

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UV RADYASYONU İLE POLİMER ZİNCİRLERİNİN
KIRILMASININ KİNETİĞİ VE BİLGİSAYAR PROGRAMI
İLE BU DEGRADASYONUN MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Müh. Deniz ÇİFTÇİOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet Togo GİZ (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Gürkan HIZAL (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Yaşar YILMAZ (İ.T.Ü.)

TEMMUZ 2006

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlarken bana büyük yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sayın danışmanım Prof. Ahmet Togo GİZ'e, tezin aşamalarında bana yardımcı olan sayın Prof. Dr. Huçeste Çatalgil GİZ'e ve son anda tezin program kısmında önerileri ile doğru sonuçlar elde etmemize yardımcı olan sayın Doc. Dr. Nazmi POSTACIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İ.TÜ. Fizik Bölümünde ders aldığım tüm öğretim görevlilerine ve bana manevi desteklerini esirgemeyen tüm bölüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, her zaman yanımda olan ve beni destekleyen aileme de sabır ve emeklerinden dolayı saygımı, sevgimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Temmuz, 2006

Deniz ÇİFTÇİOĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer ve Degradasyon ile İlgili Tanımlar	1
1.1.1. Monomer ve Polimer	1
1.1.2. Zincir Konformasyonu	2
1.1.3. Polimerlerin Moleküler Ağırlığı ve Polimerlerin Çözünürlüğü	2
1.1.4. Polimerlerin Çözünürlüğüne Etki Eden Faktörler	3
1.2. Polimerlerde Moleküler Ağırlık Türleri ve Ortalama Moleküler Ağırlık Tanımları	4
2. POLİMER DEGRADASYONU	7
2.1. Degradasyonun Temel Unsurları	7
2.2. Degradasyonu Etkileyen Faktörler	9
2.3. Polimerlerde UV Degradasyonu	9
2.4. Güneş Işığı ve Polimerler Üzerindeki Etkisi	10
2.5. Solar Radyasyona Verdikleri Tepkiye Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	10
2.6. Özel Fotodegradasyon Durumları	11
2.7. Daha Önce Yapılan UV Degradasyon Modelleme Örnekleri; Lineer Polimer Degradasyonunun Matematik Modellemesi ve Bilgisayar Simülasyonu	11
3. UV RADYASYONU İLE KIRILAN ZİNCİRLERDE	
"GÖLGE ETKİSİ"	14
3.1 Çalışmanın Amacı	14
3.2. Örnek: En Uzun Zincirin Sekiz Adet Monomerden Oluştığı Polimerde Zincir Kırılması ve Uzun Zincirler İçin Yeni Modelin Genelleştirilmesi	15
3.3. Teorik Kısım: Diferansiyel Denklemleri Bilgisayar Programında Çözerken Kullanılan Matematiksel Yöntem	22
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	25
KAYNAKLAR	52
EKLER	37
Ek-1 Örnek Denklem Çözümü	37
Ek-2 ve Ek-3 Programın Kod Kısmı	43-46
ÖZGEÇMİŞ	51

KISALTMALAR

GPC	: Gel Permeation Chromatography
PBM	: Population Balance Modelling, nüfus dengesi modelleme
MC	: Monte Carlo
SEC	: Size Exclusion Chromatography
DP	: Polimerizasyon Derecesi
MWD	: Moleküler ağırlık dağılımı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 : Moleküler ağırlık türleri ve elde edilme yöntemleri.....	5
Tablo 3.1 : $m = 8$ için kırılan zincirlerin olasılıkları ve oluşumları.....	16

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Plastiğin oto oksidasyon döngüsü.....	8
Şekil 3.1 : a) Bir zincirin ortasından zinciri çevreleyen çembere olan uzaklığı, b) Bir zincirin iki uzunun birbirine olan uzaklığı.....	15
Şekil 4.1 : 2,3,4,...,8 uzunluklu zincirlerin başlangıç konsantrasyonu 1000 iken kırılması sonucu oluşturdukları yeni zincir uzunluklarının zamana göre dağılımı.....	25
Şekil 4.2-a : “Gölge Etkisi” modelinde, maksimum 8 adet monomerden oluşan zincirlerin kırılması sonucu oluşan sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_n ’nın evrimi.....	26
Şekil 4.2-b : “Gölge Etkisi” modelinde maksimum 8 adet ($m=8$) monomerden oluşan zincirlerin kırılması sonucu oluşan ağırlıkça-ortalama moleküler ağırlığı, M_w ’nın evrimi.....	26
Şekil 4.2-c : $m=12$ için seçilmiş zamanlarda zincir uzunluk dağılımları.....	27
Şekil 4.3 : “Gölge Etkisi” modelinde, sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru, grafikte 512, 256 ve 128 adet monomerden oluşan zincirlerin konsantrasyonunun ($N_m(t)/N_m(0)$) zamanla değişimi.....	28
Şeki 4.4-a : Gölge etkisinin olduğu zamanda, $P'=0,4P$ iken zamanla sırasıyla aşağıdan yukarı 256, 128, 64, 32 ve 16 uzunluklu zincirlerin konsantrasyonlarının başlangıçtaki konsantrasyonlara oranının zamana göre değişimi.....	28
Şeki 4.4-b : Eşit olasılıkla zincirlerin kırıldığı modelde , zamanla sırasıyla aşağıdan yukarı 256, 128, 64, 32 ve 16 uzunluklu zincirlerin konsantrasyonlarının başlangıçtaki konsantrasyonlara oranının zamanagöre değişimi.....	29

Şekil 4.5-a	: Zincirlerin eşit olasılıkla kırılmadığı ve Gölge etkisinin olduğu durumda, $P' = 0,4$ ve $m = 256$ için üstteki eğri ikinci momenti, M_w ve alttaki eğri birinci momenti, M_n göstermektedir.....	30
Şekil 4.5-b	: Zincirlerin eşit olasılıkla kırıldığı durumda, $m = 256$ için üstteki eğri ikinci momenti, M_w ve alttaki eğri birinci momenti, M_n göstermektedir.....	30
Şekil 4.6-a	: “Gölge etkisinin” olduğu durumda, $m = 256$ için sırasıyla yukarıdan aşağı doğru $\log(M_w)$ ve $\log(M_n)$ 'in zamanla değişimi.....	31
Şekil 4.6-b	: Zincirlerin eşit olasılıkla kırıldığı durumda yukarıdan aşağı doğru ikinci ve birinci momentin logaritmasının zamanla değişimi.....	31
Şekil 4.7-a	: “Gölge etkisi” olan durumda, $t.k_k = 0, 0.0631, 0.1585, 0.3981, 1.0000$ anlarında zincir uzunluk dağılımlarının başlangıç sayı konsantrasyonuna oranının logaritmasına göre değişimi.....	32
Şekil 4.7-b	: Zincirlerin eşit olasılıkla kırıldığı durumda, $t.k_k = 0, 0.0631, 0.1585, 0.3981, 1.0000$ anlarında zincir uzunluk dağılımlarının sayı konsantrasyonuna oranının logaritmasına göre değişimi.....	33

SEMBOL LİSTESİ

m	: Bir polimer zincirinin uzunluğu veya içerdiği monomer sayısı
P	: Bir zincirin kırılma olasılığı
Q	: Gölgede kalma oranı (yüzdesi)
P'	: Bir zincirin gölgede kırılma olasılığı
l	: Bir zincirin uzunluğu
k_k	: Kırılma katsayısı
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
N(0)	: Bir zincirin başlangıçtaki konsantrasyon miktarı

UV RADYASYONU İLE POLİMER ZİNCİRLERİNİN KIRILMASININ KİNETİĞİ VE BİLGİSAYAR PROGRAMI İLE BU DEGRADASYONUN MODELLENMESİ

ÖZET

Bir çözelti içinde bulunan uzun polimer zincirlerinin farklı moleküler ağırlıkta dağılmış oldukları kabul edilirse, bu zincirlerin UV radyasyonu ile kuramsal olarak kırılması ile oluşan durumu, kinetik denklemler ile ifade etmek mümkündür. Geliştirilen yeni modelde zincirler her noktasında eşit olasılıkla kırılmazlar. Zincirin orta kısımlarındaki monomer birimlerinin kırılma olasılığı uçlardaki monomer birimlerine göre daha azdır. Sebebi de çözeltide bulunan polimerin gergin bir formasyon oluşturmamasından kaynaklanır. Bu varsayım ile oluşturulan denklemler birinci derece olup çok sayıdadır ve çözümleri bize kırılma ile oluşan zincir uzunluklarının sayısını, zamanın fonksiyonu olarak verir. Ayrıca yaptığımız varsayımda zincirlerin tekrar birleşmelerinin çözeltiye kapatıcı maddeler ilave edilmek suretiyle önlenmediği kabul edilmektedir. Denklemler çok sayıda olduğu için çözümünde bilgisayar programı kullanılmaktadır. Çözeltide bulunan maksimum uzunluktaki zincir sayısı kadar olan birinci derecede diferansiyel denklemler bir matris forma getirilir ve daha sonra bu formdan katsayı matrisi elde edilir. Bilinen özdeğer-özvektör problemi şeklinde yapılan çözümde matematiksel yöntemler ile kendine has bir bilgisayar programı vasıtasıyla çözülür. Sonuçlar çizilen grafikler ile ifade edilmektedir ve gölge etkisinin olmadığı durumdan farkları açıkça piklerle gösterilmiştir. Daha ileriki bir çalışma olarak deneysel bir platformda incelenip varsayılan etkinin gözlenebilir olup olmadığı araştırılabilir.

KINETICS OF PHOTODEGRADATION OF POLYMER CHAINS BY UV RADIATION AND MODELLING OF THIS DEGRADATION

SUMMARY

In this study, polymer chains with different molecular weight distributions are degraded theoretically by UV radiation and this situation is expressed by kinetical differential equations. In this improved new model, chains do not have equal probability to break at any point in everywhere. The points in the middle of monomer units have less probability than the units in the ends of the chains. The reason is because of that the polymer in the solution doesn't have a rigid formation. The equations evaluated with this approach are multiple and first degree differential form. The solutions of these equations are the number of photodegraded chains as a function of time. These chains are assumed to stop rejoining with each other by adding radical scavengers to their solution. Because the equations are a lot, it is required to use computer program for their solution. The amount of the differential equations is equal to the number of monomer units in the chain of the maximum length. Then, those equations are constructed to form a matrix product and from that, we evaluate the coefficient matrix. The known mathematical eigenvalue-eigenvector solution technique is applied to solve those equations in matrix form in its original computer program. The results is shown with a graphic and the situation without a shadow effect is also comparable to those results in the difference in picks. This theoretical approach is also open for researches in experimental studies in order to prove the reality of a shadow effect in photodegraded polymer chains.

1.GİRİŞ

Polimerlerde zincir kırmada kullanılan sisteme göre zincirin nereden kırılacağı farklılık gösterir. Örneğin termal depolimerizasyonda tavan sıcaklığının üstünde, zincir uçlarından monomer birimleri teker teker ayrılır. Ultrases ile zincir kırılmasında ise zincirlerin ortadan kırıldıkları kabul edilmektedir. Ultraviyole ile zincir kırılmasında ise genelde her bağın kırılma olasılığının eşit olduğu kabul edilir.

Bu tezde yapılan çalışmada bir çözeltide çözülmüş farklı molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin UV-radyasyonu ile kırılması sonucu oluşan yeni molekül ağırlıkları bu kırılmanın kinetik denklemleri çözülerek zamana bağlı olarak bulunmaktadır. Kinetik denklemler, Matlab’da yazılan bir bilgisayar programı ile çözülmektedir. Bu çalışmada önerilen yeni zincir kırma modelinde (Gölge Etkisi Modeli) daha önce yapılan çalışmalardan farklı olarak zincir her noktada eşit kırılma olasılıklarına sahip olmayıp orta kısımlarında bir “gölge etkisi” olacak şekilde daha az olasılıkla kırıldığı yaklaşımı kabul edilmiştir. Bölüm 3’de detaylı olarak neden böyle bir etkinin olabileceği matematiksel olarak açıklanmaktadır. Bu modele göre diferansiyel denklemleri çözen programda kullanılan yeni yöntem de detaylı olarak bu çalışmada alt Bölüm 3.2’de Teorik Kısım başlığı altında anlatılmıştır.

1.1 Polimer ve Degradasyon ile İlgili Tanımlar

Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük molekül maddelerden ayrılır. Bu nedenle polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekül kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlar ile her zaman açıklanamaz.

1.1.1 Monomer ve Polimer

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük molekül ağırlıklı kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri

molekölün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros kelimelerinden türemiştir.

Polimerler sentetik veya doğal olarak oluşabilir. Sentetik polimerler uc uca ekleme ile veya basamaklı polimerizasyon ile oluşur. Doğal polimerlerin yapısı sentetik olanlara göre daha karışıktır. Polimer farklı alt gruplara ayrılır.

Sadece bir çeşit monomer bir polimeri oluşturmak üzere birleşiyorsa buna *homopolimer* denir. Eğer zincirler iki çeşit monomerden oluşuyorsa bu maddeye *kopolimer* denir ve eğer monomer üç farklı çeşitse bir zincirde bu da *terpolimer* olarak adlandırılır,[1, 2].

1.1.2 Zincir Konformasyonu

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketiyle alabileceği her türlü geometrik düzenlemeyi kapsar (bağ kırılması olmadan). Polimer zincirleri buldukları koşullara göre (çözelti, eriyik gibi) bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler. Belli yükseklikten yere defalarca bırakılan zincir parçasının alacağı her bir yeni şekil, polimer moleküllerinin farklı konformasyon yapılarına örneklerdir.

Şekilleri göz önüne alınarak polimer zincirlerine yönelik iki uç konformasyon tanımlanabilir. Bunlardan birisi zincirin tam uzamış halidir (çubuk gibi) ve iki ucundan çekilerek gerilmiş bir zincir parçası bu konformasyona karşılık gelir. Zincirin tam büzülmüş hali (yumak gibi) diğer uç konformasyon türüdür. Tam büzülmüş konformasyon, avuç içinde sıkıca yuvarlanmış zincir parçasına benzetilebilir.

Polimer zincirlerinin tam uzamış ya da tam büzülmüş konformasyonlarda bulunabilme olasılığı bulunsa da, genelde, bu iki uç konformasyon arasındaki geometrilere girerler (gelişigüzel yumak), [2].

1.1.3 Polimerlerin Moleköl Ağırlığı ve Polimerlerin Çözünürlüğü:

Polimerlerin molekül ağırlığının büyüklüğü, polimerin fiziksel özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Genelde, molekül ağırlıkları 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemenin yapımında kullanılmaz. Bu nedenle bir polimerin karakterizasyonu yapılırken

bulunması gereken ilk özelliklerden birisi molekül ağırlığının sayısal değeri olmalıdır.

Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri, büyük molekülü oldukları için molekül ağırlıklarının tayini zordur. Ayrıca hangi moleküler ağırlık belirleme yöntemi seçilirse seçilsin, yapılacak işlemde *polimer çözeltileri* kullanılır. Polimer zincirleri; iri yapıları, zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetleri, zincir dolaşmaları nedeni ile birbirlerine küçük moleküllerden daha sıkı tutunurlar. Çözücü moleküllerinin böyle bir örgü içerisinde difüzlenererek zincirleri birbirinden ayırması ve çözelti içerisine çekmesi kolay olmaz ve uzun zaman alabilir. Polimer çözünmesi iki aşamalıdır. Önce çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenererek onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır, [2].

1.1.4 Polimerlerin Çözünürlüğüne Etki Eden Faktörler

Polimerlerin çözünürlüğü, zincir dallanmaları, zincirler arası çapraz bağlar, kristallik ve kristalliğin derecesi, ana zincir veya yan grupların polarlığı, moleküler ağırlığı gibi faktörlerden etkilenir.

Doğrusal ve dallanmış polimerler; doğru çözücü seçimi, ısıtma, bekletme, karıştırma gibi koşulların sağlanması halinde çözünürler. Ana zinciri üzerinde kısa yan zinciri bulunan polimerler (dallanmış polimerler) doğrusal polimerlerden daha kolay çözünür. Çözücü molekülleri, kısa yan dallar nedeniyle birbirinden kısmen ayrı duran polimer zincirleri arasına zorlanmadan difüzlener ve zincirleri birbirinden ayırarak çözelti içerisine kolayca çeker. Yan dal uzunluğunun belli bir değere yükselmesi, zincirler arası dolaşmaları arttıracığı için çözücü moleküllerinin difüzyonunu güçleştirerek çözünürlüğü azaltabilir. Çapraz bağlı moleküller çözünmezler, belli derecelerde şişerek jel yapısına geçerler. Zincirler arasında yoğun çapraz bağ bulunan polimerler çözücülerden etkilenmez.

Çözünürlüğü etkileyen diğer bir faktör kristal yapıdır. Erime noktası 135 °C dolayında olan kristalliği yüksek doğrusal polietilen birkaç çözücüde ancak 100 °C dolayında sıcaklıklarda çözünebilmektedir. Kristalliği yüksek naylon 6-6 yı oda sıcaklığında, hidrojen bağ etkileşimlerini kırabilecek güçteki çözücüler çözebilirler.

Zincirler arası etkileşim kuvvetleri arttıkça polimerin çözünmesi güçleşir. Selulozda olduğu gibi zincirler arasındaki yoğun hidrojen bağları çözünmeyi tamamen engeller. Polimerin moleküler ağırlığının artması, zincirin uzaması anlamına gelir. Bu sebepten zincir dolaşmaları ve etkileşimleri artar ve polimerin çözünürlüğünü azalır.

1.2 Polimerlerde Moleküler Ağırlık Türleri ve Ortalama Moleküler Ağırlık Tanımları

Polimerlerin moleküler ağırlığı, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Moleküler ağırlığı bulmada uygulanan yöntemle elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgili ise, moleküler ağırlığı türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenle polimerlerde,

- i) Sayıca-ortalama moleküler ağırlığı (M_n),
- ii) Ağırlıkça-ortalama moleküler ağırlığı (M_w),
- iii) Viskozite-ortalama moleküler ağırlığı (M_v),
- iv) z-ortalama moleküler ağırlığı (M_z)

Şeklinde dört ayrı moleküler ağırlığı tanımı yapılır.

Bir polimerizasyon reaksiyonunda oluşan zincirin uzunluğu tümü ile rasgele olaylara bağlıdır. Bundan dolayı oluşan polimerler farklı uzunluktadır ve bu uzunluklar istatistik bir dağılım ile ifade edilir. Bu dağılım polimeri karakterize eden ana unsurdur. Moleküler ağırlık ortalama değerleri tek bir moleküler ağırlık ortalama değerinden daha fazla şey ifade eder. Tipik dağılımlar çeşitli moleküler ağırlık ortalama değerleri ile tanımlanır. Her bir moleküler ağırlık dağılımı çeşidi farklı metotlar kullanılarak ortalamayı belirlediğinden birden fazla teknik kullanarak bu ortalama ağırlık değerlerini bulmak deneysel olarak polimeri daha iyi karakterize etmemize yardımcı olur.

Tablo 1.1: Polimerlerin moleküler ağırlığını belirlemede kullanılan yöntemler ve elde edilen moleküler ağırlığı türleri, [2].

Yöntem	Moleküler Ağırlığı Türü
Sayısal özellikler	M_n
<i>Buhar basıncı düşmesi</i>	M_n
<i>Kaynama noktası yükselmesi</i>	M_n
<i>Donma noktası alçalması</i>	M_n
<i>Ozmotik basınç</i>	M_n
Son grup analizleri	M_n
Işık saçılması ve sedimentasyon hızı	M_w
Sedimentasyon dengesi ve sedimentasyon hızı	M_z
Viskozite	M_v
Jel geçirgenlik kromatografisi	moleküler ağırlığı dağılım fonksiyonu

Sayıcı ortalama moleküler ağırlığı (mol kütlesi), sistemin tanecik sayısına göre değişen bir özelliği izlenerek bulunur. Örneğin donma noktası alçalmasından yararlanarak bulunan moleküler ağırlığı bu türdendir. Diğer bir yöntem de, ozmotik

basınç yöntemi (Osmometry), moleküllerin sayısını ölçerek moleküler ağırlık sayı ortalamasını, M_n bulmakta kullanılır ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)} \quad (2.1)$$

Formül 2.1’de N_i , i türünden olan M_i molekül ağırlıklı moleküllerin sayısıdır.

Işık saçılması yönteminde polimer çözeltilerine ışık gönderilir ve çözeltilerin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle bu yöntemle moleküler ağırlık ağırlık ortalaması M_w , elde edilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad (2.2)$$

İstatistik olarak M_n ilk momenttir ve M_w ise ikinci momenttir. M_w / M_n ise heterojenlik indeksi olarak adlandırılır ve polimerizasyon şekline göre 1, 2, 3 gibi çeşitli değerler alabilir, [1].

2. POLİMER DEGRADASYONU

Kimyasal, fiziksel veya biyolojik yöntemlerle polimer zincir yapısının değiştirilmesini içeren ve genellikle moleküler ağırlığın azalmasına yol açan süreçlere, polimer bozunması veya polimer degradasyonu denir. Degradasyon, zincir uzunluğunun azalmasına yol açmasının yanı sıra bazı fonksiyonel grupların karakterlerinin değişmesi şeklinde de görülebilir. Uzun zincirli polimerlerde, ana zincirlerindeki reaksiyonlarla, veya asılı gruplarda çapraz bağlı yeni fonksiyonların oluşumu görülür. Bozulan polimerin karakterine göre, C=C bağlarında doymamışlıklar, farklı oksijen grupları oluşumu, ana zincirin bozulmasından dolayı moleküler ağırlıkta değişiklikler, düşük moleküler ağırlıklı türlerin artması, çevrim, dallanma ve çapraz bağlanma görülür.

Polimerin malzeme olarak kullanımı açısından ise degradasyon; mekanik, optik, veya elektrik özelliklerde, çatlama, erozyon, renk bozukluğu, faz ayrımı veya tabakalanma şeklinde değişikliklere yol açabilir.

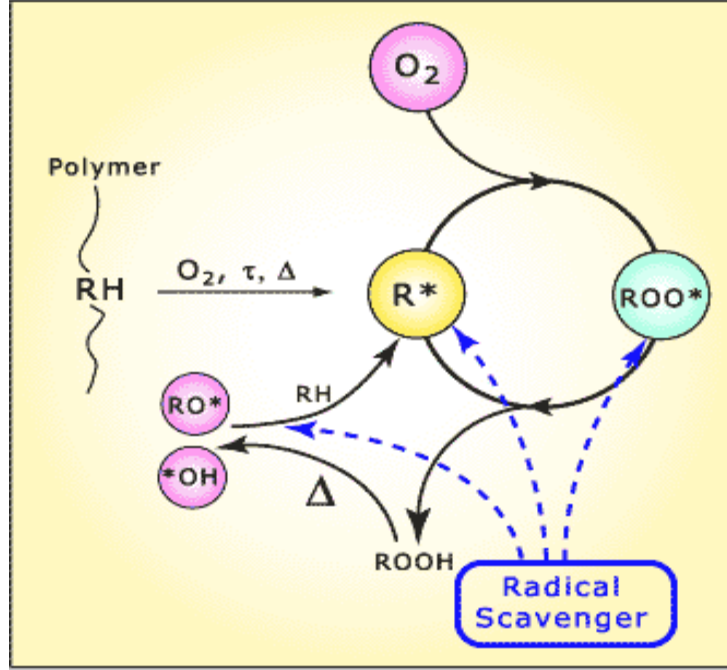
2.1 Degradasyonun Temel Unsurları

Ticari plastiklerin bir çoğu zincir polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile üretilir. Bu reaksiyonlar polimer moleküllerinin belirli moleküler ağırlık, dallanma derecesi ve kompozisyonlarda üretilmesi için kontrol edilir.

Isı, ışık, su, hava, radyasyon ve mekanik yük polimerlerde degradasyona yol açabilir. Bu reaksiyonlar polimerin optik ve fiziksel özelliklerini değiştirebilir.

Pratikte polimer unsurlarının başlangıçtaki istenen özelliklerine göre polimer özelliklerinde meydana gelen herhangi bir değişiklik bozulma veya degradasyon olarak tanımlanır. Bu durumda, “degradasyon” bir polimerde mümkün olan reaksiyonlar için genel bir terimdir.

Birçok polimerin oto-oksidasyonu aşağıda ilk olarak sentetik olmayan plastik için geliştirilen şema ile modellenir:



Şekil 1.1: Plastiğin doğadaki oto oksidasyon döngüsü. (Ref.: <http://www.specialchem4polymers.com/tc/UV-Light-Stabilizers>)

Bu şemadan görüldüğü gibi, oksidasyon, bir kez başladıktan sonra, zincir reaksiyonları ile degradasyon hızlanır. Şekil-1.1’de oksijen (O₂), ısı (Δ), ışık (τ) etkisiyle polimerin bağları kırılır ve makro radikaller oluşur (R*). Bu radikaller oksijen alarak ROO* formunu alır ve oksitlenme indirgenme döngüsüne girer. Bu döngünün çeşitli aşamalarında radikaller kapatıcılar tarafından sonlandırılır.

Gün ışığına ve bazı doğal olmayan radyasyona maruz kalan plastik ürünlerin kullanım süreleri olumsuz etkilenir. UV radyasyonu, bir polimerdeki kimyasal bağları kırabilir. Bu proses fotodegradasyon olarak adlandırılır ve sonuç olarak çatlamaya, tebeşirlenmeye, renk değişikliklerine ve diğer fiziksel özelliklerde bozulmaya sebep olur.

Fotodegradasyonun, termal oksidasyondan farkı, UV radyasyonunu soğurması ile başlamasıdır. Saf polimerlerin çoğu teorik olarak UV radyasyonunu direk olarak soğuramaz. Polimer ile birlikte diğer bileşiklerin (Örneğin bozulma ürünleri, katalizör kalıntıları gibi) az miktarları UV radyasyonunu soğurabilir. Bu sebepten dolayı uzun süreli ve etkin olarak ışığa karşı dayanıklılık için etkili dengeleyiciler (Stabilizörler) gereklidir.

2.2 Degradasyonu Etkileyen Faktörler

İç ve dış yüzeylerdeki uygulamalarda ve üretim, saklama ve işlem sırasında polimerler fiziksel (ısı, mekanik gerilme, radyasyon, elektrik alan gibi), kimyasal (oksijen ve onun aktif formları, oksidasyona sebep olan atmosferik kirlilikler gibi) veya biyolojik bozuculara (mikroorganizmalar, fizyolojik çevre gibi) maruz kalır. Her bir degradasyon süreci arasında güçlü bir birbiri ile ilişkililik mevcuttur. Farklı bozukluklara polimerler üzerinde ardışık ve çevrimsel saldırılar vasıtasıyla sebebiyet verilmiş olabilir. Her bir bozukluğun hassasiyeti ve belli bir polimere özgü cevabı polimerin en son akıbetini belirler.

Faz farklarından doğan homojen olmayan yapılar, polimer olmayan safsızlıklar (örneğin ilave dönüştürücü ürünler, polimerizasyonda katalist görevi gören atıklar, doldurucular veya pigmentler) degradasyona karşı direnci etkiler. Bu olayın incelenmesi, geri dönüşümlü plastiklerin elde edilmesi ve özelliklerinin analiz edilmesi açısından da önemlidir, [4].

2.3 Polimerlerde UV Degradasyonu

UV radyasyonuna maruz kalan polimer birçok kimyasal evreyle çeşitli ve farklı asamada bozuklukla sonuçlanır. Polimer ürünün kullanılabilir servis süresini belirleyen ilk gözlenen bozukluk evresidir. Örneğin poli(vinil klorit), PVC, güneş ışığına maruz kalan pencere çerçevesinde renk bozukluğu, tebeşirlenme, darbe gücünde azalma ve diğer kimyasal değişiklikler kadar gerilme unsurlarında düşme görülür. Bununla birlikte, pencere çerçevesinin renk bozukluğu veya düzensiz sararması genel olarak onun servis ömrünü belirler. Tüketici sadece bu kritere dayanarak onun yenilenmesini talep edebilir. Gelişmekte olan ülkelerde üründe bu etki görünmesine rağmen bu ürünler kullanılmaya devam etmektedir. Kullanım buna rağmen devam ederse tebeşirlenme ve sonunda çatlamayla sonuçlanabilen darbe gücünde azalma meydana gelir. Bu da ürünü daha da kabul edilemez duruma getirir. Çoğu sentetik olmayan ve sentetik materyalin maruz kaldığı fotobozulmanın iki kritik sonucu renk bozukluğu ve mekanik unsurların kaybıdır.

Fotodegradasyon: Bozulmanın karmaşık prosesinden dolayı hem fiziksel aktiviteler (solar radyasyon, sentetik radyasyon kaynakları, ısı) hem de kimyasal faktörler (çevrenin oksidasyon unsurları, metalik saf olmayan katalizler) fotodegradasyonda

mevcuttur. Bundan başka, fotodegradasyondan önce termal ve mekanik bozunma, fiziksel yaşlanma, termal veya katalitik oksidasyon ve özel durumlarda ozonasyon ve NOx ile oksidasyon gibi radyasyonla alakasız etkiler fotodegradasyonu etkiler. Bu bahsedilen aşamalar serbest radikal karakter gösterir ve polimerik safsızlıkların yerleştirilmiş şekli olarak sayılır ve bunlardan bazıları radyasyon aşaması sırasında foto başlatıcı ve fotosensitizör görevi görür. Bundan dolayı, solar radyasyondan önceki polimerin yaşlanma zamanında havaya maruz kalma veya diğer radyasyon kaynakları tarafından yapılan özel uygulamalar anahtar rol oynar, [4].

