise uniform kaplamadır. Çoğu boya formülasyonları TiO_2 pigmentleri içerecek şekilde üretilir. Fakat saklama sırasında bu pigmentlerin tekrar topaklanması gerçekleşir ve boyanın yapısı bozulabilir. Ultrases kullanılarak TiO_2 pigmentlerinin bir emülsiyon sisteminde (su, surfaktant, monomer) tamamen homojen dağılımlı ideal bir pigment sistemi yapmak mümkündür. Her bir parçacığın birbirinden ayrılmış olarak ve polimer tarafından tamamen sarılmış ve tekrar topaklanma eğilimi göstermeyen yapılar elde edilmektedir (Lorimer ve diğ., 1991; Suslick ve Price, 1999).

3.4.5 Ultrases kullanılarak blok kopolimer hazırlama

İki veya daha çok monomer türü kullanılarak yapılan polimerler kopolimer olarak adlandırılır. Örneğin, A ve B monomeri temsil etmek üzere A-A-A-A-B-B-B-B gibi zincir dağılımına sahip kopolimerler blok kopolimer olarak adlandırılırlar. Blok kopolimerler endüstriyel alanda yüzey kaplama, yapıştırıcı, fiberler için temel malzeme olarak kullanılmaktadırlar.

Blok kopolimerlerin kimyasal yöntemlerle hazırlanması pahalıdır ve oldukça komplekstir. Bu yöntemler anyonik polimerizasyon, grup transfer polimerizasyonu, yaşayan polimerizasyon yönetimleri olarak sıralanabilir. Bunlara ek olarak ultrasesle blok kopolimer üretmek oldukça uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Polimer zincir kırılması sonucu oluşan makro-radikaller yeni polimerizasyonları başlatmak için kullanılabilir. Bunun etkisiyle bir karışımdan homopolimerlerden farklı özelliklere sahip blok kopolimerler üretilebilir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde ultrasesle blok kopolimer üretmek için iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Birinci yaklaşım olarak ortak bir çözücü içerisinde çözünmüş iki polimer karışımına ultrases uygulanması ve oluşan iki farklı tip radikalın çapraz reaksiyonu ile bir blok kopolimer oluşumudur (Paulusse ve Sijbesma, 2006).

Henglein (1954) poliakrilamit ve poliakrilonitrilin sulu çözeltisinde sonikasyonunu yaparak blok kopolimerler üretmiştir. Malhotra (1982) polistirenin çeşitli polialkilmetakrilatlar ve kopolimerler varlığında seçici çözücülerde sonikasyonu ile blok kopolimerler hazırlamıştır. İkinci bir yaklaşım, bir polimer çözeltisi içerisinde kullanılan polimerden farklı bir tip monomer kullanarak bu çözeltinin sonikasyonunu yapmaktır. Bu yaklaşım blok uzunluğu üzerinde kontrolü daha iyi sağlayabilir ve basit bir çöktürme işlemi ile blok malzeme elde edilebilir. Bu yaklaşım kullanılarak bir radikal tutucu varlığında sonikasyon gerçekleştirilirse radikal tutucular zincir radikallerle etkileşime girerek sonu fonksiyonlu polimerler elde edilebilir (Price ve diğ., 1996). Çatalgil-Giz ve Hepuzer (2000) polietil metakrilat ve polistireni tempo adı ile bilinen bir radikal tutucu varlığında sonikasyonunu yapmışlar ve sonuçta aktif tempo uçlu kısa zincirler oluşmuştur. Daha sonra bu zincirler kullanılarak stirenin kontrollü radikalik polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Eğer başlangıç zinciri polistiren ise zincir uzamış ve başlangıç zinciri polietil metakrilat ise blok kopolimerler oluşmuştur. Naake ve Bartsch (2006) ultrasesle Çatalgil-Giz' in çalışmasına benzer şekilde blok kopolimer oluşumunu iki farklı adımda yapmıştır.

3.4.6 Polimer zincir kırılması, yöntemleri ve genel özellikleri

Bir polimer zincirindeki herhangi bir bağın koparılması sonucu zincirin boyunun veya molekül ağırlığının azaltılması literatürde polimer degradasyonu olarak isimlendirilmektedir. Polimer degradasyonu çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Katı haldeyken polimerlerin termal ve diğer yöntemlerle yapılabilen degradasyonları yetersiz ısı transferi ve yüksek viskoziteden dolayı kontrol gücünü getirmektedir. Buna karşın çözelti içindeki polimer degradasyonunda iyi ısı transferi ve tek bir fazdan dolayı daha iyi avantajlara sahip olunmaktadır (Allen ve diğ., 1992). Aşağıda genel olarak bahsedilen polimerik degradasyon yöntemleri çözelti içerisinde gerçekleştirilen degradasyonlardır. Örneğin, kimyasal degradasyon bir kimyasal etkisiyle polimer molekülünün ana zinciri üzerinde bağ kopmasının yaşanmasıdır. Yüksek verim için aktivasyon enerjilerini yenmek amacıyla genellikle sıcaklık artırılır.

Kimyasal polimer degradasyonunda polimer zinciri herhangi bir noktadan kopabilir yani süreç rastgeledir. Örneğin polistirenin benzoil peroksit kullanılarak yapılan degradasyon deneylerinde degradasyon kinetiğinin birinci mertebeden

olduğu ve degradasyon sabitinin polimerin molekül ağırlığından bağımsız olduğu belirtilmiştir. Yine aynı deneylerde degrede olmuş örneklerin molekül ağırlığı dağılımında ikincil piklerin olmadığı ve degradasyonun rastgele olduğu vurgulanmıştır (Basedow ve Ebert, 1977). Nylon 6,6 gibi birçok poliamid polimer türünün güçlü asitler varlığında degrede olduğu bildirilmiştir. Polivinilprolidon polimerinin çözeltisine persülfatlar ilave edildiğinde rastgele zincir kopması ve çapraz bağlanmaların olduğu Mazi ve diğ. (2002) tarafından rapor edilmiştir. Çeşitli enzimler kullanılarak doğal ve sentetik polimerlerin degradasyonu gerçekleştirilmektedir. Polisakkaritler çeşitli enzimler varlığında glikosid bağlarından açılarak disakkarit ve monosakkaritler oluşmaktadır. Ayrıca Chattopadhyay ve Madras (2003) lipaz enzimi kullanarak polivinilasetat toluen çözeltisinde enzimatik degradasyonun spesifik bağ açılmasına neden olduğunu ve molekül ağırlığı 700 olan oligomerler elde edildiğini bildirmiştir.

Termal degradasyonda dışarıdan herhangi bir kimyasal eklenmeden sadece sıcaklık artışıyla polimer degradasyonu gerçekleşir. Süreç, polimerlerin moleküler yapısına ve deneysel şartlara bağlıdır ve çeşitli şekillerde ilerleyebilir. Birinci olarak sıcaklığın arttırılması ile polimer zincirindeki birimler tek tek uçtan kopmaları ve düşük konsantrasyonda serbest radikal oluşumu (zincir kısa bir sürede çok değişikliğe uğramaz). Örneğin Madras ve diğ. (1996) poli α -metilstiren ve polimetilmetakrilatın termal degradasyonunda zincir ucundan kopmanın olduğunu söylemişlerdir. İkinci olarak polimer zinciri üzerindeki herhangi bir noktadan bağın kopmasının yaşanması yani rastgele degradasyonun meydana gelmesidir. Wang (1995) polistiren alil alkol ve Karmore (2002) polistirenin çeşitli asit çözücülerindeki termal degradasyonunun rastgele degradasyon olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca bu iki degradasyona ek olarak, sıcaklığın arttırılması ile polimer zincirinin ana zincirinden önce daha zayıf bağa sahip olan yan gruplarının koptuğu da vurgulanan konulardan biridir.

Polimerlerin degradasyonu UV ve lazer gibi ışık kaynakları kullanılarak da yapılabilir. Bu tip degradasyon foto-degradasyon olarak isimlendirilmektedir. Genel olarak, foto-degradasyonda rastgele degradasyon gerçekleşmektedir. Polimerlerin foto-degradasyonu ana zincir üzerinden hidrojen alınmasına neden olur ve oksijen varlığında foto-oksidatif degradasyonda meydana gelebilir (Rabek, 1995). Vijayalakshmi ve Madras (2006), polivinilalkol çözeltisinin UV ve lazer kullanarak

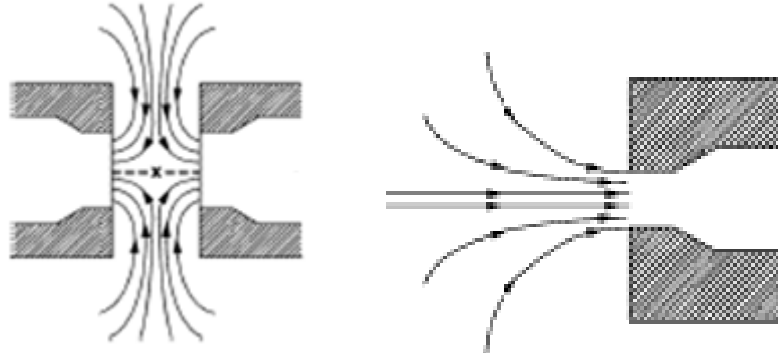
degradasyonunu gerçekleştirmiş ve rastgele degradasyon olduğunun sonucuna varmıştır.

Mekanik etkiler kullanarak kimyasal reaksiyonların başlatılması ya da hızlandırılması ve oluşan reaksiyonlar literatür de mekano-kimyasal reaksiyonlar olarak adlandırılmaktadır. Teknolojinin başlangıcından beri mekanik kuvvetler kimyasal reaksiyonların sürdürölmesinde kullanılmıştır. Polimer endüstrisinde polimer degradasyonu için de mekanik kuvvetler çeşitli yöntemlerden yararlanarak kullanılmaktadır. Katı haldeki polimerler için öğütme ve çiğneme teknikleri önemlidir. Fakat burada çözelti içerisindeki polimer degradasyonundan bahsedilecektir. Çözelti içindeki mekanik polimer degradasyonu akışa dayalı tekniklere dayanmaktadır. Akış sırasında eğer yeterince yüksek kayma gerilimleri uygulanırsa mekanik polimer degradasyonu meydana gelir.

Buchholz ve diğ. (2004) polietilen oksit çözeltisinin 250 mikrometre iç çapındaki bir kapiler içinden tekrarlı şekilde geçirilmesi ile oluşan kayma gerilimlerinin polimer bağlarını koparabileceğini göstermiştir ve degradasyonun rastgele olduğunu vurgulamışlardır. Kim ve diğ. (2000) bir dönen disk yardımıyla polistiren çözeltisinin degradasyonunu incelemişlerdir. Horn ve Merril (1984) kendi tasarladıkları türbölanlı akış tekniğiyle polistiren çözeltisinin degradasyonunu yaparak zincir kırılmasının zincirin ortasından gerçekleştiğini söylemişlerdir. Bazı araştırmacılar türbölanslı akıştaki kayma alanının düzgün olmadığını ve iyi tanımlanamayacağını ve kinetiğinin anlaşılmasının zor olduğunu vurgulamışlardır.

Ryskin (1987) güçlü bir akış alanındaki polimer zincirinin konfüğürasyonunu açıklayabilmek için yoyo modelini önermiştir. Bu modele göre polimer zinciri boyunca etkiyen gerilme kuvveti düzgün olmayıp, zincir uçlarında sıfır zincirin ortasında maksimumdur ve belirli bir değerin üzerinde zincir ortasından kopacaktır. Boyuna akış alanı kullanılarak yapılan degradasyon çalışmalarında iki tip akış mevcuttur. Bunlar zıt jetler boyuna akışı ve geçici boyuna akıştır. Keller ve Odell (1985) zıt jet üretmek için bir düzenek geliştirmişlerdir (şekil 3.4 a). Karşılıklı akışlardan yararlanılarak belirli bir bölgede durgunluk noktası elde edilmiştir (şekilde x ile gösterilen bölge). Keller ve Odell'e göre aniden akan polimer çözeltisi yüksek hız gradyanlarına maruz kalır. Polimer zincirleri akış alanının merkezinde tamamen açılınca kadar tutulu kalırlar, kayma hızı kritik bir değerin üstüne çıktığında zincir kopması meydana gelir. Horn ve Merrell (1984) geçici boyuna akış için şeki 3.4 b'

deki düzeneği tasarlamışlardır. Bu düzenekte doğru akışta bir durgunluk bölgesi yoktur, polimer zincirinin tam olarak gerilmediğini fakat yinede zincirin ortaya yakın yerden koptuğunu bildirmişlerdir. Nguyen ve Kausch (1985, 1990) geçici akış kullanılarak polistirenin degradasyonunun ayrıntılı çalışmalarını yapmışlardır. Onlara göre kritik kayma hızı çözücü viskozitesine, sıcaklığa zayıfça bağlıdır ve monomer üniteleri arasında moleküller arası sürtünmeden kaynaklanan iç viskozite kuvvetleri polimer zincirindeki bağ kopmasından sorumludur.



Şekil 3.4 : a) Karşılıklı jet akış düzeneği b) Geçici boyuna akış düzeneği.

Ayrıca zıt jetler akışında polimer zincirleri gerildiği için çarpışma olasılığı daha azdır ve bu mekanizma geçerli değildir.

Kısaca belirtmek gerekirse, kimyasal degradasyonda ek kimyasal maddenin olması, çapraz bağlı malzemelerin oluşabileceği, sürecin rastgele olması ve sıcaklığa ihtiyaç olunması gibi faktörler söz konusudur. Termal degradasyonda yüksek sıcaklık, rastgele veya uçtan bağ kopması, oligomer oluşumları meydana gelir. Enzimatik degradasyon çeşitli enzimleri gerektirir. Akışa dayalı mekanik degradasyonda da çok özel cihazlar gerekmektedir. Ultrasonik polimer zincir kırılması bu bahsedilen yöntemlerden farklıdır ve kullanım alanına göre çeşitli avantajlara sahiptir.

3.4.7 Ultrasonik polimer zincir kırılması, genel özellikleri ve kullanımı

Nişasta, arap sakızı, agar-agar gibi doğal polimer çözeltilerinin sonikasyonu ile çözeltinin viskozitesindeki azalış ultrases polimer çözeltisi etkileşiminde ilk raporlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Viskozitedeki bu azalışın çözelti içerisindeki polimer zincirlerinin kopması ve bunun sonucunda molekül ağırlıklarındaki azalmadan kaynaklandığı belirtilmiştir. Literatürde polimer çözeltisine ultrases uygulanmasıyla

molekül ağırlığının azalması ultrasonik polimer degradasyonu olarak isimlendirilmektedir (Price, 1997).

Çözelti içerisindeki zincirlerin ultrases uygulanması ile nasıl koptuğunun kesin mekanizması bu konuyla uğraşanlar arasında tartışmaya açık olsa bile, günümüzde birçok endüstriyel uygulamada süreç için yeterli detay anlaşılmıştır. Birçok araştırmacının ortak kanısı olarak kırılmadan sorumlu mekanizmanın kavitasyon olduğudur. Sıvıda çöken kavitasyon kabarcıklarının yakınında oluşan güçlü hız gradyanları polimer zincirlerinin kopmasına neden olabilir ve bunun yanında şok dalgaları da önemli rol oynar. Sıvı üzerine dış basınç uygulayarak kavitasyon engellendiği zaman kırılmanın çok büyük şekilde azaldığı bildirilmiştir. Ayrıca çok dikkatli şekilde gazsızlaştırılarak kavitasyonun önlendiği sıvılarda da zincir kırılmasının görülmediği bildirilmiştir (Mason, 2003).

Ultrasesle polimer zincir kırılmasının nasıl gerçekleştiği modeller kısmında ayrıntılı şekilde incelenecektir. Sonikasyonun başlangıç safhalarında zincir kırılmasının hızlı olduğu fakat daha sonra yavaşladığı ve bir limit molekül ağırlığı değerinde durduğu literatürde ortak kanıdır. Bu limit değer varlığı artık bu değerden sonra zincir kırılmasının oluşmadığını gösterir. Limit molekül ağırlığı değerine ulaşan polimer artık ultrasesin kırma etkisinden etkilenmeyecektir. Bu limit molekül ağırlığı değeri ultrasonik polimer kırılmasının önemli bir parametresidir.

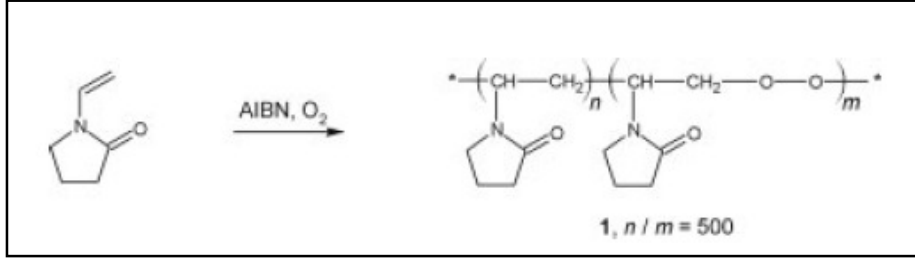
Ultrasesin degradasyon etkisi yüksek molekül ağırlıklı polimerler için daha etkilidir. Sonikasyon ortamında önce uzun polimer zincirleri koparken kısa zincirler daha sonra kopmaya başlarlar. Ultrasonik polimer kırılmasını tanımlayan diğer önemli parametre kırılma sabitidir. Kırılma sabitinin değerine göre zincir kırılmasının daha etkili mi ya da etkisiz mi olduğu hakkında bilgi sahibi olunabilir. Çeşitli zincir kırılması modelleri için sabitler tanımlanmıştır ve bunlar modeller kısmında belirtilecektir. Kırılma sabiti ve limit molekül ağırlığı sonikasyon koşullarına oldukça bağlıdır.

Genel olarak, sonikasyon ortamındaki polimer zincirlerinin kırılması mekanizması rastgele olmayan bir mekanizmadır. Çözelti içerisindeki polimer zincirleri, ortaya yakın bağlardan kırılırlar (Basedow ve Ebert, 1977). İlk olarak Gooberman ve Lamb (1960) polistirenin benzen içerisindeki ultrasonik kırılmaya uğramış örneklerin molekül ağırlığı dağılımlarını turbimetrik titrasyon tekniği ile incelemişler ve

ultrasonik polimer kırılmasının rastgele olmadığı sonucunu çıkartmışlardır. Ayrıca başlangıçta hem dar dağılımlı hem de geniş dağılımlı poliisobuten çözeltisinin sonikasyonu sonucu elde edilen örneklerin dağılımlarında ikincil piklerin varlığını göstererek kırılmanın rastgele olmadığını belirtmiştir (Casale ve Porter, 1978). Polistirenin hem benzoil peroksitle degradasyonu hem de sonikasyonu yapılarak jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemiyle kırılmanın zincirin ortasından gerçekleştiğini, kimyasal degradasyonun ise rastgele olduğu sonucu belirtilmiştir (Basedow ve Ebert, 1977). Glynn ve diğ. (1974) polistirenin tetrahidrofuranda yaptıkları sonikasyon çalışmalarında GPC yöntemiyle zincir kırılmasının yüzde on beş zincir ortasına yakın yerlerden kopmaların gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Basedow ve Ebert (1977) dextran çözeltileri için yaptıkları deneylerde polimer zincirlerinin tam olarak ortaya yakın yerlerden koptuklarını belirtmişlerdir. Sivalingam ve diğ. (2004) polibisphenol carbonate, poli e caprolactone ve polivinilasetat çalışmalarında zincir ortasına yakın yerlerden kopmanın gerçekleştiğini yayınlamışlardır. Bu verilen örnekler zincirlerinde göreceli olarak zayıf bağların olmadığı homopolimerler içindir.

Encina ve diğ. (1980) oksijen varlığında polimerleştirdikleri polivinilprolidon zincirlerinde peroksit (O-O) bağlarının yaklaşık 500 C-C bağına karşılık bir tane zincir üzerinde rastgele bir yerde oluştuğunu ve ultrasonik zincir kırılması sırasında C-C bağına göre daha zayıf olan O-O bağında kopmanın meydana geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca normal PVP ile peroksit içeren PVP zincir kırılmasını karşılaştırarak peroksitli PVP' nin 10 kat daha hızlı degradasyona uğradığını yayınlamışlardır. Alvarez ve diğ. (1997) poliaspartate ve poliglutamatların zincir kırılmalarında, eğer ana zincir üzerindeki amit gruplarının konsantrasyonlarının arttırıldığında zincir kopmasının daha zayıf olan C-N bağlarından olduğunu göstermişlerdir. Berkowski ve diğ. (2005) zincir üzerinde belirli bir yerde tek bir zayıf bağ içeren polimer sentezlemişlerdir. İki tane alfa amino polietilen glikol (molekül ağırlığı 20 kg/mol) zinciri bir azo bağıyla ve bir alkil bağıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Bu polimer çözeltilerinin sonikasyonunda azo bağlı polimerlerin molekül ağırlığının alkil bağlı olana göre daha hızlı olduğunu görmüşlerdir. Berkowski ve diğ. (2005), kısa bir polimer zinciri (molekül ağırlığı 10 kg/mol) uzun bir polimer zincirine (molekül ağırlığı 30 kg/mol) azo bağıyla bağlanmış ve bunun ultrasonik kırılma sonucu elde edilen örneklerin GPC ölçümlerinin 30 ve 10

kg/mol'de iki tane pik verdiğini göstererek kırılmanın azo bağından olduğunu belirtmiştir.



Şekil 3.5 : Peroksit bağ içeren polivinilprolidon (Encina ve diğ.,1980).

Bağ açılması gerçekleşince oluşan radikal çiftleri tekrar birleşebilir, sonlanabilir, atmosferik oksijenle tepkimeye girebilir ya da diğer bir polimer zincirine saldırabilir. Oluşan bu radikallerin varlığı radikal tuzak deneyleriyle kanıtlanmıştır. Polimetilmetakrilatın benzen içerisindeki ultrasonik zincir kırılmasını bilinen bir serbest radikal olan 2,2- difenil - 1- pikrilhidrazil (DPPH) varlığında yapıldığında ve fotometrik olarak ölçülen DPPH konsantrasyondaki azalmanın kırılma süresince C-C bağ açılması sayısıyla orantılı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, ultrasonik polimer kırılmasıyla radikal oluşumunun direkt kanıtı elektron spin rezonans yöntemleriyle de desteklenmiştir. Polimetilmetakrilatın ultrasonik kırılmasında bir spin ajanı tuzağı varlığında elektron spin rezonans sinyallerine bakılmış ve aynı şartlarda polimersiz yapılan kontrol deneylerinde sinyalin gözlenmediği belirtilmiştir (Basedow ve Ebert, 1977).

Ultrasonik polimer zincir kırılması polimer teknolojisinin çeşitli alanlarında uygulanmaktadır. Bu yöntemde polimer zincirlerinin ortaya yakın yerden kopmaları, monomer ve oligomer oluşumunun olmaması yani kırılmanın herhangi bir anında elde edilen ürünün başlangıç polimerine benzemesi ama zincirin daha kısa oluşu, yan zincir reaksiyonlarının gerçekleşmemesi kullanım alanlarına göre çeşitli avantajlar sağlamaktadır ve süreçte sonikasyon ortamının kontrolünü yapmak kolaydır. Nişasta, agar, selüloz, polipeptitler, polisakkaritler, proteinler, DNA, geçiş metali koordineli polimerler ve çeşitli organik polimerlerin zincir kırılmasında bu yöntem kullanılmıştır (Mason, 2003).

En açık şekilde ultrases polimerlerin molekül ağırlığı dağılımını kontrol etmek için ek bir süreç parametresi olarak kullanılabilir. Yüksek molekül ağırlıklı türlerin daha hızlı degradasyonu molekül ağırlığı dağılımını daraltır ve sonuçta polimerin fiziksel

özelliklerinin modifikasyonuna neden olur. Arzu edilen malzeme özellikleri için ultrasesle polidispersitenin ve molekül ağırlığının kontrollü şekilde azaltılması mümkündür. Bu tür uygulamaya örnek vermek gerekirse, yüksek molekül ağırlıklı bir kan plazma hacim arttırıcı olan hidroksietil türevi bir polimer için molekül ağırlığı dağılımının kuyruk kısmının anaflaktik şoklara neden olduğu ve bu kuyruk kısmının ultrasonik degradasyonla değişerek bu kötü durumdan kurtulunabileceği gösterilmiştir (Kulicke ve diğ., 2005).

Ultrasonik polimer zincir kırılmasında tek bir polimer örneğinden yararlanarak farklı molekül ağırlığında örnekler elde edilebilir bu sayede yeni polimer sentezlemeye gerek kalmaz. Viskozite ve molekül ağırlığı ilişkisine bakabilmek için belirli sayıda örneğe gerek vardır, çoğu polimer için bu örnekleri farklı sentez koşullarıyla elde etmek mümkündür. Fakat bazı polimer türlerinin sentezlenmesi zordur, pahalı örnekler ya da biyopolimerler için farklı molekül ağırlıklarına sahip belirli sayıda örnek elde etmek zorlaşır. Ultrasesle tek bir örnekten yararlanarak çok sayıda farklı molekül ağırlığına sahip örnek elde edilebilir. Böylece molekül ağırlığının eylemsizlik yarıçapı ya da viskoziteyle bağımlılığından yararlanarak yapı özellik ilişkisi elde edilebilir.

Farklı reaksiyon tipleri için kolay adaptasyona izin veren çok amaçlı polimer sistemleri geliştirmek için ultrasonik polimer zincir kırılması kullanılmaktadır. Daha önceden bahsedilen eğer zincir boyunca göreceli olarak daha zayıf bağ varsa zincir kopmasının bu bağdan gerçekleşmesi nedeniyle fonksiyonel polimerler üretmek mümkündür. Ayrıca renkli ya da floresans gruplar içeren sonu fonksiyonlu polimer zincirlerinin üretildiği bildirilmiştir (Paulesse ve Sijbesma, 2006). Ultrases kullanılarak daha önce bahsedilen blok kopolimerler üretmek de mümkündür.

4. ULTRASONİK POLİMER ZİNCİR KIRILMASI MODELLERİ

Ultrasesin çözelti içerisindeki polimerleri nasıl kırdığını açıklayabilmek için uzun zamandır çeşitli mekanizmalar ve matematiksel modeller geliştirilmeye çalışılmıştır. Eski modeller ultrasesin polimer molekülleriyle doğrudan etkileşmesini temel alır, fakat bu modeller polimer zincir kırılmasındaki gözlenen tüm etkileri açıklayamamaktadır.

Ultrasesle çözelti içerisinde polimer zincir kırılmasını ilk olarak çalışanlardan biri Schmid'dir. Schmid polistiren örneklerinin ultrasonik olarak kırılmasını viskozite ölçümleri yaparak izlemiştir. Başlangıçta farklı molekül ağırlığına sahip örneklerinin kırılması sonunda aynı molekül ağırlığına ulaştığını görmüştür. Schmid ultrasonik kırılmadan kimyasal etkilerin sorumlu olmadığını ve bir kırılma limiti olduğunu bildirerek kırılmanın mekanik olduğunu önermiştir. Schmid'e göre ultrases alanında çözücü moleküllerinin titreşimi polimer zincirlerinininkinden farklıdır ve bu da polimer zincirleri ile çözücü arasında sürtünme kuvvetlerinin oluşmasına neden olarak polimer zincirindeki kimyasal bağların kırılmasına neden olabilir. Polimer zincirleri çözücü moleküllerinden farklı kütleye sahip olduklarından ultrases alanında atalet kuvvetleri ortaya çıkar. Bunu araştırmak için Schmid farklı çözücüler ve çözücü karışımlarında farklı çözücü yoğunlukları kullanarak polimer sonikasyonunu gerçekleştirmiştir. Schmid'e göre eğer atalet kuvvetleri kırılmadan sorumluyorsa yoğunluğun kırılma verimi ve limitine etkisi gözlenmelidir. Polimer ve çözücünün yoğunluklarının eşit olduğu noktada sapmalar gözlenmelidir. Schmid deneylerinde sapmaları gözlemleyememiştir. Daha sonra polimer kırılmasının sürtünme kuvvetleriyle olup olmadığı olasılığını analiz etmiştir. İlk olarak çözelti içerisinde polimer zincirinin bir ip gibi olduğunun ve bu ip üzerinde r yarıçaplı kürelerin takılı olduğunu ve bu polimer zincirinin bir ucundan sabitlenmiş rijit bir şekilde durduğunu varsaymıştır. Stokes yasasından toplam sürtünme kuvvetinin (4.1) ifadesi ile verileceğini söylemiştir (Casale ve Porter, 1978).

$$F = 6\pi\eta rVn \quad (4.1)$$

Bu denklemden η akışkan viskozitesi, r kürenin yarıçapı ve V' de çözücünün hızıdır. Schmid ikinci olarak polimer moleküllerinin çözelti içerisinde serbestçe hareket ettiğini belirtmiştir. Bu durumda oluşacak sürtünme kuvveti için (4.2) denklemini vermiştir.

$$F = nm\omega V/N_A \quad (4.2)$$

Burada m monomerin mol kütlesi, N_A Avagadro sayısı ve ω da uygulanan ultrases dalgasının açısal frekansıdır. Schmid'e göre ultrases dalgaları sebebiyle çözücü ve polimer molekülleri arasında oluşan sürtünme kuvvetleri belirli bir zincir uzunluğuna sahip polimer moleküllerindeki C-C bağı kırılmaya yeterlidir ve kaviteasyon temel mekanizma değildir. Bunlara dayanarak kırılma sabitinin zincir uzunluğuna bağlı olduğu kinetik bir model geliştirmiştir. Bu modelde kırılma $P_t - P_{lim}$ farkıyla orantılıdır. P_t herhangi bir t anındaki polimerizasyon derecesi ve P_{lim} ise limit polimerizasyon derecesidir. Sonikasyonun ilk zamanlarında kırılma oldukça hızlıken zamanla yavaşlayıp, belirli bir noktada durma eğilimi göstermektedir. Schmid tarafından önerilen ikinci ideal durumda ise yani polimer moleküllerinin çözücü molekülleriyle birlikte hareket ettiği durumda aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır. M_t herhangi bir t anındaki molekül ağırlığı, M_{in} başlangıçtaki molekül ağırlığı, $m_{monomer}$ monomer molekül ağırlığı, c polimer konsantrasyonu ve k_s Schmid kırılma sabiti olmak üzere, bu model (4.3) ifadesinde verilmiştir (Mason ve Lorimer, 1988).

$$\frac{1}{N_A} \frac{dx}{dt} = k_s (P_t - P_{lim}) = k_s \left(\frac{M_t}{m_{monomer}} - \frac{M_{lim}}{m_{monomer}} \right) \quad (4.3)$$

eşitliğin sol tarafı birim hacim birim zamanda oluşan yeni molekül sayısını verir.

Herhangi bir t anında çözeltideki molekül sayısı (n_t), başlangıçtaki molekül sayısı (n_0) ve yeni oluşan molekül sayısının (x) toplamı $n_t = n_0 + x$ şeklinde verilir.

Bilinen bir polimer konsantrasyonu için $n_t = cN_A / (M_t / m_{monomer})$ kullanılarak Schmid' in diferansiyel denkleminin integral formu (4.4) ifadesindeki gibi elde edilir.

$$\frac{-M_{lim}}{M_t} - \ln \left(1 - \frac{M_{lim}}{M_t} \right) = \frac{k_s}{c} \left(\frac{M_{lim}}{m_{monomer}} \right)^2 t + C \quad (4.4)$$

Burada $C = \frac{M_{lim}}{M_{in}} + \ln\left(1 - \frac{M_{lim}}{M_{in}}\right)$ şeklindedir ve sonikasyon zamanının

$\frac{-M_{lim}}{M_t} - \ln\left(1 - \frac{M_{lim}}{M_t}\right)$ değerlerine göre grafiği çizilirse lineer bir eğri elde edilir ve bu

eğrinin eğiminden Schmid kırma sabitine ulaşılabilir.

Weissler (1950), ultrasesle polimer kırılmasında çözücü ve polimer molekülleri arasındaki sürtünme değil de, kavitasyon olayının sorumlu olduğunu söyleyen ilk araştırmacılardan birisidir. Onun varsayımına göre kimyasal bağların gerçekten kırılması ile daha küçük moleküller oluşacak ve viskozitede azalma görülecektir. Yüzde birlik polistiren çözeltisini 400 kHz' de toluende ultrasese tabi tutarak viskozite ve molekül ağırlığındaki azalmayı gözlemlemiştir. Daha sonra kaynatarak gazsızlaştırdığı çözeltide ise kavitasyon olamayacağını söyleyerek bu çözeltiyi ultrasese tabi tutmuş ve viskozite ile molekül ağırlığında bir değişim görmemiştir. Aynı süreçleri hidroksietilselüloz örneklerinde de gözlemlemiştir. Weissler'e göre kavitasyon polimer kırılmasında rol oynayan fiziksel olaydır.

Jellinek ve White (1951), polistirenin benzene ve metil etil keton içerisindeki sonikasyonunu yapmıştır. Schmid'in kavitasyonu içermeyen modelini geliştirmiştir. Ayrıca Jellinek ve Mostafa (1958), Schmid'in kullandığı sürtünme modellerinin hesaplarını da yapmışlardır. Örneğin molekül ağırlığı 300000 olan ve 3000 üniteden oluşan bir polistiren molekülünün benzen çözücüsü içerisinde (viskozitesi yaklaşık $6.2 \times 10^{-4} \text{ Nsm}^{-2}$), asılı benzen halkalarının küre gibi olduğu farzedilerek ($r = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$) 0.5 m/s hızında bir ultrases alanında oluşan toplam sürtünme kuvveti birinci model kullanılarak $5.4 \times 10^{-9} \text{ N}$ olarak hesaplanır. C-C bağı kırma için yeterli kuvvet ise $4.5 \times 10^{-9} \text{ N}$ ' dur. Bu şekilde düşünülürse Schmid' in sürtünme kuvveti C-C bağı kırma için yeterli olacaktır. Fakat Schmid'in bu modelinin kullanılamayacağını bir kanıtı uygulanan ultrases frekansının değişmesiyle polimer kırılmasındaki değişimlerle zıt sonuçlar vermesidir. Ayrıca iki ucundan sabitlenmiş polimer modeli gerçek duruma uygun değildir. Schmid'in ikinci modelinde frekans 500 kHz seçilirse çıkan kuvvet $7.8 \times 10^{-16} \text{ N}$ olarak bulunur ki bu kuvvet de C-C bağı kırma için yetmez. Jellinek, Schmid tarafından ortaya atılan sürtünme kuvveti modelini ultrasesle oluşan kabarcık çökmesini de gözönüne alarak geliştirmiş ve çöken bir kabarcık civarındaki bir çözücü molekülünün hızını yaklaşık olarak 300 cm/s olduğunu söylemiştir. Stokes formülünü kullanarak oluşan sürtünme kuvvetinin baş başına $3.2 \times 10^{-8} \text{ N}$

olarak hesaplamıştır ve bu da C-C bağı kırılmaya yeterlidir. Kırılmanın polimer zincirlerinin rastgele yerlerinden olduğunu belirtmiştir. Ayrıca polimerizasyon derecesi 430 dan küçük polistiren için kırılmanın olmadığını da göstermiş ve bir limit molekül ağırlığının varlığından bahsetmiştir. Ayrıca çalışmalarında kinetik bir matematik modelden ziyade molekül ağırlığı dağılımı değişimi ile uğraşmıştır. Fakat elde ettiği veriler kendisinin rastgele kırılma hipoteziyle uyuşmamıştır.

