

119481

**ULTRASES KULLANILARAK
ELDE EDİLEN ETİKETLİ POLİMERLER
VE UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Yük.Kimya Müh. Ayşegül ÖNCÜL KOÇ
(Enstitü No: 509930009012)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Mayıs 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Kasım 2001

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Huçeste Giz

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Baki Hazer (K.Ü.)

Prof.Dr. Hüseyin Yıldırım (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Oğuz Okay (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Yusuf Yağcı (İ.T.Ü.)

KASIM 2001

119481

ÖNSÖZ

Polimer endüstrisinde ultrases uygulamaları, alternatif yöntemlerin kullanımı açısından oldukça önem taşımaktadır. Bu çalışmayla gerçekleştirdiğimiz iki yeni uygulama, polimer endüstrisinde ultrases kullanımı için yeni yöntemler kazandırmaktadır. Bu yöntemlerden ilki, piren ve 2,2,6,6 – Tetra – metil –1- piperidiniloksi (TEMPO) etiketli polimerlerin eldesi ve TEMPO etiketli polimerlerin stiren bloklarıyla uzatılmasına dayanan blok kopolimerizasyon yöntemidir. İkincisi ise, ultrasesle polimer zincirlerinin kırılmasından sonra sonlanma aşamasının incelenerek polimerlerin k_{td} / k_{tc} oranının saptanmasında kullanılan yeni bir yöntemdir.

Çalışmalarım süresince, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Huceste Giz'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca simülasyon çalışmalarında büyük katkılarından dolayı Doç. Dr. Ahmet Giz'e de teşekkürlerimi sunarım.

TEMPO kararlı radikalini bize tanıştıran ve çalışmamızda fikirlerini ve yardımlarını esirgemeyen, laboratuvarındaki olanaklardan faydalanmamıza izin veren Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya, ayrıca GPC ölçümlerinde yardımcı olan arkadaşım Yard. Doç. Dr. Yeşim Hepuzer'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarındaki olanaklardan yararlanmamıza izin veren Prof. Dr. Önder Pekcan'a ve Floresans Spektroskopisi ölçümü için yardım eden arkadaşım Araş. Gör. Şaziye Uğur'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca olduğu gibi, doktora süresince de beni destekleyen annem Hüsniye Öncül'e de burada teşekkür etmekten gurur duyarım.

Mayıs 2001

Ayşegül ÖNCÜL KOÇ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
1.1. Ultrasesin Tanımı	3
1.2. Ultrasesin Kısa Tarihçesi	4
1.3. Ultrasesin Endüstriyel Kullanımı	5
1.4. Ultrasesin Genel Prensipleri	5
1.4.1. Kavitasyon ve Kavitasyonu Etkileyen Faktörler	5
1.4.1.1. Uygulanan Frekansın Etkisi	8
1.4.1.2. Çözücünün Etkisi	8
1.4.1.3. Sıcaklığın Etkisi	8
1.4.1.4. Gaz Tipi ve İçeriği	8
1.4.1.5. Uygulanan Dış Basıncın Etkisi	9
1.5. Ultrasesin Sonokimya Kullanımı	9
1.5.1. Sonokimya Kullanılan Ultrases Cihazları	9
1.5.1.1. Ultrasonik Temizleme Banyosu.	9
1.5.1.2. Ultrasonik Prob	10
1.5.2 Sonokimyasal Aktivite	10
1.5.3. Sonokimyanın Uygulamaları	11
1.5.3.1. Homojen Sıvı Faz Reaksiyonları	11
1.5.3.2. Heterojen Sistemler	12
1.6. Ultrasesin Polimer Sonokimyasında Kullanımı	14
1.6.1. Ultrasesin Polimer Sentezinde Kullanımı	14
1.6.1.1. Sadece Monomer İçeren Sistemler	14
1.6.1.2. Monomer - Polimer Sistemleri	15
1.6.1.3. Polimer – Polimer Sistemleri	15
1.6.2. Ultrasesin Polimer Zinciri Kırılmasında Kullanımı	16
1.6.2.1. Polimer Zincir Kırılması Mekanizmaları	16
1.6.2.2. Frekansın Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi	19
1.6.2.3. Çözücünün Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi	19
1.6.2.4. Sıcaklığın Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi	20
1.6.2.5. Gaz Yapısının Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi	20
1.6.2.6. Şiddetin Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi	20
1.6.2.7. Dış Basıncın Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi	21
1.6.2.8. Molekül Ağırlığı ve Derişimin Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi	21
1.7. Blok Kopolimerizasyonu	22
1.8. 2,2,6,6-Tetrametil-1-Piperidiniloksi (TEMPO)	24
3. DENEYSEL KISIM	26

2.1. Uzun Zincirli Polimerlerin Sentezi	26
2.1.1. Kullanılan Maddeler	26
2.1.1.1. 2,2'Azobisisobutironitril (AIBN)	26
2.1.1.2. Metilmetakrilat (MMA), Etilmetakrilat (EMA) ve Stiren (S)	26
2.1.1.3. Metil etil keton (MEK), Toluen, Benzen	26
2.1.1.4. Aseton, Metanol	27
2.1.2. Polimerizasyon	27
2.1.3. Molekül Ağırlıklarının Ölçülmesi	28
2.2. Etiketli Polimer Eldesi	29
2.2.1. 2,2,6,6-tetra metil-1-piperidiniloksi (TEMPO) Uç Gruplu Polimerlerin Eldesi	29
2.2.2. Deneysel Çalışma	30
2.3. Blok Kopolimer Sentezi	31
2.3.1. Deneysel Çalışma	32
2.3.1.1. Kopolimerizasyon Çalışmaları	32
2.3.1.2. Kopolimerlerin Molekül Ağırlıkları Ölçümü	33
2.4. Piren Bağlı Polimerlerin Eldesi	36
2.4.1. Deneysel Çalışma	37
2.5. Ultrases Ortamında Sonlanma Mekanizmasının Belirlenmesi	39
2.5.1. Ultrases Ortamında Sonlanma Aşamaları ve Önemi	39
2.5.2. Deneysel Çalışma	46
2.5.2.1. Ultrasesle Zincir Kırma	46
2.5.2.2. ¹ H-NMR Ölçümleri	46
2.5.2.3. Ultrases Ortamında Sonlanma Mekanizmasını Belirleme Çalışmaları	46
4. SİMULASYONLAR	50
3.1. Zincir kırma çalışmaları sırasındaki reaksiyonlar ve zincir kırılması ortamına etkileri.	50
3.1.1. Zincir Kırılma Reaksiyonları	53
3.1.1.1. Ölü Zincir Kırılması	53
3.1.1.2. Radikal Zincir Kırılması	53
3.1.1.3. Diradikal Zincir Kırılması	53
3.1.2. Orantısız Sonlanma Reaksiyonları	56
3.1.2.1. İki Radikal Zincirin Orantısız Sonlanma Reaksiyonu	56
3.1.2.2. Bir Radikal Zincir, Bir Diradikal Zincir Orantısız Sonlanma Reaksiyonu	56
3.1.2.3. İki Diradikal Zincirin Orantısız Sonlanması	56
3.1.3. Birleşme İle Sonlanma Reaksiyonları	59
3.1.3.1. İki Radikal Zincirin Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu	59
3.1.3.2. Bir Radikal Zincir ve Bir Diradikal Zincir Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu	59
3.1.3.3. İki Diradikal Zincir Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu	59
3.1.4. Radikal Tutucu İle Sonlanma Reaksiyonları	60
3.1.4.1. Radikal Zincirin Radikal Tutucu ile Sonlanma Reaksiyonu	60
3.1.4.2. Diradikal Zincirin Radikal Tutucu ile Sonlanma Reaksiyonu	60
3.1.5. Zincir Konsantrasyonlarının Zamana Bağlılığı ve Parametreler	60
3.2. Simülasyonlar	62
3.2.1. Simülasyon-1	62
3.2.2. Simülasyon-2	64
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69

KAYNAKLAR	73
EKLER	76
ÖZGEÇMİŞ	82



KISALTMALAR

PMMA	: Polimetil metakrilat
PEMA	: Polietil metakrilat
PS	: Polistiren
TEMPO	: 2,2,6,6-tetra metil-1-piperidiniloksi
PVA	: Polivinil alkohol
AN	: Akrilonitril
HEC	: Hidroksietil selüloz
PEO	: Polietilenoksit
PRMA	: Polialkil metakrilat
DPPH	: Difenil pikrilhidrazil
AIBN	: 2,2 Azobisisobutironitril
MEK	: Metil etil keton
THF	: Tetrahidrofuran
GPC	: Gel Permeation Chromotography
H-NMR	: Proton Nuclear Magnetic Resonance
US	: Ultrases
CEB	: 2- Kloro etil benzen

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Bazı endüstriyel ultrases kullanımları.....	6
Tablo 2.1. Uzun zincirli polimer sentezinde kullanılan deney parametreleri.....	29
Tablo 2.2. Kopolimerizasyon deney parametreleri.....	33
Tablo 2.3. Elde edilen blok kopolimerlerin heterojenlik indisleri ve % M_n 'deki artış miktarları.....	36
Tablo 2.4. Polimerlerde hesaplanan bağ kuvvetleri.....	43
Tablo 2.5. 150 dakika ultrasese bırakılan CEB bağlı PMMA için $^1\text{H-NMR}$ verileri.....	47
Tablo 4.1. PS, PMMA ve PEMA polimerleri için 20°C'de hesaplanan k_{td} / k_{tc} oranları.....	71
Tablo 4.2. PS ve PMMA polimerleri için literatürde bulunan k_{td} / k_{tc} oranları.....	72

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1: Ses frekans aralıkları.....	3
Şekil 1.2: Sıvı içerisinde sesin ilerlemesi, kavitasyon kabarcığı oluşması ve çökmesi.....	7
Şekil 1.3: Kavitasyon Kararlılığı için Yarık Modeli a) Pozitif dış basınç b) Negatif dış basınç.....	7
Şekil 1.4: Sonokimyada kullanılan ultrasonik temizleme banyosu.....	10
Şekil 1.5: Sonokimyada kullanılan ultrasonik prob sistemi.....	10
Şekil 1.6: Homojen bir sıvıda kavitasyon.....	11
Şekil 1.7: Katı yüzey yakınında kavitasyon.....	12
Şekil 1.8: Partikül ortamında kavitasyon.....	13
Şekil 1.9: İki fazlı sıvı ortamında kavitasyon.....	13
Şekil 1.10: TEMPO radikali ile bir polimer zincirinin (polistirenin) reversibl sonlanması.....	25
Şekil 2.1: 2,2'Azobisisobutironitril (AIBN).....	26
Şekil 2.2: Yüksek Vakum Sistemi.....	27
Şekil 2.3: 2,2,6,6-tetra metil-1-piperidiniloksi (TEMPO).....	30
Şekil 2.4: TEMPO bağlı PEMA2'nin GPC'de bulunan molekül ağırlığı dağılımı, $M_n=40\ 000$, $M_w/M_n=3.1$	30
Şekil 2.5: TEMPO bağlı PMMA2'nin GPC'de bulunan molekül ağırlığı dağılımı, $M_n=50000$, $M_w/M_n=2.8$	31
Şekil 2.6: PMMA polimerine ultrasese ortamında TEMPO Eklenmesi reaksiyonu.....	32
Şekil 2.7: TEMPO bağlı PMMA'a stiren monomerinin eklenmesiyle PMMA-PS blok kopolimerinin elde edilmesi.....	32
Şekil 2.8: Soldaki pik bulk ortamda hazırlanmış PEMA-PS Blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı($M_n=119\ 000$, $M_w/M_n=2.1$), sağdaki pik TEMPO bağlı PEMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı ($M_n=40\ 000$, $M_w/M_n=3.1$).....	34
Şekil 2.9: Soldaki pik çözücülü ortamda hazırlanmış PEMA-PS blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı ($M_n=110\ 000$, $M_w/M_n=2.0$), sağdaki pik TEMPO bağlı PEMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı ($M_n=40000$, $M_w/M_n=3.1$).....	34
Şekil 2.10: Soldaki pik bulk ortamda hazırlanmış PMMA-PS Blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı değişimi ($M_n=146\ 000$, $M_w/M_n=1.8$), sağdaki pik TEMPO bağlı PMMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı($M_n=50\ 000$, $M_w/M_n=2.8$).....	35
Şekil 2.11: Soldaki pik çözücülü ortamda hazırlanmış PMMA-PS Blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı($M_n=118\ 000$, $M_w/M_n=1.9$), sağdaki pik TEMPO bağlı PMMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı($M_n=50\ 000$, $M_w/M_n=2.8$).....	35
Şekil 2.12: 1-Piren metanol.....	37

Şekil 2.13: 75 dakika ultrasese bırakılan, piren bağlı PEMA'nın filmde alınan

fluoresans spektroskopisi.	38
Şekil 2.14: Piren uç gruplu polietil metakrilat örneğinin kloroformda alınan aromatik bölge H-NMR spektrumu.....	38
Şekil 2.15: 150 dakika ultrasese bırakılan CEB bağlı PMMA'ın H-NMR spektrumu.....	47
Şekil 2.16: PS2'nin CEB varlığında (□) ve yokluğunda (Δ), polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.....	48
Şekil 2.17: CEB varlığında (Δ) ve yokluğunda (□), PMMA2 örneklerinin ultrasesle zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.....	49
Şekil 2.18: CEB varlığında (Δ) ve yokluğunda (□), PEMA2 örneklerinin ultrasesle zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.....	49
Şekil 3.1: Radikal tutucunun olduğu durumda PS2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi: deneysel verileri (□), simülasyon verileri (o) görülmektedir.....	51
Şekil 3.2: Radikal tutucunun olmadığı durumda PS2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi: deneysel verileri (□), simülasyon verileri (o) görülmektedir.....	52
Şekil 3.3: Radikal tutucunun olduğu durumda PMMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi. deneysel verileri (□), simülasyon verileri (o) görülmektedir.....	54
Şekil 3.4: Radikal tutucunun olmadığı durumda PMMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi. deneysel verileri (◇) ile, simülasyon verileri ise eğri ile gösterilmektedir.....	55
Şekil 3.5: Radikal tutucunun olduğu durumda PEMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi: deneysel verileri (□), simülasyon verileri (o) görülmektedir.....	57
Şekil 3.6: Radikal tutucunun olmadığı durumda PEMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi: deneysel verileri (o) ile, simülasyon verileri ise eğri ile gösterilmektedir.....	58
Şekil 3.7: PS örneklerinin ultrasesle zincir kırılması sırasında elde edilen, sırasıyla Δ ile ve □ ile gösterilen, CEB varlığında ve yokluğunda, sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi, $1/5$, $1/7$, $1/10$ ve $1/20$ k_{td}/k_{tc} oranlarına göre benzeştirilen simülasyon eğrileri.....	63
Şekil 3.8: PMMA örneklerinin ultrasesle zincir kırılması sırasında elde edilen, sırasıyla □ ile ve Δ ile gösterilen, CEB varlığında ve yokluğunda, sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi, 1, 2 ve 5 k_{td}/k_{tc} oranlarına göre benzeştirilen simülasyon eğrileri.....	63
Şekil 3.9: PS2 polimerinde S_0 ve k değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $S_0 = 1.63 \times 10^{-7}$, $k_s = 1.88 \times 10^{-9}$ olarak bulundu. [$X = k_s \times 10^9$ ve $Y = S_0 \times 10^7$ olmak üzere, S_0 ve k_s değerleri, $X = 1.88$ ve $Y = 1.63$ minimum değerlerinden hesaplandı.]	64
Şekil 3.10: PMMA2 polimerinde S_0 ve k değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $S_0 = 2.79 \times 10^{-7}$, $k_s = 4.11 \times 10^{-10}$ olarak bulundu. [$X = k_s \times 1.72 \cdot 10^9$ ve $Y = S_0 \times 3.37 \cdot 10^6$ olmak üzere, S_0 ve k_s değerleri, $X = 0.71$ ve $Y = 0.94$ minimum noktasından hesaplandı.].....	65

Şekil 3.11: PEMA2 polimerinde S_0 ve k değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $S_0 = 1 \times 10^{-7}$, $k_s = 4 \times 10^{-11}$ olarak bulundu. [$X = k_s \times 10^9$ ve $Y = S_0 \times 10^7$ olmak üzere, S_0 ve k_s değerleri, $X = 0.04$ ve $Y = 1.00$ minimum değerlerinden hesaplandı..... 65

Şekil 3.12: PS2 polimerinde k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $k_{td}/k_{tc} = 0.18$ ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2 = 1.78 \times 10^{14}$. [$X = \log(k_{td}/k_{tc})$, $Y = (\log(k_{td}^2 + k_{tc}^2)) / 10$ olmak üzere k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri $X = -0.75$ ve $Y = 1.42$ minimum noktasından hesaplandı.]..... 66

Şekil 3.13: PMMA2 polimerinde k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $k_{td}/k_{tc} = 2.63$ ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2 = 1.2 \times 10^{14}$. [$X = k_{td}/k_{tc}$ ve $Y = (k_{td}^2 + k_{tc}^2) / 8$ olmak üzere, k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri, $X = 0.42$ ve $Y = 1.76$ minimum noktasından bulundu.]..... 67

Şekil 3.14: PEMA2 polimerinde k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $k_{td}/k_{tc} = 4.68$ ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2 = 1 \times 10^{14}$. [$X = k_{td}/k_{tc}$ ve $Y = (k_{td}^2 + k_{tc}^2) / 8$ olmak üzere, k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri, $X = 0.67$ ve $Y = 1.75$ minimum noktasından bulundu.] 68

Şekil 4.1: US zamanı ile HI indisinin değişimi.[35]Tetrahidrofuranda, çeşitli sürelerde ultrases ile kırılan polistirenin molekül ağırlığı dağılımları (GPC sonuçları). Eğriler üzerindeki sayılar dakika olarak ultrases uygulama zamanını göstermektedir..... 70

SEMBOL LİSTESİ

k_{td}	: Orantısız sonlanma hız sabiti
k_{te}	: Birleşme ile sonlanma hız sabiti
k_{tt}	: Radikal tutucu ile sonlanma hız sabiti
k	: Schmid sabiti
P_{nt}	: t Anında polimerizasyon derecesi
P_{n0}	: Reaksiyonun başlangıcındaki polimerizasyon derecesi
S	: Birim hacimde ve birim zamanda kırılma sayısı
S_0	: Zincir kırılma hızının başlangıç değeri
$[P]$	: Ölü polimer konsantrasyonu
$[R]$	: Radikal zincir konsantrasyonu
$[D]$	: Diradikal zincir konsantrasyonu
$[C]$	: Toplam zincir konsantrasyonu
n	: Zincir sayısı
n_p	: Ölü polimer zincir sayısı
n_r	: Radikal zincir sayısı
n_d	: Diradikal zincir sayısı
R	: Sonlanma hızı
$[T]$	: Radikal tutucu (sonlanma ajanı) konsantrasyonu.
R_{ps}	: Polimer kırılma hızı
R_{rs}	: Radikal zincir kırılma hızı
R_{ds}	: Diradikal zincir kırılma hızı
R_{rd}	: Radikal orantısız sonlanma hızı
R_{rdd}	: Radikal – diradikal orantısız sonlanma hızı
R_{dd}	: Diradikal orantısız sonlanma hızı
R_{rc}	: Radikal zincir birleşme ile sonlanma hızı
R_{rdc}	: Radikal diradikal birleşme ile sonlanma hızı
R_{dc}	: Diradikal zincir birleşme ile sonlanma hızı
R_{rt}	: Radikalin radikal tutucu ile sonlanma reaksiyonu hızı
R_{dt}	: Diradikal zincirin radikal tutucu ile sonlanma reaksiyonu hızı
χ^2	: Deneysel değerlerle teorik değerler arasındaki farkın kareleri

ULTRASES KULLANILARAK ELDE EDİLEN ETİKETLİ POLİMERLERVE UYGULAMALARI

ÖZET

Çalışmamızda ultrasesin zincir kırma etkisinden yararlanılmıştır. Ultrases ortamında zincir kırılması , kavitasyon ve turbulans olaylarının ortak sonucudur. Zincir üzerinde çözücü moleküllerinin ortak etkisi ile oluşan gerilme ana zinciri kırar. Kırılma gerilmenin maksimum olduğu orta kısımda gerçekleşir. Uzun zincirler daha fazla çözücü ile etkileşir ve daha fazla gerilirler. Bu yüzden uzun zincirler daha kolay kırılır. Belirli ses frekansı, şiddeti, çözücü kalitesi, sıcaklık ve basınçta, belli bir son molekül ağırlığı olduğu ve bu molekül ağırlığından daha kısa zincirlerin kırılmadığı gözlenir.

Çalışmamızda ultrases ile polimer zincirleri kırılması ve böylelikle oluşan makroradikallere fonksiyonlu gruplar takılması gerçekleştirilmiş ve bunun iki farklı uygulaması yapılmıştır. Bunlardan birincisinde; polimetil metakrilat ve polietil metakrilat zincirleri ultrases ortamında kırılırken oluşan radikaller 2,2,6,6-tetra metil-1-piperidiniloksi (TEMPO) ile kapatılmıştır. Daha sonra bu TEMPO etiketli zincirler stiren ile uzatılarak stiren - metakrilat – stiren (SMS) blokları elde edilmiştir. Blok uzaması %200'e kadar arttırılmış ve GPC, blok kopolimer eldesini kanıtlamıştır. Geliştirdiğimiz yöntemle istenen uzunlukta SMS blok kopolimerleri elde edilebileceği açıktır. İkinci uygulamada ise; yine ultrases ortamında kırılmakta olan zincirlere floresans grup içeren radikal kapaticılar bağlanarak floresans grup içeren zincirler elde edilmiştir. Zincirlerdeki piren grupları hem NMR hem de floresans spektroskopisi ile izlenmiştir.

Çalışmamızın ikinci kısmında ise ultrases ile zincir kırma ortamında, polimetil metakrilat, polietil metakrilat ve polistiren polimerlerinin orantısız sonlanma / birleşme ile sonlanma oranları (k_{td} / k_{tc}) oranları hesaplandı. Polimerlerde sonuç molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı sonlanma mekanizmasından büyük ölçüde etkilenir. Örneğin polistirene ultrases uygulanması sırasında molekül ağırlığı pek değişmezken polietil metakrilat ve polimetil metakrilatda molekül ağırlığı hızla düşerek bir limit değere ulaşır. Aynı kırma ortamına bir transfer ajanı eklendiğinde, yani kesilen zincirlerin birleşmesi önlenirse, polistirende de polimetil metakrilat ve polietil metakrilata benzer durum gözlenir. Bu duruma zorlanmış orantısız sonlanma adı verilmiştir.

İncelemelerimizde polietil metakrilat, polimetil metakrilat ve polistiren çözeltilerinde ultrases uygulaması ile gerçekleştirilen serbest sonlanma ve zorlanmış orantısız sonlanma süreçlerinde molekül ağırlığının değişiminden faydalanılarak Schmid Modeli uyarınca modelleme çalışmaları yapıldı ve hata haritaları çıkarılarak en iyi k_{td} / k_{tc} oranları hesaplandı. (Tablo1)

Tablo 1: PS, PMMA ve PEMA polimerleri için 20°C’de hesaplanan k_{td} / k_{tc} oranları.

Polimer	k_{td} / k_{tc}
PS	0.18
PMMA	2.63
PEMA	4.68

LABELED POLYMERS WHICH WERE OBTAINED BY ULTRASOUND AND THEIR APPLICATIONS

SUMMARY

In this work the chain scission effect of ultrasound is used. In a polymer solution the scission process is caused by the combined action of cavitation, turbulence and shear forces. The collective effect of solvent molecules create stresses on the polymer chain which break its backbone. The scission occurs in the middle of the chain where the stress is largest. Longer chains interact with more solvent and they are under greater stress. They are easier to break. There is a minimum chain length (which depends on the intensity and frequency of the applied ultrasound, quality, temperature and gas content of the solvent, and the rigidity of the polymer) beyond which scission is not possible.

In the present work long polymer chains are broken by ultrasound and the resulting macro-radicals are capped with label molecules. Two applications of these labeled macromolecules are presented. At the first of these; long polymethyl methacrylate and polyethyl methacrylate chains are broken with ultrasound in the presence of 2,2,6,6-tetra methyl-1-piperidiniloksi (TEMPO) stable radicals. The TEMPO capped macro-radicals formed by this process are later used for extension by styrene. The chain extension is performed without ultrasound application. The homo polystyrene and homo polyacrylate chains are eliminated by extraction. The process results in styrene-methacrylate-styrene block copolymers. Another application is the formation of fluorescent labeled macro-molecules. Long chains were broken in the presence of a fluorescent radical trap. Thus chains with pyrene labels were obtained. Fluorescence Spectroscopy and NMR studies were performed to verify that pyrene was attached to the macro-molecular chains.

The second kind of application of labeled polymers is the determination of the termination mechanism in ultrasound environment. The mean molecular weight and molecular weight distribution depend greatly on the termination mechanism. Thus study of the evolution of molecular weight during sonication leads to the ratio of the rate constants. Long polymer chains sonicated in the presence of a radical trap can not join up. Therefore their molecular weight distribution is indistinguishable from molecules terminating completely by the disproportionation mechanism. Thus from molecular weight evolution point of view such trapping can be considered to be a form of forced disproportionation.

In our work polystyrene, polymethyl methacrylate and polyethyl methacrylate chains were sonicated in the presence and absence of chain transfer agent (2-Chloro ethyl benzene). Schmid Model was used to model the molecular weight evolution in the normal termination and forced disproportionation cases. Differential equations were solved by second order Runge Kutta method. χ^2 maps were plotted and best k_{td} / k_{tc} values calculated for each case. The k_{td} / k_{tc} values of polystyrene, polymethyl methacrylate and polyethyl methacrylate chains were close to the literature values. (Table 1)

Table 1: k_{td} / k_{tc} Ratios calculated for PS, PMMA ve PEMA polymers, at 20°C.

Polymer	k_{td} / k_{tc}
PS	0.18
PMMA	2.63
PEMA	4.68



GİRİŞ

Ultrasesin ne olduğu hakkında şöyle bir düşünöldüğünde ilk akla gelen örnek, yarasaların yön bulmada kullanmalarıdır. Daha sonra tıp biliminde cenine ait görüntöleme tekniklerinde, su altında uzaklık tayininde veya metal parçaların üzerindeki kusurlarının saptanmasında kullanımı akla gelir. Ultrasonik banyolar ile cam malzeme temizliğı de oldukça bilinen bir kullanım alanıdır.

Yıllarca kimyasal reaktiviteyi attırmak için ısı, basınç, ışık veya katalizör kullanımı tercih edilmiş, ancak 1900'lerin başında ultrasesin kimyasal reaktiviteyi artıran bir potansiyel olduğu anlaşılmıştır.[1]

Ultrasesin kimyada kullanımı (sonokimya), çeşitli reaksiyonlar için gereken kimyasal aktifleşmeyi kolay ve ucuz bir şekilde sağlar. Sonokimyada aktifleşmeyi sağlayan etki kavitasyondur. Kavitasyon, sıvının içinden geçen ses dalgalarının oluşturduğu mikroskobik kabarcıkların büyümesi ve çökmesidir. Burada reaksiyon karışımını oluşturan fazlardan en az birinin sıvı olması gerekir.

Geçtiğimiz son yirmi yılda sonokimyada yapılan araştırmalar artmış, geniş bir alanda uygulanabilirliğı olduğu görölmüştür. Bu alanlar, kimyasal sentez, çevre mühendisliğinde biyolojik ve kimyasal kirliliğın yok edilmesi, üretim mühendisliğinde geliştirilmiş ekstraksiyon, kristalizasyon, çöktürme, eleme, filtrasyon, elektrokaplama ve polimer teknolojisinde degradasyon, yapı değıştirilmesi ve yapı saptamadır.

Çalışmalarımız polimer sonokimyası alanındadır. Polimer sonokimyasında kavitasyondan meydana gelen etkiler kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmaktadır; Kavitasyon kabarcığının neden olduğu sıcaklık, basınç gibi zorlu koşullar, radikal uç üreterek vinil monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilir veya çöken kabarcıkların etrafında oluşan yüksek kesme kuvvetleri ve şok dalgaları polimer zincirlerinin kırılmasında kullanılabilir.[2]

Çalışmamızda polimer sonokimyasında üç yeni uygulama gerçekleştirilmiştir. Birinci çalışmada, Giz ve Hepuzer [3] tarafından başlatılan çalışma geliştirilerek, ultrases yardımı ile 2,2,6,6-tetra metil-1-piperidiniloksi (TEMPO) etiketli zincirlerin kullanıldığı blok kopolimer sentezinde, Poli(etil metakrilat) – Poli(stiren)’in ve Poli(metil metakrilat)–Poli(stiren) blok kopolimerleri de hazırlanarak molekül ağırlığı % 200’ e kadar arttırılmıştır. İkinci olarak ise; özellikle polimer diffüzyon çalışmaları ve sol-jel incelemelerinde yararlanılan fluoresans aktif piren grubu polimer zincirlerinin uçlarına bağlanarak fluoresans etiketli polimerler elde edilmiştir. Üçüncü olarak ise; 1996’da Erolan, Arısan ve Giz [4] tarafından yalnızca kalitatif olarak yapılan ultrases yardımı ile poli(etil metakrilat)da sonlanma mekanizması incelemesi, eğri uydurma ve benzetim çalışmaları ile geliştirilerek, ultrases ortamında poli(stiren), poli(metil metakrilat) ve poli(etil metakrilat) için k_{td} / k_{tc} oranları sırasıyla 0.118, 2.63 ve 4.68 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin serbest radikal polimerizasyonu için verilen değerlere yakın olduğu gözlemlendi.

1. TEORİK KISIM

1.1 Ultrasesin Tanımı

Ultrases insan kulağının duyamayacağı ses frekanslarıdır. Normal duyma 20Hz-18kHz aralığındadır. (Örneğin müzikte do sesi 261 Hz, çekirgenin sesi 7 kHz dir.) Bundan daha yüksek frekanslara sahip olan ses dalgaları *ultrases* adını alır. Genel olarak ultrases frekansları 20 kHz -100 MHz ve ötesi olarak bilinir. [1]

Ultrasesin frekans aralığına göre kullanımı iki alandadır. Birincisi yüksek frekanslı ultrases, 2-10 MHz aralığındadır ve tıbbi tarama cihazlarında kullanılır. İkinci alan ise, düşük frekanslı ultrases, 20-100 kHz aralığındadır. Ultrasesle temizleme, plastik kaynak ve kimyasal reaktiviteyi artırmak gibi çalışmalarda kullanılır.



Normal Duyma	16 Hz - 18 kHz
Ultrases Banyoları	20 kHz - 40 kHz
Sonokimya	20 kHz - 2 MHz
Diagnostik Ultrases	5 MHz - 10 MHz

Şekil 1.1: Ses frekans aralıkları[1]

Sonokimya genellikle 20 kHz- 40 kHz aralığındaki frekansları kullanır. Çünkü bu aralık laboratuvarlarda kullanılan ultrases banyolarında geçerlidir. Ancak akustik kaviteasyon bu frekansın üzerindeki frekanslarda da oluşabildiğinden son yıllardaki

araştırmalarda 5 MHz'e kadar çıkılmaktadır. 5 MHz'in üzerindeki frekanslar ise kavitasyon yaratmaz.[1] (şekil 1.1)

1.2 Ultrasesin Kısa Tarihçesi [5]

1867: İlk Kavitasyon araştırmaları Tomlinson ve Gernez tarafından gerçekleştirilmiştir.

1880: Piezoelektrik etkinin keşfi.

1883: Galton tarafından ilk ultrasonik dönüştürücünün yapımı.

1895: Suyun içindeki pervanenin hızlı hareketiyle kavitasyon kabarcıklarının oluştuğu Thornycroft - Barnaby tarafından gözlenmiştir.

1917: Rayleigh tarafından kavitasyon kabarcığı için ilk matematik model yapıldı. Çok yüksek sıcaklık ve basınçlara yol açacağı belirtildi.

1927: Ultrasesin kimyasal etkileri üzerine ilk basılmış yayın; Richards and Loomis tarafından yapıldı.

1930'lar: Demann ve Asbach'ın ultrasesi polimerizasyon için kullanmaları.

1933-35: Sonoluminesans etkilerin araştırılması.

1933: Ultrasesle polimer çözeltilerinin viskozitesinde azalma olduğu rapor edildi.

1943: Ultrasesle temizleme üzerine ilk patent alındı.

1944: Ultrasesle emülsiyon yapımı üzerine alınan ilk patent.

1950'li yıllar: Kavitasyon ve ultrases araştırmalarının yoğunlaşması, ultrases kullanılan uygulamaların sayısının artması.

