

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER ZİNCİRLERİNİN ULTRASES İLE
KIRILMASINDA MOLEKÜL AĞIRLIK DAĞILIMI
EVİRİMİ İÇİN YENİ BİR MODEL**

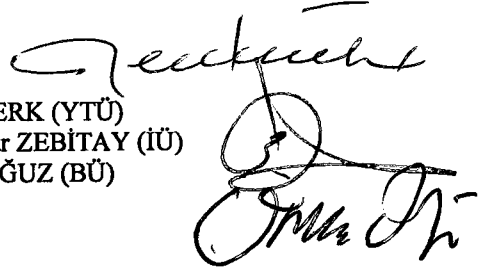
Fizikçi Mehmet Murat SUNAR

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİSTON MERNİTİ**

**F.B.E. Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 25 Ocak 2002
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şevket ERK (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Şehsuvar ZEBİTAY (İÜ)
: Prof. Dr. Ömer OĞUZ (BÜ)



İSTANBUL, 2002

128789

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iii
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. SONOKİMYA.....	3
2.1 Sonokimya Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1 Temel Kavramlar	3
2.1.2 Sonokimyasal Aktiviteyi Kontrol Eden Yasalar	5
2.1.3 Sonokimyasal Reaksiyon Türleri.....	5
2.1.4 Homojen Sıvı Faz Reaksiyonları.....	5
2.2 Polimer Kimyasında Ultrases Uygulamaları.....	6
2.2.1 Polimerlerde Zincir Kırılması.....	6
2.3 Ultrases Ortamında Polimer Kırılması.....	7
2.3.1 Polimer Kırılma Teorisine Giriş.....	7
3. ZİNCİR MOLEKÜLLERİN UZAYSAL KONFİGÜRASYONLARI VE BASİTLEŞTİRİLMİŞ MODEL ZİNCİRLERİN İNCELENMESİ	10
3.1 Bir Zincir Molekülün Konformasyonunun Belirlenmesi.....	10
3.2 Uzaysal Dağılımlar	11
3.3 Dönme İzomerleri Kuralı ve Dağılımların Momentleri.....	13
3.4 Serbest Birleşmiş Zincir	14
3.5 Serbest Zincirin Konum Vektörü Dağılımı ve Fourier Transformu	17
4.1 Glynn-van der Hoff Modeli.....	21
4.2 Doulah Modeli	22
4.3 Öngörülen Modelleme Çalışması	26
4.4 Hesaplama Yöntemi.....	28
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	30
5.1 Öneriler	38
KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	42

SİMGE LİSTESİ

A	Serbest enerji
f_0	En zayıf bağ kuvveti
HI	Heterojenlik indeksi
k_B	Boltzman Sabiti
k_f	Molekölün çevresindeki akışın sürüklenme katsayısı
K	Hız sabiti
l_k	Kuhn uzunluğu
$\overline{M}_w$	Ağırlık ortalama molekül ağırlığı
$\overline{M}_n$	Sayica ortalama molekül ağırlığı
M	Moment
$\overline{M}_{lim}$	Limit molekül ağırlığı
n	Zincir parça sayısı
N	Başlangıçtaki molekül sayısı,
N_T	Monomer birim sayısı
N_K	Bir Kuhn uzunluğundaki monomer birim sayısı
$\overline{N}_{n0}$	zincirlerin başlangıçtaki sayısı
P	Zincirin kırılma olasılığı
P^n	n parçalı bir zincirin başka bir parçaya eklenme olasılığı
$\bar{r}$	Zincirin uçtan uca uzunluğu
R_{sc}	Uygun uzunluktaki zincirlerin kırılma oranları
X	Zincir uzunluğu
ΔP	Dinamik kuvvet
η	Girdapların büyüklük ölçeği
ρ	Ortaman yoğunluğu
ε	Kavitasyon sonucunda ortaya çıkan enerji
v	Efektif dışlanmış hacim

KISALTMA LİSTESİ

GPC	Jel Geçirgenlik Sonuçları
MAD	Moleküler Ağırlık Dağılımı
SEC	Boy Dışlama Sonuçları



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Ses frekans aralıkları	3
Şekil 2.2	Sıvı içerisinde sesin ilerlemesi, kavitasyon kabarcığı oluşması ve çökmesi	4
Şekil 5.2	Hacim parametresi $v=0$ için önerilen modelin sonuçları.....	31
Şekil 5.3	Hacim parametresi $v=1$ için önerilen modelin sonuçları.....	32
Şekil 5.4	Gerçekçi olmayan $v = 500$ dışlanmış hacmi parametresindeki moleküler ağırlık dağılımı.	32
Şekil 5.5	Doulah modeli için moleküler ağırlık dağılımlarına karşılık gelen simüle edilmiş GPC sonuçları.....	34
Şekil 5.6	Yeni model için moleküler ağırlık dağılımlarına karşılık gelen simüle edilmiş GPC sonuçları.	34
Şekil 5.7	Sayıca ortalama moleküler ağırlık evrimi.....	35
Şekil 5.8	Sayıca ortalama moleküler ağırlık evrimi.....	35
Şekil 5.9	Heterojenlik indisindeki değişim.	36
Şekil 5.10	Doulah modelinde molekül ağırlık dağılımının ilk 3 momentinin evrimi.	37
Şekil 5.11	Yeni modelde $v=0$ için molekül ağırlık dağılımının ilk 3 momentinin evrimi.	37
Şekil 5.12	Yeni modelde $v=1$ için molekül ağırlık dağılımının ilk 3 momentinin evrimi.	38

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlarken çalışmalarında bana büyük yardım ve desteklerini esirgemeyen danışmanım sayın Prof. Dr. Şevket Erk'e, sayın Doç. Dr Ahmet Togo Giz'e, tezimin her aşamasında büyük fedakarlıklarda bulunarak bana yardımcı olan sayın Doç. Dr. Huceste Çatalgil Giz'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmam sırasında bana manevi olarak destek olan sayın Prof. Dr. Avadis Simon Hacınlıyan'a, Prof. Dr. İdris Gümüş'e, Prof. Dr. Sami Gezci'ye ve İ.T.Ü. Fizik Bölümü'ndeki herkese yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmam ve yazımı sırasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazımında bana yardımcı olan sayın Ayşe Gorbun ve Esat Pehlivan'a ve çalışmam sırasında beni motive eden tüm bölüm arkadaşlarıma da teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Bu çalışmada, çözelti içinde polimer zincirlerinin ultrasonik kırılması için yeni bir model geliştirilmiştir. Model, polimer zincirlerinin yumak yapısını da gözönüne almaktadır. Yeni model kullanılarak, çözücü nitelik parametresinin çeşitli değerleri için moleküler ağırlık dağılımının zaman içindeki gelişimi elde edilmiştir. Modelin, deneylerle uyumlu olarak, daha iyi çözücüler için daha yüksek kırılma oranlarına ve daha düşük son molekül ağırlığına yol açtığı görülmektedir. Simüle edilmiş jel geçirme kromatografi sonuçları da deneylere uygundur. Bu çalışmada, n monomer birimli bir polimer zincirinin kırılma olasılığı, uçtan uca uzaklığın belirli bir r_{cr} kritik değerini aşma olasılığı ile orantılı olarak alınmıştır. Kırılma olasılıkları hesaplandıktan sonra, her biri n uzunluğunda olan zincir sayısı $N(n)$ 'in, zaman içindeki moleküler ağırlıklarının ağırlık ve sayı ortalaması gelişimi türetilmiştir. Bu modelde moleküler ağırlıklarının ve sayılarının ağırlıklı ortalaması, moleküler ağırlık dağılımlarının ilk üç momenti ve heterojenlik indisi, teta koşulu ve iyi çözücüler için zamanın fonksiyonları olarak bulunmuştur. Sonuçlar, Doulah'ın kırılma olasılığı modeli ile karşılaştırılmıştır. Her iki modelin moleküler ağırlık dağılımına karşı gelen sonuçları GPC (Jel geçirgenlik sonuçları) ile de karşılaştırılmıştır. Doulah modelinde uzun zincirlerin ortadan kaldırılması ve kütlenin sabit bir zincir uzunluğu aralığında toplanmasıyla heterojenlikte ve ortalama moleküler ağırlık sayısında azalma olur. Sonikasyon ilerledikçe, pikte bir kayma yoktur. Yeni modelde, hem uzun zincirlerde bir azalma, hem de bununla eş zamanlı olarak pikte kısa zincirlere doğru belirgin bir kayma vardır. Deneysel GPC sonuçları da pikte kısa zincirlere doğru belirgin bir kayma gösterir. Bu kayma, yeni modelle Doulah modeli arasındaki ana farklılıktır.

Yeni model sonikasyonun iyi çözücülerde daha etkin olduğunu göstermektedir. Bu da gözlemlerle uyushmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Sonokimya, polimer, ultrases, kırılma, jel geçirgenlik sonuçları.

ABSTRACT

A new model for ultrasonic scission of polymer chains is developed. The model deals with the coiled nature of polymer chains. The time evolution of the molecular weight distribution for several values of the solvent quality parameter is obtained. The model leads to higher scission rates and lower final molecular weights for better solvents in accord with the experiments. Simulated gel permeation chromatography results are also in line with the experiments. In the present work the scission probability of a polymer chain of n monomers is taken as proportional to the probability that its end-to-end distance exceeds a certain critical value r_{cr} . After evaluating the scission probabilities the time evolution of the number of chains of length $N(n)$ is derived. The number and weight average molecular weights, the first 3 moments of the molecular weight distribution and the heterogeneity index are found as functions of time for theta and good solvents. The results are compared with the model using Doulah's scission probability. Simulated GPC (gel permeation chromatography) results corresponding to the molecular weight distribution of both models are given.

In Doulah's model the decrease in the heterogeneity and in the number average molecular weight occurs by elimination of long chains and accumulation of mass in a fixed chain length interval. There is no shift in the peak as sonication proceeds. In our model there is both a decrease of long chains and a simultaneous shift in the peak toward shorter chains. Experimental GPC results also show a pronounced shift in the peak toward shorter chains. This shift is the main difference between the new model and Doulah's model.

The new model indicates that sonication is more effective in good solvents. This is also in line with observations.

Keywords : Sonochemistry, polymer, ultrasound, scission, gel permeation chromatography.

1. GİRİŞ

Bu çalışmada, çözelti içinde polimer zincirlerinin ultrasonik kırılması için yeni bir model geliştirilmiştir. Model, polimer zincirlerinin yumak yapısını da göz önüne almaktadır. Yeni model kullanılarak, çözücü nitelik parametresinin çeşitli değerleri için moleküler ağırlık dağılımının zaman içindeki gelişimi elde edilmiştir. Modelin, deneylerle uyumlu olarak, daha iyi çözücüler için daha yüksek kırılma oranlarına ve daha düşük son molekül ağırlığına yol açtığı görülmektedir. Simüle edilmiş jel geçirme kromatografi sonuçları da deneylere uygundur.

Polimer zincirlerinin ultrases ile kırılması, 1930'lardan beri çalışılan bir alandır. Ultrases hem polimerleşmeyi hem de bozunmayı etkiler. Ultrases ile kırılan uzun zincirler tekrar birleşebilir, birleşmeden sonlanabilir ya da aktif bir radikal olarak uzayabilir. Ultrasesin zincir kırma mekanizmasının anlaşılabilmesi için birleşmeden sonlanma en basit ortamı oluşturur. Son uygulamalar polimerik artık malzemelerin degradasyonunu ve biyolojik makromoleküllerin kırılmasını içermektedir (Mason, 1988, Suslick, 1988, Price, 1993). Deneysel olarak en çok incelenen, ortalama molekül ağırlığı ile bunun daha yüksek momentleridir. Ultrasonik degradasyon ürünleri içeren prosedür ve tepkimelerin etkinliğini anlamak için sadece ortalama moleküler ağırlıktaki düşüşü değil, ayrıca sonikasyon sırasında moleküler ağırlığın evrimini de veren bir kırılma modeli gerekir. Ultrases ayrıca sınırlı molekül ağırlığı dağılımı ve blok kopolimer gibi belirli özellikleri bulunan polimerler üretmekte de kullanılmaktadır (Malhorta, 1982, Henglein, 1990 Erolan, 1995, Çatalgil-Giz, 1999). Sonikasyon sırasında moleküler ağırlık başlangıçta hızla azalır, ama sonra dengelenir ve asimptotik olarak bir son değere ulaşır (Suslick, 1988, Price, 1993). Price ve arkadaşları (Price, 1994) deneysel olarak sonikasyonun uygun çözücülerde daha etkin olduğunu göstermişlerdir. Polimer ne kadar uzatılmışsa, son sayı ortalama moleküler ağırlık o kadar ufak çıkmıştır. Elektron spin rezonans deneyleri kırılmanın tercihen zincirin ortasında gerçekleştiğini göstermiştir (Mostafa, 1958).

Kırılma mekanizması birçok kişi tarafından tartışılmıştır. Viskoz kuvvetler, şok dalgaları veya ikisinin bir kombinasyonunun zincir kırılmasındaki ana etken olduğu sıklıkla dile getirilir. Sonikasyon sırasında, sayıca ortalama molekül ağırlığın gelişimini betimleyen fenomenolojik modeller geliştirilmiştir (Mason, 1988). Bu modeller bir kırılma modeline dayanmazlar ve moleküler ağırlık dağılımının gelişimini vermezler.

Bir başka alternatif kırılma modeli de Van der Hoff, Glynn ve arkadaşları (Glynn, 1972, 1973) tarafından geliştirilmiştir ve bu modele göre kırılma ihtimali n^s ile orantılıdır. Burada n polimerizasyon derecesi ve s rastgele bir sabittir. Onlar s değeri olarak 1.25 değerini

önermektedirler. Onların modelinde kırılma noktası zincirin ortasının civarında bir Gauss dağılımının kısıtlanmasıyla elde edilir. Glynn ve Van Hoff modeli tarafından verilen sonikasyona tutulmuş zincirlerin molekül ağırlık dağılımı Doulah modelinden iyidir. Buna karşılık Glynn modeli bir limit molekül ağırlığına ulaşmaz. Bu bakımdan (kendi deneyleri de dahil) deneylere uyumsuzdur. Bu nedenden dolayı, bu model sadece $\bar{M}_w \gg \bar{M}_{lim}$ olduğu durumda geçerlidir.

Doulah (Doulah, 1978) modelinde ultrases(US) ile oluşan kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu türbülans viskozite ile sönmülenerak polimer boyutlarında bir kayma akışı halindedir ve polimer zincirini ters yönle çekerek kopartır. Belli bir ortamda belli bir uzunlukta oluşabilecek maksimum stres molekülü koparmaya yeterse o uzunluktaki ve daha uzun moleküller kopacaktır. Bu model gerçek hayattaki gibi belli bir noktaya kadar gider ve bir limit molekül ağırlığına ulaşınca daha fazla zincir kırılmaz. Doulah modelinde şiddet, sıcaklık ve bunun gibi koşullara bağlı olarak belli bir uzunluğun altındaki zincirler kırılmaz ve kırılabilen zincirlerin kırılma olasılıkları da boylarına yani bakla sayısına bağlıdır. Fakat Doulah modelinde kırılan zincirler bağ yapmazlar ve kırıldıkları gibi kalırlar. Bu modelde gerçekçi olmayan varsayım zincirin uçtan uca mesafesi olarak zincir uzunluğunun alınmasıdır. Bu tüm zincirin rijit bir çubuk olarak kabülüne eşdeğerdir. Çözücü içinde gerçek zincir bir yumak şeklindedir. Kuhn' un serbest zincir modeli uzun zincirler için geçerlidir. Ancak zincirin bakla uzunluğu olarak tek monomer ünitesi değil birkaç monomerden oluşan bir Kuhn uzunluğu alınır. Zincir içindeki yerel olmayan etkilerin en önemlileri Van Der Waals çekim kuvveti ile dışlanmış hacim etkisidir. Flory bu etkileşimleri sıcaklığa bağlı bir eşdeğer dışlanmış hacimle ifade etmiştir. Belli bir çözücü ve belli bir sıcaklık için (Theta koşulu) bu etkilerin birbirini götürdüğü ve eşdeğer dışlanmış hacmin sıfır olduğu kabul edilir. İyi çözücülerde dışlanmış hacim etkisi baskındır.

Bu çalışmada, n monomer birimli bir polimer zincirinin kırılma olasılığı, uçtan uca uzaklığın belirli bir r_{cr} kritik değerini aşma olasılığı ile orantılı olarak alınmıştır. Kırılma olasılıkları hesaplandıktan sonra, her biri $N(n)$ uzunluğunda olan zincir sayılarının zaman içinde gelişimi türetilmiştir. Bu modelde molekül ağırlıklarının ve sayılarının ağırlıklı ortalaması, moleküler ağırlık dağılımlarının ilk üç momenti ve heterojenlik indisi, teta koşulu ve iyi çözücüler için zamanın fonksiyonları olarak bulunmuştur. Sonuçlar, Doulah'ın kırılma olasılığı (bundan sonra Doulah modeli olarak anılacaktır) modeli ile karşılaştırılmıştır. Her iki modelin moleküler ağırlık dağılımına karşı gelen sonuçları GPC (Jel geçirgenlik sonuçları) ile de karşılaştırılmıştır.