2.4 Güneş Işığı ve Polimerler Üzerindeki Etkisi

Polimerlerin fotodegradasyona olan hassasiyeti trofosforik solar radyasyonun zararlı kısımlarını absorblama kapasitesi ile ilgilidir. Bu solar radyasyona direk fotodegradasyondan ve kromofor fotosentezinden sorumlu UV-B radyasyonu (~295-315nm) ve UV-A (315-400nm) radyasyonu da dahildir. Dünyaya ulaşan solar UV radyasyonunu toplam solar radyasyonun %5'ini oluşturur. Bu radyasyonun absorblanması en düşük enerji seviyeli kromoforların üretilmesiyle sonuçlanır. Göreli uzun yaşayan en düşük triplet seviyeli kromoforlar, iç sistem ile karşılaşınca söndürücü kimyasallar oluşturmaya meyillendir. Bu da serbest radikallerin oluşması ile sonuçlanır ve bunların da alt dönüşümü foto-oksidasyon ve fotoliz vasıtasıyla gerçekleşir. Bundan başka, soğrulan enerji uygun bir kabul ediciye de dönüşebilir. Görünür gün ışığı (400-760nm), polimer degradasyonunu, ısınma ve uyarılmış durumdaki kromoforları arttırarak hızlandırır. Kıvı ötesi radyasyon ise (760-2500nm) termal oksidasyonu hızlandırır, [4].

2.5 Solar Radyasyona Verdikleri Tepkiye Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

Solar Radyasyona yapısal hassasiyete göre polimerler şu şekilde sınıflandırılır:

i) *Soğurucu olmayan polimerler*, bunlara örnek olarak poliolefin, polisitiren, poly(oksümetilen), poly(vinil klorid), polia(alki akrilat), aliphatic polyamid, polyester ve poliüretanlar verilebilir. Bu polimerlerde ışık soğurma rasgele dağılmış fotoaktif polimerik ve polimerik olmayan safsızlıklardan kaynaklanır. Serbest radikal fotooksidasyonu temel bozulma mekanizmasıdır.

ii) *Yapısal ünitelerinde doğal olarak var olan kromoforları içeren polimerler*, buna örnek olarak aromatik polyesterler, poliamidler, poliüretanlar, polikarbonatlar veya poly(phenylene oxide) verilebilir. İkili fotokimya (fotoliz ve fotooksidasyon) degradasyon hadisesini yönetir.

2.6 Özel Fotodegradasyon Durumları

Yeniden işlenmiş ve kullanılabilir hale getirilmiş polimerler ve saf karışımların fotodegradasyonu daha karışık mekanizmalar tarafından yönetilir. Bazı fotodegradasyon süreçleri ekolojik sebepler yararına (fotosenzitörler karıştırılmış foto- veya biodegradasyona uğrayabilen plastikten yapılmış matreyallerin uygulaması) ve fotodirenç teknolojisinde kullanılabilir, [4].

2.7 Daha Önce Yapılan UV Degradasyon Modelleme Örnekleri; Lineer Polimer Degradasyonunun Matematik Modellemesi ve Bilgisayar Simülasyonu

Polimer zincirlerinin parçalanmasının matematiksel modellenmesi zordur, çünkü polimer sistem polidispers olduğu için farklı zincir uzunluklarını hesaba katmak gerekir. Bu prosesi basitleştirerek polimer matrisin sonsuz uzun zincirlerden oluştuğunu ya da monodispers olduğunu kabul ederek yapılan çalışmalar ile, bağların eşit kırılma olasılığı olduğunu kabul eden yaklaşımlar ise polimer örgüsündeki uzaysal ve yapısal sınırlamaları hesaba katmadıkları için aşırı basitleştirilmiştir. Monodispers bir sistemin matematiksel modellemesi bile orjinal zincirlerin parçalanmaları sonucu polidispers hale gelmeye başladığı andan itibaren zorlaşır. Bu durumda boyların dağılımı istatistik mekanik gibi karışık matematiksel bilgiler gerektirir, [5]. Kararlı bir yaklaşım olan nüfus dengesi modelleme yöntemi (population balance modelling), PBM olasılık modellerine alternatif bir yaklaşım olarak kullanılır. Bu model kimya mühendisliğinde deneysel veriler ile desteklenmiş bir sistemin genel kinetik davranışını ifade etme ve modellemede öncelikli olarak kullanılmaktadır. Temel reaksiyon mekanizmaları önceden belirlendiği yerde deneysel olarak iyi tanımlandığı biçimiyle bu yöntem iyi çalışabilir. Bununla birlikte PBM'nin aşamaları, Monte Carlo ve Markov zinciri yöntemleri ile kıyaslandığında birçok eksiklik ve sınırlamalarından dolayı zorlaşır, [6, 7]. Bu yöntemin basitleştirilmesi McCoy ve arkadaşları tarafından yapılmıştır, [8, 9]. Sürekli olan karıştırılmış kinetik modelin çözümü yüksek dereceli parametrelerin sayısını azaltır.

Bu çözüm ayrıca oluşan ürünlerin kırılma katsayısının belirlenmesinde etkilidir ve toplam zincir uzunluğu dağılımını deneysel olarak belirlenen dağılımın kinetiklerine dayalı olarak yaklaştırır. Model, birinci derece kinetiklerde ve bazı sentetik polimerlerin sıvı faz bozunması durumlarında daha etkilidir. Bununla birlikte, MC modelleme PBM'ye göre hem polimerizasyonda ve hem de degradasyonda daha kompleks aşamaları daha iyi tanımladığı için tercih edilir. Burada PBM'nin çözümü imkansız veya kullanışsızdır, [10].

Degradasyondaki ard arda parçalara ayrılmayı doğuran aktif mekanizmaların gerçek karakteristiği detaylandırılır ve bu detaylar moleküler ağırlık dağılımındaki (MWD) veya polimerin orjinal formundaki bozulmaları takip eden eğriler ile polimer zincir uzunluğu dağılımındaki (PCLD) büyük değişiklikleri kapsar. Bu değişikliklerin modellenmesinin önemi 1970'lerin başlarında fark edilmiştir fakat bu modellemede günümüze kadar henüz başarıya fazla ulaşılmamıştır, [11, 12]. Molekül ağırlığı dağılımını ve yapısal toplamı bir bozulma prosesinin nasıl etkilediği, başlangıç anından itibaren MWD'de belirlenen sapsmaların çıkmasıyla oluşan hacim dışlama kromatografisi (SEC) incelenerek belirlenebilir. Bununla birlikte, kromatogramlar sadece yapısal toplamdaki ortalama parametre değerleriyle ilişkili dataları sağlamaya yardımcı olur. Buna örnek olarak polimerizasyon derecesi (DP), sayıca ortalama moleküler ağırlık dağılımı, M_n gibi çeşitli momentler, polidispersity, ve buna karşılık gerçekte olmayan varsayıma tabi moleküler dinamiğinin detaylarını vermez, [13]. MWD eğrisinde ard arda gelen değişim unsuru (Kromatogramda yüksek moleküler ağırlık (HMW) sağ kısımda (RHS) başlar ve sol kısma (LHS) doğru düşük moleküler ağırlık (LMW) bölgesine kayar.) bozulma yörüngesi hakkında bilgi edinmek için kritik öneme sahiptir. MWD'nin değişimi ile ilişkili detaylar endüstride çok kritik öneme sahiptir. Polimerin sağlamlığına ve güvenilirliğine tümü ile bağlı reaktör sistemlerinde veya ticari fabrikaların işleminde, etkin ve çeşitli fonksiyonel analizler için bu önem daha da değer kazanır. Örneğin MWD'nin analizi, sağlamlığı belirlemede, bozulma ürünlerinin karakteristiğini belirlemede, oluşan polimer unsurlarında ticari uygulamaları arttırmak için ve ayrıca ticari fabrikanın ömrünü kısaltan etkileri belirlemede gereklidir, [14].

Polydispers zincir eğrilerinde ard arda oluşan değişimleri modellemedeki zorluklar ve ard arda gelen matematiksel karmaşıklığın üstesinden gelmek bilgisayar simülasyon tekniklerini kullanarak mümkündür. Bu zamana kadar moleküler

bozulmayı benzeten bilgisayar modelleri geliştirmek çok yavaş olmuştur. Bozulma mekanizmasının çok az bilgisayar modelleme çalışması bozulan polimerin polidispersity indeksi veya momente ilişkin ortalama parametre değerindeki değişimi bulmaya girişmiş ve bunları bulmaya yönelik çalışmıştır, [12, 14-16]. Momente ilişkin ortalama değerlerdeki değişimin modellenmesi polimerin yapısal bileşiminin karmaşası ve çeşitliliği dikkate alındığında güvenilir bir gösterge değildir. Bu zamana kadar bulunan algoritma simülasyonları zincirlerin eşit kırılma olasılığı göz önüne alınarak yapılan rasgele seçim algoritmaları ile sınırlandırılmıştır. Örneğin Emsley ve Heywood, [16] Schiichuk veLutsyak'a, benzer rasgele sayı üretme temeline dayalı basit bozulma mekanizmasını oluşturan bir bilgisayar algoritması geliştirdi. Bununla birlikte onların algoritmalarının başarısız olmasının sebebi HMW'den LMW ye karakteristik ardısık hareketleri gsterememeleridir veya onların hareketlerindeki değişiklikler geliştirdikleri algoritmalaradaki tahminlerin doğruluğunu kanıtlamakla sınırlı olduğu için başarısız olmuştur.

3. UV RADYASYONU İLE KIRILAN ZİNCİRLERDE "GÖLGE ETKİSİ"

3.1. Çalışmanın Amacı:

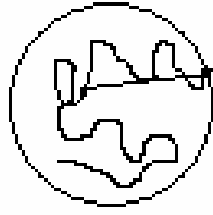
Polimer zincirinin UV degradasyon modeli "Gölge Etkisi"; Genellikle radyasyon etkisi ile degradasyonda zincirin her halkasına foton isabet etme ve zincirin her halkadan kırılma olasılığı eşit kabul edilir. Ancak bu olasılık zincir konformasyonuna bağlıdır. Zincirin ortasında bir nokta için iki adet $l/2$ uzunluklu zincir uzamaktadır. Bu zincirler (random chain model için) $\sqrt{l/2}$ mertebesinde açılacakları için bu monomer etrafında $(l/2)^{3/2}$ hacimli bir küre içinde olmaları beklenir, Şekil 2-a da görüldüğü gibi. Buna karşılık zincirin ucunda bir noktadan l uzunluklu bir zincir uzar, \sqrt{l} mertebesinde açılır ve $(l)^{3/2}$ hacim içinde yer alması beklenir, Şekil 2-b de oldu gibi. Görüldüğü gibi orta noktanın çevresinde zincir

$2\sqrt{2}$ ($\cong 2.82$) kat daha küçük bir hacim içerisindedir. Bu da bu noktanın UV radyasyonu gibi bir dış etki ile kırılırken gölgede kalma olasılığını arttırır. Dolayısıyla zincirin uç ve orta bölgelerindeki bağların iyonlaştırıcı fotona maruz kalma olasılıkları eşit değildir. Çalışmamızda bu istatistiksel farklılığın gözlenilir olup olmadığını incelemek istedik.

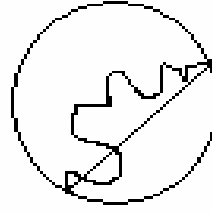
Herhangi bir bağın dt zaman aralığında kırılma olasılığı $P = dt \cdot k_k$ olarak tanımlanır, k_k , kırılma katsayısı olarak tanımlanır. Gölge etkisi altında kalan birimler ise

$P' = (1-Q) \cdot P$ ile tanımlanan farklı bir olasılıkla kırılırlar.

Burada verilen örnekte zincirin $(L/4-3L/4)$ arasındaki orta bölümünde kırılma olasılığının %60 ($Q = 0,60$) daha düşük olduğu kabul edilmiştir. Bu bölgede kalan zincirlerin kırılma olasılığı $P' = (1-0,6) \cdot P = 0,4 \cdot P$ oluyor. Bu oran abartılı görünebilir de bu çalışmadaki amacımız ne ölçüde bir etkinin deneysel koşullar altında gözlenebilir olduğunu araştırmaktır. Çalışmada ayrıca kırılan zincirlerin tekrar birleşmedikleri varsayılmıştır. Bu durum çözeltiye radikal kapatıcılar eklenerek sağlanabilir.



a)



b)

Şekil 3.1: Yukarıdaki şekil-2 a)'da zincirin ortasından bir noktanın onu çevrelediği farzedilen bir çemberin dışına olan uzaklığı $\sqrt{l/2}$ iken şekil-2 b)'de uç noktayı uzaklığı \sqrt{l} olmakta.

Her ne kadar MATLAB kullanarak hesaplarımızı çok daha büyük ve gerçekçi matrisler üzerinde yapsak da gösterim açısından en uzun 8 birimden oluşan zincirlerde kırılma modelinin uygulanmasını göstermek yararlıdır.

3.2 Örnek: En Uzun Zincirin Sekiz Adet Monomerden Oluştığı Polimerde Zincir Kırılması ve Uzun Zincirler İçin Yeni Modelin Genelleştirilmesi

Çalışmada kuramsal olarak bir çözelti içinde bulunan farklı uzunluktaki polimerlerin UV radyasyonu ile kırıldığı ve bu kırılma sırasında kırılan zincirlerin tekrar birleşerek yeni bir polimer oluşturmadığı kabul edilmektedir. Bu kırılmanın kinetik denklemlerini oluşturulurken önce çok ufak zincirlerden oluşan bir çözelti varsayıldı. Sebebi de genelleştirme yapmadan önce ufak rakamlar ile denklemlerin oluşturulmak istenilmesi ve daha sonra genelleştirmeye gidilmesidir. Bunun için örnek olarak maksimum zincir uzunluğu 8 olan (yani 8 adet monomer biriminden oluşan) bir polimer zincirinin UV radyasyonuna maruz kalıp kırıldığını farzedelim. Çözeltide sırasıyla 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 ve 1 adet monomerden oluşan birimler mevcut olacak. Burada 8 adet monomerden oluşan yani 8 uzunluktaki zincir konsantrasyonu N_8 olduğu kabul edilir. Diğer bir varsayım da uzun zincirlerin oluşturduğu formasyondan dolayı orta kısımlarının uç kısımlarına göre daha az radyasyona maruz kalmış olduklarının farzedilmesidir. Bu varsayımı örneğimize uygularsak, uzun zincirlerin ilk $\frac{1}{4}$ lük kısmı ve son $\frac{1}{4}$ lük kısmı, ortada kalan $\frac{1}{2}$ lik kısmına göre daha fazla radyasyona maruz kalır. Maksimum 8 adet monomerli polimerlerin oluşturduğu bir çözeltide UV radyasyonu ile kırılmada gölge etkisine 8, 7, 6, 5, 4, 3 uzunluklu polimerler maruz kalır. 1 ve 2 uzunluklu zincirler kısa oldukları için bu etki olmaz. Bu yaklaşım için tek tek her uzunluktaki zincirin kırılması durumları ve bu

durumdaki olasılıklar da göz önünde bulundurularak aşağıdaki Tablo 3.1 oluşturuldu.

