

# Çözelti Plazma Tekniği ile Polimer Degradasyonu: Viskozitenin Online İzlenmesi

Ali AKYÜZ<sup>1</sup>, Mehmet ÖZKAN<sup>2</sup>, Özgün AĞAR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Burdur

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Afyon

**Özet:** Çözelti plazma tekniği (ÇPT) malzeme sentezinde; uygulama ve akademik bakımdan belirgin avantajlara sahiptir. Plazma süreci sıvılar içerisinde elektriksel deşarj ile elde edilir ve UV ve şok dalgaları ile birlikte aktif türler üretilir. Bu çalışmada ÇPT ile suda çözünebilen polimerlerin degradasyon potansiyeli incelenmiş ve degradasyon sürecinde sürekli viskozite izleme tekniğinin getireceği güç çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Çözelti Plazma Süreci, Viskozimetre, Polimer Degradasyonu.

## Polymer Degradation by Solution Plasma Technique: Online Monitoring of Viscosity

**Abstract:** Solution plasma technique (SPT) has distinctive advantages in material synthesis and have great practical and academic importance. Plasma process is generated by electrical discharges in liquid and generates active species in combination with UV light and shock waves. In this study, the potential of degradation of watersoluble polymers by SPT is investigated and bring the power of on-line viscometric monitoring technique to the study of effect of SPT to polymer chains.

**Keywords:** Solution Plasma Process, Viscosimetry, Polymer Degradation

### 1.GİRİŞ

Sıvı faz plazma; elektronik aygıt üretimi, kaplama, yüzey geliştirme süreçlerinde kullanılan gaz fazı plazma ve nanoparçacık üretiminde kullanılan katı faz plazma tekniklerinden farklıdır ve temel özellikleri net olarak bilinmemesine rağmen sterilizasyon, elektriksel deşarj makine işleme, nanoparçacık üretimi, organik madde dekompozisyonunda sıklıkla kullanılmıştır. Sıvı fazın moleküler yoğunluğu gaz faza göre daha yüksek olduğundan düşük sıcaklıklarda daha yüksek

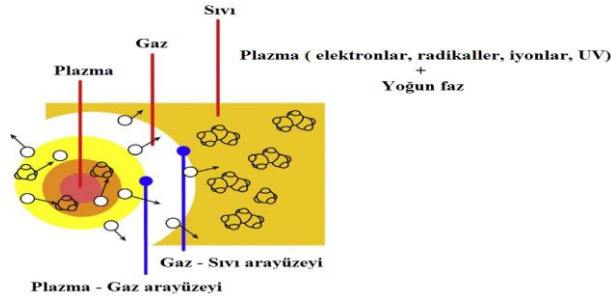
reaksiyon hızları beklenmektedir (Saito vd., 2015). Yapılan çalışmada sıvı-faz plazma tekniklerinden biri olan ve Takai tarafından

çözeltiler içerisinde üretildiği için “çözelti plazması tekniği” (ÇPT) olarak adlandırılan yöntem kullanılmaktadır (Takai, 2008). ÇPT sulu çözelti içinde termal olmayan sıvı faz ile gaz fazı arasında elektron ve iyon değişimi ile dengelenmiş termal olmayan elektrohidrolik deşarj olarak tanımlanmıştır (Tong vd., 2012).

Çözelti plazmasının detaylı yapısı literatürde açık olarak yer almamaktadır. Şekil 1’de çözelti plazmasının şematik bir modeli gösterilmiştir. Merkezde, plazma çevresinde bir gaz fazı ve en dışta da sıvı faz yer almaktadır. Plazma/gaz ve gaz/sıvı olmak üzere iki tane ara yüzey mevcuttur (Takai, 2008). Çözelti plazması yoğunluk bir durumuyla sınırlanmış olduğundan hızlı kimyasal

reaksiyonlara neden olabilir. Çözelti içerisinde deşarj sırasında H\*, O\*, OH\*, HO<sub>2</sub> gibi çeşitli aktif türlerle, yüksek enerjili elektronlar, UV ışınması ve şok dalgaları fiziksel olarak oluşmaktadır(Heo vd., 2011). Bu aktif türler özel olarak birçok sayıda reaksiyonun kaynağı olarak kullanılır ve plazma fazında ile sıvı fazda gerçekleşen kimyasal reaksiyon örnekleri çizelge 1'de gösterilmiştir(Bratescu vd., 2011).

