



**T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ULTRASONİK POLİAKRİLAMİT
ZİNCİR KIRILMASINA KONSANTRASYONUN ETKİSİ**

KENAN DANIŞ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ali Özhan AKYÜZ

**TEMMUZ- 2014
BURDUR**

ULTRASONİK POLİAKRİLAMİT ZİNCİR KIRILMASINA KONSANTRASYONUN ETKİSİ

**Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Kenan DANIŞ

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ali Özhan AKYÜZ**

**Temmuz, 2014
BURDUR**



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

KENAN DANIŞ tarafından **YRD. DOÇ. DR. ALİ ÖZHAN AKYÜZ** yönetiminde hazırlanan “**ULTRASONİK POLİAKRİLAMİT ZİNCİR KIRILMASINA KONSANTRASYONUN ETKİSİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi 18/08/2014

Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÖZKAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Başkan

Doç. Dr. Fatma GÖDE
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ali Özhan AKYÜZ
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Jüri Üyesi

ONAY

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../..... tarih ve/.....sayılı kararı ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Songül ŞEN GÜR SOY

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ	1
2.ULTRASES	3
2.1. Ultrasesin Tanımı	3
2.2. Ultrasonik Kaviteasyon Oluşumu	5
2.3. Ultrasesin Kullanım Alanları	7
3. ULTRASESİN POLİMERLERE ETKİLERİ	9
3.1. Polimer Çözeltinin Özellikleri	9
3.2. Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi	11
3.3. Ultrasesin Polimerlere Etkileri	13
3.3.1 Ultrasonik Polimer Zincir Kırılması	14
4. ULTRASONİK POLİMER ZİNCİR KIRILMASI MODELLERİ	16
5. MATERYAL ve YÖNTEM	20
5.1. Ultrasonik Polimer Zincir Kırılması ile Viskozite Değişiminin İzlenmesi.....	20
5.1.1 Viskozimetre Sistemi	21
5.1.2 Ultrases Sistemi.....	23
6. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	25
6.1. Deneysel Çalışmalar.....	25
6.2. Ultrasonik Polimer Zincir Kırılması Modellerinin Denenmesi	31
7.TARTIŞMA VE SONUÇ	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	52

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ULTRASONİK POLİAKRİLAMİT ZİNCİR KIRILMASINA KONSANTRASYONUN ETKİSİ

Kenan DANIŞ
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Polimer degradasyonu süreci; sıcaklık uygulaması, ışık, çeşitli kimyasallar ve ultrasesle verilen bir polimer zincirinde herhangi bir değişimle ilgilidir.

Ultrasonik polimer degradasyonu diğer degradasyon tekniklerinden farklı olarak polimer zincirlerinin tercihen ortadan kırılmaları ve limit molekül ağırlığının varlığından dolayı farklı özelliklere sahiptir. Polimerlerin ultrasonik degradasyonunun çözelti içinde mikro kabarcıkların büyümesi ve çökmesi yani kavitasyon tarafından yaratılan hidrodinamik kuvvetlerin sonucunda oluştuğu genel olarak kabul edilmektedir.

Polimer degradasyonunda polimerlerin molekül ağırlığı azalır ve bir limit molekül ağırlığı, limit viskoziteye doğru yaklaşır. Bundan dolayı polimer degradasyonu molekül ağırlığı ya da viskozitedeki değişimle ifade edilebilir.

Bu çalışmanın amacı online viskometrik izleme kullanarak çözelti içinde ultrasonik zincir kırılmasını kinetik olarak karakterize etmek ve degradasyon sürecine başlangıç polimer konsantrasyonu etkilerini bulmaktır. Online viskometrik izleme metodu degradasyonun her anında viskoziteyi verir ve literatürdeki teorik zincir kırılması modellerinin gözden geçirilmesini mümkün kılar.

Çalışmada bilinen molekül ağırlıklı suda çözünebilir yüksüz poliakrilamitin farklı polimer konsantrasyonları için çözelti içindeki sonikasyonu sürekli olarak izlenmiştir. Baramboim, OHM ve Giz modelleri için degradasyon sabitleri ve limit viskozite değerleri belirlenmiştir. Daha yüksek degradasyon sabitleri daha düşük poliakrilamit konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Poliakrilamit konsantrasyonunun etkisi, konsantrasyonla birlikte viskozitedeki artış çözelti içinde zincirlerin daha az

hareketli olmaları ve mikro kabarcıklar etrafındaki hidrodinamik kuvvetlerin daha küçük olması şeklinde yorumlanabilir.

Anahtar Kelimeler: Ultrases, sürekli izleme yöntemi, viskozimetrik yöntem, zincir kırılması

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali Özhan AKYÜZ, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE EFFECT OF CONCENTRATION ON ULTRASONIC POLYACRYLAMIDE CHAIN SCISSION

Kenan DANIŞ
Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Polymer degradation process is concerned with any change of a given polymer chain by the action of temperature, light, various chemicals and ultrasound.

The ultrasonic polymer degradation has unique properties in that the scission occurs preferentially at midpoints of the polymer chain and is the presence of a limiting molecular weight unlike other degradation techniques. It is generally accepted that the ultrasonic degradation of polymers is in the result of hydrodynamic forces created by cavitation, which is the growth and collapse of microbubbles in solution.

In polymer degradation, the molecular weight of polymers decrease and approaches a limiting molecular weight, limit viscosity. Therefore, polymer degradation is quantified by molecular weight or by change in the viscosity.

The objective of this study is to kinetically characterize the ultrasonic chain scission of polymers in solution by online viscometric monitoring and to find the effects of initial polymer concentration on the degradation process. Online viscometric monitoring method gives the viscosity at every moment of the degradation and make possible to review theoretical models of chain scission in literature.

In the study, uncharged water soluble polyacrylamide of known initial molecular weight have been continuously monitored under sonication in solution for different polymer concentrations. The degradation constants and limiting viscosity values for Baramboim, OHM and Giz models were determined. Higher degradation constants were obtained at lower polyacrylamide concentrations. The effect of polyacrylamide concentration can be interpreted in the increase in viscosity with concentration, causing

the chains to become less mobile in solution and hydrodynamic forces around the microbubbles be come smaller. The results obtained have been explained and discussed.

Keywords: Ultrasound, continuous monitoring method, the viscosimetric method, the chain breakage

Advisor: Assist. Prof. Ali Özhan AKYÜZ, Mehmet Akif Ersoy University, Graduate School of Natural and Applied Sciences.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusunun belirlenmesi, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ali zhan AKYÜZ'le, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarım ve arkadaşlarım teşekkür ederim.

Bu araştırma süresince maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme ve çalışma arkadaşlarım teşekkür ederim.

Kenan DANIŞ
BURDUR, 2014

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ses hareketinin gösterimi (Türk, 2013)	3
Şekil 2.2. Ses frekans spektrumu (Akyüz, 2010).....	4
Şekil 2.3. Kavitasyon kabarcığı oluşumu ve çökmesi (Akyüz, 2010).....	6
Şekil 3.1. Bir polimer zincir oluşumu.....	9
Şekil 5.1. Ultrasonik polimer zincir kırılmasının sürekli izlenme sistemi (Türk, 2013)	21
Şekil 5.2. Kapiler viskozimetre sistemi	22
Şekil 5.3. Watson –Marlow peristaltik pompa	23
Şekil 5.4. Ultrases sistemi.....	24
Şekil 6.1. Poliakrilamitin kimyasal yapısı	25
Şekil 6.2. Ultrasonik polimer zincir kırılması sistemi	26
Şekil 6.3. D1 için viskozite sinyalindeki değişim.....	27
Şekil 6.4. D2 için viskozite sinyalindeki değişim.....	28
Şekil 6.5. D3 için viskozite sinyalindeki değişim.....	29
Şekil 6.6. D4 için viskozite sinyalindeki değişim.....	30
Şekil 6.7. D5 için viskozite sinyalindeki değişim.....	31
Şekil 6.8. İndirgenmiş viskozitenin ultrasonik polimer zincir kırılması ile değişimi.....	32
Şekil 6.9. Baramboim modelinin D1 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	33
Şekil 6.10. OHM modelinin D1 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	34
Şekil 6.11. Giz modelinin D1 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	35
Şekil 6.12. Baramboim modelinin D2 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	36
Şekil 6.13. OHM modelinin D2 deneysel verisi ile değerlendirilmesi.....	37
Şekil 6.14. Giz modelinin D2 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	38
Şekil 6.15. Baramboim modelinin D3 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	39
Şekil 6.16. OHM modelinin D3 deneysel verisi ile değerlendirilmesi.....	40
Şekil 6.17. Giz modelinin D3 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	41
Şekil 6.18. Baramboim modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	42
Şekil 6.19. OHM modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi.....	43
Şekil 6.20. Giz modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	44
Şekil 6.21. Baramboim modelinin D5 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	45

Şekil 6.22. OHM modelinin D5 deneysel verisi ile değerlendirilmesi.....	46
Şekil 6.23. Giz modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi	47
Şekil 7.1. Konsantrasyonu değişimine göre kırılma sabitleri	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. 20 kHz - 5 MHz bölgesindeki ultrases endüstriyel kullanımı (Türk, 2013). 8	
Çizelge 6.1. Poliakrilamit polimer zincir kırılması'na ait deney koşulları.....	26
Çizelge 6.2. Baramboim, Giz ve OHM modelleri için deney verisine göre kırılma parametreleri	47

KISALTMALAR DİZİNİ

OHM	Ovenall – Harrington – Madras Modeli
PA	Poliakrilamit
PD	Polidispersite
UV	Ultraviole

1.GİRİŞ

İnsan kulağının algıladığı frekanstan daha yüksek olan titreşimdeki ses dalgalarına ultrases denir. Ultrases bölgesi ses spektrumunda 20 kHz - 10 MHz arasındadır. Maddede fiziksel ve kimyasal değişimler yapabilen ultrases frekans aralığı ise 20 kHz - 1 MHz bölgesidir. Son yıllarda ultrases kullanımı alanlarında yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Polimer endüstrisi bu uygulama alanlarından birisidir ve ultrases geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ultrasesin polimer ve çözeltilerine, etkileri genel anlamda polimer teknolojisinde ultrasesin kullanım temellerini oluşturmaktadır (Akyüz ve diğ., 2008).

Çözelti içerisindeki polimer zincir kırılması ultrasesin polimer çözeltilerine uygulanmasının ilk etkisidir. Polimer zincirindeki herhangi bir bağın koparılması sonucu molekül ağırlığı veya zincirin boyunun azaltılması polimer zincir kırılması olarak adlandırılmaktadır. Literatürde, polimer zincir kırılması aynı zamanda polimer degradasyonu veya polimer zincir kırılması olarak adlandırılmaktadır (Price, 2003).

Polimer zincir kırılmasının, polimer çözeltilerine ultrases uygulanması sonucunda oluşan kavitasyonun neden olduğu kabul edilen ortak görüşler arasındadır. Ultrases sıvı bir ortamdan geçerken genleşme fazında yeterince güçlü bir negatif basınç uygulanırsa sıvı molekülleri arasındaki kritik uzaklık aşılır ve sıvı içerisinde kaviteler (kabarcıklar) oluşur ve bir noktada şiddetli şekilde çökerler. Bu olay kavitasyon olayı olarak adlandırılır (Paulese ve Lorimer, 2006).

Kavitasyon kabarcıklarının çökmesi aşırı sıcaklık ve aşırı basınç koşullarının çok kısa süreliğine oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca kavitasyon sonucunda oluşan şok dalgaları, türbülans gibi hidrodinamik kuvvetler polimer zincirlerinin kırılmasına neden olmaktadır. Ultrases uygulaması (sonikasyon) ile oluşan gerilimin polimer zincirlerinin orta bölgelerinde en yüksek değeri aldığını ve zincirlerinde ortaya yakın yerden kırılırlar. Uzun polimer zincirlerinin çok rahat kırılıp belli bir değerin altındaki polimer zincirlerinin kırılmadığı da bilinmektedir. Ultrasonik polimer zincir kırılması için literatürde iki parametre tanımlanmıştır. Bunlardan birincisi kırılma sabitidir (degradasyon sabiti). Kırılma sabiti polimer zincir kırılmasının etkili mi yoksa etkisiz mi olduğu hakkında bilgi sahibi olunmasına yardımcı olmaktadır. İkincisi limit molekül

ağırlığıdır. Belirli zincir uzunluğunun altındaki polimer zincirleri kırılmaya uğramazlar (Basedow ve Elbert, 1977).

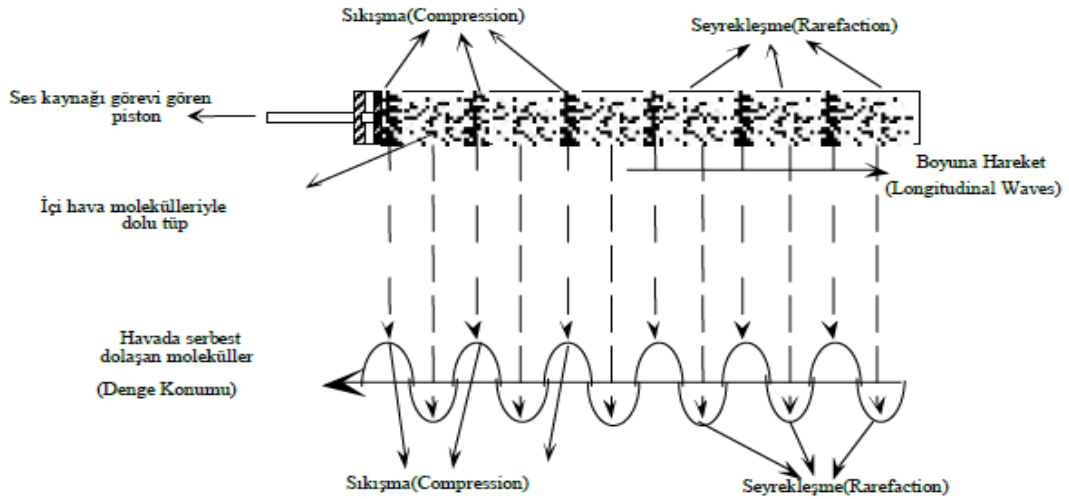
Polimer zincirlerinin ortaya yakın yerden kırılmaları, monomer ve oligomer oluşmaması, polimer zincir boyunun kısılması, yan zincir reaksiyonlarının gerçekleşmemesi polimerin kullanım alanlarına göre çeşitli avantaj sağlamaktadır (Price, 2003).

Polimer çözeltilisine ultrases uygulanması sonucu değişen molekül ağırlığının evrimini tanımlayabilmek için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Geliştirilen modeller genel anlamda aynı görüşe sahiptir ve sonikasyon ile polimer zincir uzunluğunun dolayısıyla viskozitenin azaldığı yönündedir. Sonikasyon ve polimer zincir kırılması ile ilgilendiğimiz bu çalışmamızda deneysel hatalardan kaçmak ve çeşitli teorik modellerin ayrımını daha kolay yapabilmek için, sürekli izleme yöntemi kullanılmıştır. Sürekli izleme yöntemi ile polimer zincir kırılması süresince binlerce veri elde edilerek viskozitenin sonikasyon boyunca nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Daha önceki çalışmada poliakrilamit zincir kırılması incelenmiş ve teorik modellerle kıyaslanması yapılmıştı. Çalışmada farklı olarak poliakrilamit konsantrasyonunun (0,001–0,003 g/ml) aralığında zincir kırılmasına etkisi gözlemlenmiş, poliakrilamit konsantrasyonu artıkça polimer zincir kırılmasının etkisinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca literatürdeki üç teorik modelle deney verilerinin kıyaslanması yapılmıştır.

2.ULTRASES

2.1. Ultrasesin Tanımı

Ses dalgaları, denge durumunda bulunan bir ortamda taneciklerin mekanik titreşimleridir. Maddenin; katı, sıvı ve gaz halindeki ortamlarda yayılan boyuna dalgalardır. Ses verebilen herhangi bir sisteme ses kaynağı, ses kaynaklarının ses vermekteyken yaptıkları hareketlere ses titreşimleri, bu hareketlerde bir tam titreşim süresine ses titreşimlerinin periyodu ve saniyedeki devir sayısına da sesin frekansı denir. Ses dalgalarını oluşturan mekanik titreşimler, maddeyi oluşturan parçacıkların hareketi olarak meydana gelirler. Kaynaktan çıkan enerji, molekülleri harekete geçirir ve moleküller, bu etkiyle beraber denge konumlarını bozar ve birden sıklaşmaya ve seyrekleşmeye başlarlar (Şekil 2.1). Buldukları yerlerde bu hareketleri, enerjilerinin büyüklüğü ile doğru orantı olarak sürdürerek ilerlerler (Leighton, 2007).



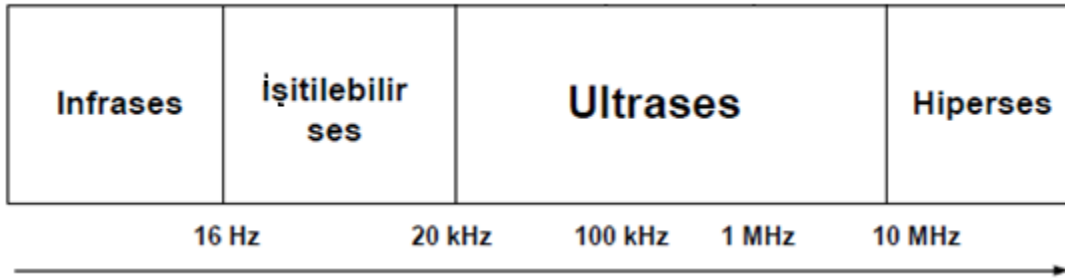
Şekil 2.1. Ses hareketinin gösterimi (Türk, 2013)

İnsan kulağı, frekansı 20 Hz ile 20 kHz arasındaki dalgalı titreşimi algılayabilir. 20 kHz'den fazla olan ses insan kulağı tarafından algılanamayacak kadar

yüksek ses frekansa ise bu frekans bölgesi ultrases bölgesi adı verilmektedir. Diğer bir ifadeyle ultrases, saniyede 20000 veya daha fazla ses dalgasından oluşan mekanik bir enerjidir. Şekil 2.2'de bu bölgeler gösterilmiştir.