Tablo 3.1 : Maksimum 8 monomerli polimerlerden oluşan bir çözeltideki zincirlerin UV radyasyonu ile kırılma durumları ve gölge etkisinin bu durumlara etkisi.

Zincir Uzunluğu	UV-Degradasyon oluşan zincirler.	ile	Zincirin Kırıldığı Yer	Olasılık	Tekrar Sayısı
8	7 + 1		Uçtan	P	2
8	6 + 2		Uçtan	P	2
8	5 + 3		Orta	0,4*P	2
8	4 + 4		Orta	0,4*P	1
7	6 + 1		Uçtan	P	2
7	5 + 2		Uçtan	P	2
7	4 + 3		Orta	0,4*P	2
6	5 + 1		Uçtan	P	2
6	4 + 2		Uçtan	P	2
6	3 + 3		Orta	0,4*P	1
5	4 + 1		Uçtan	P	2
5	3 + 2		Uçtan	P	2
4	3 + 1		Uçtan	P	2
4	2 + 2		Uçtan	P	1
3	2 + 1		Uçtan	P	2
2	1 + 1		Uçtan	P	1

Tablo 3.1’de belirtilen “tekrar sayısı”, örneğin ilk satırdaki 8 uzunluğundaki zincirin bozunarak 7 ve 1 uzunluktaki zincirlere dönüşme tekrar sayısını verir. Yani zincir hem başlangıçtaki ucundan kırılıp 7 ve 1 uzunlukta 2 zincire dönüşebilir hem de sondan kırılıp aynı sonuca ulaşabilir dolayısı ile bu durum 2 kez tekrarlanmaktadır. Tekrar sayısı 1 olan durumlar sırasıyla 2 adet 4, 3, 2 ve 1 zincirlerinin oluştuğu ve sırasıyla 8, 6, 4, 2 uzunluklu zincirlerin kırılması sonucu olan kırılmalardır. Bunların olasılıkları gölge etkisi varsayımında oluşan zincir uzunluğuna ve dolayısıyla zincirin nereden kırıldığına bağlıdır. 8 ve 6 uzunlukluların kırılması sonucu 4 ve 3 den iki adet oluştuğu durumlarda zincirler ortadan kırılmaya maruz kalacağından olasılık P olmayıp %60 ($Q = 0,60$ oranında) azalacağından $0,4.P (= (1-Q).P)$ olmaktadır. Ayrıca aynı konsantrasyondan iki adet oluştuğu için reaksiyonun denklemi her durumda da 2 ile çarpılır. Farklı bir satıra bakarsak örneğin yukardan üçüncü satır 8 uzunluğundaki zincirin ortasından kırıldığını yani 5 ve 3 uzunluklu zincirler oluşturduğunu ve olasılığın bu modelde ortadan kırılmalarda 0,4 ile çarpıldığını belirtiyor. Yani ortadan kırılmalarda gölge etkisi oluşturacak şekilde uçlara oranla az olasılık olduğu daha önce belirtilmişti. Bu da modelimizi oluşturuyor. Tabi ki bu tablo tümü ile kuramsal bir yapı oluşturuyor ve deneysel olarak yazılmamıştır. Ayrıca kırılan zincirlerin uçlarına kapatıcı konarak tekrar birleşip yeni zincirler oluşturmadığı varsayımı ile bu kırılmaların durumlarının oluşturulduğu tekrar belirtilmelidir. Kısaca bu tablodan kolayca görüleceği gibi 1 ve 2 uzunluklu zincirlerin oluştuğu durumlarda olasılık P ve tüm diğer durumlarda olasılık

$P' = 0,4.P'$ dir.

Yukarıdaki tabloda oluşturulan en çok 8 uzunluklu zincirin UV ile bozunması sonucu şu denklemler (formül 3.1) oluşturulur:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_1}{dt} &= 2k_k \cdot (N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8) \\
\frac{dN_2}{dt} &= k_k \cdot (2(N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8) - N_2) \\
\frac{dN_3}{dt} &= k_k \cdot (2(N_4 + N_5 + 0.4N_6 + 0.4N_7 + 0.4N_8) - 2N_3) \\
\frac{dN_4}{dt} &= k_k \cdot (2(N_5 + N_6 + 0.4N_7 + 0.4N_8) - 3N_4) \\
\frac{dN_5}{dt} &= k_k \cdot (2(N_6 + N_7 + 0.4N_8) - 4N_5) \\
\frac{dN_6}{dt} &= k_k \cdot (2(N_7 + N_8) - (4 + 0.4)N_6) \\
\frac{dN_7}{dt} &= k_k \cdot (2N_8 - (4 + 2 \times 0.4)N_7) \\
\frac{dN_8}{dt} &= -k_k \cdot (4 + 3 \times 0.4)N_8
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Formül 3.1’de birinci satırda, 1 uzunluklu yani bir adet monomerin olduğu birimlerin oluşumu sırasıyla 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 uzunluklu zincirlerin uçtan kırılması sonucu olacağından N_1 ’in zamanla değişimi $N_2, N_3, N_4, N_5, N_6, N_7$ ve $\frac{dN_2}{dt}$ ’e bağlı olduğunu ifade etmektedir. Burada olasılık P olup, $N_2, N_3, N_4, N_5, N_6, N_7$ ve N_8 toplamı 2 ile çarpılıyor çünkü iki uçtan kırılma olasılığı var.

Formül 3.1’de ikinci satırda 2 uzunluklu zincirlerin oluşumu ve yok oluşu $\frac{dN_2}{dt}$ türevi ile ifade edilmektedir ve burada N_2 , çözültideki 2 uzunluklu zincirlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir ve zamanla da değişmektedir. 2 uzunluklu zincirler oluşurken N_3, N_4, N_5, N_6, N_7 ve N_8 konsantrasyonları toplanır ve iki ile çarpılır. Ayrıca burada 2 monomer uzunluklular sadece oluşmadığı aynı zamanda kırıldığı hesaba katılırsa denklemin sağ tarafına azalmadan dolayı “- N_2 ” ilave edilir.

Formül 3.1’de üçüncü satırda 3 uzunluklu zincirlerin kırılmasının değişimi $\frac{dN_3}{dt}$ türevi ile ifade edilmektedir. Burada eşitliğin sağ tarafında N_3 konsantrasyonunu arttıran zincirlerin kırılması ilk parantezde N_4, N_5, N_6, N_7 ve N_8 konsantrasyonlarındaki değişim cinsinden ifade edildi. Burada dikkat edilmesi gereken nokta ‘gölge etkisi’ nin varlığında 6, 7, 8 uzunluklu zincirler kırılırken

ortadan kırıldıkları için N_6 , N_7 ve N_8 olasılık katsayısı 0,4 ile çarpılmıştır yani ortadan kırılmaların olasılığı uca göre %60 daha az olmaktadır. Yine aynı şekilde 3 uzunluklu zincirin azalması da N_3 'ün zamanla değişimine eksi olarak etkiyeceğinden eşitliğin en sonuna “ $-2 N_3$ ” terimi ilave edilmiştir. N_3 'ün katsayısının 2 olmasının sebebi tekrar sayısının 2 olmasından dolayıdır ve bu tablodan kolayca takip edilebilir.

Formül 3.1'de yedinci satırda $\frac{dN_7}{dt}$ türevi ile 7 uzunluklu konsantrasyonların zamanla değişimi ifade edilmektedir ve eşitlendiği sağ tarafta N_7 konsantrasyonuna pozitif etki eden yani 7 uzunluklu zincirin oluşumuna sebep olan sadece N_8 'dir ve burada da tekrar sayısı 2 olduğu için N_8 , başında iki ile çarpılmıştır. Tablo 3.1'nin 5, 6 ve 7. satırları 7 uzunluklu zincirlerin kırılmasını açıklıyor. 5. ve 6. satırda tabloda uçtan kırılma olduğu için ve tekrar sayısı 2 olduğu için negatif parantezde $2 + 2 = 4$ ilave edilmiş ve 7. satırda da ortadan kırılma olduğu için tekrar sayısı 2 olasılık 0,4 ile çarpılarak ilave edilmiş ve $-(4 + 2 \cdot 0,4) N_7$ terimi eşitliğin sağına ilave edilmiştir.

Formül 3.1'de sekizinci satırda N_8 , 8 uzunluklu polimerin konsantrasyonunu ifade etmektedir ve zamanla değişimi $\frac{dN_8}{dt}$ ile ifade edilmektedir. Eşitliğin sağında yine aynı şekilde en uzun zincir 8 adet monomerden oluştuğu için ve tekrar birleşmelerin engellendiği koşulu altında 8 uzunluklu zincirler sadece kırılacaktır ve bu da denkleme negatif işaret ile etkimektedir. Tablo 3.1'de 1. ve 2. satırda $2 + 2 = 4$ tekrar sayısının olduğu durumda uçtan kırılma olmaktadır ve olasılık P veya birdir. 3. ve 4. satırda tekrar sayıları toplanıp olasılık katsayısı ile çarpılır yani $0,4(2 + 1) = 0,4 \cdot 3$ ve negatif parantezin içi oluşturulur: $-(4 + 0,4 \cdot 3) N_8$.

Kısaca yukarıda Formül 3.1'in nasıl oluştuğunu Tablo 3.1'nin yardımı ile açıklamaya çalışıldı

Kırılma reaksiyonları birinci mertebededir. Tekrar birleşmeye olanak verilse idi ikinci mertebeden reaksiyonlar da olacak idi. Bu reaksiyonlara izin verilmediği için denklem takımı lineer olmaktadır. Lineer denklem takımları sonlu farklılık ile de çözülebilir ancak bu tür denklemlerin en hızlı ve verimli çözümü denklemlerin

matrisini diagonalize etmek ve daha sonra analitik olarak çözmektir. Çalışmamızda bu yöntem uygulanmıştır.

Bu diferansiyel denklemler Matris formuna getirilirse aşağıdaki Formül 3.2 oluşur:

$$\begin{pmatrix} \frac{dN_1}{dt} \\ \frac{dN_2}{dt} \\ \frac{dN_3}{dt} \\ \frac{dN_4}{dt} \\ \frac{dN_5}{dt} \\ \frac{dN_6}{dt} \\ \frac{dN_7}{dt} \\ \frac{dN_8}{dt} \end{pmatrix} = k_k \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & -1 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & -2 & 2 & 2 & 0.4x2 & 0.4x2 & 0.4x2 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 2 & 2 & 0.4x2 & 0.4x2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 2 & 2 & 0.4x2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -(4+0.4) & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -(4+0.4x2) & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -(4+0.4x3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \\ N_5 \\ N_6 \\ N_7 \\ N_8 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Burada örnek olarak 8 uzunluklu bir zincirin bozunmasını ele alınmıştır. Daha uzun zincirler için bu difereansiyel denklem takımları genelleştirilirse matris çarpım şeklinde aşağıdaki (Formül 3.3) formu alır:

$$\begin{pmatrix} \frac{dN_1}{dt} \\ \frac{dN_2}{dt} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{dN_{m-1}}{dt} \\ \frac{dN_m}{dt} \end{pmatrix} = k_k \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & -1 & 2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2 & 2 & \cdot & 2 \\ \cdot & 0 & -2 & 2 & \cdot & \cdot & 2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2 \\ \cdot & \cdot & 0 & \cdot & 2 & \cdot & \cdot & 2 & px2 & \cdot & \cdot & px2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & 2 & \cdot & \cdot & 2 & \cdot & px2 & \cdot \\ \cdot & 0 & \cdot & \cdot & 0 & -m/2 & 2 & \cdot & \cdot & 2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & 0 & -(m/2+1.p) & 2 & \cdot & \cdot & 2 & px2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 0 & -(m/2+2.p) & 2 & \cdot & \cdot & 2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & \cdot & 2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & \cdot & 2 & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 2 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & -(m/2+p.(m/2-1)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ N_{m-1} \\ N_m \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Modelimizde sadece zincir kırılması ele alınmış kırılan zincirlerin tekrar birleşmesine olanak verilmediği düşünülmüştür. Bu durumda “1” uzunluklu zincirlerin (tek monomerlerin) hiçbir reaksiyona girme olanakları yoktur. Katsayı matrisinde de yer almazlar. Bu nedenle onları denklem takımından çıkararak madde korunumu yasasından hesaplamak mümkündür. Çözümde bu yöntemi uyguladık.

Bu genelleştirilmiş matrisin de genel denklemleri yazılır. Yazdığım programda olasılık $P' = 0.4.P$ olarak alındı yani gölge etkisiyle %60 olasılıkla zincirler daha az kırılıyor. Formül 3.3'de eşitliğin sağındaki $m \times m$ boyutlarındaki matrisde ilk $(m/4)$. satır zincirin UV radyasyonu ile kırılmasından etkilenmeyen kısımların denklemlerinin katsayılarından oluşturuyor. Bu matriste bunun dışında kalan kısımler genelleştirmeye gidilirse $(m/4 + 1)$. satırdan itibaren diyagonalin sağında 2 rakamının $m/4$ adet tekrarladığı görülüyor. Bu tekrarı takip eden satırda ise 2, olasılık P ile çarpılmış. Aynı şekilde bu matriste diyagonal elemanlar da genelleştirmeye gidilecek şekilde bir benzerlik sergiliyor: 1. satır ve 1. sütundan itibaren -1, -2, -3, ... olarak azalan diagonal elemanlar $(-m/2+1)$. satırdan sonra yani $(-m/2 + 2)$. satırdan itibaren $-(m/2+1.p)$, $-(m/2+2.p)$,... değerlerini alarak bir ardışık tekrar sergiliyor ve bu şekilde en sonuncu diyagonalde $-(m/2 + p.(m/2 - 1))$ değerini alana kadar devam ediyor. Yani parantezdeki olasılık katsayısı p , ardışık olarak 1, 2, 3, ..., $(m/2-1)$ değerleri ile sırasıyla her takip eden satırda çarpılıyor. Tabi ki Formül 3.3'ü oluşturan denklemler önce yazıldı ve sonra matris forma getirildi. Ben burda önce matris formu yazdım ve bu formdaki tekrarları açıklamaya çalıştım çünkü, UV radyasyonu ile uzun zincirlerin kırılmasını açıklayan bu birinci derece kinetik denklemler çok fazla sayıda elemana sahip ve çözümlerinde bu katsayı matrisi önemli rol oynuyor. Dolayısıyla da oluşan bu çok bilinmeyenli elemanların çözümü matematiksel olarak imkansız gözükse de Matlab ile yazılan bilgisayar programında hem analitik hem de nümerik teknikleri kullanarak bir çözüme ulaşılmaktadır.