Çözelti plazması atmosferik basınç altında gerçekleştirilebilen dışarıdan gaz ilavesine gerek duymayan açık bir sistemve oldukça basit elemanlardan oluşmaktadır. ÇPT ile nano-malzeme sentezi literatürde ki çalışmaların önemli bir kısmını oluşturmaktadır(Saito vd.,2015).



Şekil .1 Çözelti İçinde Plazma Oluşumu İçin Bir Model (Takai, 2008)

Çizelge 1. Çözelti Plazma Sürecinde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Plazma Faz	Sıvı Faz
$H_2O \rightarrow H^* + OH^*$	$H^* + H_2O \rightarrow H^* + OH^* + O^*$
	$OH^* + O^* + H^* + [-C-C-O-C-C-] \rightarrow$ küçük organik bileşik

Bir polimer zincirindeki herhangi bir bağın koparılması sonucu zincirin boyunun veya molekül ağırlığının azaltılması literatürde polimer degradasyonu olarak isimlendirilmektedir (Akyüz vd.,2009).Çeşitli polimer türlerinin biyolojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirmek, çözünürlüklerini arttırmak, istenilen molekül ağırlığı ve polidispersitede polimer üretebilmek için polimer degradasyonu

kullanılmaktadır. Polimer teknolojisi alanında, polimer degradasyonu genellikle molekül ağırlığı dağılımı ya da viskozitedeki değişimle karakterize edilir(Akyüz vd.,2013).

Çözelti plazması ile polimer degradasyonu çalışması oldukça yenidir. Prasertsung vd. chitosan (kitosan) çözeltisi içerisine plazma uygulaması ile viskozitenin ve molekül ağırlığının azaldığını göstermişlerdir. Başlangıçta  $2,1 \times 10^5$  Da molekül ağırlığındaki kitosan 30 dakikalık uygulamayla  $6,2 \times 10^4$  Da'na düşmüş ve polidispersiteside azalmıştır. Ayrıca 180 dakika içinde limit bir molekül ağırlığına ulaşıldığı belirtilmiştir. Kitosan çözeltisine 30, 60, 90, ... gibi 30 dakikalık periyotlarla plazma uygulaması yapılmış, sonra numuneler iki aşamalı çöktürme işlemine tutulmuştur. Prasertsung degradasyonla kitosanın kimyasal yapısının bozulmadığını FTIR analizi ile gözlemlemişler, sadece zincir boyunun dolayısıyla molekül ağırlığının azaldığını önemle vurgulamıştır(Prasertsung vd., 2012).

Watthanaphatit vd. 2013'de yaptıkları çalışmada sodyum aliginatın degradasyonunu ÇPT ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada alginat konsantrasyonun degradasyon sürecine etkisini incelemişlerdir. Sadece üç tane konsantrasyon için bunu yapmışlar ve düşük alginat konsantrasyonunda degradasyonun daha verimli olduğunu belirtmişlerdir.