Ultrases, piezoelektrik olay ile gelişimi başlar. 1880'de Jacques ve Pierre Curie tarafından, mekanik bir kuvvet etkisi altında kalan kuvars ve turmalin gibi kristal malzemelerin yüzeylerinde elektrik yükleri olduğu keşfedilmiştir. Bu elektrik olay, 1881'de Hankel tarafından piezoelektrik olarak adlandırılmıştır. Yüksek frekanslarda piezoelektrik elemanlar elektrik enerjisini mekanik enerjiye yani ultrasese dönüştürürler (Mason, 1999).

1914 - 1918 I. Dünya Savaşı yıllarında, Fransız fizikçi Langevin tarafından ultrasonik piezoelektrik titreştiriciyi geliştirerek ultrases sonar sisteminin temelini oluşturmuştur (Jordan ve Ounaies, 2001). Bu kadar önemli uygulamalarda yer almasına rağmen piezoelektrik dönüştürücülerin seri üretimi olmadığı için 1950'lere kadar ultrases ile ilgili araştırmalar çok fazla olmamıştır (Mason, 1999).



Şekil 2.2. Ses frekans spektrumu (Akyüz, 2010)

Ultrases frekans aralığına göre çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. 2 MHz'den 10 MHz'e kadar olan frekans bölgesindeki yüksek frekanslı ultrases katı ya da sıvı ortamdan onların yapılarını etkilemeden yıkıcı olmayan bir karakterde geçebilir. Bu aralıktaki ses teşhis amaçlı olarak analiz, fiziksel ölçüm ve tıpta görüntüleme kullanılmaktadır. 16 kHz - 1 MHz frekans bölgesindeki ultrases maddeyle etkileşerek maddede fiziksel ve kimyasal değişimler yapabilir. Bundan dolayı 16 kHz - 1 MHz

arasındaki ultrases fizikte, kimyada ve teknolojide kullanılmaktadır. Sesin bu bölgesi sonokimya ve sonofizik bölgesi olarak isimlendirilir (Mason ve Lorimer, 1988).

Sonokimya genelde 16 kHz - 40 kHz arasındaki frekans aralığında kullanılır, çünkü laboratuvarlar da kullanılan ultrases banyoları ve ultrasesprob sistemleri bu frekans aralığında çalışmaktadırlar (Mason ve Lorimer, 2003).

2.2. Ultrasonik Kaviteasyon Oluşumu

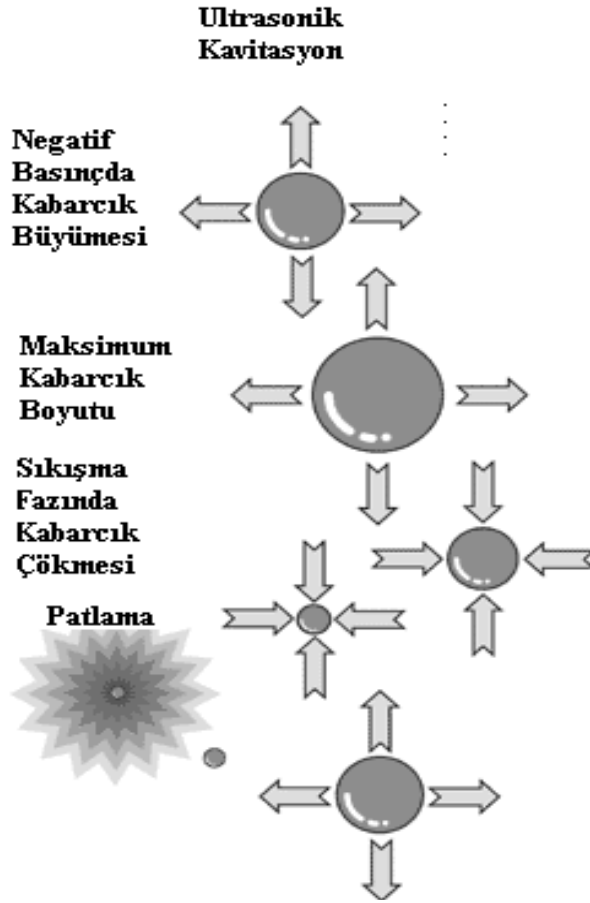
Kaviteasyon, Latince cavus kelimesinden türemiştir ve bir sıvıda buhar kabarcıklarının oluşması anlamına gelmektedir (Leucker, 1998).

Ultrasesin fiziksel ve kimyasal etkileri, ultrasesin direkt moleküler türlerle etkileşmesi ile meydana gelmez. Bunun yerine, ultrasesin kimyasal etkileri sistemin yapısına bağlı olarak birkaç fiziksel etkileşmeden kaynaklanmaktadır. Sonokimya ve Sonofizik için en önemli akustik süreç kaviteasyon olayıdır. Kaviteasyon olayı, gemi pervanelerindeki aşınmanın nedenleri araştırılırken fark edilmiştir. Yanlış yerleştirilmiş pervanelerin su içinde hızlı hareketi, tarakların arka yüzeyinde bir basınç düşüşü oluşturarak ince kabarcıklar üretilir (Gürpınar, 2007).

Kaviteasyon kabarcıkları, bir sıvının şiddetli ultrases dalgaları etkisi altında kalması sonucu üretilebilir. 1918'de Lord Rayleigh sıvılardaki kabarcık çökmesi ve çökme sırasında ortaya çıkan bölgesel sıcaklık ve basınçları veren teorik model geliştirmiştir (Mason ve Lorimer, 1988).

Sıvıya ultrases uyguladığımız da sıvıda, sıkışma ve genişleme evreleri oluşur. Ultrasesin sıkışma evresinde sıvı üzerine pozitif bir basınç uygulanırken sıvı molekülleri birbirine doğru yaklaşır, genişleme evresinde ise sıvı üzerine negatif bir basınç uygulanarak sıvı molekülleri birbirinden uzaklaşmaya başlarlar. Sıvı moleküle negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içerisinde mikro kabarcıklar (kaviteeler) oluşmaktadır. Bu kabarcıklar, birbiriyle sürekli çarpıştırılarak kuvvetli lokal bir enerji ortaya çıkarırlar. Hareketten dolayı sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe, salınım sürecinde değişecektir. Sıvı molekülleri arasındaki çekici kuvvetler sıvının yüzey gerilimini oluşturur. Mikro kabarcık oluşturmak için ultrasesin genişleme fazındaki negatif basıncın sıvı yüzey geriliminden daha üstün olması gerekmektedir. Eğer negatif

basınç sıvıya uygulanırsa, sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan sınır değeri aşılabacaktır ve kabarcıklar ani şekilde çökecektir (Şekil 2.3) (Akyüz, 2010).



Şekil 2.3. Kaviteasyon kabarcığı oluşumu ve çökmesi (Akyüz, 2010)

Saf sıvılar için yüzey gerilimi o kadar büyüktür ki mevcut ultrases kaynaklarının oluşturabileceği negatif basınç kabarcık oluşturmaya yetmez. Sıvıların yüzey gerilimi sıvılardaki safsızlıkla ve gaz kabarcıklarıyla azalır. Birçok sıvı için bu küçük safsızlıklardan yeterince içerir (Apfel, 1997). Teorik hesaplamalar, su içinde kaviteasyonu oluşturmak için oldukça yüksek bir enerjiye ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Örneğin saf su için sınır değerin 10^{-8} cm olduğu düşünülürse, gerekli negatif basınç 1000 atm'lik bir mertebede olacaktır. Fakat en etkili ultrases kaynağı 50 atm basınç oluşturabilmektedir. Pratikte kaviteasyon olayı, sıvının içinde mukavemeti

zayıflatacak merkezler bulunmasından dolayı, uygulanan daha düşük akustik basınçlarda meydana getirebilir (Suslick, 1989).

Artarda gelen sıkıştırma evrelerinde kabarcıklar birlerine çarparak büyük miktarda enerji açığa çıkarırlar. Ortaya çıkan enerji kimyasal ve mekanik etkilere yol açar. Bu etkilerden dolayı açığa çıkan enerjiyi açıklamaya yarayan ve kabul edilen teori sıcak nokta (hot spot) teorisidir (Suslick, 1989). Bu teoriye göre çarpışmalar sırasında Suslick ve grubu bu bölgelerin sıcaklığını 5500 °C, basıncı 500 atm ve soğuma hızı da 10⁹ K/s olarak ölçmüştür. Bu ani yüksek basınç artışları da şok dalgalarının üretilmesine neden olur. Şok dalgası sıkıştırma dalgası olduğundan sıvı içerisinde ses hızından daha yüksek hızlarda ilerler (Suslick, 1990).

Sistemdeki kavitasyon olayında, kararlı ve kararsız olmak üzere iki tür kabarcık vardır. Kararsız kabarcık sıvı ortamında bir akustik hareketinden dolayı fazla süre kalamazlar. Şiddetli çarpışmadan önce başlangıçtaki boyutlarının en az iki misli genişler ve mikro saniye içerisinde hızlı bir şekilde çökerler. Kararlı kabarcık ise birden fazla akustik hareketi kalıcı ve denge boyutlarının etrafında sıklıkla titreşirler. Önceleri kavitasyon etkilerinin yalnızca kararsız baloncukların çarpışmalarından dolayı ortaya çıktığı düşünülmekteydi. Fakat günümüzde, kararlı kabarcıkların çarpışmalarının, sonokimyasal etkinin tümüne önemli bir katkı sağladığına inanılmaktadır (Akyüz, 2010).

2.3.Ultrasenin Kullanım Alanları

Ultrasenin endüstride kullanım alanı hem çok geniş hem de uzun yıllar sürmektedir. Ayrıca bununla beraber ultrasenin yeni uygulama alanları da bulunmaktadır (Mason ve Lorimer, 2003).

Katılarda yayılabilirliği nedeniyle; ürünlerdeki çatlakların tespit edilmesinde, birbirleriyle sürtüp ısıyı artırarak metal ve plastik maddelerde, mekaniksel zorlanma ile çözünme testlerinde kullanılmaktadır.

Suda yayılabilirliği nedeniyle; sıvıların zehirli gazlardan arıtılmasında, derinlik ölçümlerinde, derişik karışımları hazırlanmasında, aletlerin sterilizasyonunda kullanılmaktadır.

Havada yayılabilirliği nedeniyle; hırsız alarmı yapımında, kemirici hayvanların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ultrasen banyoları hijyen işleminde oldukça sık

kullanılmaktadır. Metalleri ince toz haline getirmek için kullanılmaktadır. Yüksek frekans aralığı tıpta görüntüleme ve tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılması ve polimer zincir kırılma süreçlerinde kullanılmaktadır.

20 kHz - 5 MHz bölgesindeki ultrasesin kullanım alanları ve uygulamalarının ana başlıkları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. 20 kHz - 5 MHz bölgesindeki ultrases endüstriyel kullanımı (Türk, 2013).

Alan	Uygulama
İşleme	Katıların sıvı ortamda yayılması, gazsızlaştırma
Temizleme	Tıbbi cihazların temizlenmesi ve kuyumculuk
Kesme	Seramikten gıda ürünlerine kadar doğru şekilde kesilmesi ve delinmesi
Tedavi	Kan pıhtılarının çözünmesi
Sonokimya	Elektrokimya, kataliz, sentez

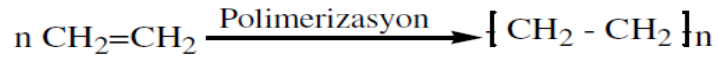
3. ULTRASESİN POLİMERLERE ETKİLERİ

3.1. Polimer Çözeltinin Özellikleri

Polimerler ise birçok monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan çok uzun zincirli moleküllerdir. Polimerler kolay şekil almaları, amaca uygun üretilibilmeleri ve üretim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle her alanda yaygınlaşmıştır (Gür, 2013).

Kimyasal bir tepkimedey, polimerleştirme reaksiyonları, monomerlerin polimer oluşturmasına denir. Aynı monomerlerin oluşturduğu polimerlere homopolimer, en az iki farklı monomerden oluşan polimere ise kopolimer denir. Polimerler büyük moleküllerdir ve aralarındaki Van Der Walls çekim kuvvetleri de güçlüdür. Bu nedenle polimerlerin erime ve kaynama noktaları monomere göre daha yüksektir. Bu özellik de, polimerlerin daha sert, sağlam, dayanıklı madde olmalarını sağlar (Türk, 2013).

Şekil 3.1'de bir monomer türünün C = C bağının açılıp monomerlerin birbirine bağlanması ile polimer dönüşmesi gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Bir polimer zincir oluşumu

Polimerler özelliklerine göre karakterize edilirken molekül ağırlığı veya molekül ağırlığı dağılımı, şekil (konformasyon), moleküler içi ve moleküller arası etkileşmeler gibi özellikleri ön planda tutulur. n - tane birim içeren bir polimer molekülü n-mer olarak isimlendirilir. Burada, n polimerizasyon derecesi olarak adlandırılır. Tepkimelerde birçok zincir oluştuğu için polimerizasyon dereceleri farklı olmaktadır (Teraoka, 2002).

Bir n-merin molekül ağırlığı $M_A = n \cdot M_0$ ile verilir. Burada M_0 verilen bir polimer çeşidi için sabittir ve n'den bağımsızdır. Molekül ağırlıklarını incelediğimizde genel

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

karışımdaki i türü moleküllerin sayısı ve M_i onların molekül ağırlığıdır.

$a = 1$ olması durumunda bu ifade sayı ortalama molekül ağırlığı,

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

ifadesi verilir.

$a = 2$ olması durumunda ortalama molekül ağırlığı,

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

ifadesi ile verilir.

Sayı ve ağırlık ortalama molekül ağırlıkları en sık kullanılan molekül ağırlıklarıdır. Polimer teknolojisinde bu iki molekül ağırlığından yararlanılarak polimer örneği için molekül ağırlığı dağılımının bir ölçüsü olan polidispersite indeksi (PD) tanımlanmaktadır. Polidispersite indeksi genel olarak $PD \geq 1$ 'dir. İdeal durum olan bire eşit olma durumu eşit zincir uzunlukları durumunda gerçekleşir. Ayrıca polimer çözeltilerinde polimer zincirinin durumunu tanımlayan jirasyon yarıçapı, Flory üsteli, ikinci virial katsayı ve Flory etkileşim parametresi gibi çeşitli parametreler mevcuttur (Akyüz, 2010).

Polimer çözeltilerinde en önemli parametrelerden biri de ikinci virial katsayıdır. İkinci virial katsayı, gerçek durum ile ideal durum arasındaki farkı görmemize yardımcı

olur. Polimerlerin ideal durumda olması için ikinci virial katsayısının sıfır olması gerekmektedir (Teraoka, 2002).

Çözelti etkileşme enerjilerinin farkını gösteren parametre ise Flory etkileşme parametresidir (X) ve Flory etkileşme parametresi, çözültide ki etkileşim enerjilerinin farkını gösteren boyutsuz bir parametredir (Akyüz ve diğ., 2008).

3.2. Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi

Viskozite, bir akışkanın, yüzey gerilimi altında bozunma olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilir. Genellikle herhangi bir akış esnasında akışkanın tabakaları farklı hızlarda hareket ederler ve akışkanın akmazlığı, uygulanan kuvvete karşı direnç gösteren tabakalar arasındaki yüzey gerilimlerinden dolayı ortaya çıkar. Newton'un öne sürdüğü üzere katmanlı ve paralel bir akışta, tabakalar arasındaki yüzey gerilimi (τ) bu tabakalara dik yöndeki akışkan kayma hızı (γ) ile orantılıdır. x-ekseni doğrultusundaki hız V_x olmak üzere

$$\gamma = \frac{dV_x}{dy} \text{ şeklinde ve viskozite } \eta = \frac{\tau}{\gamma} \text{ şeklinde verilir (Kulicke ve diğ., 2005).}$$

Newtonyen akış gösteren sistemlerde kayma gerilimi bozunmanın gerçekleşme hızı ile orantılı olarak artmaktadır. Başka bir deyişle kayma geriliminin kayma hızına karşı grafiği lineer bir eğri verir ve bu eğim viskozitedir. Newtonyen olmayan akışkanlarda ise temel karakteristik, viskozitenin kayma hızı ile direk orantılı olmamasıdır (Akyüz, 2010).

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı konsantrasyonda hazırlanan küçük mol kütleli maddelerin çözeltilerinin viskozitelerinden çok yüksektir. Özellikle iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde polimer zincirleri uzamış durumda bulunmaya eğilimli olup viskozitesi daha da artar. Düşük konsantrasyonlarda bile polimer çözeltilerinin, çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir (Akyüz ve diğ., 2008). Polimer çözeltilerinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer konsantrasyonundan ve

sıcaklıktan etkilenir. V hacmindeki bir çözelti veya sıvının akış süresi (t) olarak alınırsa, Poiseuille bağıntısından,

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi PR^4}{8\eta\ell} \quad (3.3)$$

çözeltilerin viskozitesi hesaplanabilir.