Aşağıda Formül 3.4'de Formül 3.3'deki matris çarpımını oluşturan denklemler bulunmaktadır.

$$\begin{aligned}
\frac{dN_1}{dt} &= 2k_k \cdot (N_2 + N_3 + N_4 + \dots + N_m) \\
\frac{dN_2}{dt} &= 2k_k \cdot ((N_3 + N_4 + N_5 + \dots + N_m) - N_2) \\
\frac{dN_3}{dt} &= k_k \cdot (2(N_4 + N_5 + N_6 + \dots + N_m) - 2N_3) \\
&\dots \\
\frac{dN_{m/4+1}}{dt} &= k_k \cdot (2(N_{m/4+2} + N_{m/4+3} + \dots + N_{m/2+1} + p \cdot N_{m/2+2} + p \cdot N_{m/2+3} + \dots + p \cdot N_m) - (m/4) \cdot N_{m/4+1}) \\
&\dots \\
\frac{dN_{m/2+1}}{dt} &= k_k \cdot (2 \cdot (N_{m/2+2} + N_{m/2+3} \dots + N_{m/2+m/4+1} + p \cdot N_{m/2+m/4+2} + \dots + p \cdot N_m) - (m/2) \cdot N_{m/2+1}) \\
\frac{dN_{m/2+2}}{dt} &= k_k \cdot (2 \cdot (N_{m/2+3} + N_{m/2+4} + \dots + N_{m/2+m/4+2} + p \cdot N_{m/2+m/4+3} + \dots + p \cdot N_m) - (m/2+1) \cdot p \cdot N_{m/2+2}) \\
\frac{dN_{m/2+3}}{dt} &= k_k \cdot (2 \cdot (N_{m/2+4} + N_{m/2+5} \dots + N_m) - (m/2+2) \cdot p \cdot N_{m/2+3}) \\
&\dots \\
\frac{dN_{3m/4+1}}{dt} &= k_k \cdot (2 \cdot (N_{3m/4+2} + N_{3m/4+3} \dots + N_m) - (m/2+(m/4) \cdot p) \cdot N_{3m/4+1}) \\
&\dots \\
\frac{dN_m}{dt} &= -k_k \cdot (m/2+(m/2-1) \cdot p) \cdot N_m
\end{aligned}
\tag{3.4}$$

3.3 Teorik Kısım: Diferansiyel Denklemleri Bilgisayar Programında Çözerken Kullanılan Matematiksel Yöntem

Özdeğerler ve Özvektörler:

Birinci derece diferansiyel denklem takımları aşağıdaki şekilde yazılırsa

$$\begin{aligned}
\frac{dN_1}{dt} &= a_{11}N_1 + a_{12}N_2 + a_{13}N_3 \\
\frac{dN_2}{dt} &= a_{21}N_1 + a_{22}N_2 + a_{23}N_3 \\
\frac{dN_3}{dt} &= a_{31}N_1 + a_{32}N_2 + a_{33}N_3
\end{aligned}
\tag{3.5}$$

Başlangıçtaki konsantrasyon $N(0)=Y0$ matrisi olsun.

$N'(t)=A.N(t)$ şekline dönüştürse yukarıdaki denklemler ve A matrisi katsayıların oluşturduğu matris yani

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$S^{-1}.A.S$ matrisi de diagonalde $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ özdeğerlerinden oluşan matris olursa yani;

$$S^{-1}.A.S = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

Bu şekilde oluşturulan S matrisi A matrisinin öz vektör matrisidir ve MatLab programı bu matrisi bir komut ile programda otomatik olarak hesaplamaktadır.

(3.6)

Aşağıda sırayla $N=S.Y$ dönüşümü yapılmış ve çözmek istediğimiz N denklem takımları en son belirtilen matris formda yazılmak suretiyle çözülmektedir.

$$N = S.Y$$

$$N' = S.Y'$$

$$S.Y' = A.S.Y$$

$$Y' = S^{-1}.A.S.Y$$

$$Y(0) = S^{-1}.N(0)$$

$$Y_1(0) = a$$

$$Y_2(0) = b$$

$$Y_3(0) = c$$

(3.7)

$$Y(t) = \begin{pmatrix} Y_1(t) \\ Y_2(t) \\ Y_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a.e^{\lambda_1.t} \\ b.e^{\lambda_2.t} \\ c.e^{\lambda_3.t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\lambda_1.t} & 0 & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2.t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\lambda_3.t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

$$N = S.Y = S.\exp(S^{-1}.A.S.t).S^{-1}.N(0)$$

Denklem (3.7)'de $N=S.Y$ eşitliğinin her iki taraftan türevi alınırsa ikinci satır oluşur. Burada S (özvektör matrisi) matrisi zamana bağlı değişkenleri içermediğinden türevden etkilenmez. $N(0)$, her satırında başlangıçtaki konsantrasyonları içeren bir matristir yani birinci satırda 2 uzunluklu zincirin $t=0$ anındaki konsantrasyonunu, ikinci satırda $t=0$ anında 3 uzunluklu zincirin başlangıçtaki konsantrasyonunu gibi ve boyutu da $(m-1) \times 1$ 'dir. N matrisi için olduğu gibi $N(0)=S.Y(0)$ dönüşümü

yapıldığında Denklem (3.7)'de beşinci satırda $Y(0)$ matrisi kolayca elde edilir. Burada $Y(0)$ matrisi, Denklem (3.7)'nin altı, yedi ve sekizinci satırında gösterildiği gibi birinci satırında a , ikinci satırında b ve üçüncü satırında c değerlerinden oluşan 3×1 boyutunda bir sütun matrisidir. Burada program kısmında Matlab, S matrisini hesapladığı gibi S 'nin tersini de kolayca nümerik olarak hesaplar. Burada amaç bilindiği gibi N matrisini bulmaktır. N de Y 'ye göre dönüştürüldüğünden Y 'nin bulunması N 'nin bulunması demektir. Denklem (3.6)'da da açıklandığı gibi

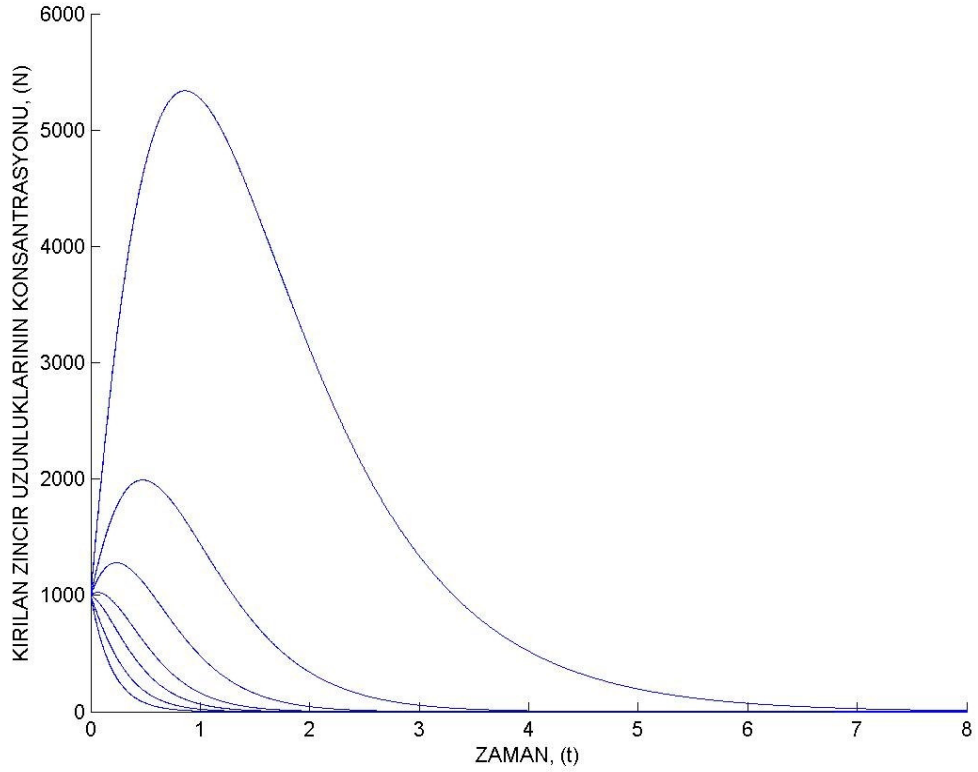
$$\exp(S^{-1}.A.S.t) = \begin{pmatrix} e^{\lambda_1.t} & 0 & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2.t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\lambda_3.t} \end{pmatrix} \text{ olduğu kolayca görülmektedir ve böylece}$$

Denklem (3.7)'de dokuzuncu satırda, $Y = \exp(S^{-1}.A.S.t).S^{-1}.N(0)$ olarak hesaplanır. Onuncu satırda da N matrisi Y 'yi yerine koyarak bulunur. Denklem (3.7)'nin detaylı matematiksel açıklaması Ek-1'de verilen analitik bir örnek ile yapılmıştır.

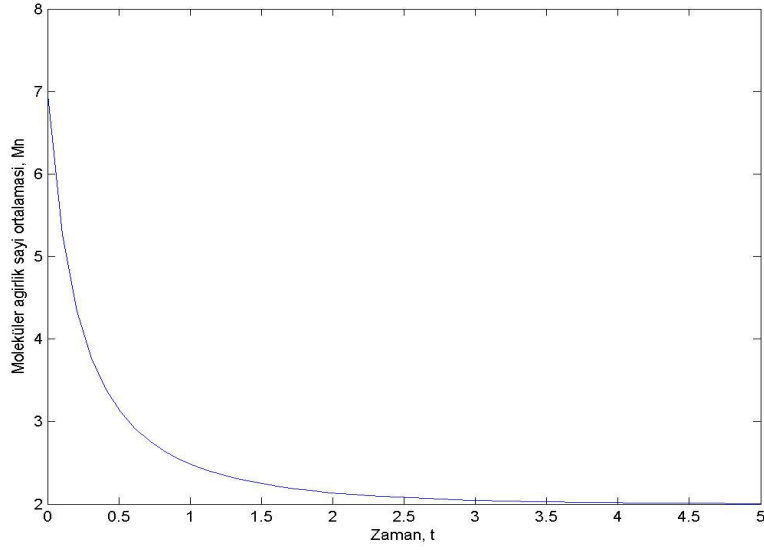
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hesaplar Ek-3'de verilen Matlab kodu ile yapılmıştır. Bu programda lineer diferansiyel denklem takımı matris diyagonalleştirilip öz vektör ve öz değerleri bulunarak yarı analitik olarak çözülmüştür. Şekillerde molekül ağırlığının evrimi verilmektedir.

Ek-2'de yazılan program Matlab'de çalıştırılırsa aşağıda Şekil 4.1'de belirtilen grafik elde edilir.

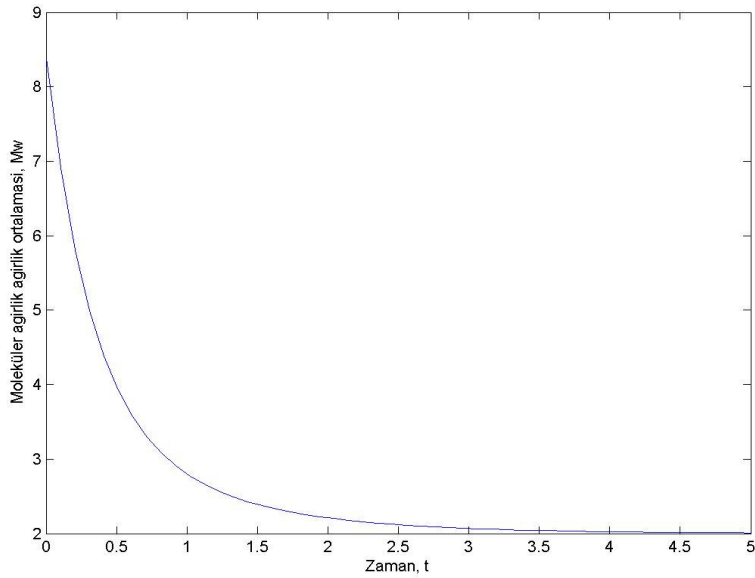


Şekil 4.1: Her boydan 1000 zincirle başladığında, 2-8 uzunluklu zincirlerden oluşan polimer sisteminde zamanla zincir konsantrasyonunun değişimi. x eksenini zamanı ve y eksenini, $N_m(t)$ göstermektedir.



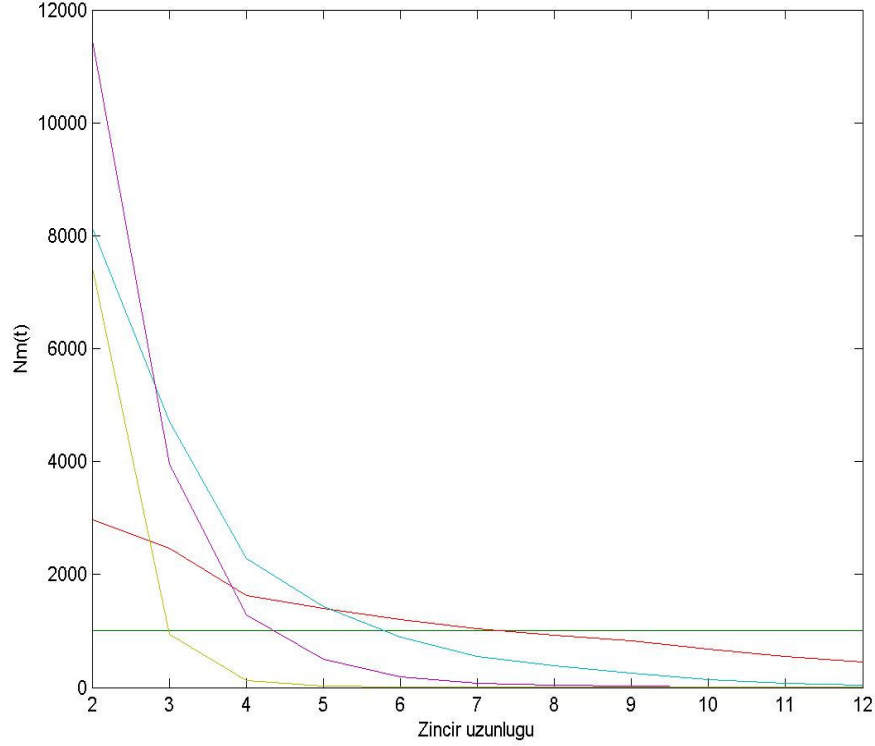
Şekil 4.2-a: “Gölge Etkisi” modelinde, maksimum 8 adet monomerden oluşan zincirlerin kırılması sonucu oluşan sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_n (birinci moment) düşey ekseninde ve zaman da yatay ekseninde gösterilmiştir.