Düşük alginat konsantrasyonunda optik emisyon spektroskopisine göre aktif türlerin üretiminin daha yüksek olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca bu çalışmada 10, 20, 30, 45, 60 dakikalık plazma uygulaması ile viskozitenin azaldığını, GPC ölçümleri ile molekül ağırlığı dağılımının daraldığını, FTIR ölçümleri ile kimyasal yapıda herhangi bir değişiklik gözlenmediğini fakat UV absorbansında değişiklik olup bir çift bağ oluşumundan bahsetmişlerdir. FTIR ve UV'den çıkan sonuçların farklılığını tam olarak açıklamamışlardır (Watthanaphatit vd., 2013). Prasertsung vd. çalıştığı β-kitosanın

ÇPT ile degradasyonunda başlangıç molekül ağırlığı  $5,5 \times 10^5$  Da'ndan 30 dakika içinde  $1,5 \times 10^5$  Da'na; 300 dakika sonunda ise  $1,9 \times 10^4$  Da'na inmiştir ve viskozitede azalmıştır. Bu çalışmada da az sayıda örneğin analizi yapılmıştır. FTIR analizleriyle  $\beta$ -kitosanda kimyasal yapısının değişmediğini sadece zincir boyunun değiştiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak kitosanın suda çözünebilirliğinin arttığını bildirmişlerdir (Prasertsung vd., 2013). Parnsunthorntawee vd. 2014'de sulu çözeltilerde asidik şartlarda kitosan-metal komplekslerinin degradasyonunun incelenmesini yayınlamışlardır. Gümüş, çinko, bakır, demir iyonlarının kitosan çözeltisine eklenmesinin polimer degradasyonuna etkisini irdelenmiş ve bakır-demir iyonlarının degradasyonu arttırdığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca metal iyon kullanmadan kitosanın asit hidrolizi ile ÇPT ile degradasyonun kıyaslanması yapılmıştır. FTIR analizi ile kimyasal yapıda değişiklik göremediklerini bildirmişlerdir (Parnsunthorntawee vd., 2014). Literatürdeki bu çalışmalara göre kimyasal yapının değişmemesi sadece zincir boyunun dolayısıyla ortalama molekül ağırlığının değişmesi ÇPT ile degradasyonun avantajlarından biridir.

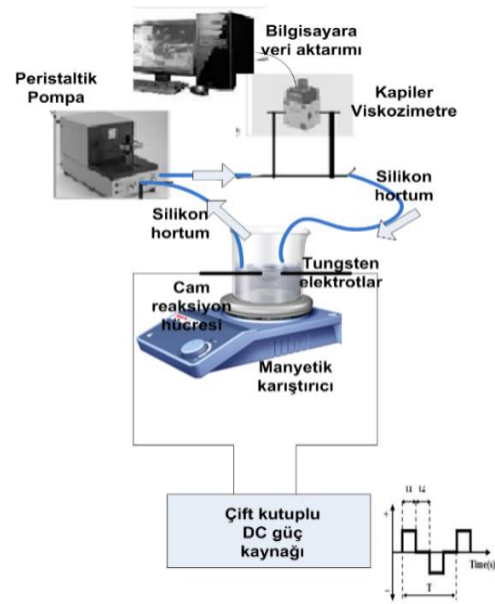
Sunulan çalışmada suda çözünebilir polimerlerin ÇPT ile degradasyonunda viskozite değişimini sürekli gözlemleyebilmek için bir sistem geliştirilmiştir. Sürekli izleme yöntemi ile süreç boyunca an be an veri alınması literatürdeki sıralı örnekleme yöntemine göre çok daha büyük hassasiyet ve daha iyi istatistik verecek doğru bir kinetik model oluşturmak kolaylaşacaktır

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. ÇPT Sistemi

Şekil 2'deki plazma oluşturmak için kullanılan sistem cam bir reaksiyon hücresinden, DC güç kaynağından ve elektrotlardan oluşmaktadır. Cam reaksiyon hücresi 100 ml hacminindedir. Kullanılan DC