Mostafa (1958) eğer polimerin başlangıç molekül ağırlığı yeterince büyükse ultrasesle polimer zincir kırılmasının kavitasyon yokluğunda da gerçekleşeceğini söylemiştir. Çok yüksek ultrases frekanslarında kavitasyon oluşumunun baskılanması halinde de polistirenin benzen içerisinde kırıldığını raporlamıştır. Ona göre çok yüksek frekanslarda kırılma hızı azalmakta ama zincir kırılması bazı rezonans etkilerinden dolayı hala görülmektedir. Polimer zincirlerinin titreşimlerinin mümkün olduğunu, belirli bir zincir uzunluğu için belirli bir frekansta rezonans meydana geleceğini ve kırılmanın olduğunu söylemiştir. Oysa izole olmuş bir polimer molekülünün ultrasesle rezonans titreşimlerini uyarmak mümkün değildir. Uygulanan ultrases frekansları (örneğin 2 MHz) kimyasal bağların temel titreşim frekanslarından (10^{10} - 10^{11} kHz) çok çok küçüktür. Ayrıca en yüksek frekanstaki ultrasesin dalga boyu 1 mm iken polimerlerin kontur uzunlukları 0.001 mm mertebelerindedir. Langton ve Vaughan (1962) Mostafa'nın yüksek frekanslarda kavitasyonu baskıladığından emin olmadıklarını yayınlamışlardır.

Ovenall ve diğ. (1958), polistiren, polivinilasetat ve polimetilmetakrilata benzen ve toluen içerisinde ultrases uygulamışlar ve bağ kırılmasını incelemişlerdir. Bunu yaparken bir radikal sonlandırıcı da kullanmışlardır. Jellinek tarafından ortaya atılan, ultrasesle oluşturulan çöken bir kabarcığın civarında çözücü moleküllerinin hızlı hareketlerinden kaynaklanan kesme kuvvetlerinin etkisi dolayısıyla polimer zincirlerinin kırıldığını belirtmişlerdir. Ultrases esnasında oluşan kabarcıklar maksimum boylarındayken çözelti içerisindeki polimer moleküllerinden büyüktürler ve bu kabarcıklar çözelti içerisinde rastgele dağılmışlardır. Belirli bir zaman aralığında çöken kabarcığın civarındaki polimer sayısı sistemdeki bütün polimer sayısı ile orantılıdır. Bu durumda bu moleküllerin boyutları ikinci dereceden önem kazanmaktadır. Ovenall'a göre kırılma hızı şüphesiz olarak moleküler boyutlara bağlıdır fakat iki durum söz konusudur. Birinci olarak belli bir boydan ve dolayısıyla ağırlıktan küçük moleküller kırılmaz. İkinci olarak ise kesme kuvvetleri belli bir

bağa iki tarafından da etkir. Deneysel verilere dayanarak Ovenall tarafından geliştirilen kinetik ifade k_O Ovenall zincir kırılma sabiti olmak üzere (4.5) denklemi ile verilmiştir.

$$\frac{dx}{dt} = k_O \left(\frac{M_t}{m_{\text{mon}}} - \frac{M_{\text{lim}}}{m_{\text{mon}}} \right) n_t \quad (4.5)$$

(4.5)' in sol tarafı birim hacim, birim zamanda oluşan yeni molekül sayısı (4.6) ifadesiyle verilmektedir.

$$x = cN_A \left(\frac{1}{M_t} - \frac{1}{M_{\text{in}}} \right) \quad (4.6)$$

ve herhangi bir t anında çözeltideki molekül sayısı $n_t = cN_A / (M_t / m_{\text{monomer}})$ şeklindedir. (4.5) denkleminin integrasyonal verilışı (4.7) denklemindeki gibi düzenlenmiştir.

$$\ln \left(\frac{1}{M_{\text{lim}}} - \frac{1}{M_t} \right) = \ln \left(\frac{1}{M_{\text{lim}}} - \frac{1}{M_{\text{in}}} \right) - k_O \left(\frac{M_{\text{lim}}}{cm_{\text{mon}}} \right) t \quad (4.7)$$

$\ln \left(\frac{1}{M_{\text{lim}}} - \frac{1}{M_t} \right)$ nin ultraslesle zamanına karşı grafiğı doğrusal çıkar ve eğim kırma sabitini verir.

El'tsefon ve Berlin (1964, 1966) benzen içerisinde polistirenin ultrasonik zincir kırılmasının kinetiğini incelemişlerdir. Kırılma yapılan hücrenin şeklinin etkilerini çalışmışlardır. Kırılma kinetiğini incelerken bir q şiddet parametresi tanımlamışlardır. U ultrasles şiddeti, t zaman, v hacim, c' de polimer konsantrasyonu olmak üzere; bu q parametresini $q = Ut / vc$ ifadesiyle vermişlerdir.

Onlara göre bu parametre kırılma süreci için zamandan daha genel bir parametredir. Akustik titreşimin enerjisinin bir seri makromolekül aktivasyona sürecine yol açtığını göz önüne alarak incelemelerine başlamışlardır. Mekanokimyasal aktivasyonun özel doğası reaksiyon hacminde titreşim enerjisinin üniform olmayan bir dağılım içerdiğini söylemişlerdir. Ultraslesle kırılma sırasındaki molekül ağırlığının zamanla değişimini (4.8) denklemindeki gibi olacağını belirtmişlerdir.

$$M_t = M_{\text{in}} (1 + M_{\text{in}}^2 k_E t)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Onların denkleminde molekül ağırlığı bir limit değeri olmadan azalmaktadır. Molekül ağırlığının azalmaya başladığı anlarda azalma eksponansiyel bir azalmadan daha yavaş olduğu için avantajlı görünür ama limit bir molekül ağırlığının eksikliği El'tsefon ve Berlin'in çalışmasının zayıflığını göstermektedir. El'tsefon kırılma sabiti k_E , $(M_{in} / M_t)^2 - 1$ değerlerinin zamana karşı çizilip eğiminden bulunabilir. Bu modelde $(M_{in}^2 k_E t)$ terimi boyutsuzdur.

Rodriguez ve Winding (1959), polyisobütilen çözeltisinin üç farklı yolla mekanokimyasını incelemişlerdir. Bunlardan birisi ultrasesle kırma ve diğerleri ise karıştırma ve kapiler borudan geçirme işlemidir. Ultrasesle kırma sürecinin çözücüdeki kavitasyondan kaynaklandığını belirtmişler ama nasıl olduğunu net olarak ortaya koymamışlardır. Bu çalışmalarında kırılma hızının molekül ağırlığının $(m+1)$. kuvvetiyle orantılı olduğunu söylemişler ve bir limit molekül ağırlığı belirtmemişlerdir. Bu model (4.9) denklemi ile verilmiştir.

$$\frac{dM_t}{dt} = k_R M_t^{m+1} \quad (4.9)$$

(4.9) denkleminin integral formu aşağıdaki (4.10) ifadesiyle verilebilir.

$$\ln(M_t) = \left(-\frac{1}{m}\right) \ln(t_R) + \ln(M_{in}) \quad (4.10)$$

$\ln(M_t)$ 'nin $\ln(t_R)$ ye karşı çizilen grafiği doğrusal olur ve eğim $(-1/m)$ değerini verir. Burada t_R , ultrasesle kırılmanın başladığı anda $t_R = 1$ alınarak boyutsuzlandırılmıştır ve $k_R, M^{-m}t^{-1}$ in boyutları ile birlikte negatiftir. Diğer bir analiz olarakta integrasyonda $k_R = (-1/m)/(M_{in})^m$ olan bir sabittir. Böylece kırılma hızı (4.11) denklemiyle verilmiştir.

$$\frac{1}{M_t} \frac{dM_t}{dt} = k_R M_t^m = -\frac{1}{m} \left(\frac{M_{in}}{M_t} \right)^m \quad (4.11)$$

(4.11) denklemiyle birlikte böylece molekül ağırlığındaki azalma sadece molekül ağırlığının bir fonksiyonu olur.

Harrington ve Zimm (1965, 1966) polistiren ve DNA' nın toluen ve metil etil ketonda mekanik ve ultrasonik kırılmasını yapmışlardır. Ultrasonik kırılmanın tam olarak anlaşılmamış olduğunu belirtmişler ve kırılmayı kavitasyonun termal etkilerine bağlamışlardır. Onlar deneysel sonuçlarını analiz ederken kırılma reaksiyonunun birinci mertebeden olduğunu belirterek modelleme yapmaya

çalışmışlardır. X_B birim hacimde kırılan bağ sayısı, x kırılabilir bağ sayısı, M_{in} başlangıç molekül ağırlığı belli olan bir polimer için ve M_{lim} en son limit bir molekül ağırlığına ulaşmak üzere (4.12) denklemi ile ultrasonik kırılma kinetiğini vermişlerdir.

$$dX_B / dt = k_H x \quad (4.12)$$

$$X_B = cN_A (M_t^{-1} - M_{in}^{-1}) \quad (4.13a)$$

$$x = cN_A (M_{lim}^{-1} - M_t^{-1}) \quad (4.13b)$$

(4.13a) ve (4.13b) ifadeleri denklem (4.12) da kullanılınc

$$dM_t^{-1}/dt = k_H (M_{lim}^{-1} - M_t^{-1}) \quad (4.14)$$

elde edilir. $M_t \gg M_{lim}$ durumundaki kırılma için; $M_{lim} (dM_t^{-1}/dt) = k_H$ şeklinde verilmiştir. Harrington ve Zimm' in matematiksel ifadeleri Ovenall' ın modeli ile eştir fakat $k_H = k_O (M_{lim}/Cm_o)$ olarak verilmiştir.

Glynn ve diğ. (1972, 1974) polistirenin tetrahidrofuran çözücüsünde ultrasesle kırılmasını inceleyerek reaksiyon süresince aldıkları numunelerin molekül ağırlığı dağılımına bakmışlardır. Kırılan polimer zincirlerinin molekül ağırlığı dağılımları için bir model geliştirmişlerdir. Onların vurguladığına göre ultrasonik kırılma belirli bir olasılıkla ilerler. Onların çalışmasında, (4.15) ve (4.16) ifadelerinde ki; kırılacak molekülün seçilme olasılığı $P(t,x)$ ve kırılma olasılığı $Q(y,x)$ kullanılmıştır.

$$P(t,x) = A(t)xf_n(t,x) \quad (4.15)$$

$$Q(y,x) = [ry(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp[-(x-y/2)^2/2(ry)^2] \quad (4.16)$$

Bu denklemlerde t kırılma zamanı, x polimerizasyon derecesi, ry ' de $Q(y,x)$ Gauss dağılımının standart sapmasıdır. Eğer r çok büyükse, dağılım bir rastgeleliğe yaklaşır ve r çok küçükse kırılma zincirlerin ortasına yakın yerlerden olur. $f_n(0,x)$ başlangıç molekül ağırlığı dağılımından hesaplanabilir ve $f_n(1,x)$ elde edilebilir. Üç durum için hesap yapılmıştır: rastgele kırılma, ortadan kırılma, Gaussiyen kırılma. Ortadan kırılma molekül ağırlığı dağılımında keskin birkaç pik vermiştir ve deney sonuçlarıyla uyumsuz olduğunu bildirmişlerdir. Rastgele kırılmada polimer zincir kırılması eşit olasılıkla zincir uzunluğuna bağlı olmaksızın olmuştur ve düşük molekül ağırlığı örneğinde ani bir artış gözlemişlerdir. Genel olarak kırılmanın

ölçüsünü bir kırılma indeksinin ($DI = \frac{M_{in}}{M_t} - 1$) tarif edeceğini belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında bir limit molekül ağırlığı tanımlanmamıştır.

Baramboim (1973, 1974), doğal ve sentetik polimerlerin mekanokimyasal uygulamalarını çeşitli şekillerde yapmıştır. Bunlardan birisi de ultrasesle polimer kırmadır. Baramboim'e göre herbiri farklı bir açıdan tarif etmek üzere mekanokimyasal süreç üç farklı parametre ile çalışılabilir. Bu parametreleri (4.17) ifadeleri ile vermiştir.

$$\phi_1 = (M_{in} - M_t) (M_{in} - M_{lim})^{-1} \quad (4.17 a)$$

$$\phi_2 = \phi_1 (M_{lim} / M_t) \quad (4.17 b)$$

$$\phi_3 = (M_{lim} / M_t) \quad (4.17 c)$$

Burada ϕ_1 parametresi, t anındaki molekül ağırlığındaki azalmanın toplam azalmaya oranını tanımlar. ϕ_2 parametresi, polimerizasyon derecesini t anında kırılan göreceli bağ sayısı olarak tanımlar. ϕ_3 parametresi farklı başlangıç molekül ağırlığına sahip kırılan polimerlerin karşılaştırılmasındaki zorluktan kaçınır. Ayrıca molekül ağırlığındaki değişim için bazı eşitlikler türetmiştir. Baramboim'in ilk yaklaşımına göre kırılma hızı kırılabilir polimer miktarı ile orantılıdır ve bunu (4.18) ifadesiyle tanımlamıştır. k_B kırılma sabiti olmak üzere

$$R_s = k_B \left[\frac{M_t - M_{lim}}{M_{lim}} \right] = \frac{-d}{dt} \left[\frac{M_t - M_{lim}}{M_{lim}} \right] \quad (4.18)$$

$$t = 0 \text{ anında } M_t = M_{in} \text{ olduğu göz önüne alınarak integrasyonla } \ln \left[\frac{M_t - M_{lim}}{M_{in} - M_{lim}} \right] = -k_B t$$

ve bu ifade düzenlenirse (4.19) denklemi elde edilir.

$$M_t = M_{lim} + (M_{in} - M_{lim})e^{-k_B t} \quad (4.19)$$

Doulah (1978, 1979), ultrases alanında oluşan kavitasyon sonucu oluşan elastik şok dalgaları sayesinde akustik enerjinin hidrodinamik enerjiye dönüştüğünü önermiştir. Ultrases alanındaki bu şok dalgaları ve etkileşimleri sonucu ortamın viskozitesinin elverdiği ölçüde çeşitli büyüklüklerde girdaplar oluşacaktır. Ultrases uygulanıp kavitasyon oluşabildiği sürece bu elastik dalgalar ve sonucundaki girdaplar sürekli olarak devam edecektir. Kavitasyonun elastik dalgalarının kaynağı ayrıca girdapların

enerji içeriğinin kaynağını oluşturur. Elastik dalgalar sonucu oluşan ilk girdap seti enerjilerini yine dalgalardan alacaklardır. Girdapların bozulma sürecinde, büyük girdaplar enerjilerini küçük girdapların oluşmasında harcarlar ve en küçük girdapların enerjisi ortamda viskoziteyle birlikte ısı olarak dağılacaktır. Doulah girdapların büyüklük ölçeğini Δ ; e enerji dağılım hızı (J/kg.s), ve ortamın viskozitesinden η (m^2/s) yararlanarak $\Delta = (\eta^3 / e)^{1/4}$ ifadesi ile vermiştir.

Büyüklükleri Δ' dan çok küçük olan girdapların hızlarını (4.20) ifadesi ile vermiştir.

$$u^2(r) = C (e / \eta) r^2 \quad (4.20)$$

(4.20) ifadesinde C bir sabit ve r metre cinsinden ortamdaki iki nokta arasındaki uzaklıktır. Boyutu Δ' dan çok büyük olan girdapların hızlarını C_1 bir sabit olmak üzere (4.21) ifadesi ile vermiştir.

$$u^2(r) = C_1 (e r)^{2/3} \quad (4.21)$$

Doulah'a göre, kavitasyon alanındaki bir makromolekül bu girdaplardan dolayı çeşitli genlik ve şiddetlerdeki hareketlere maruz kalacaktır. Molekülden büyük girdaplar molekülü bir yerden bir yere sürüklerken, molekülden küçük girdaplar ise molekülün değişik bölgelerini etkileyeceklerdir. Doulah bu girdap hareketine bağlı olarak molekül boyunca dinamik bir kuvvetin oluşacağını ve bu kuvvetlerin bağ kuvvetlerini yendiği anda molekülün koptuğunu belirtmiştir. Makromoleküllü koparmaya çalışan kuvvet P_f ve k_f molekülün çevresindeki akışın sürüklenme katsayısı, x zincir uzunluğu, ρ ortamın yoğunluğu ve $u^2(x)$ x uzunluğundaki moleküle eşit uzunluktaki girdabın hızı olmak üzere (4.22) eşitliğindeki gibi verilmiştir.

$$P_f = k_f \frac{\rho}{2} u^2(x) \quad (4.22)$$

(4.20) ve (4.21)'den yararlanılarak (4.22) tekrar yazılabilir. (4.21)' deki girdap hızı, Δ ile kıyaslandığında büyük olan girdaplar içindir. Bir makromolekül için bu büyüklükteki bir girdap molekülü kırabilecek etkiler yaratmak için büyüktür. Bu yüzden girdap büyüklüğünü (4.20)'ten çekip (4.22)' te koyarsak (4.23) ifadesi elde edilir.

$$P_f = k_f \frac{\rho e}{2\eta} x^2 \quad (4.23)$$

Eğer makromolekül girdap hızının yarattığı kuvvetten dolayı kırılacaksa bu kuvvet molekülün bağ kuvvetlerinden büyük olmalıdır.

$$f_0 = k_f \frac{\rho e}{2\eta} x_m^2 \quad (4.24)$$

Bu ifadede x_m en uzun molekül zinciri, f_0 en zayıf bağ kuvvetidir. Doulah polimer zincir kırılmasının ultrases şiddetine ve molekül boyutuna bağlı olduğunu söylemiştir. Ayrıca ona göre belirli bir zincir uzunluğundan daha kısa olan zincirlerin kırılmadığını da belirterek limit zincir uzunluğunun varlığından bahsetmiştir.

Malhotra (1982), polistirenin ultrasesle kırılması kinetiğini çalışmıştır. Ayrıca kırılmadan sorumlu mekanizmanın kavitasyon olduğunu belirterek polistiren kırılmasının çeşitli polimerlerle birlikte yapmış ve blok kopolimerler elde etmiştir. Kullandığı polimerlerin özelliklerinin blok kopolimer oluşumuna etkisini gözlemlemiştir. Schmid'in kullandığı denklemi modifiye ederek yeni bir kinetik denklem türetmiştir. k_M kırılma sabiti olmak üzere onun geliştirdiği denklem (4.25) ve integrasyonu (4.26) ile verilir.

$$dx / dt = k_M [(M_{in} / M_t) - 1] / t \quad (4.25)$$

$$M_t^{-1} - M_{in}^{-1} = k_M t \quad (4.26)$$

$(M_t^{-1} - M_{in}^{-1})$ ile zamana karşı grafik doğrusal bir ilişki verir. Malhotra limit molekül ağırlığı tanımlamamıştır ve bu modelin eksikliği olarak görülebilir.

Madras ve diğ. (2000, 2001) polistiren, polimetilmetakrilat, polivinilakol gibi bazı polimerlerin ultrasesle kırılmasını incelemişlerdir. Belli zaman aralıklarında aldıkları örneklerin molekül ağırlığı dağılımlarına bakmışlar ve kendi geliştirdikleri sürekli dağılım kinetiği modeli ile bu dağılımların iyi uyuştuklarını göstermişlerdir. Ayrıca polidispersitenin başta azaldığını ultrasesin uygulanmaya devam edildiği sürece sabit kaldığını ifade etmişlerdir. Modellerinde bir populasyon denge denklemi yazmışlardır. Polimer $P(x)$, x sürekli bir değişken olmak üzere molekül ağırlığına sahip türlerin bir karışımı, kırılmadan sonra iki tür olur, bunlar x' ve $(x-x')$ tür. Deneylerinin teorileriyle uyumu ancak zincirin ortadan kırılmasıyla mümkün olduğunu bildirmişlerdir.

$$P(x) \rightarrow P(x') + P(x-x') \quad (4.27)$$

Molar konsantrasyona bağlı olarak $P(x)$ ' in zamana bağlı molekül ağırlığı dağılımı $p(x,t)$ olmak üzere (4.27) için populasyon denge denklemini (4.28) ile vermişlerdir.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -k(x)p(x,t) + 2 \int_x^{\infty} k(x)p(x',t)\delta(x-x'/2)dx' \quad (4.28)$$

Polimer zincir kırılmasının birinci derece olduğunu düşünerek; kırılma sabitini $k(x)$ şeklinde yazmışlardır. Burada x_{lim} limit molekül ağırlığıdır. Moment eşitliklerinden yararlanarak (4.29) ifadesini türetmişlerdir.

$$\frac{dp^{(n)}}{dt} = k p^{(n+1)}(2^{1-n}-1) - k p^{(n)} x_{lim}(2^{1-n}-1) \quad (4.29)$$

$p^{(0)}$ ve $p^{(1)}$ polimerin molar ve kütle konsantrasyonlarını göstermek üzere, $n = 0$ ve 1 için (4.30) ile yazılır.

$$\frac{dp^{(0)}}{dt} = k p^{(1)} - k p^{(0)} x_{lim} \quad (4.30)$$

$p^{(0)}(t=0) = p_0^{(0)}$ başlangıç koşulu kullanılarak bu denkleminin çözümü

$$\left[\frac{p^{(1)} - p^{(0)} x_{lim}}{p^{(1)} - p^{(0)} x_{lim}} \right] = \exp(k x_{lim} t) \quad (4.31)$$

Sayı ortalama molekül ağırlığının tanımından $M_n = p^{(1)} / p^{(0)}$, k_M kırılma sabiti olmak üzere

$$\ln \left[\frac{x_{lim} - M_{in}^{-1}}{x_{lim} - M_n^{-1}} \right] = k_M x_{lim} t \quad (4.32)$$

ile ifade edilmiştir. (4.32) denkleminin sol tarafının zamana göre grafiği doğrusal çıkar ve eğimden kırılma sabiti elde edilebilir. (4.32) denkleme göre molekül ağırlığının zamanla değişimi Ovenall'ın geliştirdiği kinetik eşitlikle aynıdır.

Tang ve Liu (2006) polipropilenin ultrases altında kırılmasına polimer konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Deneysel verilerinin analizinde Baramboim, Malhotra, Ovenall gibi araştırmacıların geliştirdiği denklemleri kullanmışlar ama bu denklemlerin kendi verilerine uymadığını söylemişlerdir ve kendileri Baramboim ve Malhotra denklemlerini birleştirerek yeni bir kinetik model tanımladıklarını belirtmişler ve (4.33) denklemleri ile vermişlerdir. Bunu yaparken fiziksel bir açıklama yapmamışlardır. k_T t boyutu $(1/M_w)$ olan kırma sabiti olmak üzere,

$$-dM_t / dt = k_T (M_t - M_{lim})^2 \quad (4.33)$$

İntegrasyonla (4.33) denklemi (4.34) denklemine dönüşür.

$$\frac{1}{M_t - M_{lim}} - \frac{1}{M_{in} - M_{lim}} = k_T t \quad (4.34)$$

Giz ve diğ. (2001), sonikasyonla n monomer biriminden oluşan bir polimer zincirinin kırılma olasılığının onun uzunluğuyla orantılı olduğunu ve yaptıkları simülasyon çalışmalarında iyi çözücü içerisindeki polimer zincirlerinin daha iyi kırıldıklarını belirtmişlerdir. Çözelti içerisindeki uzun polimer zincirlerinin kısa olanlara göre daha çok hidrodinamik kuvvete maruz kaldıklarını böylece kısa polimer zincirlerine göre daha kolay kırıldıklarını vurgulamışlar ve sonuç olarak kırılma sürecinin zaman sabitleri çeşitliliğine sahip olacağını söylemişlerdir. Çekilmiş eksponansiyel fonksiyonu, polimerler gibi kompleks sistemlerin birçok fiziksel özelliğinin relaksasyonlarının (sönümlenme) deneysel tanımlamaları için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu fonksiyonu ilk olarak Kohlrausch bir kapasitörün boşalmasını tanımlamak için kullanmıştır. Dielektrik relaksasyonu ve floresansta donör-akseptör enerji transferi gibi sürekli zaman aralığına sahip heterojen süreçler için çekilmiş eksponansiyel fonksiyonu kullanılmaktadır (Santos ve diğ., 2008). Ultrasesle polimer zincir kırılmasında, ortalama molekül ağırlığı evriminin çekilmiş eksponansiyel fonksiyonu formunda olacaktır ve bu evrim (4.35) ile verilir.

$$M_t = M_{lim} + (M_{in} - M_{lim})e^{-(k_G t)^\beta} \quad (4.35)$$

Burada β sürecin heterojenliğinin ölçüsü olan çekilme faktörü ve k_G kırılma sabitidir (Akyüz ve diğ., 2008).

5. YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmamız ultrasonik polimer zincir kırılması alanındadır. Genel olarak literatürde yapılan ultrasonik polimer zincir kırılmasında iki yöntem sıklıkla kullanılmıştır. Bu yöntemlerden birisi sıralı örnekleme (sequential sampling) diye adlandırılan ve ultrases ortamından kırılma devam ederken belirli zamanlarda örnek alınmasıdır. Bu örneklerin özellikleri daha sonra çeşitli tekniklerle incelenmektedir. Bu yöntemin dezavantajlarından biri ortamdaki numune aldıkça hacmin değişmesidir. Hacmin değişmesi ultrasonik kırılmanın kinetiğini değiştirebilmektedir. Ayrıca bu yöntemde örneklerin değerlendirilmesi süreci uzun bir süreyi kapsayabilir. Bu bekleme süresinde örnekler içinde polimer zincirleri birbirleriyle birleşebilir veya başka değişiklikler olabilir. İkinci yöntem ise belirli sayıda örneği ultrases ortamında sırayla belirli zamanlarda sonikasyona tutma yöntemidir. Sonra çıkarılan örnekler değerlendirilmektedir. Bu yöntemde de zaman ve malzeme yönünden dezavantaja sahiptir. Ayrıca birinci yöntemdeki dezavantajlar bu yöntem için de geçerlidir. Bahsedilen iki yöntemde de örnek sayısı sınırlıdır (belki en fazla on tane) ve incelenecek veri sayısı sınırlıdır. Veri sayısının sınırlı olmasından dolayı daha önce verilen ultrasonik polimer degradasyonu modellerinden hangisinin daha iyi sonuçlar verdiğini ayırt etmek zorlaşabilir. Bu çalışmada yukarıda bahsedilen yöntemlerin dezavantajına sahip olmayan ultrasonik polimer zincir kırılması sürekli izleme yöntemi geliştirilmiştir (Akyüz ve diğ., 2008).

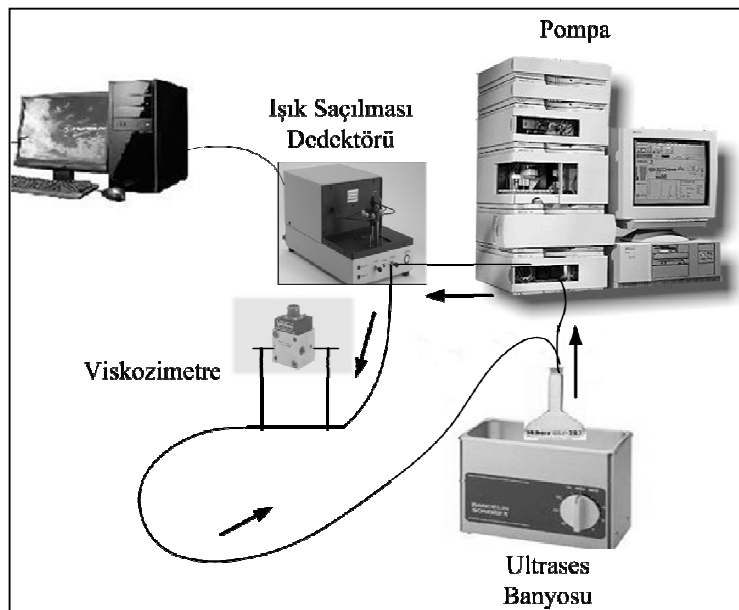
5.1 Sürekli İzleme Yöntemi

Polimerizasyon reaksiyonlarının sürekli olarak izlenmesi yöntemi (ACOMP) Florenzo ve diğ. (1998) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem sürekli olarak; monomer dönüşümlerini, molekül ağırlığı ve diğer özellikleri herhangi bir kromatografik kolon kullanmadan bilinmesini sağlamaktadır. Her bir deney sırasında binlerce veri elde edilebilmektedir. ACOMP yönteminde temel prensip, polimerizasyon reaksiyonu süresince reaksiyon kabından bir pompa yardımıyla çok küçük hacimlerde malzeme çekmek ve bunu başka bir pompa kullanarak yüksek hacimlerde çözücü çekip seyreltmek suretiyle birbirlerine bağlanmış bir dizi ölçüm

cihazından geçmesidir. Bu ölçüm cihazları genelde ışık saçılması dedektörü, viskozite dedektörü, UV spektrofotometresi ve refraktif indis dedektöründen (RI) oluşmaktadır. ACOMP yöntemiyle araştırmacı polimer sentezlenmesinin kinetiği ve mekanizması hakkında temel bilgilere ulaşabilir. Ayrıca reaksiyon koşullarının optimizasyonu yapılabilir ve endüstriyel ölçekte ürün kalitesi arttırılabilir. Literatürde ACOMP yönteminin kullanıldığı polimerleşme, kopolimerleşme gibi birçok sistem bulunmaktadır (Paril ve diğ., 2008) .

5.2 Ultrasonik Polimer Zincir Kırılmasının Sürekli İzlenmesi

Ultrasonik polimer zincir kırılması kinetiğinin araştırılması için yapılan çalışmalarda çeşitli kinetik ve fenomolojik modellerden ve literatürde genel olarak kullanılan deneysel yöntemlerden ve dezavantajlarından daha önceden bahsedilmişti. Bu çalışmada ACOMP yöntemi ultrasonik polimer zincir kırılması çalışmaları için modifiye edilmiştir. Bu sistemde molekül ağırlığı ve boyutları belirlemek için bir statik ışık saçılması dedektörü ve/veya kapiler viskozimetre kullanılmıştır. Bir pompa yardımıyla önce çözücünün sonra çözeltinin ölçüm değerleri bir bilgisayar yardımıyla (bu değerler voltaj birimindedir) alınmakta sonra ultrases ortamından polimer çözeltisi çekilip sisteme verilmekte ve sonra sistemden tekrar geriye döndürülmektedir. Herhangi bir seyreltme yoktur ve geriye dönüş olduğu için de hacim kaybı söz konusu değildir. Bu sistem şekil 5.1’de gösterilmektedir.



Şekil 5.1 : Ultrasonik polimer zincir kırılması sürekli izlenmesi sistemi.

Sistem her saniyede veya beş saniyede bir veri almaktadır. Sonikasyon süresine göre binlerce veri elde edilebilmektedir. Daha sonra bu verilerden yararlanılarak anlık ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, anlık ortalama eylemsizlik yarıçapı, viskozite gibi önemli degradasyon değişkenleri elde edilmektedir. Bu sistemde kullanılan cihazlar başlıklar halinde aşağıda verilmektedir.

5.2.1 Ultrases banyosu

Sistemde Bandelin Sonorex RK 100h ultrases banyosu kullanılmıştır. 3 litrelik bir sıvı tutma haznesine sahiptir, 35 kHz frekansındadır ve 80 W gücündedir. Güç yoğunluğu 27 mW/cm^3 büyüklüğündedir.

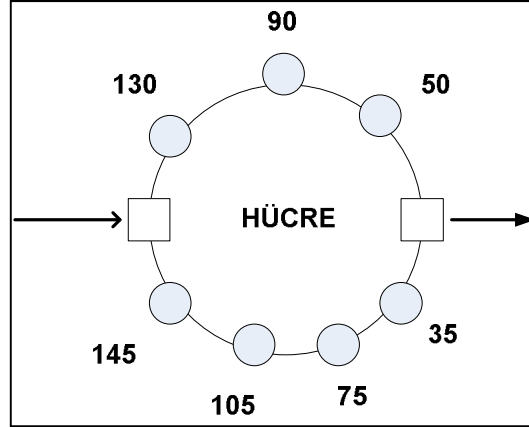
5.2.2 Pompalar

Ultrasonik polimer zincir kırılması sisteminde iki tip pompa kullanılmıştır. Birincisi Agilent 1100 serisi isokratik pompadır. Bu pompa için reaksiyon ortamından çekme ve sisteme verme hızı bilgisayar yardımıyla ayarlanabilmektedir. Bu hızlar genelde 1 ml/dakika mertebesindedir. İkinci pompa türü Pakmaya firması tarafından laboratuara bağışlanan Watson-Marlow marka peristaltik pompadır.

5.2.3 Statik ışık saçılması dedektörü

Çalışmada kullanılan 7 açılı (35, 50, 75, 90, 105, 130, 145 derecelerinde) ışık saçılması dedektörü Brookhaven BIMwA ışık saçılması dedektörüdür. Bu dedektör akış modüllü çalışabilmektedir. 30 mW'lık 660 nm düşey kutuplanmış lazer ışığı kullanılmaktadır. Işık saçılmasının gerçekleştiği hücreye çözelti aşağıdan yukarıya doğru dolmaktadır. Bu hücre polietilen tereflattan üretilmiştir. Hücreye belirli açılarda fiber optikler, saçılan ışığı toplamak üzere bağlanmıştır. Yüksek duyarlı dedektörler her bir fiberden gelen ışığı kaydeder. Dedektörler bir bilgisayara bağlıdır ve bilgisayar bu veriyi voltaj olarak okur. Şekil 5.2'de statik ışık saçılması dedektörünün iç yapısı gösterilmiştir. Alınan veriler Zimm ve kısmi Zimm yönteminden yararlanarak molekül ağırlığı, eylemsizlik yarıçapı ve A_2 hesaplamasında kullanılır. Işık saçılması ölçümüne geçilmeden önce normalizasyon yapılması gereklidir. Normalizasyon çözeltisi için saf bir çözücü ve normalizasyon çözeltisi kullanılır. Çözücü su ise 20 nm'lik Duke Scientific polistiren nano-kürecikler çözücü organikse Aldrich 50000 g/mol'lük polistiren standart kullanılır.

Normalizasyon için $N(0)$ faktörü kullanılır. Işık saçılması dedektörünün kalibrasyonu molekül ağırlığı bilinen polimer çözeltileriyle yapılmıştır.



Şekil 5.2 : Statik ışık saçılması dedektörü iç yapısı.

5.2.4 Kapiler viskozimetre

Sürekli izleme sisteminde ışık saçılması dedektöründen sonra kapiler viskozimetre kullanılabilmektedir. Kapiler viskozimetre ve ışık saçılması tek tek de kullanılabilmektedir. 10 cm veya 20 cm uzunluğunda 0.00025 m yarıçapında bir kapiler iki ucundan Validyne marka DP15-28 model bir diferansiyel basınç dönüştürücüye T bağlantısıyla bağlanıp bir kapiler viskozimetre oluşturulmuştur. Basınç dönüştürücüsünün voltaj çıktısı kapiler boyunca basınç düşüşüyle orantılıdır. Verilen bir akış hızı için akışkanın viskozitesi kapiler boyunca basınç düşüşüyle Poiseuille bağlantısıyla ilişkilidir ve (5.1) ifadesiyle verilmiştir.