Ek-2 de verilen kod derlendiğinde Şekil 4.1’deki sonuçlar elde edilir. Şekil 4.1’de uzun zincirlerin hemen azaldığı daha kısa zincirlerin ise uzunların kırılması sonucu önce arttıkları fakat sonra kendileri de kırıldığından azaldıkları gözlenmektedir.



Şekil 4.2-b: “Gölge Etkisi” modelinde maksimum 8 adet ($m=8$) monomerden oluşan zincirlerin kırılması sonucu oluşan ağırlıkça-ortalama moleküler ağırlığı, M_w (ikinci moment) düşey ekseninde ve zaman da yatay ekseninde gösterilmiştir.

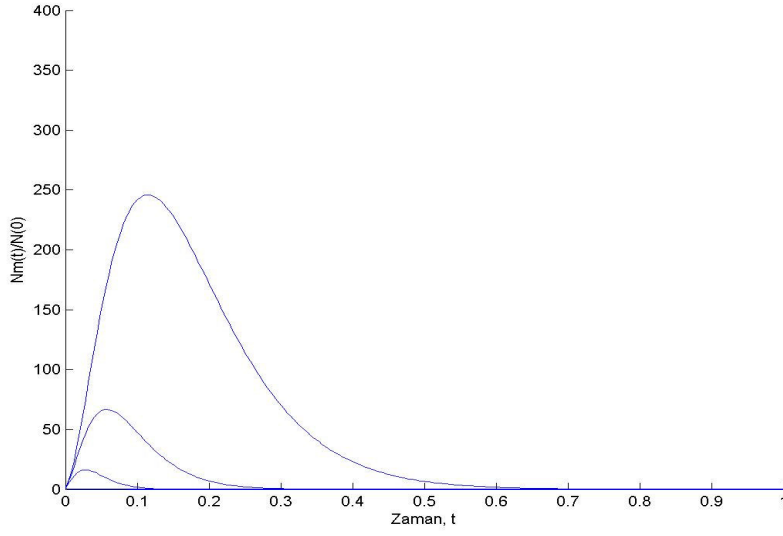
Ek-3.a'de verilen kod Matlab ile derlendiğinde sırasıyla moleküler ağırlık sayı ortalamasını, Şekil 4.2-a; ağırlık ortalamasını, Şekil 4.2-b; ve seçilmiş zamanlarda zincir uzunluğunun evrimini, Şekil 4.2-c'de; belirten grafikleri çizmektedir.



Şekil 4.2-c: $m=12$ için seçilmiş zamanlarda zincir uzunluk dağılımları.

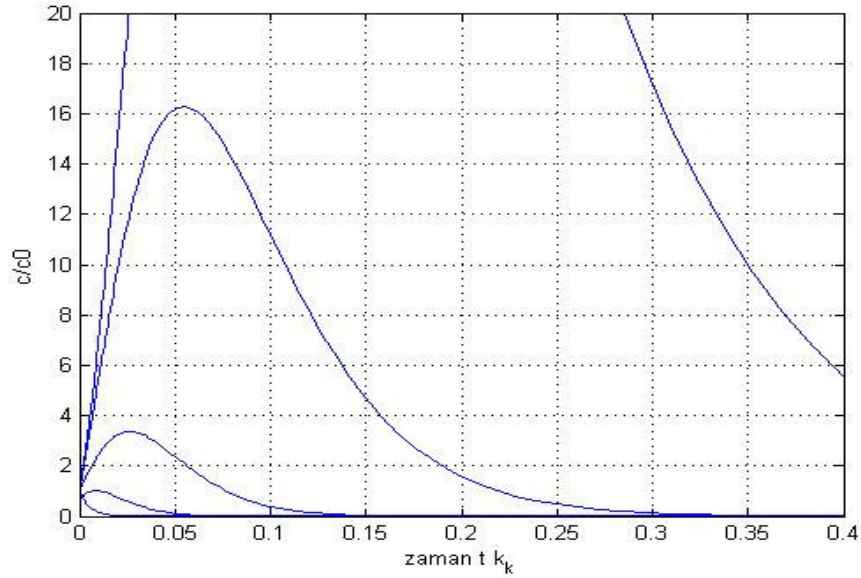
Şekil 4.2-c'de 5 farklı zamanda zincir uzunluğunun, sayı konsantrasyonu $N_m(t)$ ile değişimi çizilmiştir. Başlangıç anında, konsantrasyon 1000 adet iken eğri sabittir ve sırasıyla (2), (3), (4) ve (5) çizgileri eşit zaman artımında çeşitli uzunluklu zincirlerin sayı konsantrasyonunun evrimini vermektedir. Burada ilerleyen zaman ile uzun zincirler öncelikle tükenmekte, orta uzunluklular önce sayıca artmakata sonra tükenmekte ve en son kısa uzunluklu zincirlerin sayısının arttığı açıkça görülmektedir.

Program kısa zincirler için olduğu kadar uzun zincirlerden oluşan bir çözeltideki polimerlerin kırılması sonucu konsantrasyonların evrimini kolayca Şekil 4.3'de çizilen grafiklerde de gösterildiği gibi vermektedir. Burada pikler daha kısa zincirlere doğru kaymaktadır, bu da kısa zincirlerin hızla arttığını gösterir.

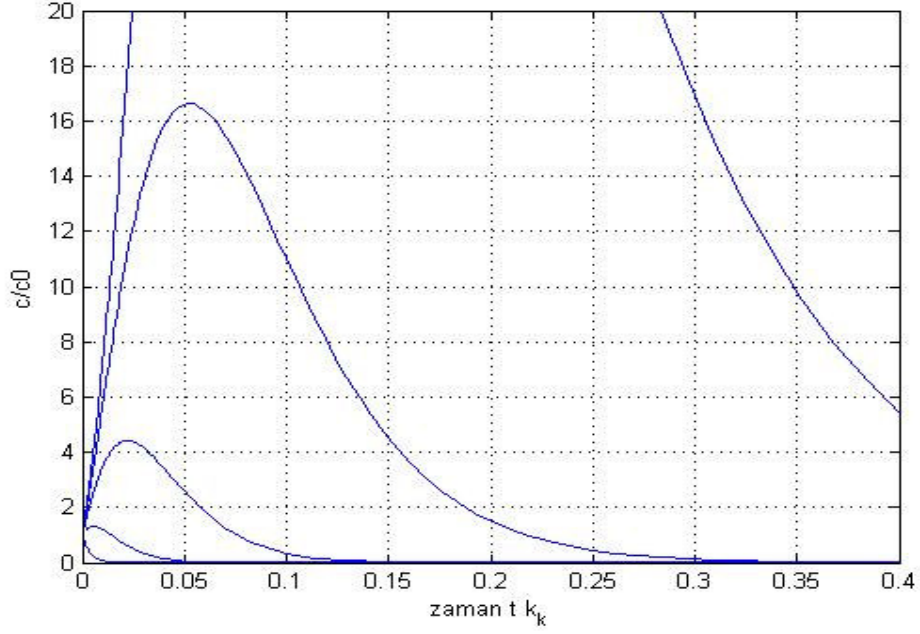


Şekil 4.3: “Gölge Etkisi” modelinde, sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru grafikte 512, 256 ve 128 adet monomerden oluşan zincirlerin konsantrasyonunun ($N_m(t)/N_m(0)$) zamanla değişimi gösterilmiştir.

Ek-3.b’de verilen kod derlendiğinde sırasıyla aşağıdaki grafiklerdeki sonuçlar elde edilmektedir.

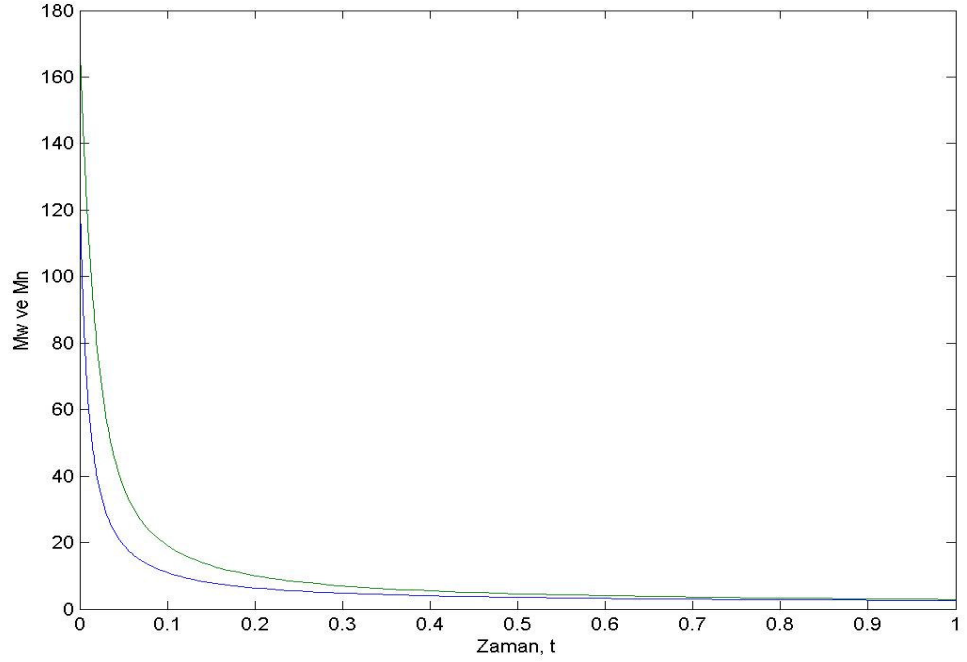


Şekil 4.4 –a: Gölge etkisinin olduğu zamanda, $P'=0,4P$ iken zamanla sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru 256, 128, 64, 32 ve 16 uzunluklu zincirlerin konsantrasyonlarının başlangıçtaki konsantrasyonlara oranının zamana göre değişimi.

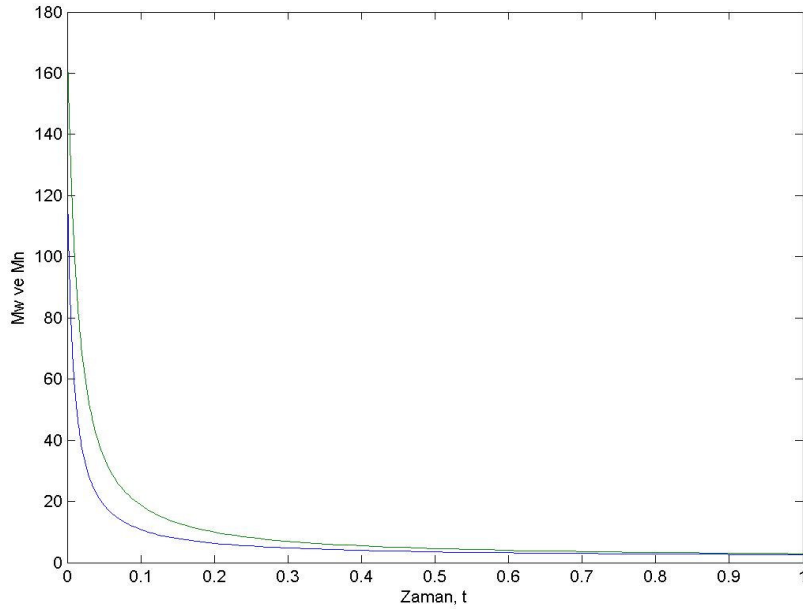


Şekil 4.4-b: Eşit olasılıkla zincirlerin kırıldığı modelde , zamanla sırasıyla aşağıdan yukarı 256, 128, 64, 32 ve 16 uzunluklu zincirlerin konsantrasyonlarının başlangıçtaki konsantrasyonlara oranının zamana göre değişimi.

Şekil 4.4-a'da 64 uzunluklu zincirlerden kısa olanlar eşit olasılıkla kırılıyor ve 64, 65, 66, ..., 256 adet monomerden oluşan zincirlerde 'Gölge Etkisi' oluyor. Bu durum, şekilden de görüleceği gibi aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 256, 128 ve 64 uzunluklu zincirlerin konsantrasyon oranı Şekil 4.4-b'deki grafikten farklı olarak pikler daha az keskindir. Her iki şekilde $m = 64$ için olan eğride (aşağıdan yukarı doğru üçüncü şekil) Şekil 4.4-b'daki zincirler iki kat sayıya gölge etkisinin olduğu Şekil 4.4-a'daki grafikten daha çabuk erişirler. $M = 128$ için olan grafikte gölge etkisinin olduğu durumda yani Şekil 4.4-a'da piklerin gölge etkisi olmayan duruma göre yani Şekil 4.4-b'ye göre daha az keskin olduğu açıkça görülmektedir. Her iki grafikte de $m=256$ için olan değişim eğrilerinde, tekrar birleşmelere izin verilmediğinden hiç bir artmanın olmadığı ve en uzun zincir sayısı olan 256'nın hızla azaldığı görülüyor fakat burada gözlenen farklı durum gölge etkisi olan grafik a'da bu azalmanın daha yavaş olmasıdır.



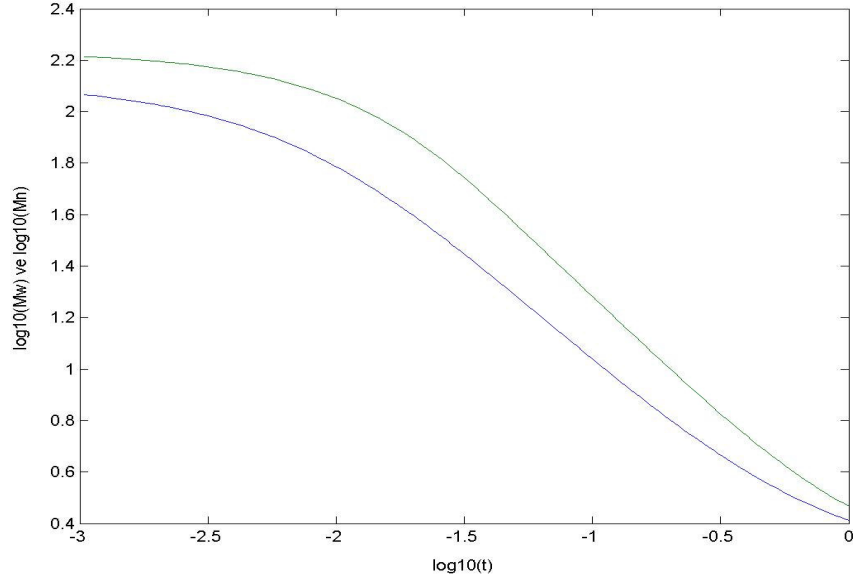
Şekil 4.5-a: Zincirlerin eşit olasılıkla kırılmadığı ve Gölge etkisinin olduğu durumda, $P'=0,4$ ve $m= 256$ için üstteki eğri ikinci momenti, M_w ve alttaki eğri birinci momenti, M_n göstermektedir.



