

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 012202 (109-116)  
DOI: 10.5578/fmbd.50676

AKU J. Sci. Eng. 17 (2017) 012202 (109-116)

Araştırma Makalesi / Research Article

## Polietilen Oksitin Ultrasonik Zincir Kırılması: Konsantrasyon ve Sıcaklık Etkisi

Ali AKYÜZ

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Biyomedikal Cihaz Teknolojisi Programı, Burdur.  
e-posta: aakyuz@mehmetakif.edu.tr

Geliş Tarihi: 12.07.2016 ; Kabul Tarihi: 23.02.2017

### Özet

#### Anahtar kelimeler

Ultrases; Polietilen Oksit; Viskozite.

Polietilen oksitin sulu çözeltilerde ultrasonik zincir kırılması çalışılmıştır. Çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığın polietilen oksit zincir kırılmasına etkileri incelenmiştir. Sonikasyon 20 kHz ultrases frekansında sabit güç ile  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$  g/mL polietilen oksit konsantrasyonlarında ve 10, 20, 30, 40 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Polimer zincir kırılması çözeltinin spesifik viskozitesinin sonikasyon zamanına göre değişimi cinsinden karakterize edilmiştir. Teorik Madras ve Giz zincir kırılması modelleri viskozite ortalama molekül ağırlığı değişimini analiz etmek ve limit molekül ağırlığı – kırılma sabiti belirlemek için kullanılmıştır. Sonuçlar viskozite-molekül ağırlığının azaldığını ve zincir kırılmasının daha düşük sıcaklıklar ve çözelti konsantrasyonlarında daha hızlı ilerlediğini göstermektedir.

## Ultrasonic Chain Scission of Polyethylene Oxide: Effect of Concentration and Temperature

### Abstract

#### Keywords

Ultrasound;  
Polyethylene Oxide;  
Viscosity.

The ultrasonic chain scission of polyethylene oxide was studied in aqueous solutions. The effects of solution concentration and temperature on polyethylene oxide chains scission were investigated. Sonication is performed at 20 kHz ultrasound frequency with fixed power at  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$  g/mL polyethylene oxide concentration and temperatures of 10, 20, 30, 40 °C. Polymer chain scission was characterized in terms of the change in the specific viscosity of the solution as a function of sonication time. Theoretical Madras and Giz chain scission models were used to analyse the viscosity average molecular weight evaluation and determine the limit molecular weight – scission constant. Results show that viscosity - molecular weight decreased and the chain scission proceeded faster for lower temperatures and solution concentrations.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Ultrases polimer endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ultrasesin monomerlere, polimerlere, polimerizasyon reaksiyonlarına etkileri genel anlamda bu endüstrideki kullanımının temellerini oluşturur. Polimer çözeltilerine ultrases uygulanmasının (sonikasyon) ilk etkisi polimer degradasyonu olarak isimlendirilen polimer zincir kırılmasıdır. Klasik anlamda degradasyon terimi kimyasal yapı bozulması anlamına gelir. Polimer teknolojisinde ise molekül ağırlığında azalma anlamına gelmektedir. (Mohapatra et al. 2017) Sonikasyon sürecinde çözelti içerisindeki polimer

zincirlerinin nasıl kırıldığı bu konuda inceleme yapan araştırmacılar arasında bir tartışma konusudur. Ancak son yıllarda zincir kırılmasının ultrasonik kavitasyon ve hidrodinamik kuvvetler nedeniyle olduğu düşünülmektedir. (Feng et al. 2017) Ultrases ile polimer zincirlerinin kırılması rastgele olmayan bir süreçtir. Ultrases ile çözelti içerisindeki polimer zincirleri (eğer zincirde göreceli olarak daha zayıf bağ yoksa ) ortaya yakın bağlardan kırılırlar. (Gogate ve Prajapat 2015) Ultrasonik polimer zincir kırılması sürecinde polimerin molekül ağırlığı ve dolayısıyla çözelti viskozitesi zamanla azalır. Sonikasyonla önce uzun polimer zincirleri kırılır ve zincir kırılması hızlıdır,