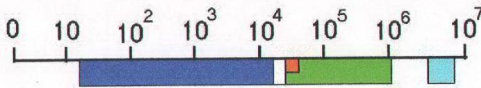
2. SONOKİMYA

2.1 Sonokimya Hakkında Genel Bilgiler

Ultrasesin kimyada kullanılması (sonochemistry-sonokimya) kimyacıya çok çeşitli reaksiyonlar için gereken kimyasal aktifleşmeyi kolay ve basit bir şekilde sağlar. 1986 da ilk uluslararası sonokimya toplantısı İngiltere’de Warwick Üniversitesinde yapılmış ve bu toplantı bu konudaki önemli araştırmaların başlamasına öncülük etmiştir. Tabii ki sonokimyanın kullanımı bundan çok öncelere gider. İlk sonokimya grubu 1987 yılında Amerika’ da kurulmuştur. Bu topluluğun kuruluşunu 1990 da Avrupa sonokimya topluluğu izledi, giderek diğer ulusal sonokimya gruplarının kurulması ile de konunun gelişimi hız kazanmıştır. Geçtiğimiz 15 yıldaki gelişimi düşünüldüğünden çok daha geniş uygulanabilirliği olduğunu göstermiştir. Sonokimya akustik kaviteasyonun temel prensiplerini de anlamamızda yol gösterici olmuştur. Kimyasal sentezlerde giderek artan ultrases uygulamaları ile araştırma laboratuvarlarından çıkarak endüstriye ve kimya mühendisliğine girmiştir (Mason, 1988, Price, 1993). Sonokimyada aktifleşmeyi sağlayan kuvvet “kaviteasyon”dur, ve de anlaşılacağı gibi reaksiyon karışımını meydana getiren fazların en az biri sıvı olmalıdır. Sonokimyada ilk laboratuvar araştırmaları başladığı zaman, metalik ya da katı reaktiflerin aktifleşmesini sağlayacak bir metod olduğu düşünülmüştü.

2.1.1 Temel Kavramlar

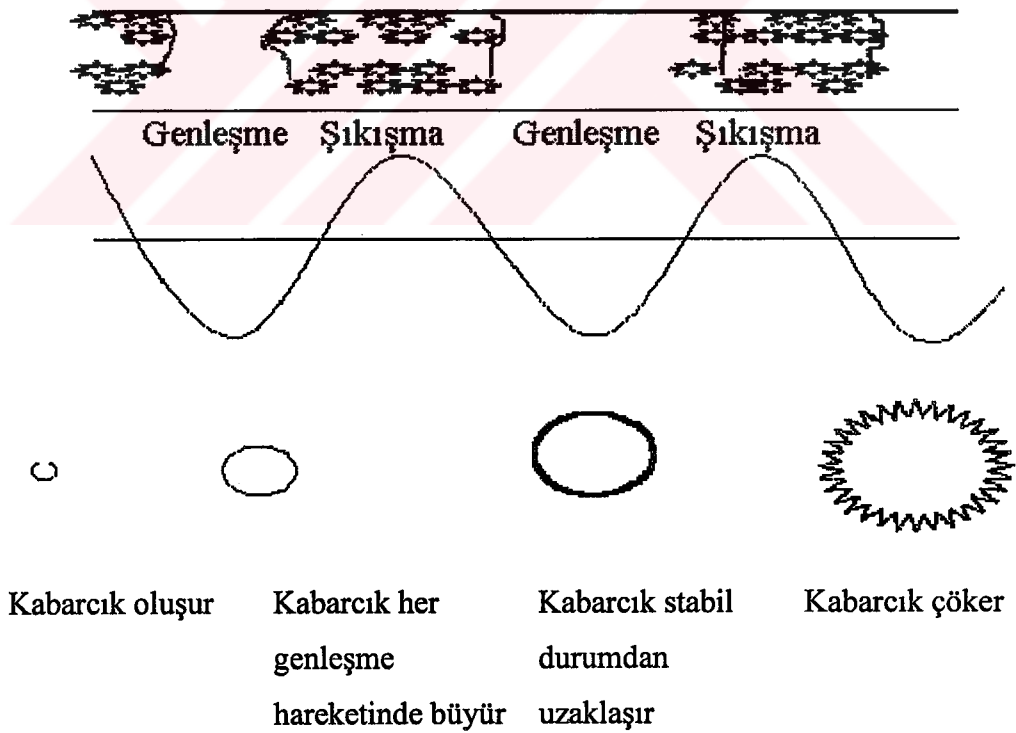
Ultrases, insan kulağının duyamayacağı tiz ses frekanslarıdır. Normal duyma, genellikle 16 Hz - 18 kHz aralığındadır. 20 kHz’den daha büyük frekanslar ultrases adını alır (Şekil 2.1).



İnsan kulağının duyabildiği aralık		16 Hz - 18 kHz
Ultrases bölgesi		20 kHz - 40 kHz
Sonokimya bölgesi		20 kHz - 2 MHz
Tıpta kullanılan bölge		5 MHz - 10 MHz

Şekil 2.1 Ses frekans aralıkları (Mason, 1997)

Sonokimya ise 20 kHz-2MHz aralığını kullanır. Bu daha ziyade laboratuvarlarda kullanılan ultrases banyolarının frekans aralığıdır. “Akustik kavitasyon” bu frekansın üzerindeki frekanslarda da oluşabildiğinden son yıllardaki sonokimya çalışmaları çok daha büyük bir aralığı kullanmaktadır. 5 MHz’in üzerindeki frekanslar ise kavitasyon yaratmaz ve tıpta görüntüleme tekniklerinde kullanılır. Ses dalgasının ilerlemesinde olduğu gibi ultrasesin yayındığı moleküler ortamda bir seri “sıkışma” ve “genleşme” hareketi oluşturur. Tepki yeterince güçlüyse sıvı moleküllerini birarada tutan kuvvetleri yenerek buhar, yani kavitasyon kabarcıkları oluşturur. Sıkışma ve genleşme sürecinin uzamasıyla kabarcıklar büyür ve denge boyutuna ulaşılır. Kabarcıklar uygulanan ses frekansı ile titreşmeye başlar. Bunun sonucu olarak bazı kabarcıklar birden bire dengesiz bir boyuta kadar şişer ve birdenbire çökerler (Şekil 2.2). İşte bu kabarcıkların çökmesi kimyasal ve mekanik etkiler oluşturur. Kavitasyon enerjisinin ortaya çıkmasını açıklayan birçok teori varsa da, “hot spot” yaklaşımı en anlaşılabilir olanıdır. Her bir kavitasyon kabarcığı mikroreaktör gibi hareket ederek birkaç bin derece sıcaklık ve birkaç bin atmosfer üzerinde bir basınç oluşturur. Oluşan bu aşırı koşullara ilaveten ani göçme sonucu mekanik etkiler de ortaya çıkar. Kimyasal sentezlerde, sıvıları kristallendirmede bu etkiler çok önemlidir.



Şekil 2.2 Sıvı içerisinde sesin ilerlemesi, kavitasyon kabarcığı oluşması ve çökmesi (Mason, 1997)

2.1.2 Sonokimyasal Aktiviteyi Kontrol Eden Yasalar

Başlangıçta sonokimya alanında reaksiyon düzenleyici olarak katı malzemelerin kullanılmasının iyi bir yardımcı olduğu kimyacılar tarafından öne sürülmüş olsa dahi gerçekte bu doğru değildir. Sonokimya çalışan birçok grup sonokimyanın prensiplerini anlamaya çalışmaktadır. Bu çalışmaların sonucu olarak bazı sonuçlar kabul edilmiştir. J.L.Luche (Luche, 1993) tarafından 3 tür sonokimyasal reaksiyon belirlenmiştir: bunlar kavitasyondan doğan tamamen kimyasal reaksiyonlardır. Diğer (mekanik) etkiler, kavitasyon kabarcıklarının çökmesi ile oluşanlar kimyadan ziyade fiziksel etki olarak düşünülmüştür. Buna “false” sonokimya adı verilmiştir.

2.1.3 Sonokimyasal Reaksiyon Türleri

1. Tip : Homojen sistemler, radikal veya radikal-iyon ara ürünler ile ilerleyenler. Buradan ultrasesin radikallerle ilerleyen reaksiyonları etkileyebildiği ve iyonik reaksiyonlarda pek etkili olmadığı anlaşılr.
2. Tip : İyonik ara ürünlerle ilerleyen heterojen sistemler. Burada reaksiyon öncelikle kavitasyonun mekanik etkisinden etkilenir; yüzey temizleme, parçacık boyutu küçültme ve kütle transferini hızlandırma. İşte bu etki bazen false sonokimya olarak tanımlanmıştır.
3. Tip : Radikal bir yol veya radikal ve iyonik karışık mekanizma içeren heterojen reaksiyonlar; radikal reaksiyonların kimyasal olarak hızlanmasında yukarıda bahsedilen mekanik etkilerde etkili olacaktır. Eğer radikal ve iyonik mekanizmalar farklı ürünler veriyorsa ultrases uygulaması radikal yol lehine olacak ve reaksiyon ürünlerinin oranını sonokimyanın kuralları belirleyebilecektir.

2.1.4 Homojen Sıvı Faz Reaksiyonları

Homojen sıvıları içeren sistemde kabarcıkların üretimi kesinlikle homojen değildir; zira ultrases uygulanan sistemlerin normal davranışları böyledir. Homojen koşullarda çok fazla sonokimyasal sentezlere rastlanılmamıştır. Bu da böyle koşullarda kavitasyonun reaksiyonun başlamasında etkin olmadığını gösterir. Çöken kabarcıkların içinde oluşan aşırı koşullar sonucu sonokimyasal etkiler oluştuğunu belirten birkaç çalışmaya rastlanılmıştır. Bu çalışmalar sonokimyasal etkinin genellikle, ya çöken kabarcığın içinde ya yüzeyde veya bulk sistem içindeki etkilerle oluştuğunu ileri sürmektedirler. Kabarcığın içinde oluşan yüksek sıcaklık ve basınçtan kimyasal bir etki olabilmesi için çözücünün uçucu olması gerekir.

Ultrasonik olarak üretilen kavitasyon kabarcıklarının konsantrasyonu ultrases banyolarında oldukça düşüktür ve bu tip reaksiyonlarda verim oldukça azdır. Bu durum tamamen gerçeği yansıtmamaktadır. Zira çöken kabarcıkların büyük kesme kuvvetleri (“shear forces”) oluşturduğu ve sıvıda çözünen polimer zincirlerini koparabildiği gözlenmiştir (Mason,1988).

2.2 Polimer Kimyasında Ultrases Uygulamaları

Ultrasesin geçtiğimiz elli yıl içerisinde en büyük kimyasal kullanımı sentetik kimyada olmuştur: özellikle organik ve organometalik sentezlerin hızlandırılması, verimin artırılması ya da ürünün değiştirilmesi gibi ,vs. Polimerlerin ticari önemine ve bu konudaki çalışmaların fazlalığına rağmen “polimer sonokimyası” nda çok fazla çalışma yapılmaması şaşırtıcıdır. Ultrasesin polimerlerde etkisi daha 1920’lerde gözlenmiştir; son günler de ise; analitik tekniklerin gelişmesi ile bu konudaki ilgi de ani bir sıçrama olmuştur.

Sonokimyasal aktivite ses dalgasının sıvı içersinden geçerken oluşturduğu sıkışma ve genleşme dalgalarının yarattığı kavitasyon sonucu ortaya çıkan mikroskopik kabarcıkların göçmesi sonucu oluşmaktadır. Polimer sonokimyası ise özellikle zengin bir çalışma sahasıdır; zira kavitasyondan doğan bütün etkilerden faydalanmak mümkündür.Kavitasyon kabarcığının içinde oluşan şartlar (sıcaklık, basınç) vinil monomerlerinin polimerizasyonunu başlatabilmektedir.Buna ilaveten kabarcıkların civarında büyük kayma kuvvetleri ve şok dalgaları oluşur. Bu kuvvetler sentetik kimyanın diğer alanlarında hiç önemli değildir fakat polimer kimyasında molekül ağırlığının kontrolünü sağlar.

2.2.1 Polimerlerde Zincir Kırılması

Nişasta gibi tabii polimer çözeltilerinin viskozitesinin ultrasesle azaldığı uzun yıllardır bilinir (Flosdorf, 1933). Zira, o tarihlerde bu malzemelerin polimerik yapıda oldukları bilinmiyordu. Daha sonraları bu etkinin zincir kırılmasına ve molekül ağırlığının azalmasına sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu etkinin sentetik ya da tabii her tür polimerik maddeye uygulanabilir olduğu anlaşılmış, bu konuda çok çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır (Basedow, 1977, Price, 1992). Prosesin genel özellikleri, polistiren çözeltilisinin zamanla molekül ağırlığının değişiminde gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlıklarında molekül ağırlığı azalmasının daha etkin olduğu ve belli bir limit değerin altında hiç kırılma saptanmadığı tespit edilmiştir. Termal ve fotokimyasal parçalama yöntemlerinden de farklı olarak ultrases ile zincir kırmanın gelişigüzel olmadığı, kırılmanın istatistik olarak zincirin ortası civarında gerçekleştiği de yapılan çalışmalar sonucu anlaşılmıştır (Van Der Hoff, 1977). Modelleme çalışmaları ile

herhangi bir andaki molekül ağırlığı belirlenebilir. Bu molekül ağırlığı sıcaklık, konsantrasyon ve çözücüye de bağlıdır, bu konuda çeşitli yayınlar vardır (Basedow, 1977, Price, 1992). Zincir kırılması polimer özelliklerinin değiştirilmesi için çeşitli şekillerde kullanılabilir. Kırma sırasında yüksek molekül ağırlıklı zincirler öncelikle kırılacağından daha küçük bir molekül ağırlığı elde edilecektir. Daha düzgün bir dağılım ise malzemenin fiziksel özelliklerine çok olumlu katkıda bulunacaktır. Böylece basitçe, ultrases sentez esnasında polimer özelliklerinin geliştirilmesi için daha fazla olanak sağlayabileceği düşünülebilir. Endüstriyel uygulamalarda, bazı özel malzemelerde son aşama olarak bir sonokimyasal basamakla molekül ağırlığı ayarlanabilir.

Daha kimyasal bir yaklaşım, blok kopolimerlerin üretimidir. Bu polimerler iki veya daha fazla monomer türünün biraraya gelmesiyle oluşmuştur. Çok çeşitli kullanım alanları vardır. Blok kopolimerlerin sentezi genellikle kompleks sentetik metodlar gerektirir. Halbuki ultrases uygulaması ile kopolimer sentezi için gereken makro radikaller kolayca elde edilebilirler.

2.3 Ultrases Ortamında Polimer Kırılması

2.3.1 Polimer Kırılma Teorisine Giriş

Polimer sonokimyasındaki ilk gelişmeler 1933 yılında başlamış ve o günden günümüze bu konudaki çalışmalar giderek artan bir ilgi alanı oluşturmuştur. Polimer sonokimyasının başlıca konuları polimerizasyon ve depolimerizasyondur. Uzun zincirli polimer çözeltilerinin ultrases ile uyarıldığında uzun zincirlerin kırıldıkları bilinmektedir (Mason, 1988).

Schmid ve arkadaşları polimer kırılması üzerine çeşitli çalışmalar yapmışlardır (Jellinek, 1956). Daha sonra da bu konuda birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır (Mostafa, 1958, Ovenall, 1958).

Literatürde, bu alanda konu ile ilgili çok çalışma olmasına rağmen ultrases ile kırılma mekanizmasının içeriği konusunda pek uğraşılmadığı görülür. Gooberman, çözücü moleküllerinin kavitasyon şok dalgalarının oluşturduğu basınç yardımı ile polimer molekülünün baskı altında tutulduğunu varsayan bir mekanizma önermiştir. Ortamda bu basınç düştüğünde çözücü molekülleri bir sürtünme oluşturarak polimeri kırarlar (Mason, 1988).

Schmid de bu konuda iki teori geliştirmiştir. İlk teorisinde Schmid, polimerlerin çözücü

içerisinde rijid bir şekilde durduklarını varsayarak ultrasesin oluşturacağı çözücü hareketinin ortamda sürtünmeye sebep olarak, polimer moleküllerindeki C-C bağlarını koparacağını söylemiştir. Schmid'in ikinci teorisinde ise polimer moleküllerinin çözücü ile birlikte hareket ettiği varsayılmıştır. Bu durumda çözücü ve çözülen moleküller arasındaki sürtünme kuvveti şiddet olarak Schmid'in ilk teorisindeki sürtünme kuvvetinden çok daha azdır. Ancak, bu teoriler moleküler konfigürasyonları ve moleküler kuvvetleri göz önüne almazlar. Makromolekülün her segmenti titreşme ve rotasyon yaptığı için Schmid'in teorisindeki sürtünme kuvvetlerinin bir kısmının kırılmaya neden olmayacak şekilde molekül tarafından absorbe edildiğini Mark göstermiştir (Mason, 1988).