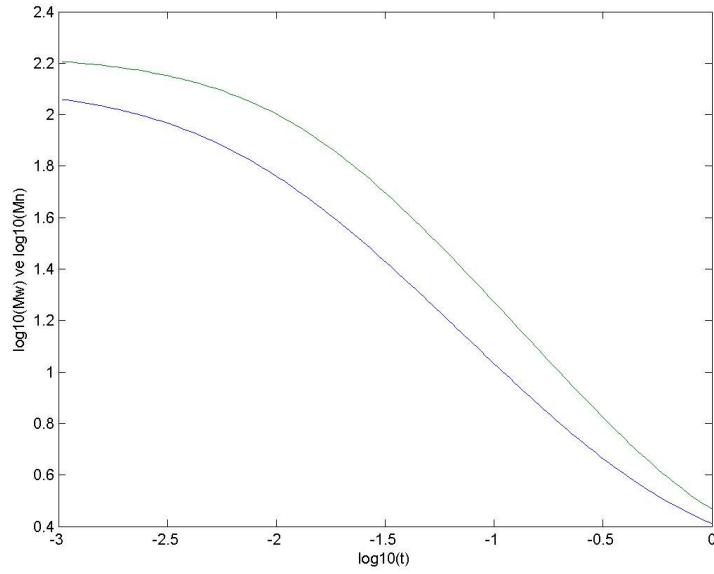
Şekil 4.5-b: Zincirlerin eşit olasılıkla kırıldığı durumda, $m= 256$ için üstteki eğri ikinci momenti, M_w ve alttaki eğri birinci momenti, M_n göstermektedir.

Şekil 4.5-a ve Şekil 4.5-b karşılaştırıldığında birinci ve ikinci momentlerin değişimlerinde gölge etkisinin olduğu durumdan olmadığı duruma kıyasla gözle

görülür bir fark yoktur. Bu farkı görmek için logaritmik sıklarda aşağıdaki grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.6-a: “Gölge etkisinin” olduğu durumda, $m=256$ için sırasıyla yukarıdan aşağı doğru $\log(M_w)$ ve $\log(M_n)$ 'in zamanla değişimi.

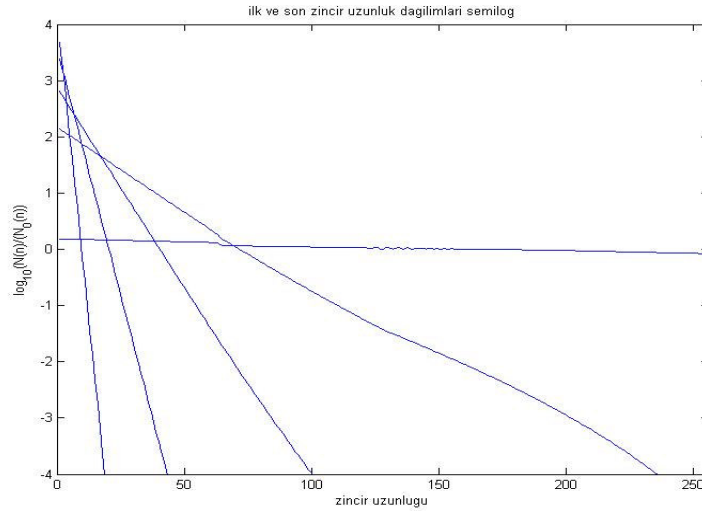


Şekil 4.6-b: Zincirlerin eşit olasılıkla kırıldığı durumda yukarıdan aşağı doğru ikinci ve birinci momentin logaritmasının zamanla değişimi.

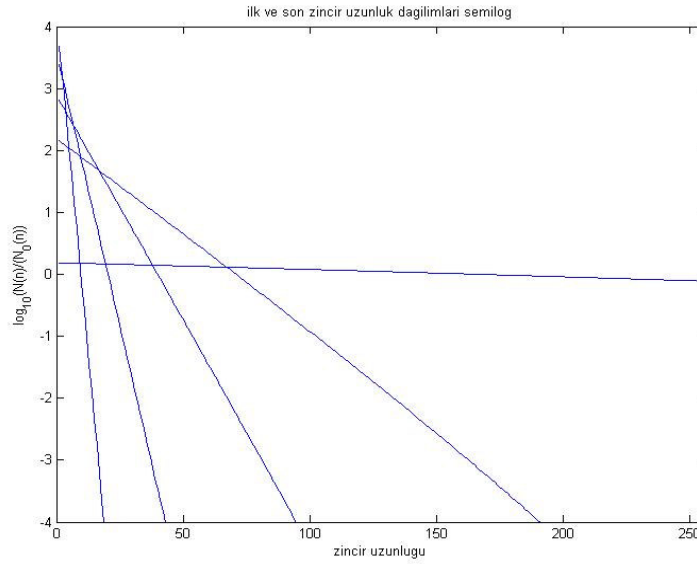
Öte yandan M_w 'nin zamana göre azalışını veren logaritmik grafikte gölge etkisindeki sistemde eğimin bu etkinin olmadığı sisteme göre daha düşük başlayıp zamanla arttığı yani eğrinin daha bombeli olduğu görülmektedir. Bu fark molekül

ağırlığının logaritması 0,2-0,4 kadar azaldığı (yani molekül ağırlığının takriben yarıya indiği) bölgede açıkça görülmektedir.

Şekil 4.7-a ve b’de $t.k_k = 0$ anını yaklaşık olarak sabit seyreden (1) numaralı grafik ifade ediyor. $t.k_k = 0.0631$ anında ise (2) numaralı grafikte yani eğimin en düşük olduğu ikinci grafikte Şekil 4.7-b’de yaklaşık olarak en fazla 190 uzunluklu zincirlerin konsantrasyonu mevcutken Şekil 4.7-a’da en fazla 240 uzunluklu zincirlere de raslanmaktadır. Bu bize gölge etkisinin olduğu durumda reaksiyonların daha dirençli seyredip uzun zincirlerin daha yavaş tüketildiği sonucunu vermektedir. Aynı şekilde 0.1585 anına (3) numaralı grafikte, (eğimin en yüksek olduğu üçüncü grafikte) Şekil 4.7-a’da hala 100 uzunluklu zincirler mevcutken Şekil 4.7-b’de artık 100 uzunluklu zincirlerin bu anda tükenmiş olduğu anlaşılıyor bu da uzun zincirlerde eşit olasılıkla kırılma durumunda sayıda hızla bir azalma olurken Gölge etkisinde bu azalmanın daha yavaş seyrettiği anlaşılmaktadır. Buna karşılık 0.3981, 1.0000 anlarında da her iki grafikte de artık 50 uzunluğun altında zincir kaldığından (4) ve (5) numaralı grafiklerde (orijine en yakın iki grafik) Şekil 4.7-a ve b’de farklı bir durumun olmadığı açıkça anlaşılmaktadır. Yani $m = 64$ ’ün altında zincirler kaldığından tümü eşit olasılıkla kırılacaktır.



Şekil 4.7-a: “Gölge etkisi” olan durumda, $t.k_k = 0, 0.0631, 0.1585, 0.3981, 1.0000$ anlarında zincir uzunluk dağılımlarının başlangıç sayı konsantrasyonuna oranının logaritmasına göre değişimi.



Şekil 4.7-b: Zincirlerin eşit olasılıkla kırıldığı durumda, $t.k_k = 0, 0.0631, 0.1585, 0.3981, 1.0000$ anlarında zincir uzunluk dağılımlarının sayı konsantrasyonuna oranının logaritmasına göre değişimi.

Zincir kırılma modellemesinde öz değer ve öz vektörler kullanılarak yarı analitik yaklaşım sonlu fark lamaya göre daha hızlı ve daha iyi sonuç vermektedir. Gerçek deney koşullarında Q faktörünün daha düşük olacağı ve molekül ağırlığı sinyalinin de gürültülü olacağı göz önüne alındığında gölge etkisinin deneysel olarak gözlenmesinin mümkün olduğu fakat zor olduğu görüşündeyiz.

İleriki bir çalışma olarak bulunan molekül ağırlık dağılımlarına karşı gelen SEC (size exclusion chromatography) grafiklerinin eldesi ve modelde önerilen gölge etkisinin gerçek koşullarda gözlenebilir olup olmadığının incelenmesi yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Cowie, J.M.G.** 1973. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, International Texbook Company Limited, Glasgow, UK.
- [2] **Saçak, M.**, 2002. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [3] **Sonia M. Bose, Yoav Gir**, 2004. Mathematical Modelling and Computer Simulation of Linear Polymer Degradation: Simple Scissions, *Macromolecular Theory and Simulations*, **13**, 453-473.
- [4] **Pospisil, J.**, 2004. Academy of Science of the Czech Republic, Institute of Macromolecular Chemistry. 102/96/0105 of the Grant Agency of the Czech Republic.
- [5] **Gawin, D., Pesavento, F. ve Schrefler B.A.**, 2003 Modelling of hygro-thermal materials, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 192, 1731–1771.
- [6] **Laurence, R. L. , Galvan, R., Tirrell, M. V. ,** 1988. “Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics”, in: *Polymerization Reaction Engineering* , L. Lapidus, N.R. Amundson, Eds., Prentice Hall, New York.
- [7] **Aris, R.; Gavalas, G. R.**, 1966. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser.*, **A260**, London.
- [8] **Wang, M.; Smith, J. M. ve McCoy, B. J.**, 1995. Continuous Kinetics for Thermal Degradation of Polymer in Solution, *AIChE Journal*. **41**:1521-1533.
- [9] **McCoy, B. J. ;Madras, G.**,1997. Degradation Kinetics of Polymers in Solution: Dynamics of Molecular Weight Distributions, *AIChE Journal*. **43**:802-810.
- [10] **Farid, A.S.**, 2002. Scission and recombination efficiency of hybrid crosslinks in natural rubber, *Plast., Rubber and Compos.*, **31**: pp. 205-211.
- [11] **Malac, J.**, 1971. J. Simulation of degradation processes: influence of degradation on molecular weight, *J Polym. Sci*. **33**: 223-237.
- [12] **Chattopadhyay, S.; Sivalingam, G.; Madras G.**, 2003. Lipase specificity for the hydrolysis of poly (vinyl acetate), *Poly.Degrad. Stab.*, **80**, 11-12.

- [13] **Cheng, Y. , Brown, K. M. Prud'homme, R. K.**,2002. Preparation and characterization of molecular weight fractions of guar galactomannans using acid and enzymatic hydrolysis, *Int.J. Biol. Macromol*, Elsevier, **31**, 29-35.
- [14] **Broadbelt, L.J., Klein, M.T., Dean, B.D. and Andrews, S.M.**,1995. Structure/Reactivity Relationships of High Performance Polyamides: Kinetics of N,N'-dihexylphthalamides in the Presence of Added Copper Halides and Water, *J.Polym. Sci: Poly. Chem.*, **33**, 533-545.
- [15] **Plaumann, H. P. ; Ho, K. W. ,** 1987. Simulation and Ozonolysis, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24**, 1175-1176.
- [16] **A. M. Emsley, R. J. Heywood**, 1995. Computer modelling of the degradation of linear polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 145-146.

EKLER

Ek -1

Örnek Denklem Çözümü:

Formül 3.4'de genelleştirilmiş denklem takımları $m=4$ için yazılırsa ve matris çarpım formuna getirilirse;

$$\frac{dN_1}{dt} = k_k (2N_2 + 2N_3 + 2N_4)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_k (-N_2 + 2N_3 + 2p.N_4)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = k_k (-N_3 + 2N_4)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = -k_k (p+2)N_4$$

$$\begin{pmatrix} \frac{dN_1}{dt} \\ \frac{dN_2}{dt} \\ \frac{dN_3}{dt} \\ \frac{dN_4}{dt} \end{pmatrix} = k_k \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & -1 & 2 & 2.p \\ 0 & 0 & -2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & -(2+p) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \end{pmatrix} \quad (3.2.1)$$

Yukarıda bir çözümlerin içinde maksimum 4 uzunluklu zincir olduğu kabul edilmektedir. Aşağıda katsayı matrisi, A yer almaktadır.

$P = 0.4$ için :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & -1 & 2 & 0.8 \\ 0 & 0 & -2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & -2.4 \end{pmatrix}$$

1 uzunluklu monomerin çözümü denklemlerden çıkarılırsa denklem 3.2.1 aşağıdaki matris formuna dönüşür;

$$\begin{pmatrix} \frac{dN_2}{dt} \\ \frac{dN_3}{dt} \\ \frac{dN_4}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 2 & 0.8 \\ 0 & -2 & 2 \\ 0 & 0 & -2.4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_2 \\ N_3 \\ N_4 \end{pmatrix} = M \cdot N \quad (3.2.2)$$

Burada amaç N matrisinin elemanlarını bulmaktır. Bunun için bahsedilen özdeğer-özvektör yöntemi kullanılırsa M katsayı matrisinin öz değerleri aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\det(M-\lambda) = 0$$

$$\det \begin{bmatrix} -1-\lambda & 2 & 0.8 \\ 0 & -2-\lambda & 2 \\ 0 & 0 & -2.4-\lambda \end{bmatrix} = 0$$

$$(1+\lambda).(2.4+\lambda).(2+\lambda) = 0$$

$$\lambda_1 = -1, \lambda_2 = -2, \lambda_3 = -2.4$$

$\lambda_1 = -1$ için:

Öz vektör değerlerinden biri -1, M matrisinde yerine konursa birinci öz vektör olan \tilde{X}_1 hesaplanır.

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 & 0.8 \\ 0 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & -1.4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{11} \\ X_{12} \\ X_{13} \end{pmatrix} = 0$$

Yukarıdaki katsayı matrisi köşegen matris forma getirilerek birinci öz vektörün elemanları hesaplanır.

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 & 0.8 \\ 0 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & -1.4 \end{pmatrix} \xrightarrow{\begin{matrix} -R_3/1.4 \\ -R_2 \end{matrix}} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0.8 \\ 0 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\begin{matrix} R_2+R_3 \\ R_1/2 \end{matrix}}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0.4 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{-R_2+R_1} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0.4 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{R_1/0.4-R_3} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{11} \\ X_{12} \\ X_{13} \end{pmatrix} = 0$$

Burada R_1 , R_2 , R_3 sırasıyla bir önceki matrisin birinci, ikinci ve üçüncü satır elemanlarıdır. C_1 ise herhangi bir sabit değerdir.

$$X_{11} = 0$$

$$X_{12} = 0$$

$$X_{13} = C_1$$

$$\widetilde{X}_1 = \begin{pmatrix} X_{11} \\ X_{12} \\ X_{13} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} C_1 \quad (3.2.3)$$

Denklem 3.2.3'de birinci öz vektör hesaplanmıştır. Aşağıda ikinci öz vektör hesaplanmaktadır.