1950: Metalleri içeren kimyasal reaksiyonlar üzerine ultrasesin etkisi; Renaud ve Bull tarafından rapor edildi.

1950: Noltingk and Neppiras'ın "Hot spot" modeli.

1953: Ultrasesin etkileri üzerine ilk review Barnartt tarafından gerçekleştirildi.

1963: Ultrasesin plastik kalıplarında kullanılışı.

1970'ler: Sonokimya araştırmaları hız kazandı.

1980'den beri: Sonokimya'nın etkileri üzerine yapılan araştırmaların artması.

1986: İngiltere’de Warwick Üniversitesi’nde sonokimya ile ilgili ilk uluslararası toplantı yapıldı.

1990: European Society of Sonochemistry’nin kuruluşu.

1.3. Ultrasesin Endüstriyel Kullanımı

Ultrasesin tıp ve endüstride kullanılan uygulamalarından bazıları Tablo1.1’de özetlenmiştir.[6]

1.4. Ultrasesin Genel Prensipleri

1.4.1. Kavitasyon ve Kavitasyonu Etkileyen Faktörler

Ultrases ilerlediği moleküler ortamda bir seri “sıkışma” ve “genleşme” dalgaları oluşturur. Etki yeterince güçlüyse, genleşme evresi, sıvı moleküllerinin çekim kuvvetlerine üstün gelir ve moleküllerin bir kısmı buhar haline dönüşerek kavitasyon kabarcıkları oluşturur. Sıkışma ve genleşme evrelerinin devam etmesiyle, bu kabarcıklar büyür. Kabarcık frekansı, uygulanan ses frekansının titreşimine uyan bir denge boyutuna ulaşır.

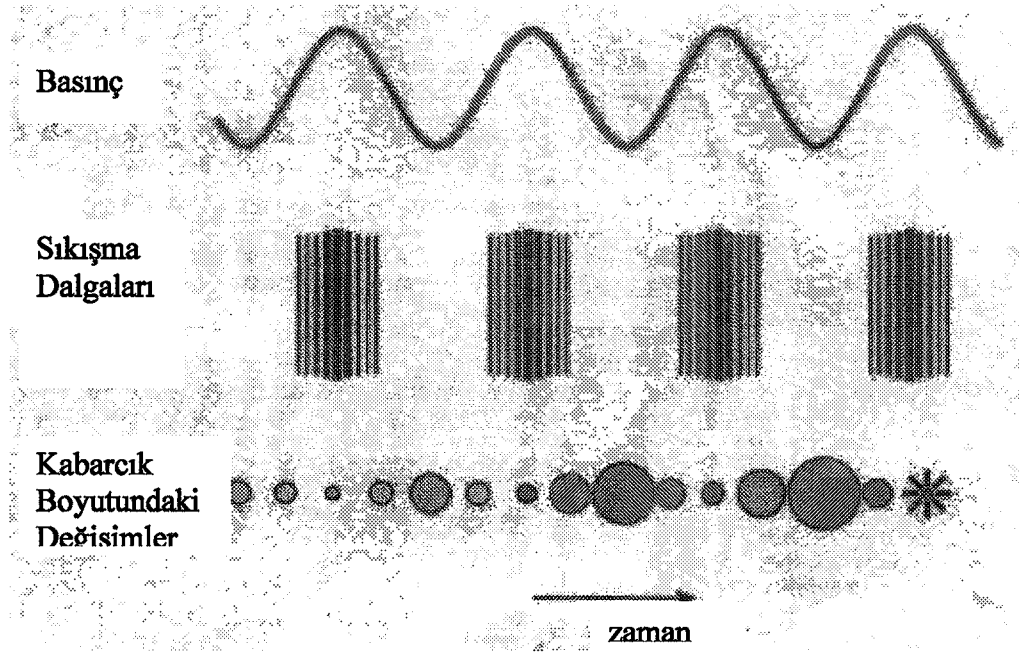
Akustik alanda oluşan kabarcık kararlı değildir. Çünkü çevresindeki diğer kabarcıklar oluşmakta ve büyümektedir. Böylece bazı kabarcıklar dengesiz bir boyuta kadar şişerler ve şiddetli bir şekilde çökerler. Bu kabarcıkların çökmesi kimyasal ve mekanik etkiler için gereken enerjiyi üretir.[7] (Şekil 1.2)

Kavitasyon enerjisinin ortaya çıkmasını açıklayan “hot spot” yaklaşımına göre; her bir kavitasyon kabarcığı, sıvı sistemlerde bir mikroreaktör gibi hareket ederek birkaç bin derece sıcaklık ve bin atmosferin üzerinde basınç üretir. Bunun yanında hızlı çökmenin sonucu olarak üretilen büyük mekanik etkiler de söz konusudur.[7]

Kavitasyon oluşturmak için gereken basınç teorikte 1500 atm dir. Pratikte ise kavitasyon oldukça düşük değerlerde basınç uygulandığında (20 atm den küçük) oluşabilir. Bu, sıvının gerilme direncinin daha düşük olduğu zayıf noktalardan ileri gelir. Bu zayıf noktalar sıvıdaki gaz molekülleridir. Sıvıların degas edilmesi (gazsızlaştırılması) kavitasyon için gerekli basıncın artmasına yol açar. Dolayısıyla kavitasyon eşiğini yükseltir.

Tablo 1.1: Bazı endüstriyel ultrases kullanımları.[5]

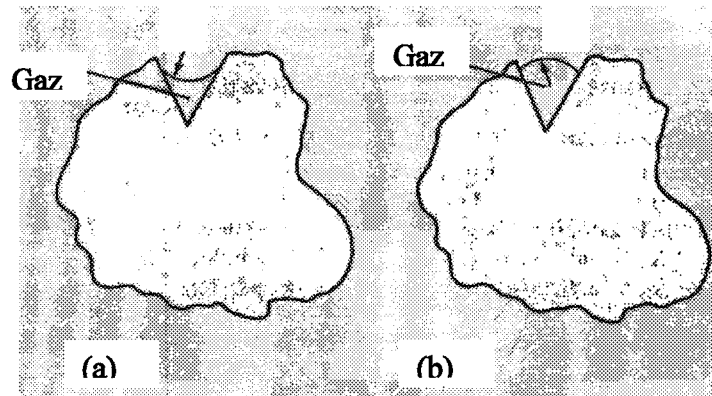
Alan	Uygulama
Biyoloji, Biyokimya	Homojenleştirme, hücre parçalanması: Ultrases gücü, çeşitli çalışmalar için hücre duvarlarını kırarak, hücrelerin arasındaki istenmeyen yapıları ayırmada kullanılır.
Mühendislik	Ultrases, öğütme, delme ve kesme işlemlerinde yardımcı olarak kullanılır. Özellikle cam, seramik gibi sert ve kırılğan malzemelerin işlenmesinde çok yararlıdır. Ultrasesin diğer kullanımları, plastik ve metal kaynak yapımı ve metal tüp çekmedir. MHz mertebesinde, yüksek frekanslı ultrases, malzemelerin tahribatsız test edilmesinde ve kusur saptama işlerinde kullanılır.
Diş hekimliği	Dişlerin temizlenmesi ve delinmesinde kullanılır.
Coğrafya, jeoloji	Vuruş/yankı (Pulse/echo) teknikleri, petrol yataklarının yerinin saptanmasında, deniz ve okyanuslarda derinlik ölçümünde kullanılır. Ayrıca SONAR kullanımı da oldukça yaygındır.
Endüstri	Boyalar ve katıların boya, mürekkep ve reçineler içinde kolayca dağılmasını sağlar. Ultrasonik banyolara daldırarak yağlamayı azaltma ve temizleme işlemleri yapılır. Akustik filtrasyon ve ultrasesle kurutma uygulamaları ise pek yaygın değildir.
Tıp	2-10 MHz frekans aralığı ultrasesle görüntülemeye, özellikle doğumlarda, fetusu (cenini) gözlemlemek için ve ameliyatlarda kesim aletlerine rehberlik etmek için kullanılır. Düşük frekanslarda (20-50 kHz) fizyoterapide, kas incinmelerinin tedavisinde kullanılır.
Plastikler ve polimerler	Termoplastiklerle kaynak yapımında, polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmada ve polimer zincirlerinin kırılmasında kullanılır.



Şekil 1.2: Sıvı içerisinde sesin ilerlemesi, kavitasyon kabarcığı oluşması ve çökmesi.[7]

Ortamda bulunan partikül halindeki maddeler, partiküllerin çatlak ve oyuklarında buhar veya gaz tutunmasından dolayı kavitasyon eşiğini düşürür.[6] (Şekil 1.3) Akustik dalganın genleşme evresi sırasında, sıvının basıncı azaldıkça, sıvı-gaz ara yüzeyinin dış büküklüğü giderek artar.

Genleşme evresi sırasında, sıvı boşluklara doğru buharlaşabilir. Bu yüzden sıvıda “Boş kavite (gerçek kavitasyon)”, “Buharla dolu kavite”, “Gaz dolu kavite (degas edilmeyen bir sıvıda)” ve “Buhar ve gaz dolu kavitelerin birleşimi” olmak üzere kavitasyonun çeşitli tipleri olabilir.



Şekil 1.3: Kavitasyon Kararlılığı için Yarık Modeli

a) Pozitif dış basınç b) Negatif dış basınç.[8]

1.4.1.1. Uygulanan Frekansın Etkisi

Ultrasesin frekansı arttıkça, sıvılardaki kavitasyonun şiddetinin ve üretiminin azaldığı saptanmıştır. Bunun sebebi çok yüksek frekanslarda genleşme ve sıkışma evrelerinin çok kısa olmasıdır. Genleşme evresinin sınırlı zamanı, kabarcığın yeterli derecede büyümesine izin vermez. Genleşme sırasında kabarcık üretilse bile, çökmesi için belirli bir süre gereklidir. Yüksek frekanslarda meydana gelen kavitasyon etkileri, bu yüzden daha az olacaktır.

1.4.1.2. Çözücünün Etkisi

Bir sıvıda boşlukların veya mikrokabarcıkların oluşması için, sıvının kohesif kuvvetlerinin üstesinden gelebilecek genleşme evresiyle etkisini gösteren negatif bir sabit basınç gereklidir. Viskoz veya yüksek yüzey gerilimli sıvılarda bu, daha zordur. Bu durumda daha büyük şiddet gereklidir. Bununla birlikte, viskoz sıvı, kavitasyon kabarcığını üretebilirse, kabarcıkların çökmesinden ortaya çıkan sıcaklık ve basınç etkileri oldukça büyük olur. Çünkü çökme başlangıcında basınç çok fazladır.

Kavitasyona etki eden diğer çözücü faktörü de buhar basıncıdır. Bu direkt olarak sıcaklıkla ilgilidir.

1.4.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının artması, daha düşük akustik şiddetlerde kavitasyona izin verir. Bu, sıvının ısıtılmasıyla buhar basıncının artmasının direkt bir sonucudur. Buhar basıncı artarsa, uygulanan akustik basıncın etkisi azalır, dolayısıyla kavitasyon kabarcıklarının çökmesinin sonucu olan etkiler azalır.

Sonuç olarak, maksimum sonokimyasal yarar sağlamak için deneylerin düşük sıcaklıkta yapılması gerekir. Çözücünün düşük buhar basıncına sahip olması tercih edilmelidir.

1.4.1.4. Gaz Tipi ve İçeriği

Küçük atomlu gazların kullanımı, içi gaz dolu kabarcıkların daha büyük sonokimyasal etkiler yaratmasını sağlayacaktır. Bu nedenle tek atomlu gazlar (He, Ar, Ne) iki atomlulara göre tercih edilir. Sıvının gaz içeriği arttıkça, zayıf noktalarda artma olur ve kavitasyon eşiği düşer.

1.4.1.5. Uygulanan Dış Basıncın Etkisi

Dış basıncın artırılmasıyla kavitasyon eşiğinde ve kabarcığın çökme şiddetinde bir artma olur. P_h (sıvının basıncı) – P_a (akustik basınç) > 0 ise, kavitasyon kabarcığının oluşmadığı kabul edilir. Yüksek dış basınç, yüksek P_a değeri vereceğinden, $P_h - P_a < 0$ olur. Bu durum ultrasonik şiddeti yeterli derecede arttıracak ve kavitasyon üretecektir.[6]

1.5. Ultrasesin Sonokimyada Kullanımı

Kimyada ultrases kullanımının çeşitli avantajları vardır. Bu avantajları özetlersek; Ultrases uygulandığı zaman, bir reaksiyon hızlandırılabilir veya daha kolay şartlarda gerçekleştirilebilir. Reaksiyonlarda gecikme zamanı “Induction period” önemli derecede azaltılır. Reaksiyonlar, genellikle ek kimyasal madde gerektirmeden ultrasesle başlatılabilir. Bazı sentezlerde reaksiyon basamağı sayısı azaltılabilir. Bazı durumlarda ise reaksiyon ultrases etkisi ile tamamen farklı bir yolla gerçekleştirilebilir.

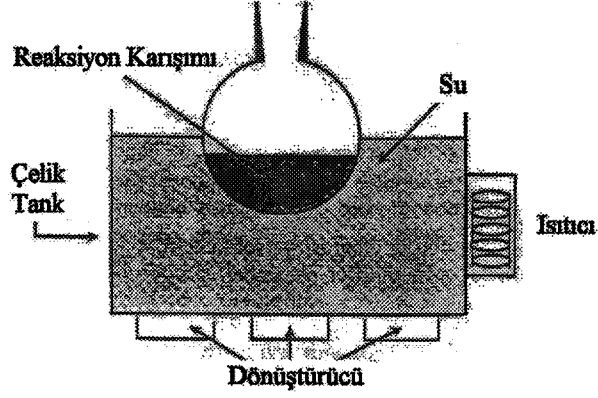
1.5.1. Sonokimyada Kullanılan Ultrases Cihazları

Sonokimyada, ultrases kaynağı olarak, elektrik enerjisini ses enerjisine çeviren bir dönüştürücü kullanılır. Sonokimya laboratuvarlarında en çok kullanılan iki ultrases cihazı ultrasonik temizleme banyosu ve ultrasonik prob sistemidir.

1.5.1.1. Ultrasonik Temizleme Banyosu

Basit bir ultrasonik temizleme banyosu en fazla kullanılan ve en ucuz ultrases kaynağıdır.(Şekil 1.4) Banyonun kendisini reaksiyon kabı olarak kullanmak mümkün ise de bu genellikle banyo duvarlarının korozyonu, buharların veya gazların yayılmasının kontrolü gibi problemlerden dolayı çok nadir yapılır. Standart kullanımda, cam reaksiyon kapları ultrasonik banyo içine daldırılır.

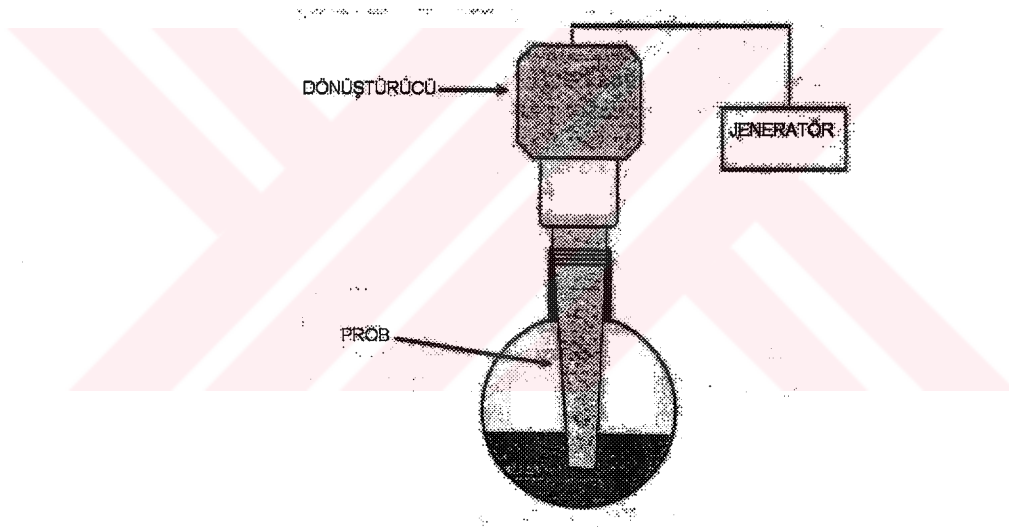
Reaksiyon kabı için özel bir adaptör gerekli değildir. Kap içerisinde inert bir atmosfer veya basınç sağlanabilir. Cihazın duvarlarından reaksiyon ortamına ulaşan enerji miktarı düşüktür, normal olarak $1-5 \text{ W cm}^{-2}$ arasındadır. Ticari ultrases banyolarında termostatik kontrol genellikle zayıftır ve bu nedenle sistem ek olarak termostatik kontrol gerektirir.



Şekil 1.4: Sonokimyada kullanılan ultrasonik temizleme banyosu.[1]

1.5.1.2. Ultrasonik Prob

Ultrasonik prob, ses enerjisinin direkt olarak sisteme uygulanmasını sağlar. Reaktör duvarları ve dalganın transfer edildiği su ortamı aradan çıkarılmıştır. (Şekil 1.5)



Şekil 1.5: Sonokimyada kullanılan ultrasonik prob sistemi.[1]

Bu tip sistemlerin gücü kontrol edilebilir ve maksimum birkaç yüz W cm^{-2} sağlanabilir. Banyodan çok daha pahalı olmasına rağmen ultrasonik prob sisteminin kullanımı pek elverişli değildir. Çünkü inert atmosfer ve basınç gerektiren reaksiyonlarda özel izolasyon sistemleri gerektirir.

1.5.2 Sonokimyasal Aktivite

J.L. Luche sonokimyasal reaksiyonları ampirik olarak üç tipte sınıflandırır. Bu sınıflandırma, kavitasyon kabarcığının çökmesi ile oluşan sıcaklık ve basınç etkilerinin başlattığı tamamen kimyasal reaksiyonları göz önüne alır. Birinci tip

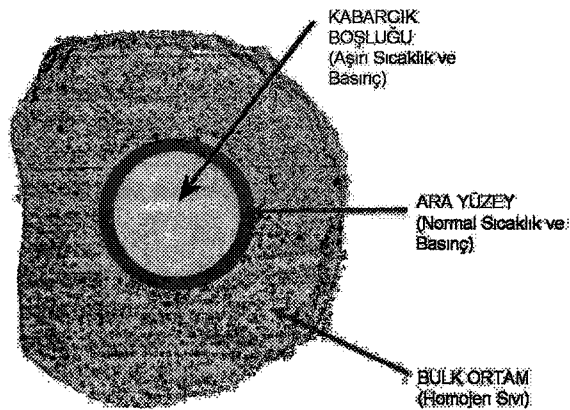
sonokimyasal reaksiyonlar, radikal veya radikal-iyon ara ürünlerle ilerleyen homojen sistemlerdir. Bu tip reaksiyonlarda, ultrasesin radikallerle yürüten reaksiyonları etkileyebileceği ve iyonik reaksiyonlara etkisinin olmadığı düşünülür. İkinci tip sonokimyasal reaksiyonlar, iyonik ara ürünlerle ilerleyen heterojen sistemlerdir. Burada, reaksiyon öncelikle kavitasyonun mekanik etkilerinden etkilenir. Bu, sahte sonokimya olarak belirtilendir. Üçüncü tip sonokimyasal reaksiyonlar, radikal yolla ilerleyen veya radikal ve iyonik olmak üzere ikili mekanizma içeren heterojen reaksiyonlardır. Radikal reaksiyonlar, ultrasesle kimyasal olarak gerçekleştirilir, fakat ultrasesin mekanik etkisi de reaksiyonda etkilidir. Eğer radikal ve iyonik mekanizmalar farklı ürünler veriyorsa, ultrases radikal yol seçer ve reaksiyon ürünlerinin oranını kontrol eder.

Kavitasyon kabarcıklarının çökmesiyle oluşan mekanik etkilerin ise, kimyasaldan çok fiziksel olduğunu vurgulamış ve buna da *sahte sonokimya* demiştir. Bu etkiler de oldukça önemlidir.[1]

1.5.3. Sonokimyanın Uygulamaları

1.5.3.1. Homojen Sıvı Faz Reaksiyonları

Kavitasyonun reaksiyon başlatma etkinliği, homojen şartlarda daha azdır. Araştırmalar, sonokimyasal etkinin çöken kabarcığın içinde aşırı koşullarda (yüksek sıcaklık ve basınçlarda) oluştuğunu, sıvı ile kabarcık içindeki boşluk arasındaki yüzeyde ise fazla aşırı olmayan koşullarda oluştuğunu göstermiştir. Kabarcığın hemen etrafında bulunan sıvıda ise mekanik etkiler baskındır. (Şekil 1.6)

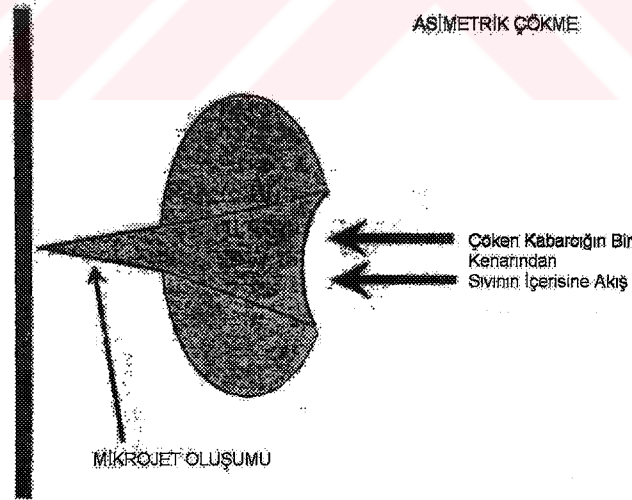


Şekil 1.6: Homojen bir sıvıda kavitasyon.[1]

Çökme sırasında kavitasyon kabarcığının içerisinde aşırı koşulların (yüksek sıcaklık ve basınç) oluşması için kimyasal maddenin kabarcığa girmesi gerekir. Yani kimyasal madde uçucu olmalıdır. Bilinen laboratuvar cihazları kullanılarak ultrasonik olarak üretilen kavitasyon kabarcıklarının konsantrasyonu çok küçüktür. Dolayısıyla bu tip reaksiyonlarda verim oldukça düşüktür.

1.5.3.2. Heterojen Sistemler

Heterojen bir sistemde oluşan kavitasyon, homojen reaksiyonlar için tanımlanan şartlarla aynıdır. Ancak heterojen sistemin içerdiği fazların ara yüzeyleri üzerinde veya yakınında kabarcık çökmesinin gerçekleşmesi bir fark yaratır. Kavitasyon kabarcıklarının katı bir yüzey üzerinde veya yakınında çökmesi simetrik olmaz. Katı yüzey, çöken kabarcığın bir kenarından sıvı hareketine engel olarak, diğer taraftan kabarcığın içine doğru büyük bir sıvı akışına neden olur. Bunun sonucu olarak 100 m / s'den fazla hızla bir "sıvı jeti" oluşur.[6] (Şekil 1.7) Bunun mekanik etkisi yüksek basınç oluşturur. Bu nedenle ultrases temizlemede etkilidir. Kullanılan şartlara bağlı olarak bu güçlü sıvı jeti, katalizör yüzeylerini aktif hale getirir; katalitik maddenin gözenek içine emilmesi için gereken kuvveti artırır ve ara yüzey tabakalarının bozulmasıyla yüzeye kütle ve ısı transferini artırır.

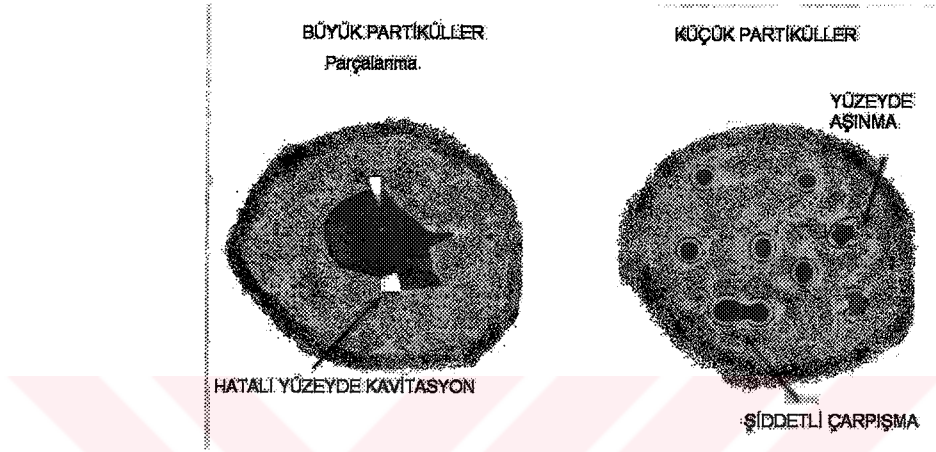


Şekil 1.7: Katı yüzey yakınında kavitasyon.[6]

Ultrasesin elektrokimyasal çalışmalarla birleştirilmesi geniş bir çalışma konusudur. Bu konu sonoelektrokimya olarak bilinir.[6] Sonoelektrokimya, elektroaktif türlerin tüketiminin azaltılması için diffüzyon tabakalarını kırmasıyla, iyonların kütle transferini hızlandırmasıyla, sürekli temizlemeyle, elektrot yüzeylerinin sürekli

aktivasyonunu sağlamasıyla, diğer elektrokimyasal işlemlere göre daha iyi verim sağlar.

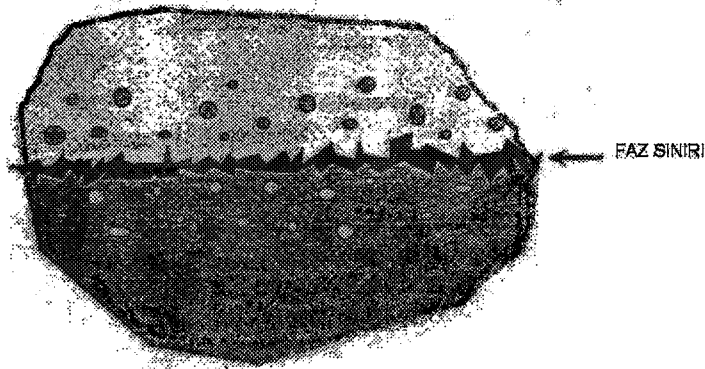
Katı, partikül halindeyse, kavitasyon malzemenin tipine ve boyutuna bağlı olarak çeşitli etkiler oluşturur.[1] (Şekil 1.8) Bu etkiler, bir aradaki kümelerin gevşek olarak dağılmasıyla mekanik olarak topaklanmanın önlenmesi, aşınmayla yüzey kaplamaların kalkması ve yüzeye kütle transferinin sağlanmasıdır.



Şekil 1.8: Partikül ortamında kavitasyon.[1]

Mekanik olarak topaklanmanın önlenmesi oldukça önemli bir prosestir. Örneğin ultrases su içerisinde bulunan titanyum dioksit boyasına uygulandığında; toz örnek, suya atıldığında hemen topaklanır. Ultrasesin 30 s den daha kısa bir süre uygulanmasıyla 19 μm çapındaki kitlelerin dağıldığı gözlenir ve partiküllerin boyutu 1.6 μm 'e kadar düşer. 24 saat beklenildiğinde bile tekrar topaklanma gözlenmez.[1]

Karışmayan sıvıların ara yüzeyinde veya yakınında kavitasyon kabarcıklarının çökmesi, ara yüzeylerin parçalanmasını ve karışmayı sağlar. Bunun sonucu olarak da iyi emülsiyonlar elde edilir. Bu esas olarak mekanik bir etkidir. (Şekil 1.9)



Şekil 1.9: İki fazlı sıvı ortamında kavitasyon.[1]

1.6. Ultrasesin Polimer Sonokimyasında Kullanımı

Ultrases dalgalarının, frekans, şiddet, hidrostatik basınç gibi parametrelerin monomerlere, polimerlere, polimerizasyon reaksiyonlarına ve polimer özelliklerine etkilerinin incelenmesi polimer sonokimyasının çalışma alanıdır.

1.6.1. Ultrasesin Polimer Sentezinde Kullanımı

Ultrases etkisiyle kavitasyon kabarcıklarının içinde bulunan monomer molekülleri ayrışırlar. Bu yolla üretilen radikaller, ultrasesle polimer sentezinde başlangıç aşamasını oluştururlar.[2] Stiren, metil metakrilat, vinil asetat gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlama aşaması, ticari olarak önemlidir. Bu vinil monomerlerinin ultrases etkisiyle polimerizasyonu, başlatıcı eklenmesine gerek kalmadan, foto veya termal başlatıcıların kullanıldığı diğer yöntemlere yakın hızlarda gerçekleşir.[2]

Ultrases, sadece monomer içeren sistemlerin yanısıra, monomer ile birlikte başlatıcı içeren sistemlerin de polimerizasyonunu başlatmakta kullanılır. Bununla birlikte, ultrasesin polimer sentezindeki diğer bir uygulaması, ultrases etkisiyle homopolimerlerin karışımlarından veya polimer-monomer karışımlarından, aşırı veya blok kopolimerlerinin sentez edilmesidir.[2] Bütün bu sistemlerde, polimerizasyon ilerledikçe ve polimer derişiminin artmasıyla, zincir kırılması reaksiyonlarının başlaması zincir uzamasını engeller. Diğer problem ise, viskozitedeki artışın sistemin akustik özelliklerinde değişikliğe neden olması ve kavitasyonu engellemesidir.

1.6.1.1. Sadece Monomer İçeren Sistemler

Kruus ve Patrabo, vinil monomerin polimerizasyonunun ultrases etkisiyle başlatılabileceğini, metil metakrilat deneyleriyle kanıtladılar.[9] Elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının yaklaşık $400\ 000\text{ g mol}^{-1}$ olduğunu ve molekül ağırlığından elde edilen polimerizasyonun başlama hız sabiti değerlerinin literatürle uyumlu olduğunu gösterdiler.

Price, West, Norris ve Smith de, stiren, metilmetakrilat gibi vinil monomerlerinde kavitasyonun oldukça aktif radikaller oluşturduğunu ve bunların polimerizasyonu başlattığını gösterdiler.[10,11] Diğer radikal polimerizasyon yöntemlerinde kullanılan başlatıcı derişimi yerine, kavitasyon derişimine bağlı bir tanımlama

yaptılar. Reaksiyonun ilk aşamalarında yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir, fakat viskozite arttıktan sonra zincir kırılması başlar. Ultrases şiddeti değiştirilerek molekül ağırlığının ve polidispersitenin de kontrol edilebileceğini gösterdiler.

Hatate, Ikeura, Shinonome, Kondo ve Nakashio'nun bir çalışması, stirenin süspansiyon polimerizasyonunda ultrases kullanımının oldukça etkili bir yöntem olduğunu, ultrasesin damlaların birleşmesini ve reaktör duvarına yapışmasını önlediğini gösterdi.[12]

Donaldson, Farrington ve Kruus da ultrases ortamında nitrobenzenin polimerizasyonunun hızını, gaz ve sıvı çözünen madde varlığında incelediler.[13] Yüksek buhar basıncına sahip bir sıvı çözünen madde varlığında olduğu gibi, yüksek çözünürlüklü, çözünen gaz varlığında da reaksiyon hızının oldukça düştüğünü saptadılar.

1.6.1.2. Monomer-Polimer Sistemleri

Shen, Chen, Wang, Li, Xu ve Xu, poli(vinil alkol) zincirlerinin suda kırılmasını ve oluşan radikalik zincirlerin akrilonitril monomeri ile kopolimerizasyonunu incelediler.[14] Akrilonitrilin derişimine ve ultrases uygulama zamanına bağlı olarak suda çözünen ve çözünmeyen akrilonitril (AN)-poli(vinilalkol) (PVA) kopolimerlerini elde ettiler.

1.6.1.3. Polimer-Polimer Sistemleri

Shen, Chen, Li ve Xu, hidroksietil selüloz (HEC) ve poli(etilen oksit)'in (PEO) suda ultrasesle kırılmasını ve kopolimerizasyonunu incelediler.[15] Polimerlerin ultrasesle kırılması, serbest radikal sonlandırıcısı olarak hidrokinon kullanılarak, farklı şartlarda incelendi. 25°C'de, % 0.5 HEC'in suda kırılmasının, ultrases şiddeti azaldıkça azaldığını, derişim azaldıkça arttığını buldular. Aynı sonuçları PEO için de doğruladılar.

25°C'de, HEC / PEO'nun (ağırlıkça 1/1) % 0.5lik sulu çözeltisinin ultrasesle kopolimerizasyonunu incelediler ve ultrases uygulanma zamanı arttıkça, radikal oluşumu azaldığından kopolimer veriminin azaldığını gösterdiler.