Burada R kapiler yarıçapı, ℓ kapiler boyu ve P çözeltinin basıncıdır. Aynı Viskozimetre sistemi çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa R, ℓ ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır. η_0 çözücü viskozitesi ve η çözelti viskozitesi olmak üzere;

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi PR^4}{8\eta\ell} \quad \text{Çözelti} \quad (3.4)$$

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi P_0 R^4}{8\eta_0 \ell} \quad \text{Çözücü} \quad (3.5)$$

Eşitlikleri yazılabilir. Seyreltik çözeltiler için $P = P_0$ varsayımı ile iki bağıntı oranlanarak viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının relatif viskozitesi

$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ bulunur. Polimer çözeltilerinde relatif viskozite her zaman 1'den büyük

değerler alır. Bu sebeple relatif viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine sınırlı etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi

$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0}$ kullanmak daha yararlıdır. Spesifik viskozitenin polimer derişimine

bağlılığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla,

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k^1[\eta]^2c^2 \quad (3.6)$$

verilir (Armstron ve diğ., 2004).

Yukarıdaki bağıntıda k^1 Huggins sabitidir. $\frac{\eta_{sp}}{c}$ oranı viskozite sayısı veya indirgenmiş viskozite olarak tanımlanır. Polimer derişimi artıkça viskozite sayısı küçülür ve limit halde indirgenmiş viskozite, limit viskozite sayısı ya da intrinsik viskozite olarak bilinen $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ eşitliği bulunur (Türk, 2013).

Birbiriyle etkileşmeyen küresel moleküllerden oluşan seyreltik bir çözeltinin intrinsik viskozitesi için $[\eta] = \frac{2.5N_0V_0}{M}$ ilişkisini elde etmiştir. Burada N_0 molekül sayısı, V_0 bir katı molekülün hacmi ve M molekül ağırlığıdır (Armstron ve diğ., 2004).

3.3. Ultrasesin Polimerlere Etkileri

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler yaygın kullanım alanına sahiptirler. Polimerlerin işleme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlardır (Demir ve diğ., 2007). Örneğin işleme özelliği kullanılarak polimer endüstrisinde var olan malzemelerin yüzey özellikleri değiştirilerek çok amaçlı malzeme üretimi yapılmaktadır. Bir polimer örneğinin malzeme karakteri molekül ağırlığına ve zincir yapısına bağlı olarak değişmektedir. Ultrasesin polimer teknolojisinde kullanımının temellerini ultrasesin monomerlere, polimer özelliklerine ve reaksiyonlarına etkileri oluşturmaktadır (Akyüz, 2010).

3.3.1 Ultrasonik Polimer Zincir Kırılması

Bir polimer zincirindeki kovalent bağların koparılması sonucu polimer zincirinin boyunun dolayısıyla molekül ağırlığının azalmasına polimer zincir kırılması denilmektedir. Polimer zincir kırılması birçok metot ile yapılabilmektedir. Çözelti içerisindeki polimerlerin, katı haldeki polimerlere göre ısı transferi ve düşük viskozite avantajları olduğu için çözelti içerisindeki polimer zincir kırılması daha kolay olmaktadır (Akyüz ve diğ., 2008).

Kimyasal polimer zincir kırılmasında polimer zincirini bir arada tutan kovalent bağ herhangi bir noktasından kopabilmektedir. Yani zincir kırılma sabitinin molekül ağırlığından bağımsız olduğu belirlenmiştir. Yapılan araştırmalarda kimyasal polimer zincir kırılmasının rastgele olduğu anlaşılmıştır (Akyüz, 2010).

Termal polimer zincir kırılmasında çözeltinin sadece sıcaklığı artırılarak polimer zincir kırılması meydana gelmektedir. Sıcaklık artırıldığında polimer zinciri üzerindeki herhangi bağın kopması gözlenmiştir. Yani zincir kırılması rastgele bir kırılmadır. Termal polimer zincir kırılması, polimerin moleküler yapısına bağlı bir şekilde gerçekleşir (Price ve diğ., 1992).

Mekanik polimer zincir kırılması ise viskoziteye bağlı bir kırılmadır. Yüksek kayma gerilimleri uygulandığında meydana gelmektedir. Mekanik polimer zincir kırılması reaksiyonların başlatılması ya da hızlandırılması için kullanılmaktadır (Gür, 2013).

Bahsedilen bu yöntemlerin çeşitli dezavantajları vardır. Ultrasonik polimer zincir kırılması ise bu yöntemlerden farklı ve çeşitli avantajlara sahiptir. Literatürde polimer çözeltilerine ultrases uygulanmasıyla molekül ağırlığının azalması ultrasonik polimer zincir kırılması olarak adlandırılmaktadır (Price, 2003).

Ultrases uygulanan (sonikasyon) polimer çözeltilerinde zincirlerin nasıl kopması kesin olarak hala bilinmemekle birlikte kopmanın, ultrases uygulanmasıyla ortaya çıkan kaviteasyonun neden olduğu yönünde görüşler vardır. Ultrasonik kaviteasyon konusunda da bahsedildiği gibi ultrases ile oluşan kaviteasyon kabarcıkları aniden çökmeye başladığında oluşan hız gradyanları şok dalgalarıyla hidrodinamik etkiler, zincirlerin kopmasına neden olmaktadır. Kaviteasyonun önlenmediği sıvılarda da polimer zincir kırılmasının görülmediği bildirilmiştir (Mason ve Lorimer, 2003).

Ultrasonik polimer zincir kırılması limit molekül ağırlığı ve kırılma sabiti olarak isimlendirilen iki önemli parametre vardır. Limit molekül ağırlığı, polimerlerin kırılmaya başladıktan sonra belli bir molekül ağırlığı değerinden sonra durduğunu bize gösterir. Ultrasonik polimer zincir kırılmasının önemli olan bir ölçümü de kırılma sabitidir. Kırılma sabiti polimer zincir kırılmasının etkili mi yoksa etkisiz mi olduğu yönünde bilgi verir. Yapılan araştırmalarda ultrasesin kırma etkisi büyük molekül ağırlıklı polimerler için daha etkili olduğu yönündedir. Ultrasonik kırılma için oldukça önemli olan bu iki parametre sonikasyon şartlarına bağlıdır (Basedow ve Elbert, 1977).

Sonikasyon içerisindeki polimer zincir kırılmaları rastgele meydana gelmeyen bir mekanizmadır. Çözelti içerisindeki polimer zincirleri, ortaya yakın bağlardan kırılırlar (Basedow ve diğ., 1977). Leighton (2007), polimer zincir kırılmasının rastgele olmadığını ilk kez 1960 yılında yapıldığını yayınlamıştır.

Yüksek molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde kırılmanın polimer içerisinde bulunan zayıf bağlardan başladığı bilinmektedir. Oksijen varlığında polimerleştirilen polivinil prolidon zincirlerinde peroksit (O - O) bağlarının yaklaşık 500 C - C bağına karşılık bir tane zincir üzerinde herhangi bir yerde oluştuğunu ve ultrasonik zincir kırılması sırasında C - C bağına göre daha zayıf olan O - O bağında kopmanın meydana geldiğini belirtmişlerdir (Akyüz ve diğ., 2008).

Ultrasonik zincir kırılması, polimer zincirlerinin ortaya yakın yerden kopmaları, monomer ve oligomer oluşmaması, zincir boyunun kısa oluşu ve yan zincir reaksiyonlarının oluşmaması gibi avantajları nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ultrasonik polimer zincir kırılmasının avantajlarından biriside bir polimer örneği kullanarak farklı molekül ağırlığında örnekler elde edilmesidir. Bu özelliğiyle de molekül ağırlığının viskoziteyle ya da eylemsizlik yarıçapıyla ilişkisi ortaya konulabilir (Gür,2013)

4. ULTRASONİK POLİMER ZİNCİR KIRILMASI MODELLERİ

Polimer çözeltilerindeki ultrasonik zincir kırılmasını ilk araştıran Schmid'tir. Yaptığı viskozite ölçümlerinde Schmid polistirenin ultrasonik polimer zincir kırılması gözlemlemiştir. Ultrasonik kırılmanın, kimyasal etkilerin bir sonucu değil de mekanik bir kırılma olduğunu söylemiştir. Schmid'te göre ultrasonik polimer zincir kırılmasının nedeni, çözücü molekül titreşimlerinin polimer zincir titreşimlerinden farklı olması ve bu farklılıktan dolayı da çözücü molekül ile polimer zinciri arasında meydana gelen sürtünme kuvvetinden kaynaklandığı yönündedir. Schmid polimer zincirini bir ipe benzeterek bu ip üzerinde r yarıçaplı kürelerin takılı olduğunu ve polimer zincirinin bir ucundan sabitlenmiş şekilde durduğunu öne sürmüştür. Ayrıca Schmid polimer moleküllerinin serbestçe hareket ettiğini belirterek bu durumda oluşacak sürtünme kuvveti için de bir denklem türetmiştir (Mason ve Lorimer, 2003).

Ayrıca Schmid polimer zincir kırılması için kavitasyonun gerek olmadığını ve polimer molekülü ile çözücü arasında oluşan sürtünme kuvvetinin belirli bir zincir uzunluğundaki polimer moleküllerindeki C - C bağı kırabileceğini öne sürmüştür. Schmid bunlara dayanarak kırılma sabitinin zincir uzunluğuna bağlılığını gösteren kinetik model geliştirmiştir. Kırılma $P_t - P_{lim}$ farkıyla orantılıdır. P_t herhangi bir t anındaki polimerizasyon derecesi ve P_{lim} ise limit polimerizasyon derecesidir. $m_{monomer}$ monomer molekül ağırlığı, c polimer konsantrasyonu ve k_s Schmid kırılma sabiti olmak üzere, bu modelin matematiksel ifadesi Eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$\frac{1}{N_A} \frac{dx}{dt} = k_s (P_t - P_{lim}) = k_s \left(\frac{M_t}{m_{monomer}} - \frac{M_{lim}}{m_{monomer}} \right) \quad (4.1)$$

(Mason ve Lorimer, 1988).

Literatürde bu model çok sık kullanılmaz. Bu çalışmada da değerlendirmeye alınmamıştır.

Ovenall (1958), polistiren ve polivinilasetat çözeltilerinde ultrasonik kırılmayı incelemiştir. Ovenall yaptığı araştırmalarda polimer kırılma hızının moleküler boyutlara

bağlı olduğunu söylemiş ve iki durumun etkili olduğundan bahsetmiştir. İlk durum kesme kuvvetlerinin kırılacak bağa iki taraftan etki yaptığı ve ikinci durumun ise zincir kırılmasında belirli molekül ağırlığından az moleküllerin kırılmadığıdır.

Ovenall tarafından deney verilerine dayanarak kinetik ifade k_0 Ovenall zincir kırılma sabiti olmak üzere,

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \left(\frac{M_t}{m_{\text{monomer}}} - \frac{M_{\text{lim}}}{m_{\text{monomer}}} \right) n_t \quad (4.2)$$

denklemleri ile verilmiştir (Ovenall, Hastings 1958).

Harrington polistiren ve DNA'nın ultrasonik polimer zincir kırılmasını yaparak kırılmanın kaviteleme ile oluşan termal etkiler sonucunda gerçekleştiğini ileri sürmüştür. X_B kırılan hacim sayısı, X kırılacak bağ sayısı olmak üzere ultrasonik polimer zincir kırılma kinetiğini

$$\frac{dX_B}{dt} = k_H X \quad (4.3)$$

denklemleri ile vermiştir.

Matematiksel olarak Harrington'un ultrasonik kırılma kinetik eşitliği ile Ovenall modeli aynıdır (Akyüz ve diğ., 2008).

Baramboim, doğal polimeri ultrasonik etkisiyle kırmaya maruz bırakmış ve kırılmanın mekanik kimyasal etkiyle olduğunu bildirmiştir.

Ayrıca Baramboim kırılma hızı ile kırılacak polimer miktarının orantılı olduğunu söyleyerek

$$M_t = M_{\text{lim}} + (M_{\text{in}} - M_{\text{lim}}) e^{-k_B t} \quad (4.4)$$

denklemini elde etmiştir (k_B ; Baramboim kırılma sabiti). Literatürdeki çalışmalarda bu modelin deneysel sonuçlarla uyumlu olmadığından bahsedilmiştir. Bunu gözlemlemek için bu çalışmada bu model kullanılmıştır.

Malhotra (1982), polistiren zincir kırılması üzerine çalışmalar yaparak kırılmaya kavitasyonun neden olduğunu belirtmiştir. Ayrıca polistiren kırılmasını çeşitli polimer örnekleriyle yapmış ve blok kopolimerler elde etmiştir. Schmid'in kinetik denklemini kullanarak yeni bir kinetik denklem oluşturmuştur. Malhotra'nın geliştirdiği denklem

$$M_t^{-1} - M_{in}^{-1} = k_M t \quad (4.5)$$

ifadesiyle verilir.

Burada k_M kırılma sabitidir. Malhotra modelinin eksikliği kırılmanın önemli parametrelerinden olan limit molekül ağırlığını tanımlamamış olmasıdır. Bu yüzden bu tez çalışmasında kullanılmamıştır.

Madras ve diğ. polistiren ve polivinilakol gibi polimerlerin ultrases ile kırılmalarını incelemiş ve Ovenall–Harrington tarafından bulunan modellerini geliştirmişlerdir. Madras ayrıca polimer zinciri uzunluklarının sonikasyonla azaldığını ve belli bir süre sonra sabit kaldığını gözlemlemiştir. Madras'ın geliştirdiği zincir kırılma kinetiği Ovenall'ın geliştirdiği eşitlik ile aynıdır (Madras ve McCoy, 2001).

Polimer zincir kırılmasının iyi çözücü içerisinde daha verimli bir şekilde gerçekleşeceğini belirtmişlerdir (Giz ve diğ., 2001). Ayrıca yapılan deneylerde çözelti içerisindeki uzun polimer zincirlerinin kısa zincirlere kıyasla daha kolay kırıldıklarını ve polimer zincir kırılmasının zamanla bağlantılı olduğunu söylemişlerdir. Ultrasesle polimer zincir kırılmasında, ortalama molekül ağırlığı evriminin çekilmiş eksponansiyel fonksiyon şeklinde olacağını ve bu evrimin

$$M_t = M_{lim} + (M_{in} - M_{lim})e^{-(k_G t)^\beta} \quad (4.6)$$

denklemiyle ifade edileceğini ispatlamışlardır.

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

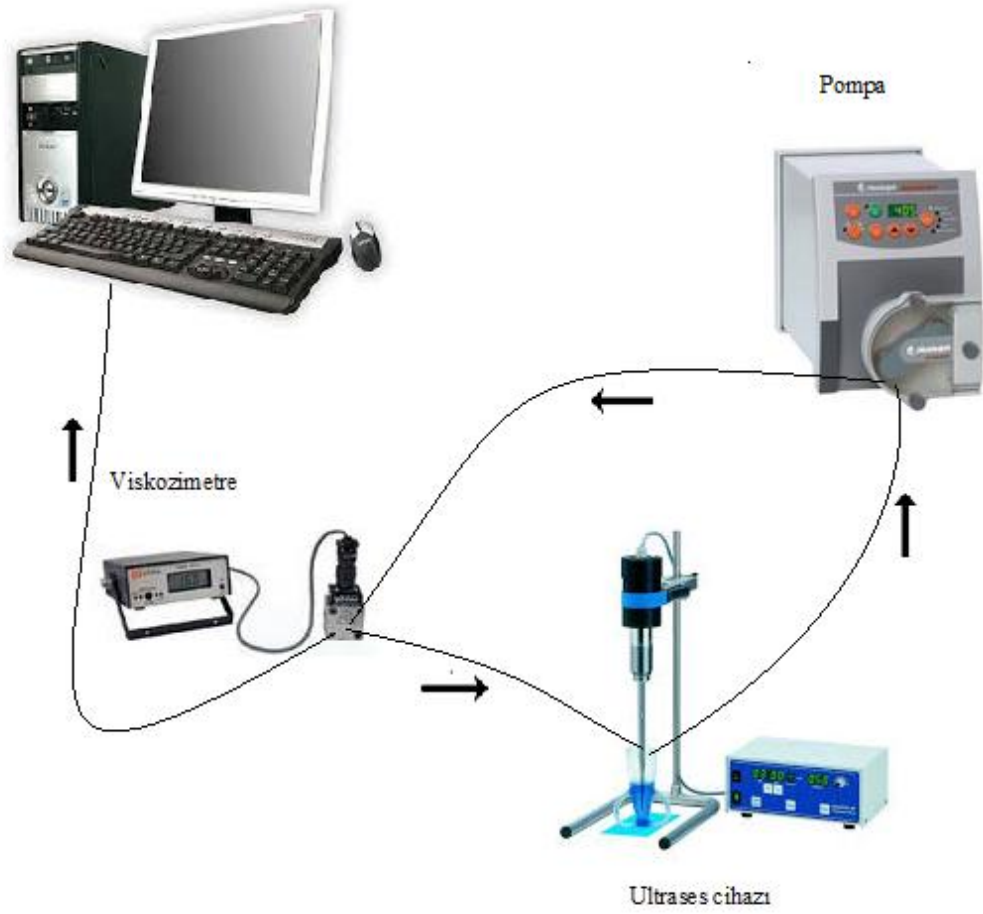
5. MATERYAL ve YÖNTEM

Polimer zincir kırılmasında yaygın olarak sıralı örnekleme metodu kullanılmaktadır. Sıralı örneklemede ultrasese maruz bırakılan polimer çözeltisinden kırılma devam ederken numuneler alınır ve bu numuneler incelemeye tabi tutulur. Sıralı örnekleme metodunun dezavantajlarından birisi numuneler alınmasından kaynaklanan hacim değişikliğidir. Sonikasyon sırasında hacim değişikliği ultrasonik kırılmanın seyrini değiştirir. Diğer bir dezavantajı ise alınan numunelerin incelenmesinin uzun bir zamana yayılmasıdır. Alınan numuneler bekledikçe polimer zincirleri birbiriyle birleşebilir. Ultrasonik zincir kırılmasında kullanılan diğer bir metot ise polimer çözeltisini belirli bir zaman aralıklarında sırayla sonikasyona tutma metodudur. Bu metot polimer çözeltilerinin çok kullanılması gibi bir dezavantaja sahiptir. Ayrıca ilk metottaki gibi zaman dezavantajı da vardır. Tez çalışmamızda, bahsedilen bu iki metodun dışında ve bu metotları dezavantajlarına sahip olmayan ultrasonik polimer zincir kırılması sürekli izleme yöntemi kullanılmıştır (Akyüz ve diğ., 2008).