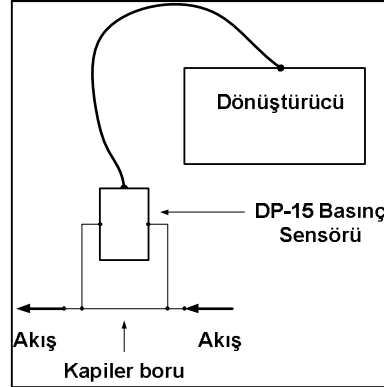
$$\eta = (\pi R^4 \Delta P) / (8LQ) \quad (5.1)$$

(5.1) ifadesinde R kapilerin yarıçapı (m) ve L uzunluğu (m), Q hacimsel akış hızı (m^3/s), ΔP (pascal) basınç farkıdır ve η viskozite (Pa.s)'dir. Kapiler viskozimetre içinden çözelti geçerken sürekli olarak viskozimetre ölçümü alınır ve bilgisayar tarafından kaydedilir (şekil 5.3). Önce çözücü geçirilerek bir referans değeri alınır. Daha sonrada çözelti geçirilir ve daha sonra sonikasyon başlatılarak viskozite değerleri kaydedilir. Herhangi bir t anındaki spesifik viskozite değeri $\eta_{sp,t}$ (5.2) ifadesiyle bulunmaktadır.

$$\eta_{sp,t} = [(\eta_t - \eta_c) / \eta_c] = [(P_t - P_c) / P_c] = [(V_t - V_c) / V_c] \quad (5.2)$$

(5.2) ifadesinde P_t t anında kapiler boyunca basınç düşüşü ve V_t voltaj sinyalindeki düşüşe karşılık gelir. P_c ve V_c çözücü için ortalama değerlerdir. Tüm parametreler

için aynı dönüştürücü kulanıldığından, kalibrasyon faktörü sadeleşeeğinden herhangi bir kalibrasyona gerek yoktur.



şekil 5.3 : Kapiler viskozimetre sistemi.

5.3 Deneysel alışma

Zincir kırılması deneylerinde suda zneabilen polivinilprolidon (PVP), poliakrilamit (PA) polimerleri kullanılmış ve sürekli izleme yöntemiyle incelenmesi yapılmıştır. Deneysel alışma  kısımdan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla PVP zincir kırılması, PA zincir kırılması, PVP zincir kırılmasına çözücü etkisi.

5.3.1 Polivinilprolidon zincir kırılması deneyleri

Polivinilprolidon (PVP) suda zneabilen iyonik olmayan bir polimerdir. PVP suda çözünebildiği gibi bazı organik çözücülerde de çözünebilmektedir. Endüstriyel alanda oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. İlaç teknolojisi, kozmetik, gıda teknolojisi gibi alanlarda oldukça sık karşımıza çıkmaktadır. Özellikle eczacılık alanında çeşitli ilaçlarla birlikte kullanılabilmektedir. Belirli molek ağırlığı aralığında hazırlandığında değerli bir kan plazma hacim arttırıcısıdır. Plazma uygulamalarında çok büyük ya da çok küçük moleküller istenmez (Ali ve Ahmad, 1982). PVP zelti içerisinde rastgele yumak halindedir. Molek ağırlığına bağlı olarak ortalama uçtan uca uzunluğu 1- 10 nm arasındadır. PVP'nin molek ağırlığı ve viskozite arasındaki ilişkisi büyük bir klinik önem taşır ve kesin olarak belirlenmelidir. Örneğin insan böbreğinin kapillerlerinin çapları 7 nm civarındadır. Molek ağırlığı 30000'nin altında olan PVP için boyut 7 nm'den küçüktür ve böbreklerden geçerek boşaltılabilir. Eğer büyükse kapillerleri tıkayıp anafilaktik şoka neden olabilir (Haaf ve diğ., 1985). Kırılma deneylerinde, Acros Organics firmasının ürettiği molek ağırlığı 1300000 g/mol olan PVP K-90 polimeri ve molek ağırlığı

3000000 g/mol olan PVP K-120 polimeri kullanılmış ve deneyler deiyonize su çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Sonikasyon sürecinden önce çözeltiler 30 dakika azot gazına tutulmuştur. Deneyler ACOMP sistemindeki sadece ışık saçılması dedektörü ile izlenmiştir. Deneylerde kırılma hücresi olarak 50 ml'lik cam balon kullanılmıştır. Tüm deneylerde kırılma hücresi ultrases banyosunun tam ortasına yerleştirilmiş ve kırılma ile oluşan makro-radikallerin tekrar birleşmesini önlemek amacıyla ağırlıkça yüzde iki oranında metanol eklenmiştir. Deneyler boyunca başlangıç polimer konsantrasyonu sabittir ve başlangıç molekül ağırlıkları bilinmektedir. Sürekli izleme sisteminde önce çözücü Agilent pompayla sisteme verilmiş bir süre sonra polimer çözeltisi sisteme seyreltmeden verilmiş ve degradasyon hücresine geri verilmiştir. Belirli bir anda ultrases açılmış ve degradasyon başlatılmıştır. Zincir kırılması süresince de çözelti kırılma hücresine geri verilmiştir. PVP degradasyonu deneyleri için deneysel şartlar çizelge 5.1' de verilmiştir. PVP K-90 türü polimer için bu süreç üç kez tekrarlanmıştır. PVP K -120 içinde üç kez yapılmıştır.

Çizelge 5.1 : PVP zincir kırılması için deneysel koşullar.

Deney Kodu	PVP türü	Başlangıç molekül ağırlığı	Sıcaklık	Polimer Konsantrasyonu
Deney 1	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g
Deney 2	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g
Deney 3	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g
Deney 4	K-120	3000000	22 °C	0.0004 g/g
Deney 5	K-120	3000000	22 °C	0.0004 g/g
Deney 6	K-120	3000000	11 °C	0.0004 g/g

5.3.2 Poliakrilamit zincir kırılması deneyleri

Poliakrilamit suda çözünebilen iyonik olmayan bir polimerdir. Bu polimer endüstride oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptir. Atık su iyileştirilmesi, kağıt üretimi, petrol üretimi teknolojileri bunlara örnek olarak verilebilir. Poliakrilamit zehirli bir

malzeme değildir, fakat çözeltisi içinde akrilamid monomeri bulunursa zehirli olmaktadır. Poliakrilamidin kimyasal yapısı şekil 5.3’ de gösterilmiştir. Poliakrilamid zincir kırılması deneylerinde, Polysciences firmasından alınan 1000000 g/mol molekül ağırlığındaki malzeme kullanılmıştır. Kırılma hücresi 50 ml’lik cam balondur. Ultrasonik kırılmadaki yöntem PVP’un ki ile aynıdır. Ancak poliakrilamid deneylerinde ACOMP sistemindeki viskozimetre dedektörü kullanılarak ışık saçılması şiddeti ile birlikte viskozite verisi de elde edilmiştir. Deneyler sulu çözeltide yapılmış ve üç kez aynı şartlarda tekrarlanmıştır.

Sonikasyondan önce çözeltiler 30 dakika azot gazına tutulmuştur. Deneyler 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Poliakrilamid çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 0.001 g/g’dır. Ayrıca çözelti içerisinde sonlandırıcı olarak yüzde iki oranında metanol eklenmiştir. Deneysel koşullar çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 : PA zincir kırılması için deneysel koşullar.

Deney Kodu	Başlangıç molekül ağırlığı	Sıcaklık	Polimer Konsantrasyonu
Deney 7	1000000	25 °C	0.001 g/g
Deney 8	1000000	25 °C	0.001 g/g
Deney 9	1000000	25 °C	0.001 g/g

5.3.3 Polivinilprolidon zincir kırılmasına çözücü etkisi deneyleri

PVP K-90 polimerinin ultrasonik zincir kırılmasına çözücü ve çözelti özelliklerinin etkisinin incelenmesi için 10/90, 30/70, 50/50, 80/20, 100/0 oranlarda metanol-su karışımları kullanılmıştır. Deneylere geçilmeden önce bu çözeltiler içerisinde PVP K-90 için eylemsizlik yarıçapı, A_2 ve viskozite gibi özellikleri statik ışık saçılması dedektörü ve Brookfield DV-III V4.1 reometre yardımıyla belirlenmiştir. Sonikasyon başlamadan önce bütün çözeltilerde kullanılan PVP K-90 için molekül ağırlığı 1300000 g/mol’dür. Bu değer kalibrasyon ve normalizasyon için kullanılarak bütün çözücüler içindeki PVP için eylemsizlik yarıçapı ve A_2 değerleri Zimm grafiği yöntemiyle hesaplanmıştır. Zimm grafiği yöntemiyle polimer zincirlerinin çözücü içerisindeki durumunu görmek için 0.0005 g/g, 0.0010 g/g, 0.0015 g/g, 0.0020 g/g

konsantrasyon değerleri kullanılarak ışık saçılması şiddetine bakılmıştır. Bu ölçümler yapılırken iki adet Agilent 1100 serisi pompa kullanılmıştır. Bir pompa çözücüden çekerken diğeri stok polimer çözeltisinden (0.0020 g/g) çekmekte ve ışık saçılması cihazına seyreltilerek verilmektedir. Akış hızı toplam 1 ml/dakika' dır. Başlangıç özellikleri tespit edildikten sonra degradasyon deneylerine geçilmiştir. Tüm örnekler için deneyler üçer defa tekrarlanmıştır. Deneyler ve deneysel koşullar çizelge 5.3'de özetlenmiştir.

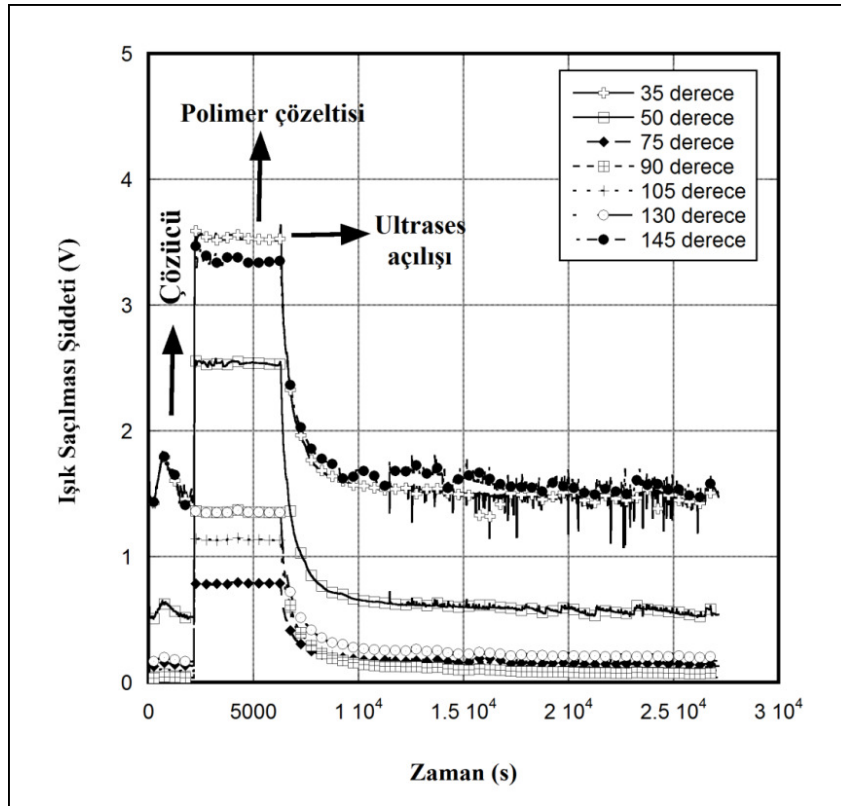
Çizelge 5.3 : PVP zincir kırılmasına çözücü etkisi için deneysel koşullar.

Deney	Metanol	PVP türü	Başlangıç M _A	Sıcaklık	Polimer Konsantrasyonu
Met 10	10	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g
Met 30	30	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g
Met 50	50	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g
Met 80	80	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g
Met 100	100	K-90	1300000	22 °C	0.001 g/g

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

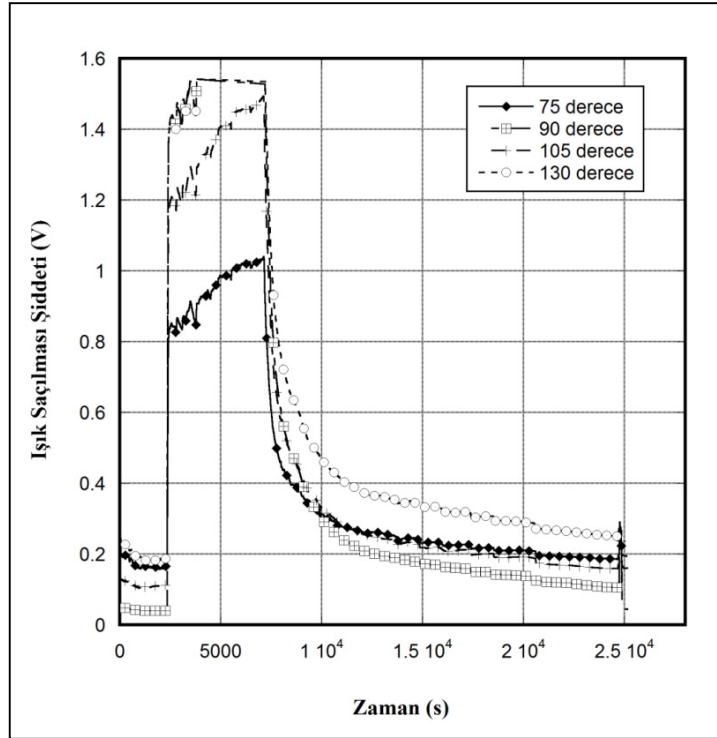
6.1 Polivinilprolidon Zincir Kırılması Sonuçları

PVP K-90 polimerinin başlangıç ağırlık ortalama molekül ağırlığı 1300000 g/mol'dür. Bu yüzden ışık saçılması dedektörü için ayrıca bir kalibrasyona gerek yoktur. Deney 1'in 35, 50, 75, 90, 105, 130, 145 dereceler için ışık saçılması şiddeti verisi şekil 6.1'de gösterilmiştir. Şekil 6.1' de çözücün sürekli izleme sistemine verilmesi, polimer çözeltisinin verilmesi ve ultrasesin açılma anı gösterilmiştir. Deney 1' de degradasyon süresince her bir açı değeri için zamana karşı yaklaşık 3500 veri vardır. Dört açı için ışık saçılması şiddeti değerleri (75^0 , 90^0 , 105^0 , 130^0) kullanılarak kısmi Zimm grafiği yöntemiyle zincir kırılması esnasında her bir andaki molekül ağırlığı Matlab programıyla bulunmuştur.

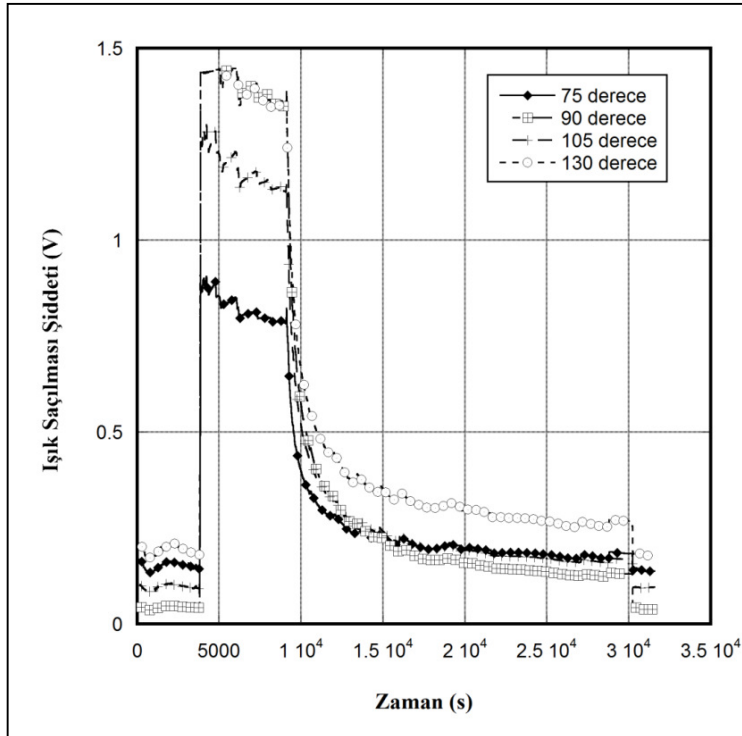


Şekil 6.1 : Deney 1 için yedi açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.

Deney 2 için tüm şartlar deney 1 deki gibidir ve şekil 6.2’de 75,90,105,130 derecedeki ışık saçılması şiddetleri gösterilmiştir. Deney 2 için ışık saçılması verisi yaklaşık 3500 tane dir.

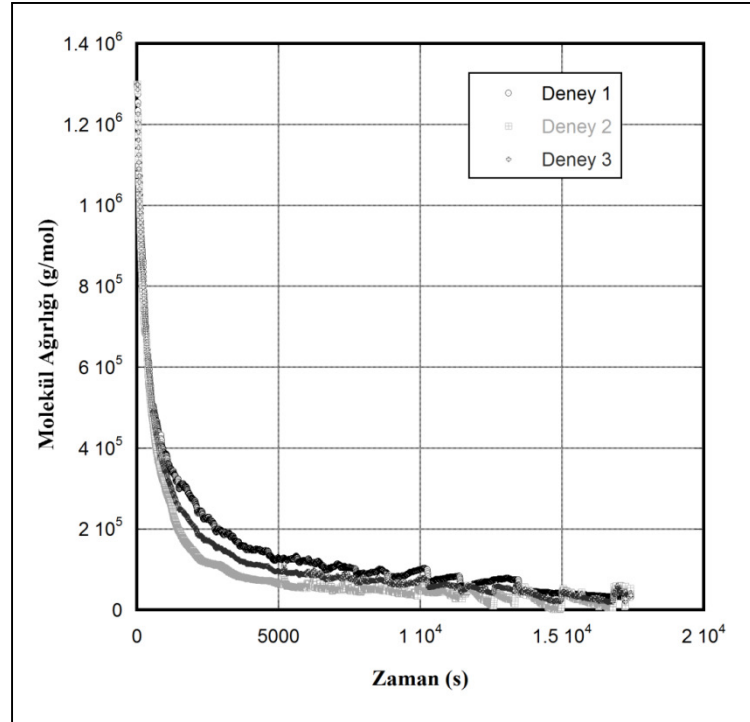


Şekil 6.2 : Deney 2 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.



Şekil 6.3 : Deney 3 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.

Büyük açılarda hedeften geri saçılma olacağı ve küçük açılarda da kabarcık vb. büyük saçıcıların yaptığı saçılma ışık saçılma verisini bozduğundan dört açı değeri için veri kullanılmıştır. Şekil 6.3’ de deney 3 için ışık saçılması şiddeti verisi dört açı için verilmiştir. Üç numaralı deneyde de her bir açı için yaklaşık 3500 civarında veri bulunmaktadır. Üç deneyde de öncelikle çözücü sisteme verilmiş daha sonra polimer çözeltisi seyreltilmeden verildiğinde ışık saçılması şiddetlerinde artış görülmektedir. Ultrases açıldığı anda ışık saçılması şiddetleri düşmeye başlamaktadır. Üç deney için başlangıç molekül ağırlıkları 1300000 g/mol’ dür. Başlangıç molekül ağırlığı bilindiği için ayrıca bir kalibrasyona gerek yoktur. Kısmi Zimm grafiği yöntemiyle degradasyon süresince her bir deney için molekül ağırlıkları 75, 90, 105, 130 derecelerindeki ışık saçılması şiddeti verilerinden yararlanarak molekül ağırlıkları belirlenmiştir. Seyreltik çözeltide çalışıldığı içinde A_2 etkileri ihmal edilmiştir.



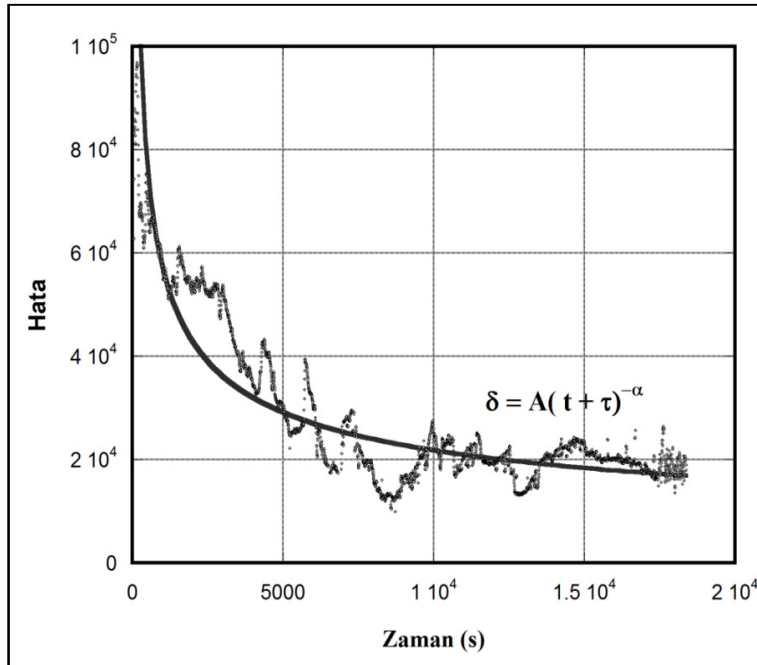
Şekil 6.4 : PVP K-90’ nın zincir kırılması süresince molekül ağırlığı evrimi.

Şekil 6.4’de üç deney için zamana karşı molekül ağırlığının evrimi gösterilmiştir. Başlangıç anında ağırlık ortalama molekül ağırlığı 1300000 g/mol’ dür ve sonikasyon şekil 6.4’de $t = 0$ anında başlamıştır. Deney 1, 2, 3 kullanılarak ortalama molekül ağırlığı belirlenmiş ve hesaplamalar için bu ortalama molekül ağırlığı kullanılmıştır.

Üç deney arasındaki farklar ölçümlerdeki hatayı tespit etmek için kullanılmıştır. Hata (6.1) ifadesi kullanılarak bulunur.

$$\sigma^2 = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 (M_{t,j} - \bar{M}_t)^2 \quad (6.1)$$

Bu ifadede $M_{t,j}$ deney numarasıyla birlikte o deneye ait herhangi bir t anındaki molekül ağırlığı, $\bar{M}_t$ t anındaki ortalama molekül ağırlığı göstermektedir. Hatalar hızlı şekilde dalgalanmaktadır. Fakat zamanla molekül ağırlığı azaldıkça mutlak hata azalmaktadır. Şekil 6.5’de hata zamanın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Şekle göre hata fonksiyonu $\sigma = A(t + \tau)^{-\alpha}$ şeklinde bir üstel fonksiyondur. Burada $A = 1.8 \times 10^7$, $\alpha = 0.715$, $\tau = 1809$ değerleri en iyi fit değerleridir.



Şekil 6.5 : Deneyel hatalar ve PVP K-90 deneyleri için hata modeli.

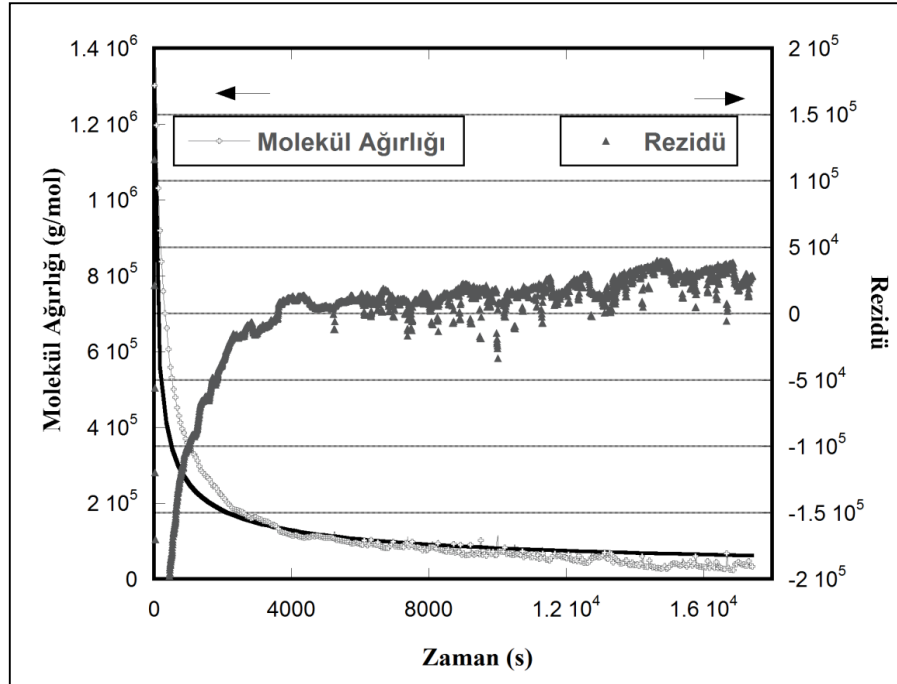
Elde edilen hata değerleri teorik degradasyon modellerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Her bir model için en iyi fit parametreleri hata fonksiyonunda yararlanılarak χ^2 ve R^2 analizi ile bulunmuştur. χ^2 ve R^2 ifadeleri (6.2) ve (6.3)’ de verilmiştir.

$$\chi^2 = \sum_i^{n_{\text{veri}}} [(\bar{M}_{\text{deney},i} - M_{\text{fit},i}) / \sigma_i]^2 \quad (6.2)$$

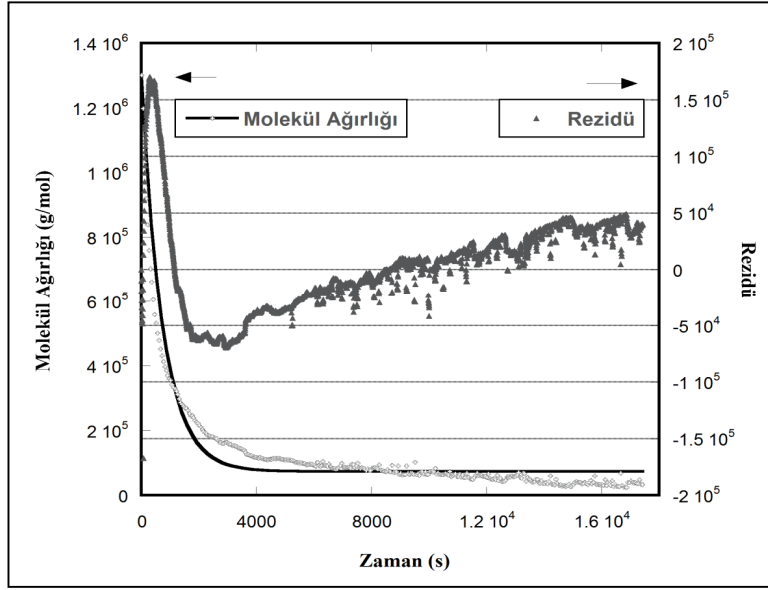
$$R^2 = 1 - \chi^2 \left(\sum_i^{n_{\text{veri}}} \sigma_i (M_{\text{deney},i} - \bar{M}_{\text{deney},i})^2 \right)^{-1} \quad (6.3)$$

Her bir modelde, i. noktadaki veri için $\bar{M}_{fit,i}$ en iyi fit molekül ağırlığını, $\bar{M}_{deney,i}$ ölçülen ortalama molekül ağırlığını ve σ_i o noktadaki hata değerini temsil eder. Ayrıca χ^2 ve R^2 analizi ve her bir kırılma modeli için çıkartılan rezidülerin miktarı ve şekli modelleri karşılaştırmak için kullanılmıştır. Teorik modellerden çoğu molekül ağırlığının bir fonksiyonuyla zaman arasında lineer fitlemeyi kullanır. Fakat burada sadece molekül ağırlığının kendisinin kullanıldığı nonlinear fitleme teknikleri kullanılmıştır.

Teorik modellerden Schmid modelinin PVP K-90 polimeri verisi ile karşılaştırılması şekil 6.6’ da gösterilmiştir. Bu modelde molekül ağırlığı başlangıçta hızla azalmaktadır. Ancak azalma hemen sonlanır. Sonuç olarak model molekül ağırlığı ilk 4000 saniyede uyumsuzdur. Fakat daha sonra 10000 saniye kadar uyum görülmektedir. Bu model için $\chi^2 = 5189$ ve $R^2 = 0.77$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.7’ de Baramboim modelinin deneysel veriyle karşılaştırılması görülmektedir. Bu modelde veriyle uyumsuz görünmektedir. $\chi^2 = 4960$ ve $R^2 = 0.78$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.6 ve şekil 6.7’ de sol tarafta ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının deneysel değişimi + işaretiyle ve sağ tarafta da rezidüler üçgen işaretiyle gösterilmiştir. Bütün PVP K-90 deneyleri için aynı grafik gösterim yöntemi kullanılmıştır.

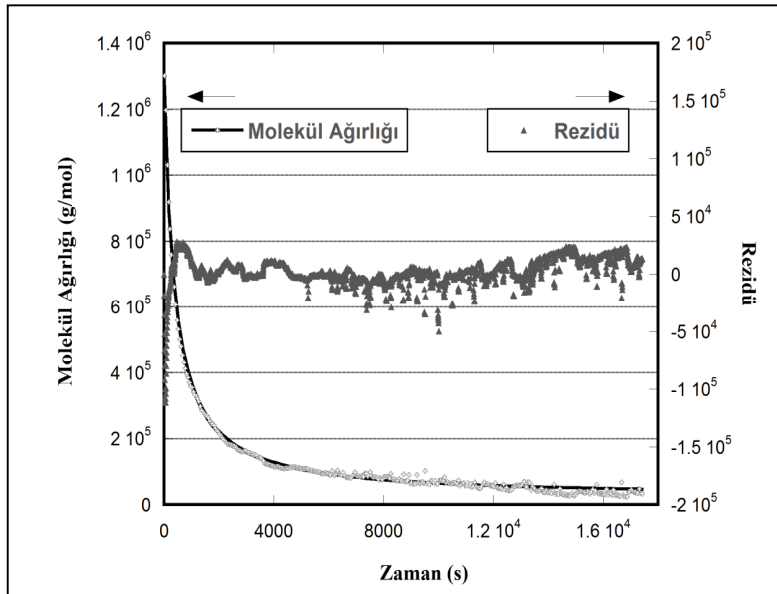


Şekil 6.6 : Schmid modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.



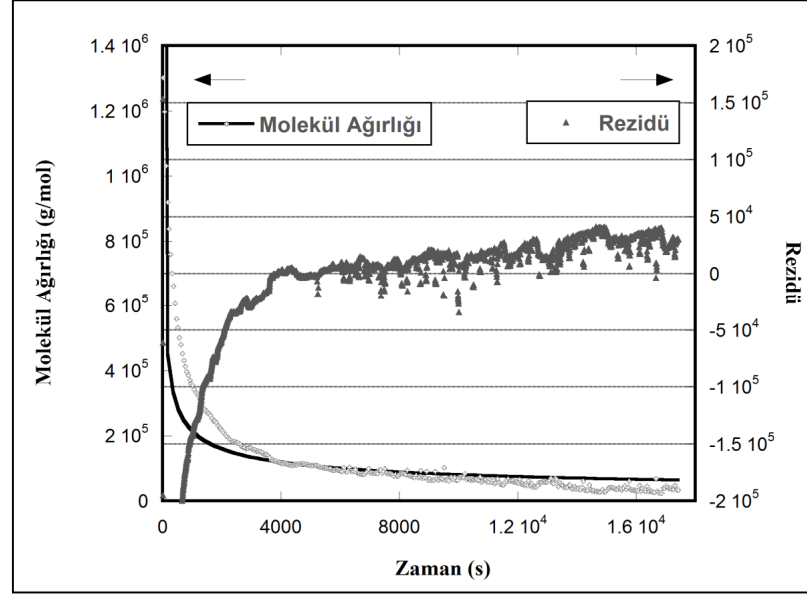
Şekil 6.7 : Baramboim modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.

Ovenall ve Harrington modelinin integral formları birbirine eşdeğerdir. Sadece k_H , k_O (M_{lim}/cm_0) şeklinde verilir. Madras modelinde de ortalama molekül ağırlığının zaman bağımlılığı Ovenall'ın modeliyle aynıdır. Bu üç model OHM modeli diye isimlendirilmiştir. OHM modelinin deneysel veriyle karşılaştırılması şekil 6.8'de verilmiştir. Şekle göre rezidüler düzgün şekilde ± 50000 civarındadır. İlk 1000 s ve son 3000 s bakılırsa model hafifçe uyumsuz fakat 5000 – 12000 s arasında oldukça uyumludur. $\chi^2 = 717$ ve $R^2 = 0.96$ olarak hesaplanmıştır. OHM modeli deneysel veriyle oldukça uyumlu bir modeldir.

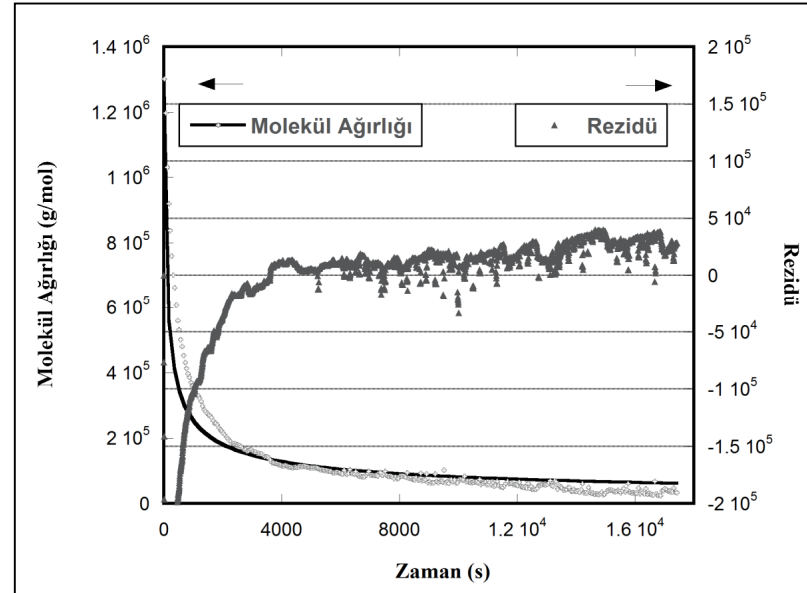


Şekil 6.8 : OHM modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.

Rodriguez'in geliştirdiği modelin deneysel veriyle karşılaştırılması şekil 6.9' da verilmiştir. şekle bakılınca rezidüler bu modelin oldukça iyi sonuç verdiği görülmektedir. Ayrıca $\chi^2 = 1043$ ve $R^2 = 0.96$ olarak bulunmuştur. Fakat Rodriguez modelinin denklemlerine bakıldığında bir limit molekül ağırlığı tanımı bulunmamaktadır. Bu yüzden bu model eksik görülmektedir.



şekil 6.9 : Rodriguez modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.

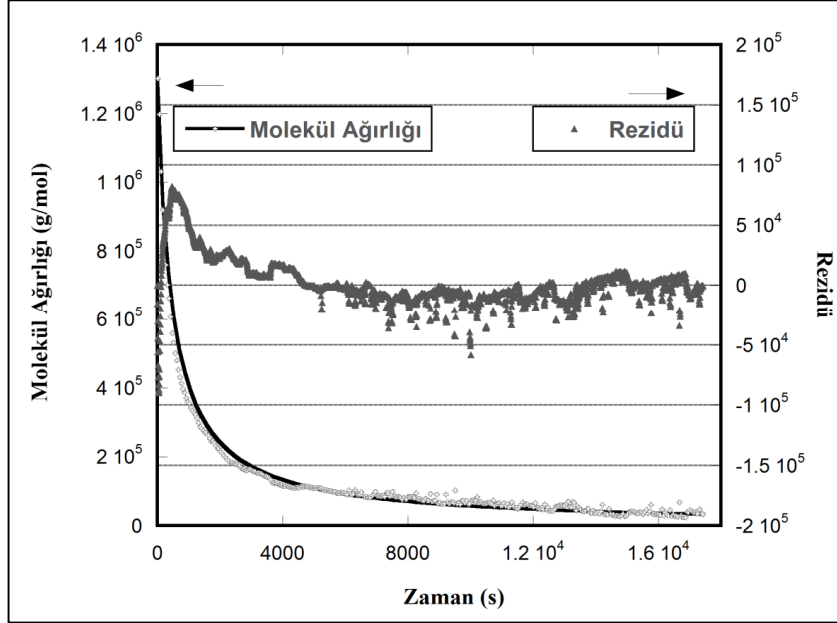


şekil 6.10 : El'tsefon modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.