Deneysel gözlemler, ultrases ile polimerlerin kırılmasının nedeninin kavitasyon etkileri olduğunu göstermiştir (Mostafa, 1958). Kavitasyon şiddetli şok dalgalarına sebep olmaktadır. Polimer çözeltilerine ultrases uygulaması genellikle, akustik enerji seviyesi eşik seviyesini aştığında kavitasyona sebep olur. Kavitasyon alanındaki polimer moleküllerinin kırılma reaksiyonları termal ve kimyasal etkilerden ziyade hidrodinamik kuvvetlerden meydana gelir.

Yüksek frekanslarda kavitasyon kabarcıkları ortama bağlı olarak hiç çökme fazına geçmeden sadece titreşme hareketi yapabilirler. Bu tarz bir kabarcık hareketi kabarcık yüzeyi civarındaki hız gradyentine bağlı olarak oluşacak bir kesme kuvveti ile makropolimer molekülünün kopmasına sebep olabilir. Bu şekilde bir polimer kırılması Mostafa (Mostafa, 1958) tarafından incelenmiştir. Polimer moleküllerinin kırılması ultrases ortamında oluşan kavitasyona bağlı hidrodinamik kuvvetlerin hareketine bağlı olduğu için polimer moleküllerinin hareketleri ve bu kuvvetlerin etkilerinin incelenmesi çok önemlidir. Akış alanlarında kabarcık kırılması, kabarcık kenarındaki akışın oluşturduğu dinamik kuvvetler tarafından oluşmaktadır.(Hinze, 1955) Bu ise; kuvvetin, akışın doğasına bağlı olduğunu göstermektedir. Kesme kuvveti kabarcık etrafındaki bir girdaptaki hız dağılımlarına bağlı olarak hız gradyanından oluşmaktadır.Turbülant akışlarda ise kuvvet akış alanında oluşan girdapların hız dağılımlarındaki değişimden oluşur.

Jellinek ve White polimer molekülleri etrafındaki çözücü akışının hız gradyanından oluşan sürtünme kuvvetlerine dayanan kırılma mekanizmasının buldukları sonuçları açıklamakta yetersiz olduğunu söylemişlerdir. (Jellinek, White, 1951) Kavitasyon kuvvetleri çözücünün içindeki polimer zincirlerini kıran kesme kuvvetlerini oluşturmanın yanında elastik dalgalar şeklinde önemli miktarda mekanik enerji yayar.Noltingk ve Neppiras bu enerjiyi 10^6 atm mertebesindeki basıncın oluşturduğunu söylemişlerdir.(Doulah, 1978) Birçok yıkıcı etki

kavitasyonun bu enerjisinden kaynaklanmaktadır. Polimer zincirlerinin ultrases ile kırılmasında da bu enerjinin etkili olduğuna dair bir çalışma Doulah tarafından gerçekleştirilmiştir.(Doulah, 1978)



3. ZİNCİR MOLEKÜLLERİN UZAYSAL KONFIGÜRASYONLARI VE BASİTLEŞTİRİLMİŞ MODEL ZİNCİRLERİN İNCELENMESİ

Basitçe, bir molekülün belirli atomların bir araya gelmesiyle oluştuğu söylenebilir. Bu atomların uzaydaki dağılımlarına ise genellikle *konfigürasyon* denilir. Her bir atomun uzay koordinatları cinsinden belirlenmesi gerekir. Görelî olarak daha basit moleküllerin atomik yapısı kimyasal yapıları sayesinde, bu sınırlar içinde, çoğunlukla gerçeğe yakın olarak belirlenebilir. Daha karmaşık moleküller için moleküler iskeletin bağlarının etrafındaki dönme açıları *konformasyonlara* izin verir. Kimyasal bağların (özellikle de tek bağların) etrafındaki dönmeleri etkileyen potansiyeller bağ uzunluklarından ve bağ açılarından daha az kısıtlayıcıdır. Burada bağ dönme açıları farklı zincir moleküllerinin uzaysal konfigürasyonlarının analizinde baskın rol oynanan değişkenler olduklarını belirtmek yeterlidir.

3.1 Bir Zincir Molekülün Konformasyonunun Belirlenmesi

Zincir moleküllerin çoğu için, molekülün omurgasında görülen iskelet atomların konumlarının belirlenmesi uygun bir konfigürasyonla tanımlanır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları üzerindeki kısıtlamaların ihmal edileceği durumda, *zincir iskeletinin* konfigürasyonunun belirlenmesi her iskelet için bağ vektörü (bağ uzunluğu) l_i 'nin belirlenmesiyle oluşur.. Bu vektörler kümesi sembolik olarak $\{l\}$ ile temsil edilirse iskelet atomlarından her birinin bağıl konumu bu küme ile tanımlanır.

R konum vektörü zincirin iki uç noktası arasındaki uzaklık vektörü olsun. Bu tanıma göre

$$r = \sum_{i=1}^n l_i \quad (3.1)$$

yazılabilir.

Bir zincir üzerinde n tane bağ bulunan lineer bir polimer molekülünün sahip olduğu herhangi bir konfigürasyonu belirlemek için

$$l_i = l_i(l_i, \phi_i, \theta_i) \quad i = 2, 3, \dots, n-1$$

kümesinin elemanlarının koordinat sistemindeki yerlerinin incelenmesi gerekir. Burada l_i i indisli bağ vektörünü, ϕ_i i indisli bağın $(i-1)$ ' inci bağa göre dönme açısını ve θ_i ise bağlar arasındaki açıyı gösterir. Dönme açıları komşu atomlar arasındaki etkileşimlerin oluşturduğu potansiyel enerjiye bağlı olarak değişir. Düşük enerji seviyelerine karşı gelen dönme açısına

sahip olan bağların oranı dönme açısı yüksek enerji seviyelerine sahip olan bağlara oranla daha fazladır.

Bir konfigürasyonun karakterizasyonu için önemli bir başka büyüklük de jirasyon yarıçapı s' 'dir. Atom topluluklarının ya da gruplarının ortak ağırlık merkezlerinden uzaklıklarının karekök ortalama kare uzaklıkları olarak tanımlanır ve

$$s^2 = (n+1)^{-1} \sum_0^n s_i^2 \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada s_i , i atomunun belirlenen konfigürasyondaki zincirin ağırlık merkezinden uzaklığıdır. Jirasyon yarıçapı alternatif olarak keyfi zincir segmentleri, ya da tekrarlanan birimler (zincir molekülüne takılan yan gruplar) cinsinden tanımlanabilir; buradan da

$$s^2 = x^{-1} \sum_1^x s_k^2 \quad (3.3)$$

elde edilir. Burada x , örneğin, zincirdeki tekrarlanan birimlerin sayısı olabilir.

Hem r , hem de s zincir iskeletinin verilen bir $\{1\}$ konfigürasyonu için tanımlıdır. Genelde, bir konfigürasyondan diğerine değişirler. Yani, $n + 1$ parçacıktan oluşan bir yapı için, kütlelerin merkezlerinden olan uzaklığın ortalama karesi doğrudan her parçacık çifti arasındaki mesafelerin karelerinin toplamıyla ilişkilidir. Böylece atomlararası r mesafeleri ile konfigürasyon tarafından işgal edilen uzaysal bölgenin büyüklüğünün bir ölçüsü olan jirasyon yarıçapı arasında bir ilişki kurulabilir.

3.2 Uzaysal Dağılımlar

Uzun bir zincir molekülün alabileceği konfigürasyon sayısı oldukça fazladır. Her birinin tek tek incelenmesi olasılık dışıdır. Bu bizi hemen istatistik bir bakış açısına götürür. Burada önemli olan zincir molekül topluluğu için bütün konfigürasyon sayısı üzerinden uygun ortalamaların hesaplanmasıdır.

Dağılım fonksiyonları istatistiğin ve istatistik mekaniğin vazgeçilmez bir parçasıdır. Belirli bir segmentin başka bir segmente göre belirli bir yerle konumlanmasının olasılığı ikinci segmentten belirlenen konuma çizilen bir vektörün bir fonksiyonuyla ifade edilebilir. Bu türden fonksiyonlar elimizdeki konuda önemli bir yer teşkil eder. Kesin bir belirleme için, i ve

j iskelet atomları (ya da başka zincir atomları veya birimleri) arasındaki $\mathbf{r}_{ij}$ vektör uzaklığının dağılım fonksiyonu $W_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ 'yi ele alalım. Yani, $W_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) d\mathbf{r}_{ij}$, j atomunun i atomuna göre $\mathbf{r}_{ij}$ 'ye yerleşmiş bir $d\mathbf{r}_{ij}$ hacim elemanı içinde bulunduğunu gösterir. Bu olasılık ya verilen bir molekül içinde $\mathbf{r}_{ij}$ 'nin oluşumunun zaman ortalaması, ya da eş koşullara maruz birçok eş molekülden oluşan bir topluluğun ortalama oluşumu olarak tanımlanabilir. (Flory,1969) Eğer verilen bir ij çifti için W_{ij} 'nin fonksiyonel şekli bulunmuşsa, bütün ij çiftleri için de bulunabileceği varsayılır. (Flory,1969) Dolayısıyla zincirin sıfırıncı atomundan n 'inci atomuna uzanan $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_{0n}$ vektörünün dağılımı üzerine yoğunlaşmak yeterli olur.

Uzun erişimli kendi arasında etkileşimlere ve dış kısıtlamalara maruz kalmamış çok uzun ve serbest bağlanmış bir zincirin $\mathbf{r}$ konum vektörü dağılım fonksiyonu $W(\mathbf{r})$

$$W(\mathbf{r}) = (3/2\pi\langle r^2 \rangle)^{3/2} \exp\left[-(3/2\langle r^2 \rangle)r^2\right] \quad (3.4)$$

ile gösterilebilir. (3.4) denkleminde n sonsuza giderken $W(\mathbf{r})$ Gauss eğrisi niteliğini taşır. Burada $W(\mathbf{r})$ yukarıdaki gibi birim hacimdeki olasılık olarak ifade edilmektedir ve $\langle r^2 \rangle$ de uçtan uca vektör $\mathbf{r}$ 'nin büyüklüğünün karesinin bütün konfigürasyonlar üzerinden ortalamasıdır. Burada *açı parantezler*, söz konusu büyüklüğün *istatistik mekaniksel ortalamasını belirtir*. Bu ortalama zincirin bütün konfigürasyonları üzerinden alınmaktadır. (3.4) denkleminde üstel terim öncesindeki sabit dağılım fonksiyonunu

$$\int W(\mathbf{r}) 4\pi r^2 dr = 1 \quad (3.5)$$

ve

$$\int W(\mathbf{r}) 4\pi r^4 dr = \langle r^2 \rangle \quad (3.6)$$

olacak şekilde normalize eder. Eğer zincir çok uzunsa ve x , y ve z yerdeğiştirmelerinin kontur uzunluğu $r_{\max}$ 'tan çok daha küçük oldukları varsayılırsa, $W(\mathbf{r})$ dağılımının asimptotik şeklinin Gaussyen olacağı ispatlanabilir. (Flory,1969) Ayrıca, dizide birbirinden yeterince ayrılmış herhangi bir ij atomları çifti için segmentler arası dağılım fonksiyonu $W_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ de aynı şekilde Gaussyen olmalıdır.

Tipik eğrilikteki zincirlerde, Gaussyen formülden ayrılmalar $|j - i|$ 'nin 20 ile 50 bağdan daha az olması durumunda önem kazanır. Kısa zincirler için W_{ij} dağılım fonksiyonlarının basit bir matematiksel bağıntı ile gösterilmeleri zordur. Bu zorluğu göz ardı ederek, keyfi bir i için ve 0'dan n 'ye kadar bütün j değerlerini içeren W_{ij} segmentler arası dağılım fonksiyonları kümesi

ile molekülün *bütün segmentlerinin* birbirine göre *dağılımının* belirlenmesi gerekir. Söz edilen ikinci dağılım uygun bir şekilde iskelet atomlarının ya da zincir birimlerinin ortak ağırlık merkezleri çevresindeki bir dağılımı olarak ifade edilir. Uzayda molekül tarafından işgal edilen bir noktadaki yoğunluk, zincirin her segmentinden bir katkı alır; bu tip her katkı söz konusu segmentin verilen bir noktadaki bir hacim elemanı içinde oluşum sıklığını temsil eder.

Bütün segmentlerin birlikte uzaydaki dağılımı, $W(r)$ 'nin aksine, $n \rightarrow \infty$ limitinde bile yaklaşım yapılmadan basit bir matematiksel ifadeye indirgenemez.(Flory, 1969) $W(r)$ ile gösterilen segmentler arası dağılım fonksiyonları, her ne kadar doğrudan olmasa da, zincirin uzaysal konfigürasyonunu da karakterize eder.

3.3 Dönme İzomerleri Kuralı ve Dağılımların Momentleri

Bir polimer zincirinde her bağın belli bir potansiyel enerjisi vardır . Bu enerjiye bağlı olarak kendi eksenini etrafında dönmesi sonucu zincir sonsuz sayıda konfigürasyona sahip olabilir.Bundan dolayı zincirin boyu , dipol momentleri , optik özellikler gibi konfigürasyona bağlı özelliklerin belirlenebilmesi için istatistiksel analizler gereklidir.Bu amaçla geliştirilen modellerden birisi de Dönme İzomerleri Kuramıdır.Bu kuram Flory ve grubu tarafından geliştirilmiş ve bir çok polimerik sisteme başarı ile uygulanmıştır. Bu modele göre bağların dönme açıları sürekli değerler yerine en kararlı iki veya üç değerden birini alır. $(0, \pi)$ veya $(0, 2/3 \pi, 4/3 \pi)$ gibi. 0 durumu enerji açısından en uygun durumdur.Bu duruma *trans* durumu denir. Molekülün cinsine göre (moleküle takılı yan grupların etkisiyle yani bu yan grupların engellemesiyle) *trans* durumu ihtimali değişir.Bu durumda polimer zinciri üzerinde belli sayıda bağ gidilince polimer zinciri yumak şeklinde olduğu için yön rastgele olur.Polimer zinciri üzerinde yönün rastgele olduğu bu mesafeye *Kuhn uzunluğu* denir.Bu değerler hesaplanırken molekül içi etkileşimler dikkate alınır.Uzak komşu etkileşimleri dikkate alınmaz .Bu etkileşimler sonucunda zincir Teta koşullarındaki gibi davranır. Zincirin konfigürasyonu yerel etkileşimler yanında çözücü-polimer etkileşmesine de bağlıdır. (Flory,1969)

Dağılımlar genelde, grafik şekiller dışında, temsilleri basitleştirmek için kullanılamazlar. Dağılım fonksiyonu biliniyorsa, momentler elbette bundan elde edilebilir. Eğer bilinmiyorsa, dağılımın momentleri, genellikle dağılım fonksiyonundan bağımsız olarak hesaplanabilir. Dahası, zincir moleküllerin konfigürasyona bağlı özelliklerinin çoğu, dağılım fonksiyonunun

açık şekilde formüle edilmesini gerektirmeden, konfigürasyonla ilişkili dağılımların momentlerinin fonksiyonları cinsinden açıklanabilir. Burada göz önüne alınanlar gibi küresel simetrik dağılımlar için anlamlı olan çift momentlerdir. İncelenmesi gerekenler ikinci moment $\langle r^2 \rangle$ ve daha yüksek bir yaklaşım için, dördüncü moment $\langle r^4 \rangle$ dir.

3.4 Serbest Birleşmiş Zincir

Normal olarak, (3.1) denkleminde faydalanarak sadece $\mathbf{r}$ 'nin skaler büyüklüğüyle ilgileneceğiz. Karesi, $\mathbf{r}$ 'nin kendisiyle skaler çarpımı ile verilir. Yani,

$$r^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = \sum_{i,j} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \quad (3.7)$$

olur. Burada i ve j üzerinden toplamalar 1'den n 'ye kadardır. Bu ifade başka bir şekilde,

$$r^2 = \sum_i l_i^2 + \sum_{0 < i < j \leq n} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \quad (3.8)$$

olarak ifade edilebilir. Burada köşegen terimler ilk toplamda yer almamaktadırlar; kalan terimler ise her ij çifti üzerinden toplanmaktadır. İkinci toplamın başındaki 2 çarpanı, eşdeğer olan $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$ ve $\mathbf{l}_j \cdot \mathbf{l}_i$ terimlerinin $i < j$ koşuluyla tekrarlanmasının engellenmesinden kaynaklanmaktadır.

Zincir moleküllerin uzaysal konfigürasyonlarını karakterize etmek için kullanacağımız anahtar büyüklük olan uçtan uca uzaklığın ikinci momenti $\langle r^2 \rangle$ aslında polimer zincirinin konum vektörü kareleri ortalamasıdır, (3.8) denkleminde göre aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\langle r^2 \rangle = \sum \langle l_i^2 \rangle + 2 \sum \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle \quad (3.9)$$

Burada ikinci toplam i ve j üzerinden $0 < i < j \leq n$ olacak şekilde bir ikili toplamdır. Bu denkleminde istatistik mekaniksel ortalamaları olarak birinci toplamda l_i^2 'nin ortaya çıkışı uygundur, çünkü bağların uzunlukları sabit olarak belirtilmemiştir. Eğer l^2 zincirin verilen bir konfigürasyonu için ortalama kare bağ uzunluğu olarak tanımlanırsa, o zaman bu konfigürasyon için

$$\sum_i l_i^2 = n l^2 \text{ ve } \sum_i \langle l_i^2 \rangle = \langle \sum_i l_i^2 \rangle = n \langle l^2 \rangle \text{ olur. } l^2 \text{'nin bu tanımıyla, Denklem (3.9)}$$

$$\langle r^2 \rangle = n \langle l^2 \rangle + 2 \sum_{i < j} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle \quad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir.