5.1.Ultrasonik Polimer Zincir Kırılması ile Viskozite Değişiminin İzlenmesi

Ultrasonik polimer zincir kırılması sırasında değişen viskozite, molekül ağırlığı ve kinetiğinin araştırılması için geliştirilen deneysel yöntemlerden olumlu ve olumsuz yanları daha önceki bölümlerde bahsedilmişti.

Bu tez çalışmamızda Afyon Kocatepe Üniversitesi'nde Ali Akyüz tarafından kurulan viskozite izleme sisteminde yapılmıştır (Akyüz, 2010). Bu sistemde viskoziteyi belirleyebilmek için kapiler viskozimetre kullanılmıştır. Peristaltik pompa yardımıyla önce çözücüden (su) daha sonra polimer çözeltisinden ölçüm değerleri alınarak voltaj biriminde bilgisayara gönderilir. Sonikasyona maruz bırakılan polimer çözeltisi sistemden çekilip tekrar sisteme verilmekte ve tekrar geriye döndürülmektedir. Sisteme tekrar geri dönüş olduğu için hacim kaybı da önlenmiş olur. Polimer çözeltisinde herhangi bir seyreltmede yoktur. Sistem, Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Ultrasonik polimer zincir kırılmasının sürekli izlenme sistemi (Türk, 2013)

Sürekli izleme sisteminde her saniyede veri alınmaktadır. Ultrasonik polimer zincir kırılması süresine göre binlerce veri elde edilebilmektedir. Her saniye veri elde edilmesi sonikasyon boyunca viskozite gibi önemli değişkenin incelenmesini kolaylaştırmaktadır.

5.1.1 Viskozimetre Sistemi

Tez çalışmamız kapsamında kullanılan viskozimetre sistemi kapiler, diferansiyel basınç dönüştürücü, basınç sensörü, peristaltik pompa ve bilgisayardan oluşmaktadır.

Validyne marka DP 15-28 model bir diferansiyel basınç dönüştürücü 10 cm veya 20 cm uzunluğunda 0,00025 m yarıçapında bir kapiler ile iki ucundan T bağlantısı yapılarak kapiler viskozimetre oluşturulmuştur (Şekil 5.2). Basınç dönüştürücüsünün

voltaj çıkışı kapiler boyunca basınç düşüşüyle orantılıdır. Belirlenen bir akış hızı için sıvının viskozitesi basınç düşüşüyle Poiseuille bağıntısıyla ilişkilidir.



Şekil 5.2. Kapiler viskozimetre sistemi

Kapiler viskozimetre içerisinde akışkan geçerken sürekli olarak ölçüm alır ve voltaj değerinde bilgisayara yollanarak kaydedilir. Deneylerimizde kapiler viskozimetre sisteminden ilk olarak çözücü (su) geçirilir ve bir referans değeri alınır. Daha sonra polimer çözeltisi geçirilerek çözelti için referans değeri alınır ve sonrada polimer çözeltisine ultrases uygulanmaya başlanır. Bu ölçümler sırasında viskozite değerleri sürekli olarak kaydedilir. Herhangi bir t anındaki spesifik viskozite değeri

$$\eta_{sp,t} = \left[\frac{(\eta_t - \eta_c)}{\eta_c} \right] = \left[\frac{(P_t - P_c)}{P_c} \right] = \left[\frac{(V_t - V_c)}{V_c} \right] \quad (5.1)$$

ifadesiyle bulunmaktadır.

Burada P_t t anındaki kapiler boyunca basınç düşüşü ve V_t voltaj sinyalindeki düşüşe karşılık gelir. P_c ve V_c çözücü için ortalama değerlerdir. Bu çalışmamızda Watson - Marlow 120 S peristaltik pompa kullanılmıştır (Şekil 5.3). Akış hızı toplam 1 ml/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 5.3. Watson –Marlow peristaltik pompa

Peristaltik pompa silikon boru yardımıyla polimer çözeltisinden çekerek kapiler viskozimetreye verir. Basınç dönüştürücüden alınan voltaj sinyali Science Workshop 750 interface ile bilgisayara gönderilir. Data Studio programı yardımıyla voltaj sinyalleri sürekli olarak gözlenebilmektedir.

5.1.2 Ultrases Sistemi

Sonikasyon deneyleri için Bandelin Sonupuls UV - 3100 ultrasonik sistemi kullanılmıştır. Bu sistem HF - generator (GM 3100) ve MS73 ultrases probu içermektedir (Şekil 5.4).

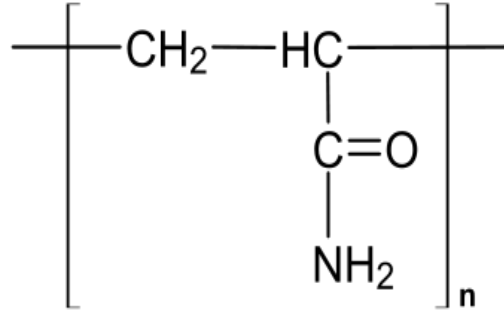


Şekil 5.4. Ultrases sistemi

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1. Deneysel Çalışmalar

Tez çalışmamızda suda çözünebilen bir polimer olan poliakrilamid kullanılmıştır. Poliakrilamid yüksek hidrofilik özelliği nedeniyle diğer iyonik olmayan suda çözünen polimerlerden daha geniş uygulama alanlarına sahiptir. İçme sularının temizlenmesi, plastik üretimi, kağıt üretimi ve boya sanayisi bunlara örnek olarak verilebilir. Genelde poliakrilamid lineer bir polimerdir. Zehirli bir malzeme değildir, ancak çözelti içerisinde akrilami monomeri bulunduğunda zehirli olmaktadır (Akyüz ve diğ., 2008). Poliakrilamidin kimyasal yapısı Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Poliakrilamid zincir kırılması deneylerimizde 100000 g/mol molekül ağırlığındaki malzeme kullanılmıştır.

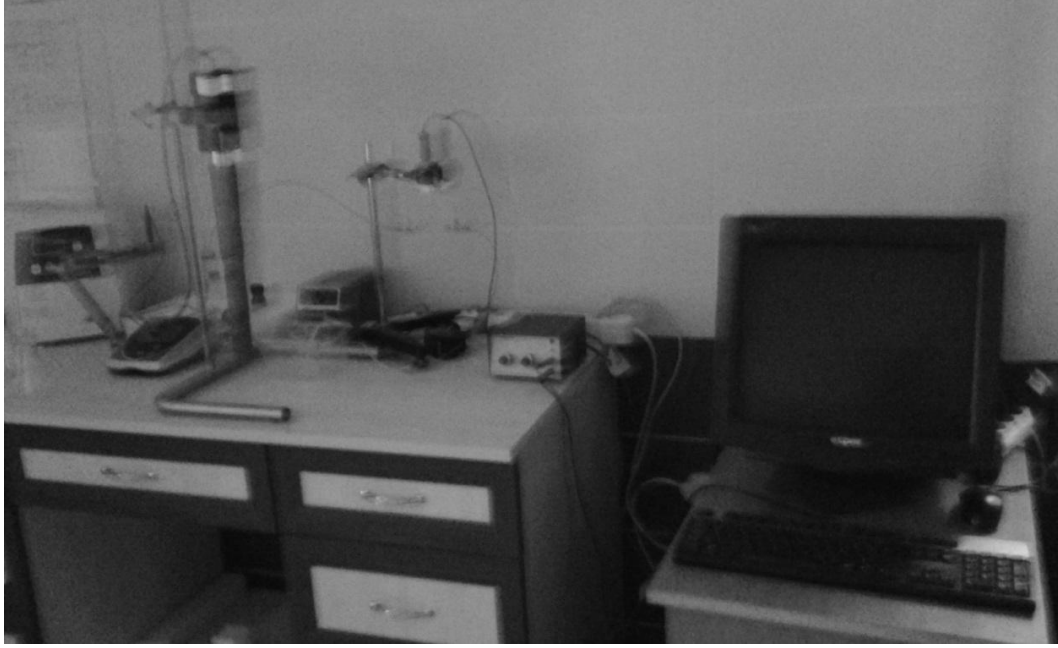


Şekil 6.1. Poliakrilamidin kimyasal yapısı

Kırılma hücresi olarak 100 ml’lik cam balonlar kullanılmış ve prob bu hücrenin tam ortasına dalmaktadır. Deneyler beş farklı poliakrilamid konsantrasyonunda oda sıcaklığında yapılmıştır. Tez çalışmasında amacımız polimer konsantrasyonunun ultrasonik zincir kırılmasının incelenmesidir. Genel olarak polimer konsantrasyonu arttıkça zincir kırılma etkisinin azalması beklenmektedir. Deney koşulları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Sürekli izleme sisteminde öncelikle çözücü peristaltik pompa yardımıyla sisteme verilmiş ve daha sonra polimer çözeltisi sistemden geçirilerek tekrar cam balona

gönderilmiştir. Polimer çözeltisi sistemden geçerken bir süre sonra ultrases açılmış ve polimer zincir kırılması başlatılmıştır. Ultrasonik polimer zincir kırılması sisteminin genel görüntüsü Şekil 6.2'de verilmiştir.

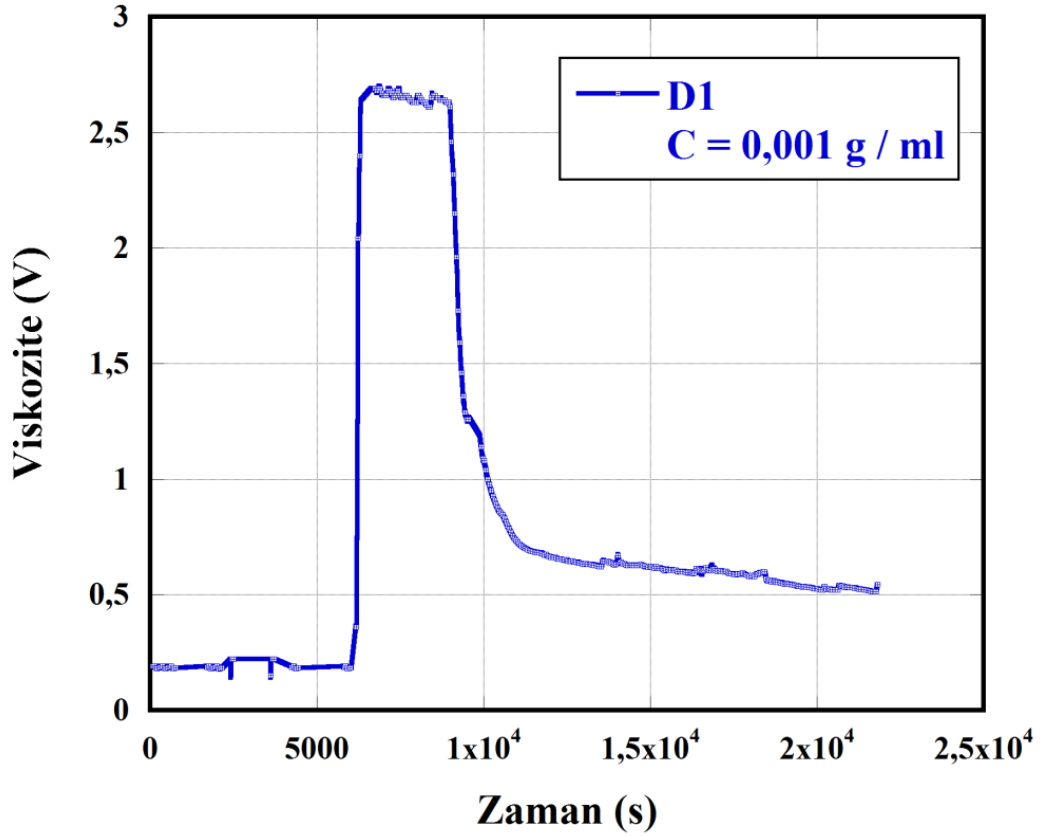


Şekil 6.2. Ultrasonik polimer zincir kırılması sistemi

Çizelge 6.1. Poliakrilamit polimer zincir kırılması'na ait deney koşulları

Deney Kodu	Konsantrasyon (g/ml)	Sıcaklık (°C)	Başlangıç Spesifik Viskozite Değeri	Başlangıç İndirgenmiş Viskozite Değeri (ml/g)
D1	0,0010	25	13, 60	13600
D2	0,0015	25	15,00	10400
D3	0,0020	25	14,85	7650
D4	0,0025	25	16,25	6580
D5	0,0030	25	24,50	17300

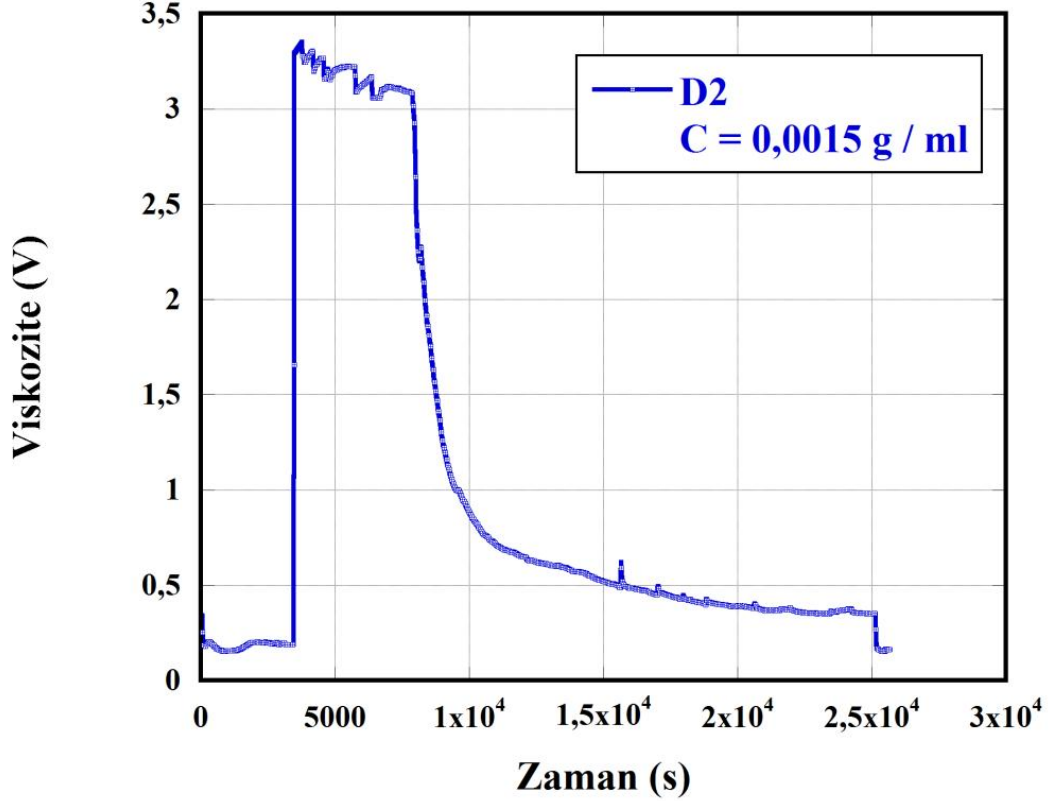
D1 deneyi için voltaj sinyalinin deney süresince değişimi Şekil 6.3'de verilmiştir. İlk olarak saf su geçirilerek saf suyun voltaj sinyali gözlenmiştir ve daha sonra poliakrilamid çözeltisi 0,0010 g/ml konsantrasyonunda 100 ml cam balon hücrede hazırlanmış olan sistemden geçirilmiştir. Deney için ultrases yaklaşık olarak 8000 s'de açılmış ve sonikasyon 14000 saniye boyunca devam etmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ultrases açıldığı andan itibaren viskozite azalmaya başlamıştır. Polimer zincir kırılması, limit bir değere ulaşana kadar devam etmiştir ve limit voltaj değerinden sonra ultrases kapatılarak sistemden saf su geçirilmiştir.