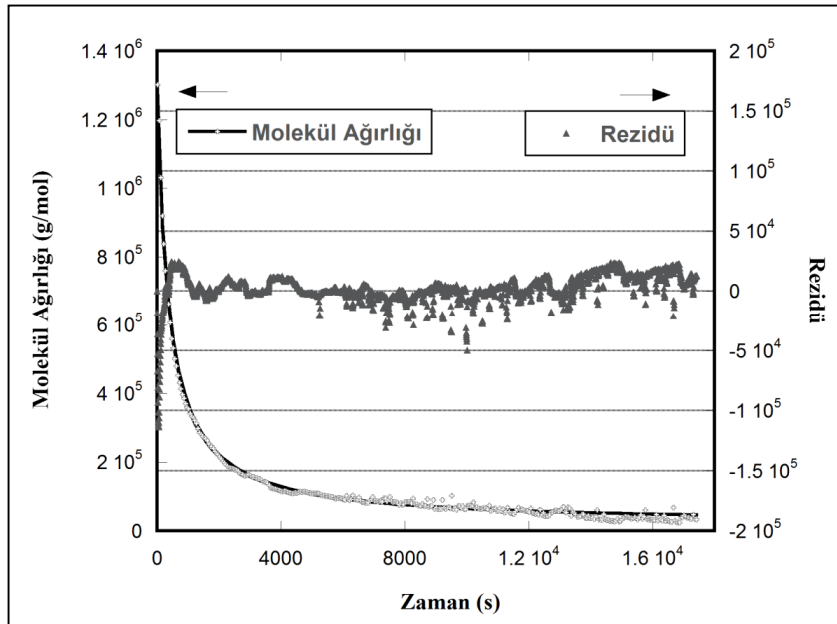
El'tsefon modelinin molekül ağırlığı tahmini deneysel verinin ilk 4000 s ve sonlarına doğru uymamaktadır. şekil 6.10'da bu modelin deneysel veriyle karşılaştırılması

gösterilmiştir. Rezidülerin şekli ve elde edilen $\chi^2 = 5183$ ve $R^2 = 0.77$ değerleri Schmid modeline benzemektedir.

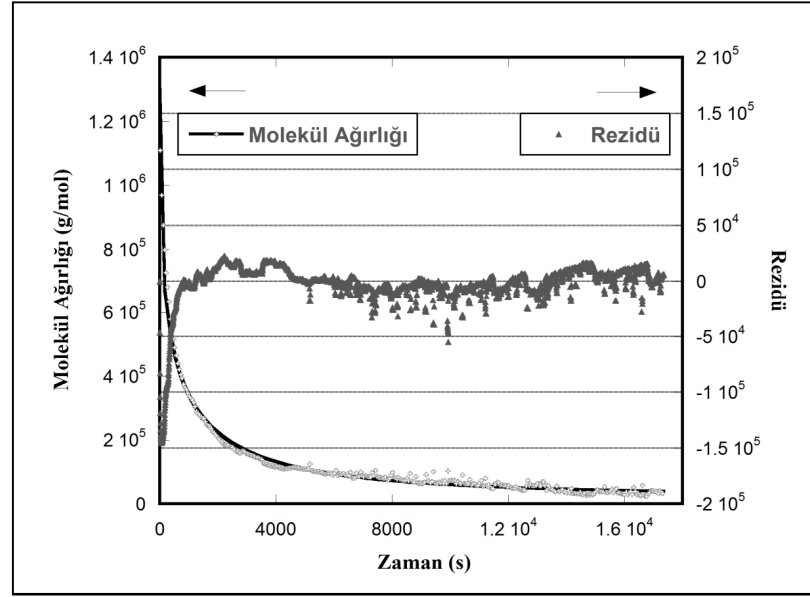
Malhotra'nın modeli molekül ağırlığının ilk 5000 s' ne uyumsuzdur. Şekil 6.11'de bu modelin veriyle karşılaştırılması gösterilmiştir. $\chi^2 = 994$ ve $R^2 = 0.95$ değerleri bulunmuştur. Malhotra denklemlerinde limit molekül ağırlığı yer almaz.



Şekil 6.11 : Malhotra modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.



Şekil 6.12 : Tang modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.



Şekil 6.13 : Giz modelinin PVP K-90 verisi ile karşılaştırılması.

Tang'ın geliştirdiği model veriyle oldukça uyumludur ve $\chi^2 = 704$, $R^2 = 0.97$ olarak hesaplanmıştır. Model ilk 1000 s ve son 4000 s' ye biraz uyumsuzdur. Şekil 6.12' de bu modelin veriyle karşılaştırılması gösterilmiştir. Giz'in çekilmiş eksponansiyel modeli deneysel veriyle oldukça uyumludur. $\chi^2 = 793$ ve $R^2 = 0.96$ olarak bulunmuştur. Şekil 6.13' de rezidüleri bakılırsa ilk 4000 s biraz uyumsuzluk görülmektedir.

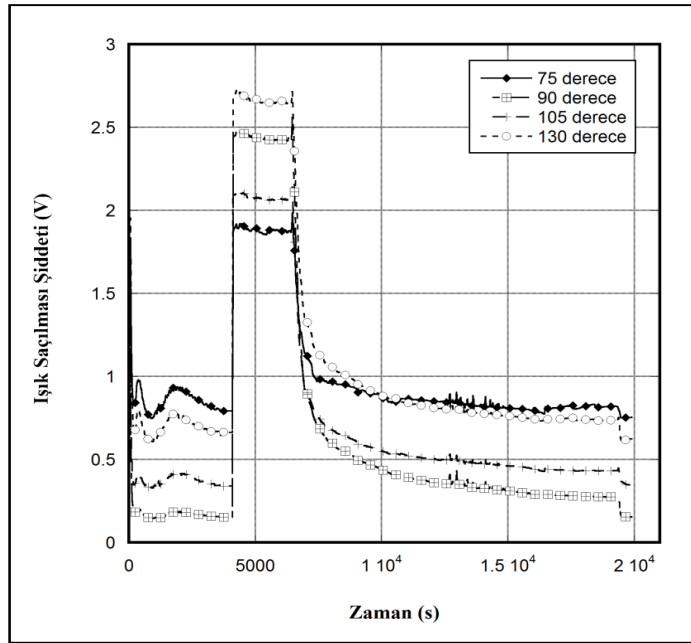
Çizelge 6.1' de PVP K-90 deneyleri için kullanılan bütün teorik modellerin χ^2 ve R^2 değerleri özetlenmiştir. PVP K-90 için yapılan üç deneyin ortalamasından elde edilen molekül ağırlığı için veri sayısı 3486'dır. Schmid, El'tsefon, Baramboim modellerinden elde edilen χ^2 değerleri OHM, Malhotra, Tang ve Giz modellerinininkinden daha büyüktür. Ancak veri sayısı ile karşılaştırılabilecek değerlerdedir. OHM, Malhotra, Tang ve Giz modellerinin χ^2 değerleri deney veri sayısının yaklaşık 2/10 – 3/10'u gibi değerlerde olması hata barının büyük olabileceğini göstermektedir. Rodriguez ve Malhotra modeli deneysel veriye uyumlu gözükmemektedir. Fakat bu modeller limit molekül ağırlığı içermemektedir.

OHM modelinde $\ln\left(\frac{1}{M_{lim}} - \frac{1}{M_t}\right)$ zamanla artmaktadır, Giz modelinin çekilmiş eksponansiyel davranışı ve Tang modelinde $1/(M_t - M_{lim})$ zamanla lineer olarak artmaktadır. Bunların ortak noktası molekül ağırlığının limit bir değere düşüşüdür.

Çizelge 6.1 : Deney 1, 2, 3 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri.

Model	Schmid	OHM	Rodriguez	El'tsefon	Baramboim	Malhotra	Tang	Giz
χ^2	5189	717	1043	5183	4960	994	704	793
R^2	0.77	0.97	0.96	0.77	0.78	0.95	0.97	0.96

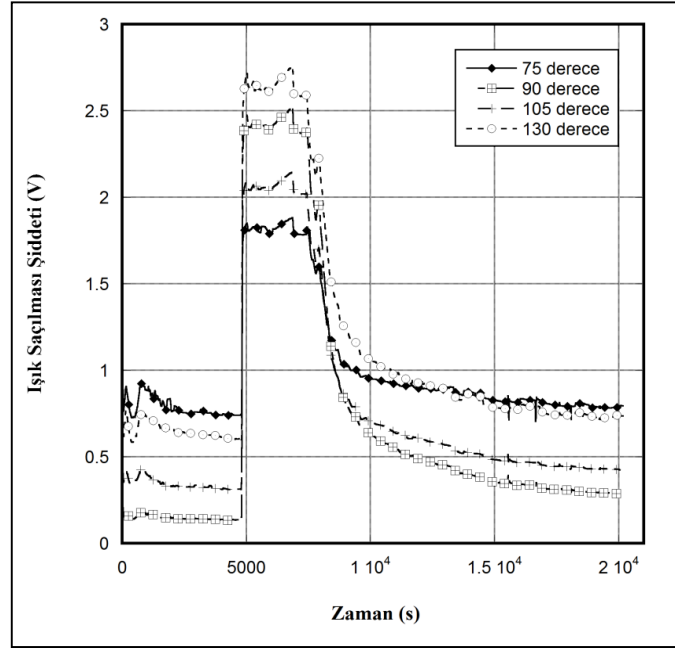
PVP K-120 polimerinin ağırlık ortalama molekül ağırlığı 3000000 g/mol'dür. Bu polimer için üç deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden ikisi (Deney 4 ve 5) PVP K-90 deneyleri gibi 22 °C gerçekleştirilirken deney 6 farklı olarak 11 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. PVP K-120'nin başlangıç molekül ağırlığı ışık saçılması dedektörünün kalibrasyonu için kullanılmıştır. Deney 4, 5 ve 6' da PVP K-90 deneylerindeki aynı prosedür uygulanmıştır. Şekil 6.14' de Deney 4 ve şekil 6.15'de deney 5 için ışık saçılması şiddeti verileri dört açı için gösterilmiştir.



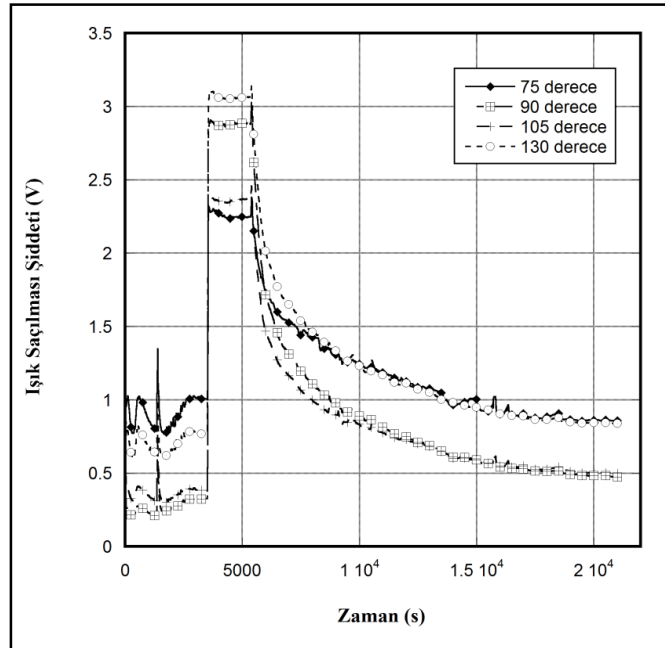
Şekil 6.14 : Deney 4 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.

Deney 6 için ışık saçılması verisi şekil 6.16'da verilmiştir. Belirtildiği üzere deney 6'da sıcaklık diğerlerinden farklıdır.

Deney 4 ve 5'den elde edilen zincir kırılması süresince molekül ağırlıklarının ortalaması ve (6.1) ifadesinden yararlanılarak elde edilen hata fonksiyonu (parabolik formda) şekil 6.17' de gösterilmiştir.

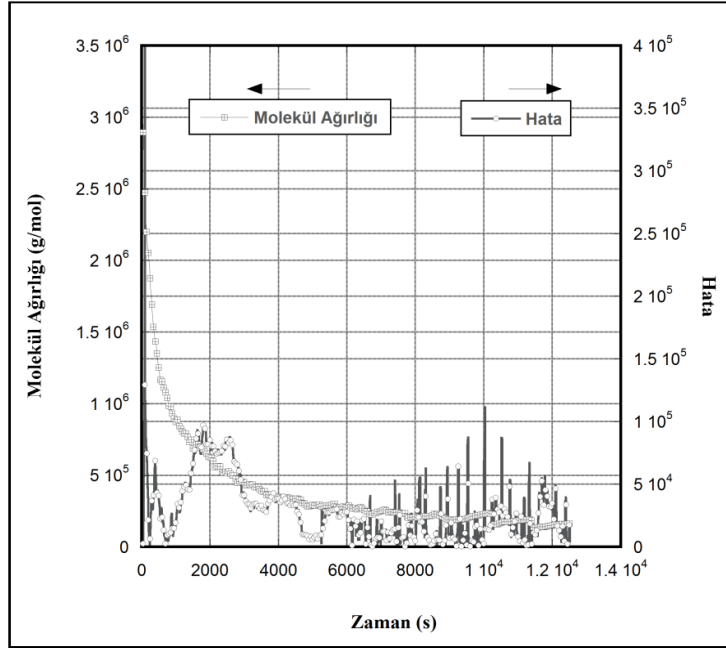


Şekil 6.15 : Deney 5 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.



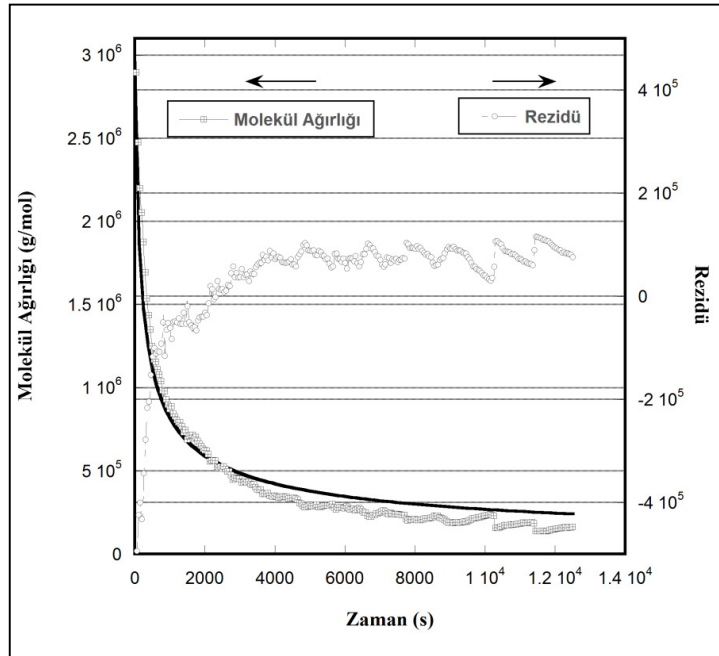
Şekil 6.16 : Deney 6 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.

PVP K-120 polimerinin ultrasonik zincir kırılmasıyla Schmid modelinin karşılaştırılması şekil 6.18' de gösterilmiştir. Şekilde sol eksen ortalama molekül ağırlığı kare sembollerle, sağ eksen rezidü yuvarlak sembollerle gösterilmiştir ve bu gösterim PVP K-120 deneylerinin teorik modellerle karşılaştırılmasının hepsinde kullanılmıştır.



Şekil 6.17 : Deney 4-5'den elde edilen ortalama molekül ağırlığı ve hata.

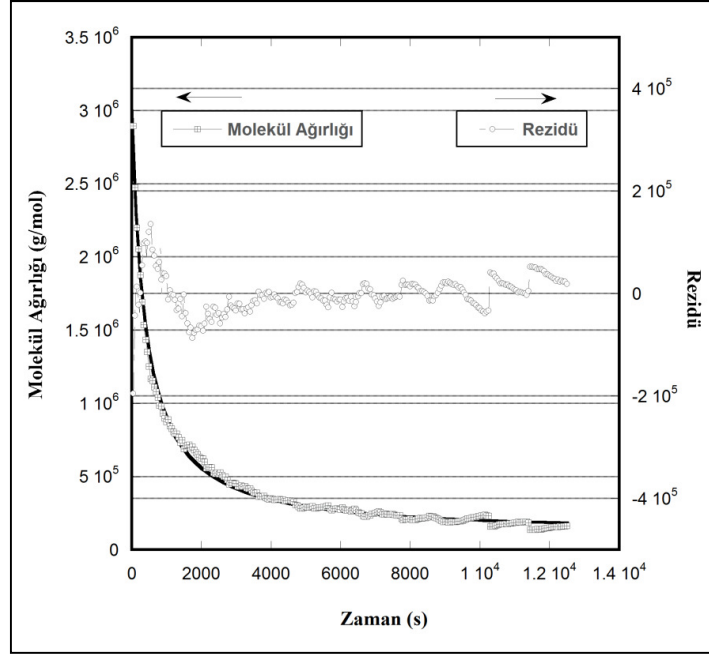
Schmid modelin PVP K-120 polimeri verisi için (6.2) ve (6.3) ifadelerinden $\chi^2 = 26540$ ve $R^2 = 0.87$ değerleri elde edilmiştir. Bu değerler ve şekil 6.18'deki rezidüleri bakılınca bu modelin veriye uyumsuz olduğu görünmektedir.



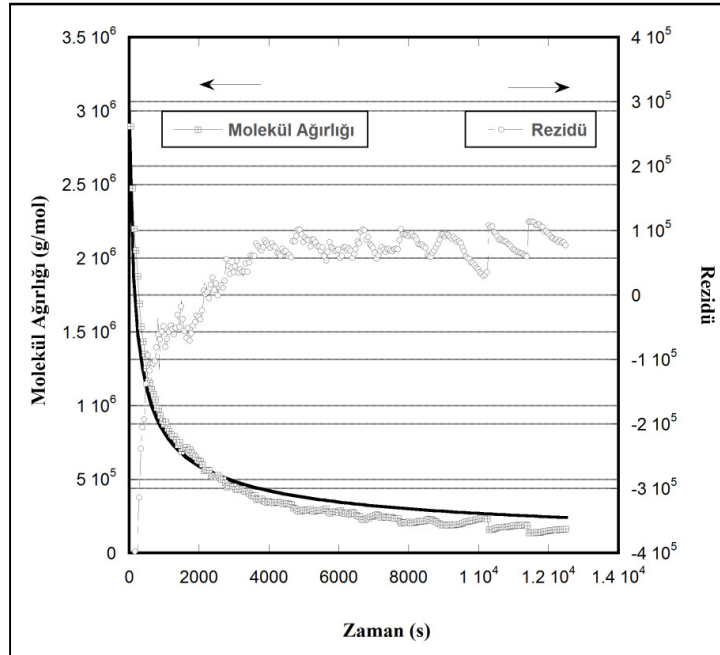
Şekil 6.18 : Schmid modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.

OHM modeliyle deneysel verinin karşılaştırılması şekil 6.19'da görülmektedir. OHM modeli için rezidüleri bakıldığında degradasyonun başlarında ve sonlarında

uyumsuzluk olsa da genel itibariyle uyum söz konusudur. OHM modeli için $\chi^2 = 5100$ ve $R^2 = 0.98$ değerleri elde edilmiştir.

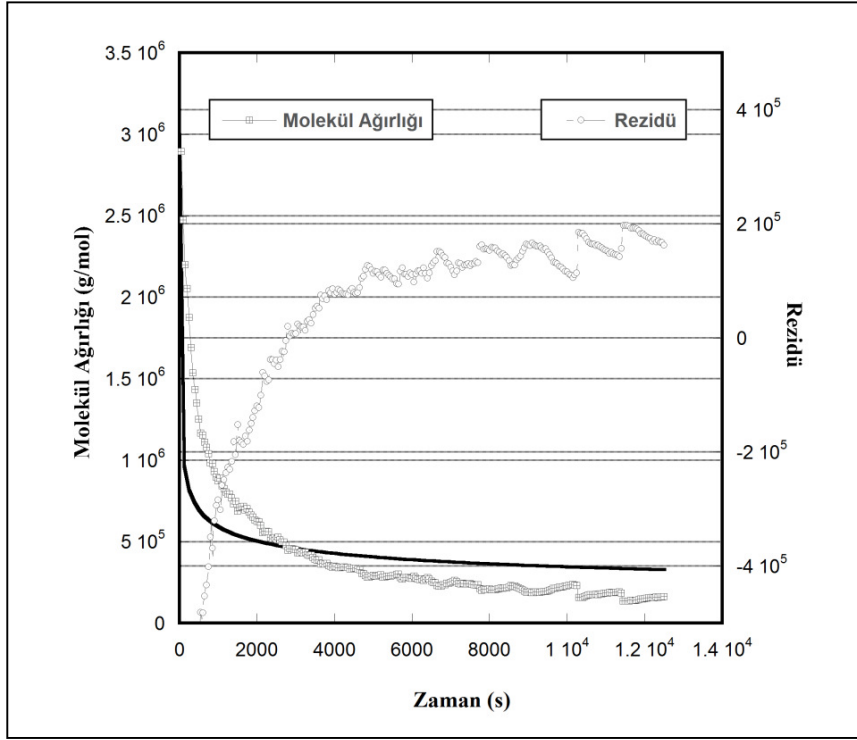


Şekil 6.19 : OHM modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.

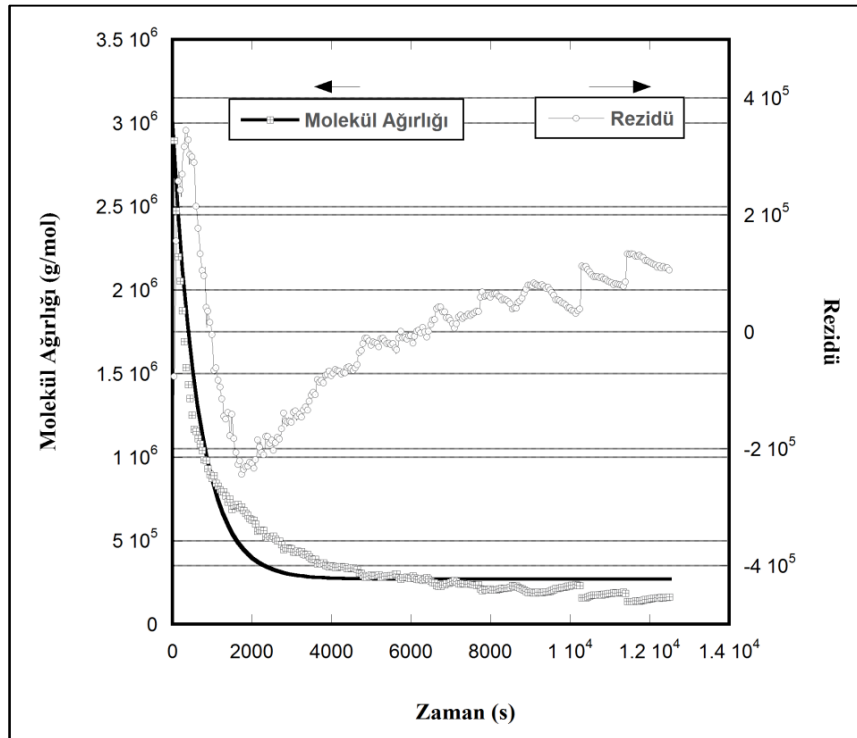


Şekil 6.20 : Rodriguez modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.

Şekil 6.20’de Rodriguez modelinin deneysel veriyle karşılaştırılması gösterilmiştir. Rezidüleri bakınca bu modelin veriyle uyumsuz olduğu görülmektedir. Ayrıca Rodriguez modeli önceden belirtildiği üzere limit molekül ağırlığı içermez.



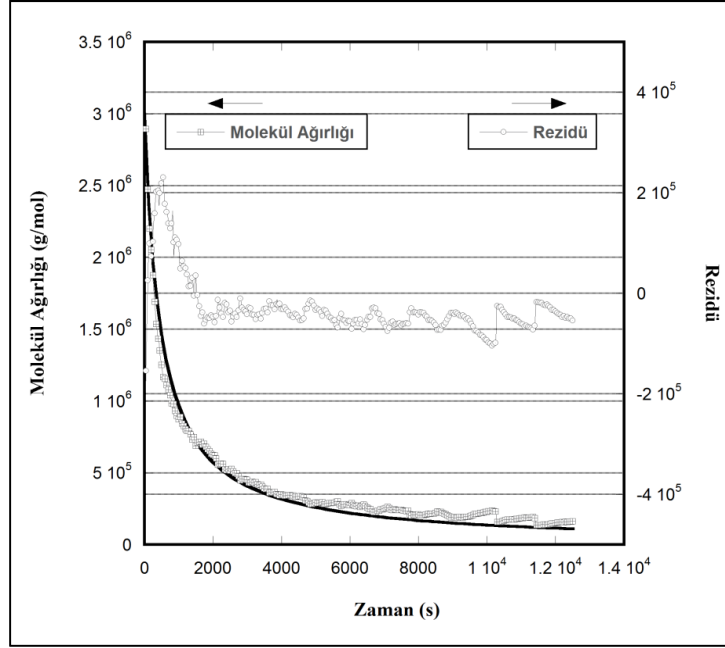
Şekil 6.21 : El'tsefon modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.



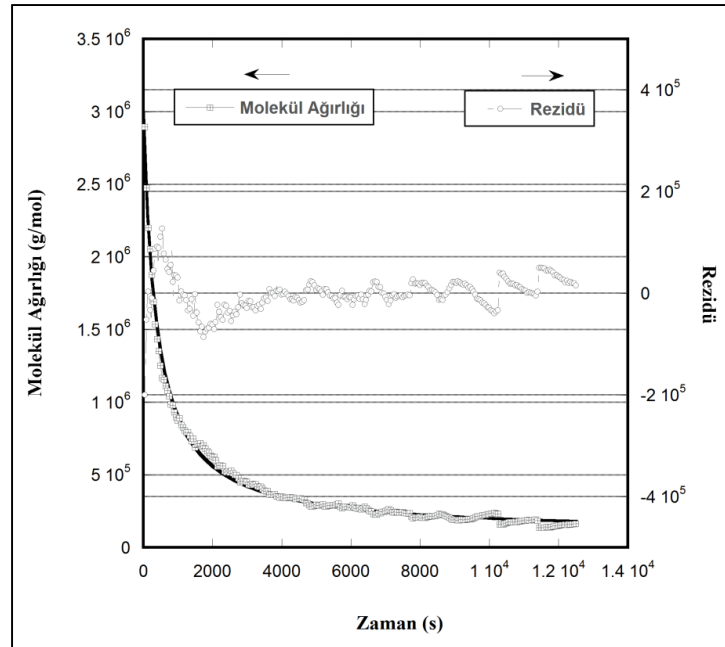
Şekil 6.22 : Baramboim modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.

Şekil 6.21' de El'tsefon modelinin veriyle karşılaştırılması gösterilmiştir. Bu model rezidüleri bakınca uyumsuzdur. Şekil 6.22' de Baramboim modelinin deneysel

veriyle karşılaştırılması gösterilmiştir. Baramboim modeli için rezidüleri bakılınca modelin uyumsuzluğu görülmektedir.



Şekil 6.23 : Malhotra modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.

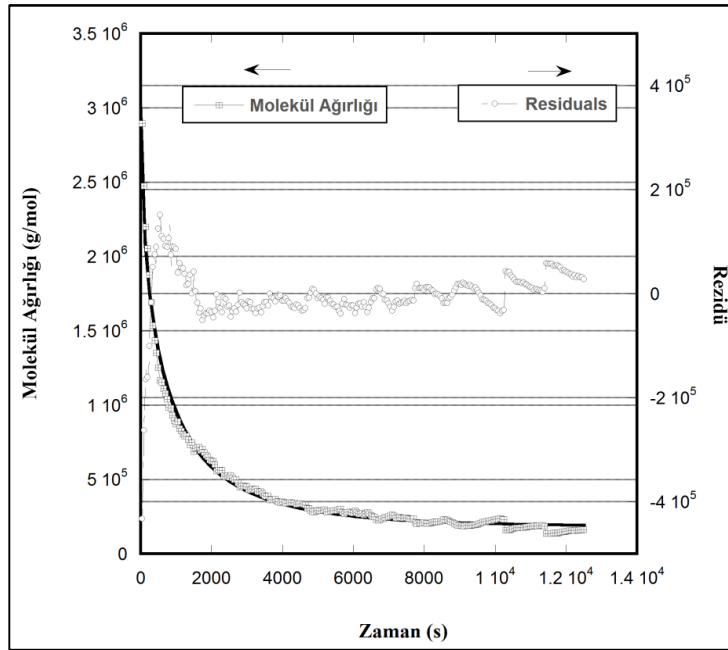


Şekil 6.24 : Tang modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.

Şekil 6.23'te Malhotra modelinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Rezidülerden bu modelin de uyumsuz olduğu görülmektedir. Ayrıca bu model limit molekül ağırlığı içermediği için tercih edilmez. Rodriguez modeli için $\chi^2 = 6002$ ve $R^2 = 0.95$,

El'tsefon modeli için $\chi^2 = 104300$ ve $R^2 = 0.55$, Malhotra modeli için $\chi^2 = 37841$ ve $R^2 = 0.82$, Baramboim modeli için $\chi^2 = 41839$ ve $R^2 = 0.80$ değerleri elde edilmiştir.

Şekil 6.24'te Tang modelinin veriyle karşılaştırılması ve şekil 6.25'te de Giz modelinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Tang modelinin rezidülerinde dalgalanma görülmektedir. Giz modelindeyse çok fazla dalgalanma yoktur. İki model içinde deneyin başlarında uyumsuzluk varken sonra iki modelde de uyum görülmektedir. Tang-Liu modeli için $\chi^2 = 4855$ ve $R^2 = 0.98$, Giz modeli için $\chi^2 = 3633$ ve $R^2 = 0.98$ değerleri elde edilmiştir. 11 °C sıcaklıkta yapılan deney 6 için deney 5 ve deney 4'den elde edilen hata fonksiyonu kullanılmıştır. Bu deney için bütün modeller kullanılarak χ^2 ve R^2 değerleri elde edilmiştir. Deney 4, 5, 6 için elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri çizelge 6.2 ve 6.3' de verilmiştir. PVP K-120 deneylerinde OHM, Tang, Giz modelleri diğer dört modele göre daha uyumludur. Tang model PVP K-90 deneyleri için daha iyi sonuç verirken, Giz modeli PVP K-120 için daha iyi sonuç vermiştir. Fakat OHM modeli de uyumlu sonuçlarıyla dikkat çekmektedir.



Şekil 6.25 : Giz modelinin PVP K-120 verisi ile karşılaştırılması.

Çizelge 6.2 : Deney 4, 5 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri.

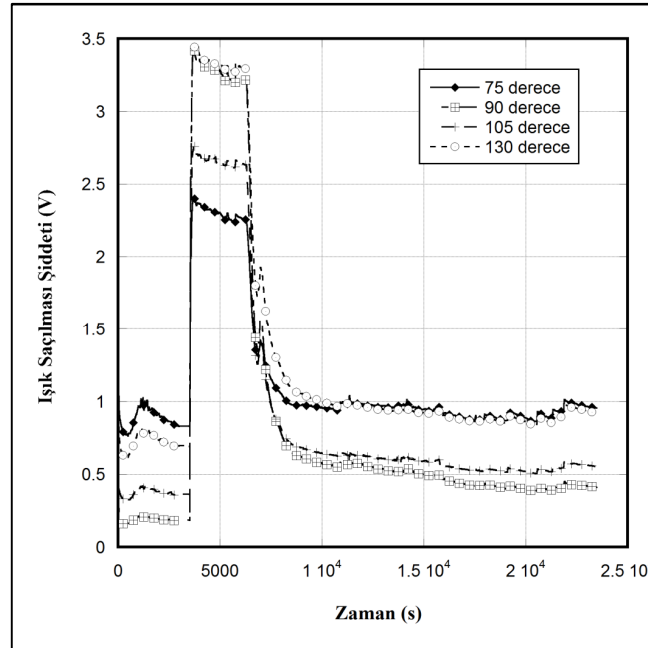
Model	Schmid	OHM	Rodriguez	El'tsefon	Baramboim	Malhotra	Tang	Giz
χ^2	26540	5100	6002	104300	41839	37841	4855	3633
R^2	0.87	0.98	0.95	0.55	0.80	0.82	0.97	0.98

Çizelge 6.3 : Deney 6 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri.

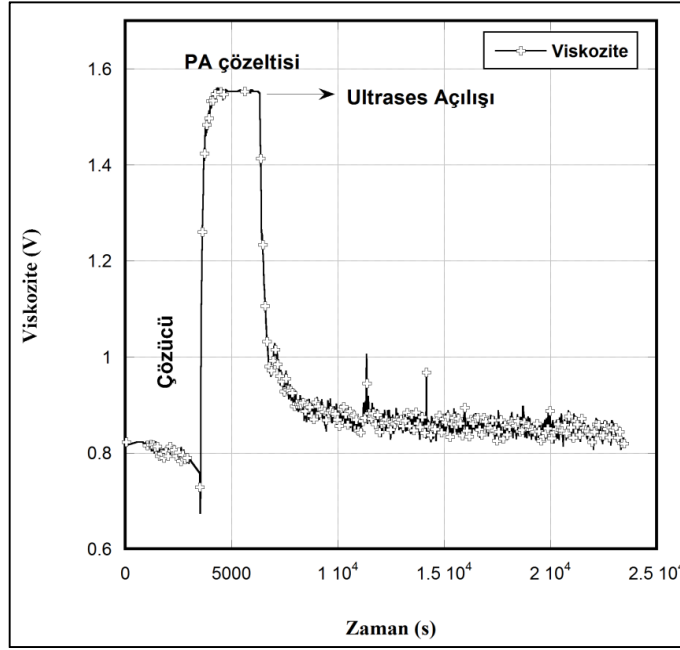
Model	Schmid	OHM	Rodriguez	El'tsefon	Baramboim	Malhotra	Tang	Giz
χ^2	27146	5742	6665	49956	33271	57003	3777	1857
R^2	0.86	0.97	0.96	0.75	0.83	0.73	0.98	0.99

6.2 Poliakrilamit Zincir Kırılması Sonuçları

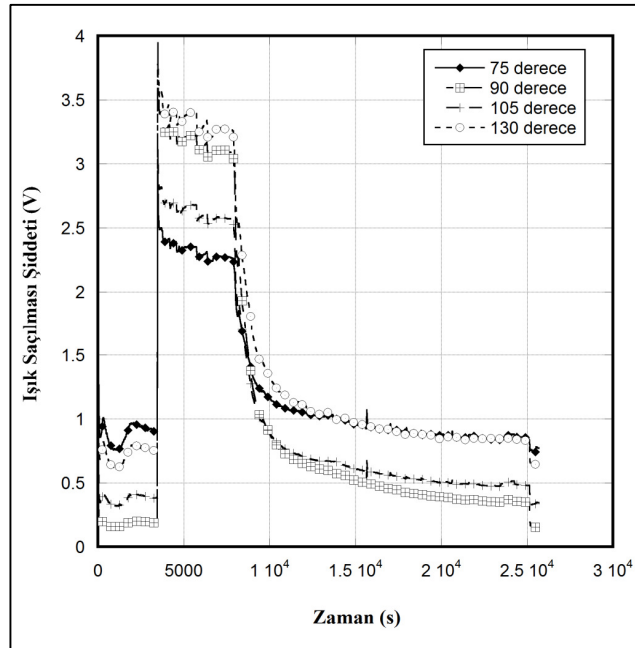
PA polimerinin başlangıç ağırlık ortalama molekül ağırlığı 1000000 g/mol'dür. Işık saçılması dedektörü için bu değer kalibrasyon için kullanılmıştır. Deney 7'in 75, 90, 105, 130 dereceler için ışık saçılması şiddeti verisi şekil 6. 26'da gösterilmiştir. Deney 7' de zincir kırılması süresince her bir açı değeri için zamana karşı yaklaşık 3500 veri vardır. Dört açı için ışık saçılması şiddeti değerleri (75^0 , 90^0 , 105^0 , 130^0) kullanılarak kısmi Zimm grafiği yöntemiyle sonikasyon esnasında her bir andaki molekül ağırlığı Matlab programıyla bulunmuştur. A_2 etkileri ihmal edilmiştir. Işık saçılması dedektörünün hemen ardından bağlı olan viskozite dedektörü için kalibrasyona gerek yoktur. Şekil 6. 27' de deney 7 için viskozitedeki değişim görülmektedir. Şekilde çözücünün geçiş sinyali, PA çözeltisinin geçiş sinyali ve ultrasesin açılış anı gösterilmiştir.