Bağ uzunluklarının sabit olduğu yaklaşımıyla,

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2 \sum_{i < j} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle \quad (3.11)$$

bulunur. Burada l^2 her birinin, muhtemelen ortalama değerinde, değeri sabit olan n iskelet bağının ortalama kare uzunluğu olarak alınır.

Jirasyon yarıçapının istatistik mekaniksel ortalaması, yani bütün konfigürasyonlar üzerinden alınan ortalaması,

$$\langle s^2 \rangle = (n+1)^2 \sum_{0 \leq i < j \leq n} \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (3.12)$$

şeklindedir.

Seyrek bir makromolekül tarafından saçılan ışığın açısız simetrik olmayışı doğrudan ortalama kare jirasyon yarıçaplarıyla ilişkilidir (3.12) denkleminde $\langle s^2 \rangle$ 'nin $\langle r^2 \rangle$ ile yakından ilişkili olduğu açıktır. Sonlu uzunluktaki zincirler için bağıntı tek değildir; sözkonusu olan zincire has özelliklere bağlıdır. Hipotetik olarak *serbest birleşmiş* zincir, her biri sabit uzunlukta ve birbirini lineer bir sırayla izleyen n bağdan oluşur ve bağ açıları her değeri eşit olasılıkla alırlar. Bağlar etrafında dönmeler aynı şekilde sabittir. Bağlar arasında korelasyon bulunmaması durumunda

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = 0, \quad i \neq j \quad (3.13)$$

olur. (3.11) denkleminde

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 \quad (3.14)$$

elde edilir. Bu bağıntı hipotetik olarak *herhangi n uzunluğundaki serbest birleşmiş zincirler* için geçerlidir. Sağdaki küçük 0 indisi zincirin herhangi bir dış etken tarafından pertürbasyona uğramadığı anlamına gelir. Bu bağıntının (3.4) denkleminde kullanılması ile dağılım fonksiyonu

$$W(\mathbf{r}) = (3/2\pi \langle r^2 \rangle_0)^{3/2} \exp \left[- (3/2 \langle r^2 \rangle_0) r^2 \right] \quad (3.15)$$

şeklini alır. (3.14) ve (3.15) denklemleri serbest bağlanmış uzun zincirler için geçerlidirler. Ancak sonsuz uzunluktaki gerçek zincirler için de aynı dağılım fonksiyonu geçerlidir. Zincirin farklı bağlarının uzunlukları değişikse, l^2 yukarıda belirtildiği gibi ortalama kare bağ uzunluğu

anlamına gelir. Ayrıca,

$$C_n = \langle r^2 \rangle_0 / nl^2 \quad (3.16)$$

ile tanımlanan *karakteristik oran*, serbest birleşmiş zincirde bütün n değerleri için birdir. Bu zincir için r 'nin daha büyük momentlerini, yani $\langle r^4 \rangle_0$, $\langle r^6 \rangle_0$, vs. incelenmelidir. Serbest birleşmiş zincir için ortalama kare jirasyon yarıçapı (3.12) denkleminde kolaylıkla elde edilebilir. (3.14) denkleminde çıkan $\langle r_{ij}^2 \rangle_0 = (j-i)l^2$ bağıntısının verilmesi, $j-i$ 'nin yerine k yazılmasıyla birlikte

$$\langle s^2 \rangle_0 = l^2 (n+1)^{-2} \sum_{0 \leq i < j \leq n} (j-i) = l^2 (n+1)^{-2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^j k = l^2 (n+1)^{-2} \sum_{j=1}^n j(j+1)/2 \quad (3.17)$$

verir. j^2 ve j üzerinden toplamaların yapılması ve yeniden düzenleme ile

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{1}{6} (n+2)/(n+1) \quad (3.18)$$

elde edilir. $\langle s^2 \rangle_0 / nl^2$, $\langle r^2 \rangle_0 / nl^2$ 'nin aksine n 'ye bağlıdır. Özellikle, serbest birleşmiş zincirler için ilk oran n ile *azalarak*, $n \rightarrow \infty$ limitinde

$$\left(\langle s^2 \rangle_0 \right) = \frac{1}{6} nl^2 \quad (3.19)$$

değerini alır. Buradan (3.14) denkleminin yardımıyla

$$\langle s^2 \rangle_0 = \langle r^2 \rangle_0 / 6, \quad n \rightarrow \infty \quad (3.20)$$

bulunur, ki bu da Debye'nin (Flory, 1969) bulduğu bir sonuçtur.

Kuhn (Flory, 1969), sonlu bir esneklik derecesine sahip her hangi bir gerçek zincirdeki i ve $i+k$ 'inci bağların arasındaki korelasyonun k arttıkça yok olması gerektiğini belirterek gerçekte benzerlik gösteren yapay bir modelle bunu açık olarak belirlemiştir. Alışla gelmiş büyük n 'e sahip rasgele makromoleküllerde, $k \ll n$ için korelasyonlar ortadan kalkacaktır. Zincir uzunluğu çok büyüdüğünde zincirler bir noktadan sonra belli bir uzunluğun katları şeklinde ifade edilir. Buradaki bu birim uzunluğa Kuhn uzunluğu adı verilir. Dolayısıyla (3.11) denklemindeki ikili toplam yeterince büyük n değerleri için n 'ye orantılı alınabilir. Bundan dolayı, herhangi bir esnek, gerçek zincir için $\langle r^2 \rangle_0$ 'ın n 'ye asimptotik orantılılığı kesinleşir. Dolayısıyla, yeterli uzunluktaki gerçek bir zincir, yukarıdaki gibi serbest eklerle birleştirilmiş her biri l' uzunluklu n' hipotetik bağ içeren bir *eşdeğer zincir*le temsil edilebilir. n' ve l' 'nin keyfiliği, $r_{\max}$ gerçek zincirin tamamen gerilmiş uzunluğu ve $\langle r^2 \rangle_0$ gerçek pertürbe olmamış

ortalama kare uçtan uca uzunluğu olmak üzere

$$n'l' = r_{\max} \quad \text{ve} \quad n'(l')^2 = \langle r^2 \rangle_0 \quad (3.21)$$

olması gerektiği söylenerek ortadan kaldırılabilir. Böylece, yeterince büyük bir n' 'ye sahip bir polietilen zincirinde, $r_{\max} = 0.83 \, nl$ ve $\langle r^2 \rangle_0 = 6.7 \, nl^2$ olur. Buradan her eşdeğer segment için n/n' gerçek bağ bulunduğu anlaşılır.

Eşdeğer serbest birleşmiş zincirinin gerçek bir zincire karşılık gelmesi sadece büyük n değerleri için geçerlidir. Kısa zincirler için kullanımı, n 'nin birkaç eşdeğer segmenti kapsayacak kadar büyük olması durumunda bile, oldukça yanıltıcı olabilir.

3.5 Serbest Zincirin Konum Vektörü Dağılımı ve Fourier Transformu

N tane bağdan meydana gelen serbest durumdaki zincir için konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Flory, 1969) :

$$Z = (8\pi^2)^{-1} \int \cdots \int \exp(-E/kT) d\{\mathbf{I}\} \quad (3.22)$$

Burada E bir konfigürasyona karşı gelen potansiyel enerjiyi gösterir $(8\pi^2)^{-1}$ faktörü ise uzaydaki tüm yönelmelere göre Z 'yi normalize eder. $\mathbf{I}$ vektörü I_i, ϕ_i, θ_i değişkenlerinin fonksiyonudur. k Boltzman sabiti, T ise mutlak sıcaklığı gösterir. Burada I_i i indisli bağ vektörünü, ϕ_i i indisli bağın $(i-1)$ ' inci bağa göre dönme açısını ve θ_i ise bağlar arasındaki açıyı göstermek üzere konum vektörü $\mathbf{r}$ olan sabit zincirlerin konfigürasyon bölüşüm fonksiyonu $\tilde{Z}_r$, (3.22) denkleminin integralinin verilen r değerini sağlayacak konumlar üzerinden alınması ile

$$\tilde{Z}_r = (8\pi^2)^{-1} \int \cdots \int \exp(-E/kT) d\{\mathbf{I}\} / d\mathbf{r} \quad (3.23)$$

elde edilir. Zincirin konum vektörünün olasılık dağılımını da

$$W(\mathbf{r}) = \tilde{Z}_r / Z \quad (3.24)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu dağılımın Fourier transformu,

$$G(\mathbf{q}) = \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) W(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.25)$$

$$= (8\pi^2)^{-1} \int \cdots \int \exp(-E/kT) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\{\mathbf{I}\} \quad (3.26)$$

ile tanımlanır.(3.25) in Fourier integrali de

$$W(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \int G(\mathbf{q}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{q} \quad (3.27)$$

şeklindedir. $W(\mathbf{r})$ küresel simetrik olduğu için, (3.25) denklemi

$$G(\mathbf{q}) = \int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-iqr \cos \chi) W(\mathbf{r}) 2\pi r^2 \sin \chi d\chi dr \quad (3.28)$$

halini alır. Burada χ , $\mathbf{r}$ ile $\mathbf{q}$ arasındaki açı ve r ile q da bu vektörlerin skaler büyüklükleridir. χ üzerinden integrasyon

$$G(\mathbf{q}) = \int_0^\infty 4\pi r^2 W(\mathbf{r}) (qr)^{-1} \sin(qr) dr \quad (3.27)$$

denklemini verir. $\sin(qr)$ yerine seri açılımını yerleştirirsek,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q}) &= \int_0^\infty (1 - q^2 r^2 / 3! + q^4 r^4 / 5! - \dots) 4\pi r^2 W(\mathbf{r}) dr \\ &= 1 - \left(\langle r^2 \rangle_0 / 3! \right) q^2 + \left(\langle r^4 \rangle_0 / 5! \right) q^4 - \left(\langle r^6 \rangle_0 / 7! \right) q^6 + \dots \end{aligned} \quad (3.28)$$

buluruz. Bu da $W(\mathbf{r})$ dağılımının çift momentlerinin bir serisidir. Bu serinin (3.27) denklemine yerleştirilmesiyle konum vektörü için olasılık dağılımı

$$W(\mathbf{r}) = (3 / 2\pi \langle r^2 \rangle_0)^{3/2} \exp\left[-(3 / 2 \langle r^2 \rangle_0) r^2\right] + \dots \quad (3.29)$$

şeklinde yazılır. Dizinin geri kalan terimleri sonsuz uzunluktaki zincirler için ihmal edilebilirler. Böylece hiçbir etki altında kalmayan serbest zincir için konum vektörü olasılık dağılımı (3.15) denklemine eşit olur.

3.6 Polimer Zincirlerinin Davranışları ve Rastgele Yürüyüş Modeli

Polimerler sahip oldukları kimyasal yapı bakımından diğer küçük organik moleküllerden çok önemli farklılıklar göstermezler fakat çok farklı termodinamik ve hidrodinamik özellikleri vardır. Bunun sebebi zinciri meydana getiren atomların uzaydaki farklı konfigürasyonlarıdır. Sahip oldukları her bağın belli bir potansiyel enerji ile kendi ekseninde dönmesinden dolayı zincir sonsuz sayıda konfigürasyona sahip olabilir. Bunların fiziksel davranışlarının anlaşılması için zincirin boyunun, dipol momentinin ve konfigürasyona bağlı olan optik özelliklerinin belirlenmesi için istatistiksel incelemelere

gerek vardır. Uzun bir zincir molekülün iskeletinin çeşitli bağları etrafındaki dönmelerden oluşan birçok konfigürasyon içinden en kararlı olanın bulunması gerekir. Bu da enerjinin, zinciri belirleyen değişkenler cinsinden yazılmasını ve sonra da bu değişkenlerin serbest enerjiyi minimize eden bir kombinasyonunun bulunmasını gerektirir. İstatistik açıdan, rastgele yumak modelinin *bütün* konfigürasyonları içerdiği kabul edilebilir.

Polimerlerin konfigürasyona bağlı özelliklerinin hesaplanması için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bu modellerden biri de rastgele yürüyüş modelidir. Bu model ϕ_i , θ_i açılarında hiçbir kısıtlama olmaksızın yapay bir zincirin davranışını açıklar. Bu tür zincirlere *serbest bağlanmış zincir* denir. Zincirin sahip olduğu her bağ rastgele yönde atılmış bir adım olarak kabul edilir. Burada zincirin yapısı karmaşık bir makarnayı andırabilir. Bu zincirde konum vektörü olarak alınan tüm zincirin uzunluğu değildir zincirin iki ucu arasındaki mesafedir. Bu modelde molekül içi etkileşme ihmal edilir ve toplam moleküler potansiyel enerji sıfıra eşit kabul edilir. Polimer zincir konfigürasyonları ile her biri birbirinden bağımsız olarak atılan adımlardan oluşan *rastgele yürüyüş modeli* arasında bir benzerlik bulunmaktadır. Rastgele yürüyüş modeli, bir yürüyücünün d boyutlu bir örgüde sahip olduğu q komşu noktadan herhangi birine rastgele ve bağımsız olarak $1/q$ olasılığıyla geçmesinden oluşan bir modeldir. Bu modelde katedilen ortalama mesafe R , üç boyutta atılan adım sayısı N 'nin kareköküyle orantılıdır; yani $R \sim N^{1/2}$.

Uzun bir zincir molekülün uzaydaki davranışı iki bölümde incelenir. Birisi zincir üzerinde yakın komşu olan atomlar ve gruplar arasındaki bağ yapısı ve yerel etkileşimlerle ilgilidir. Bunlara kısa erimli etkileşimler denir. Diğeri ise uzun erimli etkileşimler, yani zincir üzerindeki yeri bakımından birbirinden uzak, fakat uzaysal konum itibarıyla birbirine yakın atom veya gruplar arasındaki etkileşimlerle ilgilidir. Bu durumda, r 'nin ikinci momenti

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0 \quad (3.30)$$

olacaktır. Burada $\langle r^2 \rangle_0$ tanım olarak, sadece kısa erimli etkileşimlerle belirlenir; α da ortalama konfigürasyonun lineer boyutunun uzun erimli etkileşimler sonucu değişmesini veren orandır. Başka bir deyişle, α dışlanmış hacim etkisinden dolayı ortaya çıkan lineer pertürbasyonu ifade eder. Yapısal verilerden $\langle r^2 \rangle_0$ hesaplanırken, genellikle deneylerden $\langle r^2 \rangle$ (ya da onunla yakından ilişkili olan $\langle s^2 \rangle$) elde edilir. Bu durumda, yapılması gereken teorik hesaplarla deneysel sonuçların karşılaştırılmaları gerekir.

Uzun erimli etkiler (ya da dışlanmış hacim etkisi) sadece zincir biriminin hacmine değil,

çözücüyle olan etkileşimine de bağlıdır Konfigürasyonun pertürbasyonunu belirleyen zincir biriminin esas hacmi değil, verilen bir çözücüye konulmuş bir birim çiftinin etkin birleşik hacmi olduğu ispatlanmıştır.(Flory,1969) Bunun sonucu olarak da, α^2 hem çözücüye hem de sıcaklığa bağlıdır. Bu da hesapları zorlaştırır.

Polimer zincir sonlu hacmi kötü bir çözücü, yani zinciri neredeyse çözemeyecek durumdaki bir çözücü içindeyken zincir büzülme eğilimi gösterir. Bu durumda ortak hacim sıfır olur ve dışlanmış hacim etkisi görülmez; α bire eşittir ve $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$ dır. Buna Θ koşulu, ve faz uzayında bu koşulun sağlandığı duruma da Θ noktası denir.Bu çözücülere de Θ çözücüsü denir. Θ noktasında bir polimer zinciri için ortak hacmin (yani dışlanmış hacmin) ortadan kalkması pertürbasyonun da yok olmasını gerektirir. Ancak yukarıda belirtildiği gibi bunun gerçekleşmesi için çözücünün iyi bir çözücü olmaması gerekir; çünkü iyi çözücü durumunda dışlanmış hacim etkisi çok fazladır.İyi çözücülerde zincir , çözücü ile etkileşen yüzeyi arttıracak şekilde daha genişmiş bir yapıya bürünür.



4. ULTRASES İLE ZİNCİR KIRMA MODELLERİ

4.1 Glynn-van der Hoff Modeli

Polimer molekülleri ultrasonik bombardıman veya yüksek gerilimli mekanik hareketlerle kırılırlar. Kinetik ve moleküler temellere dayanan bu kırılma mekanizmaları için birkaç model ortaya atılmıştır. (Heymach,1968) Bozulmuş polimerlerin iyi bir şekilde incelenmesi sonucu; çok yüksek sayıda diferansiyel hız denkleminin eş zamanlı çözümünün gerektiği belirlenmiştir. (Glynn, Van der Hoff,1973) Ayrıca bu denklemlerdeki hız sabitlerinin değerlerinin bilinmesi de gereklidir. Aynı yazarlar ultrasonik ve mekanik kırılma işlemlerine uygulanabilen yeni bir yaklaşımda bulunup bir bilgisayar simülasyon yöntemi de önermişlerdir.