Malhotra ve Gauthier, poli(stiren)in toluende, 27°C'de ve üç saat ultrases (70 W,

20 kHz) uygulanarak zincir kırılmasını, çeşitli poli(alkil metakrilat)'ların varlığında (PRMA) gerçekleştirerek kopolimerler sentezlediler.[16] Kopolimerler homopolimerlerden uygun çözücüler seçilerek ayrılmış ve analizleri yapıldığında, PRMA'da bulunan R grupları metil, etil, isopropil vs. olduğunda PS-PRMA kopolimerlerinin elde edildiğini, fakat bu grupların hekzil, lauril vs. olduğunda kopolimer oluşmadığını göstermiştir. Büyük sübstütientler içeren PRMA örnekleri ultrasesle kırılmakta fakat oluşan radikaller poli(stiren) radikalleri ile birleşmemektedir. Bunun büyük alkil grubu içeren poli(alkil metakrilat) zincirlerinin sertliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Malhotra ultrases kullanarak poli(stiren)-poli(n-vinil karbazol) blok kopolimeri sentezini de başarmıştır.[17]

1.6.2. Ultrasesin Polimer Zinciri Kırılmasında Kullanımı

1.6.2.1. Polimer Zincir Kırılması Mekanizmaları

Nişasta ve agar gibi doğal polimerlerin çözeltilerindeki viskozite azalması, ilk rapor edilen sonokimya etkilerinden biridir. Viskozitedeki azalma, polimerlerde zincir kırılmasından dolayı molekül ağırlığındaki azalmadan kaynaklanmaktadır. [2]

Polimerlerin zincir kırılması mekanizmaları ile ilgili ilk çalışmalar Schmid tarafından yapılmıştır.[18] Schmid modeli fenomenolojik bir model olup zincir kırılmasını molekül ağırlığının fonksiyonu olarak ifade eder. Schmid, polimer zincir kırılmasının, kavitasyon kabarcıklarının çökmesi ile meydana gelen şok dalgalarından kaynaklandığını ileri sürmüştür.[18]

Bu konularda çalışan Mark'ın hipotezi ise, zincir kırılmasının kavitasyondan kaynaklanmadığı, ultrasesle hızlandırılmış, daha hızlı hareket eden çözücü molekülleri ile, daha büyük olan, daha yavaş hareket eden makromoleküller arasındaki artan sürtünme kuvvetlerinden kaynaklandığı şeklindedir.[19]

Jellinek'in modeli, Schmid'in fikirlerinin geliştirilmiş halidir. Bu model, çöken kabarcığın etrafındaki çözücü moleküllerinin hızının, C-C bağı kırma için yeterli olan bir sürtünme kuvveti yarattığını ileri sürer. [20]

Doulah'a göre ise; polimerlerin kırılma mekanizması, kavitasyon kabarcıklarının çökmesinden ortaya çıkan şok dalgasının oluşturduğu viskoz kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşmektedir. Bu kuvvetler polimerin iki ucu arasındaki uzaklıkla (nl) orantılı olduğundan, zincir üzerindeki kuvvet zincirin molekül ağırlığıyla orantılıdır.

Dolayısıyla zincir bir minimum uzunluğun altında ise kırılmaz, üstünde ise, kırılma olasılığı bağ sayısı ile, yani zincir uzunluğu ile orantılıdır. Kopma, zincirin ortasından olur.[21]

Glynn ve Van der Hoff'un çalışmalarında ise, zincir kırılma olasılığı molekül ağırlığının s 'inci kuvvetiyle (M^s) verilir. En uygun $s = 1.25$ olmak üzere s bir sabittir. Zincir kırılmasının yeri için öngörülen olasılık dağılımı ise, zincir merkezi civarında Gauss dağılımı şeklindedir.[22,23]

Giz, Giz ve Sunar ise, Doulah modelini kabul etmekle birlikte zincirin uçları arasındaki mesafeyi, nl olarak almak yerine dışlanmış hacim etkisine bağlı bir olasılık dağılımı şeklinde ifade ederek çözücü kalitesinin kırılmaya etkisini göstermişlerdir. Polimerin çözücüdeki hali, kendini kesmeyen gelişigüzel yumak olarak alınmıştır. [24]

Artık günümüzde ultrasesin kavitasyon kabarcıkları oluşumuna sebep olduğu ve polimer zincirlerinin kırılmasının da bu olaydan kaynaklandığı bilinmektedir. Bununla birlikte, kavitasyonun hidrodinamik kuvvetleri, yani kabarcığın patlamasıyla üretilen şok dalga enerjileri, birbirlerine çarpan kabarcıkların arayüzeyinde oluşan kesme kuvvetleri, kabarcıkların içinde artan sıcaklık ve basınç, şeklinde özetlenebilen kavitasyonun etkilerinden hangisinin buna sebep olduğu tam olarak açık değildir.

Ultrasesle polimer zincir kırılmasında, fotodegradasyonda olduğu gibi, zincir kırılmasının polimer üzerindeki zayıf noktalarda olduğu beklenmesine rağmen, bunun doğru olmadığını gösterilmiştir.[6] İki ayrı poli(metil metakrilat) (A)–poli(akrilonitril) (B) kopolimerinin zincir kırılmaları gösterilerek A:B Mol oranları sırasıyla 40:1 ve 400:1 olan bu kopolimerlere, ultrases uygulanmasından sonra, osmometreyle bulunan limit molekül ağırlığının hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir. A-B zincir bağlarının, A-A veya B-B zincir bağlarına göre daha zayıf olduğu kabul edilirse, o zaman termal degradasyona benzer durumda farklı molekül ağırlıkları elde edilir. Ultrasesle polimer zincir kırılması ise her iki durumda da aynı sonucu vermiştir. Eğer kırılma, makromolekülün zayıf noktalarında gerçekleşmiyorsa, o zaman kırılmanın, ya rastgele bir proses olduğu ya da polimer zincirinin orta noktasında gerçekleştiği söylenebilir.

Mekanizma, uzun zincirli radikalleri üretmek için makromolekülde bir atomik bağın kopmasıyla sonuçlanan polimer zincir kırılmasıdır. Bu radikallerin ortaya çıkışını, Tabata ve Sohma, difenil pikrilhidrazil (DPPH) radikal tutucusu varlığında, polimer zincir kırılmasını inceleyerek belirlemişlerdir.[25,26] $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$ 'de DPPH kaybının spektroskopik analizi sonucunda, zincir kırılması hızı saptanmış ve kırılma noktası sayısı bulunmuştur. Her bağ kırılmasında 2 DPPH molekülünün bağlandığı kabul edilmiştir. Poli(metil metakrilat)'ın, poli(stiren)'in ve poli(vinil asetat)'ın zincir kırılmasında makroradikallerin oluşumu, Elektron Spin Rezonans (E.S.R) tekniği ile incelenmiştir.

Polimer zincir kırılması ilerledikçe, heterojenlik indeksi azalır. Polidispersitedeki bu azalmayı, Jellinek ve Glynn şöyle açıklar.[20,22,23] Jellinek'e göre, zincir kırılması ilerledikçe büyük polimerler daha büyük sürtünme kuvveti yaratır ve daha fazla bağ kırılması olur. Glynn'e göre, eğer kırılma gaussian ise, farklı ölçülerde moleküler fraksiyonlar oluşur. Büyük fraksiyonlar birleştğinde oluşan polimer, devam eden polimer zincir kırılması için yeterince büyüktür. Küçük fraksiyonlar birleşirse, moleküler boyutta azalma olur ve oluşan polimerin zincir kırılmasının gerçekleşmesi, daha düşük olasılığa sahiptir. Zaman ilerledikçe, sistemde küçük molekül ağırlıklı malzeme miktarı daha fazla olur ve örnek daha homojen hale gelir.

Lorimer, Mason, Cuthbert ve Brookfield de çalışmalarında ultrasesin doğal dekstranın molar kütlelerinde sürekli bir azalmaya neden olduğunu buldular. Uygulanan ultrases gücünün artışıyla, reaksiyon sıcaklığının düşüşüyle ve derişimin düşüşüyle, molar kütlede daha fazla azalma görülür. Ultrases uygulama zamanı arttıkça, heterojenlik indeksi bire yaklaşır.[27]

Price'ın çalışmalarında, çeşitli poli(stiren) çözeltilerine ultrases uygulanması ile molekül ağırlığı sayı ortalamasının zaman ile değişimleri incelenmiştir.[2] Yüksek molekül ağırlıklarında zincir kırılmasının daha etkin olduğu ve bir limit molekül ağırlığı değerinin olduğu saptanmıştır. Ve bu limit değerden aşağıda kırılma görülmez. Bunun yanında kırılmanın, termal veya fotokimyasal proseslerden farklı olarak, düzensiz olmadığı ve istatistiksel olarak zincirin ortasına yakın yerde kırılma olduğu gösterilmiştir. Bu aynı zamanda prosesin mekanizması hakkında bir ipucu verir; kavitasyon kabarcığının etrafındaki çözücünün hızlı bir şekilde akışı, polimer zincirlerini gerer ve sonunda polimer zincirleri kırılır. Örneğin poli(stiren) zincirinen

çok uzun ultrases uygulama sürelerinden sonra bile, termal degradasyonun alışılabilirliği ürünü olan monomerik stiren ortamda bulunmaz.

Ultrases polimer yapısının kontrolünde büyük bir rol oynar. Zincir kırılması polimerlerin fiziksel ve malzeme özelliklerini iyileştirme ve değiştirmede kullanılır.[2] Ultrases uygulanmasıyla, polimerin molekül ağırlığı kontrol edilerek geniş molekül ağırlığı dağılımı olan malzeme yerine daha dar molekül ağırlığı dağılımı olan malzeme üretilir.

1.6.2.2. Frekansın Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi

Schmid, pratikte frekansın polimerlerde zincir kırılması üzerine bir etkisi olmadığını ileri sürmüştür. Bununla birlikte daha sonra yapılan araştırmalarla, daha yüksek frekanslarda daha düşük zincir kırılması hızının ve daha yüksek limit polimerizasyon derecesinin elde edileceği kanıtlanmıştır. PMMA'nın benzendeki zincir kırılmasında frekansın artışıyla kırılma hızının azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi, daha yüksek frekans uygulandığında, kabarcığın büyümesi ve çökmesi daha kısa sürede oluşmaktadır, kavitasyon üretimi için yeterli zaman kalmamaktadır. Limit frekans değeri olan, yaklaşık 10 MHz üzerindeki frekanslarda kavitasyon oluşmaz.

Kavitasyon şiddetinin maksimum olduğu bir frekans değeri vardır ve bu frekansta maksimum zincir kırılması gerçekleşir. Örneğin Mostafa, benzende poli(stiren) için maksimum zincir kırılmasını 1 MHz' de ($I=12.5 \text{ Wcm}^{-2}$) elde etmiştir.[28] Mostafa'ya göre, 2 MHz gibi çok yüksek bir frekansta çok az zincir kırılması görülmüştür, burada kavitasyon ihmal edilebilir. Bu zincir kırılmasının ultrases dalgaları tarafından oluşan kesme kuvvetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

1.6.2.3. Çözücünün Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi

Çözücü buhar basıncının artışıyla, zincir kırılması azalır. Schmid ve Rommel poli(stiren) ve çeşitli poli(akrilat)'ların benzendeki zincir kırılması hızlarının, toluene göre daha yavaş olduğunu gözlediler.[29] Benzen ve toluenin 20°C deki viskoziteleri birbirine yakındır, sırasıyla 0.65 ve 0.59 cP dır. Buhar basınçları ise oldukça farklıdır, sırasıyla 68.2 mmHg ve 25.1 mmHg dır. Nitroselülozun çeşitli çözücülerdeki zincir kırılması incelendiğinde de benzer durum elde edilmiştir. Zincir kırılması, çözücü buhar basıncının azalmasıyla, aynı zamanda çözücü viskozitesinin artışıyla artar.

Viskozitede artış kavitasyon eşiğini yükseltir, kavitasyonu daha güçleştirir. Artan buhar basıncı ve artan viskozitenin kavitasyona bağlı etkileri zıt olarak etki gösterdiğinden dolayı birbirini kısmen karşılar. Bu etkinin bir örneği Schmid ve Beuttenmuller'in çalışmalarında görülmüştür.[30] Karbon tetraklorür/toluen karışımlarında poli(stiren)in zincir kırılması incelenmiş ve karbon tetraklorür miktarı arttıkça, buhar basıncının da arttığı, zincir kırılma hızının ise azaldığı, saf karbon tetraklorürde ise viskozite artışından dolayı tekrar yükseldiği izlenir.

Buhar basıncının zincir kırılmasını belirleyen başlıca çözücü parametresi olduğu düşüncesine karşı olarak Doulah bunun çözücünün çözme kapasitesine de bağlı olduğunu önermiştir.[21] Doulah, kavitasyon kabarcıklarının çökmesiyle açığa çıkan hidrodinamik şok dalgaları şeklindeki enerjinin “iyi” çözücülerde daha etken olduğunu rapor etmiştir. Bunun nedeni, polimer zincirlerinin “iyi” çözücülerde, “kötü” çözücülere oranla daha iyi gerilmeleridir.

1.6.2.4. Sıcaklığın Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi

Deney sıcaklığının artırılması ile çözücünün buhar basıncı yükselir. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda kavitasyon kabarcığının çökmesi daha düşük şiddetlerde gerçekleşeceğinden, zincir kırılması hızında azalma ve limit polimerizasyon derecesinde artma olacaktır. Mason'un çalışmaları da bu düşüncayı destekler.[1]

1.6.2.5. Gaz Yapısının Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi

Zincir kırılması, gaz varlığında artar. Polimer zincir kırılması, spesifik ısı kapasitesi (γ) yüksek olan gazları içeren ortamlarda daha etkin bir şekilde gerçekleşir. Jellinek'in deneylerinde bu görülmektedir. [20] Deney sonuçlarına göre, diatomik gazlardaki (N_2 , O_2 , H_2 , hava) polimer zincir kırılması hızları, poliatomik gazlardakinden (NH_3 , CO_2 , SO_2) daha yüksek çıkmıştır.

Gazların çözünürlüğü arttıkça, zincir kırılma azalır. Düşük çözünürlüğe sahip gazın bulunduğu ortamda, düşük limit molekül ağırlığı elde edilir. [8]

1.6.2.6. Şiddetin Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi

Kavitasyon eşiği, bir sıvıda kavitasyonun üretilmeyeceği limit ses şiddetidir. Yalnızca uygulanan ultrases dalgasının akustik basıncı, sıvının kohesif kuvvetlerini yenecek kadar yeterince büyük olduğunda, sıvı yırtılır ve kavitasyon kabarcıkları

üretir. Eğer polimerin zincir kırılması kavitasyondan dolayı ise, o zaman zincir kırılmasının yalnızca kavitasyon eşiği aşıldığı zaman oluşacağı beklenir.

1.6.2.7. Dış Basıncın Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi

Ultrases ile zincir kırılmasına basıncın etkisi konusunda farklı görüşler vardır. Schmid ve Rommel basıncın azaltılmasıyla, nitroselülozun ultrasesle zincir kırılmasının durduğunu görmüşlerdir. Yüksek basınçların uygulanması, poli(stiren)in zincir kırılma hızında sadece bir yavaşlama ile sonuçlanmıştır. Buna karşıt olarak Mark, basıncın artmasıyla polimer zincir kırılmasının arttığını öne sürmüştür. [19]

Schmid de polimer zincir kırılmasında kavitasyonun önemini (yani gazsızlaştırılmış veya yüksek basınçlı sistemlerde daha az zincir kırılması olduğunu) çalışmalarında belirtmişlerdir. Mark'ın basınçlı sistemlerdeki çalışmaları ise, bu düşünceye uymaz. [19]

1.6.2.8. Molekül Ağırlığı ve Derişimin Polimer Zincir Kırılmasına Etkisi

Schmid-Rommel ve Mostafa, farklı molekül ağırlığına sahip poli(stiren) örneklerinin zincir kırılması çalışmalarında, zincir kırılması hızının en büyük molekül ağırlığı örnekleri için en yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bu grafiklerde eğrilerin, aynı sonuç relatif molar kütleyle ulaştığını görmüşlerdir.[28,29] Schmid ve Rommel aynı zamanda poli(vinil asetat), poli(metilakrilat) ve nitroselüloz için de benzer ilişkileri bulmuşlardır. [29]

Price, West ve Smith tarafından yapılan çalışmalarda da polimer zincir kırılması üzerine çözelti derişiminin etkisi incelenmiş, zincir kırılması hızının derişimin artmasıyla azaldığı bulunmuştur.[10]

Benzer durumlar çözelti viskozitesinin artmasıyla da gözlemlenmiştir. Verilen bir şiddette, daha yüksek viskozitede çözeltide kavitasyon daha zor gerçekleşir ve zincir kırılması etkisi küçülür.

Polimer zincir kırılması hızını artıran parametreleri tekrar gözden geçirirsek, polimer çözeltisinin bir gaz ile doyurulması, düşük çözünürlüklü bir gaz uygulanması, düşük buhar basınçlı bir çözücü kullanılması, deney sıcaklığının düşürülmesi, frekansın düşürülmesi, şiddetin artırılması, çözelti derişiminin azaltılması ve polimerin molekül ağırlığının arttırılması şeklinde özetlenebilir.

1.7. Blok Kopolimerizasyonu

İki yada daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen türüne ise kopolimer denir. Farklı özellikleri bir arada taşıyan maddeler elde etme isteği kopolimerleri ortaya çıkarmıştır. Farklı özelliklerdeki monomer birimleri birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanarak özellik ve dolayısıyla kullanım alanı çeşitliliğini doğurur. Örneğin biri sert ve kırılkan diğeri yumuşak iki polimerin tek başlarına kullanımı mümkün olmayabilir, ancak bu iki polimerin çeşitli yüzdelerde bileşiminden oluşan kopolimerleri bir çok kullanım yeri bulabilir.[31] Blok kopolimerlerin yapısmada yüzey aktivitesini, elastiklik ve darbeye dayanıklılık gibi özellikleri artırma kabiliyetleri büyük ilgi çekmektedir. Bu polimerlerin bir çok çeşidi ticari olarak geliştirilerek yapıştırıcılar, fiberler, termoplastikler ve elastomerler için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Blok kopolimer yapılarını hazırlamak için özel tekniklere başvurmak gerekir. Öncelikle, başlatıcı ve ilerleme türlerinin tam olarak bilinmesi ve kontrol edilebilmesi gerekir. Safsızlığın az olmasının sağlanması, düşük konsantrasyonlarda çözelti polimerizasyonu metodlarının kullanılması, fonksiyonları bilinen reaktif polimerik ara ürünlerin üretilmesi gerekir. Bunlar göz önüne alındığında optimum bir üretim sağlanabilir. Çeşitli blok kopolimerlerin sentezi için değişik tekniklerin kombinasyonu kullanılabilir.

Blok kopolimerlerin ve aş kopolimerlerin bir çok temel özelliği benzerdir. Bunların ısı özellikleri fiziksel karışımlarınkine benzerdir. Bileşenlerin her birinin özelliğine göre, camsı geçiş veya kristal erime noktası gibi ısısal geçişler gösterirler. Buna karşılık homojen rastgele kopolimerler, bileşenlere bağlı tek bir camsı geçiş sıcaklığı gösterirler. Blok veya aş kopolimerlerinde kristallik mümkün iken, rastgele sistemlerde zincir düzenliliğinin engellenmesi nedeniyle kristaller gözlenmez.

Blok ve aş kopolimerlerinde uzun zincirlerin varlığı bunların yüzey kaplayıcı veya emülsiyeye edici olarak kullanılmalarını sağlar. Çözeltide veya katı haldeki homopolimer yığınlarının ayrılmazlığı, karşılık gelen blok veya aş kopolimerlerinin çok az miktarlarının ilavesiyle azaltılır. Blok kopolimerler, aş kopolimerlere göre daha avantajlıdır. İstenilen yapıları elde etme olasılığı daha yüksektir.

Günümüzde kontrollü moleküler yapının sağlandığı istenen özellikte polimer sentezi gittikçe artan bir öneme sahiptir. Bu nedenle yaşayan polimerizasyon kontrol edilebilen moleküler ağırlık ve kontrollü dar moleküler ağırlık dağılımı ile polimer sentezi için önemli bir tekniktir. Fakat bütün istenen özelliklerin bir homopolimer üzerinde sağlanması olanaksızdır. Bu amaçla istenen özellikleri içeren uygun homopolimerler ile faz ayrımı olmaksızın blok kopolimerler sentezlenir. Yaşayan polimerizasyon tekniği, graft ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşılatıcı ve makromonomerler hazırlamaya imkan sağlar. Bu metodla polimerler istenen özellikte elde edilebilir.

Eğer hiç bir zincir transferi reaksiyonu meydana gelmezse ve sonlanma sadece tekrar birleşme ile olursa, bu durumda radikal polimerizasyonu zincir uçlarında iki başlatıcı olan bir polimer verir. Bununla birlikte radikal polimerizasyonunda genellikle orantısız sonlanma ve zincir transferi reaksiyonları önemlidir ve bu yüzden her polimer başına düşen başlatıcı sayısı ikiden küçüktür. Bu sonlanmaları kontrol etmek imkansızdır. Eğer zincir transferi tepkimesi için çok yüksek etkinliğe sahip başlatıcılar kullanırsak ve primer radikalik sonlanma ihmal edilebilirse, zincir uçlarında iki başlatıcı bulunan bir polimer elde edilebilir. Bu iniferter başlatıcı ile gerçekleştirilen polimerizasyonlarda hem % verim hem de molekül ağırlığı artan süreyle artmaktadır. İniferterler, yaşayan radikal mekanizma ile blok kopolimer sentezine olanak sağlarlar.

Blok kopolimer üretiminde en çok kullanılan yol, anyonik sistemlerde yaşayan polimerlerin kullanımudur. Bu yöntemle öncelikle yaşayan bir homopolimer hazırlanır, oksijen ve su gibi bütün safsızlıklarla sonlanması engellenerek ikinci monomer eklenir ve blok kopolimer elde edilir. Homopolimere yüksek enerjili radyasyon, ultrases veya yüksek hızlı karıştırma uygulanarak polimer zincirlerinin kırılması sağlanır. Kırılan zincirlerin sonlarında radikaller oluşur. Başka bir monomerin eklenmesiyle bu monomerin kırılan zincirlere katılmasıyla A_mB_n tipi blok kopolimerler elde edilir.[31]

Ultrasesle blok kopolimer eldesinde en önemli adım polimerlerin ultrases etkisi ile kırarak makro radikal oluşumudur. Oluşan makro radikaller iki yolla kullanılabilir. İki polimerden oluşan karışıma ultrases uygulanmasıyla blok kopolimer elde edilir veya makro radikal bulunan çözeltiye ikinci bir monomer eklenerek polimerizasyonu

başlatmasına izin verilir. İki yöntem de oluşacak kopolimerin yapısını kontrol olanağı sağlamaz.

Kararlı serbest radikal polimerizasyonu kendiliğinden başlama ve kararlı serbest radikal ile polimer radikalın geri dönüşümlü sonlanması şeklinde gerçekleşir.[32,33] 2,2,6,6-Tetrametil-1-Piperidiniloksi (TEMPO) varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile dar polidispersiteye sahip polimerler elde edilmiştir.

Bu polimerizasyon sistemi monomer veya monomer karışımı, serbest radikal başlatıcı, kararlı serbest radikal ve yalnız yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile gerçekleşir. Burada büyüyen serbest radikal zincirlerinin kontrol edilebilmesi oldukça önemlidir.

1.8. 2,2,6,6-Tetrametil-1-Piperidiniloksi (TEMPO)

2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO), kararlı bir nitroksil radikaldır. Poli(olefin)ler için bir antioksidan özelliği gösterir. Elektron Spin Rezonans çalışmalarında spin etiketleme ajanı olarak kullanılmaktadır. Polimerik ve monomerik alkollerin bakır (II), demir (III) veya klor ile oksidasyonu için etkili bir arabulucudur. Son yıllarda TEMPO, yaşayan radikal polimerizasyonunda dar polidispersiteli polimerler vermek için bir “radikal sayıcı” olarak kullanılmaya başlandı. Sonlarında nitroksil radikal içeren polimerlerin sadece oksidasyonda bir arabulucu olarak değil aynı zamanda büyüyen polimerik radikaller için “sayıcı polimerik radikaller” olarak davranması da beklenir. Bu “sayıcı polimerik radikaller”in yaşayan radikal polimerizasyonunda kullanımı, blok kopolimerlerin oluşumuyla sonuçlanır. [34]

TEMPO, polimerizasyonun daha ilk aşamalarında kontrolsüz sonlanmış zincir sayısını azaltmak için, kontrollü radikal polimerizasyonunda kullanılan bir radikal tutucu ve bir kararlı serbest radikal olarak bilinir. TEMPO ortamlı sistem yalnızca stiren kopolimerizasyonu için etkindir. Metil akrilatlar ve diğer polar monomerlerin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılamamaktadır. Nitroksitler karbon merkezli radikaller ile kontrollü dağılım hızlarında reaksiyon verirler ve reaksiyon hızları çözücünün viskozitesinden etkilenir. Oksijen merkezli radikaller bu yöntemde verimli olarak katılmazlar.

Serbest radikal polimerizasyonunda, zincirlerin adım adım büyümesine yatkın bir yaşayan polimer veren bu yöntemde, polimer zincir büyümesinin reversibl olarak

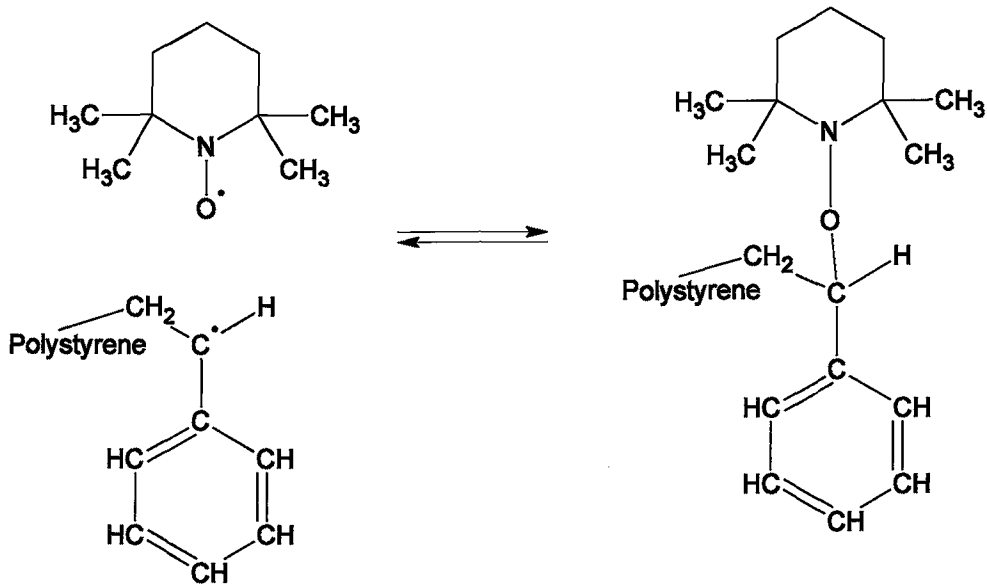
sonlanması gerçekleştirilmiştir. Şekil 1.10'da kararlı serbest radikal TEMPO için bu yöntemde kullanılan reaksiyonlar görülmektedir.

Nitroksiller, güçlü polimerizasyon inhibitörleri olarak etki ederek büyüyen serbest radikal polimer zincirleri ile reaksiyon verirler. Bu, nitroksiller oksijen merkezli radikallerle değil, karbon merkezli radikallerle difüzyon kontrollü hızlarda reaksiyon verdiğinden beklenen bir durumdur. [32,33]

Literatürde TEMPO, dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde etmek için, stiren [32,33,35], vinil asetat [36], tetrahidrofuran [34]'ün kararlı radikal polimerizasyonunda radikalik bir başlatıcı ile beraber kullanılmıştır. Aynı zamanda stirenin TEMPO ile kontrollü radikal polimerizasyonu sonucunda, stiren-butil akrilat [35] ve stiren-butadien [32] kopolimerleri elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda,

Polimerizasyon hızının önce monomer, sonra TEMPO konsantrasyonuna bağlı olduğu, molekül ağırlığının dönüşüm ile lineer olarak arttığı ve 20 000- 30 000'e kadar iyi bir kontrol sağlanabildiği, polidispersitenin genellikle dönüşümle birlikte azaldığı ve bununla birlikte molekül ağırlığı, dönüşüme bağlı olarak sonradan artabildiği sonuçlarına varılmıştır.

İniferter sistem ile karşılaştırıldığında, nitroksitlerin kullanımının polimerizasyonu başlatmak için değil önlemek için avantaj sağladığı görülmüştür. Kararlı radikaller yeni bir zinciri bağlayamazlar.[32,33]



Şekil 1.10: TEMPO radikali ile bir polimer zincirinin (polistirenin) reversibl sonlanması.

2. DENEYSEL KISIM

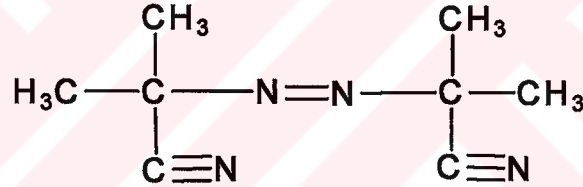
2.1. Uzun Zincirli Polimerlerin Sentezi

Çalışmamızın başlangıç maddeleri uzun zincirli poli(metil metakrilat), poli(etil metakrilat) ve poli(stiren)dir. Öncelikle bu uzun zincirli polimerler sentez edildi.

2.1.1. Kullanılan Maddeler

2.1.1.1. 2,2'Azobisisobutironitril (AIBN)

K&Klaboratuvarları ürünü olan başlatıcı, iki kere metanol üzerinden kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası 101.5 °C olan başlatıcı buzdolabında tutuldu.



Şekil 2.1: 2,2'Azobisisobutironitril (AIBN)

2.1.1.2. Metilmetakrilat (MMA), Etilmetakrilat (EMA) ve Stiren (S)

Aldrich ürünü olan monomerler, önleyicisinden uzaklaştırmak için, ayırma hunisinde önce üç kez %10'luk sodyum hidroksit çözeltisiyle, daha sonra distile suyla nötral olana dek çalkalanarak yıkandı. Bir gece susuz kalsiyum sülfat ile kuruttuktan sonra, bir gün kalsiyum hidrürde bekletildi ve vakumda fraksiyonlu distilasyon yapılarak orta fraksiyon alındı. Buzdolabında ve azot ortamında saklandı.

2.1.1.3. Metil etil keton (MEK), Toluen, Benzen

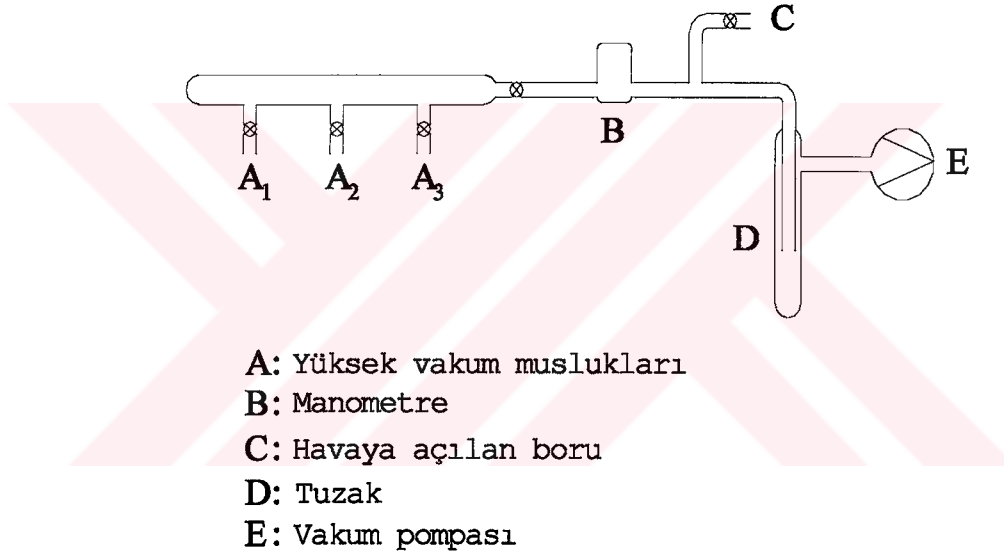
Teknik olan malzemeler fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Kaynama noktaları sırasıyla 79 °C (MEK), 110.6 °C (Toluen) ve 80 °C (Benzen) olan ürünler kullanıldı. Moleküler kurutucu üzerinden kurutuldu.