Şekil 6.26 : Deney 7 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.



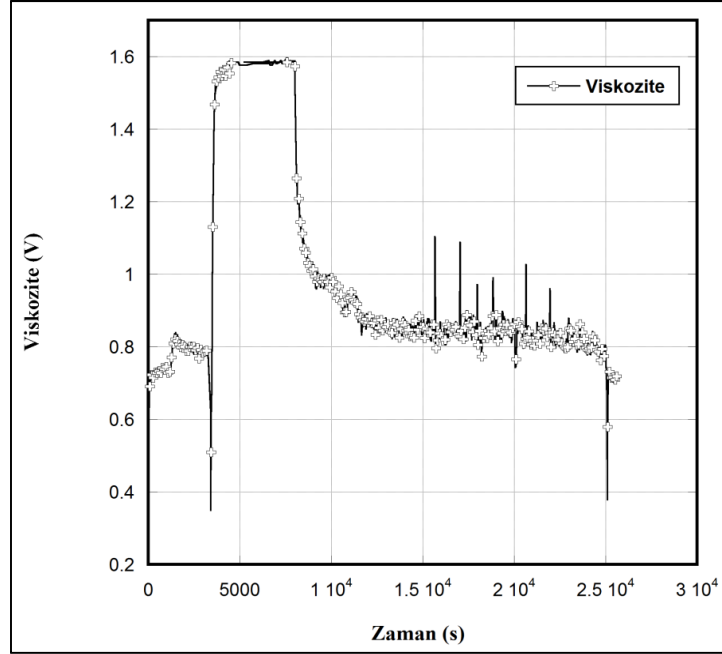
Şekil 6.27 : Deney 7 için viskozite sinyalindeki değişim.



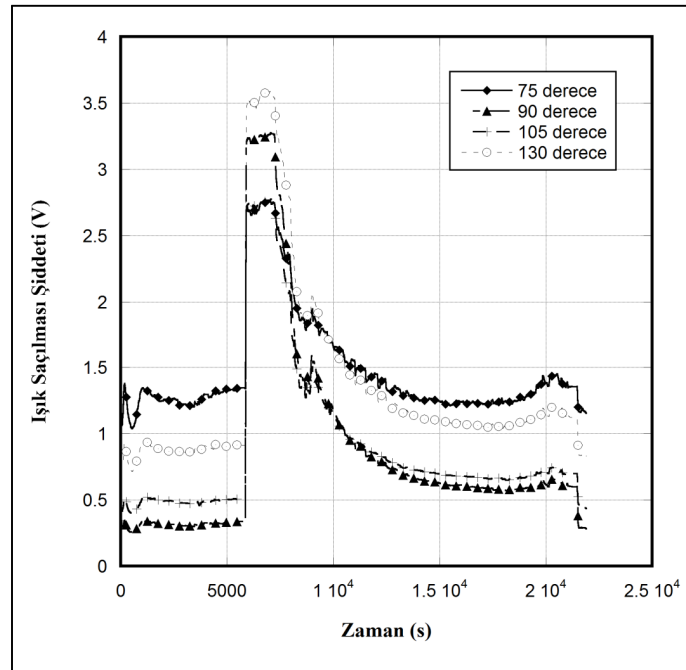
Şekil 6.28 : Deney 8 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.

Ultras sesin açılmasıyla birlikte viskozitedeki azalış görülmektedir. Şekil 6.28’ de deney 8 için ışık saçılması şiddeti verisi gösterilmiştir. Dört açı değeri kullanılarak kısmi Zimm yöntemiyle molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Yaklaşık 3500 veri vardır. Deney 8 için viskozitedeki değişim şekil 6.29’da gösterilmiştir. Viskozitenin ultras sesin açılmasıyla birlikte azalmaya başlaması net bir şekilde görülmektedir.

Deney 9 için ışık şiddeti verisi şekil 6.30’ de ve viskozite değişimi şekil 6.31’ de gösterilmiştir.



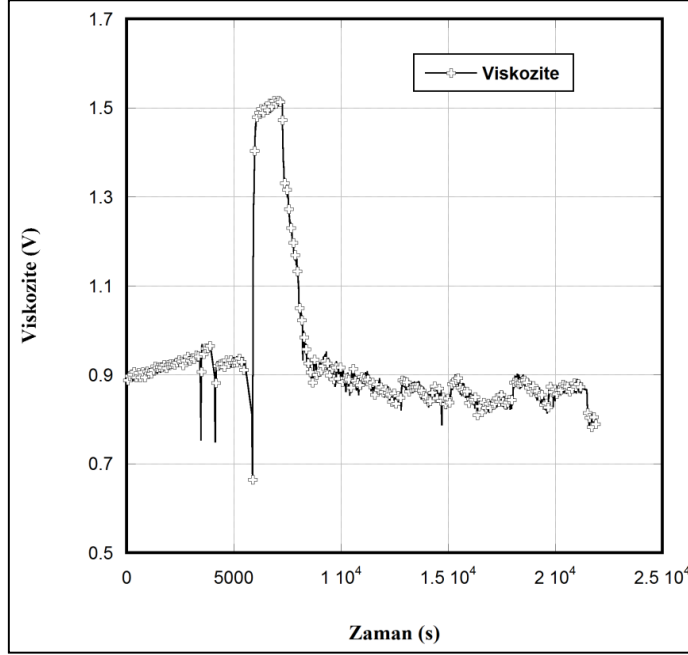
Şekil 6.29 : Deney 8 için viskozite sinyalindeki değişim.



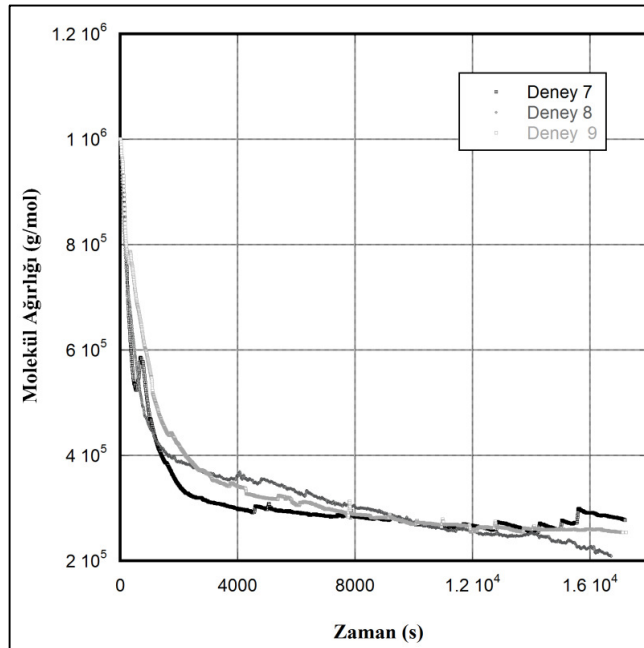
Şekil 6.30 : Deney 9 için dört açıda kaydedilen ışık saçılması şiddeti verisi.

Deney 7, 8, 9’un ışık saçılması verisinden kısmi Zimm yöntemiyle elde edilen ağırlık ortalama molekül ağırlıklarının zamana göre evrimi şekil 6.32’ de gösterilmiştir. Bu üç deneyin ortalaması alınmış ve hata değerleri (6.1) ifadesinden yararlanarak elde

edilmiştir. Zamana karşı hata değerlerinin grafiği şekil 6.33’ de verilmiştir. Hatalara uyan fonksiyon parabolik formdadır. Bu hata fonksiyonu teorik modellerin deneysel veriyle karşılaştırılmasında kullanılmıştır. Her bir model için ölçülen ortalama molekül ağırlığı ve o noktadaki hata değeri kullanılarak χ^2 , R^2 analizi ve rezidüel miktarı modelleri karşılaştırmak için kullanılmıştır.

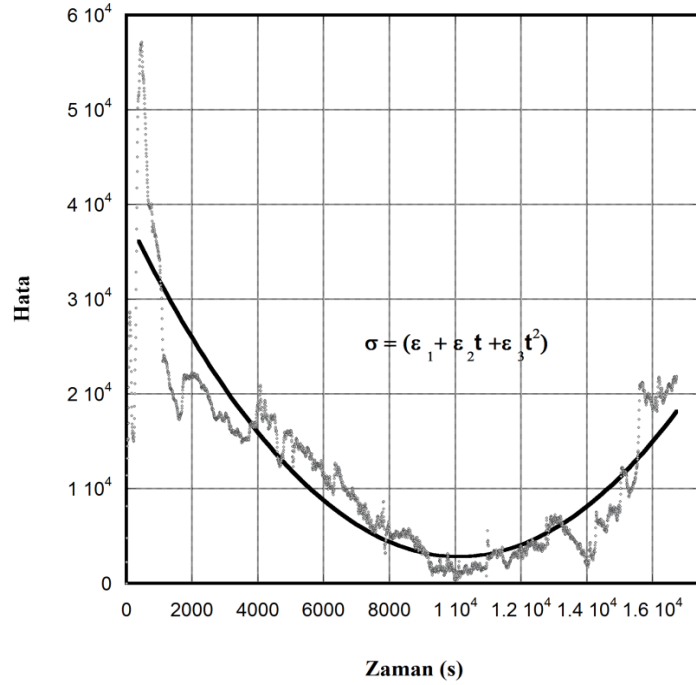


Şekil 6.31 : Deney 9 için viskozite sinyalindeki değişim.

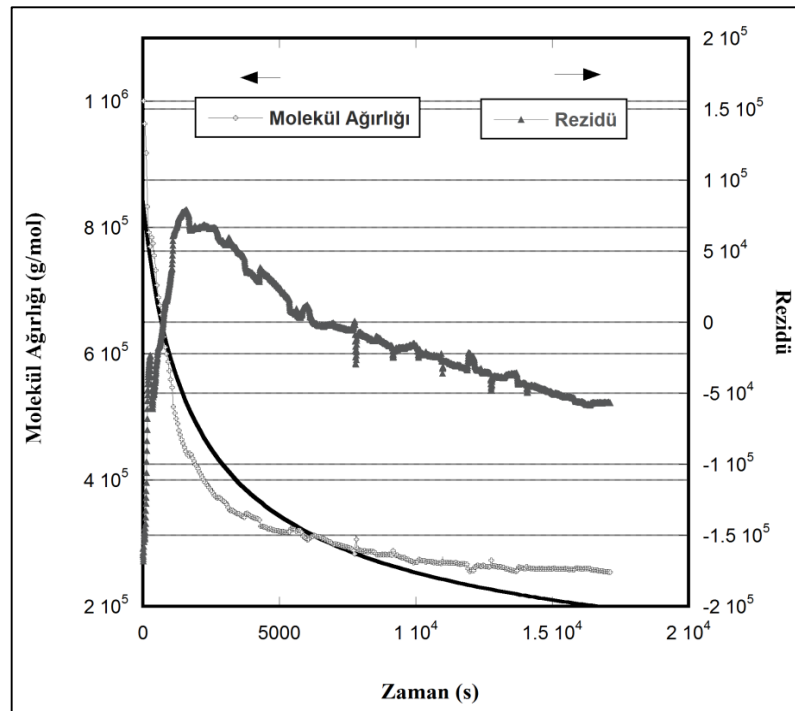


Şekil 6.32 : PA'nın zincir kırılması süresince molekül ağırlığı evrimi.

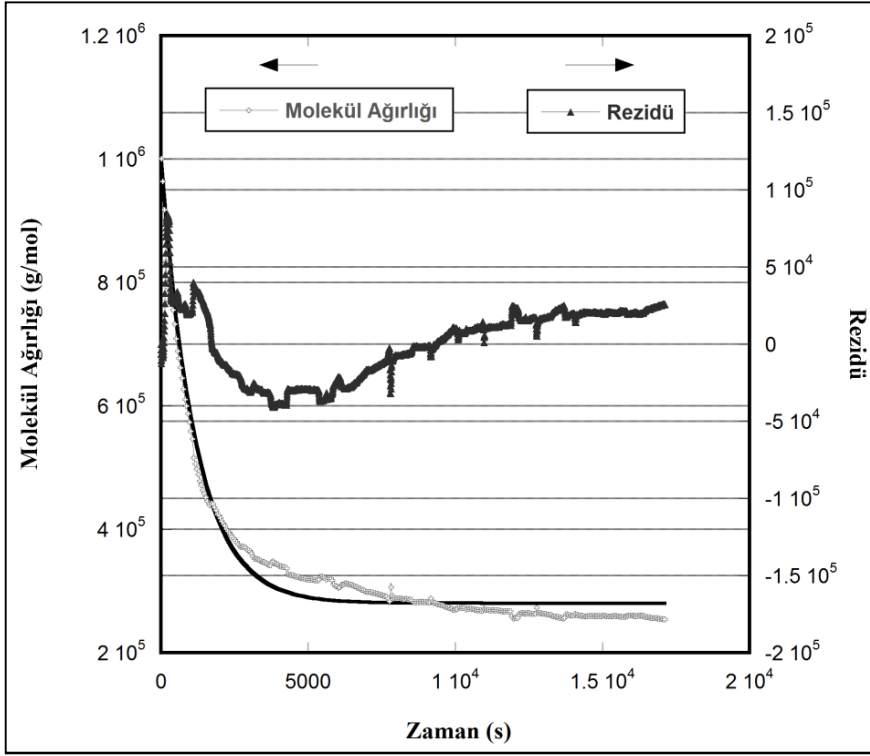
Schmid modelinin deney 7, 8, 9 dan elde edilen ortalama molekül ağırlık verisiyle karşılaştırılması şekil 6.34'te verilmiştir. Rezidüleri bakınca bu modelin uyumsuz olduğu görülebilir.



Şekil 6.33 : Deneysel hatalar ve PA deneyleri için hata modeli.

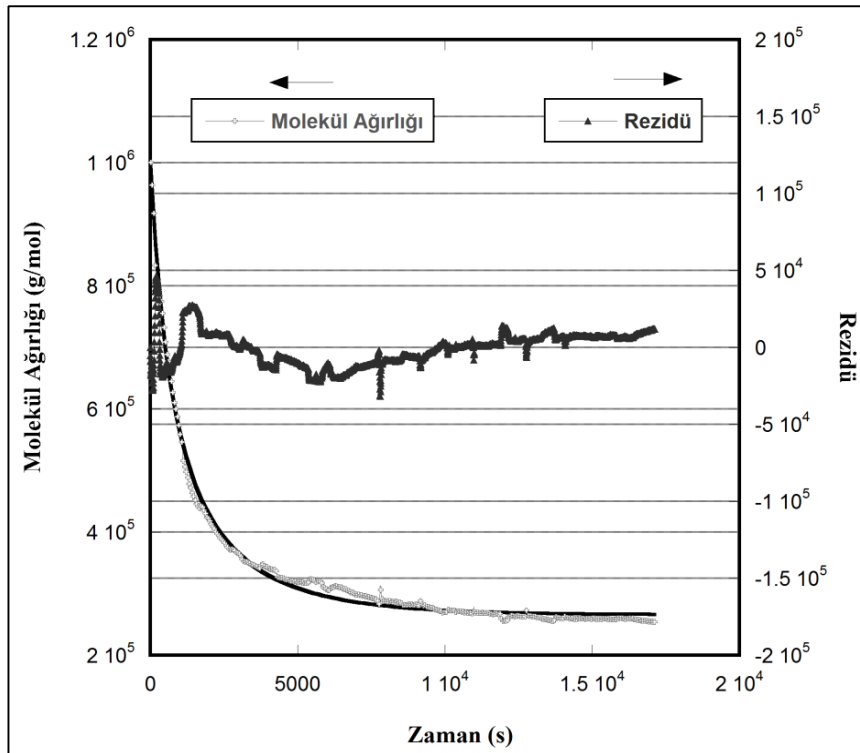


Şekil 6.34 : Schmid modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.

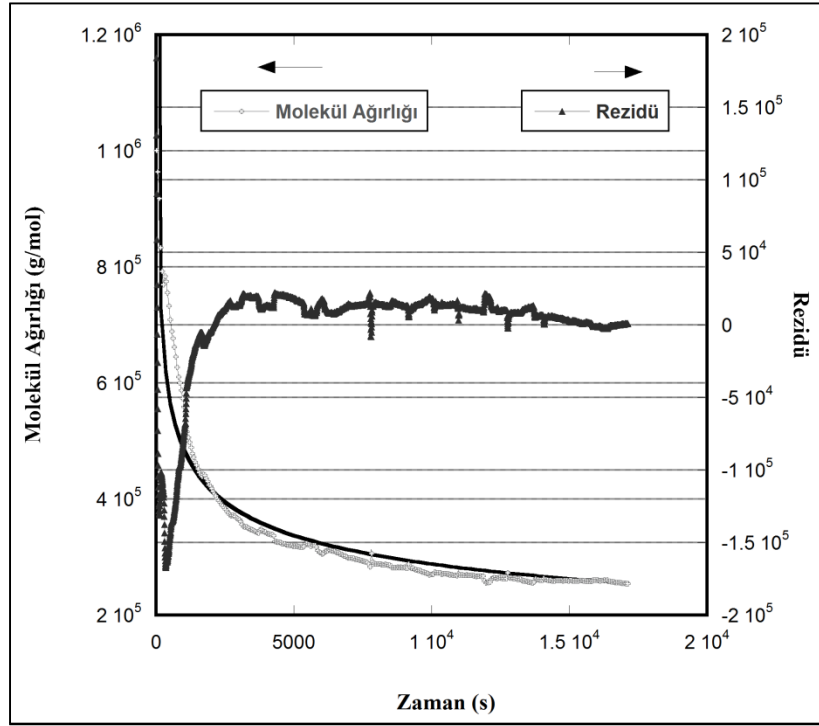


Şekil 6.35 : Baramboim modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.

Şekil 6.35 teorik modellerden Baramboim modelinin sınanmasını göstermektedir. Bu modelle deneysel veriyle fit fonksiyonu uyumsuz görünmektedir.

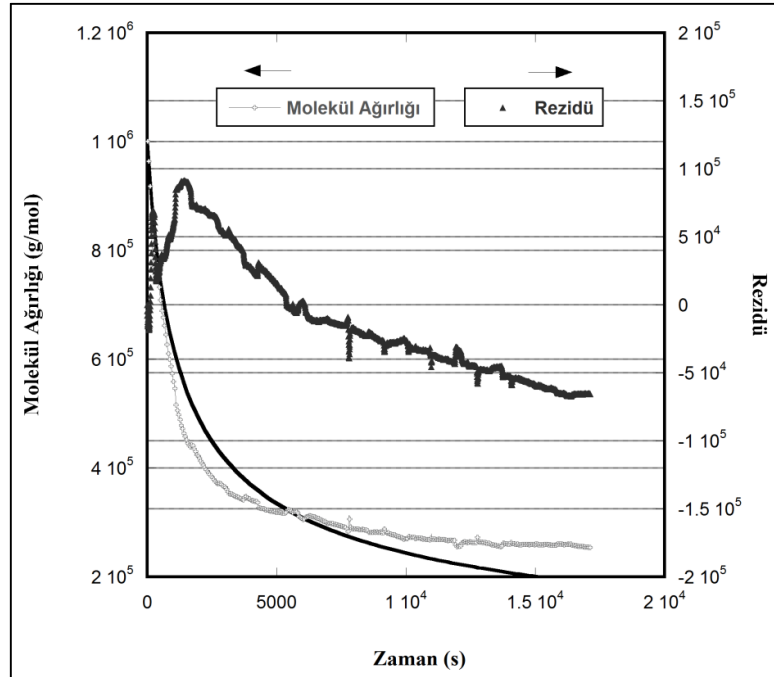


Şekil 6.36 : OHM modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.

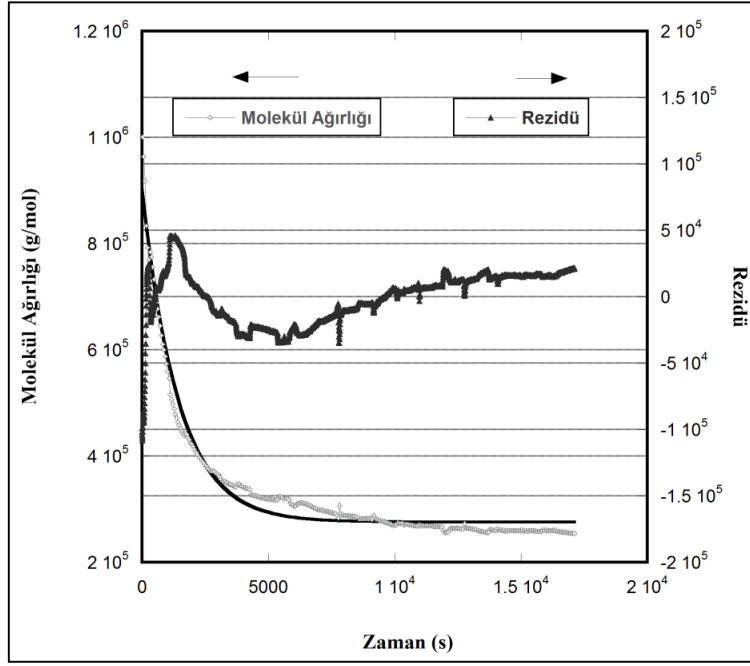


Şekil 6.37 : Rodriguez modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.

OHM kısaltmasıyla verilen Ovenall, Harrington, Madras modellerinin deneysel veriyle uyumluluğu şekil 6.36’ da gösterilmiştir. Rezidülere göre ilk 3000 saniyede uyumsuzluk vardır sonra model uygun değerlere oturmuştur.



Şekil 6.38 : El'tsefon modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.



Şekil 6.39 : Malhotra modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.

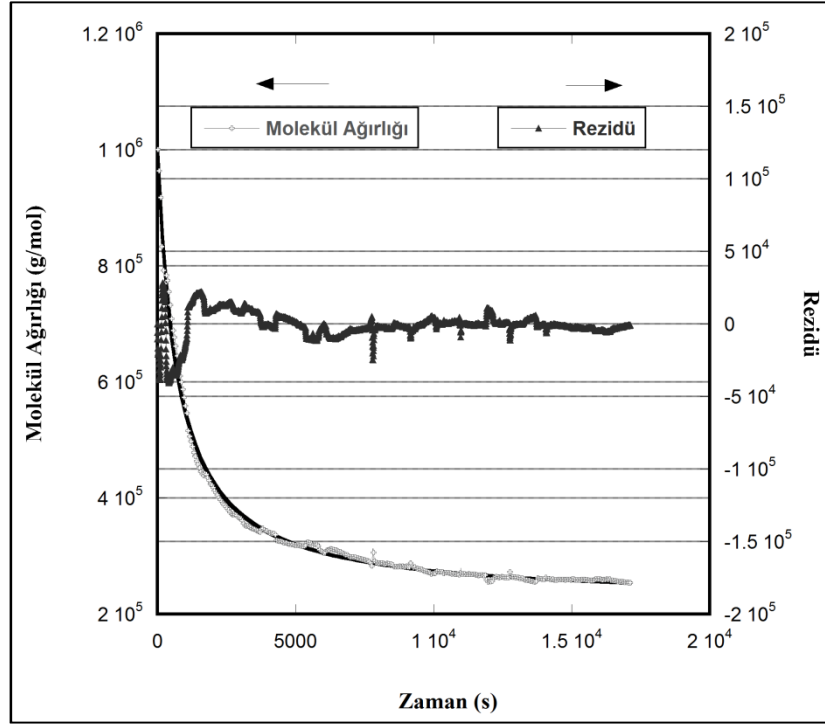
Şekil 6.37, 6.38, 6.39’da da sırasıyla Rodriguez modeli, El’tsefon modeli, Malhotra modeli gösterilmiştir. Rezidülerden bu modellerin tam bir uyumluluk göstermediği görülür. Ayrıca bu modellerin eksikliği limit molekül ağırlıklarının olmamasıdır. Şekil 6.40’da Tang model görülmektedir. Bu modelin deneysel veriyle karşılaştırıldığında uyumluluğu göze çarpmaktadır. İlk 2000 saniyede dalgalanma gözükse de daha sonra deneysel veriyle uyum rezidülerden bellidir.

Şekil 6.41’de Giz modelin veriyle karşılaştırılması verilmiştir. Verinin ilk 4000 saniyesinde dalgalanma vardır. Ancak daha sonra bu modelde de uyum söz konusudur.

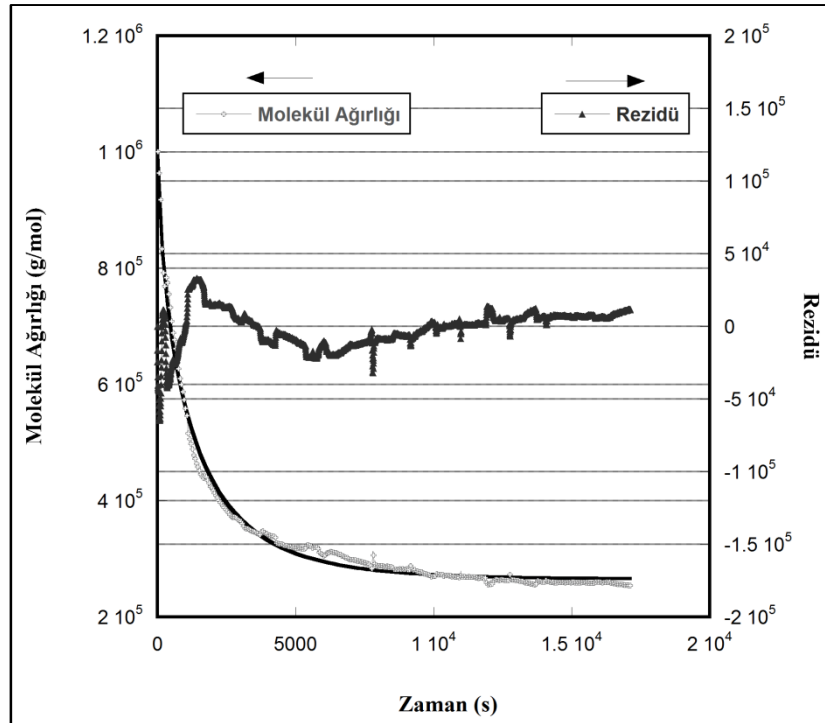
Denklem (6.1), (6.2), (6.3) kullanılarak bütün modelleri için elde edilen χ^2 , R^2 analizleri çizelge 6.4’te özetlenmiştir. Bu çizelge ve rezidülerin şekline göre OHM, Tang, Giz modelleri veriyle diğer modellere oranla daha uyumludur ve kullanılabilir sınırlar içerindedir.

Çizelge 6.4 : Deney 7, 8, 9 verilerinden elde edilen χ^2 ve R^2 değerleri.

Model	Schmid	OHM	Rodriguez	El’tsefon	Baramboim	Malhotra	Tang	Giz
χ^2	29500	2085	29700	31000	8780	6800	1515	2100
R^2	0.65	0.96	0.63	0.60	0.70	0.72	0.97	0.96



Şekil 6.40 : Tang modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.



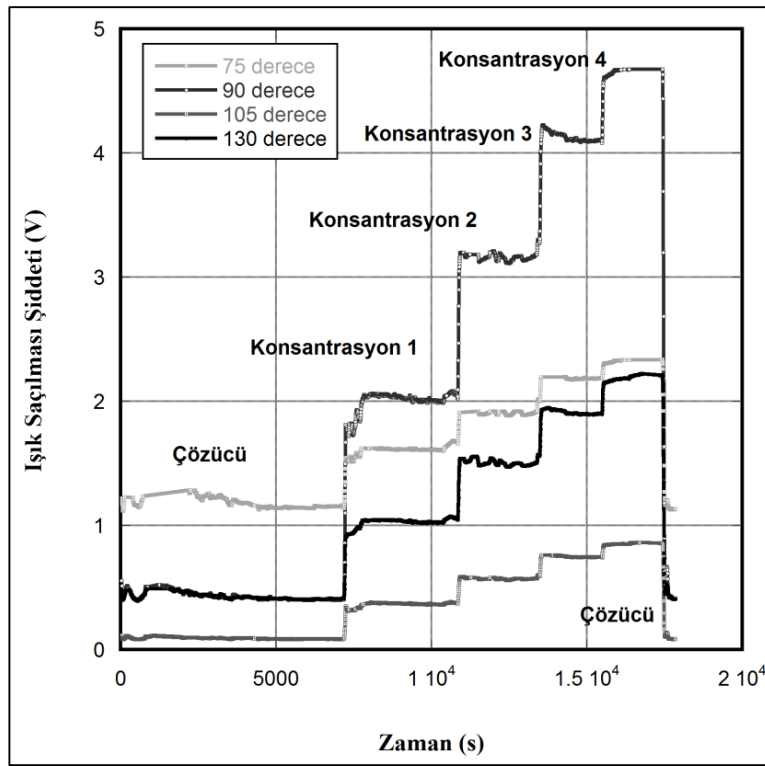
Şekil 6.41 : Giz modelinin PA verisi ile karşılaştırılması.

Poliakrilamit zincir kırılması aynı PVP K-90 ve K-120 deneylerinde olduğu gibi teorik modellerden OHM, Tang ve Giz modelleri diğer modellere göre deneysel veriyle daha uyumlu sonuçlar vermiştir.

6.3 Polivinilprolidon Zincir Kırılmasına Çözücü Etkisi Sonuçları

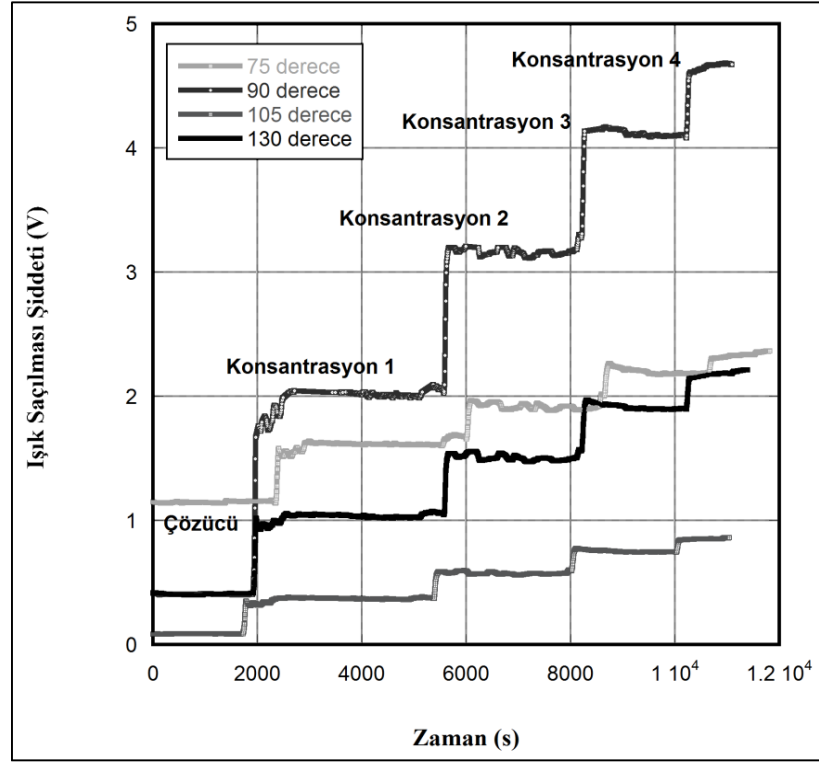
Zincir kırılmasından önce ışık saçılması ve viskozite yöntemiyle başlangıçtaki eylemsizlik yarıçapı (R_g), ikinci virial katsayı (A_2), intrinsik viskozite belirlenmiştir.

Şekil 6.42’de metanol oranı yüzde on olan çözücü içerisindeki PVP için dört açıdaki ışık saçılması şiddeti değerleri gösterilmiştir. Bu şekilde önce %10 metanol-%90 su çözücüsünün dedektörden geçişi ve ışık saçılması şiddeti sinyali, daha sonra birinci konsantrasyon olarak 0.0005 g/g, ikinci 0.0010 g/g, üçüncü 0.0015 g/g ve dördüncü olarak 0.0020 g/g konsantrasyonları kullanılmıştır. Diğer tüm örnekler içinde aynı yöntem kullanılmıştır.

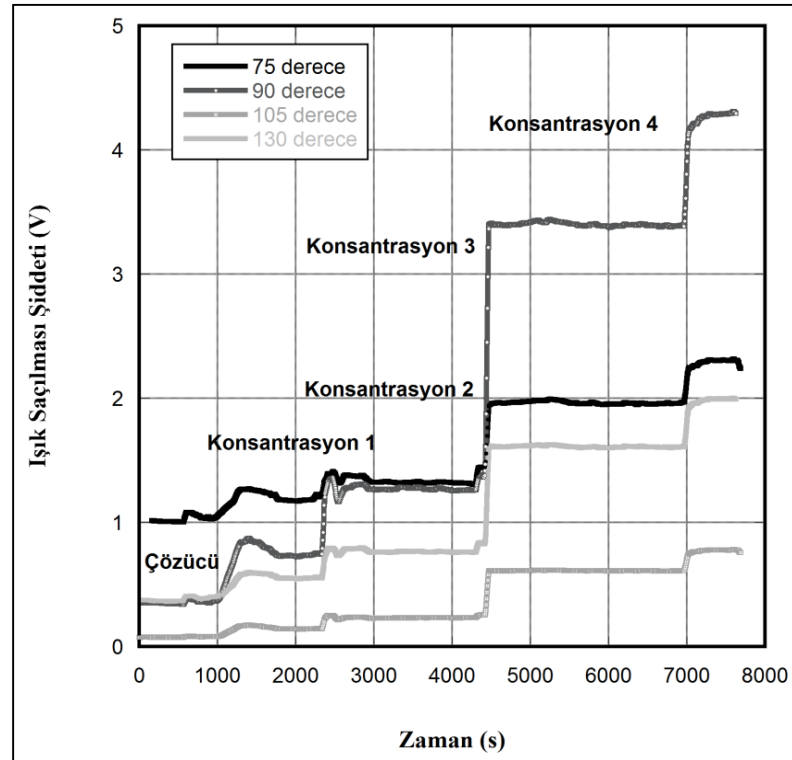


Şekil 6.42 : PVP K-90 (metanol %10 – su %90 çözeltisi) ışık saçılması.