Şekil 6.3. D1 için viskozite sinyalindeki değişim

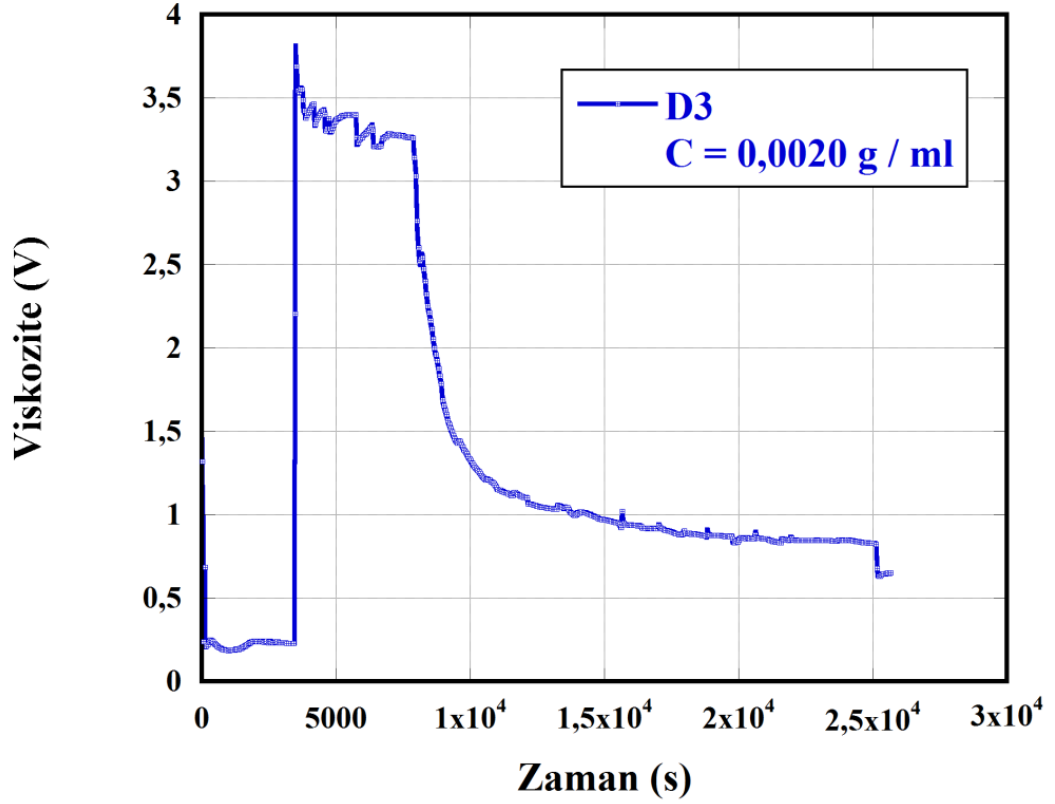
D2 (poliakrilamid konsantrasyonu 0,0015 g/ml) için voltaj sinyalinin deney süresince değişimi Şekil 6.4'de verilmiştir. D2 için ultrases yaklaşık olarak 8000 s'de açılmış ve şekilde de görüldüğü gibi ultrases açıldığı anda viskozite değeri azalmaya

başlamıştır. $2,5 \times 10^4$ s'ye kadar poliakrilamit çözeltisine ultrases uygulanmış ve limit voltaj değerine kadar kırılma devam etmiştir. Limit voltaj değerinden sonra kırılma meydana gelmemiştir. Son olarak sistemden saf su geçirilerek deney sonlandırılmıştır (Akyüz ve diğ., 2008).



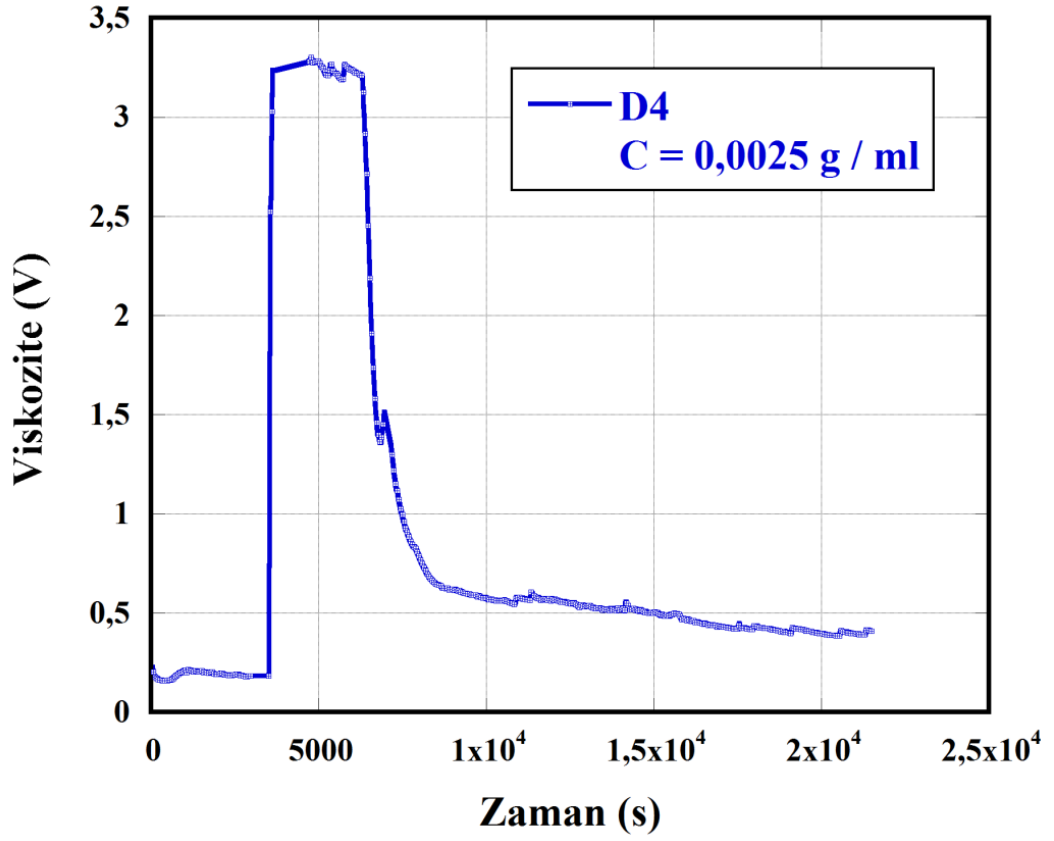
Şekil 6.4. D2 için viskozite sinyalindeki değişim

Poliakrilamit konsantrasyonunun 0,0020 g/ml olarak ayarlandığı D3 deneyi için voltaj sinyalinin deney süresince değişimi Şekil 6.5'te verilmiştir. Ultrases yaklaşık olarak 7500 s'de açılmış ve grafikte de görüldüğü gibi ultrases açıldığı anda viskozite azalmaya başlamıştır. $2,5 \times 10^4$ s'ye kadar poliakrilamit çözeltisine ultrases uygulanmış ve limit voltaj değerine kadar kırılma devam etmiştir. Sistemden son olarak saf su geçirilerek deney sonlandırılmıştır.



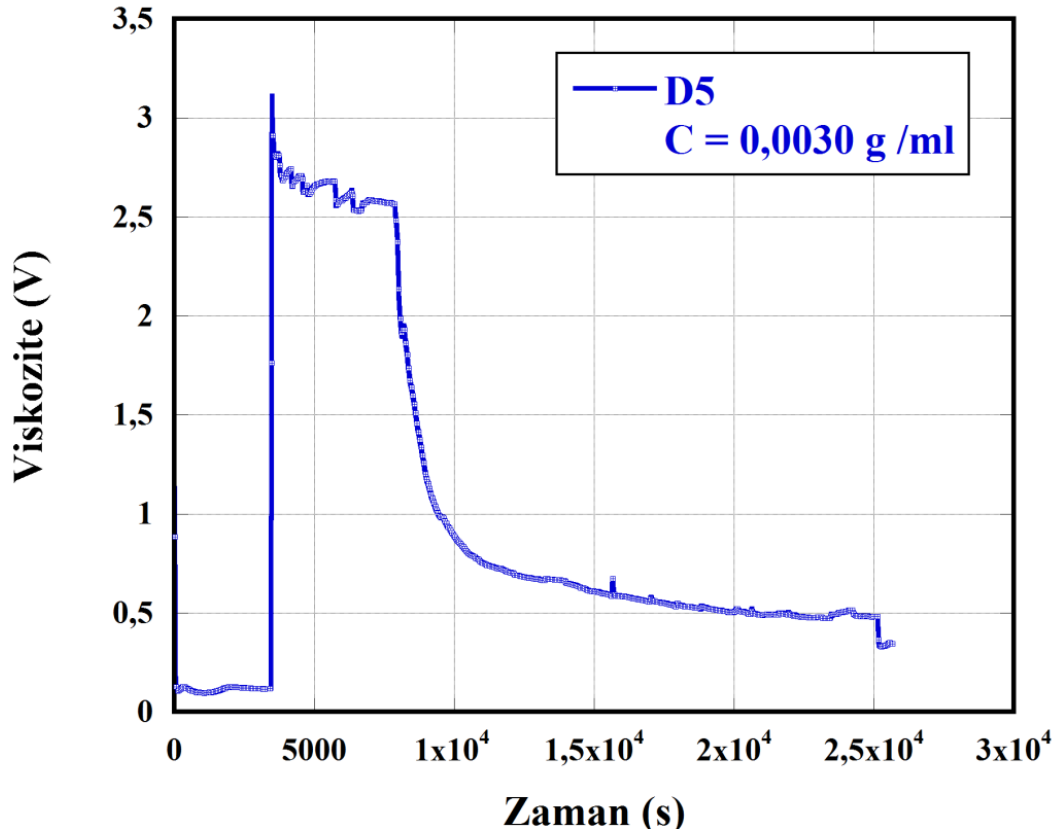
Şekil 6.5. D3 için viskozite sinyalindeki değişim

D4 (0,0025 g/ml Poliakrilamit çözeltisi için) voltaj sinyalinin deney süresince değişimi Şekil 6.6'da verilmiştir. D4 için ultrases yaklaşık olarak 8000 s'de açılmış ve grafikte görüldüğü gibi ultrases açıldığı anda viskozite azalmaya başlamıştır. 2x10⁴ s'ye kadar poliakrilamit çözeltisine ultrases uygulanmıştır. Limit voltaj değerinden sonra kırılma meydana gelmemiştir. Son olarak sistemden saf su geçirilerek deney sonlandırılmıştır.



Şekil 6.6. D4 için viskozite sinyalindeki değişim

0,0030 g/ml'lık için voltaj sinyalinin deney süresince değişimi Şekil 6.7'de verilmiştir. D5 için ultrases yaklaşık olarak 8500 s'de açılmış ve grafikte görüldüğü gibi ultrases açıldığı anda viskozite azalmaya başlamıştır. 2,5x10⁴ s'ye kadar poliakrilamit çözeltisine ultrases uygulanmıştır ve son olarak sistemden çözücü geçirilerek deney sonlandırılmıştır.



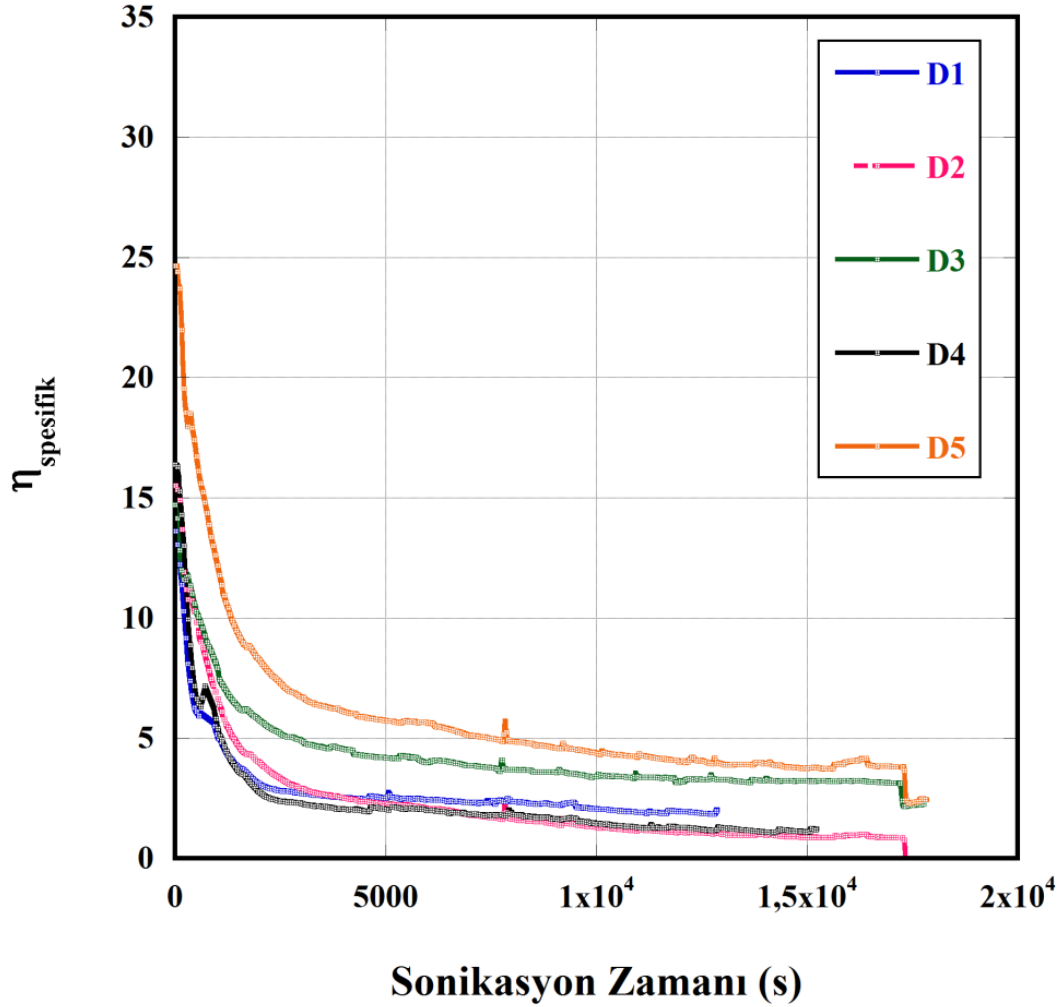
Şekil 6.7. D5 için viskozite sinyalindeki değişim

6.2. Ultrasonik Polimer Zincir Kırılması Modellerinin Denenmesi

Yapılan beş deneyde de yaklaşık 4500 s'ye kadar çözücü yani saf su sisteme verilmiş ve daha sonra poliakrilamit çözeltisine geçilmiştir. Yaklaşık olarak 9500 s civarında da ultrases açılarak kırılma başlatılmıştır. Ultrases açıldığında viskozite değeri azalmaya başlamış ve limit değere kadar bu azalma devam etmiştir. Deneylerden elde edilen voltaj sinyal değerleri Denklem (5.1) eşitliği ile spesifik viskoziteye dönüştürülmüştür. Spesifik viskozite değerleri

$$\eta_{ind} = \eta_{sp}/c \quad (6.1)$$

denklemleri kullanılarak indirgenmiş viskoziteye çevrilmiştir. Şekil 6.8'de bütün deneyler için sonikasyon süresince elde edilen indirgenmiş viskozite değerleri verilmiştir. İndirgenmiş viskozite ultrasesin açılmasıyla birlikte hızlı bir şekilde azalmaya başlamış ve daha sonra belirli bir limit değere ulaşmıştır.

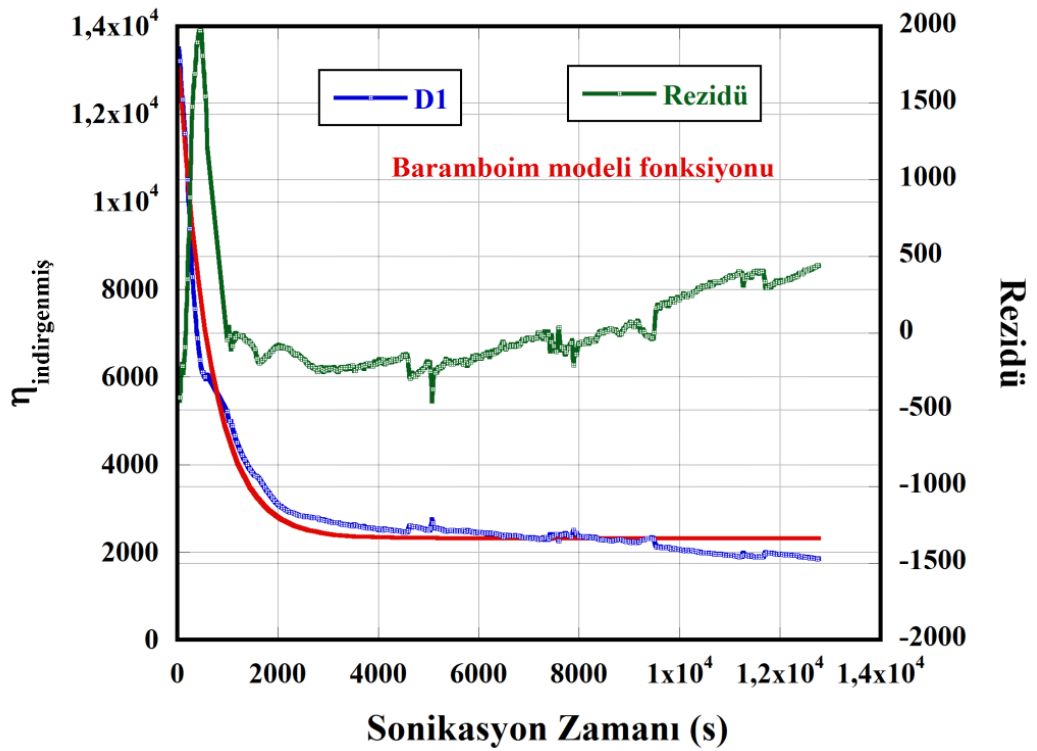


Şekil 6.8. İndirgenmiş viskozitenin ultrasonik polimer zincir kırılması ile değişimi

Şekil 6.9'da teorik modellerden Baramboim modelinin D1 Deneyi için sınanması gösterilmiştir. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Baramboim modelinin deney verileriyle tam olarak uyumlu olmadığı görülmektedir. Baramboim tarafından geliştirilen (4.6) denklemi kullanarak

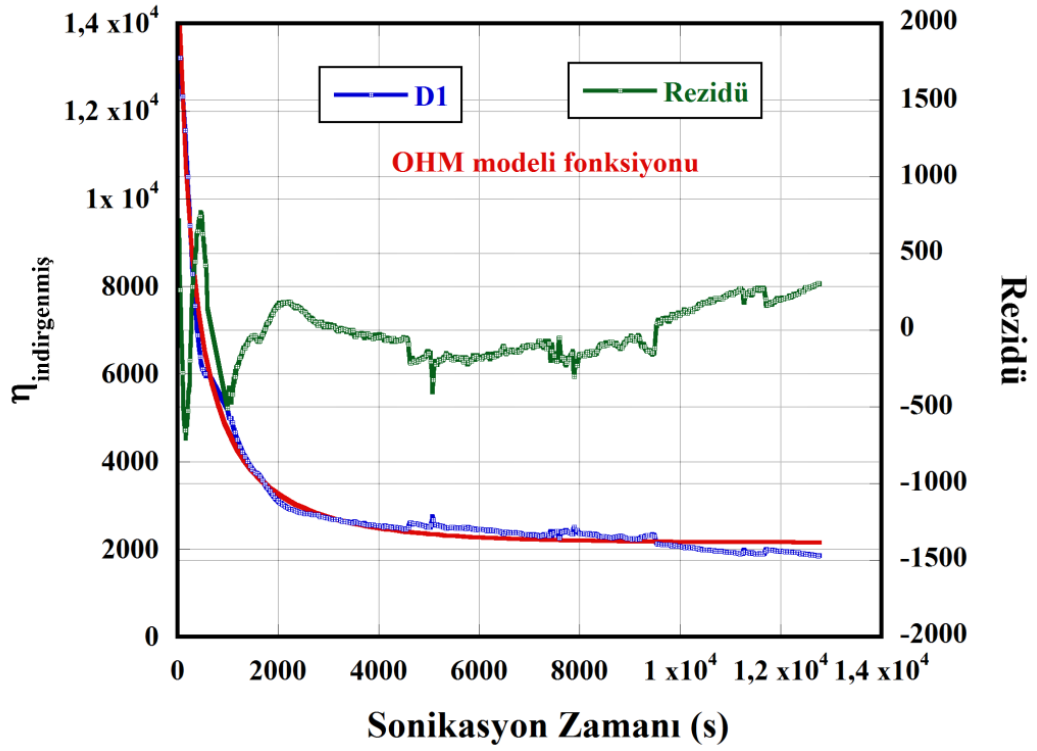
Baramboim kırılma sabiti 0,00146 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 2292 ml/g bulunmuştur.