2.1.1.4. Aseton, Metanol

Teknik olan malzemeler saflaştırılmadan kullanıldı.

2.1.2. Polimerizasyon

250 ml'lik pyrex polimerizasyon tüplerine, önceden hesaplanan miktarlarda monomer, çözücü (benzen) ve başlatıcı (AIBN) konularak, reaksiyon karışımından oksijenin uzaklaştırılması için 'Yüksek Vakum Sistemi'nde gazsızlaştırma (degassing) işlemi yapıldı. (Şekil 2.2) Bu sistem pyrex'den yapılmış ana boru ve vakum muslukları, bir vakum pompası, ikisi arasında bulunan bir tuzaktan oluşmaktadır.



Şekil 2.2: Yüksek Vakum Sistemi

Reaksiyon karışımı bulunan pyrex tüpe, sıvı azot bulunan dewar kabının içinde dondurma - çözme (Freezing - Thawing) tekniği uygulandı. Çözülme sırasında sıvıda gaz çıkışı bitene kadar (dört veya beş kere) karışımın içerisindeki hava vakumla alındı. Reaksiyon karışımı bulunan tüpler hamlaçla kesilerek ağızları kapalı bir şekilde vakum sisteminden ayrıldı. Yağ banyosunun sıcaklığı kontrol edilerek, iki hafta kadar bir süre sabit sıcaklıkta reaksiyon izlendi. Sonuçta oluşan polimerler asetonda çözüldü, hacminin 10 katı metanolde çöktürüldü. Vakum altında bir gece kurutuldu. Molekül ağırlıkları viskozimetre yöntemiyle ölçüldü.

2.1.3. Molekül Ağırlıklarının Ölçülmesi

Çözelti viskoziteleri Ubbelohde tipi viskozimetre ile saptandı. Bu viskozimetrede, Metil etil ketonun (MEK) 23 °C'deki akış süresi ortalama 134 saniyedir. Polimerlerin metil etil ketonda hazırlanan seyreltik çözeltilerinin (0.5 g polimer / 100 mL MEK) viskozimetredeki akış süreleri belirlendi. Viskozimetre içinde yapılan seyreltme ile toplam beş farklı derişimdeki akış süreleri ölçüldü. Bu ölçümler beş kez tekrarlandı ve bu ölçümlerin ortalama değerleri molekül ağırlığı saptanmasında kullanıldı. Spesifik viskozite değerleri, (2.1) formülünden hesaplandı. Burada t polimer çözeltisinin akış süresini, t₀ ise çözücü akış süresini göstermektedir. η_{sp} değerlerini derişime (C (g /100 cc)) bölünmesiyle bulunan η_{sp} / C değerleri derişime karşı çizildi. C = 0 'daki limit değer $[\eta]$ bulundu.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2.1)$$

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] \quad (2.2)$$

Kullanılan molekül ağırlığı eşitlikleri;

$$[\eta] = 9.39 \times 10^{-3} \overline{M}_v^{0.68} \quad (25^\circ\text{C'de , MEK'da PMMA için}) \quad (2.3)$$

$$[\eta] = 19.5 \times 10^{-3} \overline{M}_v^{0.635} \quad (25^\circ\text{C'de , MEK'da PS için}) \quad (2.4)$$

$$[\eta] = 2.83 \times 10^{-3} \overline{M}_v^{0.79} \quad (23^\circ\text{C'de , MEK'da PEMA için}) \quad (2.5)$$

olarak verilmektedir.

Ön deneylerde molekül ağırlığı sayı ortalaması sırasıyla 900 000, 880 000 civarında olan poli(stiren) ve poli(etil metakrilat) sentezlenmiş ise de, zincir kırılma çalışmalarında bu molekül ağırlığının yetersiz olduğu görülmüştür. Polimerizasyon süresi uzatılarak, daha düşük miktarda başlatıcı kullanılarak, daha düşük sıcaklıklarda optimum bir yöntem belirlendi ve daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşıldı. Uzun zincirli polimer sentezinde kullanılan deney parametreleri ve elde edilen uzun zincirli polimerlerin viskozimetre yöntemiyle bulunan molekül ağırlıkları Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1: Uzun zincirli polimer sentezinde kullanılan deney parametreleri (Deneylerde 50 mL monomere 50 mL çözücü eklenmiştir.) ve elde edilen uzun zincirli polimerlerin molekül ağırlıkları

Polimer kodu	Sıcaklık °C	Başlatıcı Derişimi [I], mol L ⁻¹	Süre Saat	Verim %	Polimerlerin Molekül Ağırlığı Ortalaması, $\overline{M}_n$
PS1	70	0.1	168	69	900 000
PEMA1	70	0.1	168	56	880 000
PMMA1	70	0.01	168	65	1 600 000
PS2	60	0.0002	336	85	2 300 000
PMMA2	60	0.0002	336	78	2 500 000
PEMA2	60	0.0002	336	72	2 800 000

2.2. Etiketli Polimer Eldesi

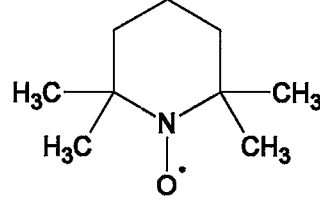
2.2.1. 2,2,6,6-Tetra metil-1-piperidiniloksi (TEMPO) Uç Gruplu Polimerlerin Eldesi

Ultrases uzun zincirli bir polimere uygulandığında, tercihli olarak zinciri ortasından kırarak, uzun zincirli radikaller oluşturur. Eğer ortamda radikal tutucular varsa, bunlar zincir radikalleriyle reaksiyona girerler ve uçları fonksiyonel grup içeren etiketli polimerler elde edilir. Bu yolla, 2,2,6,6-tetra metil-1-piperidiniloksi (TEMPO) uç gruplu polimerler sentezlendi. Bu TEMPO etiketli polimerler kullanılarak kontrollu blok kopolimerlerin eldesi gerçekleştirildi.

TEMPO, kararlı bir serbest radikaldır. Reaksiyonun başlarında zincir ile tersinir olarak reaksiyona girerek zincirin kısa zamanda sonlanmasını önleyerek, molekül ağırlığı dağılımını daraltır. Benzoil peroksit gibi başlatıcıların bozunmasını aktiflediğinden dolayı daha çok polimerizasyon sistemlerine başlatıcı ile birlikte ilave edilir. Çalışmamızda ultrases etkisi ile zincir uçlarına TEMPO kararlı radikali bağlandı ve daha sonra stiren eklenerek TEMPO'lu uçlardan stiren blokları uzatıldı.

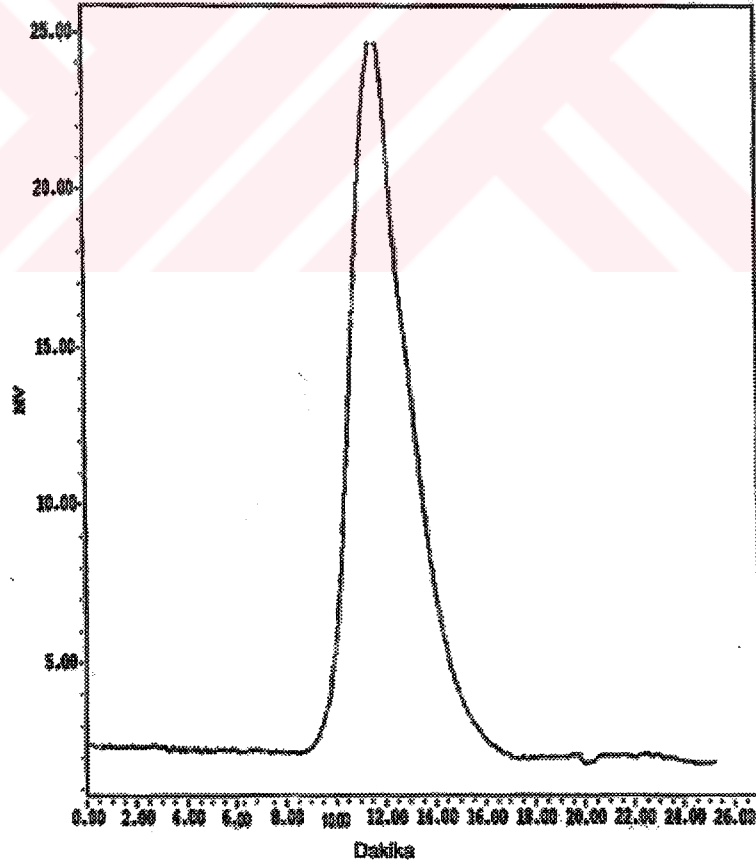
2.2.2. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada yüksek molekül ağırlıklı PEMA2, PMMA2 kullanıldı. PEMA ve PMMA'nın 12 g / L benzende çözeltileri hazırlandı. 30 dakika azot ile doyurulduktan sonra reaksiyon kabına 0.024 g TEMPO (Şekil 2.3) eklendi.



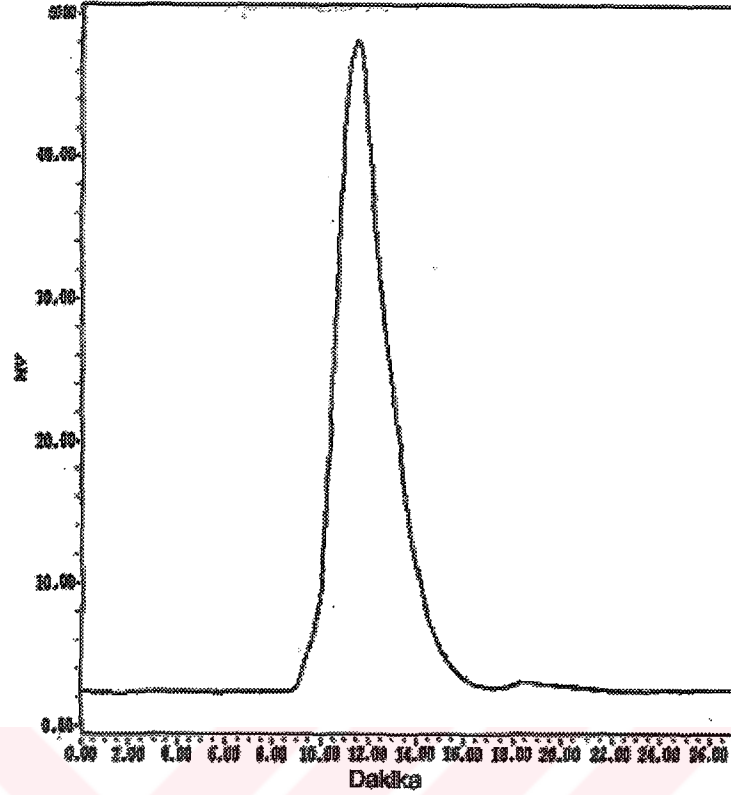
Şekil 2.3: 2,2,6,6-tetra metil-1-piperidiniloksi (TEMPO)

240 dakika ultrases uygulanan polimer çözeltisi çöktürülüp vakumda bir gece kurutulur. Benzende çözüp metanolde çöktürme işlemi 3 kez tekrarlandı. TEMPO bağlı PEMA2 VE PMMA2'nin molekül ağırlıkları GPC ölçümleriyle saptandı.(Şekil 2.4 ve Şekil 2.5)



Şekil 2.4: TEMPO bağlı PEMA2'nin GPC'de bulunan molekül ağırlığı dağılımı

$\overline{M}_n = 40\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3.1$.

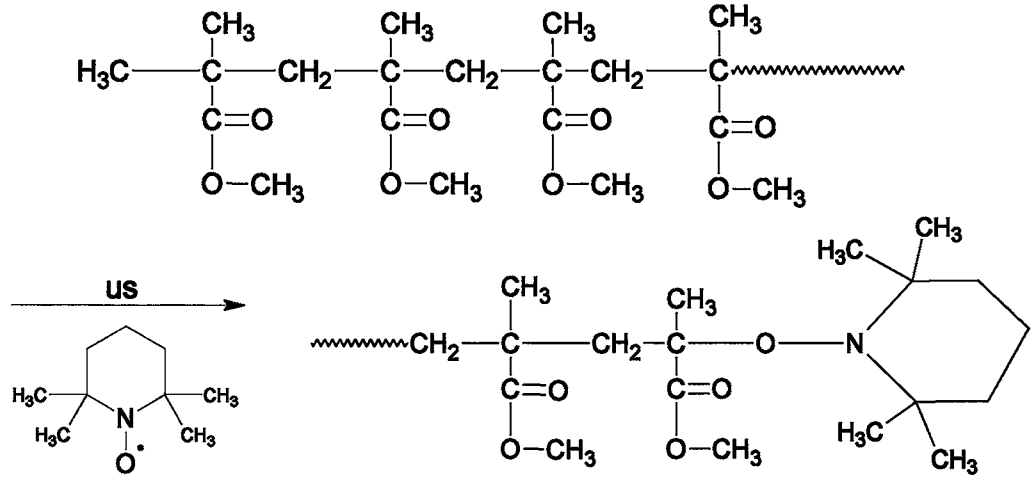


Şekil 2.5: TEMPO bağlı PMMA2'nin GPC'de bulunan molekül ağırlığı dağılımı.
 $\overline{M}_n = 50\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n \approx 2.8$.

2.3. Blok Kopolimer Sentezi

TEMPO etiketli makroradikallerin eldesi ve bu makroradikallere stirenin kontrollü radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Uzun poli(metil metakrilat) zincirleri PEMA2 ve PMMA2, radikal tutucu olan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) varlığında ultrasesle kırılmaya bırakıldı. Bu işlem TEMPO uçlu ve molekül ağırlıkları daha düşük polimerler verdi. Bu polimerlere stiren polimerizasyonu uygulandığında, PEMA-PS ve PMMA-PS blok kopolimerlerinin sentezi gerçekleşti. Şekil 2.6 ve 2.7'de PMMA polimeri için bütün reaksiyonlar görülmektedir. Bu reaksiyonlar, PEMA için de benzer şekilde gerçekleşir. Blok kopolimer oluşumu, GPC analizleriyle belirlendi.

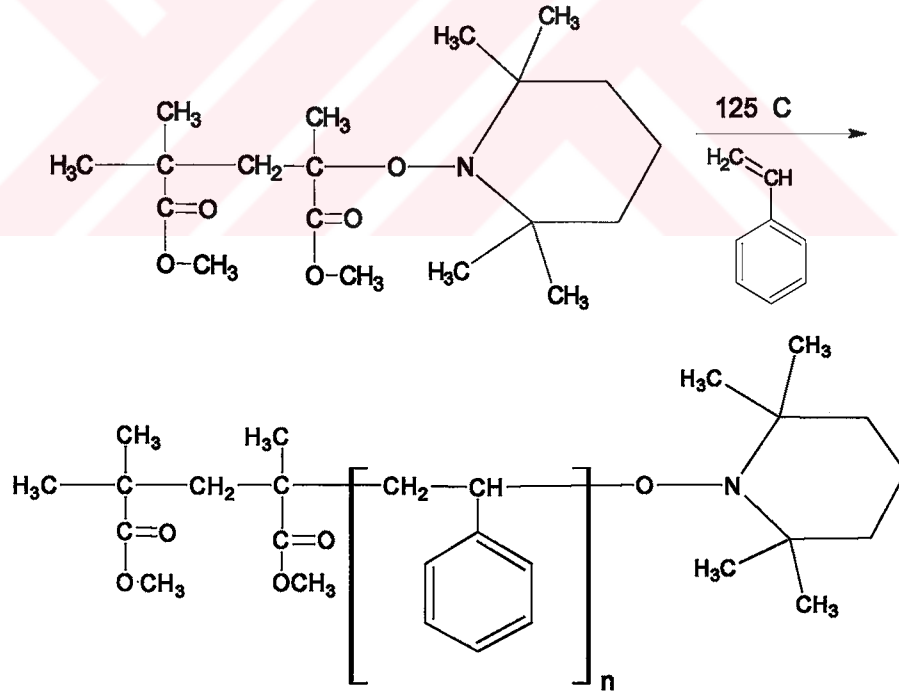


Şekil 2.6: PMMA polimerine ultrases ortamında TEMPO eklenmesi reaksiyonu.

2.3.1. Deneysel Çalışma

2.3.1.1. Kopolimerizasyon Çalışmaları

Kütle ve çözelti polimerizasyonu olmak üzere iki türde kopolimerizasyon gerçekleştirildi. Kopolimerizasyon deney parametreleri Tablo 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.7: TEMPO bağlı PMMA’a stiren monomerinin eklenmesiyle PMMA-PS blok kopolimerinin elde edilmesi.

Tablo 2.2: Kopolimerizasyon deneyi parametreleri.

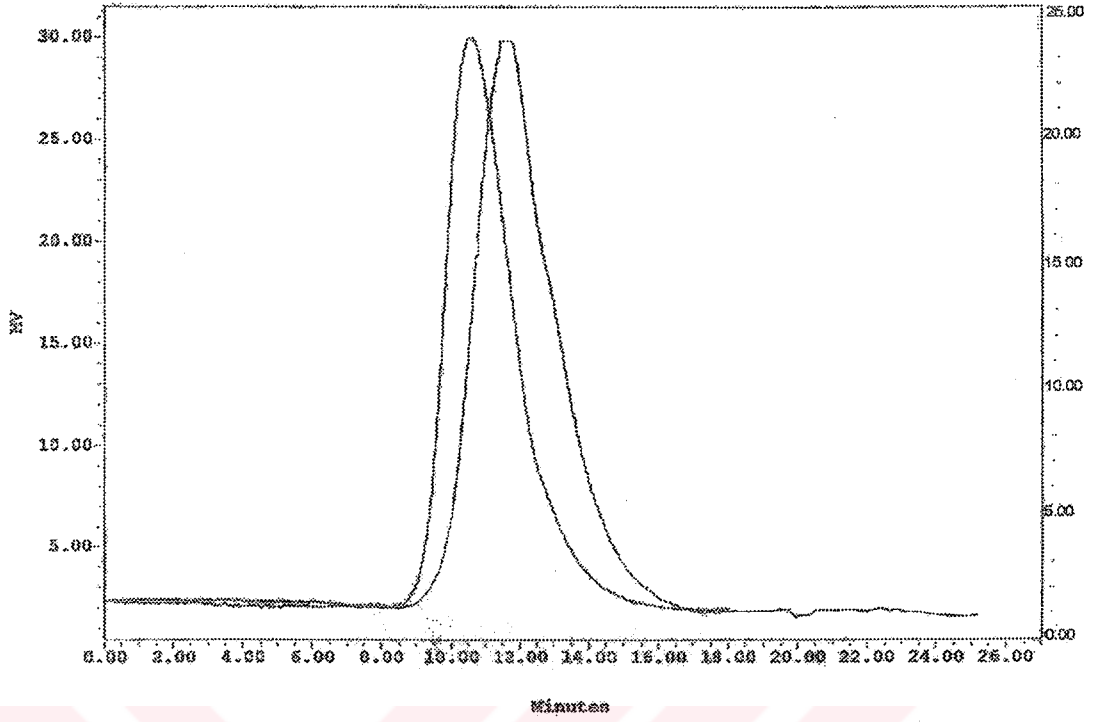
Blok Kopolimer	TEMPO uçlu polimer(g)	Stiren Monomeri (mL)	Benzen (mL)
PEMA – PS (küttele pol.)	0.1	4	-
PEMA - PS (çözelti pol.)	0.1	2	4
PMMA - PS (küttele pol.)	0.1	4	-
PMMA - PS (çözelti pol.)	0.1	2	4

Stiren monomeri ve TEMPO uçlu polimer (küttele polimerizasyonu) ve Stiren monomeri, TEMPO uçlu polimer ve benzen (çözelti polimerizasyonu) ‘Yüksek Vakum Sistemi’nde (Şekil 2.2) degas edilerek reaksiyona sokulur. İşlem, kapalı Pyrex ampullerde, vakum altında 125°C’de 168 saat sürdürülür. Elde edilen kopolimerler 2 kez metil etil ketonda çözülüp, metanolde çöktürülür, filtre edilir ve vakum altında kurutulur. Kopolimerizasyondan sonra kopolimerle beraber çökmüş olabilecek homopolimerler katı-sıvı ekstraksiyonu ile ayrılır. Homo PS sikloheksan üzerinden ekstrakte edilir. Homo PEMA’yı ayırmak için, 200 mL Metil Etil Keton ve 800 mL isopropanol karışımıyla ekstrakte edilir. Homo PMMA’yı ayırmak için, 300 mL Metil Etil Keton ve 700 mL isopropanol karışımıyla ekstrakte edilir. Geriye kalan polimer tekrar 2 kez asetonda çözülüp, metanolde çöktürülerek vakumda bir gece kurutulur.

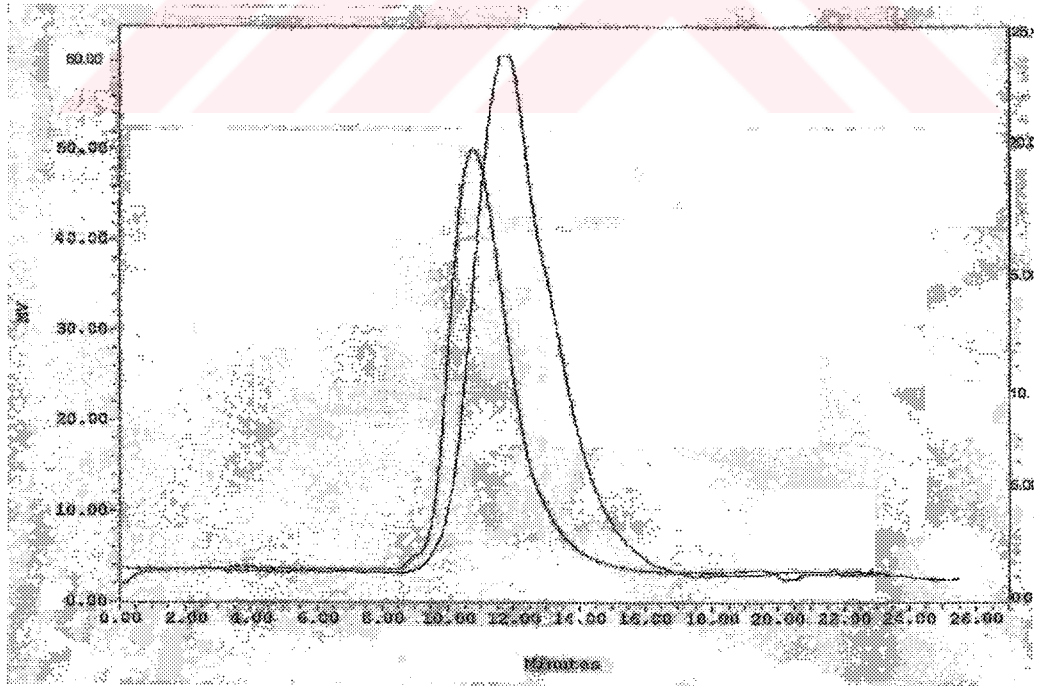
2.3.1.2. Kopolimerlerin Molekül Ağırlıkları Ölçümü

Bu yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlıklarına GPC ile bakıldı. 0.01 g / 2 mL kopolimer tetrahidrofuran (THF)’da çözülerek GPC ölçümleri alındı. GPC ölçümleri Knauer M-64 cihazı ile yapıldı.

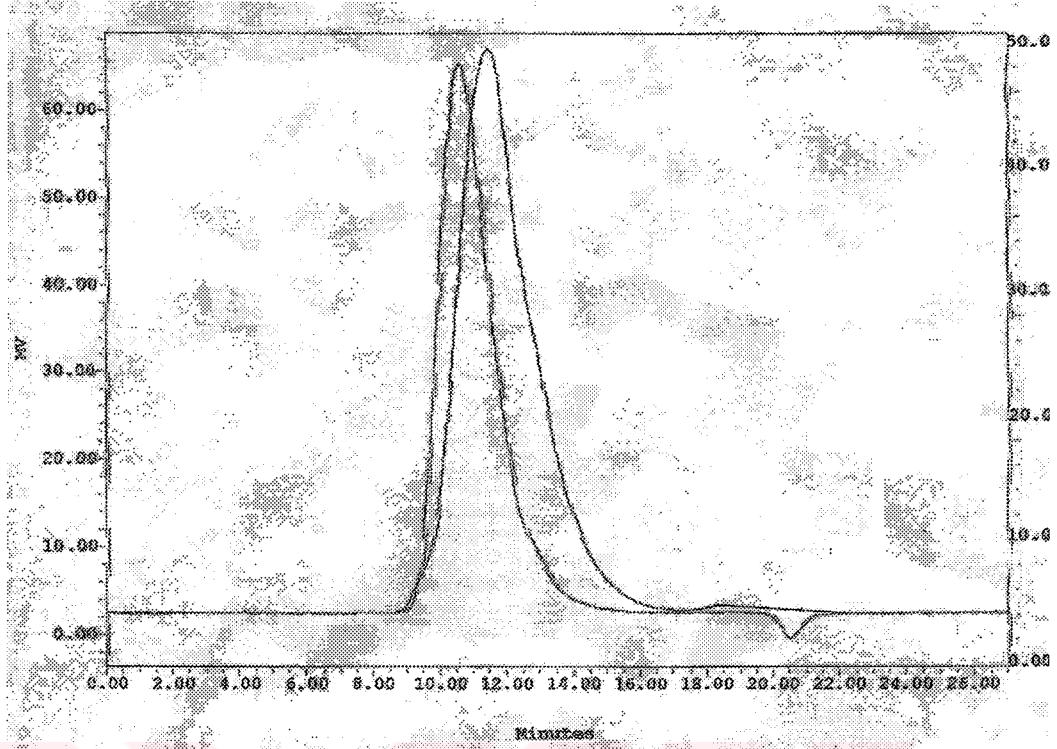
Başlangıçta ortamda bulunan TEMPO bağlı polimerlerin GPC deki molekül ağırlığı dağılımlarının, kopolimerizasyondan sonra gösterdiği değişim incelendi. (Şekil 2.8, Şekil 2.9, Şekil 2.10 ve Şekil 2.11)



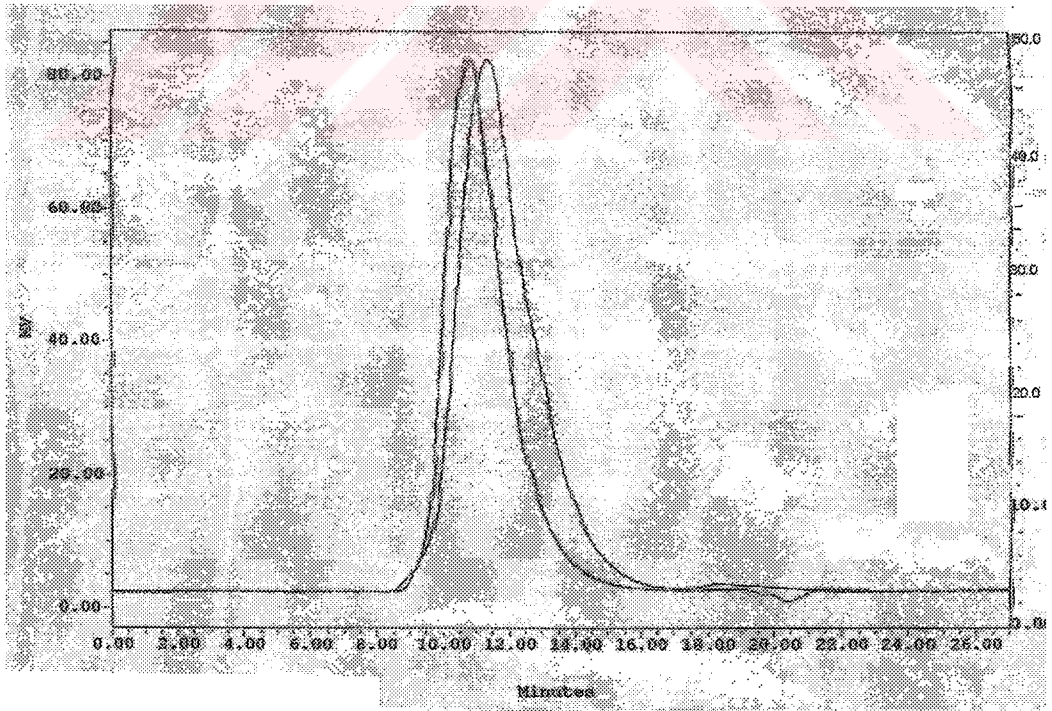
Şekil 2.8: Soldaki pik kütle polimerizasyonu ile hazırlanmış PEMA-PS Blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı ($\overline{M}_n = 119\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.1$), sağdaki pik TEMPO bağlı PEMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı ($\overline{M}_n = 40\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3.1$).



Şekil 2.9: Soldaki pik çözelti polimerizasyonu ile hazırlanmış PEMA-PS blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı ($\overline{M}_n = 110\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.0$), sağdaki pik TEMPO bağlı PEMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı ($\overline{M}_n = 40\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3.1$).



Şekil 2.10: Soldaki pik kütle polimerizasyonu ile hazırlanmış PMMA-PS Blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı değişimi ($\overline{M}_n = 146\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.8$), sağdaki pik TEMPO bağlı PMMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı ($\overline{M}_n = 50\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.8$).



Şekil 2.11: Soldaki pik çözelti polimerizasyonu ile hazırlanmış PMMA-PS Blok kopolimeri molekül ağırlığı dağılımı ($\overline{M}_n = 118\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.9$), sağdaki pik TEMPO bağlı PMMA2'nin molekül ağırlığı dağılımı ($\overline{M}_n = 50\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.8$).

Tablo 2.3’de TEMPO uç gruplu PEMA ve PMMA polimerleri ve PS- PEMA-PS ve PS-PMMA-PS Blok kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri görülmektedir.

Tablo 2.3: Elde edilen blok kopolimerlerin heterojenlik indisleri ve % molekül ağırlığı artışı miktarları.

Blok Kopolimer	TEMPO Bağlı Polimerin Molekül Ağırlığı	Blok Kopolimerin Molekül Ağırlığı	Heterojenlik İndisi	% $\overline{M}_n$ 'de ki artış (GPC Analizi)	Kaynak
PEMA – PS	320 000	387 000 5 000	1.6 1.3	20 --	(3)
PEMA – PS (kütle pol.)	40 000	119 000	2.1	200	Bu çalışma
PEMA – PS (çözelti pol.)	40 000	110 000	2.0	175	Bu çalışma
PMMA – PS (kütle pol.)	50 000	146 000	1.8	200	Bu çalışma
PMMA – PS (çözelti pol.)	50 000	118 000	1.9	140	Bu çalışma

2.4. Piren Bağlı Polimerlerin Eldesi

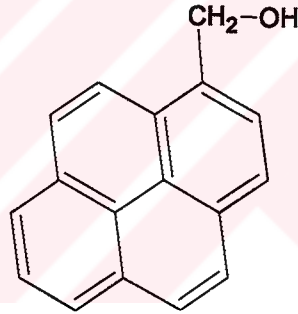
Günümüzde diffüzyon çalışmaları büyük önem taşımaktadır. Sentetik polimerlerde, polimer – polimer kaynak sistemleri, sentetik polimerik jellerden polimer diffüzyonu çalışmaları, doğal biyopolimerlerde ise, kontrollü ilaç salınımı çalışmaları bunlardan bazılarıdır. Diffüzyon hız ve modelleme çalışmaları ise, diffüzenen polimerin bir yolla gözlenebilmesini gerektirir. İşte burada etiketli polimerler gerekir. Özellikle aromatik etiketli polimerler, bu çalışmaların önemli bir yardımcısıdır. Polimerdeki aromatik grup dolayısı ile zincirlerin hareketi floresans spektroskopisi ile izlenebilir.

NMR açısından da aromatik grup ($7\approx$) protonları ve polimer zinciri protonları (>4) birbirinden ayrı bölgelerde görüldüğü için, polimer zincirinin hareketini ^1H -NMR ile

de izlemek mümkündür. Çalışmamızda bu tür amaçlarda kullanmak üzere piren grubu içeren poli(etil metakrilat) zincirleri sentez edildi.