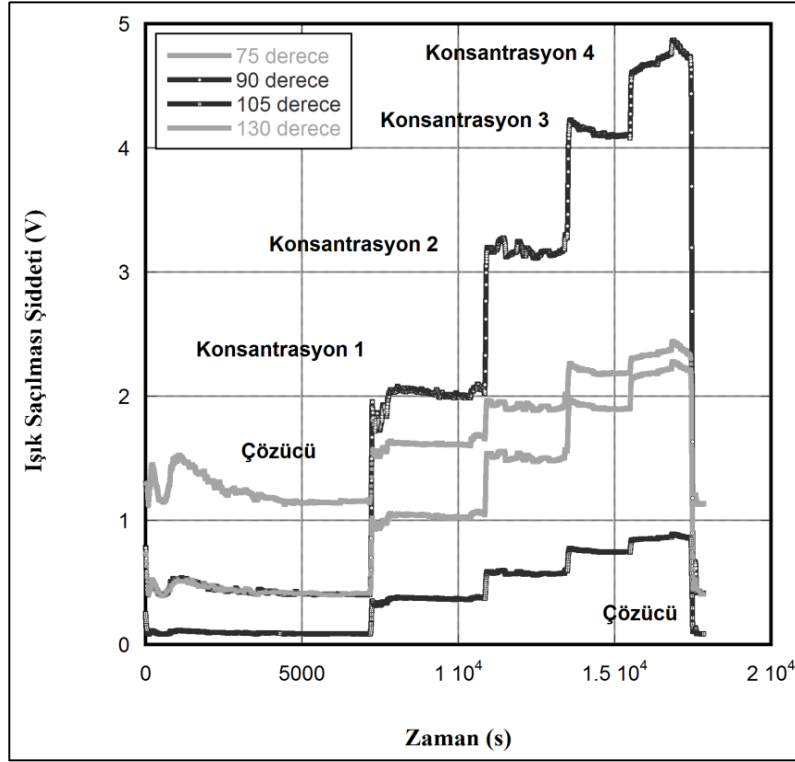
Şekil 6.43, 6.44, 6.45’de sırasıyla (metanol %30 – su %70 çözeltisi), (metanol % 50 - su% 50 çözeltisi), (metanol % 100 – su % 0 çözeltisi) için ışık saçılması şiddeti verileri gösterilmiştir. Bütün grafiklerde x eksen dedektöre verilme zamanı ve y eksen de her bir açı için elde edilen ışık saçılması şiddetini göstermektedir. Bu verilerden yararlanılarak her bir konsantrasyon için dört açıda elde edilen ışık saçılması şiddeti değerleri Zimm yönteminde kullanılmıştır.



Şekil 6.43 : PVP K-90 (metanol % 30 – su % 70 çözeltisi) ışık saçılması.

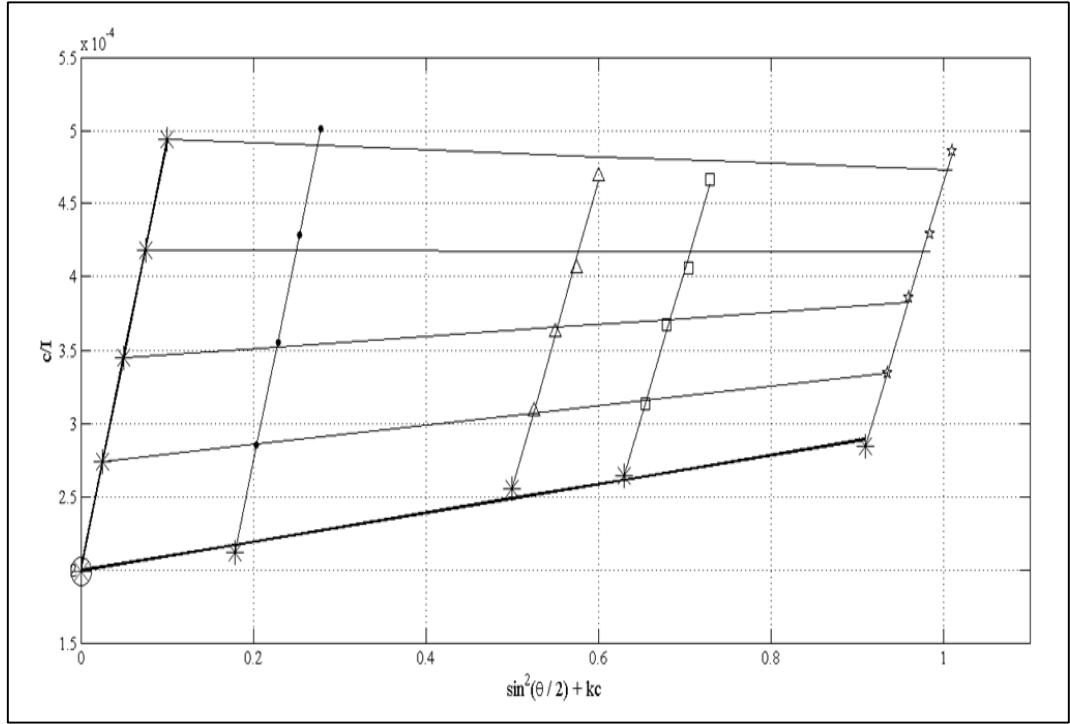


Şekil 6.44 : PVP K-90 (metanol % 50 – su % 50 çözeltisi) ışık saçılması.

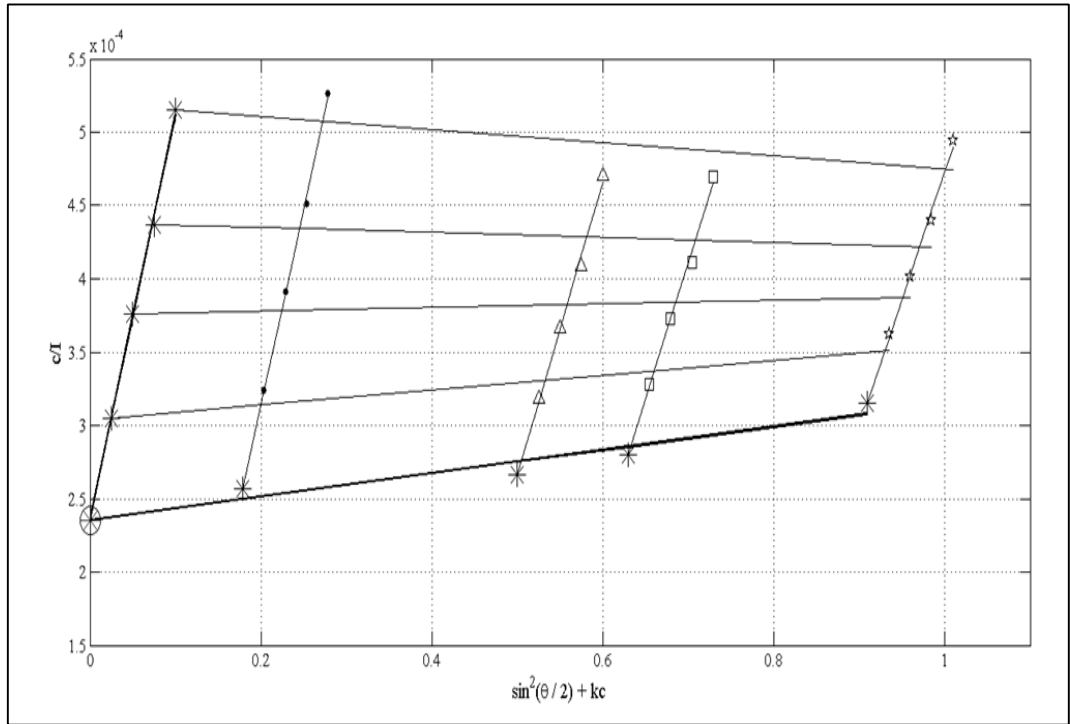


şekil 6.45 : PVP K-90 (metanol % 100 – su % 0 çözeltisi) ışık saçılması.

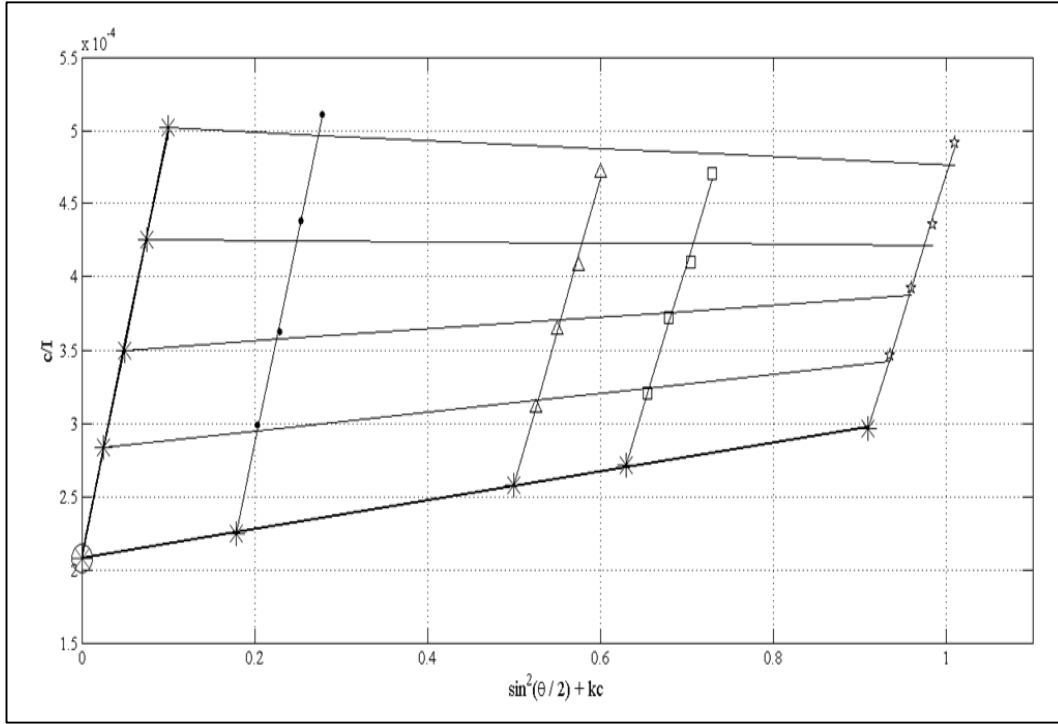
Klasik Zimm yönteminde düşey ekseninde yer alan Kc/R_θ ifadesinde $R_\theta = KM_{AC}$ şeklinde verilirse PVP K-90 için molekül ağırlığı ve kullanılan konsantrasyonlar bilindiğı için bu kalibrasyon için kullanılarak molekül ağırlığı bilinen polimer için diğer özellikler elde edilebilir. Klasik Zimm denkleminde yatay ekseninde yer alan $\sin^2(\theta/2) + kc$ ifadesinde k grafiğın düzgün şekilde yayılmasını sağlayacak şekilde seçilen keyfi bir parametredir. şekil 6.46'da yüzde onluk metanol PVP çözeltisi için Zimm grafiğı görölmektedir. Bu grafikte Kc/R_θ ifadesi yerine düşey ekseninde c / I şeklinde gösterim söz konusudur ($I = R_\theta$). Grafikte büyük yıldızla gösterilenler teorik (ekstrapolasyon değeri) ve nokta, üçgen, kare, küçük yıldızlar ise deneysel veriyi göstermektedir. Zimm'in çift ekstrapolasyon yöntemiyle $\theta \rightarrow 0$ limitinde grafiğın eğimi A_2 ile ilgili bilgi verirken; $c \rightarrow 0$ limitinde eğim eylemsizlik yarıçapıyla ilgili bilgi verir. Sırasıyla şekil 6.47, 6.48, 6.49, 6.50' de metanol yüzdesi 10, 30, 50, 80, 100 olan çözeltiler için Zimm grafikleri gösterilmiştir. şekillerde verilen Zimm grafiklerinde gösterim şekli aynıdır. şekil 6.46'daki Zimm grafiğının $\theta \rightarrow 0$ limitinde eğimden $A_2 = 0.00026 \text{ mol.cm}^3/\text{g}^2$ ve $c \rightarrow 0$ limitinde eğimden $R_g = 400$ angstrom çıkmaktadır.



Şekil 6.46 : PVP K-90 (metanol % 10 – su % 90 çözeltisi) için Zimm grafiği.

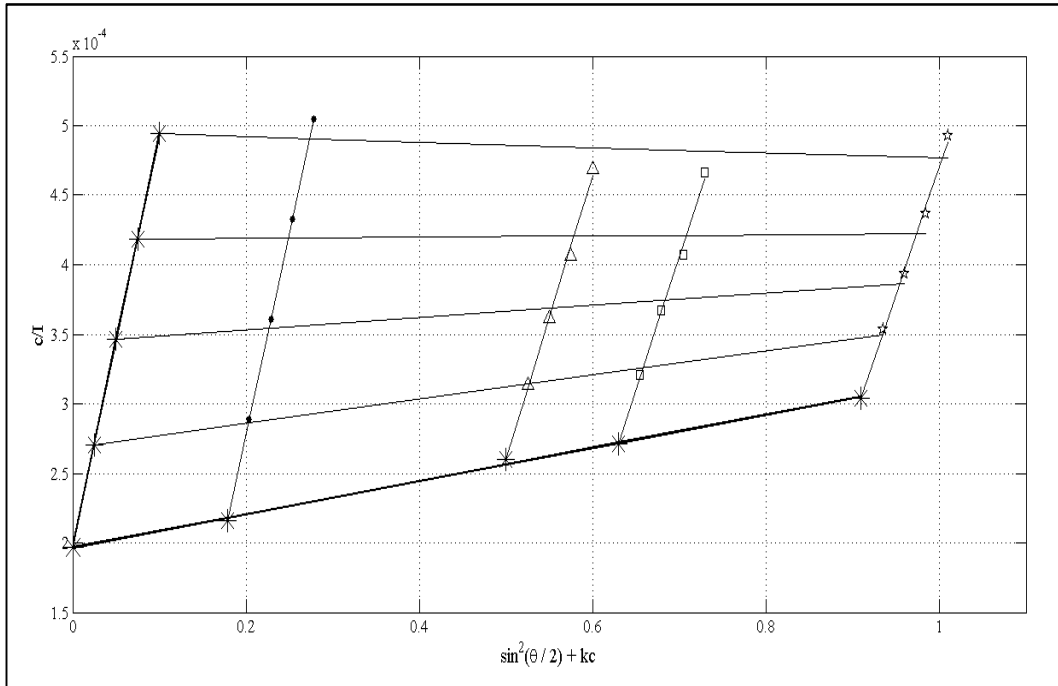


Şekil 6.47 : PVP K-90 (metanol % 30 – su % 70 çözeltisi) için Zimm grafiği.

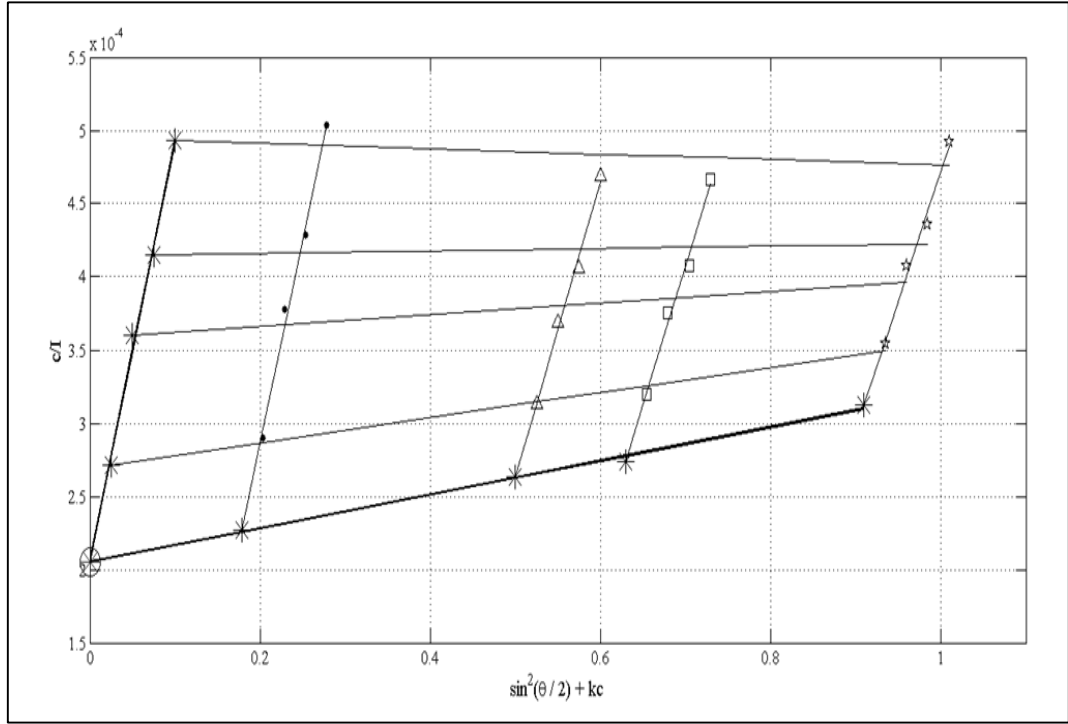


Şekil 6.48 : PVP K-90 (metanol % 50 – su % 50 çözeltisi) için Zimm grafiği.

Şekil 6.47’de yüzde otuzluk metanollü PVP K-90 için $A_2 = 0.00029 \text{ mol.cm}^3/\text{g}^2$ ve c sıfır limitinde eğimden $R_g = 340$ angstrom çıkmaktadır. Şekil 6.48’de yüzde ellilik metanollü PVP K-90 için $A_2 = 0.00025 \text{ mol.cm}^3/\text{g}^2$ ve $R_g = 370$ angstrom bulunur.



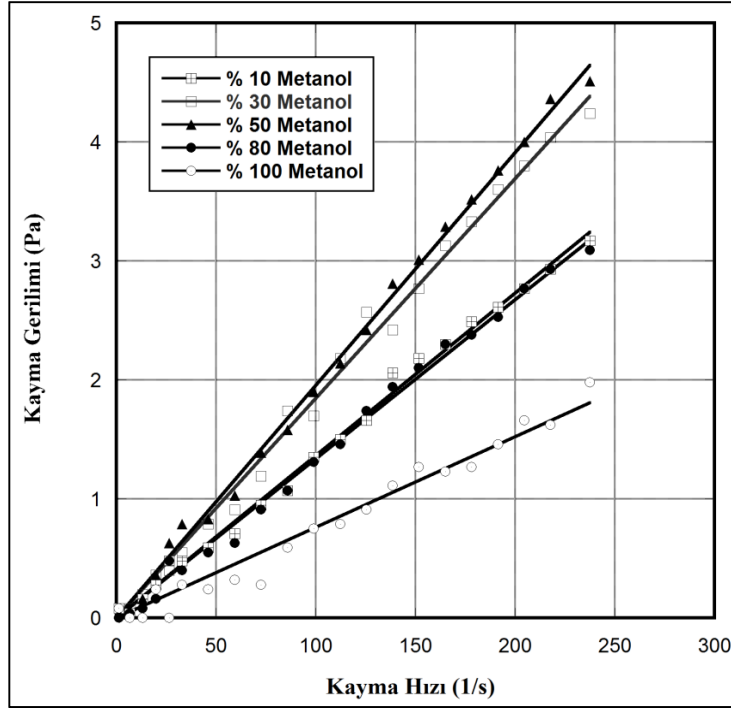
Şekil 6.49 : PVP K-90 (metanol % 80 – su % 20 çözeltisi) için Zimm grafiği.



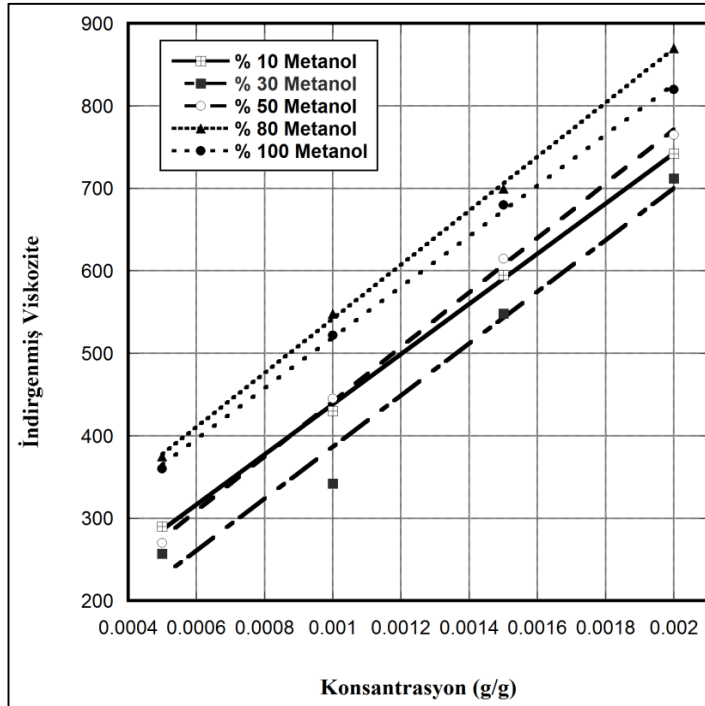
Şekil 6.50 : PVP K-90 (metanol % 100 – su % 0 çözeltisi) için Zimm grafiği.

Şekil 6.49’da yüzde seksenlik metanollü PVP K-90 için $A_2 = 0.00028 \text{ mol.cm}^3/\text{g}^2$, $R_g = 420$ angstrom ve yüzde yüzlük metanollü PVP K-90 için $A_2 = 0.00028 \text{ mol.cm}^3/\text{g}^2$, $R_g = 420$ angstrom olarak bulunmuştur. Bu değerlerin tamamı çizelge 6.5’te verilmiştir. Işık saçılması ölçümlerinden sonra Brookfield reometresi yardımıyla kullanılan çözücü ve çözeltilerin viskozite ölçümleri yapılmıştır. Metanol su karışımı çözücüler için kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki ilişki şekil 6.51’deki gibidir. Eğrilerin eğiminden çözücüler için viskozite bulunmuştur. Şekil 6.51’den bulunan çözücüler için viskozite değerleri sırasıyla 1.4, 1.9, 2, 1.3, 0.8 cP değerlerindedir. Çözücü viskoziteleri belirlendikten sonra 0.0005 g/g, 0.0010 g/g, 0.0015 g/g, 0.0020 g/g konsantrasyonlarındaki PVP K-90 metanol-su çözeltilerinin viskoziteleri aynı yöntemle belirlenmiş ve her bir çözelti için PVP K-90’nın intrinsik viskoziteleri tespit edilmiştir. Konsantrasyona göre çizilen indirgenmiş viskozitenin grafiğinden kesim noktası intrinsik viskozite değerini verir. Şekil 6.52’ de PVP K-90 çözeltileri için konsantrasyon ve indirgenmiş viskozite arasındaki ilişki gösterilmiş ve intrinsik viskozite değerleri çizelge 6.5’te verilmiştir. Molekül ağırlığı başlangıçta sabit ve bilinen bir değer olduğu için intrinsik viskozite değerlerini Flory – Fox ifadesinde kullanarak zincir kırılmasından önce eylemsizlik yarıçapı değerlerini elde edebiliriz. Ayrıca Zimm grafiği yöntemiyle bulunan ikinci virial katsayılarından yararlanarak Flory parametreleri elde edilmiştir. Çizelge 6.5’te eylemsizlik

yarıçapları, Flory parametreleri ve Basedow ve diğ. (1978) metanol ve su karışımları için verdiği buharlaşma entalpisi değerleri de yer almaktadır.



Şekil 6.51 : Metanol – su karışımı çözücüler için viskozite ölçümü.

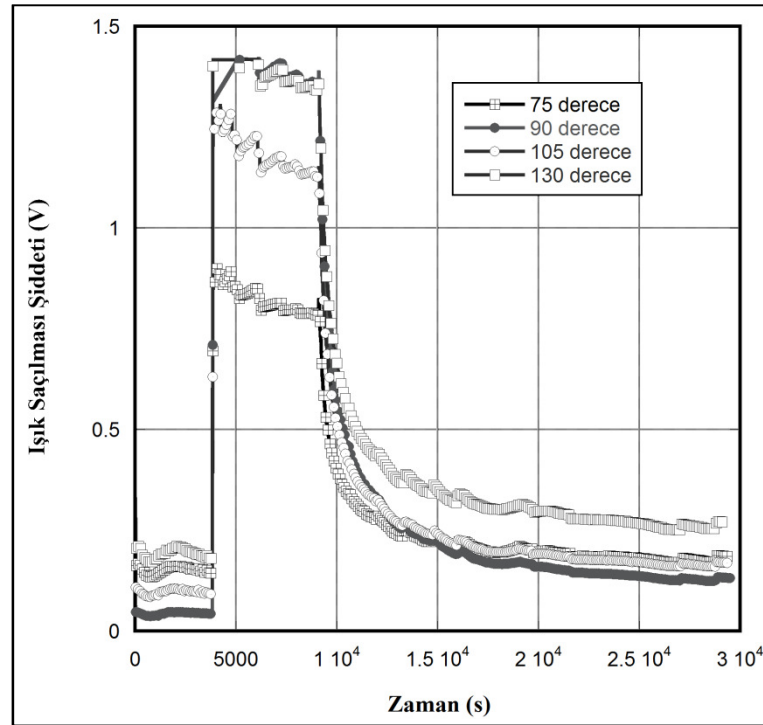


Şekil 6.52 : PVP K -90 metanol su çözeltileri için indirgenmiş viskozite.

Çizelge 6.5 : PVP K-90 metanol – su karışımı özellikleri.

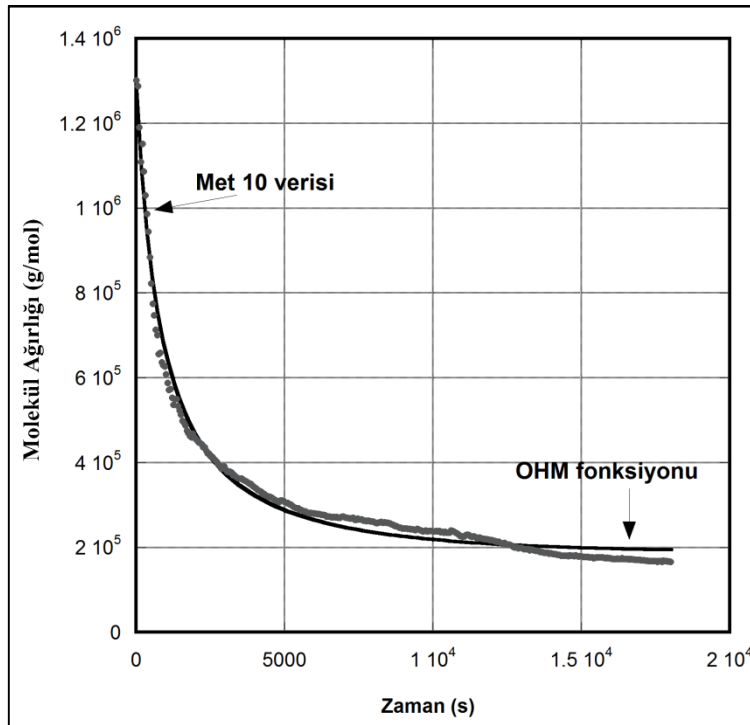
Metanol %	Çözücü Vis. (cP)	Buharlaş. Entalpisi (kJ/mol)	İntrinsik Vis. (g/g)	R_g (A) (VİS.)	R_g (A) (I.S)	$A_2 \times 10^4$ (mol.cm ³ /g ²)	χ	ν
10	1.4	40.4	140	390	400	2.6	0.492	0.49
30	1.9	39.7	85	330	340	2.9	0.492	0.43
50	2	38.8	120	370	370	2.5	0.490	0.50
80	1.3	36.78	200	440	420	2.8	0.486	0.50
100	0.8	35.4	190	430	420	2.8	0.483	0.49

Başlangıçtaki çözelti özellikleri belirlendikten sonra kırma deneylerine geçilmiştir. Yüzde on metanollü PVP K-90 birinci deneyi için ışık saçılması verisi şekil 6.53'te verilmiştir. Bu grafikte dört açı değeri için ışık saçılması şiddeti verisi bulunmaktadır.

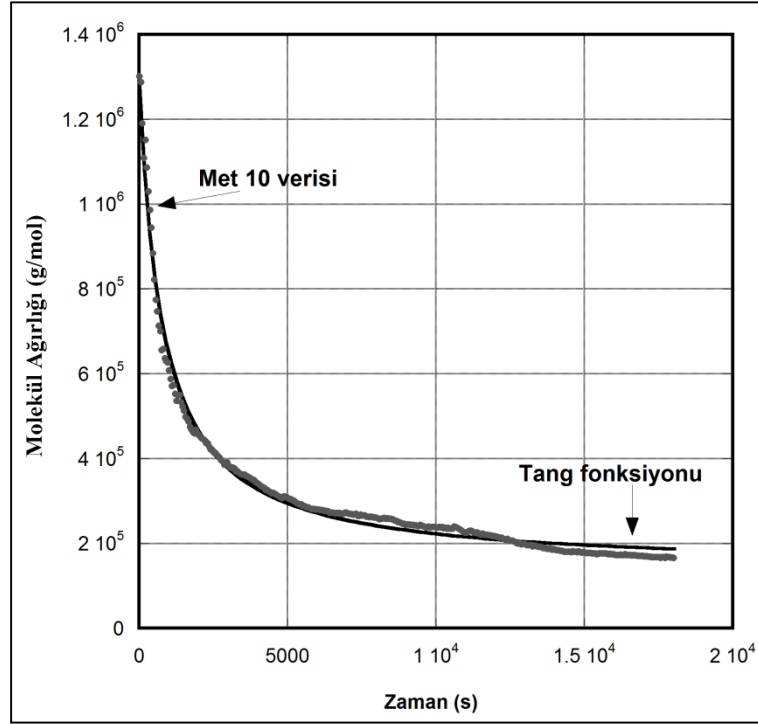


Şekil 6.53 : Met 10 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması.

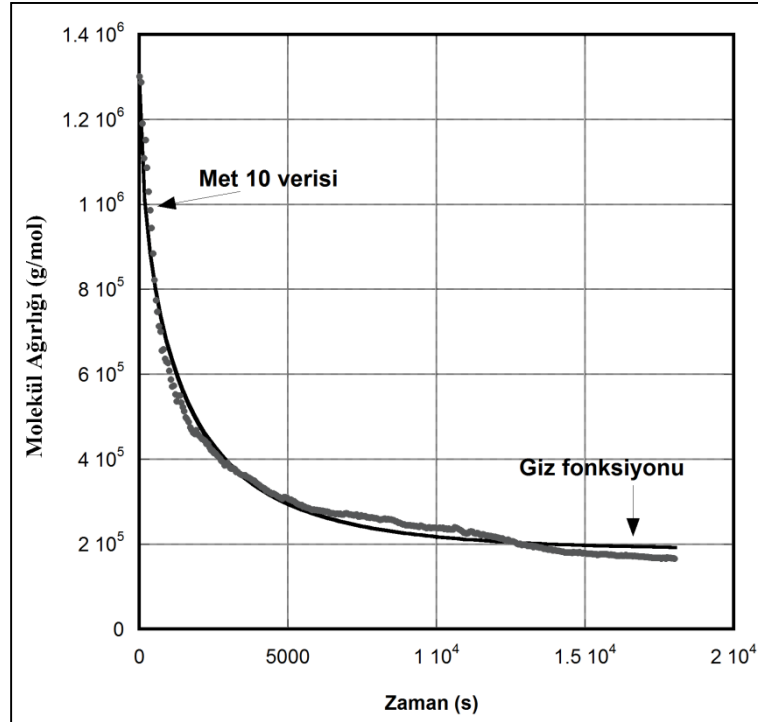
Şekilde ışık saçılması şiddetinin ultrases açıldıktan sonra azalmaya başlaması açık bir şekilde görülmektedir. Bu deney üç defa tekrarlanmıştır. Başlangıç molekül ağırlığı 1300000 g/mol ve eylemsizlik yarıçapı 400 angstromdur. Her bir deneyden kısmi Zimm yöntemiyle elde edilen ağırlık ortalama molekül ağırlıklarının ortalaması bulunmuştur. Her bir açı değeri için yaklaşık 3600 değer vardır. Molekül ağırlığı önce hızlıca azalmakta ve sonra yavaşça limit molekül ağırlığına bir yaklaşım gözükmektedir. Bütün deneylerde bu süreç vardır. Molekül ağırlığı ve eylemsizlik yarıçapı ultrasonik zincir kırılması sırasında azalmaktadır. Kırılma parametreleri olan kırılma sabiti ve limit molekül ağırlığını bulmak için önceden bahsedilen teorik modellerle molekül ağırlığı evriminin karşılaştırılması gerekmektedir. Ancak limit molekül ağırlığı ve kırılma sabiti teorik modele bağlıdır. Farklı modeller için kırılma sabiti farklı yoruma hatta farklı birim ve boyuta sahiptir. PVP K-90, PVP K-120, PA deneysel verilerinin teorik modellerle yorumlanmasından OHM, Tang ve Giz modellerinin diğer modellere göre daha iyi sonuçlar verdiği sonucunu çıkardığımız için çözelti özelliklerinin incelendiği bu kısımda kırılma sürecinin model bağımlılığı ilişkisinden kaçınmak için sadece bu üç modeli ele almak yeterli olacaktır. Bu yüzden Met 10 ortalama molekül ağırlığı verisi ve bu verinin OHM (şekil 6.54), Tang (şekil 6.55), Giz (şekil 6.56) modeliyle karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 6.54 : Met 10 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması.



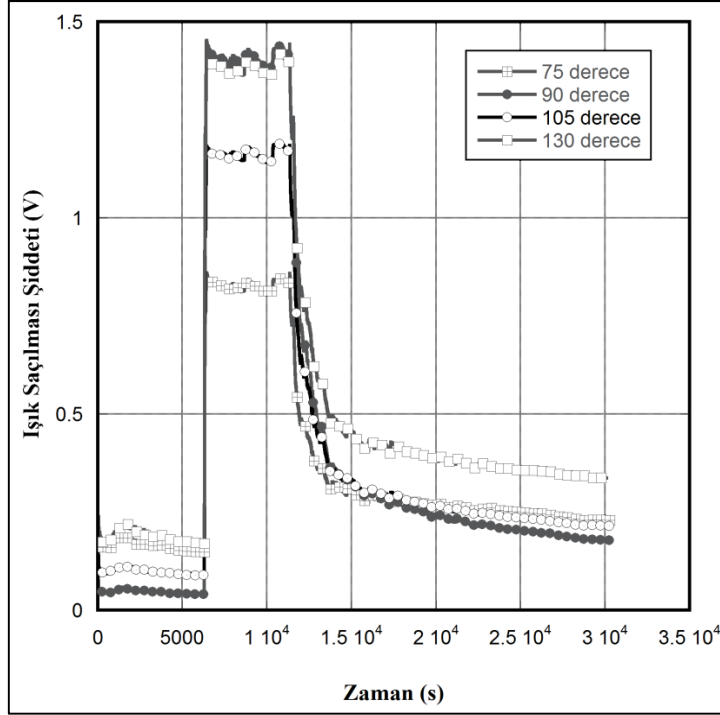
Şekil 6.55 : Met 10 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.