Şekilde sağ eksenle gösterilen rezidü değerleri olup deneysel ve teorik değerler arasındaki farkı göstermektedir. Modelin uyumluluk gösterebilmesi için rezidü değerinin sıfıra yakın değerlerde olması gerekmektedir. Sol eksen indirgenmiş viskoziteyi gösterir. Kırmızı renkle gösterilen ise teorik değerlerdir. Mavi renk ise deneysel değerleri göstermektedir.



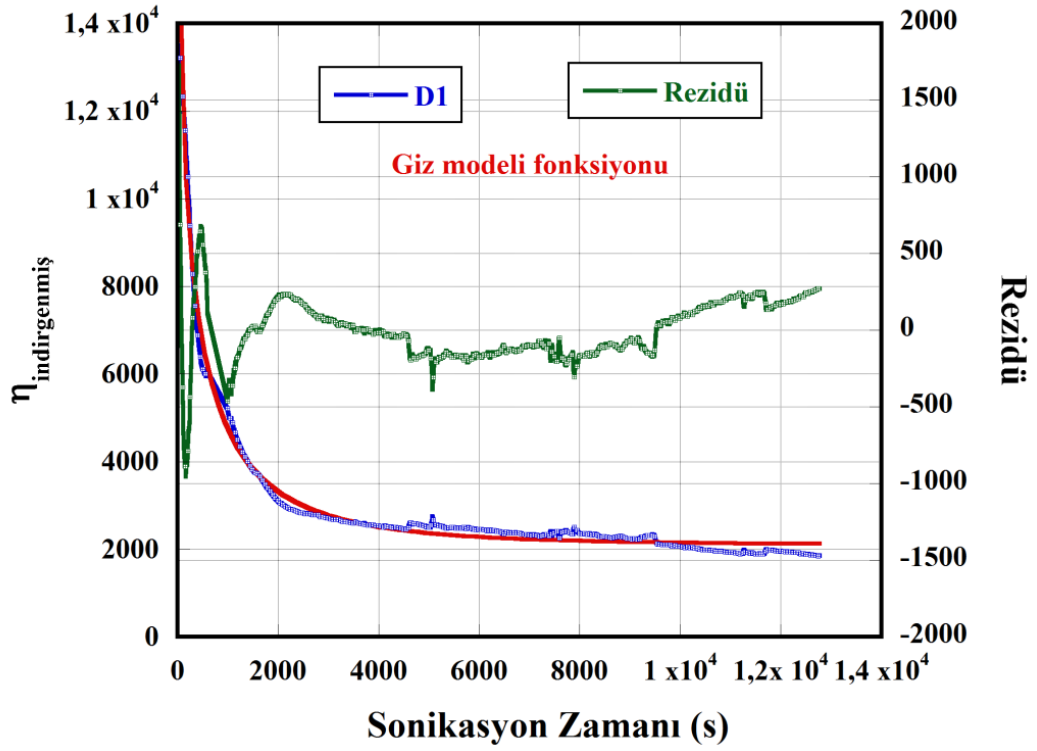
Şekil 6.9. Baramboim modelinin D1 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.10'da teorik modellerden OHM Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında OHM modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. OHM kırılma sabiti 0,000650 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 2150 ml/g bulunmuştur.



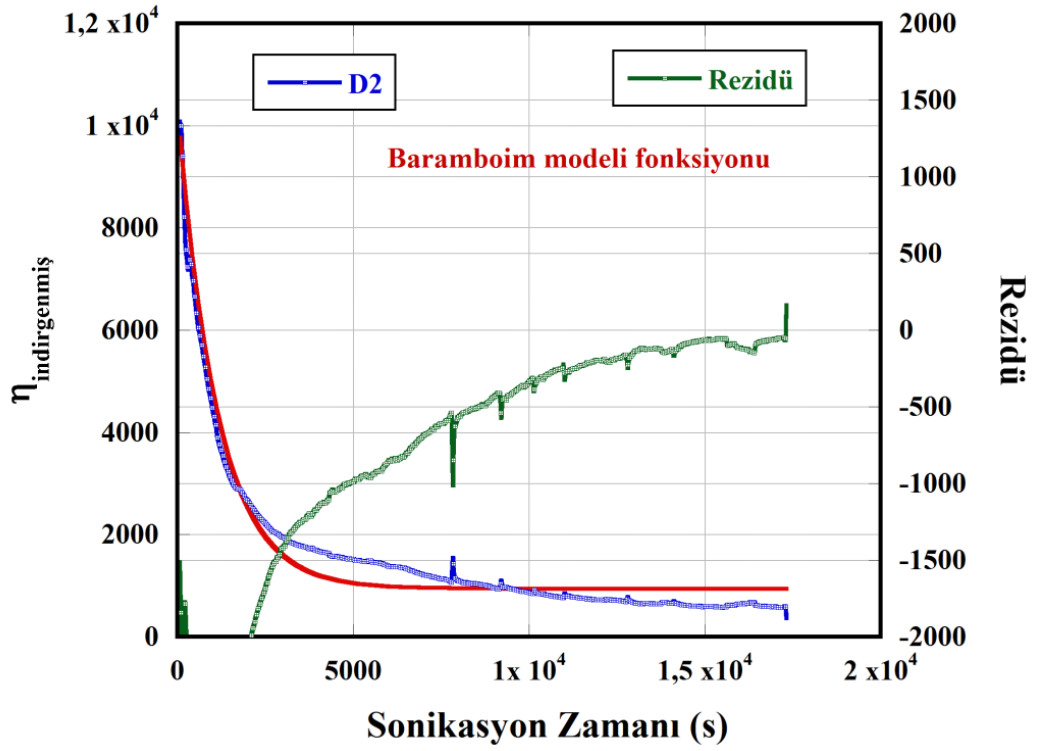
Şekil 6.10. OHM modelinin D1 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.11’de teorik modellerden Giz Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Giz modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Giz tarafından geliştirilen (4.6) denklemi kullanarak Giz kırılma sabiti 0,00611 1/s tir.



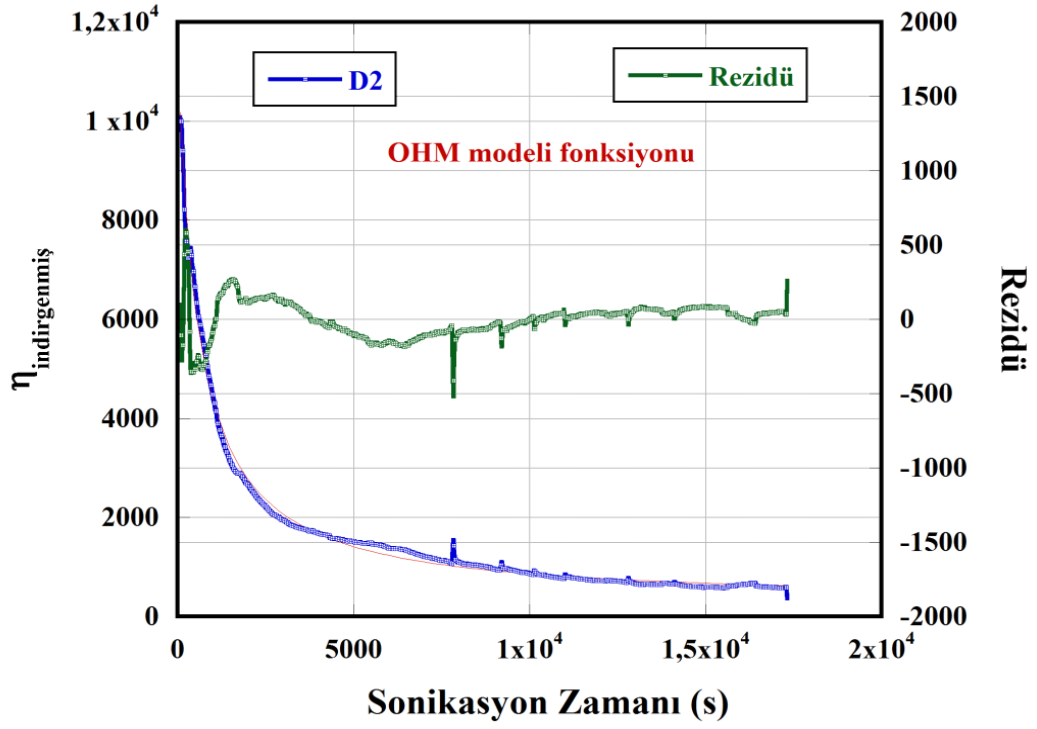
Şekil 6.11. Giz modelinin D1 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.12’de teorik modellerden Baramboim Modeli ile D2 karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Baramboim modelinin deney verileriyle tam olarak uyumlu olmadığı görülmektedir. Baramboim tarafından geliştirilen (4.6) denklemi kullanarak Baramboim kırılma sabiti 0,00137 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 942 ml/g bulunmuştur.



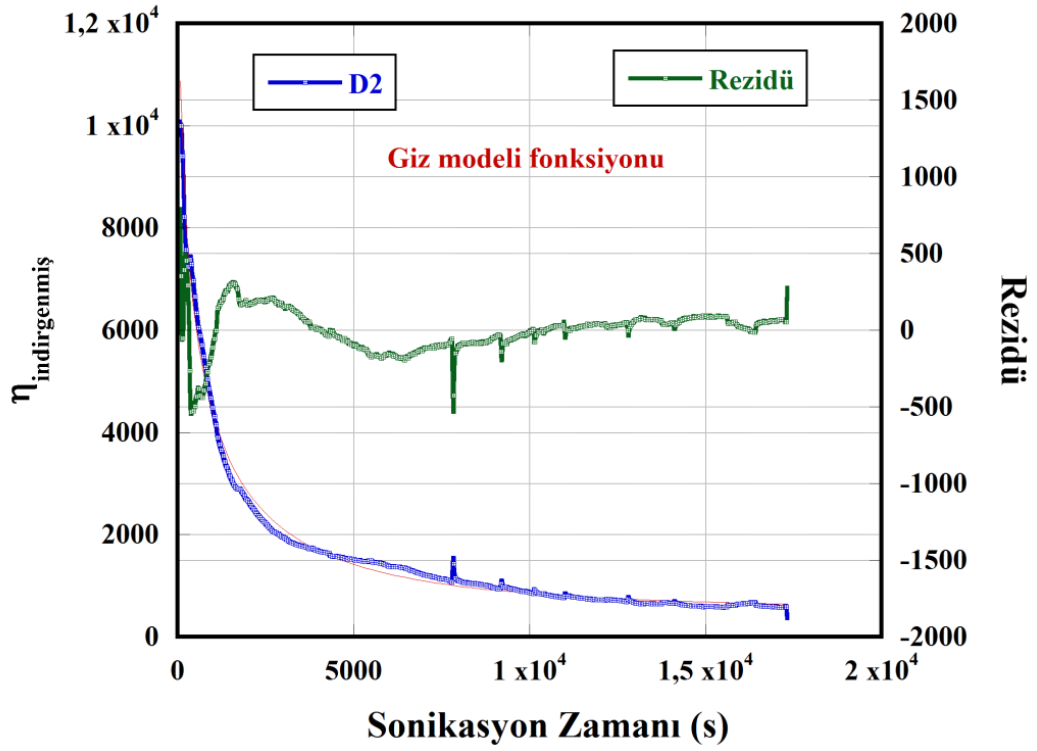
Şekil 6.12. Baramboim modelinin D2 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.13'te teorik modellerden OHM Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında OHM modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. OHM kırılma sabiti (4.4) denklemi kullanılarak $0,000464 \text{ 1/s}$ ve limit indirgenmiş viskozite değeri 430 ml/g bulunmuştur. Şekilde mavi renkle gösterilen rezidü değeri olup deneysel ve teorik değerler arasındaki farkı göstermektedir. Modelin uyumluluk gösterebilmesi için rezidü değerinin sıfıra yakın değerlerde olması gerekmektedir.



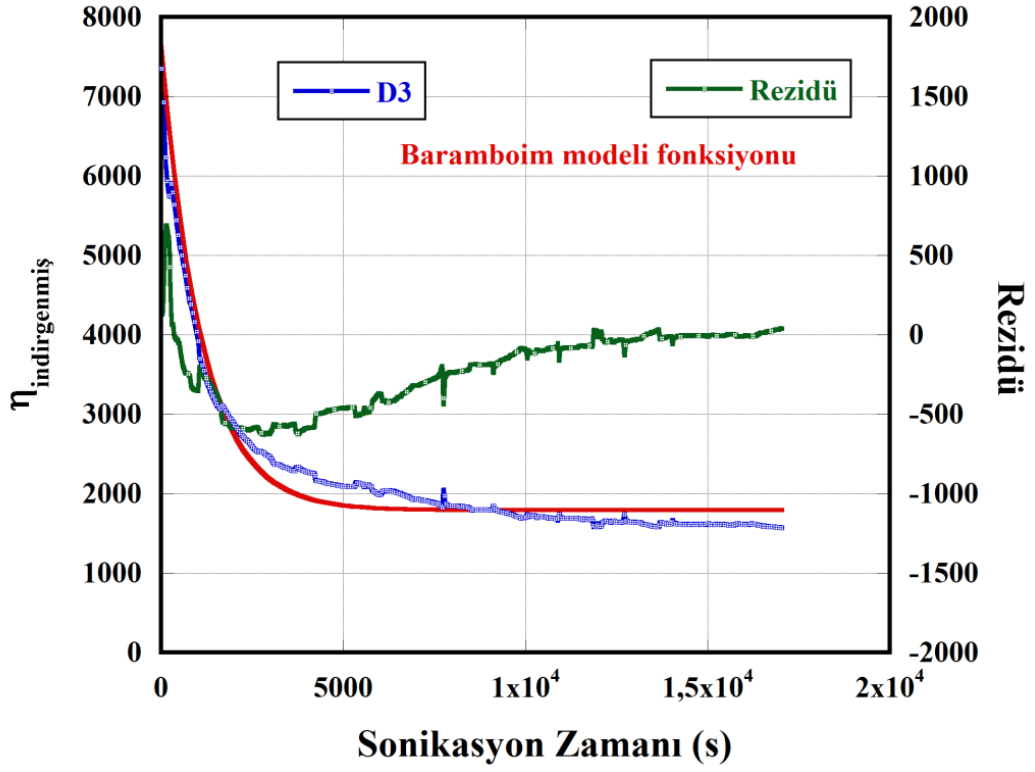
Şekil 6.13. OHM modelinin D2 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.14'te teorik modellerden Giz Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Giz modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Giz kırılma sabiti 0,00430 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 526 ml/g bulunmuştur.