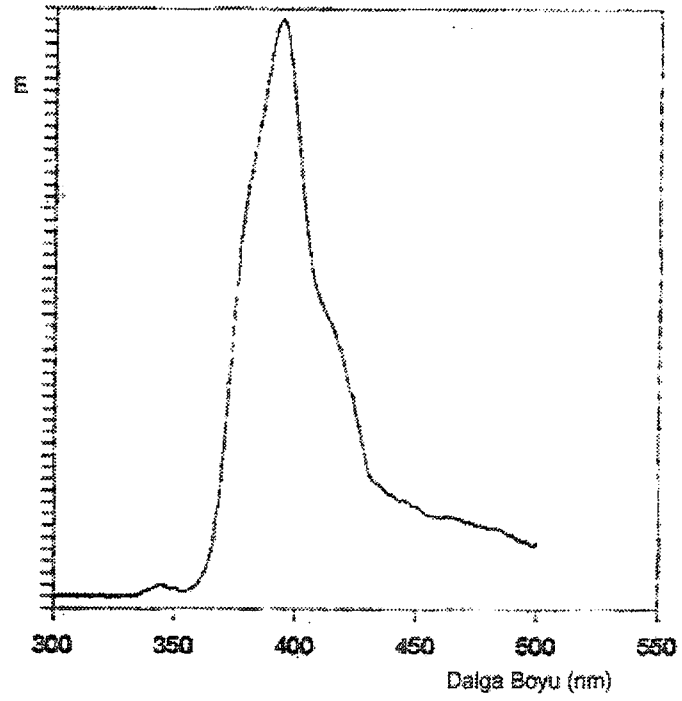
2.4.1. Deneysel Çalışma

Yüksek molekül ağırlıklı PEMA2'nin 5 g / 250 ml benzende çözeltisi hazırlandı. Çözelti 30 dakika azot ile doyuruldu. 0.0026 g Pirenil metanol (Şekil 2.12) eklenerek, 20°C'de ultrasonik banyoya konuldu. 75 dakika ultrases banyosunda kaldıktan sonra, benzen vakumda bir gece çekildi. Metil etil ketonda çözülüp, metanolde çöktürüldü. Floresans spektroskopisinde, çöktürülen kalan sıvıda piren kalıp kalmadığı tespit edildi. Floresans spektroskopisinde 395 nm'de herhangi bir pik görülmeydi. Dolayısıyla piren bağlı polimer içerisinde herhangi bir piren molekülünün kalmadığı anlaşıldı. Çöktürücü metanol içinde piren kalmayana kadar çözüp çöktürme işlemine devam edildi. Polimer bir gece vakumda kurutuldu.

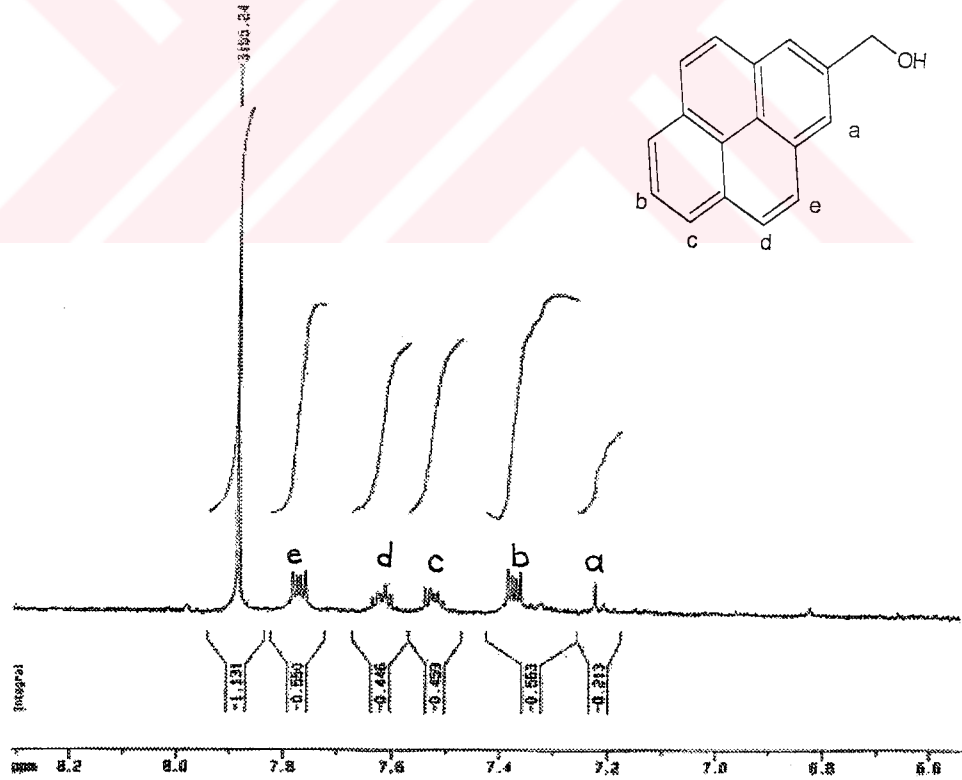


Şekil 2.12: 1-Piren metanol

75 dakika ultrasese bırakılan piren bağlı PEMA polimerinden 0.9753 g / 10 mL'lik kloroformda bir çözelti hazırlandı. Film olarak hazırlanan piren bağlı PEMA'a floresans spektroskopisinde bakıldığında 395 nm'de pirenden kaynaklanan bir emisyon piki görüldü. (Şekil 2.13) Piren uç gruplu poli(etil metakrilat) örneğinin kloroformda alınan NMR'ı Şekil 2.14'da verilmiştir. 395 nm'de görülen bu pik poli(etil metakrilat) zincirlerinin piren grubu içerdiğini göstermektedir.



Şekil 2.13: 75 dakika ultrasese bırakılan, piren bağlı PEMA'nın filmde alınan fluoresans spektroskopisi.



Şekil 2.14: Piren uç gruplu poli(etil metakrilat) örneğinin kloroformda alınan aromatik bölge ¹H-NMR spektrumu.

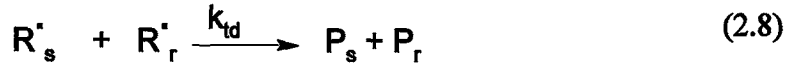
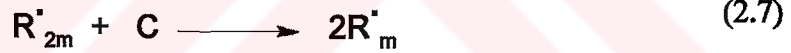
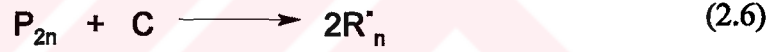
2.5. Ultrases Ortamında Sonlanma Mekanizmasının Belirlenmesi

2.5.1. Ultrases Ortamında Sonlanma Aşaması ve Önemi

Önceki bölümlerde açıklandığı gibi ultrases uygulamaları artık polimer üretim ve araştırma laboratuvarlarına girmiştir. Bu uygulamalar ile polimer, kopolimer sentezinde; monomerden başlayarak, monomer ve başlatıcıdan başlayarak, monomer ve polimerinden başlayarak ve polimer karışımlarından başlayarak, polimer veya blok kopolimerler elde edilmektedir.

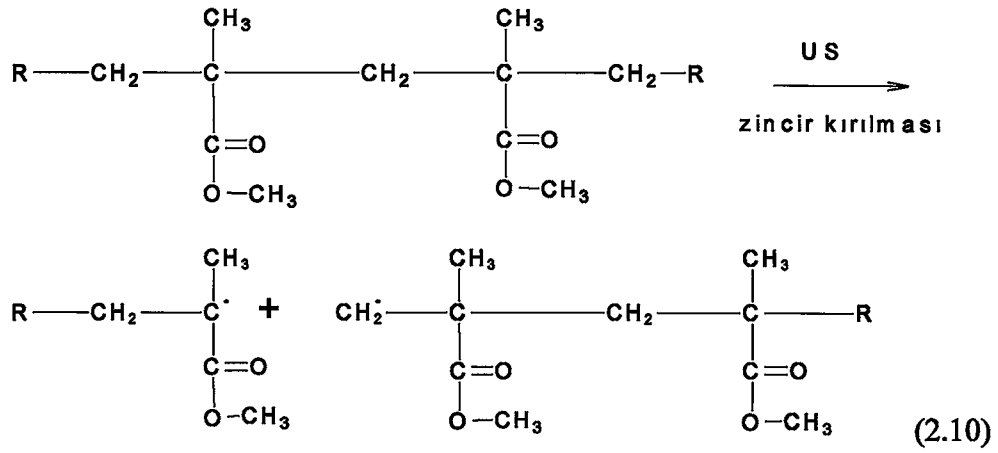
Polimerizasyon reaksiyonlarında yardımcı olarak da ultrases kullanılmaktadır; Emülsiyon veya süspansiyon büyüklüğünün kontrolünde, cidara yapışmanın ve topaklaşmanın önlenmesi için ultrases kullanımı hemen akla gelen uygulamalardır. Tüm bu uygulamalar temelde polimer zincirlerinin ultrases ile kırılmasını içermektedir.

Ultrases etkisi ile zincirin kırılmasının zincirin ortasına yakın yerden ve C – C bağ kırılması ile gerçekleştiği bilinmektedir[9]. Mekanizma ise Kruus tarafından

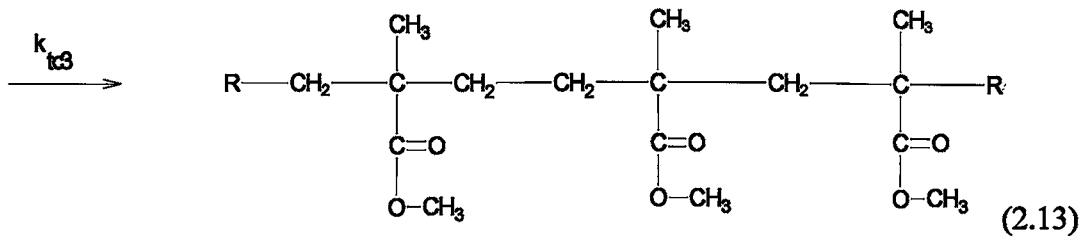
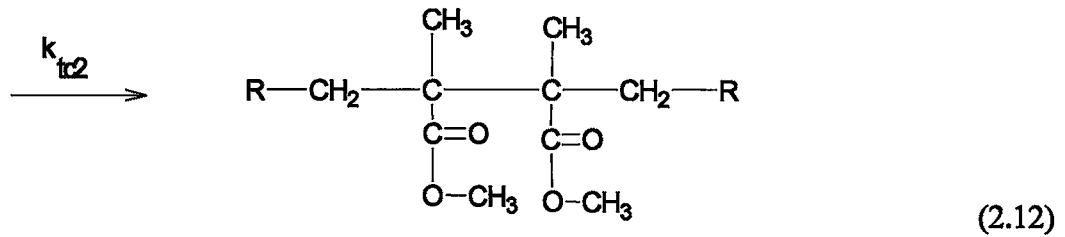
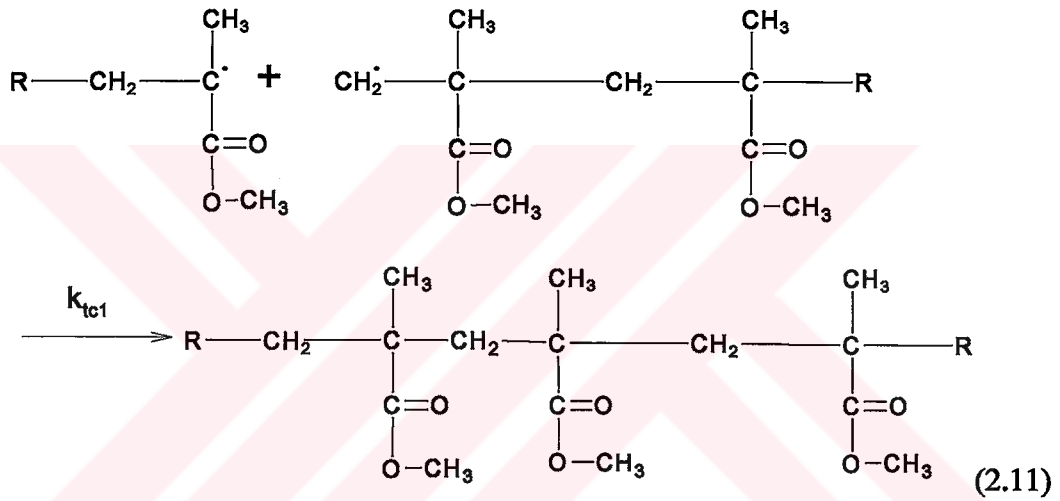


reaksiyonları ile verilmiştir. Burada; C: kavitasyon kabarcığını, R: radikal türleri, P: polimer türleri göstermektedir.

Poli(metil metakrilat) zincirleri için; ultrases ortamında, kırılmada ve sonlanmada yer alan radikaller aşağıda gösterildiği gibidir;

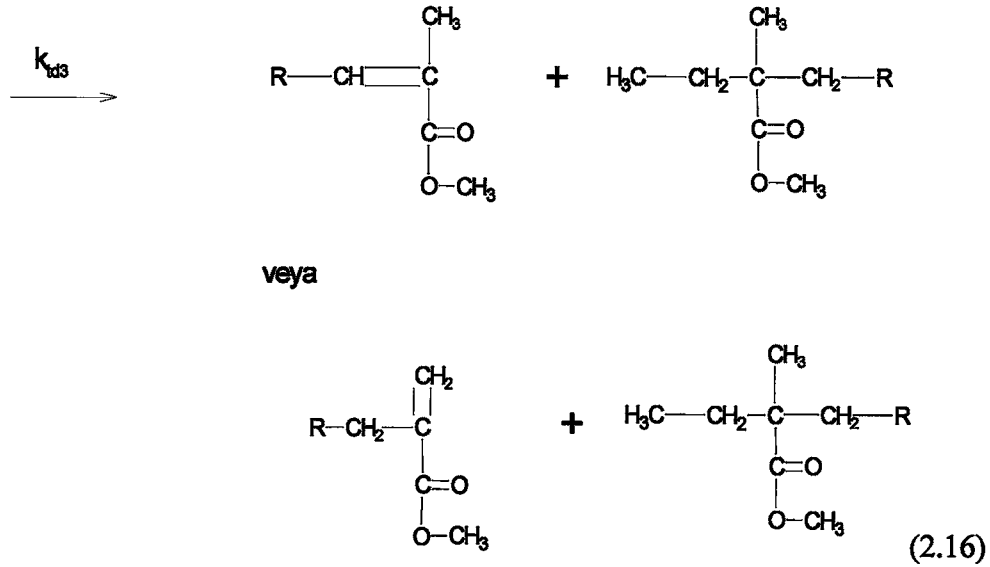


Bu radikaller üç farklı şekilde birleşme ile sonlanabilirler. Birleşme ile sonlanma reaksiyonları (2.11), (2.12) ve (2.13)'de görülmektedir.



Bu radikaller 6 farklı şekilde orantısız sonlanmaya uğrayabilir. Farklı radikallerin orantısız sonlanma reaksiyonları (2.14), (2.15) ve (2.16)'da görülmektedir.





Orantısız sonlanma, biri ucunda doymuş bağ içeren, diğeri ucunda çift bağ içeren iki polimer molekülü oluşturur. Birleşme ile sonlanma ise, zincirin ortasında baş-baş düzen oluşturur. Pek çok monomer her iki türdeki sonlanmayı da gerçekleştirir. “Bir polimer, yalnızca bir sonlanma mekanizmasıyla sonlanır” denilemez. Sadece belirli bir oranda daha baskın olan bir mekanizma söz konusudur.

Orantısız sonlanma / birleşme ile sonlanma (k_{td} / k_{tc}) oranını ölçmeye uygun bir çok teknikler mevcuttur. Polimerizasyon derecesi hesabı, kinetik metod, (coupling) bağlama deneyleri, aşılama testleri, jelleşme testleri ve bifonksiyonel başlatıcılar veya etiketli başlatıcılar kullanımı onlardan bazılarıdır. [37]

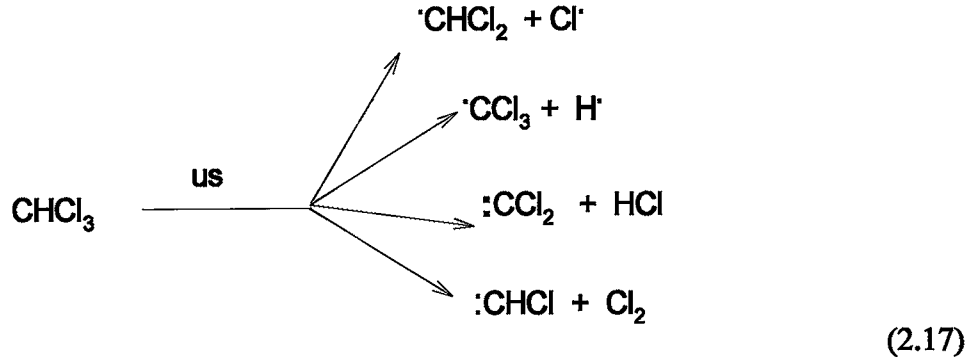
Ultrases ortamında, polimerin her iki sonlanma türünün oranını bilmek, polimerizasyon derecesinin kontrolü ve modellenebilmesi açısından önemlidir. Genellikle oda sıcaklığında metil metakrilat için orantısız sonlanma / birleşme ile sonlanma oranı yaklaşık iki olup, sıcaklık yükseldikçe bu oran artar. Öte yandan stiren ve akrilonitril radikalleri için ise birleşme ile sonlanma baskındır.

Birleşme ile sonlanma veya orantısız sonlanma sonunda oluşan gruplar, polimerlerin özelliklerinde etkilidir. Polimerin doymamış uç grupları, termal bozunmanın başlamasında etken olabilir, aynı zamanda polimerizasyona katılabilirler, dallanmaya ve jelleşmeye katkıda bulunurlar. Böylece molekül ağırlığı dağılımını değiştirirler. Baş-baş düzen, sterik basınç yarattığından termal kararsızlığa neden olurlar. Eğer ultrases ortamında transfer reaksiyonları baskın değilse, polimerin molekül ağırlığı dağılımı, polimerin sonlanma şekline bağlı olarak belirlenir.

Çalışmamızda polimer zincirlerine ultrases uygulanırken ortama zincir transercisi olarak 2 - klor etil benzen eklendi.

Ultrases uygulamalarında halojenli alkanlarda $\text{Cl} \bullet$ radikali oluştuğu ve ultrases uygulamasının sürmesi ile Cl_2 gazı çıkışı gözlemlendiği bilinmektedir.[6]

Kloroforma ultrases uygulanması ile; (2.17)'deki mekanizma gözlenmiştir.

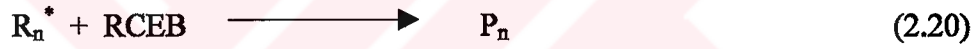
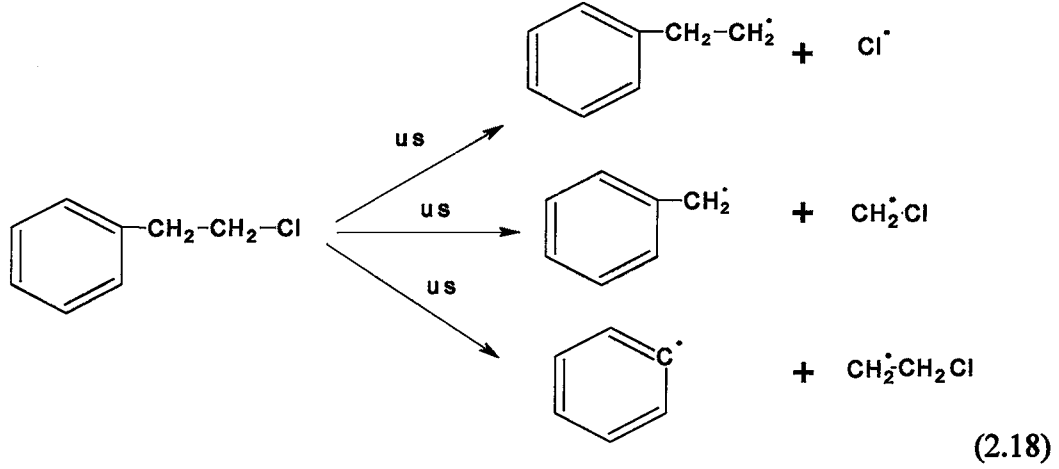


C - C enerjisi tablo 2.4'da görüldüğü gibi 82 kcal / mol'dür. C-Cl enerjisi ise bu değere yakındır. Ortamda C - C bağının koptuğu ortamda C - Cl bağının da kopması muhtemeldir.

Tablo 2.4. Polimerlerde hesaplanan bağ kuvvetleri.

Bağ Yapısı	Bağ Enerjisi (kcal / mol)
C - C	82 (74 - 124)
C = C	141 (100 - 145)
C $\equiv$ C	189
O - H	109
C - Cl	79
C - Br	61
C - I	58
C - H	99 (83 - 121)
C - OH	94

Buna göre (2.18)'de görülen radikallerinin eldesi olasıdır. 2 – Klor etil benzenden oluşan bütün radikalleri R_{CEB} şeklinde gösterelim. Bu radikallerin hepsi de kırılan zinciri kapatabilecek yapıda olduğundan bu aşamada düşünilen zincirin sonlandırılmasıdır.



Radikal tutucu eklenerek belirli sürelerde ultrases uygulanan zincirler (2.19) ve (2.20) 'de görülen reaksiyonlarla elde edildi. Ortama radikal tutucu ilave edilmezse, kırılan zincirler serbest sonlanmaya uğrayacaktır. Bu durumda (2.21) ve (2.22)'de görülen normal sonlanma reaksiyonları gerçekleşir. Polimer çözeltisine radikal kapatıcı eklenmeksizin belli sürelerde ultrases uygulanarak polimerler elde edildi.

CEB eklenmesi durumunda kırılan zincirlerin tekrar birbirleri ile birleşmelerine fırsat verilmez, bu duruma zorlanmış orantısız sonlanma adı verildi. Bu durumda molekül ağırlığının zamanla değişimi %100 orantısız sonlanma durumunu gösterir. CEB eklenmediği halde ise, polimer özgün sonlanma türüne göre sonlanır ve molekül ağırlığının zamanla değişimi polimere ait durumu gösterir.

Ultrases ortamında monomer ve başlatıcı olmadığından, sadece kırma ve sonlanma reaksiyonları gerçekleşir. Radikal büyümesi oluşmaz. Eğer hakim sonlanma mekanizması orantısız sonlanma ise, o zaman oluşan radikaller ister radikal tutucu olsun ister olmasın birleşme olmaksızın sonlanırlar. Polimerizasyon derecesi, radikal

tutucunun varlığından bağımsızdır. Diğer taraftan, eğer hakim sonlanma mekanizması birleşme ile sonlanma ise, ortamda radikal tutucunun bulunması birleşme aşamasına engel olur. Molekül ağırlığının evrimi radikal tutucunun ortamda bulunup bulunmamasına bağlı olacaktır. Ortamda ultrases ile zincir kırılması, orantısız sonlanma, birleşme ile sonlanma ve bir radikal tutucu ile sonlanma reaksiyonları vardır.

Polimerizasyon derecesi değişimi, kırılma mekanizmasına bağlıdır. Schmid'in fenomenolojik modeli, birim zamanda kırılma sayısı değişimi olarak (2.23) eşitliğinde görülmektedir.

$$\frac{dS}{dt} = k \ln \left(\frac{P_{nt}}{P_{no}} \right) \quad (2.23)$$

Burada S birim hacimde ve birim zamanda kırılma sayısı, k Schmid sabiti, P_{nt} ve P_{no} sırasıyla t anında ve reaksiyonun başlangıcındaki polimerizasyon derecesi değerleridir.

Çalışmamızda 1996'da Erolan, Arısan ve Giz'in [4] poli(etil metakrilat)ta kalitatif olarak gösterdiği ultrases ile sonlanma mekanizması incelemesi yöntemi geliştirilerek k_{td} / k_{tc} oranı, poli(etil metakrilat), poli(metil metakrilat) ve poli(stiren) için hesaplandı. Polimerizasyon derecesi, P_n 'nin zamana göre değişimi simülasyonlarla karşılaştırıldı. Simülasyon çalışmalarında derişik çözeltiler için geçerli olan Schmid Modeli temel olarak alındı.

Bu amaçla öncelikle zorlanmış sonlanma durumunda zincir kırma sırasında zamanla molekül ağırlığının evriminden faydalanılarak Schmid parametreleri hesaplandı. Daha sonra bu k ve S_0 değerleri model denklemlerde yerine konuldu. Radikal kapatıcı olmadığı haldeki zaman – polimerizasyon derecesi değişimi eğrilerine fit yapılarak k_{td} / k_{tc} oranı simülasyon-1'e göre görsel fit ile, ve simülasyon-2'e göre χ^2 haritaları yardımı ile hesaplandı.

2.5.2. Deneysel Çalışma

2.5.2.1. Ultrasesle Zincir Kırma

Yüksek molekül ağırlıklı olarak hazırlanan PMMA (2 300 000), PEMA (2 800 000) ve PS'nin (1 600 000), ultrases banyosunda (80W ve 35 kHz), 20 °C'de zincir kırma çalışmaları yapıldı. İki grup polimer çözeltisi (12 g / L) toluende hazırlandı ve 30 dakika ortam azot gazı ile doyuruldu. Polimer örneklerin birine radikal tutucu olarak 15 mL CEB eklendi. CEB'li ve CEB'siz olmak üzere iki ayrı polimer örneği ultrases ortamına bırakıldı. Belirli süreler sonunda (PS için 30, 60, 90, 120, 150 dakikalarda, PEMA ve PMMA için daha ayrıntılı bir çalışma yapılarak 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240 dakikalarda) sistemden alınan polimer örnekleri metanolde çöktürüldü, vakumda kurutuldu ve tekrar asetonda çözülerek metanolde çöktürülüp vakum altında kurutuldu. (Çözme ve çöktürme işlemleri üç kere tekrarlandı.) Her bir kırma zamanına ait polimer örneği için çözelti viskozitesi ve molekül ağırlığı saptandı.

2.5.2.2. ¹H-NMR Ölçümleri

Radikal tutucu olarak kullanılan 2-kloroetilbenzenin zincire bağlanması NMR'la test edildi. ¹H-NMR ölçümleri aseton – kloroform karışımında Bruker HG1513 cihazında yapılmıştır. Sonuçlar tablo 2.5 ve şekil 2.15'de verilmektedir. 7.3384 ppm'deki benzen grubunun varlığı, zincirlere benzen bağlandığını göstermektedir.

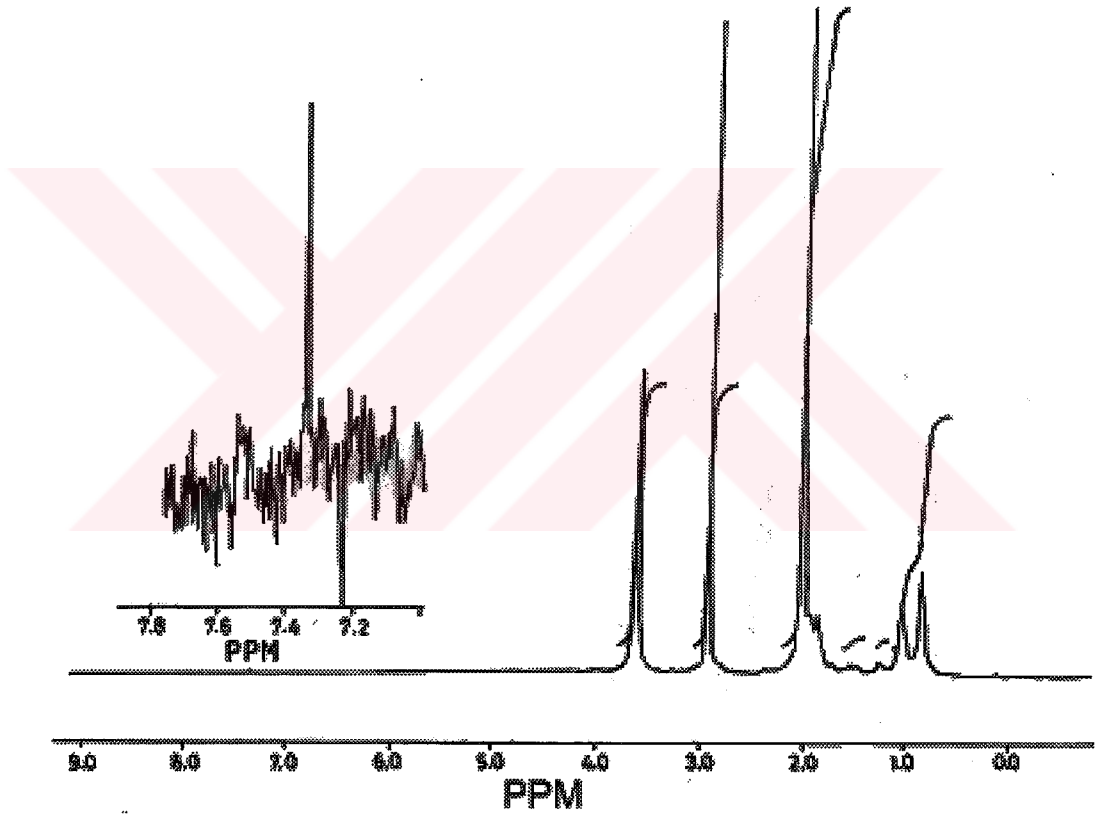
2.5.2.3. Ultrases Ortamında Sonlanma Mekanizmasını Belirleme Çalışmaları

Zincir kırma işleminin sonunda ölçülen molekül ağırlıklarından yola çıkarak bulunan polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi, polimerin sonlanma mekanizmasına bağlıdır.

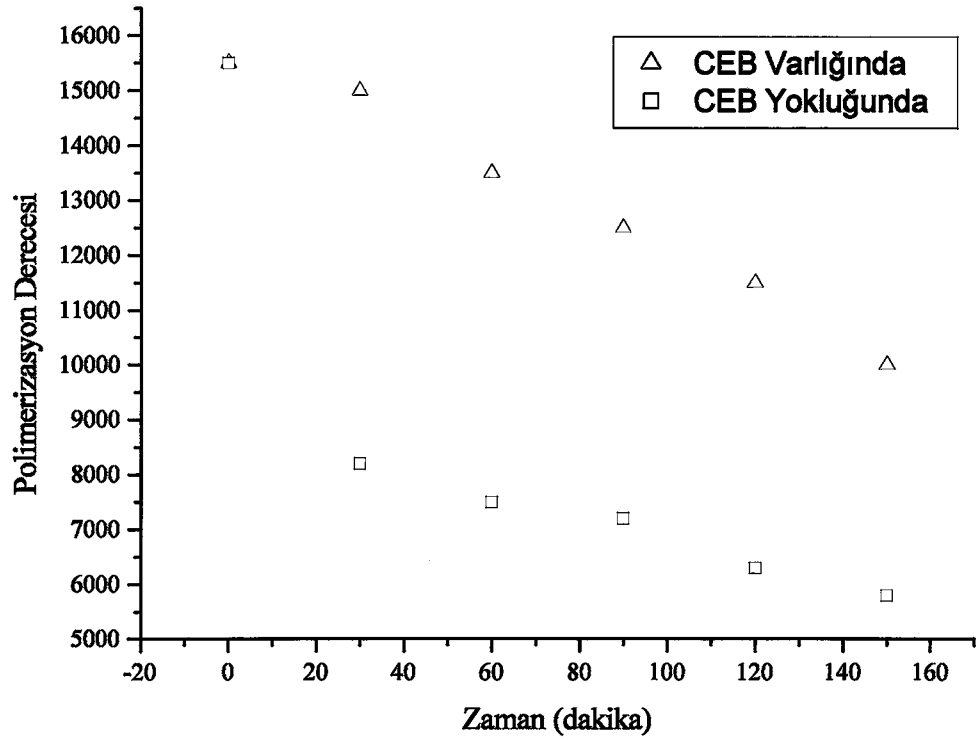
Ultrases ile PS zincirlerini kırma sırasında ortamda CEB var ise, kırılan zincirler tekrar birleşmeye fırsat bulamadan 2-klor etil benzenden doğan radikaller ile sonlandırılırlar. Bu zorlanmış orantısız sonlanma durumdaki ve ortamda CEB olmadığı, serbest sonlanma durumundaki ultrasesle zincir kırılmasının gerçekleştirildiği PS örneklerinin polimerizasyon derecesi – zaman eğrisi Şekil 2.16'de verilmektedir. CEB sonlu örneklerin molekül ağırlıkları, serbestçe sonlanmış örneklerin molekül ağırlıklarının yarısına yakındır. Bu, PS için birleşme ile sonlanmanın, hakim sonlanma mekanizması olduğunu göstermektedir.

Tablo 2.5: 150 dakika ultrasese bırakılan CEB bağlı PMMA için ^1H -NMR verileri.

ppm	Integral
7.3384	0.006
3.6174	10.220
2.9165	8.622
1.0364	3.304
0.8539	5.705



Şekil 2.15: 150 dakika ultrasese bırakılan CEB bağlı PMMA'nın ^1H -NMR spektrumu.