daha sonra kırılma hızı yavaşlar ve zincir boyları limit bir değere doğru yaklaşır. Bu limit değerinin varlığı artık bu değerden sonra zincir kırılmasının oluşmadığını göstermektedir. (Schaefer et al. 2016) Ultrasonik zincir kırılması ile polimer zincirlerinin ortaya yakın yerden kırılmaları, monomer ve oligamer oluşmaması yani kırılmanın herhangi bir anında elde edilen polimerin başlangıç polimerine benzemesi ama zincirin daha kısa oluşu, yan zincir reaksiyonlarının gerçekleşmemesi kullanım alanlarına göre çeşitli avantajlar sağlar. Ayrıca ultrases ile polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının kontrol edilmesi mümkündür ve tek bir polimer örneğinden yararlanarak çok sayıda farklı molekül ağırlıklarında örnekler elde edilebilir. (Pu et al. 2017) Ultrasonik zincir kırılması biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır. Örneğin plazma hacim arttırıcı hidroksietil türevi bir polimerin anafilaktik şoklara neden olan geniş molekül ağırlığı dağılımının ultrasonik zincir kırılması ile daraltıldığı ve bu olumsuz durumun önlendiği gösterilmiştir. (Kulicke et al. 2005) Biyopolimer kitosanın düşük molekül ağırlıklı olanları yüksek molekül ağırlıklarına göre daha güçlü bakteri yok edici olduğu ve antitümör özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı kitosan elde edebilmek için ultrases kullanılmıştır. (Zhou et al. 2012) Ultrases kullanılarak fonksiyonel polimerler üretilebilir, isotopik etiketleme – sonlanma mekanizması tayini yapılabilir ve blok kopolimerler sentezlenebilir. (Akyüz et al. 2008) Ultrasesin önemli uygulamalarından biri de polimerik nanoparçacıkların ve nanokompozitlerin üretilmesidir. (Taghizadeh ve Vatanparast 2016) Polietilen oksit, polioksietilen ya da polietilen glikol olarak da isimlendirilmektedir. Genel olarak daha düşük molekül ağırlığında polietilen glikol yüksek molekül ağırlığında ise polietilen oksit olarak tanımlanır. Polietilen oksit genellikle çözelti içinde ilaç salınımda, gıda ve kozmetik sektöründe kullanılan bir polimerdir. (Smolinske, 1992) Endüstriyel uygulama olarak ilaç sektöründe, polietilen oksitin sonikasyonu sıklıkla gerçekleştirilmektedir. (Murali et al. 2015). Vijayalakshmi ve Madras (2004) polietilen oksit degradasyonunda sıcaklık artışının zincir kırılmaya

etkisini incelemişlerdir. Kanwal ve Pethrick (2004) polietilen oksitin kloroform içinde degradasyonun da sıcaklığın etkisini gözlemleyemediklerini vurgulamışlardır. Vijayalakshmi ve Madras (2005) polietilen oksit zincir kırılmasına başlangıç molekül ağırlığı ve çözücü etkisini incelemişlerdir. Çalışmada çözücü buhar basıncının polimer-çözücü etkileşimlerine göre daha etkili olduğunu irdelemişlerdir. Mehrdad ve Rostami (2007) polietilen degradasyonuna sıcaklık ve konsantrasyonun etkisini çalışmışlardır. Düşük konsantrasyon ve sıcaklıkta daha verimli kırılma gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Mehrdad (2008) polietilen oksit zincir kırılmasına HCl miktarı ve konsantrasyon etkisini raporlamıştır. Duval ve Gross (2013) iki farklı molekül ağırlığında çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında analiz yöntemi olarak statik ve dinamik ışık saçılması yöntemlerini kullanmışlardır.

Bu çalışmada başlangıç molekül ağırlığı bilinen polietilen oksitin sulu çözeltisinin sonikasyonu Mehrdad ve Rostami'nin çalışmasından farklı polimer konsantrasyonu ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Literatürden farklı olarak sonikasyon ortamından numune çekme yerine hacim değişiminin önemli bir parametre olabileceği göz önünde bulundurulmuş ve polimer çözeltilerine tek tek sonikasyon uygulanmıştır. Çözelti viskozite değişimleri kapiler viskozimetre sistemi ile izlenmiş ve viskozite değişiminden yararlanarak ultrasonik polietilen oksit zincir kırılmasına sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi analiz edilmiştir. Ayrıca deneysel verilerin iki farklı teorik modelle karşılaştırılması yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Ultrasonik zincir kırılması deneyleri için Sigma-Aldrich firmasından temin edilen sayıca ortalama molekül ağırlığı 1000000 g/mol (viskozite ortalama molekül ağırlığı 545660 g/mol) polietilen oksit kullanılmıştır. Sonikasyon deneyleri Bandelin Sonopuls GM 3100 ultrasonik jeneratör ve 3 mm çaplı MS 73 mikrotip prob sistemi ile gerçekleştirilmiştir. 20 kHz frekans, % 80 genlik (17 kJ enerji) tüm kırılma deneylerinde sabittir. Konsantrasyon etkisi deneyleri için  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,

$3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$  g/mL ve sıcaklık etkisi deneyleri için 10-20-30-40 °C sıcaklık değerleri seçilmiştir.

### 2.1. Konsantrasyon ve sıcaklık etkisi deneyleri

Polietilen oksitin  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$  g/mL konsantrasyonlarında sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler gece boyunca manyetik karıştırıcıyla yavaş hızda karıştırılmış tam çözünme gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözeltiler 0.45 µm Agilent econo-filtre ile süzülmüştür. Zincir kırılması deneyleri 100 mL'lik ağzı geniş cam balonlarda yapılmıştır. Konsantrasyon etkisi deneyleri için sıcaklık 20 °C'de sabit tutulmuştur. Sonikasyon ortamından örnek alma işlemi yerine hacim değişimi olmaması için numuneler 5-15-30-45-60-75-90-105-120-135-150 dakika sonikasyona tabi tutulmuştur. Polimer çözeltilerinin hacim değişimi sonikasyon ortamını ve sonuçları değiştirebileceği düşünülmüştür. Sıcaklık etkisi deneyleri için konsantrasyon  $1 \times 10^{-3}$  g/mL' de sabit tutulmuş ve 10-20-30-40 °C sıcaklık değerleri seçilmiştir. Konsantrasyon etkisi deneylerindeki aynı süreler kullanılmıştır.