$\lambda = -2$ için:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0.8 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & -0.4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{21} \\ X_{22} \\ X_{23} \end{pmatrix} = 0$$

Aşağıda katsayı matrisi köşenleştiriliyor ve yukardaki denkleme yerine konuyor.

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0.8 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & -0.4 \end{pmatrix} \xrightarrow{\substack{R_2/2 \\ R_3/0.4+R_2/2 \\ R_1-R_2/2}} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{21} \\ X_{22} \\ X_{23} \end{pmatrix} = 0$$

$$X_{21} + 2X_{22} = 0$$

$$X_{21} = -2X_{22}$$

$$X_{22} = C_2 \text{ olsun}$$

$$X_{23} = 0$$

$$X_{21} = -2C_2$$

Burada C_2 herhangi bir sabit değişkendir. Böylece ikinci öz vektör, \widetilde{X}_2 , C_2 sabitine bağlı olarak bulunur, Denklem (3.2.4).

$$\widetilde{X}_2 = \begin{Bmatrix} -2 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix} C_2 \quad (3.2.4)$$

Üçüncü öz değer de M matrisinde yerine konarak üçüncü öz vektör aşağıda hesaplanmaktadır.

$\lambda = -2.4$ için:

$$\begin{pmatrix} 1.4 & 2 & 0.8 \\ 0 & 0.4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{31} \\ X_{32} \\ X_{33} \end{pmatrix} = 0$$

Yukardaki katsayı matrisi köşegenleştirilirse;

$$\begin{pmatrix} 1.4 & 2 & 0.8 \\ 0 & 0.4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\substack{R_2/0.4 \\ R_1-R_2/0.4}} \begin{pmatrix} 1.4 & 0 & -9.2 \\ 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{R_1/1.4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -6.57 \\ 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En son elde edilen köşegen form katsayı matrisinde yerine konursa;

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -6.57 \\ 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{31} \\ X_{32} \\ X_{33} \end{pmatrix} = 0$$

$$X_{31} = 6.57X_{33}$$

$$X_{32} = -5X_{33}$$

$$X_{33} = C_3 \text{ olsun}$$

$$X_{32} = -5C_3$$

$$X_{31} = 6.57C_3$$

Burada C_3 sabit bir değişkendir. Bu değişkene bağlı olarak üçüncü özvektör, \widetilde{X}_3 aşağıdaki gibi bulunur.

$$\widetilde{X}_3 = \begin{Bmatrix} 6.57 \\ -5 \\ 1 \end{Bmatrix} C_3$$

Daha sonra bu öz vektörler birleştirilirse X oluşturulur:

$$X = [\widetilde{X}_1, \widetilde{X}_2, \widetilde{X}_3] = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 6.57 \\ 0 & 1 & -5 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 6.57 \\ 0 & 1 & -5 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}$$

Yukarıda S ve C matrisleri tanımlanmıştır ve $X = S.C$ 'dir.

$$N_0 = S.C = \begin{pmatrix} 1000 \\ 1000 \\ 1000 \end{pmatrix}$$

N_0 , matrisindeki başlangıç değerli konsantrasyonlar için C_1 , C_2 ve C_3 sabitleri

hesaplanırsa; $C = S^{-1}N_0 = \begin{pmatrix} 6430 \\ 6000 \\ 1000 \end{pmatrix}$ olarak bulunur.

Sonuç olarak Denklem 3.7'deki gibi konsantrasyonların olduğu matris N aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$N = S \cdot \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & 0 & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2 t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\lambda_3 t} \end{pmatrix} \cdot C = \widetilde{X}_1 e^{\lambda_1 t} + \widetilde{X}_2 e^{\lambda_2 t} + \widetilde{X}_3 e^{\lambda_3 t} \quad (3.2.5)$$

Denklem 3.2.5'de C matrisinin elemanları yerine konursa sırasıyla iki uzunluklu konsantrasyon N_2 , üç uzunluklu konsantrasyon N_3 ve dört uzunluklu konsantrasyon N_4 aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$N=6430 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{\lambda_1 t} + 6000 \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{\lambda_2 t} + 1000 \begin{pmatrix} 6.57 \\ -5 \\ 1 \end{pmatrix} e^{\lambda_3 t}$$

t = 1 için çözümlerse:

$$N_2 = 1331.11$$

$$N_3 = 360$$

$$N_4 = 90$$

Sonuç olarak bu örnekten, yukarıda analitik olarak hesaplanan sonuçların bilgisayar programında, Ek-1'de $m = 4$ yazarak derlendiğinde hesaplanan sonuçlar ile karşılaştırıldığında programın hatasız olarak doğru olduğu anlaşılmaktadır.

Ek-2

Programın Kod Kısmı :

%“matrison6.m” isimli program MatLab’de aşağıdaki kod ile yazılıp çalıştırıldığında
%ihtimal katsayısı $P=0.4$ oranında zincirin orta kısımlarında daha az bozunduğunu
%matematiksel olarak hesaplar ve modeller.

```
% Probability = P
m = 8
%Başlangıctaki konstantrasyonlar

y0 = zeros(m-1,1);
a = .3;
for i = 1:m-1
y0(i)= 1000.
end
p=0.4;
%etkilenmeyen kısım
n=m/4
r=3*m/4
for i = 1:m;
for j=1:n;
mat(j,j+i) = 2;
mat(r + i,r + i+j)=2;
end
end
for i = (n + 1): r;
for j= 1:n;
mat(i,i+j)=2;
end
end
end
```

```

    for i = (n + 1): r;
        for j= 1:r-1;
mat(i,i + n + j) = 2*p;
        end
    end
    for i = 1:(m/2+1)
        mat(i,i) = 1-i;
    end
    for i= (m/2+2):m
        mat(i,i)= -(m/2+ p*(i-m/2-1));
    end
M = mat(2:m,2:m)
% S ve D(özdeğer ve özvektör matrislerini Matlab otomatik olarak aşağıdaki
% komut ile yapıyor)matrisleri oluşturulur:
[S, D] = eig(M)
IS = inv(S)
itmax=1500
tmax= 8
t=linspace(0,tmax,itmax);
for it=1:itmax
    lant=D*t(it);
    edtdiag=exp(diag(lant));
    edt= diag(edtdiag);
    Ytemp= S * edt * IS * y0;
    Y(:,it)= Ytemp;
end
Y=max(Y,0)
edt
hold on
for il = 1:m-1
    plot(t,(Y(il,:)))
end

```

```
xlabel('ZAMAN, (t)')
```

```
ylabel('KIRILAN ZINCIR UZUNLUKLARININ KONSANTRASYONU, (N)')
```

Ek-2’de yazılan program Matlab’de çalıştırılırsa aşağıda Şekil 2.1’de belirtilen grafik elde edilir.

Ek-3-a’de verilen Matlab kodunda ise seçilmiş zamanlarda zincir uzunluk dağılımları elde edilen grafikde görülmektedir.

Ek - 3

Ek-3.a

```
m = 12
```

```
%Başlangıctaki konstantrasyonlar
```

```
y0 = zeros(m-1,1);
```

```
a = .3;
```

```
for i = 1:m-1
```

```
    y0(i)= 1000.    % unrealistic distribution for debug
```

```
end
```

```
    p=0.4;
```

```
%etkilenmeyen kısım
```

```
    n=m/4
```

```
    r=3*m/4
```

```
    for i = 1:m;
```

```
        for j=1:n;
```

```
            mat(j,j+i) = 2;
```

```
            mat(r + i,r + i+j)=2;
```

```
        end
```

```
    end
```

```
    for i = (n + 1): r;
```

```
        for j= 1:n;
```

```
            mat(i,i+j)=2;
```

```
        end
```

```
    end
```

```
    for i = (n + 1): r;
```

```
        for j= 1:r-1;
```

```
            mat(i,i + n + j) = 2*p;
```

```
        end
```

```
    end
```

```
    for i = 1:(m/2+1)
```

```
        mat(i,i) = 1-i;
```

```

end
for i= (m/2+2):m
    mat(i,i)= -(m/2+ p*(i-m/2-1));
end
M = mat(2:m,2:m)
% S ve D matrisleri oluşturulur:

[S, D] = eig(M)
IS = inv(S)
itmax=50
tmax= 5
t=linspace(0,tmax,itmax);
for it=1:itmax
    lant=D*t(it);
    edtdiag=exp(diag(lant));
    edt= diag(edtdiag);
    Ytemp= S * edt * IS * y0;
    Y(:,it)= Ytemp;
end
Y=max(Y,0)
edt
hold on
for il = 1:m-1
    plot(t,log10(Y(il,:)));
end
pause
hold off
il=(linspace(2, m, m-1))'
for it=1:itmax
    sum0(it)= sum(Y(:,it));
    sum1(it)=sum(Y(:,it).*il);
    sum2(it)=sum(Y(:,it).*il.^2);
end
sum0
sum1

```



```

sum2
mw= sum2 ./ sum1
mn= sum1 ./ sum0
plot (t, mn)
pause
plot(t, mw)
pause
plot(il, y0,il, Y(:,1),il, Y(:,2),il, Y(:,5),il, Y(:,10),il, Y(:,20))
pause
plot(il, log10(y0),il, log10(Y(:,1)),il, log10(Y(:,2)),il, log10(Y(:,5)),il,
log10(Y(:,10)),il, log10(Y(:,20)))

```

Ek-3.b

```

% Probability = p

m = 256 + 1

ilmin = 4 % plots are for j=2^(ilmin:ilmax)
ilmax = 8 % make sure m > 2^ilmax
%Başlangıctaki konstantrasyonlar
y0 = zeros(m-1,1);
a = .3;
for i = 1:m-1
% y0(i) = exp(-a*i);
y0(i)= 10.; % unrealistic distribution for debug
end
p=0.4;
%zaman atımı
u = 10;
%for t = 1:u
%etkilenmeyen kısım
n=floor(m/4)
r=floor(3*m/4)
for i = 1:m;
for j=1:n;
mat(j,j+i) = 2;

```

```

        mat(r + i,r + i+j)=2;
    end
end
for i = (n + 1): r;
    for j= 1:n;
        mat(i,i+j)=2;
    end
end
for i = (n + 1): r;
    for j= 1:r-1;
        mat(i,i + n + j) = 2*p;
    end
end
for i = 1:floor((m/2+1))
    mat(i,i) = 1-i;
end
for i= floor((m/2+2)):m
    mat(i,i)= -(m/2+ p*(i-m/2-1));
end
M = mat(2:m,2:m);
% S ve D matrisleri oluşturulur:
[S, D] = eig(M);
IS = inv(S);
itmax=160
tmax= 1.0
tmin= .001
t=logspace(log10(tmin),log10(tmax),itmax);
for it=1:itmax
    lant=D*t(it);
    edtdiag=exp(diag(lant));
    edt= diag(edtdiag);
    Ytemp= S * edt * IS * y0;
    Y(:,it)= Ytemp;
end
Y=max(Y,0);

```

```

% edt
plot(t, Y(2^ilmin,:)/y0(2^ilmin))
hold on
for il = ilmin+1:ilmax %iplmin:iplmax   seklinde duzelt
    j = 2^il
    plot(t, Y(j,:)/y0(j))
end
% axis ([0 tmax 0 max(Y(2^ilmin,:)/y0(2^ilmin))])
xlabel ('zaman t k_k'); ylabel ('c/c0')
grid
pause
hold off
plot(log10(t(2:itmax)), log10(Y(2^ilmin, 2:itmax)))
% axis ([-2 log10(t(itmax)) -8 4])
grid
% pause
hold on
for il = ilmin+1:ilmax
    j = 2.^il
    plot(log10(t(2:itmax)), log10(Y(j, 2:itmax)))
end
pause
hold off
il=(2:m);
for it=1:itmax
    sum0(it)= sum(Y(:,it));
    sum1(it)=sum(Y(:,it).*il');
    sum2(it)=sum(Y(:,it).*(il.^2));
end
mw= sum2 ./ sum1;
mn= sum1 ./ sum0;
plot (t, mn, t, mw)
xlabel('Zaman, t'); ylabel('Mw ve Mn')
pause

```

```
plot (log10(t(2:itmax)), log10(mn(2:itmax)), log10(t(2:itmax)),  
log10(mw(2:itmax)))  
xlabel('log10(t)')  
ylabel('log10(Mw) ve log10(Mn)')  
pause
```

```
plot (log10(Y(:,1)./y0))  
hold on  
plot (log10(Y(:,itmax-3)./y0))  
plot (log10(Y(:,itmax-2)./y0))  
plot (log10(Y(:,itmax-1)./y0))  
plot (log10(Y(:,itmax)./y0))  
xlabel ('zincir uzunlugu')  
ylabel ('log_{10}(N(n)/(N_0(n)))')  
title ('ilk ve son zincir uzunluk dagilimleri semilog')  
hold off
```

ÖZGEÇMİŞ

01.08.1976 tarihinde İstanbul'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi 1990 yılında Sakarya, Ozanlar Lisesinde tamamladım. Lise eğitimimi İstanbul, Davutpaşa Lisesinde, 1993 yılında tamamladım. 1994 yılında üniversite sınavında (Ö.Y.S.) İTÜ Fizik Mühendisliği bölümünü kazandım ve ilk yılı İ.T.Ü. Dil ve İnkilap Tarihi'ne bağlı Yabancı Diller Fakültesinde 1 yıl süreyle İngilizce Hazırlık eğitimi gördüm ve bu bölümü başarı ile tamamladım. 1995-2001 tarihlerinde lisans eğitimimi aldım ve 28.02.2001 tarihinde mezun oldum. Yabancı dilimi geliştirmek için 2001 yılında öğrenci değişim programı ile 6 ay İngiltere'de bulundum. 2002 ve 2004 tarihlerinde toplam 1.5 yıl ABD'de öğrenci değişim programı vasıtasıyla çalıştım. Bu sürede Washington DC'de Georgetown Üniversitesi'nde 2.5 ay İngilizce yazma kursuna, Virginia eyaletinde bulunan Fairfax Community Center'da 3 ay Networking Essentials kursuna ve Fairfax Community Collage'da 2.5 ay İngilizce kursuna devam ettim. 2003 yılında İTÜ'de Fizik Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimime başladım. 2005 bahar yarı yılında İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümünde yardımcı asistan olarak yarı zamanlı olarak görev yaptım. 2005 yılında, doğal taş sektöründe faaliyet gösteren ve ABD'ye ihracat yapan bir firmada 1 yıl süre ile Yurtdışı Satış ve İhracat sorumlusu olarak görev aldım. Bilgisayar bilgilerim: Microsoft ofis programlarını, Matlab paket programını biliyorum ve İşletim sistemlerinden Windows XP, MS-Dos ve Linux hakkında bilgi sahibiyim ayrıca, C ve Java programlama dillerini orta düzeyde biliyorum. Yüzme, tenis, seyahat etmek ve bilim kurgu romanları okumak, hobilerim arasındadır ayrıca matematik özel ilgi duyduğum bir daldır.