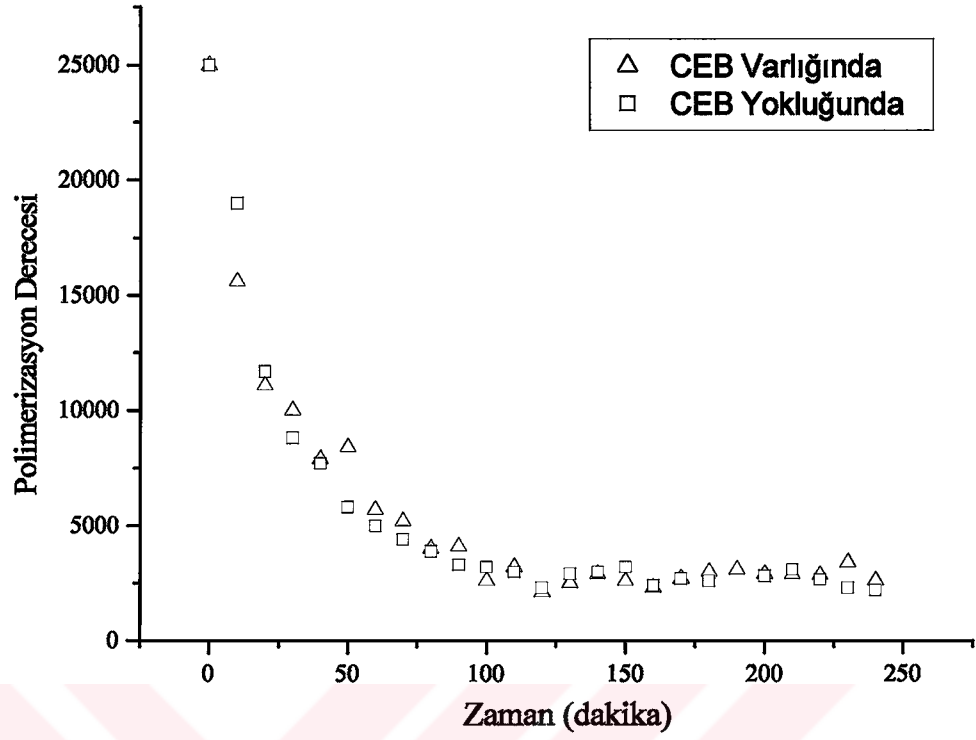


Şekil 2.16: PS2'nin CEB varlığında (Δ) ve yokluğunda (□), polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.

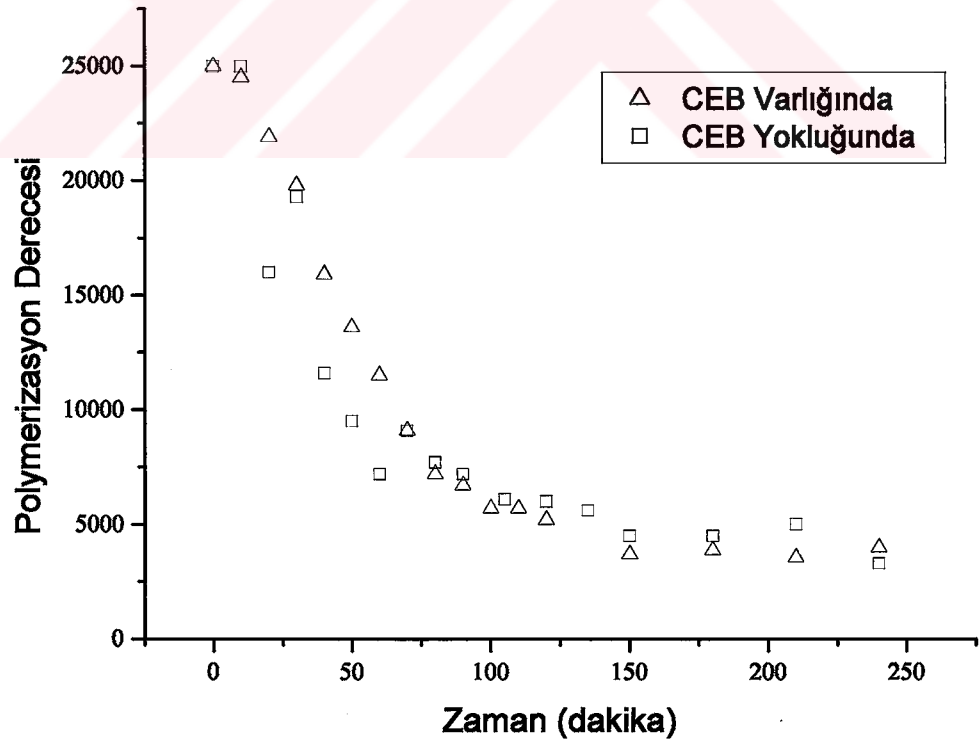
Şekil 2.17'de, ultrasesle zincir kırılmasının gerçekleştiği PMMA'nın serbest sonlanma ve zorlanmış orantısız sonlanma durumlarında, beş değer ortalaması olarak polimerizasyon derecesi – zaman eğrileri verilmektedir. CEB sonlu örnekler, serbestçe sonlanmış örneklerle hemen hemen aynı molekül ağırlıklarına sahiptir. Bu, orantısız sonlanmanın PMMA için, hakim sonlanma mekanizması olduğunu göstermektedir. PMMA örneklerinin polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi, CEB eklenmesiyle çok az etkilenmiştir.

PMMA deneylerinde gözlenen, molekül ağırlığındaki çok hızlı düşüş ve CEB'li ve CEB'siz molekül ağırlığı değişimleri arasındaki benzerlik, orantısız sonlanmanın birleşme ile sonlanmaya göre baskın olduğunu açıkça göstermektedir.

Şekil 2.18'da PEMA deneylerinde serbest sonlanma ve zorlanmış orantısız sonlanma durumlarında, beş değer ortalaması olarak polimerizasyon derecesi – zaman eğrileri görülmektedir. Eğriler arasındaki benzerlik, yine orantısız sonlanmanın birleşme ile sonlanmaya göre hakim olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 2.17: CEB varlığında (Δ) ve yokluğunda (□), PMMA2 örneklerinin ultrasesle zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.



Şekil 2.18: CEB varlığında (Δ) ve yokluğunda (□), PEMA2 örneklerinin ultrasesle zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.

3. SİMULASYONLAR

[C], toplam zincir konsantrasyonu, S birim hacimde ve birim zamanda kırılma sayısı, k Schmid sabiti, P_{nt} ve P_{n0} sırasıyla t anında ve reaksiyonun başlangıcındaki polimerizasyon derecesi değerleri olmak üzere; (3.1) ve (3.2)'de görülen denklem sistemi, basic programlama diliyle yapılan programda Runge Kutta yöntemiyle integre edildi.

$$\frac{d[C]}{dt} = S \quad (3.1)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k l n(P_m / P_{n0}) \quad (3.2)$$

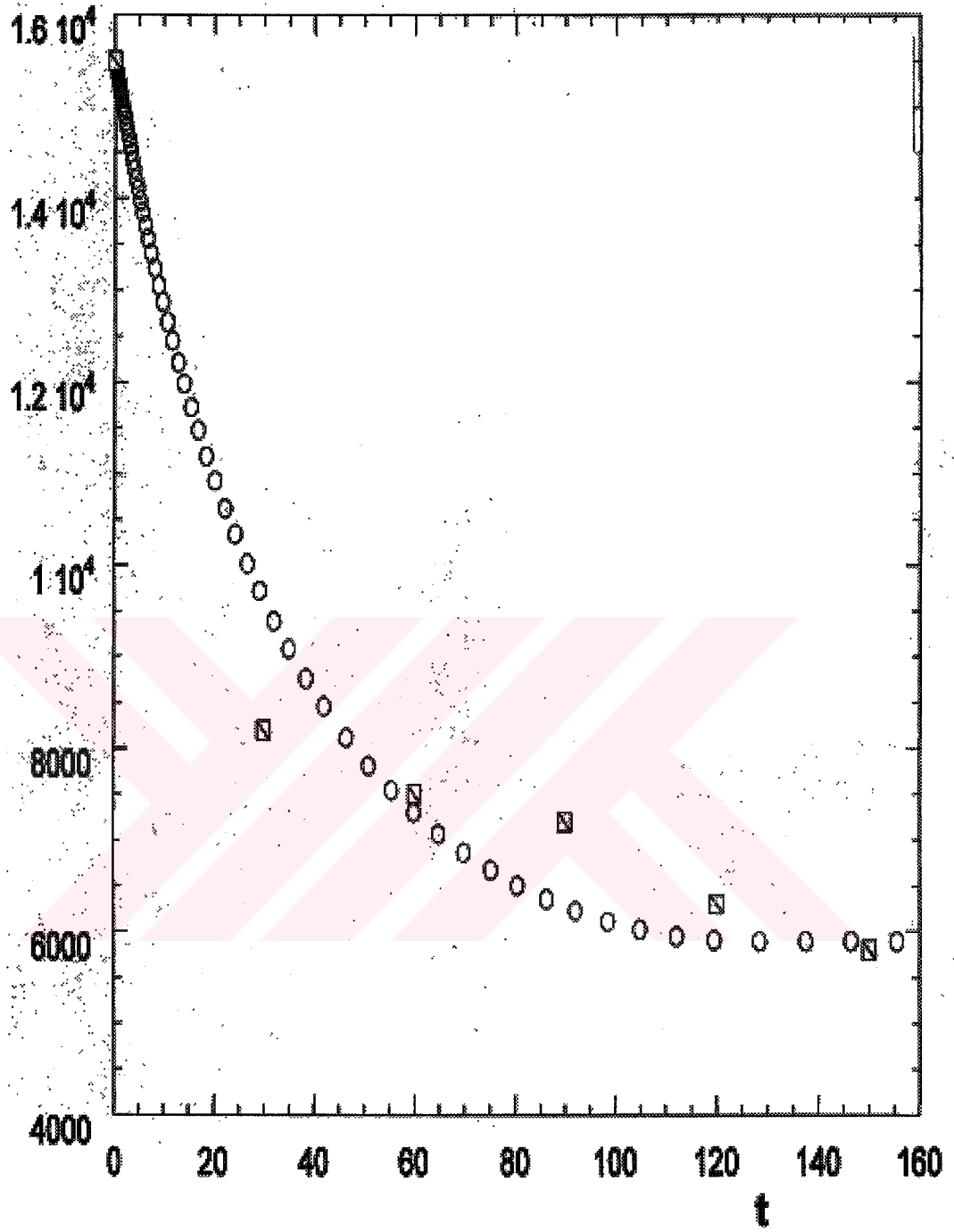
Bu programla çeşitli polimerler için, polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi elde edildi. CEB varlığında ve yokluğunda, PS2, PMMA2 ve PEMA2 uzun zincirli polimerleri için deneysel verilere dayanan polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi ile simülasyon eğrileri, Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6'da karşılaştırıldı.

3.1. Zincir kırma çalışmaları sırasındaki reaksiyonlar ve zincir kırılması ortamına etkileri

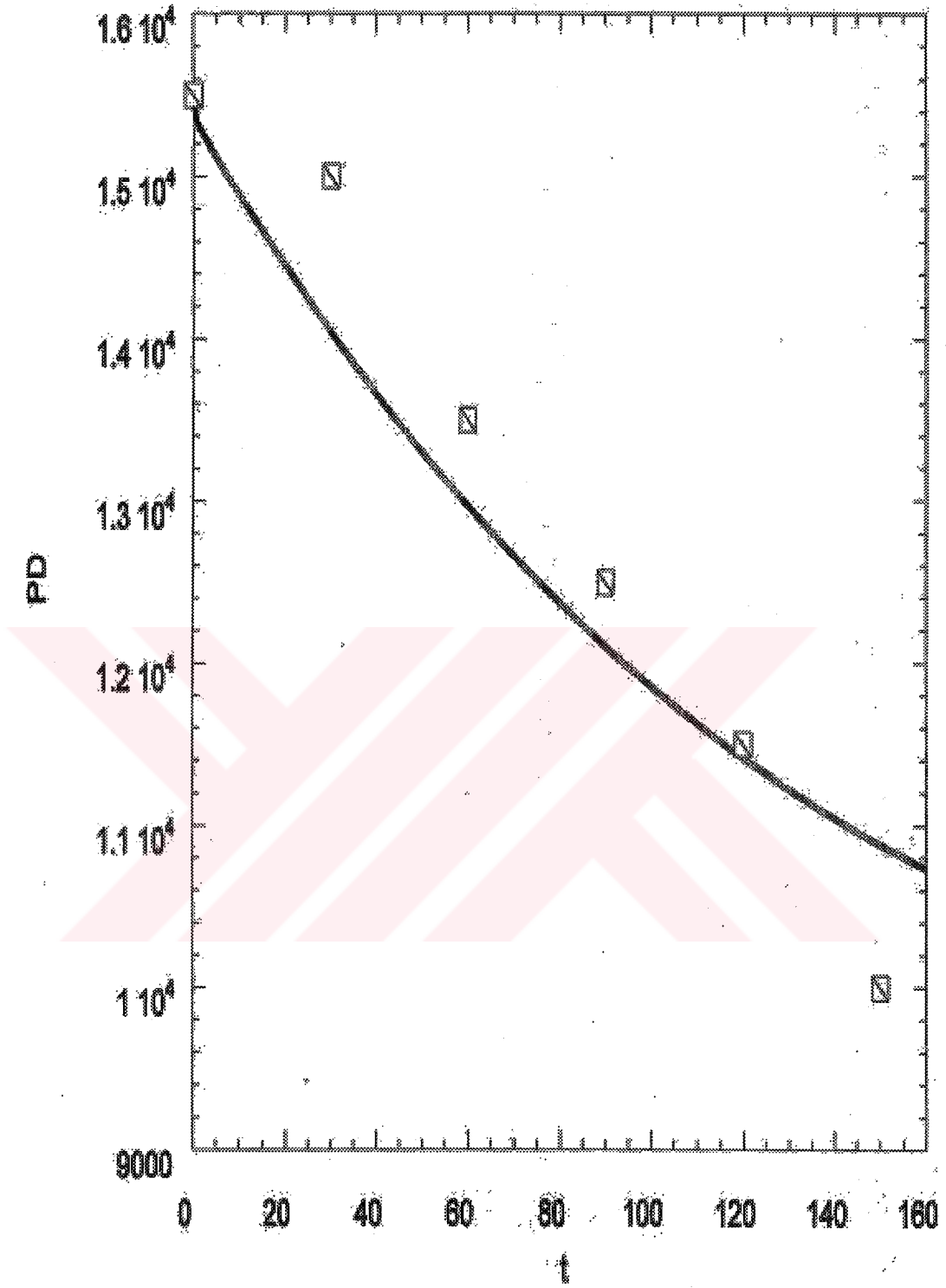
Zincir kırılması, birleşme ile, orantısız ve bir radikal tutucu ile sonlanma durumları için yazılan kinetik eşitlikler Runge Kutta metoduyla integre edildi.

[P], [R], [D] ve [C] sırasıyla ölü polimer, radikal zincir, diradikal zincir ve toplam zincir konsantrasyonu; n_p , n_r ve n_d ise sayılarıdır. k_{td} , k_{tc} ve k_{tt} ; sırasıyla orantısız, birleşme ile ve radikal tutucu ile sonlanma hız sabitleridir.

PD



Şekil 3.1: Radikal tutucunun olduğu durumda PS2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi. (deneysel veriler; $\square$, simülasyon verileri ; o ile gösterilmektedir.)



Şekil 3.2: Radikal tutucunun olmadığı durumda PS2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi. (deneysel veriler; $\square$, simülasyon verileri ; o ile gösterilmektedir.)

3.1.1. Zincir Kırılma Reaksiyonları

3.1.1.1. Ölü Zincir Kırılması

Bir ölü zincirin kırılmasıyla iki tane radikal zincirin oluşması durumunda (3.4)'deki denklem geçerlidir.



Radikal sayısı n_r , $n_r + 2$ 'ye yükselir. Polimer sayısı n_p ise, $n_p - 1$ değerine azalır.

$$\text{Polimer kırılma hızı: } R_{ps} = S \frac{[P]}{[C]} \quad (3.4)$$

S : Birim zamanda ve birim hacimde kırılma sayısı

[P] : Ölü polimer konsantrasyonu

[C] : Toplam zincir sayısı

3.1.1.2. Radikal Zincir Kırılması

Bir radikal zincirin kırılmasıyla, bir radikal zincir ve bir diradikal zincir oluşur. Bu durumda (3.6)'daki denklem geçerlidir.



Diradikal sayısı n_d , $n_d + 1$ değerine artar

$$\text{Radikal zincir kırılma hızı: } R_{rs} = S \frac{[R]}{[C]} \quad (3.6)$$

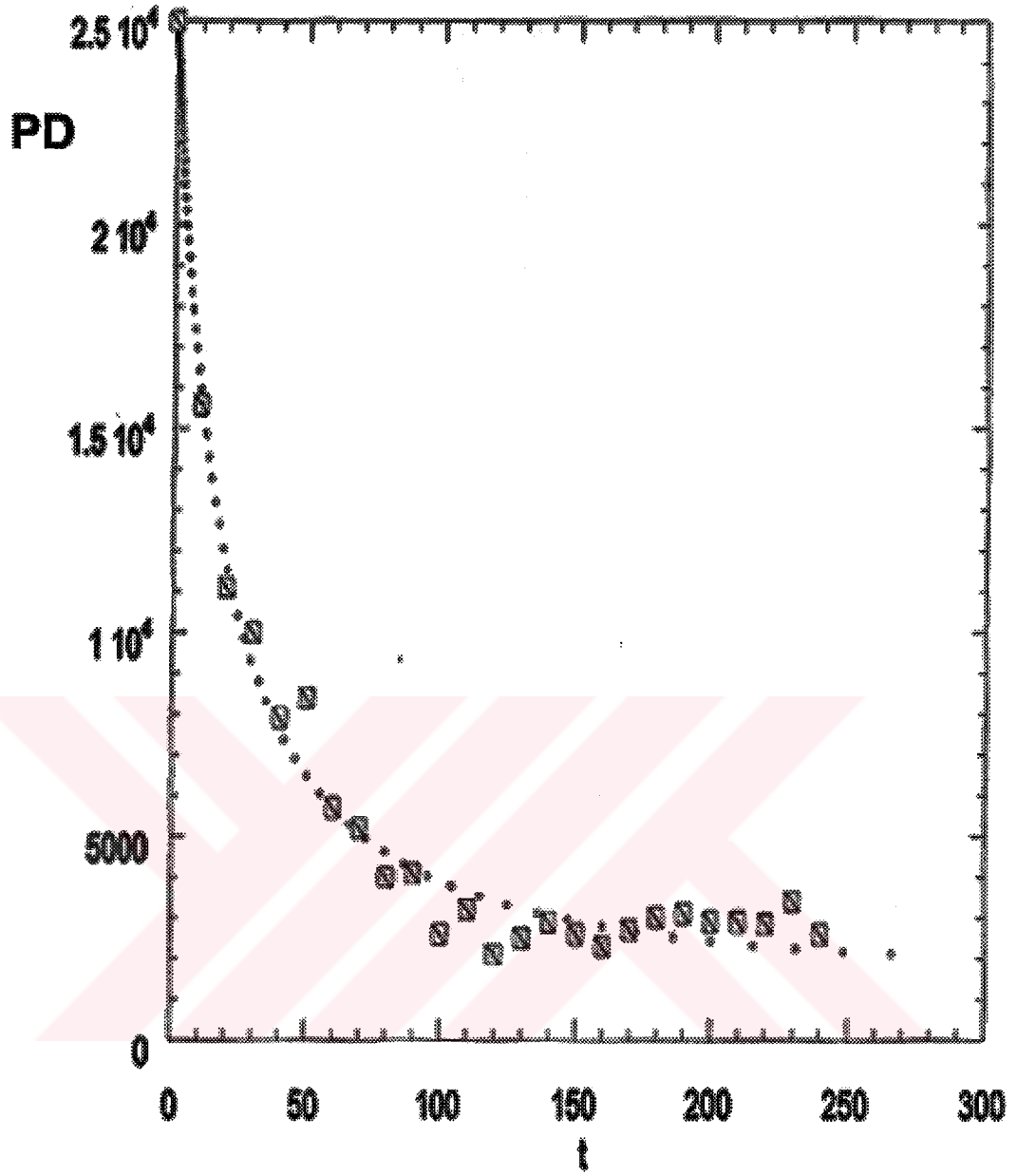
3.1.1.3. Diradikal Zincir Kırılması

Bir radikal zincirin kırılmasıyla, iki diradikal zincir oluşur ve bu durumda (3.8)'daki denklem geçerlidir.

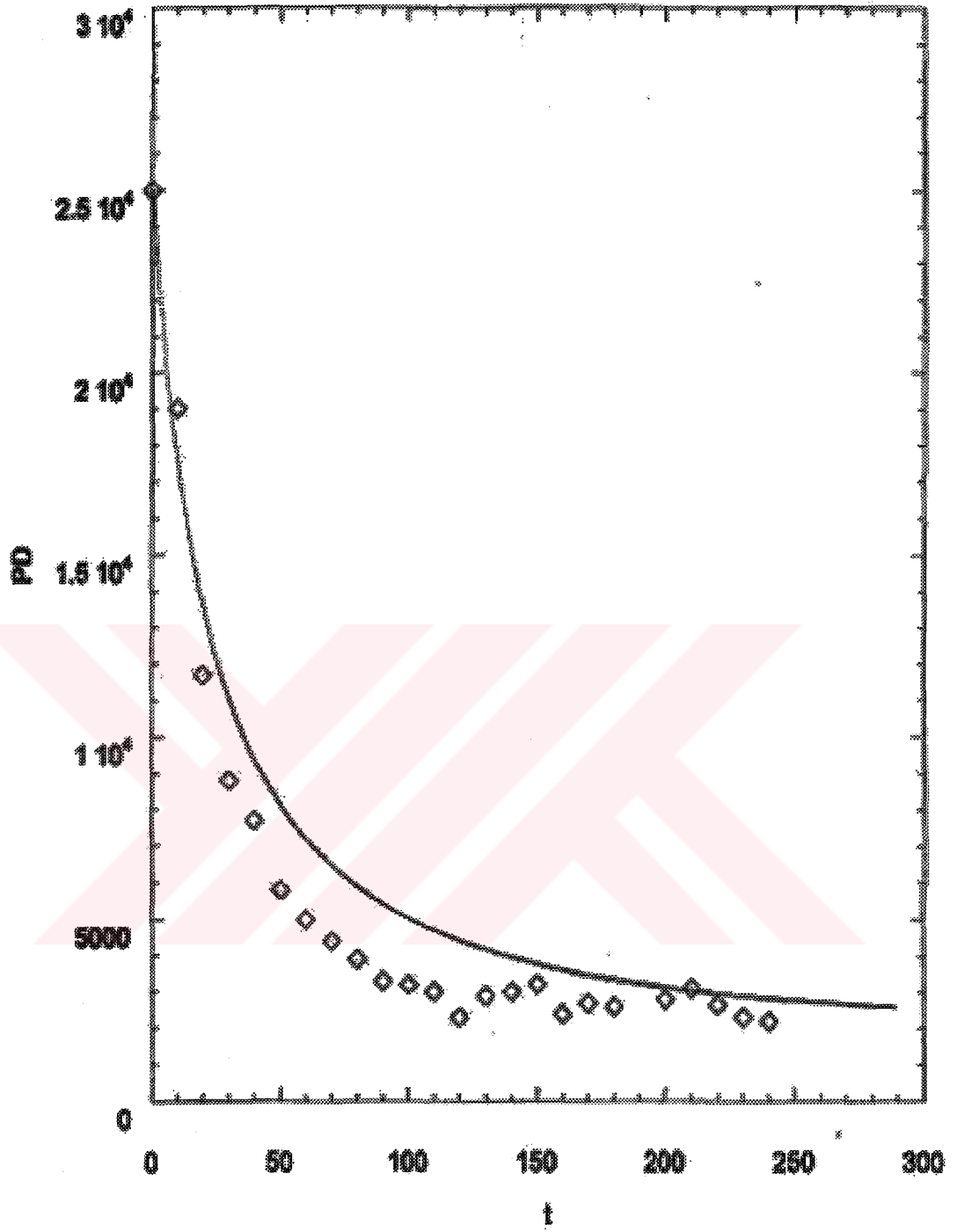


Diradikal sayısı n_d , $n_d + 1$ olarak artar.

$$\text{Diradikal zincir kırılma hızı: } R_{ds} = S \frac{[D]}{[C]} \quad (3.8)$$



Şekil 3.3: Radikal tutucunun olduğu durumda PMMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi. (deneysel veriler; □ , simülasyon verileri ; • ile gösterilmektedir.)



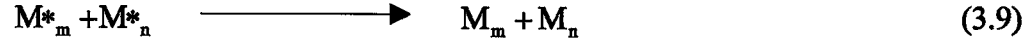
Şekil 3.4: Radikal tutucunun olmadığı durumda PMMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.

(deneysel veriler; $\diamond$, simülasyon verileri ; eğri ile gösterilmektedir.)

3.1.2. Orantısız Sonlanma Reaksiyonları

3.1.2.1. İki Radikal Zincirin Orantısız Sonlanma Reaksiyonu

İki radikal zincirin orantısız sonlanma reaksiyonu sonucunda iki ölü polimer zincir oluşur. Bu durumda (3.10)'daki eşitlik geçerlidir.

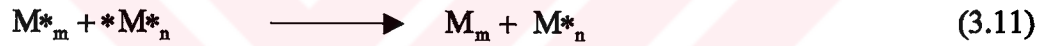


Radikal sayısı n_r , $n_r - 2$ olur. Polimer sayısı n_p ise, $n_p + 2$ olarak artar.

$$\text{Radikal orantısız sonlanma hızı: } R_{rd} = \frac{1}{2} k_{td} [R]^2 \quad (3.10)$$

3.1.2.2. Bir Radikal Zincir, Bir Diradikal Zincir Orantısız Sonlanma Reaksiyonu

Bir radikal zincir ile bir diradikal zincir orantısız sonlanma ile bir ölü polimer ve bir radikal zincir oluşturur.



Polimer sayısı n_p , $n_p + 1$ olur. Diradikal sayısı n_d ise, $n_d - 1$ olur. Radikal – diradikal orantısız sonlanma hızı (3.12)'de verilmektedir.

$$R_{rdd} = k_{td} [R][2D] \quad (3.12)$$

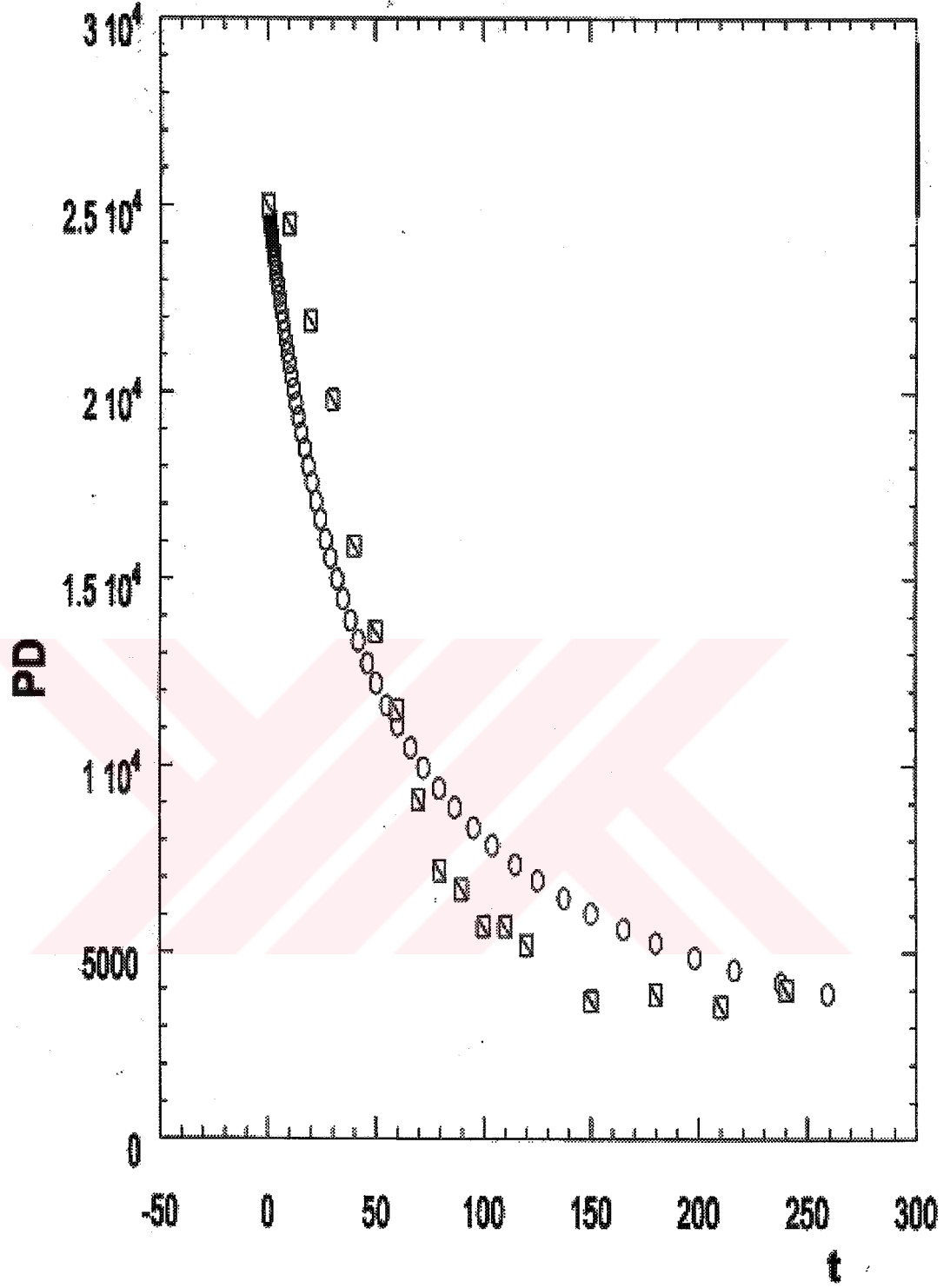
3.1.2.3. İki Diradikal Zincirin Orantısız Sonlanması

İki diradikal zincir, orantısız sonlanma reaksiyonu sonucunda iki radikal zincir verir.

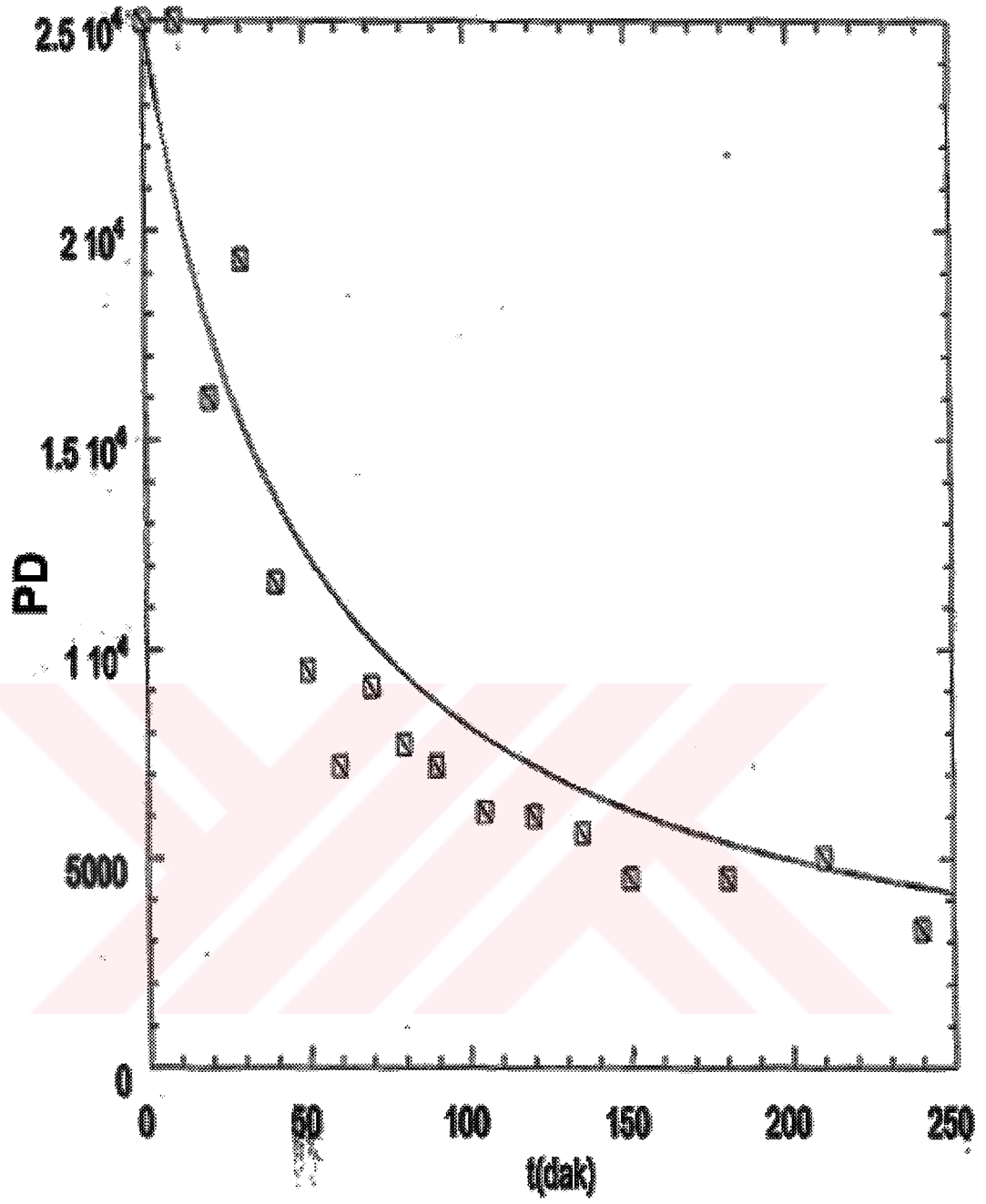


Diradikal zincir sayısı n_d , $n_d - 2$ 'ye azalır. Radikal zincir sayısı n_r ise, $n_r + 2$ değerine artar. Bu durumda diradikal orantısız sonlanma hızı (3.14)'de verilmektedir.

$$R_{dd} = \frac{1}{2} k_{td} [2D]^2 \quad (3.14)$$



Şekil 3.5: Radikal tutucunun olduğu durumda PEMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi. (deneysel veriler; □ , simülasyon verileri ; o ile gösterilmektedir.)