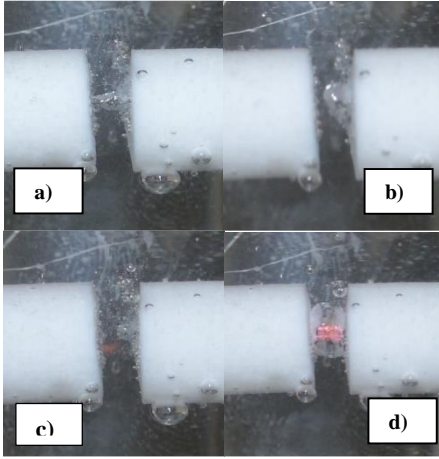
güç kaynağı çift kutuplu ve pulsludur. Uygulanan gerilimin büyüklüğü kV, frekans kHz, puls genişliği  $\mu$ s mertebesinde olup ayarlanabilir, deneylerde 1–1,6–2 mm çapında tungsten elektrotlar kullanılmaktadır. Tungsten yüksek  $e^-$  akımı, yüksek kararlılık, yüksek kimyasal direnç sağlamaktadır. Elektrotlar arası mesafenin kolayca ayarlanabilmesi için teflon tutucu kullanılmaktadır. Teflon plazma şartlarında erimez ve kararlıdır, çözeltiliye safsızlık bulaştırmaz.



Şekil 2. ÇPT'nin Polimer Çözeltilerine Etkisinde Viskozite Değişiminin İzlenmesi Siste

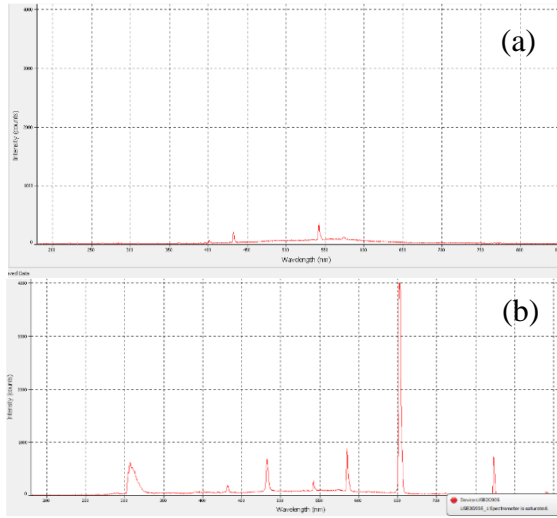
## 3. BULGULAR

Şekil 3'de 1500V'luk gerilim, frekans 15 kHz, puls genişliği 2  $\mu$ s ve elektrotlar arası mesafe 1 mm olacak şekilde yapılan çalışma sırasında oluşan deşarj basamakları görülmektedir. Önce küçük kabarcıklar oluşur, büyürler ve deşarj belirginleşir. Şekil 4'de plazma oluşumundan önce ve oluştuktan sonra alınan optik emisyon spektrumları verilmiştir.



Şekil 3. Çözelti Plazma Sisteminin Çalışması Esnasında Elektrotlar Arasındaki Deşarj Oluşum Aşamaları. a) deşarjın başlaması, b) ve c) deşarjın gelişimi, d) deşarjın kararlı hale gelmesi

Spektrumlar (Ocean Optics USB 2000 Spektrometre ve optik fiber kullanılarak) cam hücre üzerinden alınmıştır.



Şekil 4. Çözelti Plazma Sürecinde, (a) Plazma Oluşmadan ve (b) Oluştuktan Sonra Optik Emisyon Spektrumları

Plazma sürecinde suyun ayrışmasıyla Hidrojen ( $H_{\alpha}$  655nm,  $H_{\beta}$  480 nm,  $H_{\gamma}$  435nm), Oksijen (775-845 nm), OH (306 nm) ve  $H_2$  (545 nm) radikallerinin oluşumu, spektrumda net şekilde görülmektedir.