Polimer zincirlerinin ultrases etkisiyle kırılması deneyinden elde edilen bilgiler kırılma işlemi esnasında moleküler ağırlık dağılımındaki (MAD) sürekli değişimdir. Kırılma mekanizması için önerilen teorik bir modelin geçerli olabilmesi için varsayılan kırılma mekanizmasından hesaplanan MAD değişimleri ile deneysel olarak bulunan değerlerin uyumlu olması ile mümkündür. Bir deneyden elde edilen bilgiler iki kısma ayrılabilir: Birincisi bağ kırılmasının zamana bağlı hızı hakkındaki bilgi ve ikincisi, farklı sayıda zincir kırılmasında sonra elde edilen moleküler ağırlık dağılımıdır. Bu bilgiler kırılmış polimerlerin sayı ortalama moleküler ağırlıklarından hesaplanabilirler.

Glynn-van der Hoff modeli belirli sayıda kırılmalar gerçekleştikten sonraki moleküler ağırlık dağılımının başlangıç moleküler ağırlık dağılımından hesaplanabildiği bir simülasyon yöntemi sunmaktadır. Kırılma işlemi iki olasılık dağılımı vermektedir: bunlar; verilen uzunluktaki bir molekülün kırılma olasılığı ve bu molekülün kırılması üzerine belirli bir uzunluktaki bir parçanın oluşma olasılığıdır. Bu yöntemde hesaplanan iki olasılık dağılımı da başlangıç moleküler ağırlık dağılımından elde edilmektedir. Yöntem başlangıç moleküler ağırlığı bilinen polimerlere uygulanabilir.

Model denklemlerin elde edilmesi aşağıdaki gibidir: $t + 1$ 'inci kırılıştan sonra ortaya çıkan ve polimerizasyon derecesi x olan moleküllerin sayısındaki ortalama artışı hesaplamak için ilk olarak, $t + 1$ 'inci kırılmadan sonraki polimer moleküllerinin sayısı ile normalize edilmiş moleküler ağırlık dağılımlarının sayısı çarpılır daha sonra da t 'inci kırılmadan sonraki polimer moleküllerinin sayısı ile normalize edilmiş moleküler ağırlık dağılımlarının sayısı çarpılır. Hesaplanan bu iki değer birbirinden çıkarılır. Bu kısım denklemin sol kısmıdır. Sağ

kısım ise kırılacak molekülün seçilmesi olasılığı ile polimerizasyon derecesi x olan molekülün meydana gelme olasılığının çarpımının toplamından polimerizasyon derecesi x olan kırılacak molekülün seçilme olasılığının çıkarılmasıyla elde edilir. Bu ikisi birbirine eşitlenirse,

$$(N + t + 1)f_n(t + 1, x) - (N + t)f_n(t, x) = 2 \left\{ \sum_{u=x+1}^{\infty} P(t, u)Q(u, x) \right\} - P(t, x) \quad (4.1)$$

elde edilir. Bu bağıntıdaki $f_n(t, x)$ t kırılmadan sonra polimerizasyon derecesi (PD) x olan normalize edilmiş moleküler ağırlık dağılımlarının sayısını, N başlangıçtaki molekül sayısını, $P(t, x) = A(t)p(x)f_n(t, x)$ t 'inci kırılmadan sonra kırılmak üzere polimerizasyon derecesi x olan bir molekülü seçme olasılığını gösterir. $A(t)$ bir normalizasyon sabiti ve $p(x)$ polimerizasyon derecesi x olan bir molekülün kırılma olasılığıyla orantılı bir ağırlık faktörünü ifade etmektedir.

Bu denklemle $f_n(t + 1, x)$ olası her x değeri için $f_n(t, x)$ 'ten hesaplanabilir. Bu şekilde, sayı dağılımı $f_n(t, x)$, başlangıç moleküler ağırlık dağılımı $f_0(t, x)$ 'ten yukarıda işlemin 0'dan t 'ye kadar sürekli olarak tekrarlanmasıyla elde edilebilir. Her hesap adımından sonra $A(t)$ 'nin $\sum P(x, t) = 1$ olmasını sağlayacak şekilde yeniden hesaplanması gerekmektedir.

Bu yöntemle rastgele kırılma, merkez kırılma ve Gaussyen kırılma modelleri için hesap yapılmıştır. (Glynn, Van der Hoff, 1973) Merkez kırılma modeli için elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlardan oldukça farklıdır. Buna karşılık Gaussyen ve rastgele kırılma modelleri için elde edilen sonuçların ise deneysel dağılımlara benzedikleri görülmektedir. Karşılaştırmalar sonucunda, Gaussyen kırılma modellerinin deneysel olarak kırılmış polimerlerin moleküler ağırlık dağılımları ile iyi uyduğu fakat diğer modellerinin ise uyuşmadığı görülmüştür. Ancak bu modelde molekül ağırlığı sürekli azalmaktadır. Molekül ağırlığı limit bir değerde sabit olarak kalmamaktadır. Bundan dolayı bu model kendi deneyleri de dahil diğer deneylerle uyum sağlamamaktadır.

4.2 Doulah Modeli

Ultrasonik alanda çöken baloncuklar akustik enerjiyi hidrodinamik enerjiye elastik dalgalar yayarak dönüştürürler. Ortamdaki elastik dalgalar birbirleri ile etkileşerek küçük girdap setlerini oluştururlar. Benzer şekilde, ortam viskozitesinin elverdiği ölçüde büyük girdaplar da daha küçük girdaplara bölünürler.

Ortama sabit bir güç uygulandığında elastik dalgalar sürekli bir girdap kaynağı gibi davranacak ve de polimer kırılması süresince ortamda değişik boy ve büyüklüklerde girdaplar oluşacaktır. Elastik dalgaların sürekli salınabilmelerinin sağlanması için ortamda yeterince büyük miktarda kabarcık olmalıdır. Nyborg ve arkadaşları (Nyborg, 1967) 20 kHz frekanslı bir kavitasyonda ortamda görülür kabarcıkların sürekli bir biçimde oluşup yok olduklarını ve de ortamda her an sabit bir kabarcık yoğunluğu olduğunu göstermişlerdir.

Kavitasyonun elastik dalgaları aynı zamanda girdaplarında enerji kaynağıdır. İlk elastik dalgalardan oluşan girdap kümesi enerjilerini dalgalardan alırlar. Girdapların dağılıp küçük parçalara ayrılma işlemi esnasında büyük girdaplar enerjilerini kendilerinden oluşan küçük girdaplara iletirler ve en sonunda en küçük girdapların enerjisi ortama sıcaklık olarak yayılır. Girdapların büyüklük ölçeği η ,

$$\eta = (v^3/\epsilon)^{1/4} \quad (4.2)$$

bağıntısı ile belirlenir. (Shinnar, 1960) Bu bağıntıdaki v (m^2/sn) sıvı ortamın kinematik viskozitesi ve ϵ Joule/(kg.sn) enerji dağılım hızıdır.

Büyüklükleri η' den küçük olan girdapların hızları,

$$\bar{u}^2(r) = C \frac{\epsilon}{v} r^2 \quad (4.3)$$

bağıntısı ile verilir. (Doulah, 1978) Burada C bir sabittir ve $r(m)$ de ortamdaki iki nokta arasındaki uzaklıktır.

C_1 bir sabit olmak üzere boyutu η' den büyük olan girdapların hızı ise (Flory, 1971):

$$\bar{u}^2(r) = C_1 [(\epsilon r)^{2/3}] \quad (4.4)$$

ile belirlenir. Belirli girdaplara maruz kalan bir makromolekül düşünülürse, değişik genlik ve şiddetlerde hareketleri hissedecektir. Molekülden büyük girdaplar molekülü oradan oraya sürükleyecek, molekülden daha küçük girdaplar ise molekülün çeşitli bölgelerine değişik yönlerde kuvvet uygulayacaktır. Bu girdap hareketine bağlı olarak molekül boyunca bir dinamik kuvvetin oluşması ve bu kuvvetin bağ kuvvetlerini yendiği anda da molekülün kopması beklenir. Dinamik kuvvet ΔP , Shinnar ve Church tarafından tanımlanmış ve makromolekülü koparmaya çalışan kuvvet,

$$\Delta P = k_f \frac{\rho}{2} \bar{u}^2(X) \quad (4.5)$$

bağıntısı ile verilmiştir.(Shinnar, 1960) Burada k_f molekülün çevresindeki akışın sürüklenme katsayısını; X zincir uzunluğunu, ρ ortamın yoğunluğunu ve $\bar{u}^2(X)$ X uzunluğundaki moleküle eşit uzunluktaki girdapın hızı olarak verilmektedir. $\bar{u}^2(X)$ büyüklüğü, (4.3) veya (4.4) denklemlerinden çekilirse, denklem (4.5) ile verilen ΔP ifadesi tekrar yazılabilir.

$$\Delta P = k_f \frac{\rho \epsilon}{2\nu} X^2 \quad (4.6)$$

Makromoleküller normal moleküllerden çok büyük olmakla birlikte uçtan uca uzunlukları 1 mikrometreyi aşmaz. Bu da su ve bir çok sıvı için ölçek uzunluğu η dan çok küçüktür. Molekül üzerindeki kuvvet (4.7) denklemi ile verilmektedir.

$$k_f \frac{\rho \epsilon}{2\nu} X_m^2 = f_0 \quad (4.7)$$

Eğer makromolekül, girdap hızının yarattığı enerjiden dolayı kırılacaksa bu enerji molekülün bağ kuvvetlerinden büyük olmalıdır. Burada X_m kararlı en uzun molekül zinciri ve de f_0 en zayıf bağ kuvvetidir. Denklem (4.7), yapılacak değişikliklerle şu şekilde de yazılabilir.

$$X_m = \left(\frac{2\nu f_0}{k_f \rho \epsilon} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

Herhangi bir polimer zincirinin uzunluğunun “x” olması olasılığı,

$$P(x) = (1-p)p^{x-1} \quad (4.9)$$

olarak verilir.(Flory, 1971) Burada P, zincir uzunluğundan bağımsız kırılma olasılığıdır.

$$F_N(X_m) = \int_0^{X_m} N_x dx = \frac{1-p}{p \log p} (p^{X_m} - 1) \quad (4.10)$$

$(1-p) / (p \log p) = -C_2$ ise bu bağıntı

$$F_N(X_m) = C_2 (1 - p^{X_m}) \quad (4.11)$$

şekline dönüşür (Nyborg, 1967). Ultrases ile molekül kırılmasının başladığı anda toplam

molekül sayısı

$$N_0 = \int_0^{\infty} N_{x0} dx = -\frac{1-p}{p \log p} = C_2 \quad (4.12)$$

ile verilir .(Doulah, 1978) Dolayısı ile, kırılan zincirlerin sayısı $C_2 - F_N(X_m)$ 'dir. Denklem (4.11)'den kolayca

$$C_2 - F_N(X_m) = C_2 p^{X_m} \quad (4.13)$$

elde edilir. k_1 bağ kuvvetlerini ve denklem (4.8)'deki parametreleri içerecek şekilde bir sabit ise kavitasyon enerjisi cinsinden F_N şu şekilde bulunur.

$$F_N(\epsilon) = 1 - \exp(-k_1 \epsilon^{1/2}) \quad (4.14)$$

bağıntıları yardımı ile hesaplanabilir (Doulah, 1978) Polimer kırılma denklemi

$$N_{xt} = N_{x0} \exp(-kt) \quad (4.15)$$

olarak verilir.(Doulah, 1978) Burada N_{xt} t anındaki molekül sayısı ve N_{x0} ise t=0 anındaki molekül sayısıdır. t anında $F_N(t)$ ise şu şekildedir.

$$F_N(t) = 1 - \exp(-K t) \quad (4.16)$$

bağıntısı ile verilir .(Nyborg, 1967) Burada K hız sabitidir. Denklem (4.14) ve denklem (4.16) kullanılarak

$$K = C_3 \epsilon^{1/2} \quad (4.17)$$

bağıntısı elde edilebilir. Burada C_3 ise orantı sabitidir. Daha önceden de belirtildiği gibi ϵ kavitasyon sonucunda ortaya çıkan enerjidir. Şok dalgalarının ortaya çıkardığı bir kısım enerji serbest olarak ortaya çıkan polimer zincirlerinin sonoluminesans ve gürültü oluşumuna harcanır. Bu yüzden ϵ , çöken kabarcıkların meydana çıkarttığı enerjiden serbest radikal gürültü ve sonoluminesans oluşumu için harcanan enerji çıkartıldığında geriye kalan enerjidir. Kavitasyon işleminin başında akustik enerji kabarcıkların oluşmasına ve bu kabarcıkların büyümesine harcanır. Kabarcıklar çöktünce kabarcıklarda toplanan enerji ortama şok dalgaları olarak yayılır. Sirotiyuk kavitasyon oluşturmak için gereken enerjinin, ultrases oluşturmak için

uygulanan voltajın karesi ile orantılı olduğunu göstermiştir (Sirotyuk, 1971). Eğer sonoluminesans, serbest olarak ortaya çıkan polimer zincirleri ve gürültü oluşumu için harcanan enerjiyi ihmal edilirse

$$\varepsilon = C_4 (P - P_0) \quad (4.18)$$

elde edilir. C_4 bir sabittir ve bu bağıntıdaki P , kavitasyon ile sisteme verilen enerjiyi ve P_0 da kesme enerjisini ifade eder. Bu taktirde (4.17)

$$K = C_5 (P - P_0)^{1/2} \quad (4.19)$$

şeklinde belirlenir. C_5 bir sabittir. ε denklem (4.8)'de yerine konulursa X_m şu şekilde olur:

$$X_m = C_6 \left(\frac{2\nu f_0}{k_f \rho} \right)^{1/2} (P - P_0)^{-1/2} \quad (4.20)$$

(4.19) ve (4.20) denklemleri nden K şu şekilde gösterilebilir:

$$K = C_7 X_m^{-1} \quad (4.21)$$

C_6 bir sabit ve C_7 ise orantı sabitidir

4.3 Öngörülen Modelleme Çalışması

Literatürde daha evvel yapılan çalışmalar incelendiğinde gerek Schmid gerekse Glynn modelinde bazı eksik yanlar olduğu görülmektedir Schmid modeli polimer zincirlerinin kırılma olasılıklarının eşit alındığı ve molekül ağırlık dağılımının olmadığı bir modeldir. Fakat bu varsayım gerçekçi değildir, çünkü zincirlerin kırılma olasılıkları boylarına bağlıdır. Glynn modelinin hiç bir zaman limit molekül ağırlığına ulaşmaması en önemli eksikliğidir. Ayrıca bu modelin sonuçları yapılan deneylerle uyuşmamaktadır. Bu modelleme çalışmasının amacı olaya daha matematiksel bir şekilde yaklaşarak zincirlerin tek tek kırılmalarını verebilen bir model önerebilmektir. Doulah modeli polimerlerin kırılma olasılıklarını boylarının uzunluğuna bağlaması, iyi bir molekül ağırlık dağılımı vermemesine rağmen yine de bir ağırlık dağılımına sahip olması nedeniyle seçilmiştir. Doulah modelinde ultrases ile oluşan kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu türbülans viskozite ile sönümlenerek polimer boyutlarında bir kayma akışı halindedir ve polimer zincirini ters yönlere çekerek kopartır. Bu modelde şiddet, sıcaklık ve bunun gibi koşullara bağlı olarak belli bir uzunluğun altındaki zincirler kırılmaz ve kırılabilen zincirlerin kırılma olasılıkları da boylarına, yani bakla(Kuhn

uzunluğu) sayısına bağlıdır. Ancak, Doulah modelinde kırılan zincirler bağ yapmazlar ve kırıldıkları gibi kalırlar. Öngörülen modelde, ise zincirin uç noktaları arasındaki mesafe kullanılmıştır. Çünkü aslında zincir, çubuk gibi değil, bir yumak gibi durur. Uzun menzilli etkileşmeler dışlanmış hacim etkisini doğurur. Dışlanmış hacim etkisi uzak komşuların etkileşmesi şeklindedir. Burada uzak komşulardaki atom ve gruplar birbirleri ile etkileşirler. Bu etkileşmenin sonucunda zincir uzunluğu serbest haldekine oranla genişleme gösterir. Yani her parça kaplamış olduğu hacimden dolayı zincirin diğer parçalarını dışlar. Bundan dolayı zincirin kendi kendini kesemez yani zincir üzerindeki iki farklı parça uzayda aynı noktayı işgal edemez. Bu sebeple zincirin uçtan uca mesafesi serbest haldeki rastgele zincire göre daha açık durmaktadır. Bu uzun menzilli etkileşmeler bir serbest enerji terimi ile ifade edilebilir. Bu durumda zincirin uçtan uca uzunluk vektörü $\vec{r}$,

$$P(\vec{r}) = \exp\{-A(\vec{r})/k_B T\} \quad (4.22)$$

olasılığı ile verilir. (Flory, 1969) Burada A serbest enerjisi,

$$A/k_B T = 3r^2/2Nl_K^2 + \nu N^2/r^3 \quad (4.23)$$

ile tanımlanır ve ν de dışlanmış hacim etkisidir. Bu hacim hesaplanabilir, ayrıca itici ve çekici kuvvetler ve çözücü etkileri de bu eşdeğer hacme katkıda bulunur. Dışlanmış hacim bu nedenle, çözücü niteliğinin bir fonksiyonudur. Birçok çözücü için, çözücü etkileri itici ve çekici kuvvetlerin birbirini götürerek dışlanmış hacmin sıfır olarak alınabildiği bir koşul vardır. Bu koşula Θ koşulu denir. Bu olayın gerçekleştiği çözücülere *teta çözücüsü* ve sıcaklığa da *teta sıcaklığı* denir. Polimer zincirlerinin boyutlarını etkileyen çözücü etkisi iki şekilde ortaya çıkabilir. Bunlardan birincisi termodinamik etkileşmedir diğeri ise çözücü cinsine bağlı çözücü etkisidir. İyi çözücülerde, zincir çözücü ile etkileşen kısmını arttıracak şekilde genişler yani açılır. Kötü çözücülerde ise zincir büzülür. Normalde polimer zinciri ideal bir zincir değildir. Bir teta çözücüsünde ve teta sıcaklığında, polimer zinciri ideal bir zincir gibi davranır. Zincirin uçtan uca mesafesi Gaussyen bir dağılım gösterir. Bir polimer zincirinin iyi bir çözücü içinde uçtan uca uzaklığı teta çözücüsündeki davranışından çok farklıdır. (Flory, 1969, 1983).