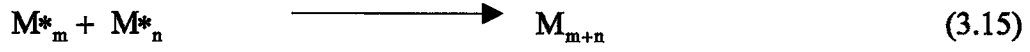
Şekil 3.6: Radikal tutucunun olmadığı durumda PEMA2 uzun zincirli polimerin US'le zincir kırılması sırasında polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi.

(deneysel veriler; $\square$, simülasyon verileri ; eğri ile gösterilmektedir.)

3.1.3. Birleşme İle Sonlanma Reaksiyonları

3.1.3.1. İki Radikal Zincirin Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu

İki radikal zincirin birleşme ile sonlanması sonucu, bir ölü polimer zincir oluşur.



Radikal zincir sayısı n_r , $n_r - 2$ değerine düşer. Polimer sayısı n_p , $n_p + 1$ 'e yükselir.

Radikal zincir birleşme ile sonlanma hızı (3.16) 'da verilmektedir.

$$R_{ro} = \frac{1}{2} k_{tc} [R]^2 \quad (3.16)$$

3.1.3.2. Bir Radikal Zincir ve Bir Diradikal Zincir Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu

Bir radikal zincir ve bir diradikal zincir birleşme ile sonlanarak bir radikal zincir oluşturur.



Diradikal zincir sayısı n_d , $n_d - 1$ 'e azalır. Radikal diradikal birleşme ile sonlanma hızı (3.18) eşitliğinde görülmektedir.

$$R_{rdo} = k_{tc} [R][2D] \quad (3.18)$$

3.1.3.3. İki Diradikal Zincir Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu

İki diradikal zincir birleşme ile sonlanma sonucunda bir diradikal zincir verir.



Diradikal zincir sayısı n_d , $n_d - 1$ 'e azalır. Diradikal zincir birleşme ile sonlanma hızı (3.20)'de görülmektedir.

$$R_{dc} = \frac{1}{2} k_{tc} [2D]^2 \quad (3.20)$$

3.1.4. Radikal Tutucu İle Sonlanma Reaksiyonları

3.1.4.1. Radikal Zincirin Radikal Tutucu ile Sonlanma Reaksiyonu

Bir radikal zincir bir radikal tutucu ile sonlandığında bir ölü polimer zincir oluşur.



Radikal zincir sayısı n_r , $n_r - 1$ 'e düşer. Polimer sayısı n_p ise, $n_p + 1$ değerine artar. Radikalin radikal tutucu ile sonlanma reaksiyonu hızı (3.22) ile verilir.

$$R_{rt} = k_t [R][T] = k'_t [R] \quad (3.22)$$

[T] : Radikal tutucu (sonlanma ajanı) konsantrasyonu. (Çok yüksek olduğundan, sabit kabul edilebilir.)

3.1.4.2. Diradikal Zincirin Radikal Tutucu ile Sonlanma Reaksiyonu

Bir diradikal zincir, bir radikal tutucu ile sonlandığında bir radikal zincir verir.



Diradikal zincir sayısı n_d , $n_d - 1$ 'e düşer. Radikal zincir sayısı n_r ise, $n_r + 1$ 'e yükselir. Diradikal zincirin radikal tutucu ile sonlanma reaksiyonu hızı (3.24) ile verilmektedir.

$$R_{dt} = k_t [2D][T] = 2k'_t [D] \quad (3.24)$$

3.1.5. Zincir Konsantrasyonlarının Zamana Bağlılığı ve Parametreler

Burada, ölü zincir, radikal ve diradikal zincir kırılma olasılıklarının aynı olduğu kabul edilmiştir. Bir radikal tutucu varlığında, zincir konsantrasyonunun zamana bağlılığı Schmid Modelinde (3.25) ve (3.26) eşitliklerindeki gibidir.

$$\frac{d[C]}{dt} = S \quad (3.25)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k l n(P_{rt} / P_{no}) \quad (3.26)$$

Burada, tutucunun konsantrasyonu yeterince yüksek olduğu ve her zincirin yeniden birleşmeye zamanı olmadan kapatıldığı kabul edilir. S_0 , Zincir kırılma hızının başlangıç değeri ve k , Schmid parametresi olmak üzere iki parametre bu reaksiyonu yönetir.

Radikal tutucu olmadığında, yukarıdaki reaksiyonlardan sonuçlanan zincirlerin üç türünün konsantrasyonlarının zamana bağlılığı (3.27), (3.28), (3.29) ve (3.30)'da verilmektedir.

$$\frac{d[P]}{dt} = -S \frac{[P]}{[C]} + \left(\frac{k_{tc}}{2} + k_{td} \right) [R]^2 + 2k_{td} [R][D] \quad (3.27)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 2S \frac{[P]}{[C]} - (k_{tc} + k_{td}) [R]^2 + 4k_{td} [D]^2 \quad (3.28)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = S \left(1 - \frac{[P]}{[C]} \right) - 2(k_{tc} + k_{td}) [R][D] - 2(k_{tc} + 2k_{td}) [D]^2 \quad (3.29)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k l n(P_m / P_{no}) \quad (3.30)$$

Bu reaksiyonlar, 4 parametre tarafından yönetilir. Bunlar, k_c , k_d ; sırasıyla birleşme ile sonlanmada hız sabiti ve orantısız sonlanmada hız sabiti, daha önce söylenen S_0 ve k parametreleridir.

(3.27) (3.28) (3.29) (3.30) eşitlikleri, Runge-Kutta yöntemiyle sayısal olarak integre edilerek, sırasıyla radikal tutucu varlığında ve radikal tutucu olmadığı durumda P_n , polimerizasyon derecesinin zamanla değişimi benzetilir(simüle edilir).

Sadece zincir kırılma reaksiyonuna izin verilirse, oluşan radikaller birleşemeyeceğinden, o zaman P_n 'nin davranışı, herhangi birleşme oluşmadan önce radikal tutucu eklenmesinin hemen hemen her radikali sonlandırdığı durumdaki P_n 'e benzer olacaktır.

Benzetimlerde (simülasyonlarda); başlangıçtaki kırılma hızı parametresi S_0 ve bunun zamana bağlılığını veren Schmid parametresi k , radikal tutucu ile çalışılan deneylere uygun olarak saptanmıştır. Bu parametreler, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının gerçekleştiği durumlar için değiştirilmeden kullanılmıştır.

Schmid Modeli'nde, birim zamandaki zincir kırılmalarının sayısı, P_n 'in başlangıç değerinin altında kaldıkça azalır. Bu nedenle, bu model uzun zamanlarda gerçekçi değildir.

Döngüye sabit zincir uzunluğuna ulaşılan kadar, yani birim zamandaki zincir kırılma sayısı sıfıra ulaşana kadar devam edilmiştir.

3.2. Simülasyonlar

Zamanla polimerizasyon derecesinin değişimi, Schmid Modeline dayanan simülasyonlarla karşılaştırıldı. Bunun için farklı iki yöntem kullanıldı. Birincisinde k_{td} / k_{tc} oranı için verilen çeşitli değerlerde molekül ağırlığının zamanla azalması benzeştirildi.

İkincisinde ise k_{td} / k_{tc} oranının değeri, en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları çizilerek bulunur.

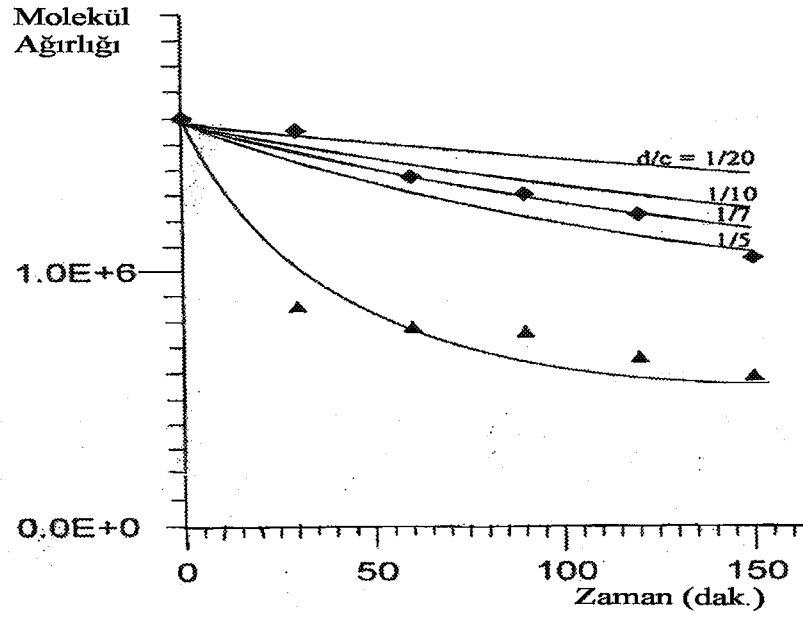
3.2.1. Simülasyon-1

Ultraseste zincir kırma işlemi sırasında belirlenen, PS2 ve PMMA1 örneklerinin 30, 60, 90, 120, 150 dakikalardaki molekül ağırlıklarının, CEB varlığında ve yokluğunda zamanla değişimleri ve elde edilen simülasyon eğrileri, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de gösterilmektedir.

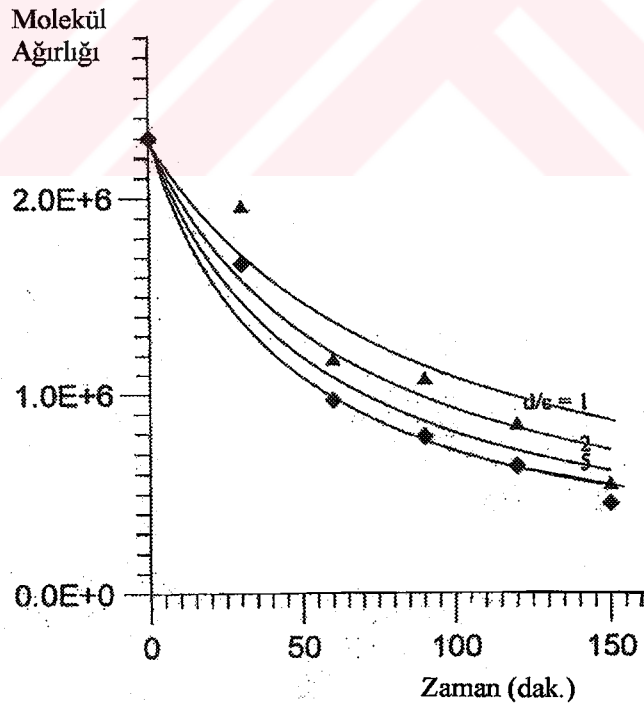
PS için k_{td} / k_{tc} oranının 1 / 5, 1 / 7, 1 / 10 ve 1 / 20 değerlerine göre benzeştirilen teorik eğriler Şekil 3.7’de verilmektedir. k_{td} / k_{tc} ’nin 1 / 7’ye eşit olan eğri, deneysel verilerle en iyi uyumu sağlar. Şekil, PS için k_{td} / k_{tc} oranının 1 / 10 ile 1 / 5 değerleri arasında olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.8’de gösterilen teorik eğrilerden deneysel verilere uygunluk sağlayan k_{td} / k_{tc} ’nin 2’ye eşit olduğu eğridir. Dolayısıyla, 3/2 ve 3 arasındaki değerler de kabul edilebilir.

Sonuç olarak simülasyon-1 çalışmasıyla, orantısız sonlanma / birleşme ile sonlanma oranları, PMMA için 2 ve PS için 1 / 7 olarak bulundu.



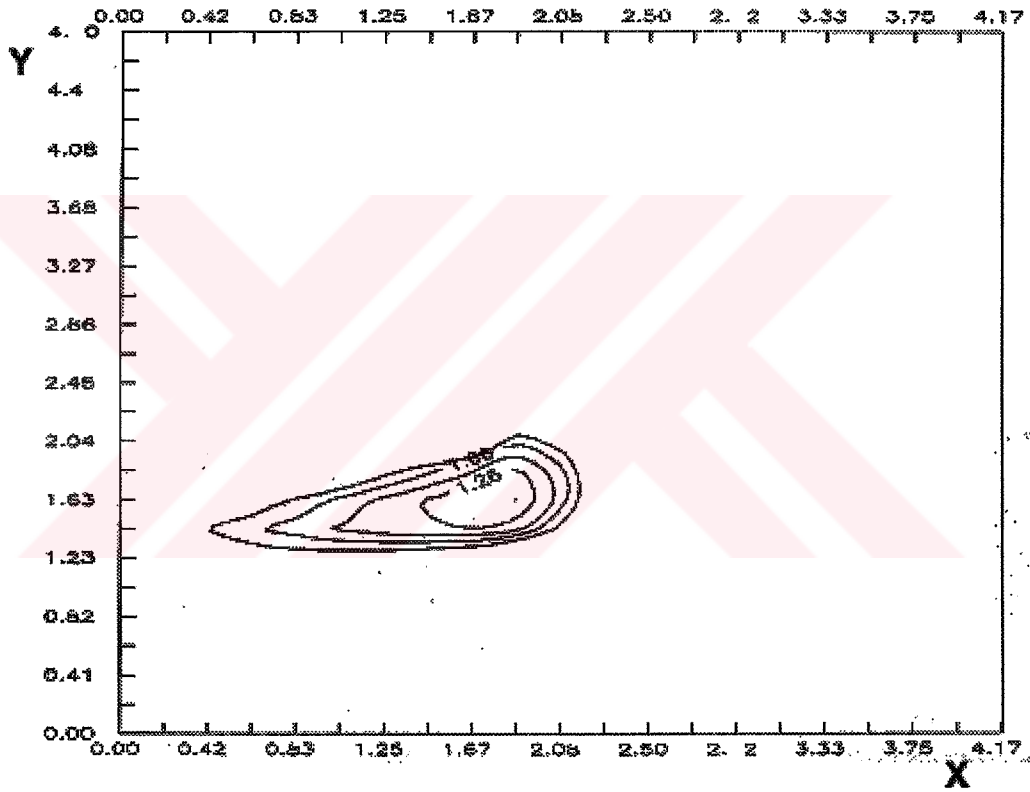
Şekil 3.7: Ultrasesle zincir kırılması sırasında, PS örneklerinin CEB varlığında (▲) ve yokluğunda (◆) elde edilen sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ve 1 / 5, 1 / 7, 1 / 10 ve 1 / 20 k_{td} / k_{tc} oranlarına göre benzeştirilen simülasyon eğrileri.



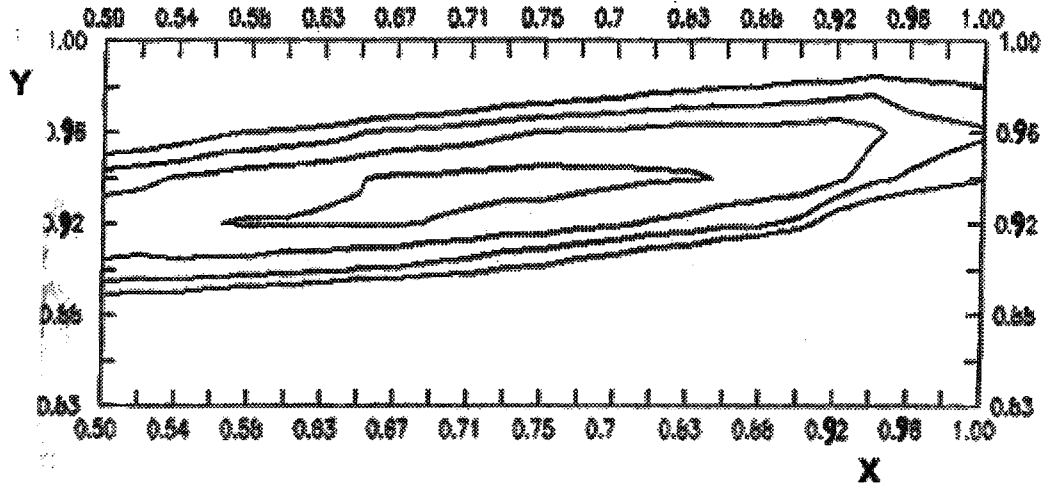
Şekil 3.8: Ultrasesle zincir kırılması sırasında, PMMA örneklerinin CEB varlığında (▲) ve yokluğunda (◆) elde edilen sayıca ortalama molekül ağırlığının zamanla değişimi ve 1, 2 ve 5 k_{td} / k_{tc} oranlarına göre benzeştirilen simülasyon eğrileri.

3.2.2. Simülasyon-2

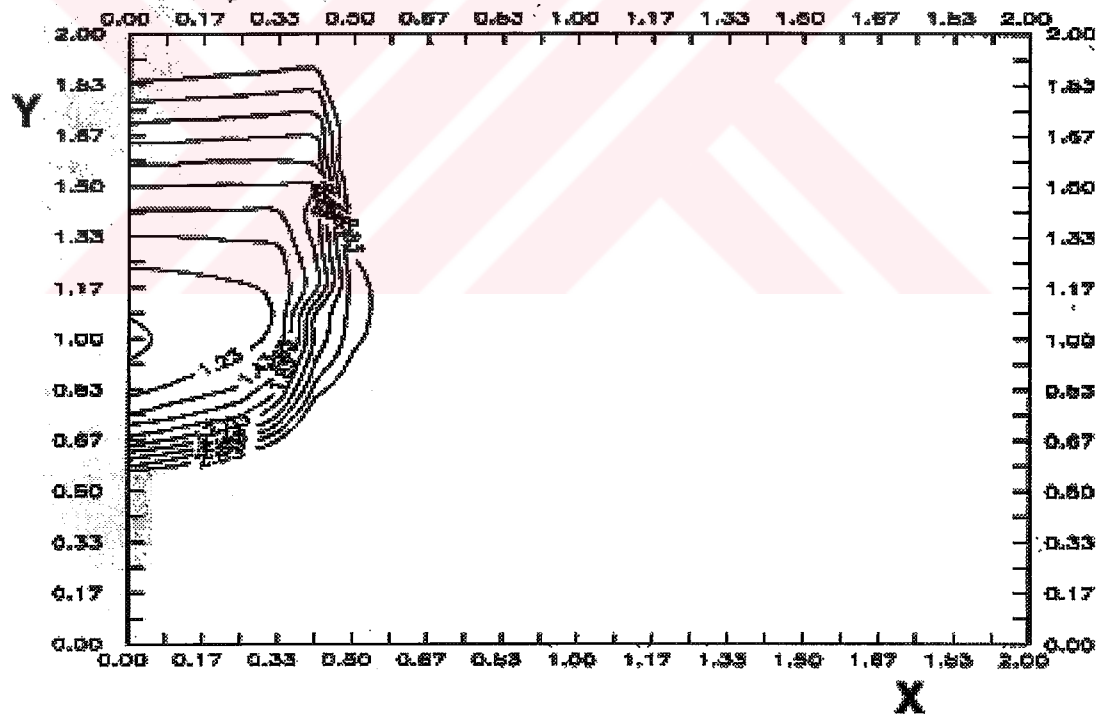
Sırasıyla radikal tutucu varlığında ve radikal tutucu olmadığı durumda P_n , polimerizasyon derecesinin zamanla değişimini benzeştirmek için Basic Programlama dilinde programlar yapıldı. Birinci programda, radikal tutucu varlığında yapılan deneyler benzeştirilerek her bir S_0 ve k için polimerizasyon derecesindeki hata hesaplandı. Bu hesap döngünün içinde tekrarlanarak bir sayı kütüğü oluşturuldu. Bu sayı kütüğüyle en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları çizilerek S_0 ve k değerleri bulunmuştur. Bununla ilgili program ek-1’de ve harita şekil-3.9, şekil-3.10 ve şekil-3.11’de verilmektedir.



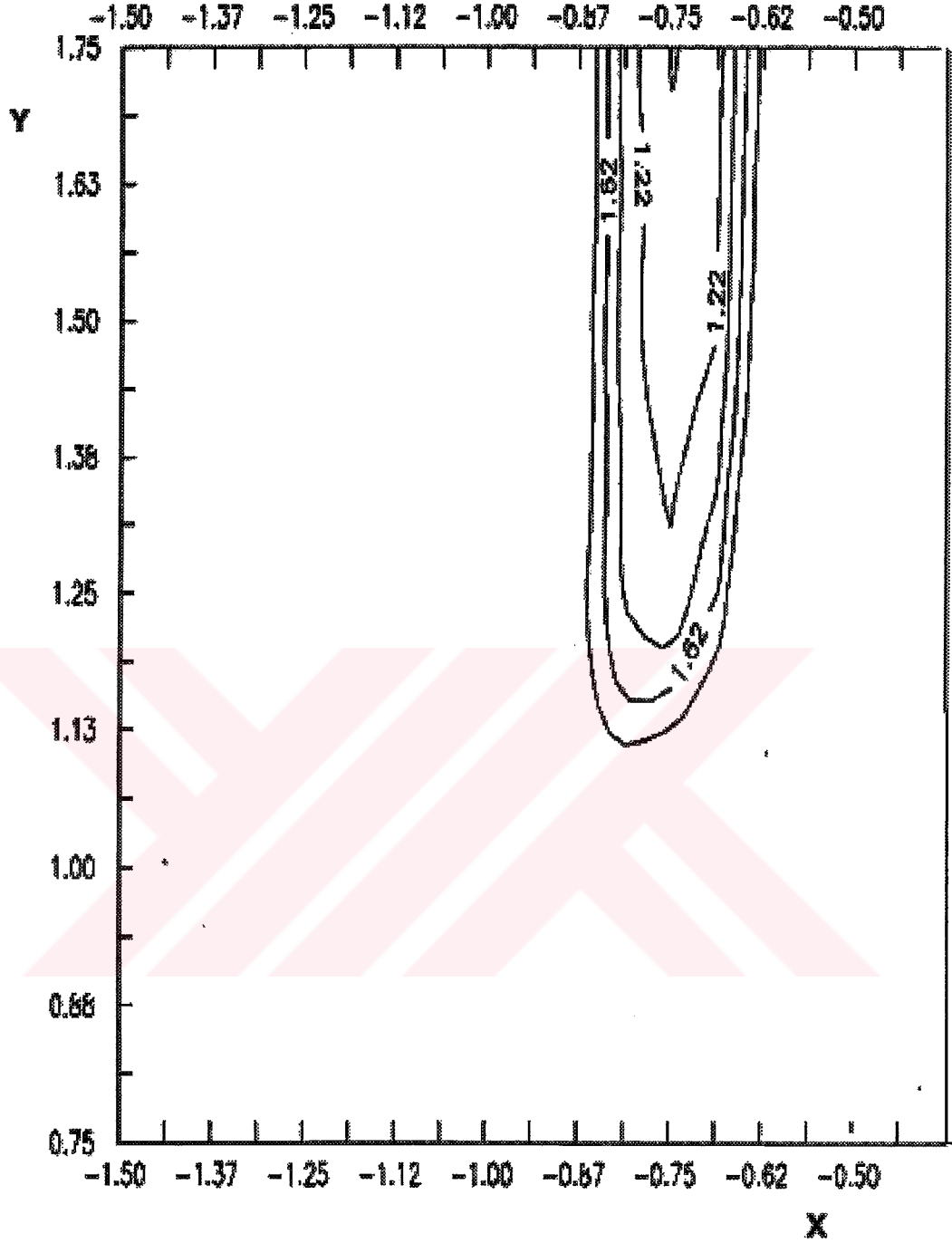
Şekil 3.9: PS2 polimerinde S_0 ve k değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $S_0 = 1.63 \times 10^{-7}$, $k_s = 1.88 \times 10^{-9}$ olarak bulundu. [$X = k_s \times 10^9$ ve $Y = S_0 \times 10^7$ olmak üzere, S_0 ve k_s değerleri, $X = 1.88$ ve $Y = 1.63$ minimum değerlerinden hesaplandı.]



Şekil 3.10: PMMA2 polimerinde S_0 ve k değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $S_0 = 2.79 \times 10^{-7}$, $k_s = 4.11 \times 10^{-10}$ olarak bulundu. [$X = k_s \times 1.72 \cdot 10^9$ ve $Y = S_0 \times 3.37 \cdot 10^6$ olmak üzere, S_0 ve k_s değerleri, $X = 0.71$ ve $Y = 0.94$ minimum noktasından hesaplandı.]



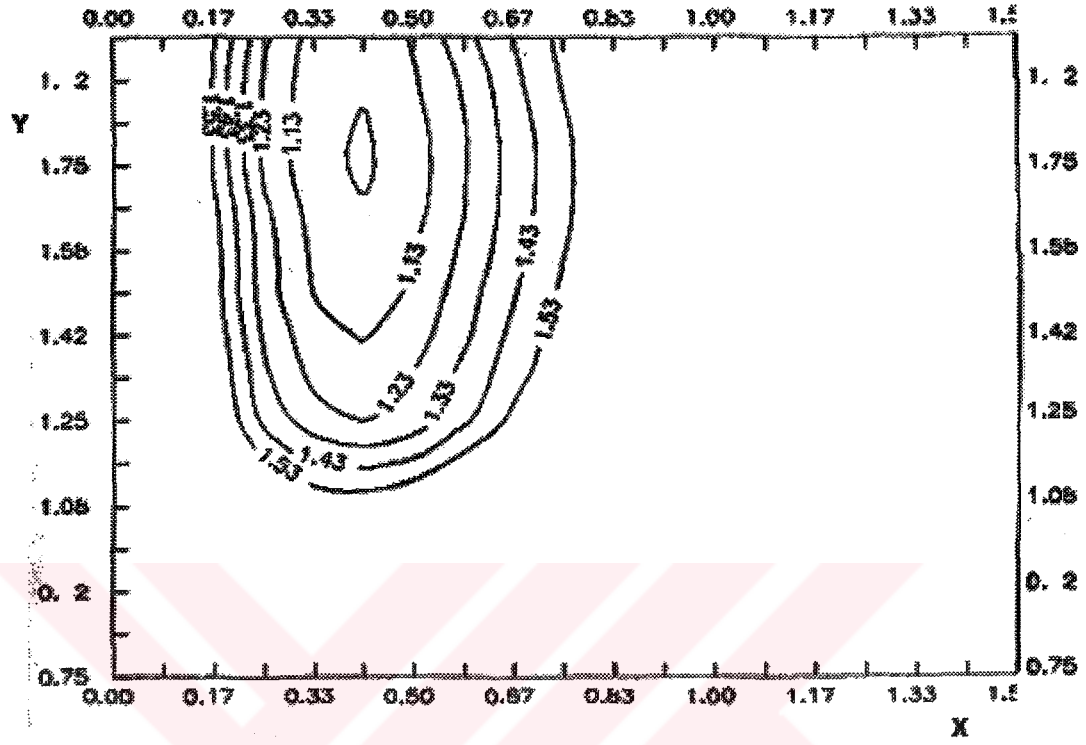
Şekil 3.11: PEMA2 polimerinde S_0 ve k değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $S_0 = 1 \times 10^{-7}$, $k_s = 4 \times 10^{-11}$ olarak bulundu. [$X = k_s \times 10^9$ ve $Y = S_0 \times 10^7$ olmak üzere, S_0 ve k_s değerleri, $X = 0.04$ ve $Y = 1.00$ minimum değerlerinden hesaplandı.]



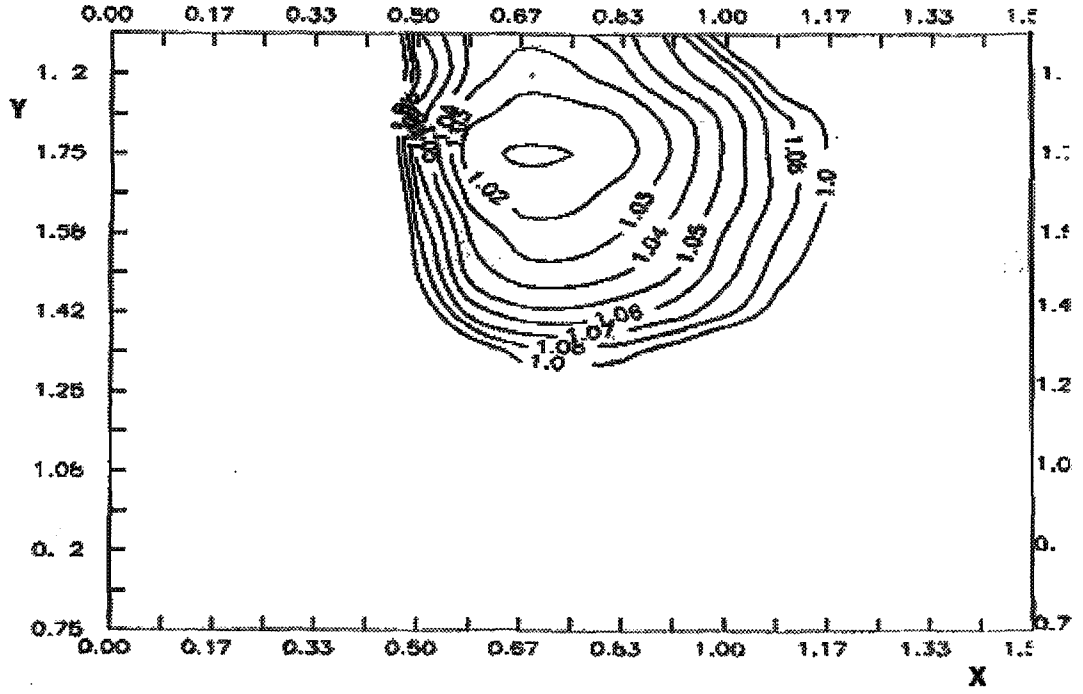
Şekil 3.12: PS2 polimerinde k_{td} / k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $k_{td} / k_{tc} = 0.18$ ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2 = 1.78 \times 10^{14}$. [$X = \log (k_{td} / k_{tc})$, $Y = (\log (k_{td}^2 + k_{tc}^2)) / 10$ olmak üzere k_{td} / k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri $X = -0.75$ ve $Y = 1.42$ minimum noktasından hesaplandı.]

Radikal tutucu varlığında yapılan deneyler benzeştirilerek hesaplanan S_0 ve k değerleri, radikal tutucu olmadığı durumda P_n , polimerizasyon derecesinin zamanla değişimini benzeştirildi. Her bir k_{td} ve k_{tc} değeri için polimerizasyon derecesi

hatasını veren program ek-2'de verilmektedir. Bu programdan elde edilen sayı kütüğüyle en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları çizilerek (şekil 3.11, 3.12 ve 3.13) k_{td} ve k_{tc} değerleri bulunmuştur.



Şekil 3.13: PMMA2 polimerinde k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $k_{td}/k_{tc} = 2.63$ ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2 = 1.2 \times 10^{14}$. [$X = k_{td}/k_{tc}$ ve $Y = (k_{td}^2 + k_{tc}^2) / 8$ olmak üzere, k_{td}/k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri, $X = 0.42$ ve $Y = 1.76$ minimum noktasından bulundu.]