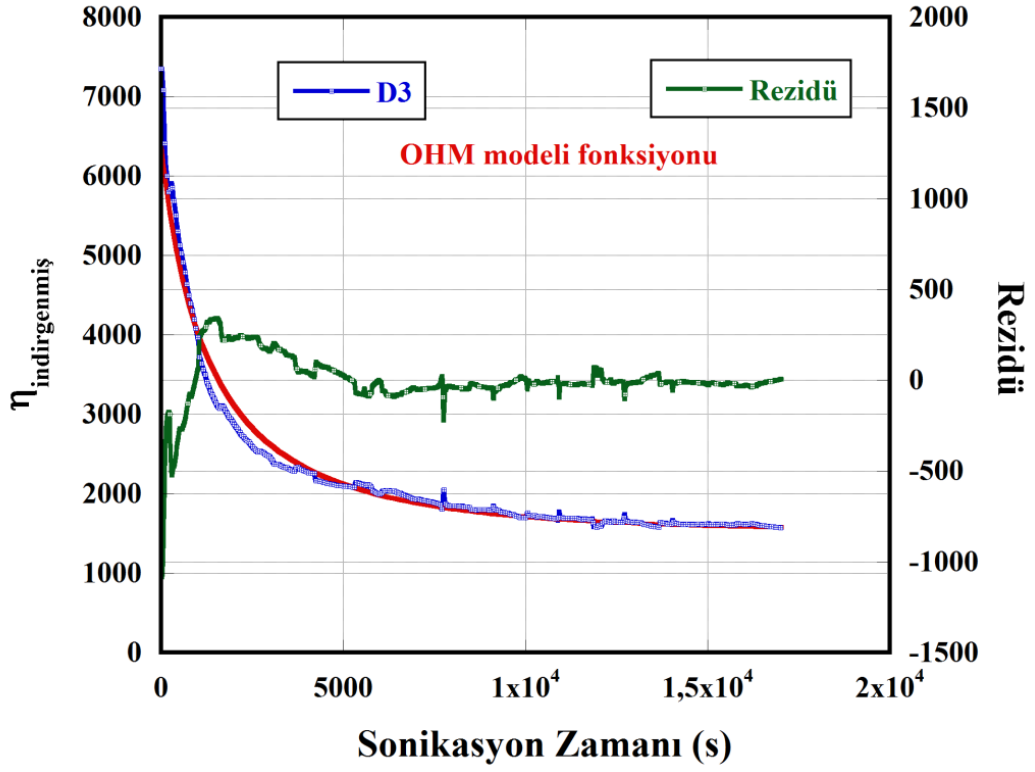
Şekil 6.14. Giz modelinin D2 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.15'te D3 deneyi için teorik modellerden Baramboim Modeli ile deneysel veriler kıyaslanmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Baramboim modelinin deney verileriyle tam olarak uyumlu olmadığı görülmektedir. Baramboim kırılma sabiti 0,00098 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 1790 ml/g bulunmuştur.



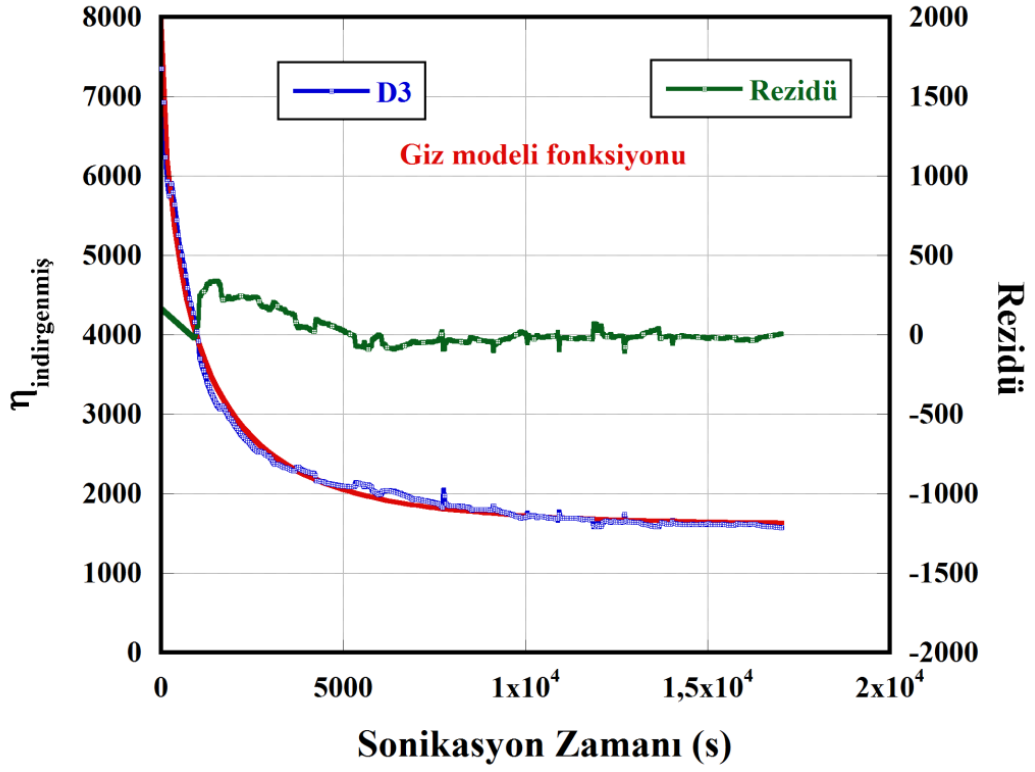
Şekil 6.15. Baramboim modelinin D3 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.16'da teorik modellerden OHM Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında OHM modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. OHM kırılma sabiti 0,000254 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri



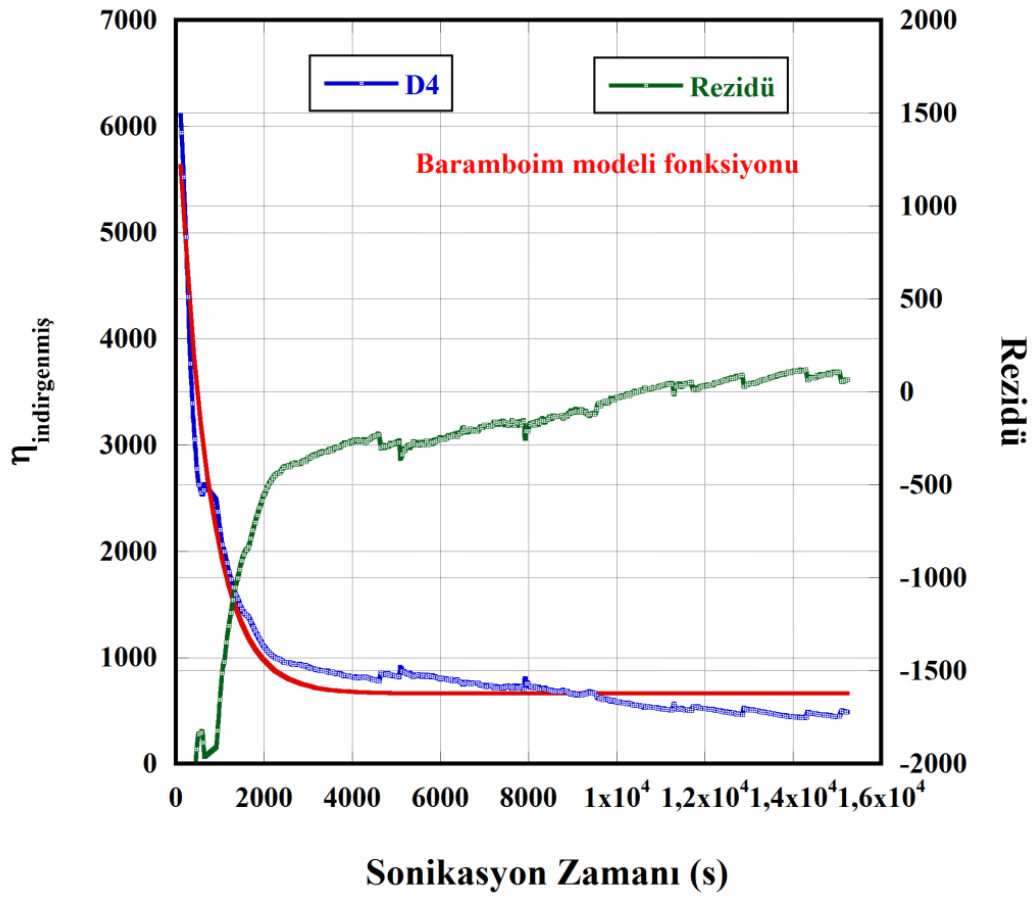
Şekil 6.16. OHM modelinin D3 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.17’de teorik modellerden Giz Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Giz modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Giz kırılma sabiti 0,00263 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 1609 ml/g bulunmuştur.



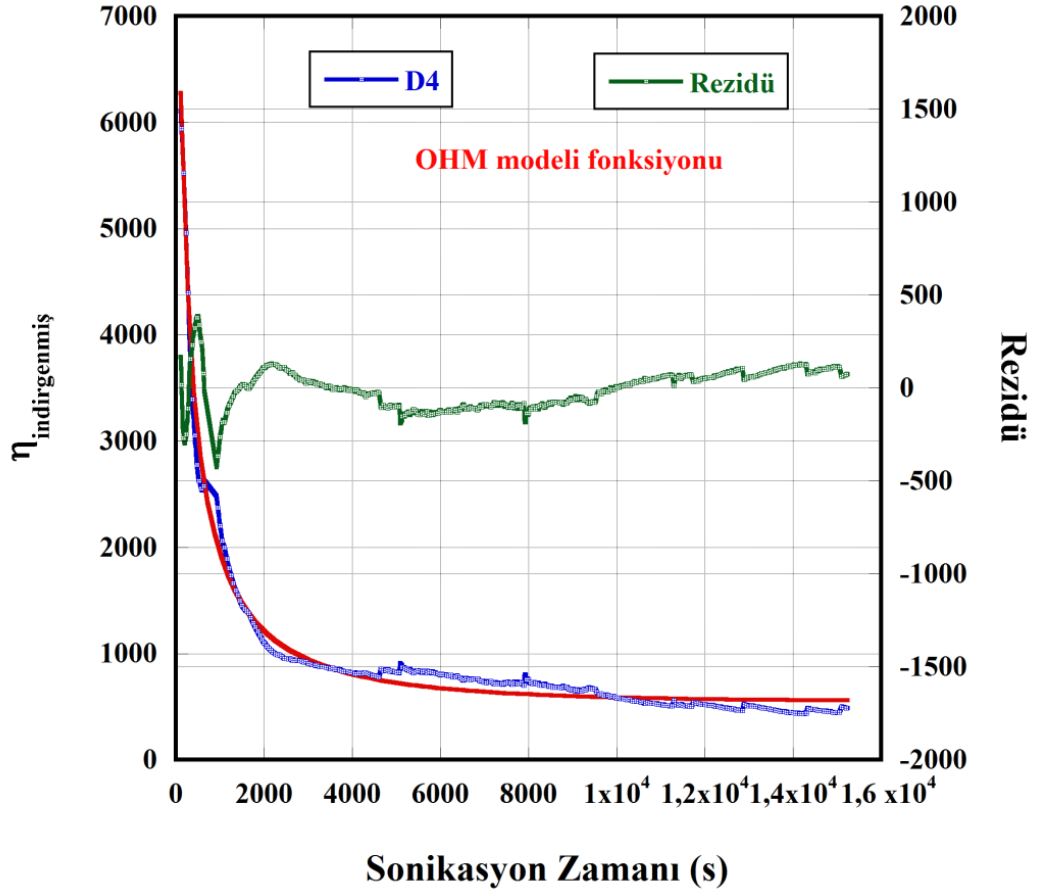
Şekil 6.17. Giz modelinin D3 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.18’de D4 deneyi için teorik modellerden Baramboim Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Baramboim modelinin deney verileriyle tam olarak uyumlu olmadığı görülmektedir. Baramboim kırılma sabiti 0,00095 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 660 ml/g bulunmuştur.



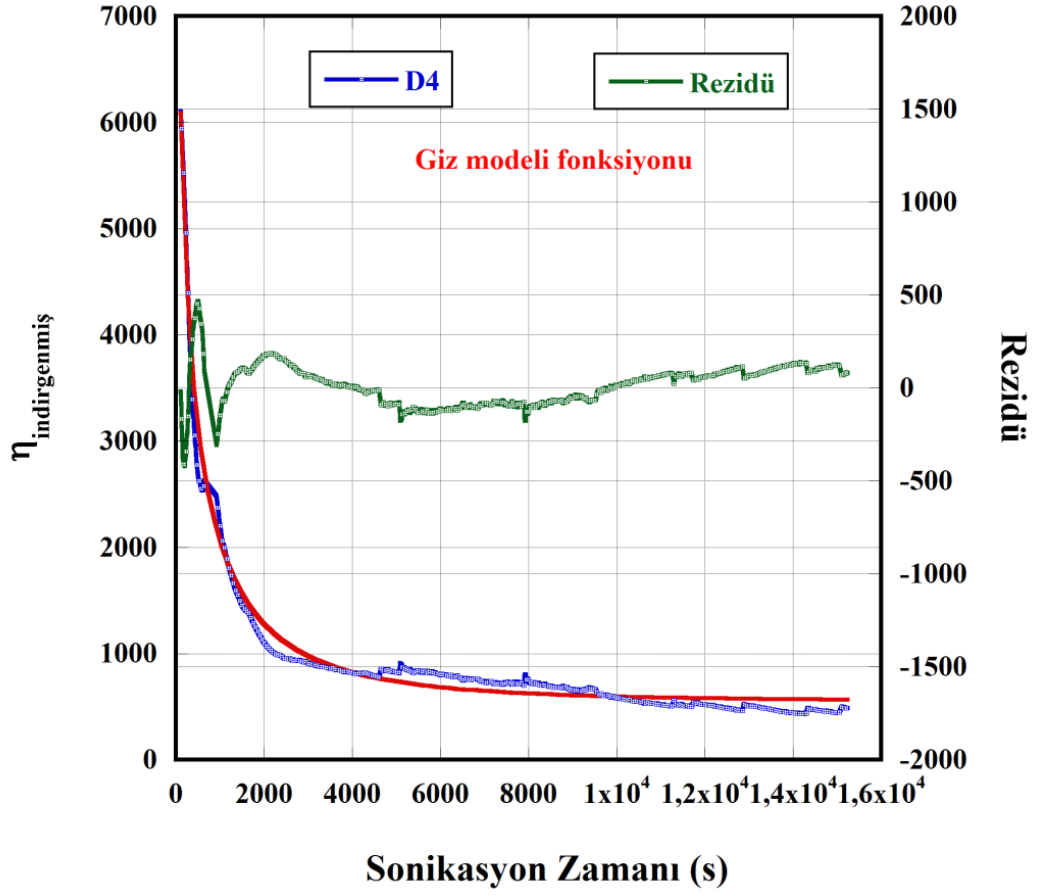
Şekil 6.18. Baramboim modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.19'da teorik modellerden OHM Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında OHM modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. OHM kırılma sabiti 0,000227 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 538 ml/g bulunmuştur.



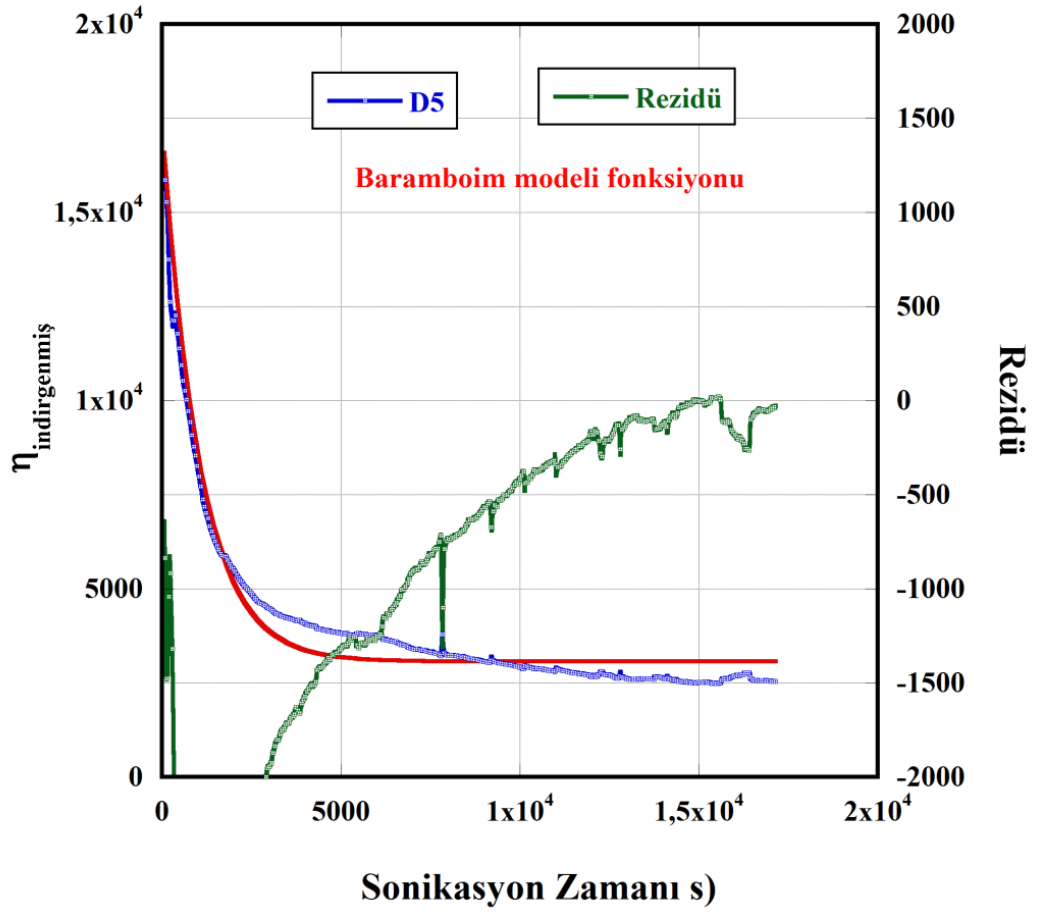
Şekil 6.19. OHM modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.20’de teorik modellerden Giz Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Giz modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Giz kırılma sabiti 0,00204 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 551 ml/g bulunmuştur.