### 3.1. Viskozitenin Sürekli İzlenmesi

Polimer zincirinin çözelti içindeki konfigürasyonu ve polimer – çözücü etkileşimleri çözeltilerin viskozite değerlerini belirler. Viskozimetre izleme sistemi şekil 2’de gösterilmiştir. Viskozitenin anlık izlenmesi için 10 cm uzunluğunda 0.5 mm çapında bir kapiler iki ucundan Validyne marka D15-28 model bir diferansiyel basınç dönüştürücüye T bağlantısıyla bağlanıp bir kapiler viskozimetre ve tekrar Validyne CD15 sine wave carrier indicatore bağlanarak oluşturulmuştur. Basınç dönüştürücüsünün voltaj çıktısı kapiler boyunca basınç düşüşüyle orantılıdır ve bir bilgisayar tarafından okunur. Verilen bir akış hızı için akışkanın viskozitesi kapiler boyunca basınç düşüşü Poiseuille bağıntısıyla ilişkilidir (Akyuz vd.,2013).

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8LQ} \quad (1)$$

(1) ifadesinde R kapilerin yarıçapı (m) ve L uzunluğu (m), Q hacimsel akış hızı ( $m^3/s$ ),  $\Delta P$ (pascal) basınç farkıdır ve  $\eta$  viskozite (Pa. s)’dir. Kapiler viskozimetre içinden çözelti geçerken sürekli olarak viskozimetre ölçümü alınır ve bilgisayar tarafından her saniye kaydedilir. Önce çözücü geçirilerek bir referans değeri alınır. Daha sonrada çözelti geçirilir ve daha sonra deşarj başlatılarak viskozite değerleri kaydedilir. Herhangi bir t anındaki spesifik viskozite değeri  $\eta_{sp,t}$  (2) ifadesiyle bulunmaktadır. İndirgenmiş viskozite de spesifik viskozitenin konsantrasyona oranı ve İntrensik viskozite de spesifik viskozitenin konsantrasyon sıfıra yaklaştırıldığındaki limit değeridir.

$$\eta_{sp,t} = \frac{\eta_t - \eta_{\text{çözücü}}}{\eta_{\text{çözücü}}} = \frac{P_t - P_{\text{çözücü}}}{P_{\text{çözücü}}} = \frac{V_t - V_{\text{çözücü}}}{V_{\text{çözücü}}} \quad (2)$$

(2) ifadesinde  $P_t$  t anında kapiler boyunca basınç düşüşü ve  $V_t$  voltaj sinyalindeki

düşüşe karşılık gelir.  $P_{\text{çözücü}}$  ve  $V_{\text{çözücü}}$  çözücü için ortalama değerlerdir. Tüm parametreler için aynı dönüştürücü kullanıldığından, kalibrasyon faktörü sadeleşeceğinden herhangi bir kalibrasyona gerek yoktur (Akyuz vd.,2008).

Viskozimetreden elde edilen spesifik viskozite verisi, basınç değişimini kullanan viskozimetreler için oldukça iyi sonuçlar veren Solomon-Ciuta eşitliği (denklem 3) yardımıyla intrinsik viskozite değerlerine dönüştürülecektir (Akyuz vd.,2013).

$$\eta_{\text{int}} = \frac{[2(\eta_{\text{sp}} - \ln \eta_{\text{relative}})]^{0.5}}{c} \quad (3)$$

İyi çözücüler için Flory yaklaşımı kullanıldığında, reaksiyon başlamadan önceki molekül ağırlığı biliniyorsa reaksiyon süreci boyunca elde edilen intrinsik viskozite verisi denklem 4 kullanılarak molekül ağırlığına geçilebilir. Böylece iyi çözücüler için molekül ağırlığının zamana bağlı olarak nasıl değiştiği anlaşılabilir.  $\theta$  çözücüler için de literatürde ki Flory yaklaşımı kullanılabilir. Sadece denklem 4'deki üstel değişecektir (Akyuz vd.,2013).

$$M_t = M_{\text{in}} \left( \frac{\eta_{\text{int,t}}}{\eta_{\text{int,0}}} \right)^{1.25} \quad (4)$$