Zincirin kırılmaya izin verecek kadar uzatılma olasılığı, Denklem (4.22)'nin en düşük kırılabilir uzaklık r_{cr} 'den sonsuza kadar integrali ile belirlenir. Teta çözücüler için, integral analitik olarak, iyi çözücüler için ise sayısal olarak hesaplanır.

Burada her zincir biriminin uzunluğunun bir monomer birim uzunluğu değil, bir Kuhn uzunluğu olduğuna dikkat edilmelidir. Bu yüzden N_T monomer birimlik bir zincir, her l_k Kuhn uzunluklu $n = N_T/N_K$ birimlik bir zincir olarak ele alınır. Burada N_K , bir Kuhn uzunluğundaki monomer birimlerin sayısıdır. Yani zincirin kaç tane Kuhn uzunluklu parçadan oluştuğudur.

Teta çözücüler için, polimerler rastgele zincirler oluştururlar. Uçtan uca uzunluk, r 'den nl_k 'ye kadar herhangi bir değeri, $x = \sqrt{3/2}nl_k^2 r$ olmak üzere,

$$P_n(r) = Cx^2 \exp(-x^2) \quad (4.24)$$

olasılığıyla alabilir. Böyle bir zincirin uçtan uca uzaklığının r_{cr} 'den uzun olma olasılığı, yukarıdaki sonucun r_{cr} 'den ∞ 'a kadar integre edilmesiyle bulunur. Dolayısı ile

$$P_n(r > r_{cr}) = \frac{\int_{r_{cr}}^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx}{\int_0^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx} = \text{erfc}(r_{cr}) + \exp(-r_{cr}) \quad (4.25)$$

şeklindedir. İyi çözücülerde kırılma olasılığı Denk. (4.22)'de verilen fonksiyonun, düzgün olmayan integraller için Romberg yöntemiyle sayısal olarak integre edilmesiyle bulunur.

4.4 Hesaplama Yöntemi

Simülasyonlarda $HI = \overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.5$ heterojenlik indisi ile kullanılan

$$\overline{N}_{n0} \propto nP^n \quad (4.26)$$

başlangıç moleküler ağırlık dağılımı kombinasyon sınırlama ile radikal polimerizasyon için uygundur (Flory, 1969). Burada P , n parçalı bir zincirin başka bir parçaya eklenme olasılığıdır ve N_{n0} da n parçalı zincirlerin başlangıçtaki sayısıdır. Kırılmanın tam ortada gerçekleştiği varsayılırsa, $2n$ uzunluklu bir zincir n uzunluklu iki zincire bölündüğü kolayca anlaşılabilir. $2n + 1$ uzunluklu bir zincirin kırılması n uzunluklu bir zincir ile $n + 1$ uzunluklu bir zincire neden olur.

Bu nedenle, moleküler ağırlık dağılımının zaman içindeki değişimi, R_{sc} 'ler uygun uzunluktaki zincirlerin kırılma oranları olmak üzere,

$$R_{sc}(n) = CP_n(r > r_{cr})N(n) \quad (4.27a)$$

$$\frac{dN(n)}{dt} = R_{sc}(2n+1) + 2R_{sc}(2n) + R_{cs}(2n-1) - R_{sc}(n) \quad (4.27b)$$

diferansiyel denklem kümesi ile verilir. Burada C bir sabittir. Denk. (4.25) adım kontrollü 4. mertebe Runge Kutta yöntemi (Flory, 1969) ile sayısal olarak hesaplanır. Zincirler maksimum 600 parça uzunluğunda ve r_{cr} de 40 parça uzunluğunda alınmıştır. Simüle edilmiş GPC sonuçları için, kalan hacim hacim V_E , moleküler ağırlık MW den

$$V_E = a - b \ln(MW) \quad (4.28a)$$

bağıntısı ile elde edilir. Burada a ve b sabitlerdir. Belirli bir V_E aralığından dışarı çıkan kesikli polimerik kütle

$$\frac{dm}{dV_E} = \frac{dm}{dn} \cdot \frac{dn}{dV_E} \quad (4.28b)$$

denklemleri ile belirlenir. dn/dV_E türevi $-n$ ile orantılıdır. Bu denklem sayesinde moleküler ağırlık dağılımı kalan hacimlerin bir dağılımına dönüşür. M_j j . moleküler ağırlık dağılım momenti

$$M_j = \frac{\sum_{n=1}^{n(\max)} n^j N(n)}{\sum_{n=1}^{n(\max)} N(n)} \quad (4.29)$$

ile verilir. Sayıca ortalama moleküler ağırlık $\bar{M}_n$, ağırlıkça ortalama moleküler ağırlık $\bar{M}_w$ ve HI heterojenlik indeksi bu momentlerden bulunur ve bunlar

$$\bar{M}_n = M_1 / M_0 \quad (4.30a)$$

$$\bar{M}_w = M_2 / M_1 \quad (4.30b)$$

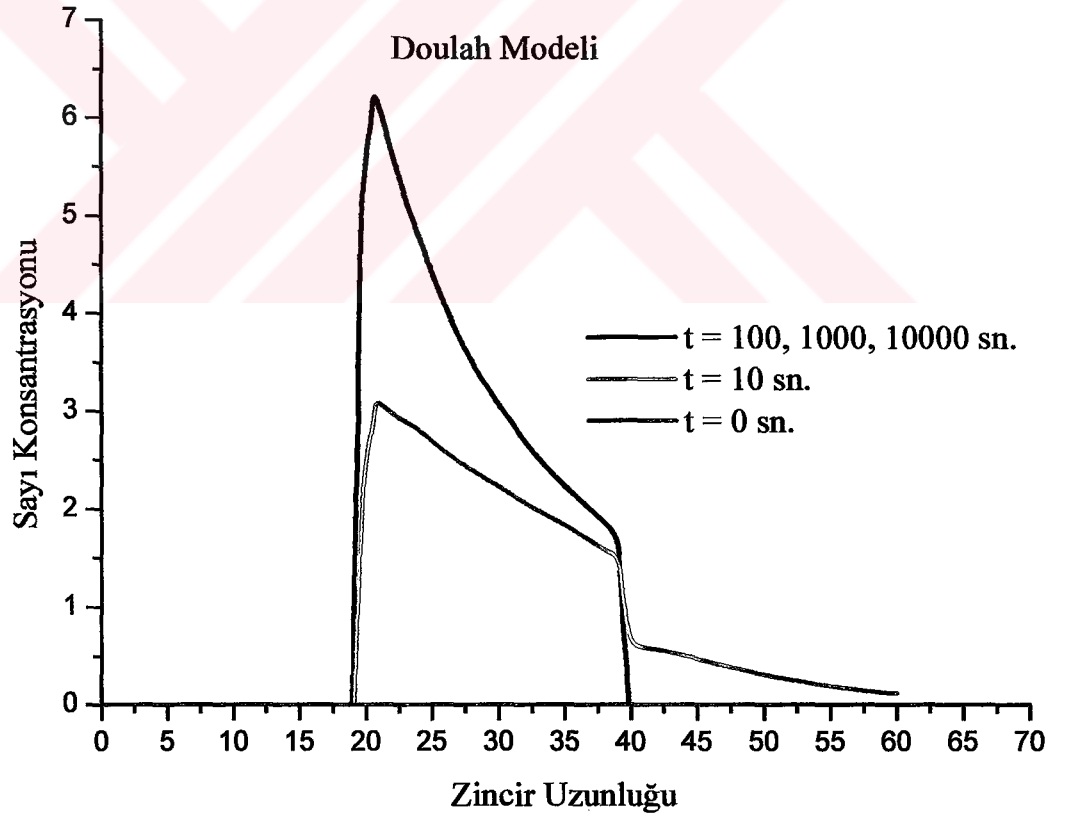
$$HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{M_2 / M_1}{M_1 / M_0} \quad (4.30c)$$

bağıntıları ile hesaplanabilir. Bütün simülasyonlarda kırılan zincirlerin bir daha birleşmedikleri, ya da bu şekilde oluşturulan zincirlerin canlı zincirler olarak büyümedikleri varsayılmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerler bir ya da daha çok monomer ünitesinin tekrar tekrar bağlanması ile oluşmuş uzun zincirlerdir. Bu yüzden polimerlerde molekül ağırlığı belli bir değere sahip değildir bir dağılım gösterir. Bu dağılım yüzünden de farklı şekillerde ortalama alınarak bulunan molekül ağırlıkları kullanılır. (sayı ortalama molekül ağırlığı, ağırlık ortalama molekül ağırlığı gibi) Polimerlerde molekül ağırlığı ve ağırlık dağılımı malzemenin karakterizasyonu için bilinmesi gereken en önemli özelliklerdendir. Molekül ağırlığını bulmak için ışık saçılmasından ve viskoziteden yararlanılır. Ağır moleküller ışığı daha çok saçtıkları ve de viskoziteye daha çok katkı verdikleri için bu yöntemlerle ağırlık ortalama molekül ağırlığı elde edilir.

Molekül ağırlık dağılımı deneysel olarak gözlenebilir olduğundan biz çalışmamızda molekül ağırlığı evrimini inceledik ve benzetim yolu ile Doulah modelinde ve önerilen modelde SEC sonuçlarının nasıl görünebileceğini de karşılaştırdık. Bütün hesaplarda r_{cr} (kırılacak en küçük zincir uzunluğu) 40 ve maximum zincirlerde 600 Kuhn uzunluğundadır. 40 Kuhn uzunluğundan küçük olan zincirler modelimizde kırılmamaktadır.

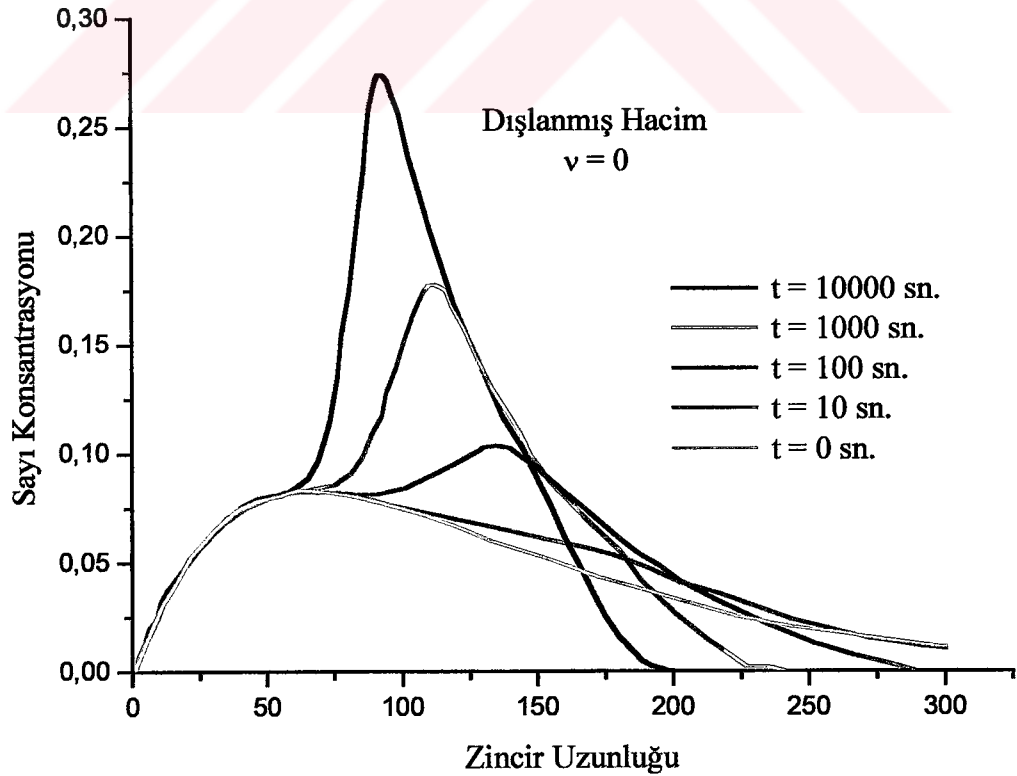


Şekil 5.1 Doulah modelinin sonuçları.

Şekil 5.1 Doulah modelinde molekül ağırlık dağılımının nasıl evrimleşeceğini göstermektedir. Doulah modelinde $t=0$ anında başlangıç dağılımı grafikte yatay eksene çakışmıştır. Doulah

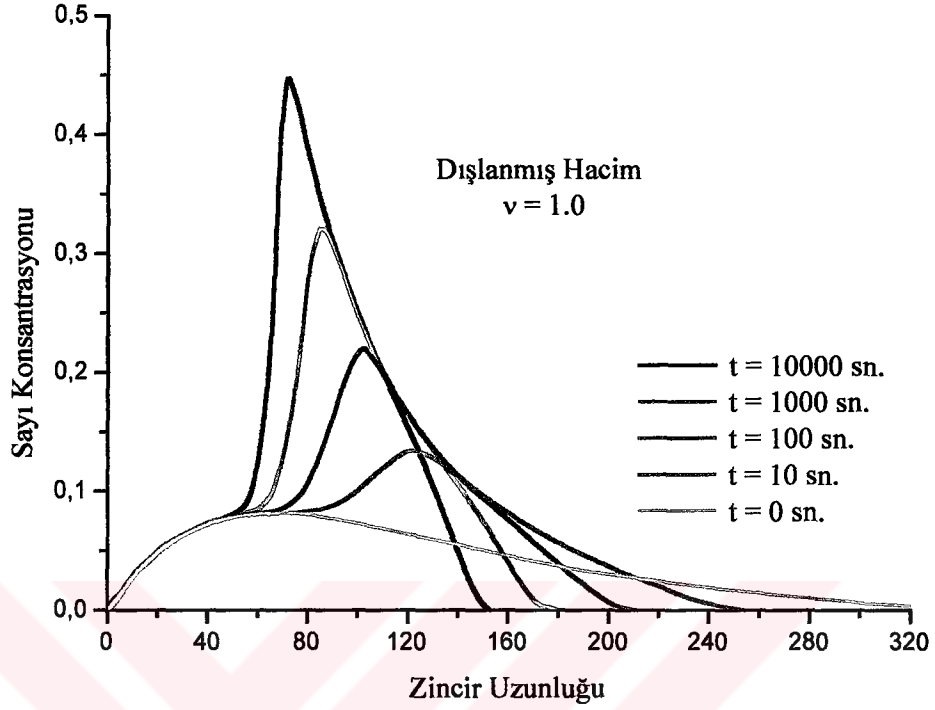
modelinde (Şekil 5.1) r_{cr} 'den uzun zincirler hızla kırılmaya başlar ve sayıları azalır ve ortamda r_{cr} 'den uzun zincir kalmaz, uzunlukları $r_{cr}/2$ ve r_{cr} arasındaki zincirlerin sayısı artar ve belli bir ağırlık bölgesinde (benzetim çalışmamızda 20 ila 40 birim) yığılma olmaktadır. Yani bütün moleküller bu uzunlukta parçalara ayrılmaktadır. Dağılımdaki pik reaksiyon sırasında daha kısa zincirlere doğru kaymaz. Burada gözüken bu pik bu modelin dezavantajıdır. Deneysel sonuçlarla bu pik uyuşmamaktadır.

Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 önerdiğimiz modeldeki davranışları göstermektedir. Önerilen modelde r_{cr} 'den çok uzun zincirler erken zamanlarda kırılarak tükenir. Ama r_{cr} 'den biraz uzun zincirlerin sayısı artar. Bu, böyle zincirlerin kırılmasının çok zor olmasından ileri gelir. Reaksiyon devam ettikçe, moleküler ağırlık dağılımındaki pik düzenli olarak daha kısa zincirlere doğru kayar. Modelde moleküller çubuk değil de yumak şeklinde olduklarından uçtan uca mesafeleri her zaman 40 birimin üstüne çıkmamaktadır. Bilhassa kısa moleküller (40 ila 100 birim) çok az ihtimalle uçtan uca bu kadar uzun olurlar geri kalanlar topak olduklarından kolay kırılmazlar. Bu modelde önce çok uzun zincirler kırılarak yok olmakta ve daha kısa zincirler ortaya çıkmaktadır. Böylece molekül ağırlık dağılımı Doulah modeline göre daha yumuşak bir tepe oluşturmaktadır. Zaman içinde zor kırılan zincirlerde kırıldıkça tepe daha küçük molekül ağırlıklarına doğru kaymaktadır. (Şekil 5.2) Teta koşulunda $v = 0.0$ dışlanmış hacmi parametresinde moleküler ağırlık dağılımını göstermektedir.



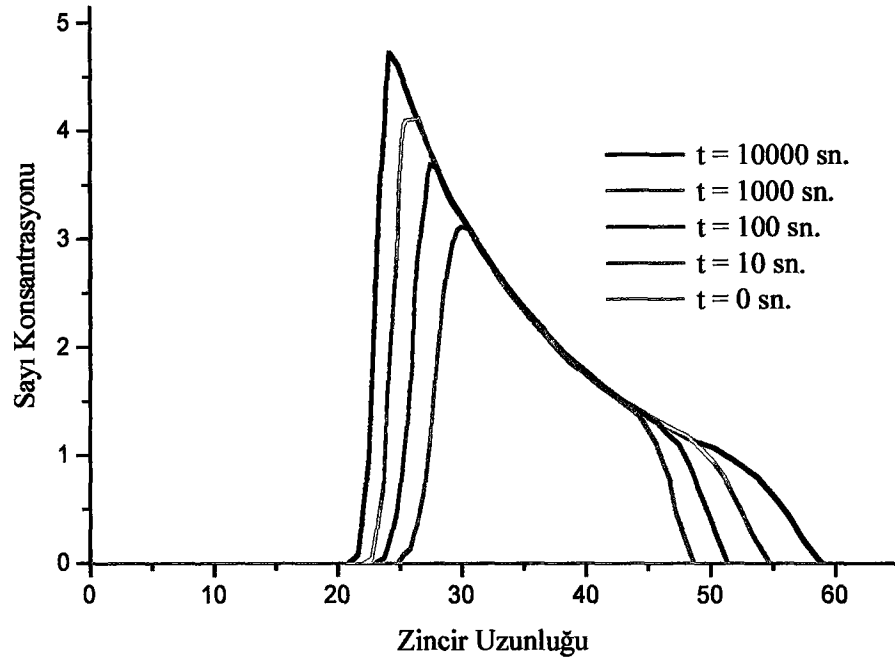
Şekil 5.2 Hacim parametresi $v=0$ için önerilen modelin sonuçları.

(Şekil 5.3) iyi çözücülerde $v = 1.0$ dışlanmış hacmi parametresindeki moleküler ağırlık dağılımını göstermektedir. Zincir kırılması $v = 1$ olan iyi çözücülerde (Şekil 5.3) $v = 0$ olan teta çözücülerdekenden daha etkindir (Şekil 5.2).



Şekil 5.3 Hacim parametresi $v=1$ için önerilen modelin sonuçları.

(Şekil 5.4) gerçekçi olmayan $v = 500$ dışlanmış hacmi parametresindeki moleküler ağırlık dağılımını göstermektedir.



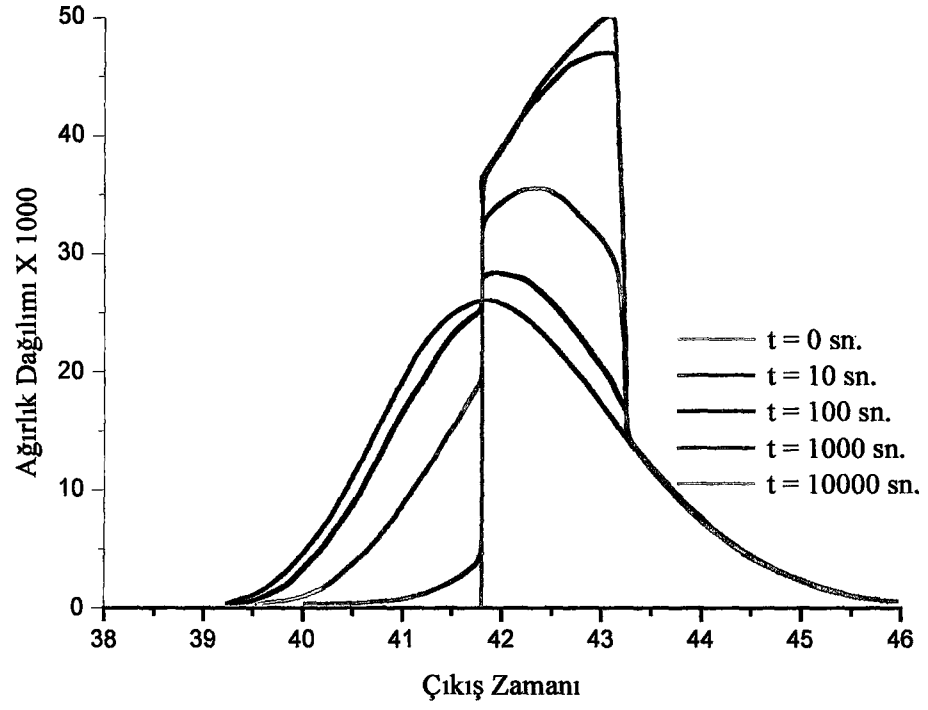
Şekil 5.4 Hacim parametresi $v=500$ için önerilen modelin sonuçları.

Çözücü kalite parametresinin arttırılması sonucu (dışlanmış hacmi parametresi) molekül yumaklarının daha gevşek sarılmasına sebep olur. Bu da molekülleri düz durmaya zorlar. Gerçekçi olmayan bir dışlanmış hacim parametresi olarak 500 gibi bir değer alarak yapılan simülasyonun sonuçlarını gösteren Şekil 5.4 (her zincir parçasının çapını bir Kuhn uzunluğunda olan katı bir küre olduğunu varsaymaya karşılık gelir) dışlanmış hacmin bu değeri zinciri çubuğumsu bir duruma girmeye zorlayacak kadar büyüdüğünde, sonuçların Doulah modeline (Şekil 5.1) yaklaştığını gösterir.

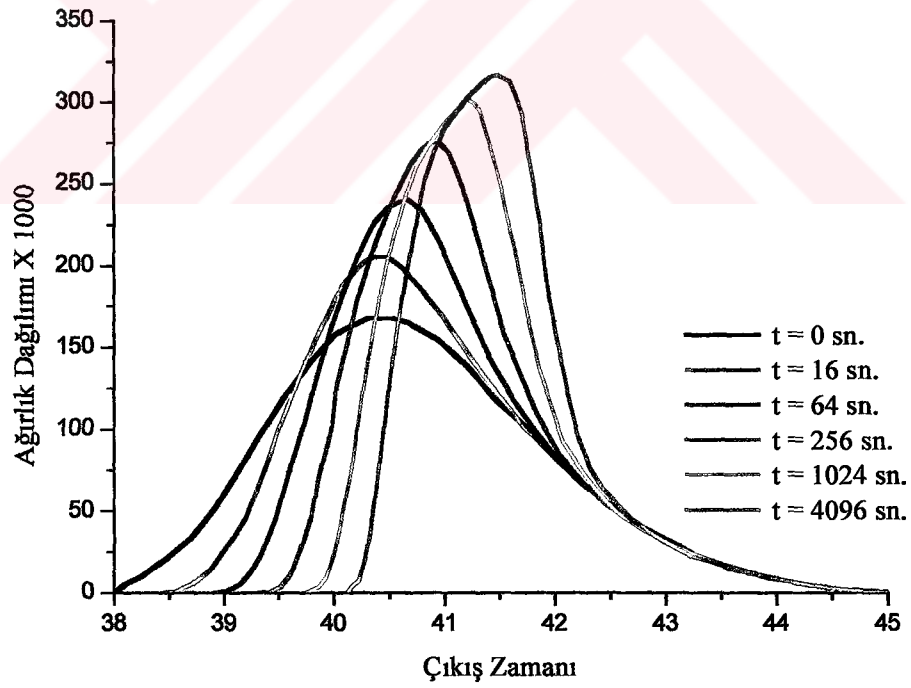
Şekil 5.2 için dışlanmış hacim parametresi $v = 0.0$, Şekil 5.3 için dışlanmış hacim parametresi $v = 1.0$, Şekil 5.4 için dışlanmış hacim parametresi $v = 500.0$ alınmıştır. Zincir kırılması $v = 1$ olan iyi ç özütölerde daha etkindir.

Size Exclusion Chromatography (SEC) , (Gel Permeation Chromatography (GPC) de denir) ortalama molekül ağırlığına ek olarak ağırlık dağılımını veren güçlü yöntemdir. Bu yöntemde polimer cozeltisi icinde jel parcacıkları olan bir kolondan akıtılır. Bu akıtma esnasında ufak moleküller yüzeylere daha uzun süre tutunur büyük moleküller yüzeye tutunsa bile akan su (ya da çözücü) onları daha çabuk iter. Bunun neticesinde SEC kolonundan önce ağır moleküller sonra hafif moleküller çıkar veya başka bir deyişle SEC kolonlarından ağır moleküller hızlı, hafif moleküller yavaş geçerler. Daha sonra çıkan malzemede herhangi bir yöntemle konsantrasyon tayini yapılır. Dolayısı ile kolon çıkışında sürekli olarak konsantrasyon tayini yapacak bir cihaz (örneğin spektrofotometrik dedektör) bulunduğunda malzemede hangi ağırlık aralığındaki moleküllerde ne kadar malzeme olduğu bulunur. Çıkan malzemenin içindeki polimerik maddenin derişiminin zamana göre grafiğinden de molekül ağırlık dağılımı elde edilir. (Kramatografi derişimi ölçmekte kullanılıyor.)

Reaksiyon ilerlerken, moleküler ağırlık dağılımlarına karşılık gelen simüle edilmiş GPC sonuçları, Şekil 5.5'te Doulah modeline göre, Şekil 5.6'da önerilen modelde teta koşullarında gösterilmiştir. Bu şekillerde sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmaktadır.(Basedow, 1975) Şekil 5.5'te Doulah modelinde SEC sonuçları sivri bir tepe vermektedir ve bu da deneylerle uyuşmamaktadır. Şekil 5.6'da önerilen model bu sivriliği gidermekte ve de deneylerle daha uyumlu gözökmektedir. Bu hesaplamada, r_{cr} Doulah model için 70 ve yeni modelde teta koşulları için 35 olarak seçilmiştir. Bu değerler pikin yaklaşık olarak aynı yerde bulunması için seçilmişlerdir. Yeni modeldeki moleküler ağırlık dağılımı çizimlerinde görölen piktteki sürekli kayma burada da görölmektedir. Basedow ve Ebert (Basedow, 1975) ve Malhorta'nın (Malhorta, 1982) GPC deneyleri de bu kaymayı açıkça gösterir.

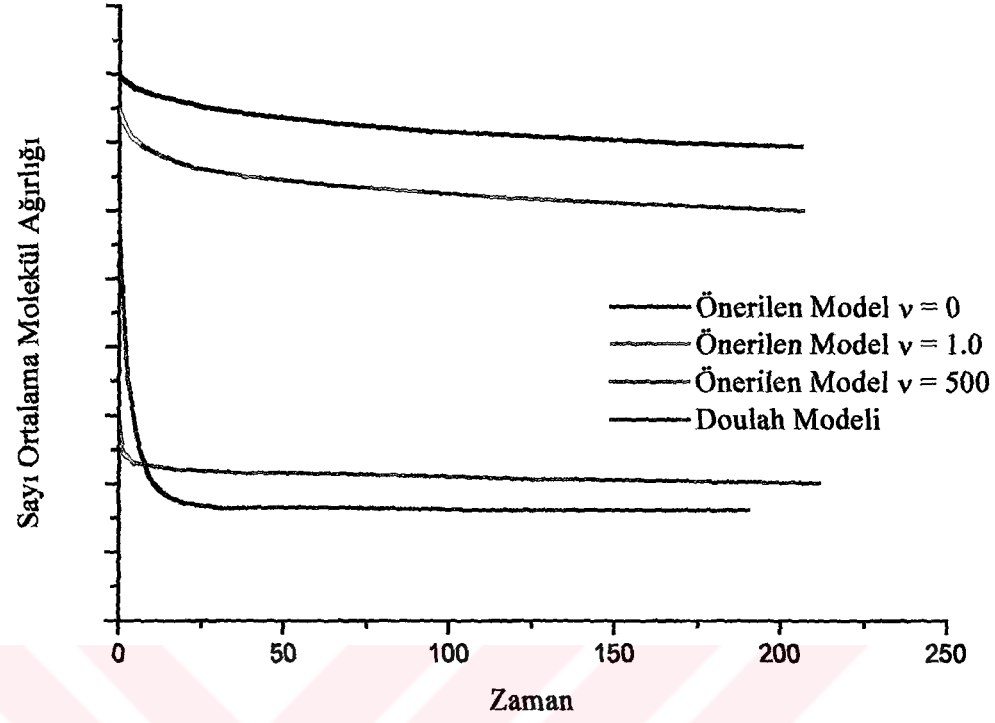


Şekil 5.5 Doulah modeli için moleküler ağırlık dağılımlarına karşılık gelen simüle edilmiş GPC sonuçları.

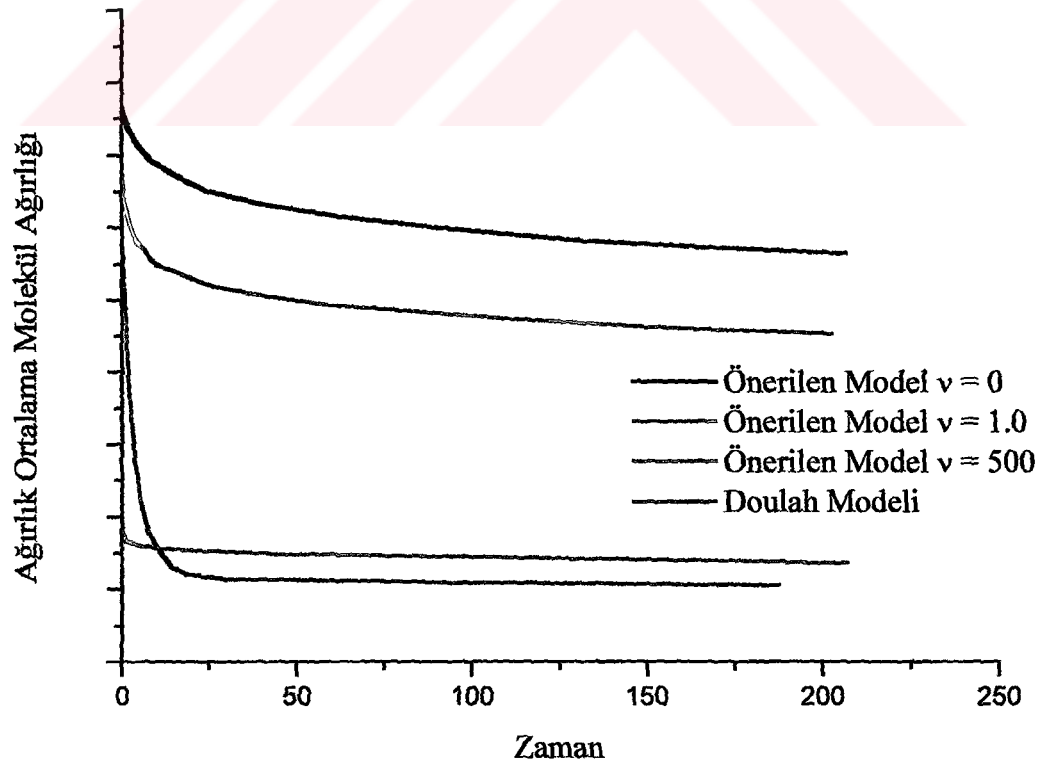


Şekil 5.6 Yeni model için moleküler ağırlık dağılımlarına karşılık gelen simüle edilmiş GPC sonuçları.

Şekil 5.7, sayıca ortalama moleküler ağırlık evrimini, Şekil 5.8 ise ağırlıkça ortalama moleküler ağırlık evrimini göstermektedir.