Şekil 6.56 : Met 10 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması.

OHM modeli Met 10 verisiyle uyum içerisindedir. Bu model için elde edilen limit molekül ağırlığı 174000 g/mol ve kırılma sabiti 11 s^{-1} olarak bulunmuştur. Şekil 6.55'te yer alan Tang modeli için limit molekül ağırlığı 124000 g/mol, kırılma sabiti

12.4 mol/g.s ve şekil 6.56’da verilen Giz modeli için limit molekül ağırlığı 176000 g/mol, kırılma sabiti ise 8.9 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

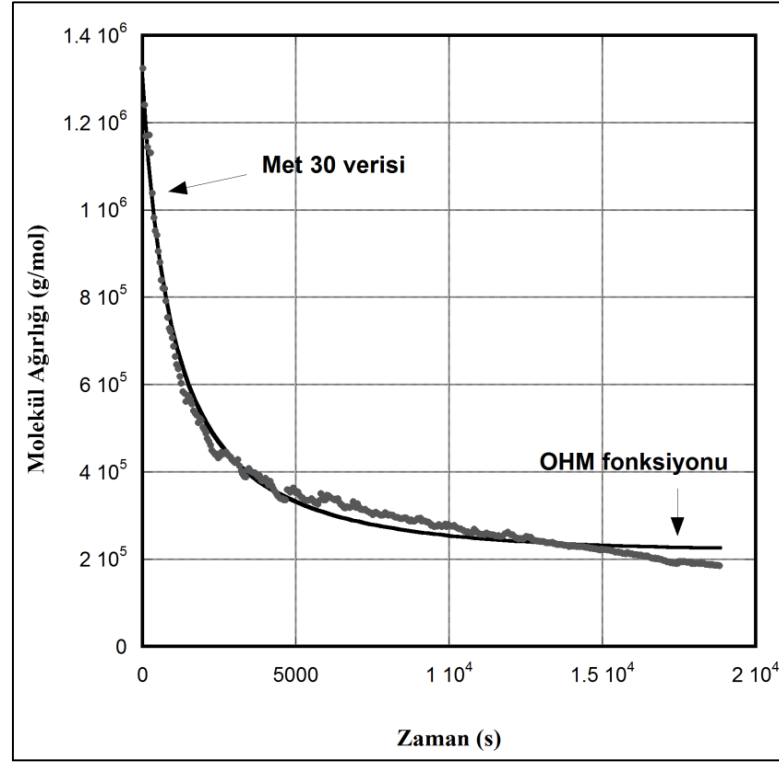


Şekil 6.57 : Met 30 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması.

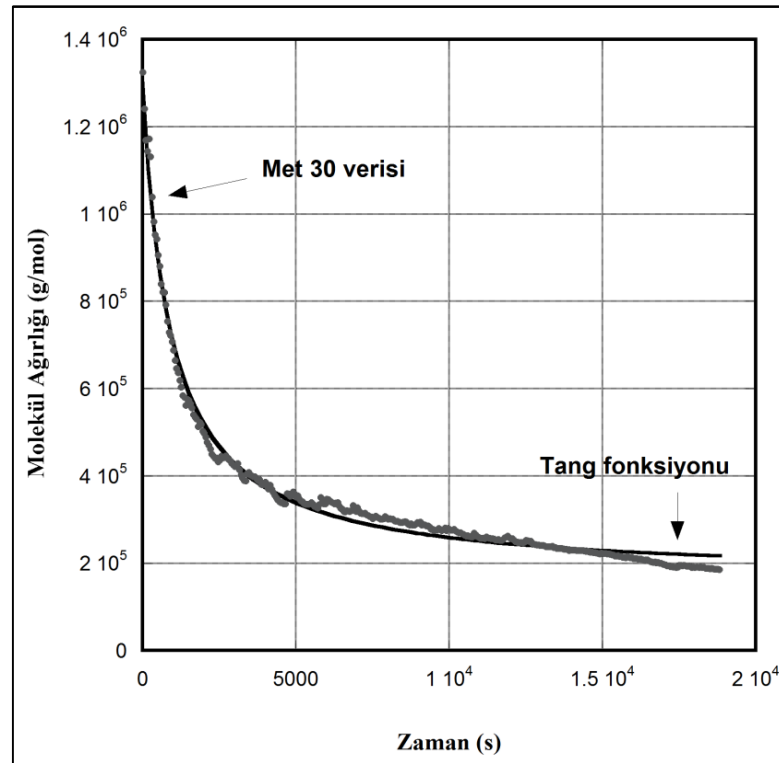
Met 30 deneylerinden birinin ışık saçılması şiddetinin verisi şekil 6.57’de verilmiştir. Met 30 deneyi üç defa tekrarlanmıştır. Başlangıç molekül ağırlığı 1300000 g/mol ve eylemsizlik yarıçapı 340 angstromdur. Kısmi Zimm yöntemiyle ağırlık ortalama molekül ağırlıkları bulunmuş ve ortalaması alınmıştır.

Molekül ağırlığının önce hızlıca azalması ve sonra yavaşça limit molekül ağırlığına yaklaşımı süreci bu deneyde de söz konusudur. Met 30 ortalama molekül ağırlığı verisi ve bu verinin OHM (şekil 6.58), Tang (şekil 6.59), Giz (şekil 6.60) modeliyle karşılaştırılması yapılmıştır.

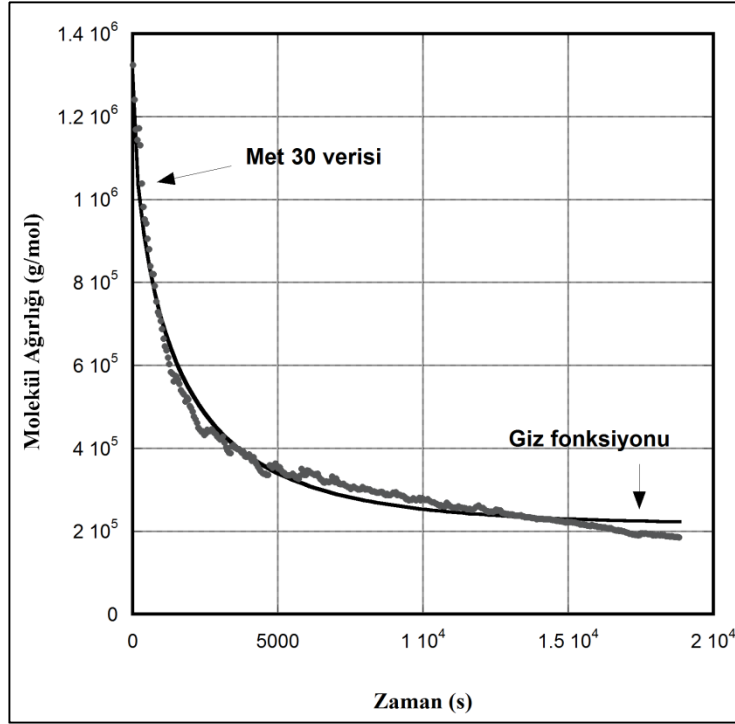
Şekil 6.58’deki OHM modelinin veriye uygulanmasından kırılma sabiti 8.78 s^{-1} ve limit molekül ağırlığı 240000 g/mol çıkmaktadır. Şekil 6.59’da verilen Tang modelinden kırılma sabiti 9.70 mol/g.s ve 164000 g/mol limit molekül ağırlığı ayrıca şekil 6.60’daki Giz modelinden de kırılma sabiti 6.82 s^{-1} ve 216000 g/mol limit molekül ağırlığı elde edilmiştir.



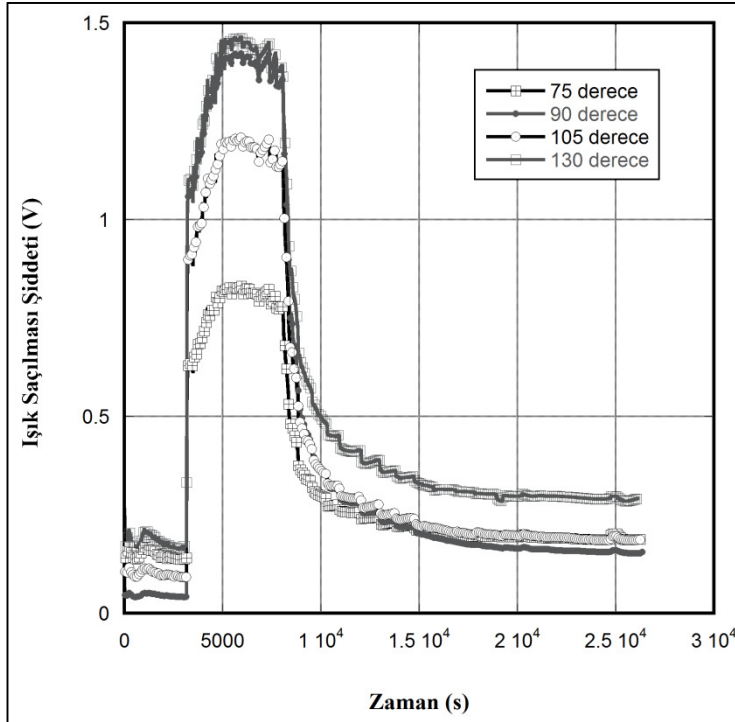
Şekil 6.58 : Met 30 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması.



Şekil 6.59 : Met 30 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.



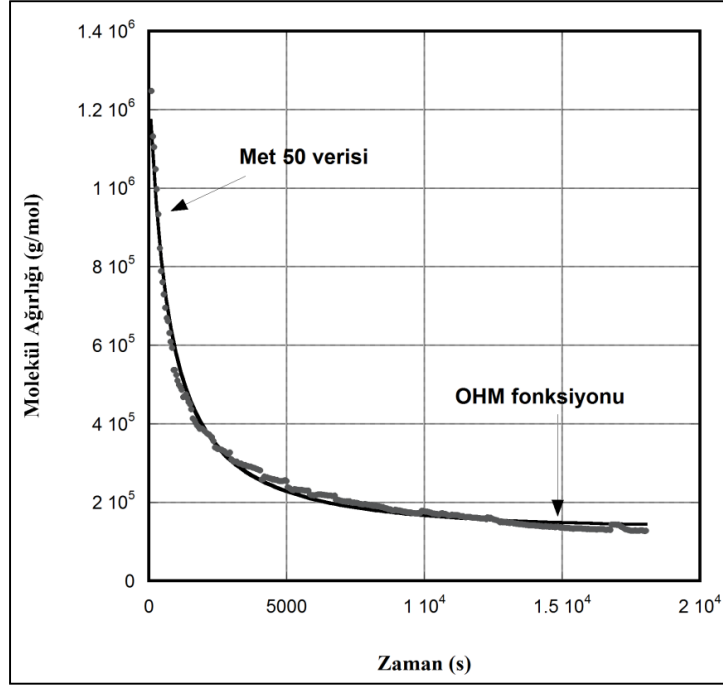
Şekil 6.60 : Met 30 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması.



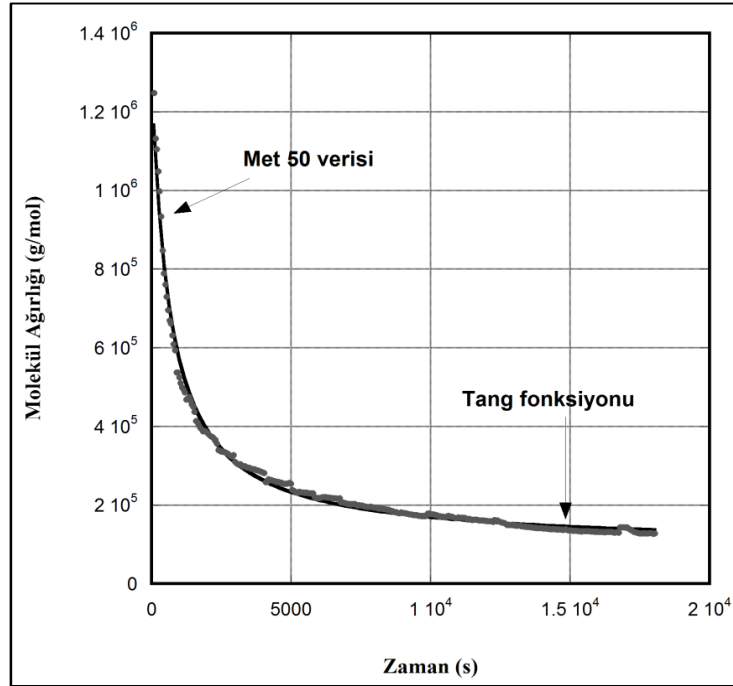
Şekil 6.61 : Met 50 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması.

Met 50 deneyleri için başlangıç molekül ağırlığı 1300000 g/mol ve eylemsizlik yarıçapı 370 angstromdur. Met 50 deneylerinden birinin ışık saçılması şiddeti verisi Şekil 6.61’de gösterilmiştir. OHM modeli ve Met 50 için ortalama molekül ağırlığı verisi şekil 6.62’de verilmiştir. Bu model için elde edilen limit molekül ağırlığı

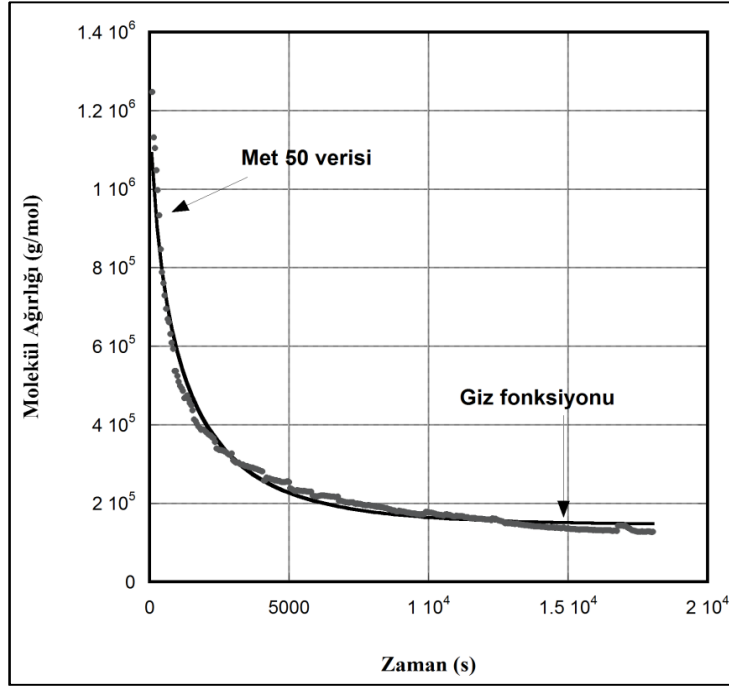
136000 g/mol ve kırılma sabiti 11.7 s^{-1} olarak bulunmuştur. Tang modeli için (şekil 6.63) limit molekül ağırlığı 95400 g/mol, kırılma sabiti 12.9 mol/g.s ve şekil 6.64'da verilen Giz modeli için limit molekül ağırlığı 147000 g/mol, kırılma sabiti ise 9.4 s^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 6.62 : Met 50 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması.

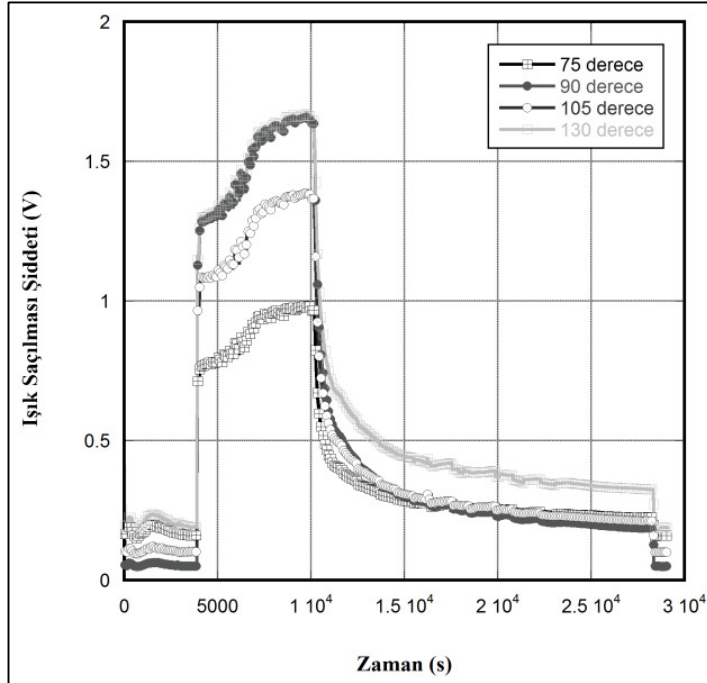


Şekil 6.63 : Met 50 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.



Şekil 6.64: Met 50 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması.

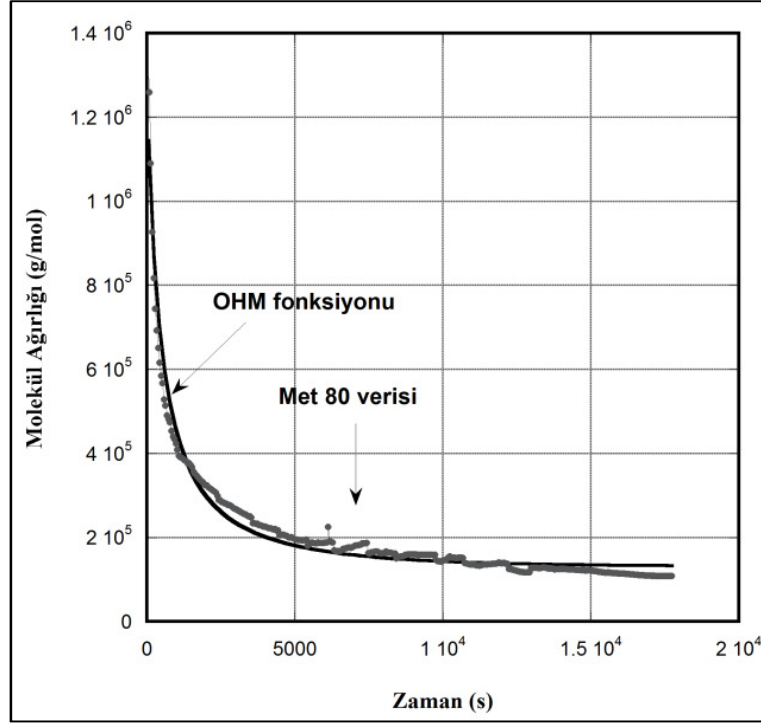
Met 80 deneyleri için başlangıç molekül ağırlığı 1300000 g/mol ve eylemsizlik yarıçapı 420 angstromdur. Met 80 deneylerinden birinin ışık saçılması şiddeti verisi Şekil 6.65’de verilmiştir.



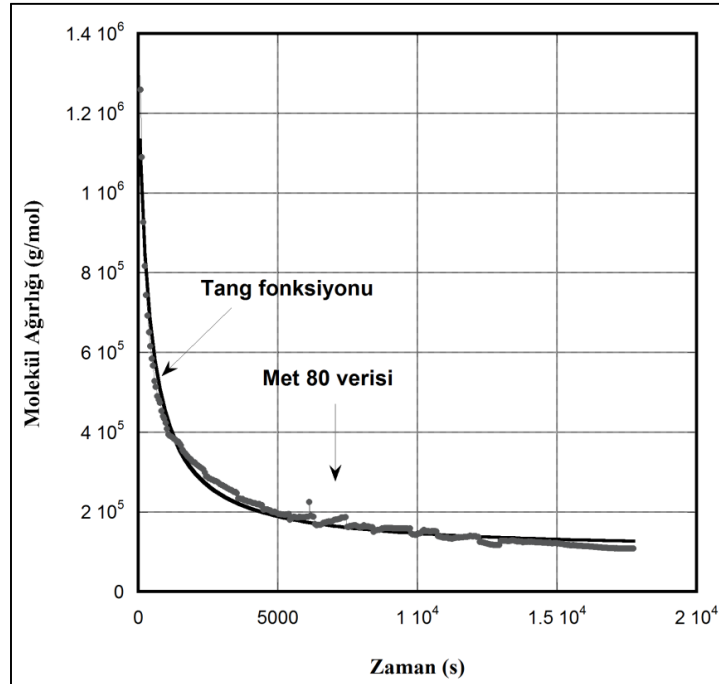
Şekil 6.65 : Met 80 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması.

OHM modelinin Met 80 için ortalama molekül ağırlığı evrimine uyumu şekil 6.66’de verilmiştir. Bu model için elde edilen limit molekül ağırlığı 130000 g/mol ve kırılma

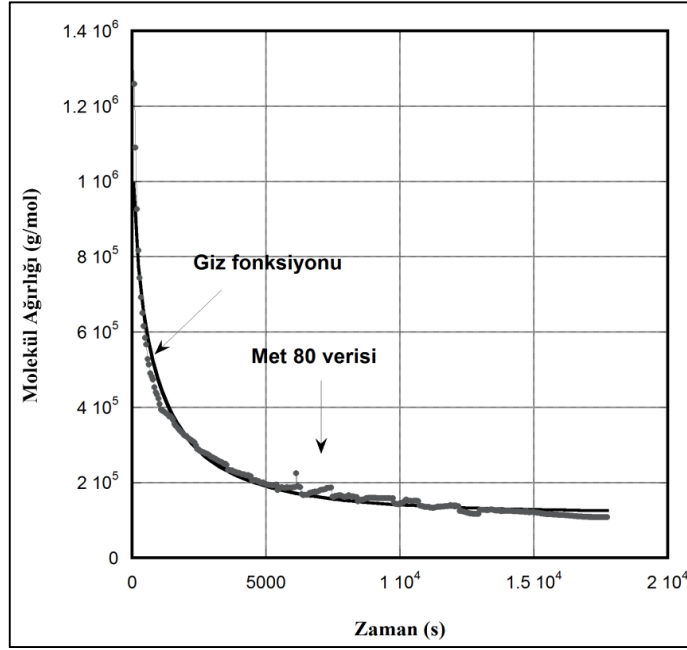
sabiti 17.9 s^{-1} olarak bulunmuştur. Şekil 6.67’de Tang modeli için limit molekül ağırlığı 99200 g/mol , kırılma sabiti 20.6 mol/g.s ve şekil 6.68’de verilen Giz modeli için limit molekül ağırlığı 123000 g/mol , kırılma sabiti ise 14.4 s^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 6.66 : Met 80 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması.

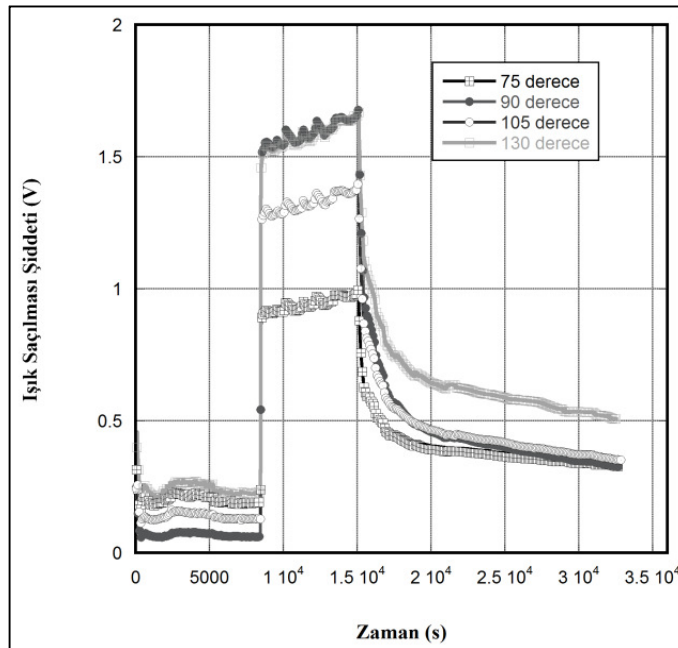


Şekil 6.67 : Met 80 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.

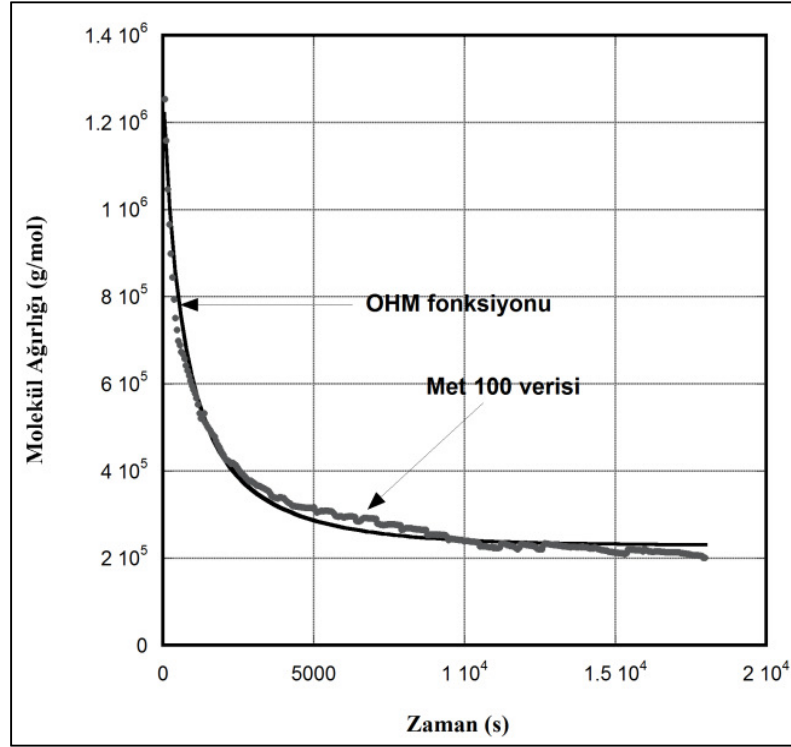


Şekil 6.68 : Met 80 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması.

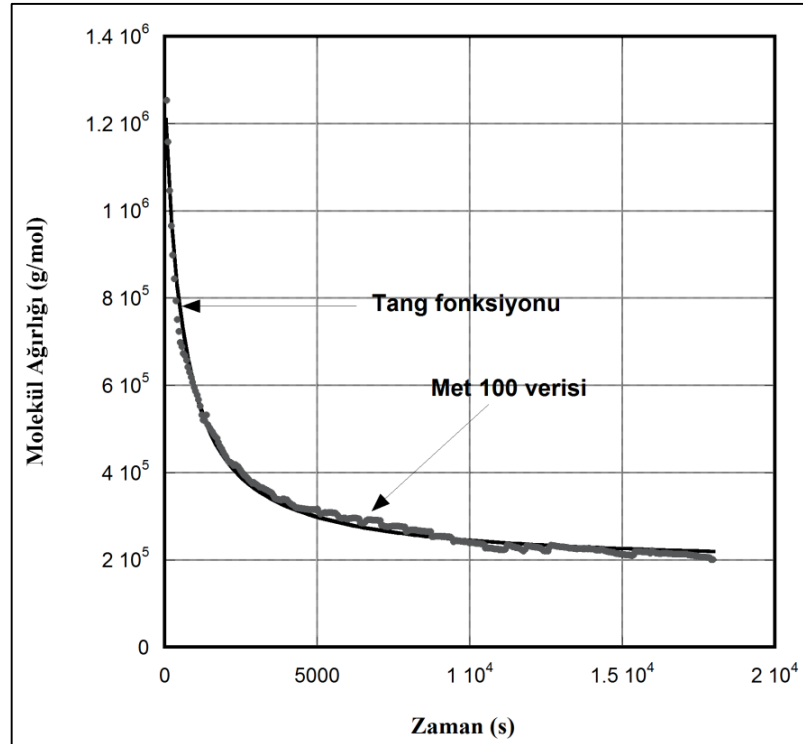
Met 100 deneylerinden biri için ışık saçılması şiddeti verisi şekil 6.69’de gösterilmiştir. Başlangıç molekül ağırlığı 1300000 g/mol ve eylemsizlik yarıçapı 420 angstromdur. Kısmi Zimm yöntemiyle ağırlık ortalama molekül ağırlıkları bulunmuş ve ortalaması alınmıştır. Molekül ağırlığının önce hızlıca azalması ve sonra yavaşça limit molekül ağırlığına yaklaşımı süreci bu deneyde de söz konusudur. Met 100 ortalama molekül ağırlığı verisi ve bu verinin OHM (şekil 6.70), Tang (şekil 6.71), Giz (şekil 6.72) modeliyle karşılaştırılması yapılmıştır.



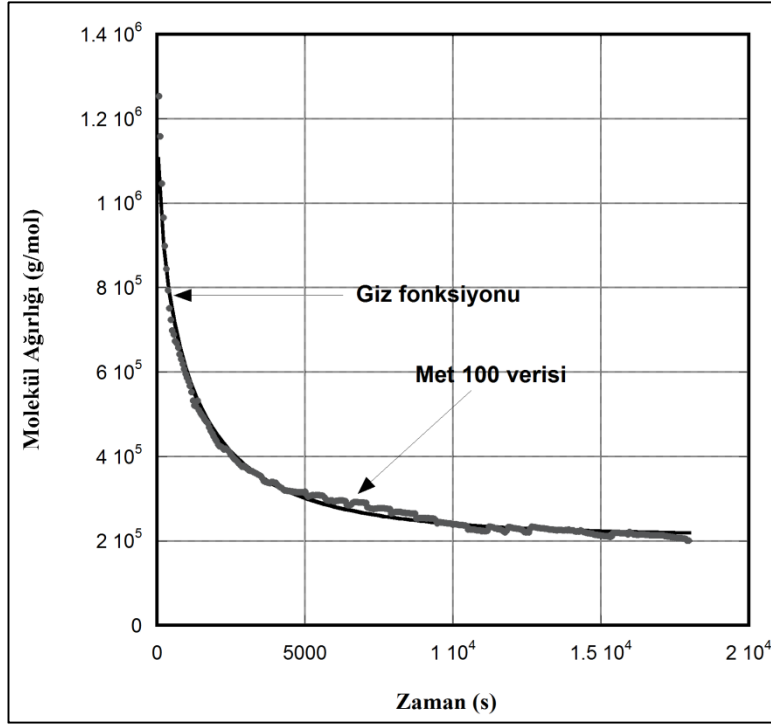
Şekil 6.69 : Met 100 birinci deneyi için dört açıda kaydedilen ışık saçılması.



Şekil 6.70 : Met 100 molekül ağırlığının OHM modeliyle karşılaştırılması.



Şekil 6.71 : Met 100 molekül ağırlığının Tang modeliyle karşılaştırılması.



Şekil 6.72 : Met 100 molekül ağırlığının Giz modeliyle karşılaştırılması.

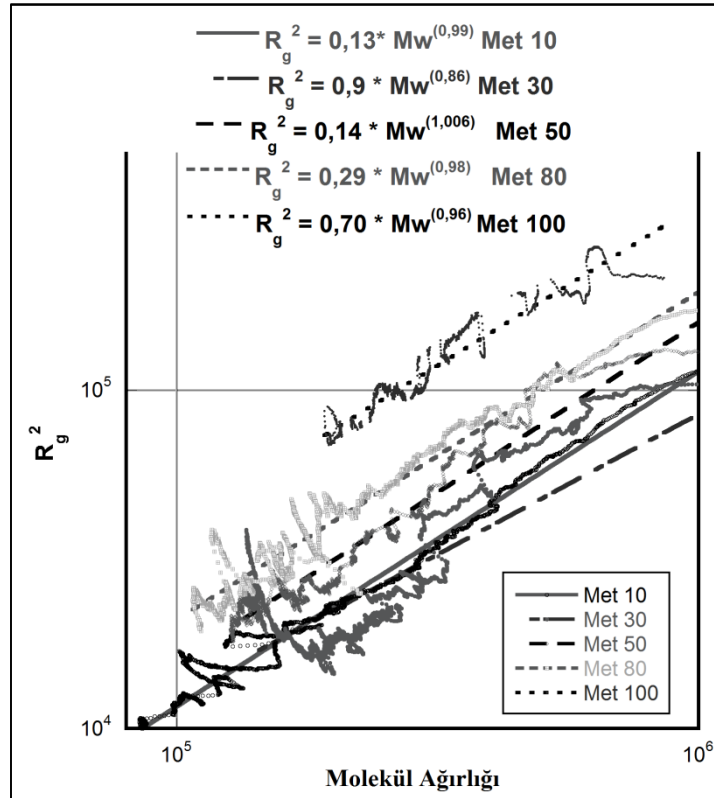
OHM, Tang ve Giz modellerinin PVP K-90 Met deneylerinden elde edilen kırılma sabitleri ve limit molekül ağırlıkları çizelge 6.6’ da özetlenmiştir.

Çizelge 6.6 : Teorik modellerden elde edilen kırılma parametreleri.

Deney	k_{OHM} (s^{-1})	k_T (mol/g.s)	k_G (s^{-1})	M_{limOHM} (g/mol)	M_{limT} (g/mol)	M_{limG} (g/mol)
Met10	11	12.4	8.9	174000	124000	176000
Met30	8.78	9.7	6.82	240000	164000	216000
Met50	11.7	12.9	9.4	136000	95900	147000
Met80	17.9	20.6	14.4	130000	99200	123000
Met100	12.3	15.8	10.4	229000	185000	214000

Tüm deneylerde ortalama molekül ağırlığının evriminde önce hızlı bir azalma sonra yavaşça limit molekül ağırlığına yaklaşım görülmektedir. Seçilen OHM, Tang ve Giz modelleri bu davranışı iyi tanımlamaktadır. Modeller molekül ağırlığı verilerine

uyumludur fakat limit molekül ağırlığı ve kırılma sabitleri farklıdır. Kırılma verimi en yüksek Met 80’de iken en düşük Met 30’dadır. Çizelge 6.6’ daki sonuçlara göre üç model için de en yüksek kırılma sabiti ve en düşük limit molekül ağırlığı Met 80, en düşük kırılma sabiti ve en yüksek limit molekül ağırlığı Met 30 için elde edilmiştir. Kırılma süresince eylemsizlik yarıçapı azalmaktadır. Bir polimer yumağı için eylemsizlik yarıçapı ve molekül ağırlığı arasında $R_g = KM^v$ ilişkisi vardır. Şekil 6.73’de Met 10-30-50-80-100 deneyleri için kırılma sürecindeki eylemsizlik yarıçapı karesi ve molekül ağırlıkları arasındaki ilişki logaritmik ölçekte verilmiştir. Grafikler beklenildiği üzere deneylerin erken safhaları dışında üstel davranış göstermektedir. Erken safhalardaki sapmalar heterojenitenin hızlıca azalması ile ilgilidir.

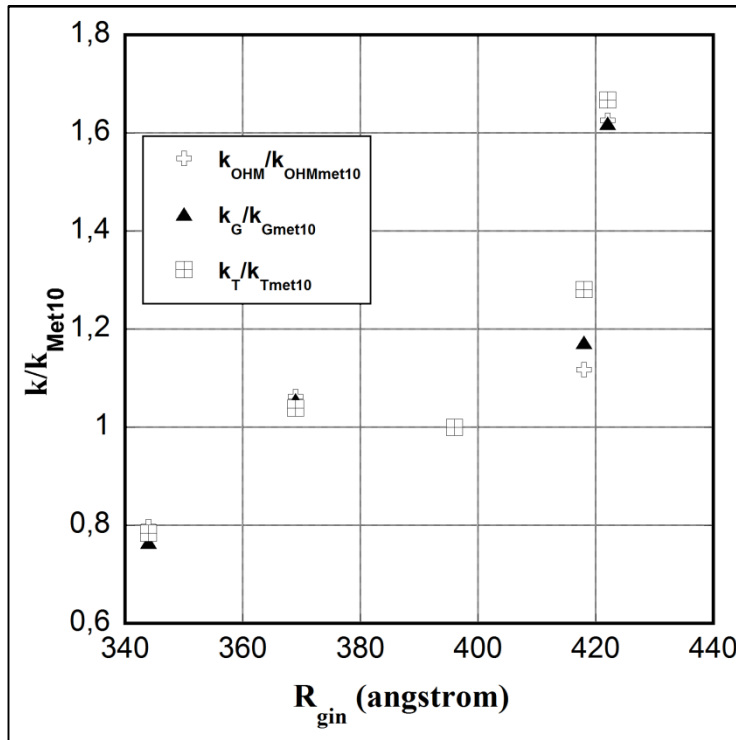


Şekil 6.73 : Molekül ağırlığının fonksiyonu olarak eylemsizlik yarıçapı.