Şekil 3.14: PEMA2 polimerinde k_{td} / k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri için en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanları. $k_{td} / k_{tc} = 4.68$ ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2 = 1 \times 10^{14}$. [$X = k_{td} / k_{tc}$ ve $Y = (k_{td}^2 + k_{tc}^2) / 8$ olmak üzere, k_{td} / k_{tc} ve $k_{td}^2 + k_{tc}^2$ değerleri, $X = 0.67$ ve $Y = 1.75$ minimum noktasından bulundu.]

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızda polimerlerde iki yeni ultrases uygulaması geliştirildi. Bunlardan ilki ultrases yardımı ile etiketli zincirlerin eldesidir.

Ultrases ile polimer zincirleri kırılırken ortamda bulunan TEMPO kararlı radikali zincir ucuna bağlanır. Giz ve Hepuzer tarafından başlatılan çalışmada TEMPO uçlu polimer eldesinden sonra ortama stiren eklenerek kontrollü radikal polimerizasyonu yapılmasında çeşitli yollar denenmiş ve maksimum % 25 molekül ağırlığı artışı elde edilmişti. Bu çalışmada ise önceki yöntem geliştirilmiş ve molekül ağırlığı artışı % 200'e kadar çıkartılmıştır. (Tablo 2.3)

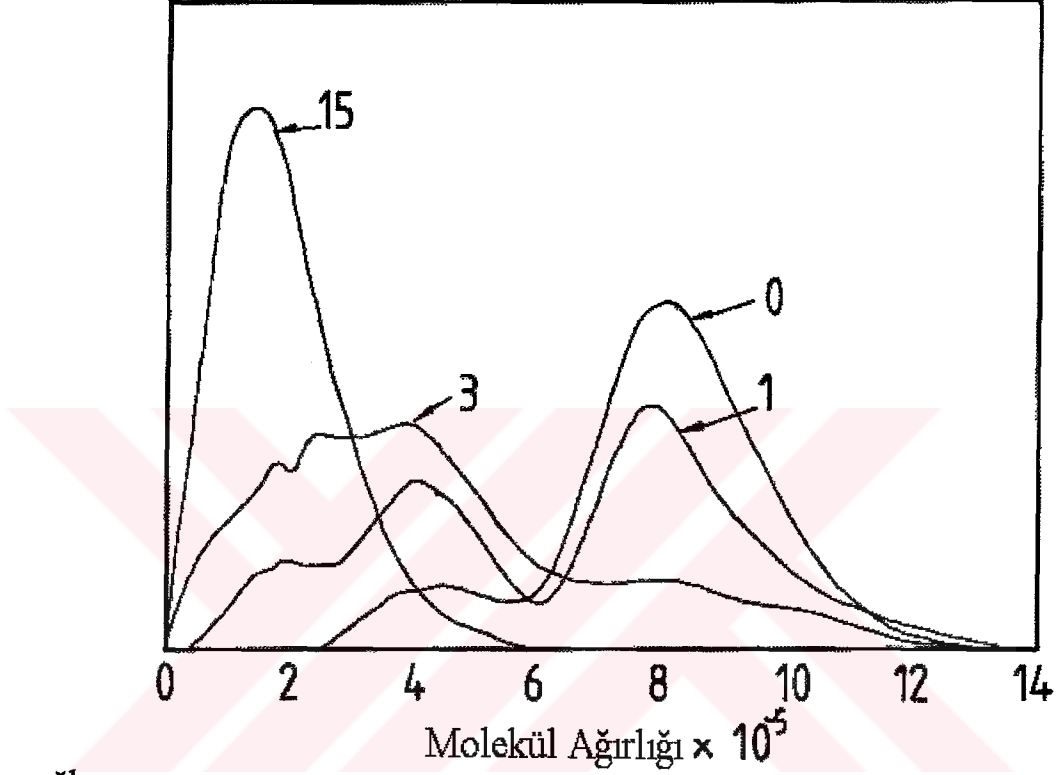
Buradan da görülmektedir ki Stiren – Metakrilat – Stiren (SMS) tipi blok kopolimer eldesinde ilk aşamada metakrilat bloklarının uzunluğunu, çözücü, polimer konsantrasyonu , ultrases şiddeti ve uygulama zamanının değiştirilmesi ile istenildiği gibi ayarlamak mümkündür. TEMPO uçlu metakrilat zincirlerinin eldesinden sonra da reaksiyon koşullarının ayarlanması ile stiren (s) bloklarının uzunluğu ayarlanabilir. Bu da tam bir “polimer terziliği” işlemidir.

Ultrases ile iki polimer karışımının birlikte kırılması ile blok kopolimer eldesi ya da polimer – monomer karışımlarına ultrases uygulanması ile blok kopolimer eldesinin önceden bilinmesine rağmen, bu tür uygulama ile blok uzunlukları kontrollü olan blok kopolimer eldesi ilk kez gerçekleştirilmiştir.

İkinci etiketli polimer eldesi çalışması ile de piren etiketli polimer zincirleri elde edilmiştir. Süzüntüde piren piki görülmeyinceye kadar çözülüp çöktürülen pirenli PEMA zincirlerinin aromatik bölge NMR spektrumu şekil 2.14’de görülmektedir. Piren içeren PEMA zincirlerinin kloroformdaki emisyon spektrumu şekil 2.13’de görülmektedir. Bu yöntemde molekül ağırlığı US ile etkileşemeyecek kadar kısa zincirlere piren bağlanmadığı açıktır. Bunun yanında US şiddeti, çözücü özellikleri ve US uygulama süresinin ayarlanması ile piren bağlanma miktarının artırılması kolaydır. Bu yöntemin üstünlüğü ise çözücü özellikleri, US şiddeti ve süresi gibi

parametrelerin ayarlanması ile etiketli polimerlerin istenen uzunluk ve polidispersitede olmasıdır. Şekil 4.1'de US zamanı ile HI indisinin değişimi görülmektedir.

Ayrıca piren etiketli polimerler, diffüzyon hız ve modelleme çalışmalarında kullanılabilir. Diffüzlenen polimerin spektroskopik yöntemlerle gözlenebilmesini



sağlar.

Şekil 4.1: US zamanı ile HI indisinin değişimi.[38] Tetrahidrofuranda, çeşitli sürelerde ultrases ile kırılan poli(stiren)in molekül ağırlığı dağılımları (GPC sonuçları). Eğriler üzerindeki sayılar dakika olarak ultrases uygulama zamanını göstermektedir.

İkinci uygulamada ise PMMA, PEMA ve PS polimerinde ultrases ortamında sonlanma mekanizması incelendi.

Ultrases uygulamaları bir çok polimerleşme sisteminde yer almaktadır. Bu durumda sonlanma mekanizmasının bilinmesi elde edilecek sonuç türünün molekül ağırlığı dağılımı ve özelliklerini etkileyecektir. Çalışmamızda zincirler 2- kloro etil benzen (CEB) ile kapatılarak zorlanmış orantısız sonlanmaya ve ikinci durumda da serbest sonlanmaya bırakıldı.

Her iki durumda elde edilen moleköl ağırlığı zaman eğrisinin evriminden k_{td} / k_{tc} oranları hesaplandı. Simulasyon-1 çalışmasına göre; PS için k_{td} / k_{tc} oranının 1 / 5, 1 / 7, 1 / 10 ve 1 / 20 değerlerine göre benzeştirilen teorik eğriler Şekil 3.7’de verilmektedir. k_{td} / k_{tc} ’nin 1 / 7’ye eşit olan eğri, deneysel verilerle en iyi uyumu sağlar. Şekil, PS için k_{td} / k_{tc} oranının 1 / 10 ile 1 / 5 değerleri arasında olduğunu göstermektedir. Şekil 3.8’de gösterilen teorik eğrilerden deneysel verilere uygunluk sağlayan k_{td} / k_{tc} ’nin 2’ye eşit olduğu eğridir. Dolayısıyla, 3/2 ve 3 arasındaki değerler de kabul edilebilir.

Simulasyon-2 çalışmasına göre ise; Schmid denklemi zorlanmış orantısız sonlanma durumunda elde edilen eğrilere benzeştirildi ve S_0 , k_s değerleri hesaplandı. Burada hesaplanan S_0 ve k_s değerleri kullanılarak, (3.27-3.30) denklem setinin Runge Kutta ile yapılan numerik çözümleri ile polimerizasyon derecesi simule edildi. Simulasyon eğrileri ile deneysel veriler karşılaştırıldı. Polimerizasyon derecesinin teorik değeri ile deneysel değeri arasındaki farkların karelerinin toplamı olan χ^2 haritaları çıkarıldı. Her bir polimer için, çıkarılan haritalarda minimumu veren değerden k_{td} / k_{tc} oranı hesaplandı.

Tablo 4.1 ve 4.2’de, en küçük hatayı veren eşit χ^2 alanlarından hesaplanan ve literatürdeki k_{td} / k_{tc} oranları görülmektedir[39, 40].

Tablo 4.1: PS, PMMA ve PEMA polimerleri için 20°C’de hesaplanan S_0 , k_s , k_{td} / k_{tc} oranları.

Polimer	S_0	k_s	k_{td} / k_{tc}
PS	1.63×10^{-7}	1.88×10^{-9}	0.18
PMMA	2.79×10^{-7}	4.11×10^{-10}	2.63
PEMA	1.00×10^{-7}	4.00×10^{-11}	4.68

Poli(stiren) için literatürde verilen 0.118 ve 0.168 değerleriyle uyumlu olarak birleşme ile sonlanmanın baskın olduğu gözlemlendi ve k_{td} / k_{tc} 0.18 olarak bulundu. PEMA ve PMMA zincirlerinde ise yine literatür bilgileri ile uyumlu olarak orantısız sonlanmanın baskın olduğu gözlemlendi. PEMA için k_{td} / k_{tc} 4.68, PMMA için ise 2.63 olarak bulundu. Bu değerlerin serbest radikal polimerizasyonu için verilen değerlere

yakın çıkması, reaksiyonlarımızın serbest radikal polimerizasyonundaki sonlanma reaksiyonlarına benzerliğini vurgulamaktadır. Bu yöntem, serbest radikal polimerizasyonunda sonlanma oranlarının saptanmasında daha ucuz ve hassas bir yöntem olarak tercih edilebilir.

Tablo 4.2: PS ve PMMA polimerleri için literatürde bulunan k_{td} / k_{tc} oranları.[39, 40]

Polimer	T (°C)	k_{td} / k_{tc}
*PS	20	0.118
*PS	30	0.168
*PMMA	25	2.13
&PMMA	25	2.0

*End group determination, &Gelation technique

KAYNAKLAR

- [1] **Mason, T.J.**, 1997. Ultrasound in synthetic organic chemistry, *Chemical Society Reviews*, **26**, 443-451.
- [2] **Price, G.J.**, 1993. Applications of High Intensity Ultrasound in Polymer Chemistry, *Chemistry and Industry*, 1.Feb., 75-78.
- [3] **Giz, H., ve Hepuzer, Y.**, 2000. Block Copolymer Synthesis and Chain Extension from TEMPO-Terminated Chains Formed by Ultrasonic Chain Scission, *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 1950-1953.
- [4] **Erolan, N., Arisan, F., ve Giz, H.**, 1995. The Effect of Ultrasound in Ethylmethacrylate Polymerization and Depolymerization Reaction, *Die Angewandte Makromol. Chem.*, **226**, 53.
- [5] **European Society of Chemistry'nin Internet Sayfası**, 2000. Sonochemistry - an exciting Science, Historical Milestones, <http://www.fb-chemie.uni-rostock.de/ess/sono.htm#3>.
- [6] **Mason, T.J. ve Lorimer, J.P.**, 1988. Sonochemistry, Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, pp. 27-35, Ellis Harwood Limited, John Wiley& Sons, New York.
- [7] **Suslick, K.S.**, 1994. The Chemistry of Ultrasound, pp.138-155, The Year Book of Science & The Future, Encyclopaedia Britannica, Chicago.
- [8] **Suslick, K.S.**, 1989. The Chemical Effects of Ultrasound, *Scientific American*, Feb., 80-86.
- [9] **Kruus, P., Patraboy, T.J.**, 1985. Initiation of Polymerization with Ultrasound in Methyl Methacrylate, *J.Phys.Chem.*, **89**,3379-3384.
- [10] **Price, G.J., West, P.J. ve Smith, P.F.**, 1994. Control of Polymer Structure Using Power Ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.1, No1, 51-57.
- [11] **Price, G.J., Norris, D.J. ve West, P.J.**, 1992. Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Ultrasound, *Macromolecules*, **25**, 6447-6454.
- [12] **Hatate, Y., Ikeura,T., Shinonome, M., Kondo,K. ve Nakashio,F.**, 1981. Suspension Polymerization of Styrene under Ultrasonic Irradiation, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.14, No.1, 38-43.
- [13] **Donaldson, D.J., Farrington, M.D. ve Kruus, P.**, 1979. Cavitation-Induced Polymerization of Nitrobenzene, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.83, No.24, 3130-3135.
- [14] **Shen,Y., Chen, K., Wang, Q., Li, H., Xu, H. ve Xu, X.**, 1986. Ultrasonic Degradation and Copolymerization of Poly(Vinyl Alcohol) with Acrylonitrile, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A23(12)**, 1415-1431.
- [15] **Chen, K., Shen,Y., Li, H. ve Xu,X.**, 1985. Studies on Ultrasonic Degradation and Block Copolymerization of Hydroxyethylcellulose and Poly(ethylene oxide), *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A22(4)**, 455-469.
- [16] **Malhotra, S.L. ve Gauthier, J.M.**, 1982. Ultrasonic Modification of Polymers. I. Degradations of Polystyrene in the Presence of Various Poly(alkyl Methacrylates), *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A18(5)**, 783-816.

- [17] **Malhotra, S.L.**, 1982-83. Ultrasonic Modification of Polymers.II. Degradation of Polystyrene, Substituted Polystyrene, and Poly(n-vinyl Carbazole) in the Presence of Flexible Chain Polymers, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, , **A18(7&8)**, 1055-1085.
- [18] **Schmid, G.**, 1940. The Kinetics of Depolymerization by Ultrasonic Waves, *Z. Phys. Chem.*, **A186**, 113.
- [19] **Mark, H.F.**, 1945. Some Applications of Ultrasonics in High-Polymer Research, *J. Acoust. Soc. Am.*, **16**, 183.
- [20] **Jellinek, H.H.G. ve White, G.**, 1951. The Degradation of Long-Chain molecules by Ultrasonic Waves. I. Theoretical, *Journal of Polymer Science*, **6**, 745-756.
- [21] **Doulah, M.S.**, 1978. A Proposed Mechanism for the Degradation of Addition Polymers in Cavitating Ultrasonic Fields, *Journal of Applied Polymer Science*, **22**, 1735-1743.
- [22] **Glynn, P.A.R., Van der Hoff, B.M.E. ve Reilly, P.M.**, 1972. A General Model for Prediction of Molecular Weight Distributions of Degraded Polymers. Development and Comparision with Ultrasonic Degradation Experiments, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A6 (8)**, 1653-1664.
- [23] **Glynn, P.A.R. ve Van der Hoff, B.M.E.**, 1973. Degradation of Polystyrene in Solution by Ultrasonation- a Molecular Weight Distribution Study, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7(8)**, 1695-1719.
- [24] **Giz, A.T., Çatalgil-Giz, H.H. ve Sunar, M.**, 2000. A New Model for The Evolution of the Molecular Weight Distribution of Polymers During Ultrasonic Chain Scission, *Macromolecular Theory and Simulations*, **9**, - .
- [25] **Tabata, M. ve Sohma, J.**, 1980. Spin Trapping Studies of Poly(methyl methacrylate) Degradation in Solution, *European Polymer Journal*, **16**, 589-595.
- [26] **Tabata, M., Miyazawa, T., Kobayashi ve Sohma, J.**, 1980. Direct Evidence of Main-Chain Scissions Induced by Ultrasonic Irradiation of Benzene Solutions of Polymers, *Chemical Physics Letters*, **73**, 178-180.
- [27] **Lorimer, J.P., Mason, T.J., Cuthbert, T.C. ve Brookfield, E.A.**, 1995. Effect of Ultrasound on the Degradation of Aqueous Native Dextran, *Ultrasonics Sonochemistry*, **Vol.2, No1**, 55-57.
- [28] **Mostafa, M.A.K.**, 1958. Degradation of Addition Polymers by Ultrasonic Waves. V. Effect of Initial Average Chain Length, *Journal of Polymer Science*, **33**, 295-310.
- [29] **Schmid, G. ve Rommel, O.**, 1939. Rupture of Macromolecules with Ultrasound, *Z. Phys. Chem.*, **A185**, 97-139.
- [30] **Schmid, G. ve Beutenmuller, E.**, 1943. Contribution of High-Frequency Sound to the Question of the Flexibility of the Macromolecules, *Z. Electrochem.*, **49**, 325.
- [31] **Young, R.J.**, 1981. Introduction to Polymers, Chapman and Hall, London-Newyork.
- [32] **Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., ve Hamer, G.K.**, 1993. Narrow Molecular Weight Resins by a Free Radical Polymerization Process, *Macromolecules*, **26**, 2987-2988.
- [33] **Veregin, R.P.N., Georges, M.K., Kazmaier, P.M. ve Hamer, G.K.**, 1993. Free Radical Polymerizations for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism, *Macromolecules*, **26**, 5316-5320.
- [34] **Yoshida, E. ve Sugita, A.**, 1996. Synthesis of Poly(tetrahydrofuran) with a Nitroxyl Radical at the Chain End and Its Application to Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, **29**, 6422-6426.

- [35] **Matyjaszewski, K., Gaynor, S. ve Wang, J.S.**, 1995. Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer, *Macromolecules*, **28**, 2093-2095.
- [36] **Mardare, D. ve Matyjaszewski, K.**, 1994. "Living" Radical polymerization of Vinyl acetate, *Macromolecules*, **27**, 645-649.
- [37] **Mark, Bikales, Overberger, Menges**, 1990. *Radical Polymerization*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.13, pp 713-714, Second Edition, John Wiley & Sons Publ., University of Liverpool, Great Britain.
- [38] **Mason, T.J.**, 1990, *Ultrasound Degradation of Polymer Solutions*, Advances in Sonochemistry, pp. 270, Alden Press, Oxford, Great Britain.
- [39] **Berger, K.C.**, 1975, Disproportionierung und Kombination als Abbruchs – mechanismen bei der radikalischen Polymerisation von Styrol,2, *Die Makromolekulare Chemie*, **176**, 3575-3592.
- [40] **Moad, G. ve Solomon, D.H.**, 1995, The Chemistry of Free Radical Polymerization, pp. 229,230, Elsevier Science Ltd., Great Britain.



EKLER

Ek-A:

Her bir S_0 ve k değeri için polimerizasyon derecesindeki hatanın hesaplanarak bir sayı kütüğüne yazdırılması ile ilgili basic program.

DECLARE SUB rkstep (told, xold, pold, tn, xn, pn, h)

COMMON SHARED x0, p0, ks AS SINGLE

'her bir x0 ve ks değeri için bir chisq değeri veren bir kutuk hesaplamak:

'(dP/dt)=X ve (dX/dt)=-k.ln(P/P0) denklem ailesinin Runge Kuttalanması

OPEN "sdifpmc.dat" FOR OUTPUT AS #2

OPEN "sdafpmc.dat" FOR OUTPUT AS #3

OPEN "pmma2ceb.dat" FOR INPUT AS #4

OPEN "chisqpmc.dat" FOR OUTPUT AS #5

'n:dongu sayısı,ks:schmid sabiti,h:zaman araligi, mon=monomer sayısı

h0 = .00001: n = 4000: mon = 1200: pd0 = 25000: p0 = mon / pd0

nnokta = 25: eps = .0001

'INPUT blah

'PRINT x0, p0, ks, h, n

DIM t(n), x(n), p(n), pd(n)

DIM pdexp(nnokta), pdt(nnokta), chi(nnokta), tt(nnokta), texp(nnokta)

pdt(1) = 25000

X0min = .2: X0max = .4: X0step = .01

ksmin = 0: ksmax = .2: ksstep = .01

'p(i):polimer konsantrasyonu,pd(i):polimerizasyon derecesi ;polimerdeki monomer sayısı

'mon:belli bir hacimdeki toplam monomer sayısı

FOR j = 1 TO nnokta

INPUT #4, texp(j), pdexp(j)

' PRINT "texp and pdexp", texp(j), pdexp(j)

NEXT j

FOR ks = ksmin TO ksmax STEP ksstep

FOR x0 = X0min TO X0max STEP X0step

'zaman adimi otomatik olarak kontrollu bir sekilde degistirilsin

h = h0: t(1) = 0: x(1) = x0: p(1) = p0 + .001

FOR i = 1 TO n - 2 STEP 2

i1 = i + 1: i2 = i + 2

'ileri gosterme icin

' i

CALL rkstep(t(i), x(i), p(i), t(i1), x(i1), p(i1), h)

CALL rkstep(t(i1), x(i1), p(i1), t(i2), x(i2), p(i2), h)

CALL rkstep(t(i), x(i), p(i), tcntrl, xcntrl, pcntrl, 2 * h)

er = ABS(p(i2) - pcntrl) / p(i2)

IF er < .00001 THEN er = .00001

IF er < eps THEN 'hata ufak adimi buyutelim

```

hnew = h * (eps / er) ^ (1 / 3)
IF (hnew > 1.2 * h) THEN
hnew = 1.2 * h
ELSE
'hata buyuk adimi ufaltalim
hnew = h * (eps / er) ^ (1 / 2)
END IF
h = hnew
PRINT h, er, t(i)
IF (t(i) > texp(nnokta)) THEN
n = i
EXIT FOR
END IF
END IF
NEXT i
FOR i = 1 TO n
pd(i) = mon / p(i)
PRINT #2, i, t(i), p(i), pd(i), x(i)
NEXT i
FOR j = 1 TO nnokta
FOR i = 1 TO n - 1
IF texp(j) < t(i + 1) THEN
tt(j) = t(i)
'deneysel noktanin hizasindaki teorik noktanin bulunmasi icin interpolasyon
yapalim
pdt(j) = (pd(i) * (t(i + 1) - texp(j)) + pd(i + 1) * (texp(j) - t(i))) / (t(i + 1) - t(i))
PRINT "j, i and tt texp"; j, i, tt(j), texp(j)
EXIT FOR
END IF
NEXT i
PRINT "pdt and pdexp are"; pdt(j), pdexp(j)
NEXT j
chisq = 0
FOR j = 1 TO nnokta - 1
chi(j) = (pdexp(j) - pdt(j)) ^ 2
chisq = chisq + chi(j)
NEXT j
PRINT #5, ks, x0, chisq
NEXT x0
NEXT ks
END
'runge kutta 2. mertebeden
SUB rkstep (told, xold, pold, tn, xn, pn, h)
tn = told + h
ptur = xold
IF ptur < 0 THEN ptur = 0
'kontrol icin
INPUT bl
PRINT ks, pold, p0
xtur = -ks * LOG(pold / p0)
p1 = pold + ptur * h / 2

```

```

x1 = xold + xtur * h / 2
ptur1 = x1
IF ptur1 < 0 THEN ptur1 = 0
xtur1 = -ks * LOG(p1 / p0)
pn = pold + ptur1 * h
xn = xold + xtur1 * h
END SUB

```

Ek-B :

Her bir k_{td} ve k_{tc} değeri için polimerizasyon derecesindeki hatanın hesaplanarak bir kütüğe yazdırılmasını içeren basic program

```

DECLARE SUB rkstep (p, r, d, s, dpdt, drdt, dddt, dsdt)
DECLARE SUB rkstep2 (p, r, d, s, pn, rn, dn, sn, h)
COMMON SHARED p0, ks, kd, kc, h AS SINGLE
'bulunan x0 ve ks degerleri icin,her bir kd, kc degeri icin chisq degeri veren bir kutuk
hesaplamak:
'PMMA in zincir kirlenmesi sirasinda ortaya cikan butun diferansiyel denklemlerin
Runge Kuttalanmasi
OPEN "pmma2.dat" FOR INPUT AS #1
OPEN "pm_map.dat" FOR OUTPUT AS #3
'n:dongu sayisi,ks:schmid sabiti,h:zaman araligi, mon=monomer sayisi
h0 = .0001: ndim = 4000: n = ndim - 2
mon = .12: pd0 = 25000: p0 = mon / pd0
nnokta = 24: eps = .0001
DIM p(ndim), r(ndim), d(ndim), s(ndim), pd(ndim), t(ndim) AS SINGLE
DIM pdexp(nnokta), pdthe(nnokta), chi(nnokta), texp(nnokta) AS SINGLE
x0 = 2.79E-07: ks = 4.11E-10
INPUT "print 1 for single run"; IfSingleRun
IF (IfSingleRun) <= 0 THEN
    INPUT "enter xmin,xmax,xstep sayisi"; xmin, xmax, nxstep
    INPUT "enter ymin,ymax,ystep sayisi"; ymin, ymax, nystep
    xstep = (xmax - xmin) / nxstep
    ystep = (ymax - ymin) / nystep
ELSE
    INPUT "enter x"; xmin
    INPUT "enter y"; ymin
    xstep = 0
    ystep = 0
END IF
'p(i):polimer konsantrasyonu,pd(i):polimerizasyon derecesi ;polimerdeki monomer
sayisi
'mon:belli bir hacimdeki toplam monomer sayisi
FOR j = 1 TO nnokta
    INPUT #1, texp(j), pdexp(j)
    PRINT "texp and pdexp", texp(j), pdexp(j)
NEXT j
FOR kx = 0 TO nxstep
    x = xmin + kx * xstep
    xx = 10! ^ x

```

```

FOR ky = 0 TO nystep
  y = ymin + ky * ystep
  yy = 10! ^ y
  kc = SQR(yy / (1 + xx ^ 2))
  kd = xx * kc
'zaman adimi otomatik olarak kontrollu bir sekilde degistirilsin
  h = h0
  rmax = 0: dmax = 0
'başlatma
  FOR i = 1 TO n
    t(i) = 0: s(i) = 0
    p(i) = 0: r(i) = 0: d(i) = 0
  NEXT i
  pdthe(1) = pd0
  s(1) = x0: p(1) = p0
'integrasyon dongusu
  FOR i = 1 TO ndim - 2 STEP 2
    i1 = i + 1: i2 = i + 2      'i'leri gostermek icin
    CALL rkstep2(p(i), r(i), d(i), s(i), p(i1), r(i1), d(i1), s(i1), h)
    CALL rkstep2(p(i1), r(i1), d(i1), s(i1), p(i2), r(i2), d(i2), s(i2), h)
    CALL rkstep2(p(i), r(i), d(i), s(i), pctrl, rctrl, dctrl, sctrl, 2 * h)
    t(i1) = t(i) + h
    t(i2) = t(i1) + h
' zaman adimini yenilemek icin
    er = (ABS(p(i2) - pctrl) + ABS(r(i2) - rctrl) + ABS(d(i2) - dctrl) +
ABS(s(i2) - sctrl)) / (p(i2) + r(i2) + d(i2) + s(i2))
    IF r(i) > rmax THEN rmax = r(i) 'rmax simdiye kadarki en buyuk (r)
    IF d(i) > dmax THEN dmax = d(i) 'dmax simdiye kadarki en buyuk (d)
    IF r(i2) < rmax THEN
      er = er + ABS(r(i2) - rctrl) / r(i)
    END IF
    IF d(i2) < dmax THEN
      er = er + ABS(d(i2) - dctrl) / d(i)
    END IF
    IF er < eps THEN      'hata ufak adimi buyutelim
      IF er < .00001 THEN er = .00001
      hnew = h * (eps / er) ^ (1 / 3)
      IF (hnew > 1.2 * h) THEN
        hnew = 1.2 * h
      END IF
    ELSE      'hata buyuk adimi ufaltalim
      hnew = h * (eps / er) ^ (1 / 2)
    END IF
    h = hnew
    IF (t(i) > 1.2 * texp(nnokta)) THEN
      n = i
      EXIT FOR
    END IF
  NEXT i
  IF (i >= ndim - 2) THEN

```

```

        PRINT " NDIM' i artir"
        INPUT blah
    END IF
    FOR i = 1 TO n
        pd(i) = mon / (p(i) + d(i) + r(i))
    NEXT i
    IF (IfSingleRun) > 0 THEN
        OPEN "pmma_kgr.dat" FOR OUTPUT AS #2
        PRINT #2, " i, t(i), pd(i)"
        FOR i = 1 TO n
            PRINT #2, i, ", ", t(i), ", ", pd(i)
        NEXT i
        CLOSE (2)
    END IF
    FOR j = 1 TO nnokta
        FOR i = 1 TO n - 1
            IF texp(j) < t(i + 1) THEN
                'deneysel noktanın hizasindaki teorik noktanın bulunmasi icin interpolasyon
                yapalim
                pdthe(j) = (pd(i) * (t(i + 1) - texp(j)) + pd(i + 1) * (texp(j) - t(i))) / (t(i + 1) -
                t(i))
                EXIT FOR
            END IF
        NEXT i
        'PRINT "pdthe and pdexp are"; pdthe(j), pdexp(j)
        NEXT j
        chisq = 0
        FOR j = 1 TO nnokta
            chi(j) = (LOG(pdexp(j) / pdthe(j))) ^ 2
            chisq = chisq + chi(j)
        NEXT j
        PRINT #3, x, y, chisq
    'PRINT x, y, kc, kd, chisq
    'INPUT blah
        NEXT ky
        NEXT kx
        CLOSE (3)
    END
    'runge kutta 2. mertebeden
    SUB rkstep (p, r, d, s, dpdt, drdt, dddt, dsdt)
    c = p + r + d + 1E-30
    dpdt = -s * p / c + (kc / 2 + kd) * r ^ 2 + 2 * kd * r * d
    drdt = 2 * s * p / c - (kc + kd) * r ^ 2 + 4 * kd * d ^ 2
    dddt = s * (1 - p / c) - 2 * (kc + kd) * r * d - 2 * (kc + 2 * kd) * d ^ 2
    dsdt = -ks * LOG(c / p0)
    dcdt = dpdt + drdt + dddt
    IF dcdt < 0 THEN 'toplam zincir konsantrasyonu azalirsa, reaksiyonu sonlandir.
        dpdt = 0
        drdt = 0
        dddt = 0

```

```

        dsdt = 0
END IF
END SUB
SUB rkstep2 (po, ro, dol, so, pn, rn, dn, sn, h)
    CALL rkstep(po, ro, dol, so, dpdt, drdt, dddt, dsdt)
    p1 = po + h / 2 * dpdt
    r1 = ro + h / 2 * drdt
    d1 = dol + h / 2 * dddt
    s1 = so + h / 2 * dsdt
    CALL rkstep(p1, r1, d1, s1, dpdt1, drdt1, dddt1, dsdt1)
    pn = po + h * dpdt1
    rn = ro + h * drdt1
    dn = dol + h * dddt1
    sn = so + h * dsdt1
END SUB

```

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Adapazarı'nda doğdu. 1985'de Beşiktaş Atatürk Lisesi'ni bitirdi. Ve aynı yıl girdiği İ.T.Ü. Kimya- Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1990 yılında mezun oldu.

Yüksek Lisans eğitimini İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde 1993 Haziran'da tamamlayarak aynı yıl doktora çalışmasına başladı.

Ekim 1991- Ekim 2000 tarihleri arasında İ.T.Ü. Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmış, Ekim 2000'den itibaren ise, Bahçeşehir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi'nde çalışmalarına devam etmektedir.

Evli ve iki çocuk annesidir.



YAYINLARI

1. "Allyl Reactivity in Group Transfer Copolymerization", Ayşegül Öncül-Koç, Huçeste Çatalgil-Giz, *Macromol.Chem.Phys.*, **1995**, 196, 2475-2481.
2. "Preconcentration of Cadmium Ion in Aqueous Phase on Polymethylmethacrylate, Polymethacrylonitrile and Their Copolymers", F.Bedia Erim, Neslihan Esen, Ayşegül Öncül-Koç, Huçeste Çatalgil-Giz, *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 61, 715-717.
3. "Preconcentration of Copper Ion in Aqueous Phase on Methacrylate Polymers", Birsen Demirata-Öztürk, Gülçin Gümtiş, Ayşegül Öncül-Koç, Huçeste Çatalgil-Giz *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 62, 613-616.
4. "Dielectric Studies on Allyl Methacrylate- Methylmethacrylate Copolymers in a Slightly Polar Medium", Huçeste Çatalgil-Giz, Füsün Arisan, Ayten Kuntman, Ayşegül Öncül-Koç, Ahmet Giz, *Polymer Bulletin*, **1998**, 40, 563-568.
5. "Termination Mechanism of Polymethyl methacrylate and Polystyrene Studied by Ultrasonic Degradation Technique", Huçeste Çatalgil-Giz, Ahmet Giz, Ayşegül Öncül-Koç, *Polymer Bulletin*, **1999**, 43, 215-222.