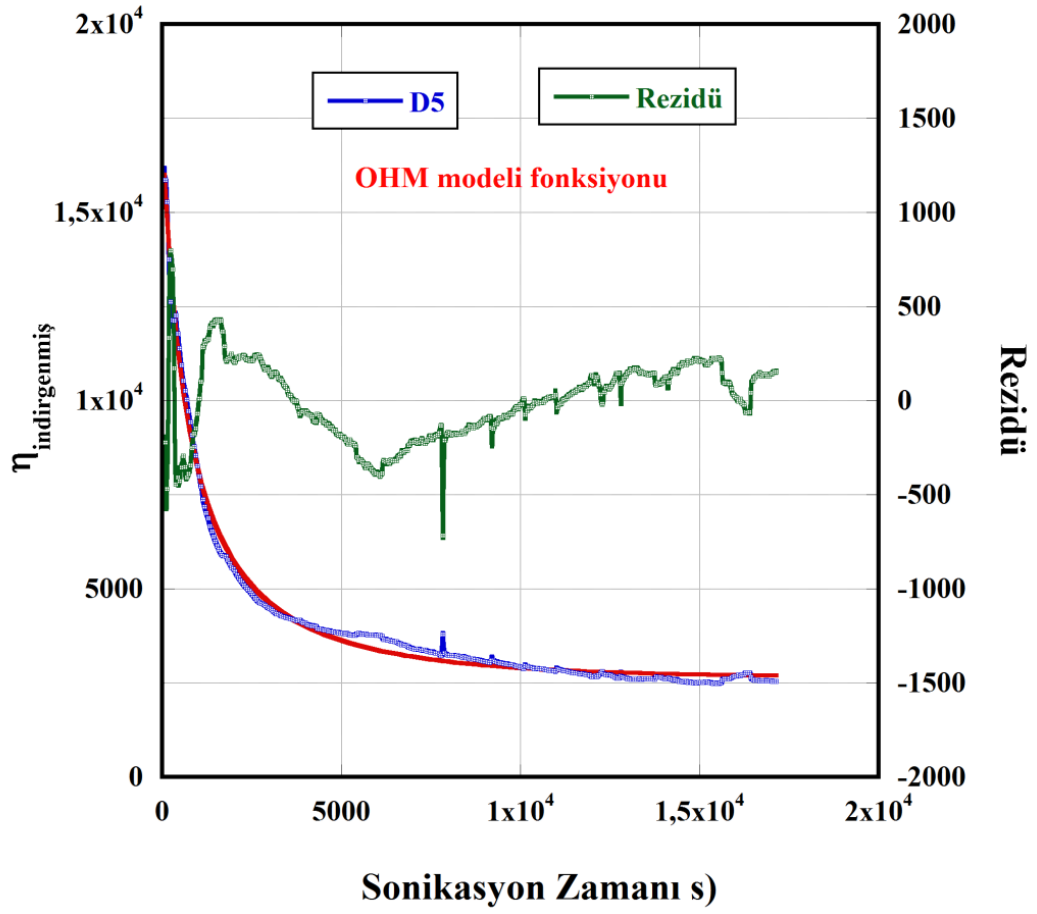
Şekil 6.20. Giz modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.21’de teorik modellerden Baramboim Modeli ile D5 deneyi için deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Baramboim modelinin deney verileriyle tam olarak uyumlu olmadığı görülmektedir. Baramboim kırılma sabiti 0,00080 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 3068 ml/g bulunmuştur.



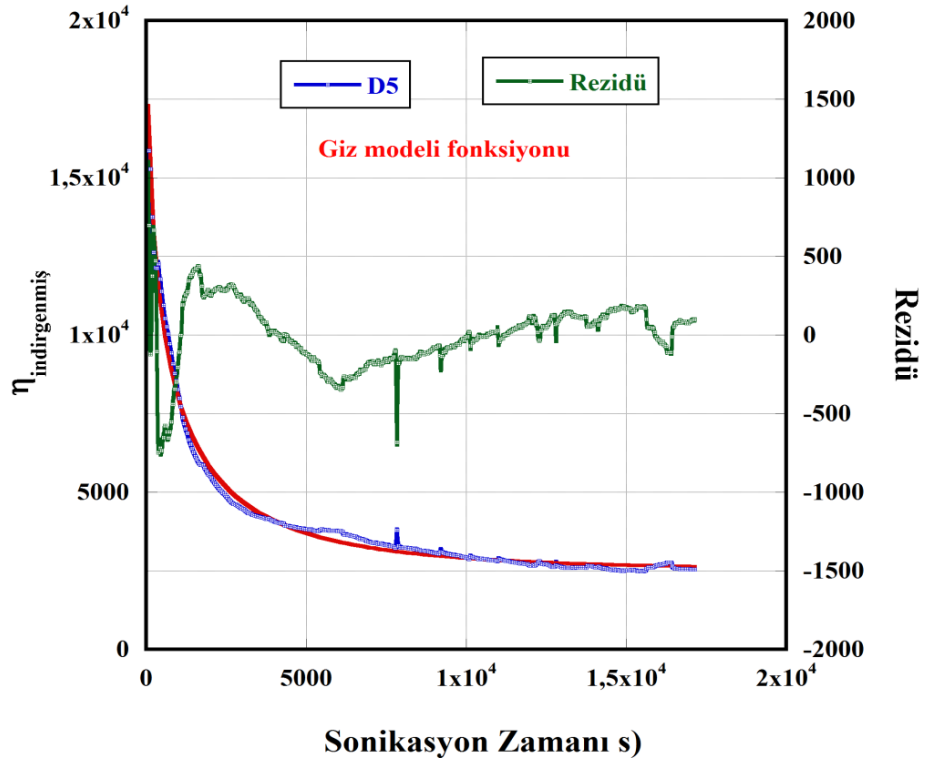
Şekil 6.21. Baramboim modelinin D5 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.22’de teorik modellerden OHM Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında OHM modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. OHM kırılma sabiti 0,000202 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 2646 ml/g bulunmuştur.



Şekil 6.22. OHM modelinin D5 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Şekil 6.23'te teorik modellerden Giz Modeli ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonikasyon süresince elde edilen veriler çerçevesinde rezidü değerlerine bakıldığında Giz modelinin deney verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Giz kırılma sabiti 0,000108 1/s ve limit indirgenmiş viskozite değeri 2506 ml/g bulunmuştur.



Şekil 6.23. Giz modelinin D4 deneysel verisi ile değerlendirilmesi

Tüm deneylerin teorik modellerle sınanması sonucu elde edilen kırılma parametreleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Baramboim, Giz ve OHM modelleri için deney verisine göre kırılma parametreleri

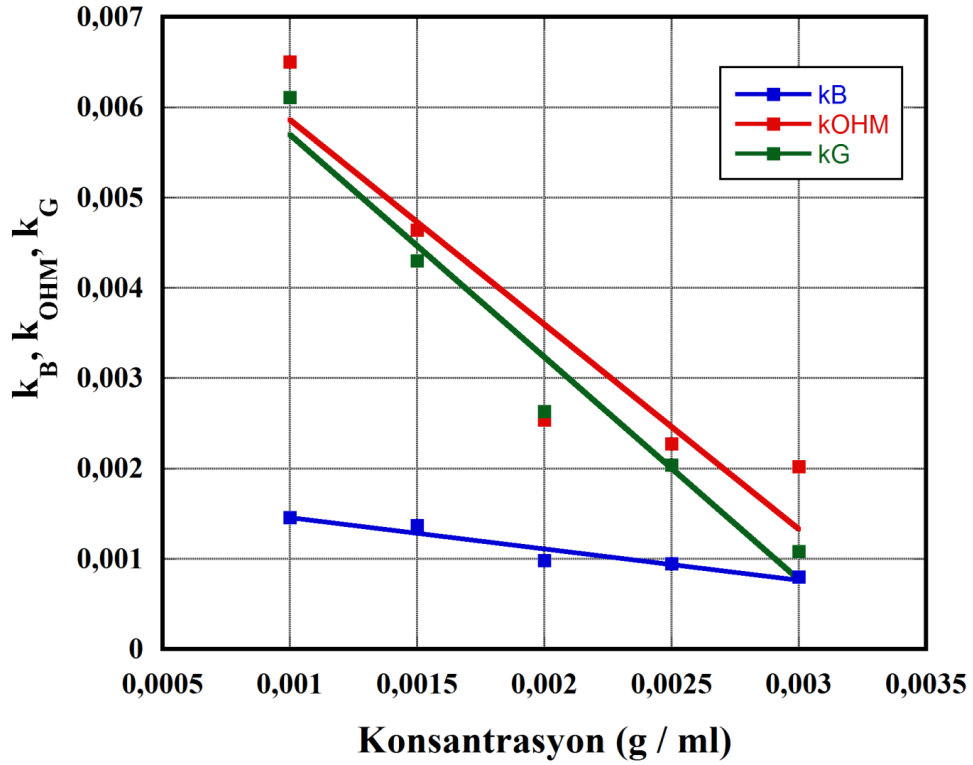
Model	Baramboim		Giz		OHM	
	k_B (1/s)	indirgenmiş limit viskozite (ml/g)	k_G (1/s)	indirgenmiş limit viskozite (ml/g)	k_{OHM} (1/s)	indirgenmiş limit viskozite (ml/g)
Deney 1	0,00146	2292	0,00611	2098	0,000650	2150
Deney 2	0,00137	942	0,000430	526	0,000464	430
Deney 3	0,00098	1790	0,00263	1609	0,000254	1538
Deney 4	0,00095	660	0,00204	551	0,000227	538
Deney 5	0,00080	3068	0,00108	2506	0,000202	2646

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmamızda, genel olarak polimer konsantrasyonunun ultrasonik zincir kırılmasına etkisi incelenmiştir. Bu yüzden literatürdeki bazı çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırma oldukça önemlidir.

Price ve Smith (1993) polistiren inmetilbütiralat ve toluen çözücülerinde yaptıkları ultrasonik degradasyon çalışmasında çözelti içindeki polistiren konsantrasyonu arttıkça kırılma veriminin azaldığını raporlamışlardır. Vijayalakshmi ve Madras (2006) suda çözünebilen polivinilalkolün dört farklı konsantrasyonda (2, 3.5, 5, 10 g/L) gerçekleştirdikleri sonikasyon çalışmalarında en düşük OHM kırılma sabitinin 10 g/L'lik konsantrasyonda; en yüksek OHM kırılma sabitinin ise 2 g/L'de olduğunu bildirmişlerdir. Tang ve Liu (2006) toluen içerisindeki beş farklı konsantrasyon için yaptıkları (ağırlıkça %1, %5, %10, %15, %20) chlorinated polipropilen degradasyonunda polimer zincir kırılması veriminin konsantrasyon arttıkça azaldığını bildirmişlerdir. Desai ve arkadaşları (2008) yine polipropilenin farklı çözücülerde (xylene ve decalin) gerçekleştirdikleri zincir kırılması çalışmasında üç değişik konsantrasyon (ağırlıkça %0.5, %1, %1.5) için konsantrasyon arttıkça kırılma sabitinin azaldığını bildirmişlerdir. Pawar ve arkadaşları (2014) suda çözünebilen polivinil prolidonun üç farklı konsantrasyon (ağırlıkça % 1, %1.5, %2) için yaptıkları zincir kırılması deneylerinde Baramboim zincir kırılma sabitinin konsantrasyon arttıkça azaldığını belirtmişlerdir.

OHM, Giz ve Baramboim modellerinin elde edilen kırılma sabitlerinin değişimi çözelti içindeki konsantrasyonuna göre değerleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi üç modelde çözelti içindeki konsantrasyonu arttıkça kırılma sabitleri değerleri azalmaktadır. Yani daha yüksek konsantrasyonunda kırılma daha az, düşük konsantrasyonunda daha çok etkindir. Bu sonuçta yukarıda verilen literatür sonuçlarıyla oldukça uyumludur.



Şekil 7.1. Konsantrasyonu değişimine göre kırılma sabitleri

Ultrasesin polimer çözeltisine uygulanması süresince çözeltinin viskozitesi azalmış fakat bu azalış bir limit değere kadar sürmüştür. Bu süreç boyunca elde edilen voltaj sinyalleri indirgenmiş viskoziteye çevrilmiştir. Genel olarak deneysel verilerle, teorik veriler kıyaslandığında OHM ve Giz modellerinin uyum içinde olduğu Baramboim modelinin uymadığı sonucuna varılmıştır. Sürekli izleme yöntemi ile binlerce veri elde edilmesi ve teorik modellerin kolayca karşılaştırılması ultrasonik polimer zincir kırılmasının sürekli izleme yöntemi ile incelenmesindeki üstünlüğünü göstermiştir.

Çalışmada poliakrilamit konsantrasyon arttıkça çözeltinin viskozitesi artmaktadır. Çözeltinin viskozitesi artınca da ultrases uygulanınca kavitasyon şiddeti azalmaktadır. Poliakrilamit konsantrasyonunun artması ile polimer zincirleri daha az hareket halinde olmakta; zincirler çözelti içinde daha yumak konformasyonunda bulunmaktadırlar. Çöken kavitasyon kabarcıkları civarındaki hız gradyanları ve hidrodinamik kuvvetler daha az etkili olmaktadırlar. Bu durumda da polimer zincir kırılma verimi azalmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akyüz, A. Ö. 2010. Ultrasesin Polimelere Etkileri. Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Akyüz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A., 2008. Kinetics of ultrasonic polymer degradation: comparison of theoretical models with on-line data. *MacromolChem. and Phys.*, 8: 801 - 809.
- Apfel, R., E., 1997. Sonic effervescence: Atutorial on accoustic vaitation. *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol. 101, no. 3, pp. 1227-1237.
- Armstron, J., K., Bwenby, R., Meiselman, H., Fisher, T., C., 2004. The hydrodynamic radii of macromolecules and their effect on red blood aggregation. *Biophy. Jour.*, 87: 4259-4270.
- Basedow, A. M., Elbert, K., H., 1977. Ultrasonic degradation of polymers in solution. *Adv. In Poly. Sci.*, 22: 83-148.
- Casale, A., Porter, R., S., 1978. *Polymer Stress Reactions* Cilt 2. Newyork: Academic Press.
- Demir, İ., Toppare, L., Şahmetlioğlu, E., 2007. Metal İçerikli İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu adlı Tübitak projesi sonuç raporu. Niğde: Proje No: 104M406.
- Desai, V., Shenoy, M. A., & Gogate, P. R. 2008. Degradation of polypropylene using ultrasound induce dacoustic cavitation . *Chemical Eng. Jour.*, 140: 483-487.
- Encina, M. W., Lissi, E., Sarasua, M., Gargallo, L., Radic, D., 1980. Ultrasonic degradation of polyvinylpyrrolidone: Effect of peroxide linkages. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18: 757-760.
- Flory, P., J., Fox, T., G., 1951. Treatment of Intrinsic Viscosities. *J. Am. Chem. Soc.*, 73: 1904–1908.
- Giz, A. T., Çatalgil-Giz, H., Sunar, M., 2001. A new model for the evolution of the moleular weight distribution of polymers during ultrasonic chain scission. *Macromol. Theo. Simul.*, 10: 117-122.
- Gür, Ş. A. 2013. Ultrasesin suda çözünen polimerik malzemelere etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi) Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Gürpınar, G. 2007. Ses Ötesi Dalgaların Cevher Zenginleştirmede Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi). Osmangazi Üniversitesi.
- Kulicke, W. M., Clasen, C., Lohman, C. 2005. Characterization of water soluble cellulosederivatives in terms of the molar mass and particle size as well as their distribution. *Macromol. Symp.*, 151-174.
- Leightaon, T., 2007. Review what is ultrasound? *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 93:3–83.
- Leucker, R. (1998). www.rwth-aachen.de/English/Forchung/Kavitation.html.
- Madras, G., McCoy, B., J., 2001. Molecular weight distribution kinetics for ultrasonic reactions of polymers. *AIChE Jour.*, 69: 2341-2348.
- Malhotra S., L., 1982. Ultrasonic modification of polymers 2. Degredation of polystyrene substituted polystyrene and polyvinyl carbozole in the presence of flexible chain polymers. *J. Macromol. Sci*, 18: 1055-1085.

- Mason, T., J., 1999. Sonochemistry. New York: Oxford University Press.
- Mason, T., J., Lorimer. 2003. Applied Sonochemistry. Newyork: Wiley VCH.
- Mason, T. J., Lorimer, J., P., 1988. Sonochemistry:Theory, Applications and Uses of Ultrasoun in Chemistry. New York: Ellis Harwood Ltd.
- Ovenall, D., W., Hastings, G., W., Allen, P., F., 1958. The degradation of polymer molecules in solution under the influence of ultrasonic waves, kinetic analysis. *J. Polym. Sci.*,33: 207-212.
- Paulese, J., M., Lorimer, J., P., 2006. Ultrasound in polymerchemistry: Revival of an established technique. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44: 5445 - 5453.
- Pawar, Joshi, P. J., D., K. A., Bande, N., B., Kamble, P., H., Hinge, S., P., Gogate, P., R., 2014. Ultrasound-based treatment approaches for intrinsic viscosity reduction of polyvinylpyrrolidone (PVP). *Ultra. Sonochem.*, 21: 1108-1116.
- Price, G., J., 2003. Recent developments in sonochemical polymerization. *Ultra. Sonochem*, 10: 277-283.
- Price, G., J., Norris, D., J., West, P., J., 1992. Polymerization of methyl methacrylate initiated by ultrasound. *Macromolecules*, 25: 6447-6454.
- Suslick, K., 1990. Sonochemistry. *Science*, 247: 1439-1445.
- Suslick, K., S., (1989). The chemical effects of ultrasound. *Scientific Am*, 2: 80-86.
- Tang, S., Y., Liu, D., Z., 2006. Effect of concentration on ultrasonic degradation of chlorinated polypropylene. *Adv. Tech. Mate*, 8: 180-187.
- Teraoka, I., 2002. Polymer Solutions: An introduction to physical properties. Newyork: John Wiley Sons, Inc.
- Türk, V., 2013. Ultrasonik depolimerizasyon. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Vijayalakshmi, S., P., Madras, G., 2006. Effects of the pH, concentration, and solvents on the ultrasonic degradation of poly (vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 488-4892.

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : KENAN DANIŞ
Doğum Yeri ve Yılı : Düzce - 1972
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce



Eğitim Durumu Kurum ve Yıl:
Lise : Düzce Lisesi - 1988
Lisans : Erciyes Üniversitesi – Fizik Bölümü – 1994
Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi - 2014