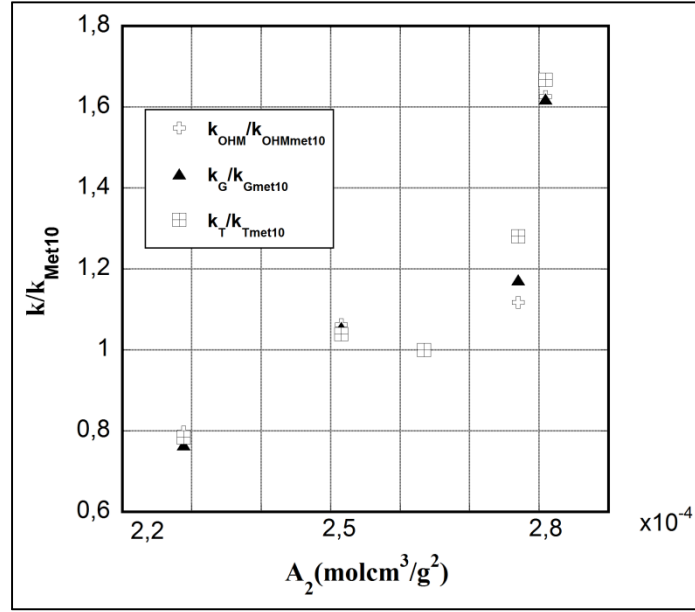
Ayrıca kısmi Zimm yöntemiyle elde edilen eylemsizlik yarıçapları z- ortalama iken molekül ağırlığı ağırlık ortalamadır. Polimer zincirlerinin ultrasesle kırılmasıyla polidispersite azalır ve bu azalmanın çoğu sonikasyonun erken safhalarında gerçekleşir. Bu nedenle sonikasyonun son safhalarında çeşitli ortalamalar birbirlerine sabit oranlarla bağıdırlar ve eylemsizlik yarıçapı ile molekül ağırlığı arasındaki üstel ilişki davranışı z-ortalama ve ağırlık ortalaması arasındaki farktan etkilenmez. Şekil 6.72’den elde edilen üsteller Met 30 dışında yaklaşık olarak bire eşittir yani $v = 0.5$

tir. Met 30 için 0.43'dur ve bu değer theta ile kötü çözücü arasında bir değerdir. Çizelge 6.5' te verilen Flory parametreleri, A_2 değerleri çözücü kalitesiyle ilgilidir. Başlangıç molekül ağırlıkları aynı olduğu için eylemsizlik yarıçapları, A_2 ve intrinsik viskoziteler çözücü kalitesi farkından dolayıdır. Çizelge 6.5' ten görüldüğü gibi Met 30 ayrıca en küçük başlangıç eylemsizlik yarıçapına sahiptir. Şekil 6.72'den elde edilen v değerleri çizelge 6.5' te verilmiştir. Elde edilen v değerleri su – metanol karışımlarının 22 °C'de PVP K-90 için theta koşullarına yakın olduğunu vurgular. Güner (1996), Güner ve Ataman (1997) polivinilprolidonun sulu ve tuzlu çözeltilerinde viskozimetrik çalışmayla aynı sonuca ulaşmışlardır.

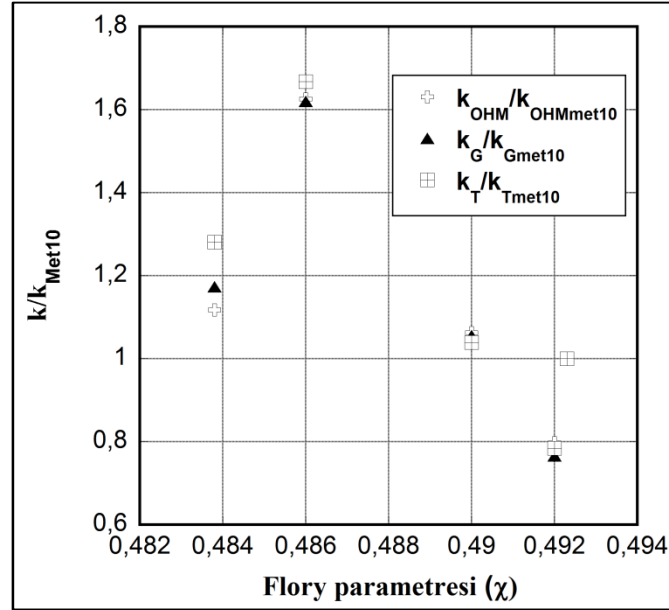
Belirtildiği üzere başlangıç molekül ağırlıkları aynı olduğu için başlangıç viskoziteleri Fox – Flory eşitliğine göre hidrodinamik hacme bağlı olup çözücü kalitesinin bir ölçüsüdür. Çizelge 6.5' e bakıldığında çözücü kalitesi parametreleri metanol yüzdesine göre monotonik değildir. Çizelgeye göre polimer zincirleri için en açık konformasyon yüzde seksenlik metanol içerisinde ve en kompakt form yüzde otuz metanollü çözücü içerisinde. Aynı çizelgeye göre A_2 değerleride Met 80 için en iyi çözücü ve Met 30 için en kötü çözücü sonucunu göstermektedir. Çözücü kalitesinin monotonik olmayan bu davranışı literatürde de görülmektedir (Melad ve diğ., 2005, Soto ve Soto 1998).



Şekil 6.74 : Kırılma sabitlerinin başlangıç R_g na göre değişimi.



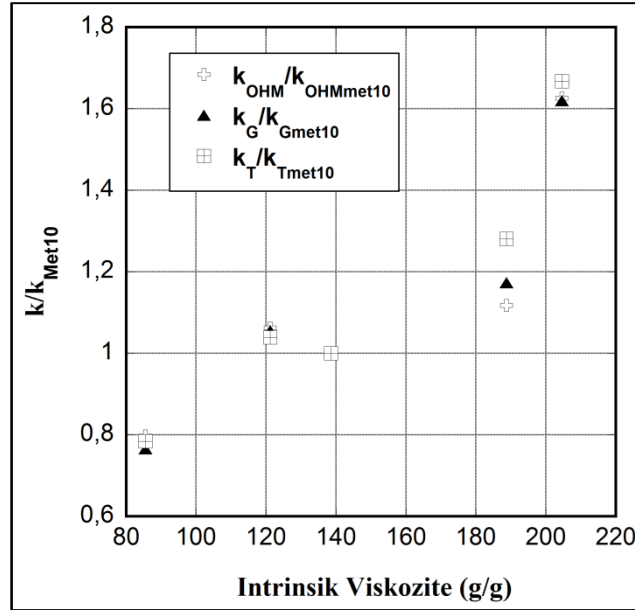
Şekil 6.75 : Kırılma sabitlerinin başlangıç A_2 katsayısına göre değişimi.



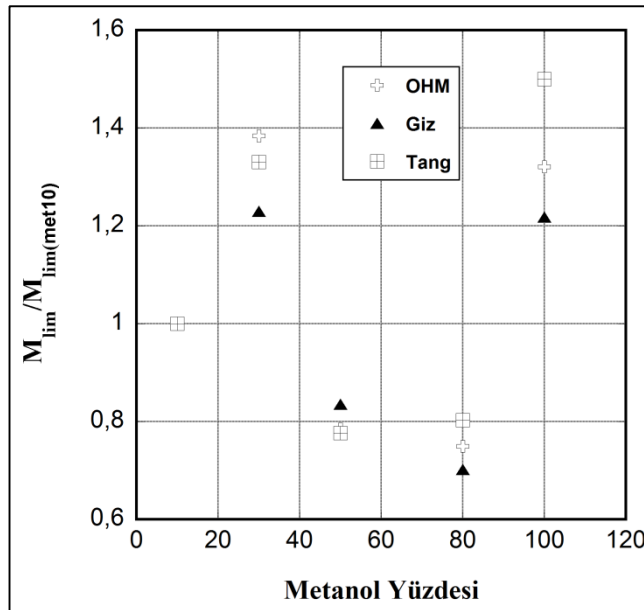
Şekil 6.76 : Kırılma sabitlerinin Flory parametresine göre değişimi.

Şekil 6.74 ve 6.75’ de başlangıç R_g ve A_2 değerleri ile üç model için elde edilen kırılma sabitlerinin değişimleri gösterilmiştir. Şekillere göre başlangıç eylemsizlik yarıçapları ve ikinci virial katsayı değerleri arttıkça kırılma sabiti değerleri artmaktadır. R_g ve A değerlerinin büyük olması çözücü içerisinde PVP K-90 zincirlerinin daha açık konformasyonda olduğunu yani çözücü kalitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu değerlere göre kırılma sabitlerinin büyük olması

çözücü kalitesinin yüksek olduğu durumda kırılma veriminin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 6.76, 6.77’de Flory parametresi ve başlangıç intrinsik viskozitesi ile kırılma sabitlerinin değişimi görülmektedir.



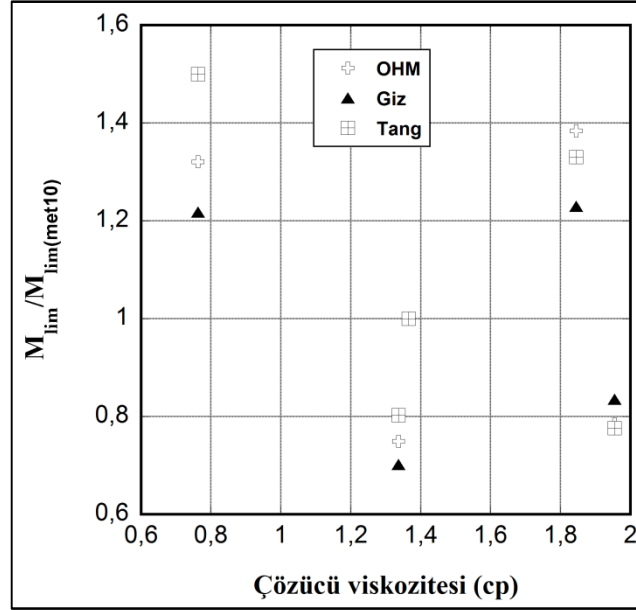
Şekil 6.77: Kırılma sabitlerinin başlangıç intrinsik viskozitesine göre değişimi.



Şekil 6.78 : Limit molekül ağırlıklarının metanol yüzdesine göre değişimi.

Flory parametresi arttıkça kırılma sabiti değerleri azalmaktadır. Flory parametresinin değerinin artması çözücü kalitesinin azaldığı anlamına gelmektedir. Başlangıç intrinsik viskozitesinin artması da iyi çözücüye yaklaşma anlamına gelmektedir yani zincirler daha açık haldedir. İntersik viskozite değeri arttıkça kırılma sabiti

değerlerinin artışı şekilde açıkça görülmektedir. Bu şekilden de çözücü kalitesi arttıkça kırılma veriminin arttığı görülmektedir. Şekil 6.78’de çözeltideki metanol yüzdesi ile üç modelden elde edilen limit molekül ağırlıklarının değişimi verilmiştir. Çözücü kalitesi arttıkça limit molekül ağırlığı azalmaktadır. Ancak, kırılma sabitleri ilişkisine benzememektedir ve limit molekül ağırlığı değerleri çözücü kalitesi ile zayıfça bir uyuma sahiptir.



Şekil 6.79 : Limit molekül ağırlıklarının çözücü viskozitesine göre değişimi.

Çizelge 6.5’ te verilen buharlaşma entalpisi monotonik olarak metanol yüzdesine bağlıdır. Kırılmanın yüksek verimli olduğu Met 80 ve en az verimli olduğu Met 30 için bu çözücü özelliklerinin değerleriyle uyumlu değildir. Aynı çizelge ölçülerek bulunan saf çözücü viskozitesi değerleri ile limit molekül ağırlıkları arasında zayıfça olsa bir uyum söz konusudur. Şekil 6.79’da modellerden elde edilen limit molekül ağırlıklarının ile çözücü viskozitesine göre değişimi görülmektedir. Bu şekle göre limit molekül ağırlığı zayıfça da olsa çözücü viskozitesine bağlıdır. Daha viskoz çözücüde kırılma daha etkilidir.

6.4 Genel Sonuçlar ve Değerlendirme

Son yıllarda endüstriyel uygulamalar ile malzeme teknolojisinde kimyasal ve fiziksel değişimleri üretebilmek için araştırmacılar enerjinin kullanıldığı yeni yöntemler, uygulama ve teknikler geliştirmektedirler. Ultrasesin kullanımı kimyasal ve fiziksel süreçler için gelecek vaat etmektedir. Ultrasesin polimer zincir kırılması işlemlerinde

kullanımı da endüstriyel ve akademik anlamda çeşitli avantajlara sahiptir. Bu çalışmada ilk defa geleneksel ultrasesle zincir kırılması yöntemlerinden farklı olarak ultrasonik polimer zincir kırılması sürekli izleme yöntemi geliştirilmiştir ve bu yöntem suda çözünen polimerler için kullanılmıştır. PVP K-90, PVP K-120 polimerleri için yapılan ve sadece bir statik ışık saçılması cihaz kullanılarak an be an elde edilen ağırlık ortalama molekül ağırlığı verisi literatürdeki Schmid, OHM, El'tsefon, Baramboim, Rodriguez, Malhotra, Tang ve Giz modelleriyle karşılaştırılmasında deneysel verilerin OHM, Tang ve Giz modelleriyle diğer modellere göre çok daha uyumlu olduğu bulunmuştur. PA polimerinin zincir kırılması için sürekli izleme sistemi statik ışık saçılması ve viskozite birlikte kullanılmıştır. Aynı anda molekül ağırlığının azalışının yanında viskozitenin de azalması gözlenebilmiştir. PA sistemi içinde OHM, Tang ve Giz modellerinin deneysel veriyle daha uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada ultrasonik zincir kırılmasına çözelti özelliklerinin etkisi de incelenmiştir. PVP K-90 polimerinin farklı oranlarda metanol – su karışımlarındaki özellikleri (eylemsizlik yarıçapı, ikinci virial katsayı, Flory parametresi, intrinsik viskozite) tespit edilmiştir. Bu çözelti özelliklerinin kırılma sürecine etkilerinde çözücü kalitesi yüksek olan çözeltide kırılma veriminin daha yüksek olduğu ve kırılma deneylerindeki şartlarda polivinilprolidonun metanol – su karışımı çözeltilerinin theta koşullarına yakın olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akyüz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A., 2008. Kinetics of ultrasonic polymer degradation: comparison of theoretical models with on-line data. *Macromol Chem. and Phys.*, Vol. **209**, no. 8, pp. 801-809.
- Akyüz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A., 2009. Effect of solvent characteristics on the ultrasonic degradation of poly(vinylpyrrolidone) studied by on-line monitoring. *Macromol Chem. and Phys.*, Vol. **210**, no. 16, pp.1331-1338.
- Ali, S. ve Ahmad, N., 1982. Solution properties and unperturbed dimensions of poly(vinylpyrrolidone). *British Poly. Jour.*, Vol. **14**, no. 3, pp. 113-116.
- Allen, N. S. ve Allen, M. E., 1992. *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*. Springer-Verlag, New York.
- Alvarez, G. M., Lopez, C. F., Munoz, G. S., 1997. Ultrasonic degradation of polyaspartates and polyglutamates. *Jour.of Poly. Sci Part B Polym. Physics*, Vol. **35**, no. 14, pp. 2379-2384.
- Apfel, R. E., 1997. Sonic effervescence: A tutorial on acoustic cavitation. *J. Acous. Soc. Am.*, Vol. **101**, no. 3, pp. 1227-1237.
- Armstron, J. K., Bwenby, R., Meiselman H., Fisher, T. C., 2004. The hydrodynamic radii of macromolecules and their effect on red blood aggregation., *Biophy. Jour.*, Vol. **87**, no. 10, pp. 4259-4270.
- Baramboim, N. K., 1974. Some peculiarities of mechanochemical breakdown of components in mechanical dispersion of polymer mixtures. *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. **18**, no. 9, pp. 2617-2621.
- Baramboim, N. K. ve Polukhino, L. M., 1973. Intensity of mechanical action and mechanical degradation of rigid polymers, *J. Mechanics of Comp. Mater.*, Vol. **9**, no. 2, pp. 323-325.
- Bartsch, M. ve Schmidt-Naake, G., 2006. Application of nitroxide-terminated polymers prepared by sonochemical degradation in the synthesis of block copolymers. *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. **207**, no. 2, pp. 209-215
- Basedow A. M. ve Ebert K. H., 1977. Ultrasonic degradation of polymers in solution. *Adv. in Poly. Sci.*, Vol. **22**, no. 1977, pp. 83-148.
- Berlin, A., 1966. The main lines of research on the chemical reactions of macromolecules. *Russ. Chem. Rev.*, Vol. **29**, no. 10, pp. 541-557.
- Berkowski, K., Potisek, S., Hickenboth, C. R., Moore, J. S., 2005. Ultrasound-induced site-specific cleavage of azo-functionalized poly(ethylene glycol). *Macromolecules*, Vol. **38**, no. 22, pp. 8975–8978.

- Boris, D. C. ve Colby, R. H.**, 1998. Rheology of sulfonated polystyrene solutions. *Macromolecules*, Vol. **31**, no. 17, pp. 5746-5755.
- Buchholz, B. A., Zahn J. M., Kenward M., Slater G. W., Barron A. E.**, 2004. Flow induced chain scission as a physical route to narrowly distributed high molar mass polymers. *Polymer*, Vol. **45**, no. 4, pp.1223-1234.
- Casale, A. ve Porter, R. S.**, 1978. *Polymer Stress Reactions*, Vol. 2., Academic Press, New York.
- Chattopadhyay, S. ve Madras, G.**, 2003. Kinetics of the enzymatic degradation of poly(vinyl acetate) solution. *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. **89**, no. 2, pp. 2579-2582
- Crum, L. A.**, 1994. Sonoluminescence, sonochemistry and sonophysics. *J. Acous. Soc. Am.*, Vol. **95**, no. 1, pp. 559-562.
- Çatalgil-Giz, H. ve Hepuzer, Y.**, 2000. Block Copolymer Synthesis and chain extension from tempo terminated chains formed by ultrasonic chain scission. *J. Applied Polymer Sci*, Vol. **77**, no. 9, pp. 1950-1953.
- Doulah, M. S.**, 1978. A proposed mechanism for the degradation of addition polymers in cavitating ultrasonic fields, *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. **22**, no. 6, pp. 1735-1743.
- Doulah, M. S.**, 1979. A diffusion model to explain the increase of reaction rate in ultrasonic cavitation. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. **18**, no. 1, pp. 76-80.
- El'tsefon, V. S., Berlin, A.**, 1964. Studies in the mechano-chemistry of polymers, *Polym. Sci. USSR*, Vol. **5**, no. 6, 668-674.
- Encina, M. W., Lissi, E., Sarasua, M., Gargallo, L., Radic, D.**, 1980. Ultrasonic degradation of polyvinylpyrrolidone-effect of peroxide linkages. *J. Polym. Sci. Polym. Let. Ed.*, Vol. **18**, no. 12, pp. 757-760.
- Florenzano, F. H., Strelitzki, R., Reed, W. F.**, 1998. Absolute, on-line monitoring of molar mass during polymerization reactions. *Macromolecules*, Vol. **31**, no. 21, pp. 7226-7238.
- Flory, P. J., Fox, T. G.**, 1951. Treatment of intrinsic viscosities. *J. Ame. Chem. Soc.*, Vol. **73**, no. 22, pp.1903-1908.
- Fuierer, P. A., Li, B., Jeon, H. S.**, 2003. Characterization of particle size and shape in an ageing bismuth titanate sol using dynamic and static light scattering. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, Vol. **27**, no: 2 pp. 185-192.
- Giz, A. T., Çatalgil-Giz, H. H., Sunar, M.**, 2001. A new model for the evolution of the molecular weight distribution of polymers during ultrasonic chain scission. *Macromol. Theo. Simul.*, Vol. **10**, no. 2, pp. 117-122.
- Glynn, P. A. R. ve Van der Hoff, B. M. E.**, 1974. Rate of degradation by ultrasonication of polystyrene in solution. *J. Macromol. Sci.*, Vol. **8**, no. 2, pp. 429-449.
- Glynn, P. A. R., Van der Hoff, B. M. E., Reilly, P. M.**, 1972. General model for prediction of molecular weight distributions of degraded polymers. *J. Macromol. Sci.*, Vol. **6**, no. 8, pp. 1653-1664.

- Gooberman, G. ve Lamb, J.**, 1960. Ultrasonic degradation of polystyrene part 2. experimental. *Jour. of Poly. Sci*, Vol. **42**, no. 139, pp. 35-48.
- Güner, A.**, 1996. Properties of aqueous salt solutions of polyvinylpyrrolidone. 1. viscosity characteristics, *J. Applied Poly. Sci.*, Vol. **62**, no. 5, pp.785-788.
- Güner, A. ve Ataman, M.**, 1997. Properties of aqueous salt solutions of poly(vinylpyrrolidone): II. polymer dimensions and thermodynamic quantities. *Polym. Int.* , Vol. **44**, no. 1, pp. 30-34.
- Harrington, R. E.**, 1966. Degradation of polymers in high speed rotary homogeneizer. *Jour. of Poly. Sci*, Vol. **4**, no. 3, pp. 489-511.
- Harrington, R. E. ve Zimm, B. H.**, 1965. Degradation of polymers by controlled hydrodynamic shear. *Jour. of Phys. Chem.*, Vol. **69** ,no. 1, pp. 161-175.
- Henglein, A.**, 1954. The formation of block-copolymers of polyacrylamide and acrylonitrile by ultrasonic waves. *Makromol. Chem.*, Vol. **14**, no. 30, pp. 128-145.
- Hiemenz, P. C.**, 1984. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*. M. Dekker, N.Y.
- Horn, A. F. ve Merrell, E. W.**, 1984. Midpoint scission of macromolecules in dilute solutions in turbulent flow. *Nature*, Vol. **312**, pp. 140-141.
- Jellinek, H. H. G. ve White, G.**, 1951. The degradation of long chain molecules by ultrasonic waves. *J. Poly. Sci.*, Vol. **6**, no. 6, pp. 745-752.
- Karmore, V. ve Madras, G.**, 2002. Thermal degradation of polystyrene by lewis acids in solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. **41**, no. 4, pp.657-660.
- Keller, A. ve Odell, J. A.**, 1985. The extensibility of macromolecules in solution. *Colloid Poly. Sci.*, Vol. **263**, no. 3, pp. 181-201.
- Kratochvil, P.**, 1982. Advances in classical light scattering from polymer solutions. *Pure and App. Chem.*, Vol. **154**, no. 2, pp. 379-393.
- Kruus, P.**, 1983. Polymerization resulting from ultrasonic cavitation, *Ultrasonics*, Vol. **21**, no. 5, pp. 201-204.
- Kruus, P. ve Patraboy, T. J.**, 1985. Initiation of polymerization with ultrasound in methylmethacrylate, *J. Phy. Chem.*, Vol. **89**, no. 15, pp. 3379-3384.
- Kuijpers, M. W. A., van Eck, D., Kemmere, M. F., Keurentjes, J. T. F.**, 2002. Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide. *Science*, Vol. **298**, no. 5600, pp. 1969-1971.
- Kuijpers, M. W. A., Jacobs, L. J. M., Kemmere, M. F., Keurentjes, J. T. F.**, 2005. Influence of CO₂ on ultrasound-induced polymerization in high-pressure fluids, *AIChE J.*, Vol. **51**, no. 6, pp. 1726-1732.
- Kulicke, W. M., Clasen, C., Lohman, C.**, 2005. Characterization of water soluble cellulose derivatives in terms of the molar mass and particle size as well as their distribution. *Macromol. Symp.*, Vol. **223**, no. 1, pp. 151-174.
- Leighton, T. G.**, 2007. Review. What is ultrasound ? *Prog. Biophy. Molec. Bio.*, Vol. **9**, pp. 3-83.

- Lorimer, J. P., Mason T. J., Kershaur, D.,** 1991. The effect of ultrasound on the encapsulation of TiO₂ pigment. *Colloid and Poly. Sci.*, Vol. **269**, no. 4, pp. 392-397.
- Madras, G. ve McCoy, B. J.,** 2001. Molecular weight distribution kinetics for ultrasonic reactions of polymers. *AIChE Jour.*, Vol. **47**, no. 10, pp. 2341-2348.
- Madras, G., Kumar, S., Chattopadhyay, S.,** 2000. Continuous distribution kinetics for ultrasonic degradation of polymers. *Poly. Deg. Stab.*, Vol. **69**, no. 1, pp. 73-78.
- Madras, G., Smith, J. M., McCoy, B. J.,** 1996. Degradation of polymethylmethacrylate in solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. **35**, no. 6, pp.1795-1800.
- Madras, G., Smith, J. M., McCoy, B. J.,** 1996. The thermal degradation of poly(alpha-methystyrene) in solution. *Poly. Deg. Stab.*, Vol. **52**, no. 3, pp.349-358.
- Malhotra, S. L.,** 1982. Ultrasonic modification of polymers 2. Degradation of polystyrene substituted polystyrene and polyvinyl carbozole in the presence of flexible chain polymers. *J. Macromol. Sci.*, Vol. **18**, no. 7, pp. 1055-1085.
- Malhotra, S. L. ve Gauthier, J. M.,** 1982. Ultrasonic modification of polymers 1. Degradation of polystyrene in the presence of various polyalkyl methacrylates. *J. Macromol. Sci.*, Vol. **18**, no. 5, pp. 783-816.
- Mason, T. J.,** 1999. *Sonochemistry*. Oxford University Press., New york.
- Mason, T. J. ve Lorimer, J. P.,** 1988. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasoun in Chemistry*. Ellis Harwood Ltd., New york.
- Mason, T. J. ve Lorimer, J. P.,** 2003. *Applied Sonochemistry*. Wiley VCH., New york.
- Mazi, H., Kibarar, G., Güner, A.,** 2002. Degradation kinetics of poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) by persulphate anion in aqueous solutions, *Ir. Poly. Jour.*, Vol. **10**, no. 5, pp. 277-282.
- Melad, O., Abu, T. O., Barak, R.,** 2005. Viscometric investigation of polyvinylpyrrolidone in mixed solvents and with varying temperatures. *Chi. J. Poly. Sci.*, Vol. **23**, no.4, pp. 367-371.
- Mostafa, M. A.,** 1958. Degradation of addition polymers by ultrasonic waves III. experimental. *J. Poly. Sci.*, Vol. **28**, no. 118, pp. 499-518.
- Mostafa, M. A.,** 1958. A mechanism of degradation of long chain molecules by ultrasonic waves. *J. Poly. Sci.*, Vol. **33**, no. 126, pp.323-335.
- Nguyen, T. Q. ve Kausch, H. H.,** 1985. Influence of nozzle geometry on polystyrene degradation in convergent flow. *Colloid Poly. Sci.* , Vol. **269**, no. 11, pp. 1099-110.
- Nguyen, T. Q. ve Kausch, H. H.,** 1990. Effects of solvent viscosity on polystyrene degradation in transien elnogational flow. *Macromolecules*, Vol. **23**, no. 124, pp. 5137-5145.

- Nguyen, T. Q. ve Kausch, H. H.**, 1992. Chain extension and degradation in convergent flow. *Polymer*, Vol. **33**, no. 12, pp. 2611-2621.
- Ooi, S. K. ve Biggs, S.**, 2000. Ultrasonic initiation of polystyrene latex synthesis. *Ultrasonics Sonochem.*, Vol. **7**, no. 3, pp. 125-133.
- Ovenall, D. W., Hastings, G. W., Allen, P. F.**, 1958. The degradation of polymer molecules in solution under the influence of ultrasonic waves, kinetic analysis. *J. Polym. Sci.*, Vol. **33**, no. 126, pp. 207-212.
- Ovenall, D. W., Hastings, G. W., Allen, P. F., Burnet, G. M.**, 1958. The degradation of polymer molecules in solution under the influence of ultrasonic waves, the rate equation and the limiting degree of polymerization. *J. Polym. Sci.*, Vol. **33**, no. 127, pp. 213-225.
- Paril, A., Alb, A. M., Reed, W. F.**, 2007. Online monitoring of the evolution of polyelectrolyte characteristics during postpolymerization modification processes. *Macromolecules*, Vol. **40**, no. 13, pp. 4409-4413.
- Paril, A., Alb, A. M., Giz, A., Catalgil-Giz, H.**, 2007. Effect of medium pH on the reactivity ratios in acrylamide acrylic acid copolymerization. *J. App. Poly. Sci.*, Vol. **103**, no. 2, pp. 968-974.
- Paril, A., Alb, A. M., Giz, A., Catalgil-Giz, H.**, 2008. Online monitoring of 4-vinylbenzene sulfonic acid sodium salt - acrylamide copolymerization in water. *Macro. Sympo.*, Vol. **275**, no. 1, pp. 266-274.
- Paulesse, J. M. J. ve Sijbesma, R. P.**, 2006. Ultrasound in polymer chemistry: revival of an established technique. *Jour. Polymer Science: Part A: Poly. Chem.*, Vol. **44**, no. 19, pp. 5445-5453.
- Pecha, R. ve Gompf, B.**, 2000. Microimplosions: Cavitation collapse and shock wave emission on a nanosecond time scale. *Physical Review Let.*, Vol. **84**, no. 6, pp. 1328-1331.
- Pielichowski, K. ve Njuguna, J.**, 2005. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Tech., Crewe, UK.
- Plesset, M. S. ve Prosperetti, A.**, 1977. Bubble dynamics and cavitation. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. **9**, no. 8100, pp. 145-185.
- Price, G. J.**, 2003. Recent developments in sonochemical polymerization. *Ultra. Sonochem.*, Vol. **10**, no., 4-5, pp. 277-283.
- Price, G. J. ve Clifton, A. A.**, 1996. Sonochemically assisted modification of polyethylene surface. *Macromolecules*, Vol. **29**, no. 17, pp. 5664-5670.
- Price, G. J. ve Clifton, A. A.**, 1999. Surface modification of poly (vinyl chloride) using high intensity ultrasound. *Polymer International*, Vol. **48**, no. 11, pp. 1141-1146.
- Price, G. J., Smith P. F., West P. J.**, 1991. Ultrasonically initiated polymerization of methylmethacrylate. *Ultrasonics*, Vol. **29**, no. 2, pp. 166-170.
- Price G. J., Norris D. J., West P. J.**, 1992. Polymerization of methyl methacrylate initiated by ultrasound. *Macromolecules*, Vol. **25**, no. 24, pp. 6447-6454.

- Rabek, J. F.**, 1995. *Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods*. Chapman and Hall., London, UK.
- Rodriguez, F. ve Winding, C. C.**, 1959. Mechanical degradation of polyisobutylene solutions. *Ind. Eng. Chem.*, Vol. **51**, no. 10, pp.1281-1284.
- Rubinstein, M. ve Colby, R. H.**, 2003. *Polymer Physics*, Oxford University Press., New york
- Ryskin, G. J.**, 1987. Calculation of the effect of polymer additive in a converging flow. *Jour. Fluid Mech.*, Vol. **178**, no. 87, pp. 423-440.
- Santos, M. B., Bodunov, E. N., Valeur, B.**, 2008. History of the Kohlrausch (stretched exponential) function: pioneering work in luminescence. *Ann. Phys. (Berlin)*, Vol. **17**, no. 7, pp. 460 – 461.
- Shima, A.**, 1997. Studies on bubble dynamics. *Shock waves*, Vol. **7**, no. 1, pp. 33-42.
- Sivalingam, G., Agarwal, N., Madras, G.**, 2004. Distrubuted midpoint chain scission in ultrasonic degradation of polymers. *AIChE Jour.*, Vol. **50**, no. 9, pp. 2258-2265.
- Shogbon, C. B., J. L., Zhang, H., Benicewicz, B. C., Akpalu, Y. A.**, 2006. Determination of the molecular parameters and studies of the chain conformation of polybenzimidazole in DMAc/LiCl, *Macromolecules*, Vol. **39**, no. 26, pp. 9409-9418.
- Strobl, G.**, 2007. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Springer Verlag, Berlin.
- Sun, S. F.**, 2004. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles*, Issues. J. Wiley and Sons, New Jersey.
- Suslick, K. S.**, 1989. The chemical effects of ultrasound. *Scientific Am.*, Vol. **February**, pp. 80-86.
- Suslick, K. S.**, 1990. Sonochemistry. *Science*, Vol. **247**, no. 4949, pp. 1439-1445.
- Suslick, K. S., Didenko, Y., Fang, M. F., Hyeon, T., Kolbeck, K. J., McNamara, W. B., Mdleleni, M. M., Wong, M.**, 1999. Acoustic Cavitation and its chemical consequences. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, Vol. **357**, no. 337, pp. 335-353.
- Tang, S. Y., Liu, D. Z.**, 2006. Effect of concentration on ultrasonic degradation of chlorinated polypropylene. *Adv. Tech. Mater. Process.*, Vol. **8**, no. 2, pp. 180-187.
- Teraoka, I.**, 2002. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. J.Wiley and Sons. New York.
- Urban, M. W. ve Salazar-Rojaz, E. M.**, 1988. Ultrasonic PTC modification of poly(vinylidene fluoride) surfaces and their characterization. *Macromolecules*, Vol. **21**, no. 2, pp. 372-378.
- Vijayalakshmi, S. P. ve Madras, G.**, 2006. Photodegradation of poly(vinyl alcohol) under UV and pulsed-laser irradiation in aqueous solution. *Jour. Applied Polym. Sci.* Vol. **102**, no. 2, pp. 958-966

- Wang, M., Smith, J. M., McCoy, B. J.,** 1995. Continuous kinetics for thermal degradation of polymers in solution. *AIChE Journal*, Vol. **41**, no. 6, pp.1521-1533.
- Weissler, A.,** 1950. Depolymerization by ultrasonic irradiation: the role of cavitation. *J. Appl. Phy.*, Vol. **21**, no. 171, pp. 171-176.
- Xiaa, H. ve Qi, W.,** 2002. Polymerization rate and mechanism of ultrasonically initiated emulsion polymerization of n-butyl acrylate. *Ultrasonics Sonochem.*, Vol. **9**, no. 3, pp. 151-158.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ali Özhan Akyüz

Doğum Yeri ve Tarihi: Gediz – 12.11.1976

Lisans Üniversitesi: Dokuz Eylül Üniversitesi, Fizik Eğitimi, 1998

Yüksek Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği, 2003

Yayın Listesi:

Akyüz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A., 2008. Kinetics of ultrasonic polymer degradation: comparison of theoretical models with on-line data. *Macromol Chem. and Phys.*, Vol. **209**, pp. 801-809.

Akyüz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A., 2009 : Effect of solvent characteristics on the ultrasonic degradation of poly(vinylpyrrolidone) studied by on-line monitoring. *Macromol Chem. and Phys.*, Vol. **210**, pp.1331-1338.