Denklem 4'de  $M_{\text{in}}$  başlangıç molekül ağırlığı,  $M_t$  herhangi bir  $t$  anındaki molekül ağırlığıdır. Ayrıca reaksiyon süresince bir polimer için ortalama viskozite yarıçapına da ( $R_{\text{visc}}$ ) denklem 5 kullanılarak ulaşılabilecektir. Burada  $N_A$  Avagadro sayısı,  $M$  molekül ağırlığıdır.

$$R_{\text{visc}} = \left( \frac{3\eta_{\text{int}}M}{10\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (5)$$

### 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Afyon Kocatepe Üniversitesi Ultrases ve Plazma Uygulamaları Laboratuvarı'nda çözeltili plazma süreci ile polimer degradasyonu için viskozimetre izleme

sistemi kurulumu gerçekleştirilmiştir. Suda çözünebilir iyonik olmayan poliakrilamid, polivinilprolidon, polietilenoksit ve polidialil dimetil amonyum klorit gibi polielektrolitler için polimer degradasyonu çalışmaları devam etmektedir. Ayrıca degradasyona gerilim, frekans gibi ÇPT parametreleri ve konsantrasyon, pH gibi ortam aktörlerinin etkilerinin de incelenmesi hedeflenmektedir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) -115Z421 ve Afyon Kocatepe Üniversitesi AKU-15.FENED. ALTY.03 numaralı proje ile desteklenmiştir.

### KAYNAKLAR

Akyuz, A. Kamer, O., Giz, A. 2013. Online Viscometric Monitoring of Ultrasonic Sodium Poly (Styrene Sulfonate) Scission, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 50, 535–540.

Akyuz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A. 2008. Investigation of termination during ultrasonic depolymerization, Macromolecular Symposia., 1, 112-119.

Akyuz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A. 2009. Effect of solvent characteristics on the ultrasonic degradation of poly(vinylpyrrolidone) studied by on-line monitoring, Macromol Chemistry and Physics, 210,1331-38.

Bratescu, M. A., Cho, S. P., Takai, O., Saito, N. 2011. Size controlled nanoparticles synthesized in solution plasma, The Journal of Physical Chemistry C, 50,24569-24576.

Graham, W.G., Stalder, K. R.2011. Plasmas in liquids and some of their applications in nanoscience, Journal of Physics D: Applied Physics., 17,1-8.

Heo, Y. K., Lee, S. Y. 2011. Effects of the DC pulse duty ratio on the characteristics of

nanoparticles in gold nanofluids, *Metals and Materials International*, 17, 943-947.

Kang, J., Li, O. L., Saito, N. 2013. Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process, *Carbon*, 60, 292–298.

Prasertsung, I., Damrongsakkul, S., Saito, N. 2013. Degradation of  $\beta$ -chitosan by solution plasma process (SPP)., *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2089-2093

Prasertsung, I., Damrongsakkul, S., Terashima, C., Saito, N., Takai, O. 2012. Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system, *Carbohydrate Polymers*, 87, 2745-2749.

Parnsunthorntawee, O., Katepetch, C., Vanichvattanodecha, C., Saito, N., Rujivaranit, R. 2014. Depolymerization of chitosan-metal complexes via solution plasma technique, *Carbohydrate Polymers*, 102, 504-512.

Prasertsung, I., Damrongsakkul, S., Saito, N. 2013. Degradation of  $\beta$ -chitosan by solution plasma process (SPP)., *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2089-2093

Saito, G., Akiyama, A., 2015. Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-21.

Takai, O. 2008. Solution plasma processing, *Pure and Applied Chemistry*. 80, 2003-2011.

Tong, D. G., Wu, P. Su, P. K., Tian, H. Y. 2012. Preparation of zinc oxide nanospheres by solution plasma process and their optical property, photocatalytic and antibacterial activities, *Materials Letters*, 70, 94-97.

Watthanaphant, A., Saito, N. 2013. Effect of polymer concentration on the depolymerization of sodium alginate by the solution plasma process, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1072-1080.