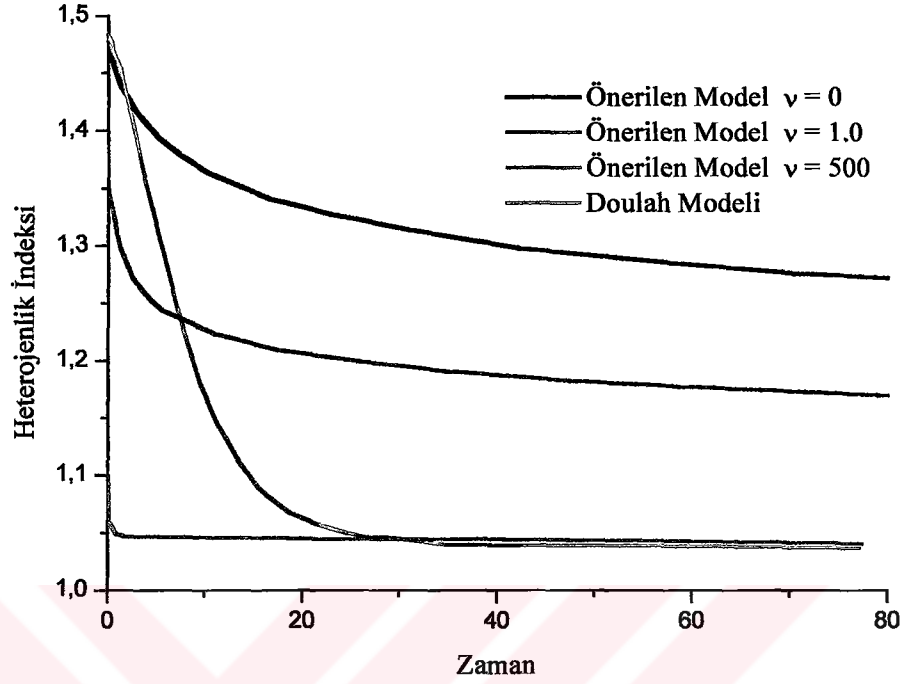


Şekil 5.7 Sayıca ortalama moleküler ağırlık evrimi.



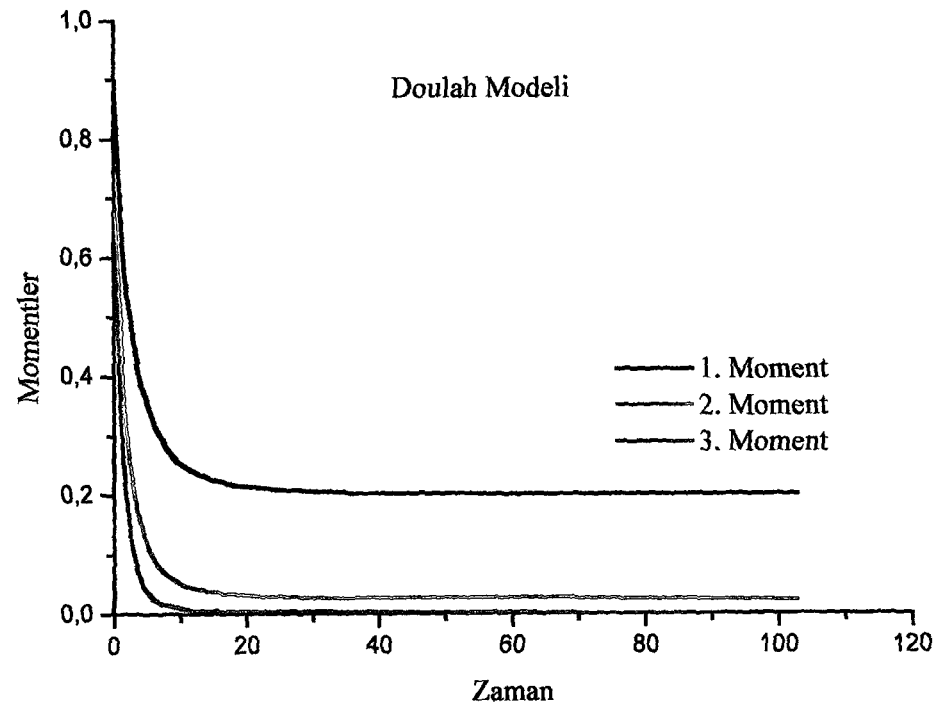
Şekil 5.8 Sayıca ortalama moleküler ağırlık evrimi.

Şekil 5.9, reaksiyon ilerledikçe heterojenlik indisinin azalmasını göstermektedir. Çok uzun zincirlerin kırıldığı ilk aşamalarda bu azalma çok hızlıdır. Bu azalma deneysel sonuçlarla (Çatalgil-Giz, 1999) uyumludur.

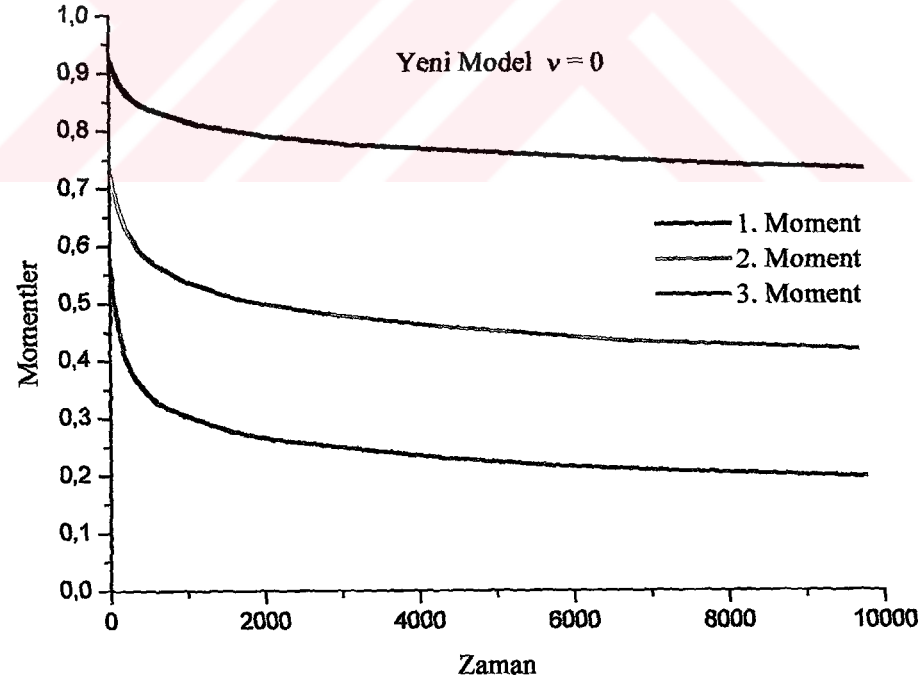


Şekil 5.9 Heterojenlik indisindeki değişim.

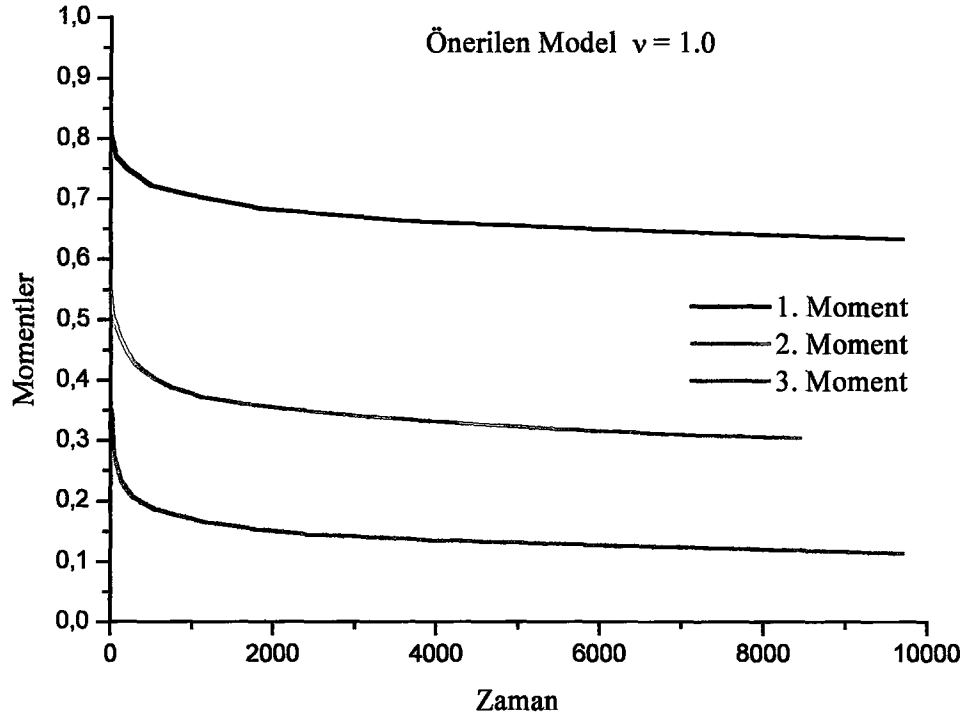
Şekil 5.10, Doulah modelindeki ve yeni modelde $v = 1$ ile moleküler ağırlık dağılımının ilk üç momentini göstermektedir. Doulah modelinde, momentler limit değerlerine hemen hemen üstel olarak yaklaşırlar çünkü kırılabilir zincirlerin kırılma olasılığı, zincir uzunluğuna sadece zayıf bir şekilde bağlıdır. Yeni modelde, limit değere yaklaşma genişletilmiş üstel biçimdedir. Bu; reaksiyon ilerledikçe, kolayca kırılabilir uzun zincirler daha önce kırılır. Kalan daha kısa zincirlerin uçtan uca uzunluklarının r_{cr} 'den uzun olması, daha az muhtemeldir, böylece kırılmaları daha uzun sürer.



Şekil 5.10 Doulah modelinde molekül ağırlık dağılımının ilk 3 momentinin evrimi.



Şekil 5.11 Yeni modelde $v=0$ için molekül ağırlık dağılımının ilk 3 momentinin evrimi.



Şekil 5.12 Yeni modelde $\nu=1$ için molekül ağırlık dağılımının ilk 3 momentinin evrimi.

Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12, reaksiyon sırasında heterojenlik indisinin azaldığını gösterir. Reaksiyonun ilk safhalarında çok uzun zincirler kırıldığında bu azalma çok hızlıdır. Bu azalma, deneysel sonuçlar ile uyum içindedir. (Çatalgil-Giz, 1999)

Birçok fenomenolojik modelin içinde genişletilmiş üstel biçim modelin içinde kuruludur. Bunların arasında Schmid'in konsantre ve seyretilmiş çözelti modelleri ile Basedow ve Ebert'in modeli de bulunmaktadır. (Basedow, 1975, Ebert, 1975) Birçok deneysel veride (Erolan, 1995, Malhorta, 1982, Çatalgil-Giz, 1999) ortalama moleküler ağırlıklar limit moleküler ağırlığa genişletilmiş eksponansiyel biçimde yaklaşır gibi görünmektedir, ama emin olmak için düzgün fitlere gerek vardır.

5.1 Öneriler

Glynn modeli yarı kinetik bir model olup, limit bir molekül ağırlığına ulaşamamaktadır; bu nedenden dolayı kendi deneyleri dahil yapılan deneylere uyum sağlayamamaktadır. Doulah modelinin limit bir molekül ağırlığına ulaşması ve Glynn modelindeki tutarsızlıklar nedeniyle bu çalışmada Doulah modeli incelenmiştir. Doulah modelinde uzun zincirlerin ortadan

kaldırılması ve kütlenin sabit bir zincir uzunluğu aralığında toplanmasıyla heterojenlikte ve ortalama molekül ağırlık sayısında azalma olur Sonikasyon ilerledikçe, pikte bir kayma yoktur. Önerilen modelde, hem uzun zincirlerde bir azalma, hem de bununla eş zamanlı olarak pikte kısa zincirlere doğru belirgin bir kayma vardır. Deneysel GPC sonuçları da pikte kısa zincirlere doğru belirgin bir kayma gösterir. Bu kayma, önerilen model ile Doulah modeli arasındaki esas farklılıktır.

Yeni model sonikasyonun iyi çözücülerde daha etkin olduğunu göstermektedir. Bu da gözlemlerle uyumludur.



KAYNAKLAR

- Basedow A. M. ve Ebert K., (1975), "Mechanism of the Degradation of Polymers in Solution by Ultrasound", *Macromolecule Chemistry*, 176: 745 – 755.
- Basedow A. M. ve Ebert K., (1977), "Ultrasonic Degradation of Polymers in Solution", *Advanced Polymer Science*, 22: 83-92.
- Çatalgil-Giz H., Giz A. T. ve Öncül-Koç A., (1999), "Termination Mechanism of Polymethylmethacrylate and Polystyrene Studied by Ultrasonic Degradation Technique", *Polymer Bulletin*, 43: 215-222.
- Cotton J.P., (1980), "Polymer Excluded Volume Exponent-V - An Experimental Verification of the N-Vector Model For $N = 0$ ", *J. Physique. Lett.*, 41: L231-L234.
- Doulah M.S., (1978), "Proposed Mechanism for Degradation of Addition Polymers in Cavitating Ultrasonic Fields" *Journal of Applied Polymer Science*, 22: 1735-1743.
- Erolan N., ve Arisan F., Çatalgil-Giz H., (1995), "The Effect of Ultrasound in Ethyl-Methacrylate Polymerization and Depolymerization Reactions", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 226: 53-57 (Nr. 3936).
- Flory P.J., (1969), "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience Publishers, U.S.A., 1-12, 30-32, 337-338.
- Flory P.J., (1971), "Principles of Polymer Chemistry", 8th ed., Cornell University Press, Ithaca, 319-334.
- Flory P.J., (1983), "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, U.S.A., 10-30.
- Flosdof E.W. ve Chambers L.A, (1933), "The Chemical Action of Audible Sound", *J. Am. Chem. Soc.*, 55: 3051-3058.
- Glynn P.A.R., Van der Hoff M.E. ve Reilly P.M., (1972), "A General Model for Prediction of Molecular Weight Distributions of Degraded Polymers. Development and Comparison with Ultrasonic Degradation Experiment", *J. Macromol. Sci. Chem.*, A6(8), 1653-1664.
- Glynn P.A.R. ve Van der Hoff M.E., (1973), "Degradation of Polystyrene in Solution by Ultrasonation – A Molecular Weight Distribution Study", *J. Macromol. Sci. Chem.*, A7(8), 1695-1719.
- Goldenfeld, (1992), "Lectures of Phase Transitions and the Normalizations Groups", Addison Wesley Publisher Company, London, 12-13.
- Henglein A. ve Gutierrez M., (1990), "Chemical Effects of Continuous and Pulsed Ultrasound; A Comparative Study of Polymer Degradation and Iodide Oxidation", *J. Phys. Chem.*, 94 : 5169-5180.
- Jellinek H.H.G. ve Brett, H. W., (1956), "Degredation of Long Chain Molecules by Ultrasonic Waves", *J. Polym. Sci.*, 21:535-540.
- Luche J.-L., (1993), "Sonochemistry, from Experiment to Theoretical Considerations, *Advances in Sonochemistry*", JAI Press, London, 3: 85-88.
- Malhorta S.L., (1982), "Ultrasonic Modification of Polymers Degredation of Polystyrene,

Substituted Polystyrene and Poly (n-vinyl carbazole) in the Presence of Flexible Chain Polymers", J. Macromol. Sci. Chem, A18, 1055-1085.

Mason T.J. ve Lorimer J.P., (1988), "Sonochemistry. Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry", Ellis Horwood Publishers, Chichester, United Kingdom, 99-138.

Mason T.J., (1997), "Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry", Chemical Society Reviews, 26:443-448.

Mostafa M.A., (1958), "Degradation of Addition Polymers by Ultrasonic Waves", J. Polym. Sci., 28:519-526.

Noltingk B.E. ve Naeppiras E.A., (1950), "Cavitation Produced by Ultrasonic", Proc. Physics Society, (London), B63, 674-681.

Ovenall D.W., Hastings G.W., ve Allen P.E.M., (1958), "The Degredation of Polymer Molecules in Solution under the Influence of Ultrasonic Waves", J. Polym. Sci., 33: 207-215.

Price G.J., West P.J. ve Smith P.F., (1992), "Polymerization of Methylmethacrylate Initiated by Ultrasound", Macromolecules, 25:6447-6452.

Price G.J., ve Smith P.F., (1993), "Ultrasonic Degredation of Polymer Solutions III", European Polymer Journal, 29:419-429.

Price G.J., West P.J. ve Smith P.F., (1994), "Ultrasonics", Sonochemistry, 1, 51.

Sirotyuk M.S., (1971), "High Intensity Ultrasonic Fields", I. D. Rozenberg, Ed., Plenum Press, New York, 319-334.

Suslick K. S., (1988), "Ultrasound, Its Physical, Biological and Chemical Effects", VCH, Mannheim, 64-73.

Van der Hoff B.M.E ve Gall C. E., (1977), "A Method for Following Changes in Molecular Weight Distributions on Polymer on Degredation: Development and Comparison with Ultrasonic Degradation Experiments", J. Macromol. Sci. Chem., A11:1739-1758.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 02.01.1964

Doğum yeri Üsküdar

Lise 1978-1981 İstanbul Fenerbahçe Lisesi

Lisans 1981-1986 İstanbul Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik-Matematik Bölümü

Yüksek Lisans 1988-1992 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Doktora 1993-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Çalıştığı Kuruluşlar

1990- Devam ediyor İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Mühendisliği Bölümü
1995-1996 İTÜ'den izinli olarak Belçika'da Von Karman Fluid
Dynamics Institute'te 9 aylık diploma kursu