### 2.2. Viskozite ölçümleri

Polietilen oksit numunelerinin viskozite ölçümleri oluşturulan diferansiyel viskozimetre ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Viskozimetre sistemi 0.1/0.00025 m uzunluk/yarıçapındaki kapiler çelik boru T bağlantısıyla diferansiyel basınç dönüştürücüye (Validyne Engineering DP15-28) bağlanarak oluşturulmuştur. Dönüştürücünün voltaj çıktısı basınç değişimiyle orantılıdır. Poiseuille formülü (denklem 1) belirli bir akış hızı için bir akışkanın viskozitesini ( $\eta$ ) basınç değişimi cinsinden ifade eder. Denklemde R kapilerin yarıçapı, L kapilerin boyu, Q akış hızı ve P basınç farkını ifade eder.

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

Ölçümlerde Watson-Marlow marka peristaltik pompa (0.5 mL/dakika) ile önce sisteme çözücü verilerek referans değeri elde edilmiş daha sonra numunelere geçilmiştir. Spesifik viskozite ( $\eta_{spe}$ ) değerleri (2) ifadesiyle elde edilmiştir. (2) ifadesinde  $V_{\text{çözücü}}$ ,  $V_{\text{numune}}$  çözücü ve numune için

kapiler boyunca basınç düşmesinden kaynaklanan ve bilgisayarda okunan voltaj değerleridir. Daha sonra bu değerler molekül ağırlıkları ile ilgili daha fazla bilgi verebilen intrinsik viskozite ( $\eta_{int}$ ) değerlerine Solomon – Ciuta formülü (denklem 3) ile dönüştürülmüştür (Akyüz et al. 2013). Bu denklemde c polimer konsantrasyonunu ifade eder.

$$\eta_{sp} = \frac{V_{\text{numune}} - V_{\text{çözücü}}}{V_{\text{çözücü}}} \quad (2)$$

$$\eta_{int} = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln(\eta_{sp} + 1))}}{c} \quad (3)$$

Intrinsik viskozite, tek tek polimer moleküllerinin çözelti viskozitesine etkisini verir ve molekül ağırlığı ile arasındaki ilişki ünlü Mark-Houwink (denklem 4) ifadesi ile belirlenmiştir. Denklemde M molekül ağırlığını ifade eder.  $K = 1.25 \times 10^{-5}$  L/g ve  $a=0.78$  değerleri kullanılmıştır (Mehrdad, 2008).

$$\eta_{int} = K.M^a \quad (4)$$

### 2.3. Teorik Madras ve Giz modelleri

Ultrasesin çözelti içerisindeki polimer zincirlerini nasıl kırdığını açıklayabilmek için çeşitli mekanizmalar ve matematiksel modeller geliştirilmiştir. Sonikasyonun başlangıcında polimer zincir kırılmasının hızlı olduğu daha sonra yavaşlayarak bir limit molekül ağırlığı değerine yaklaştığı genel olarak bu modellerde ortak kanıdır. Limit molekül ağırlığı değerine ulaşan polimer artık ultrasesin kırma etkisinden etkilenmeyecektir. Polimer zincir kırılmasını tanımlayan diğer önemli parametre ise kırılma sabitidir. Kırılma sabiti zincir kırılmasının etkisi hakkında bilgi vermektedir. Kırılma sabiti ve limit molekül ağırlığını bulmak için teorik modellerle molekül ağırlığı evriminin karşılaştırılması gerekmektedir. Kırılma sabiti ve limit molekül ağırlığı sonikasyon koşullarına oldukça bağlıdır. (Rashed et al. 2012)

DeneySEL sonuçlar sonikasyon süresince molekül ağırlığının değişimini belirlemede iyi sonuçlar veren Giz ve Madras modelleri ile analiz edilmiştir. Kullanılan modeller için verilen ifadelerde  $M_t$  zamanın fonksiyonu olarak molekül ağırlığı  $M_{in}$  başlangıç molekül ağırlığı,  $M_{lim}$  limit molekül

ağırlığıdır. Ayrıca k kırılma sabiti olmak üzere uygun bir alt indisle verilmiştir. Madras'ın sürekli dağılım kinetiği modelinde molekül ağırlığının değişiminin integral formu (5) ifadesiyle verilmiştir. (Vijayalakshmi ve Madras, 2005)

$$\ln\left(\frac{1}{M_{lim}} - \frac{1}{M_t}\right) = \ln\left(\frac{1}{M_{lim}} - \frac{1}{M_{in}}\right) - k_M t \quad (5)$$

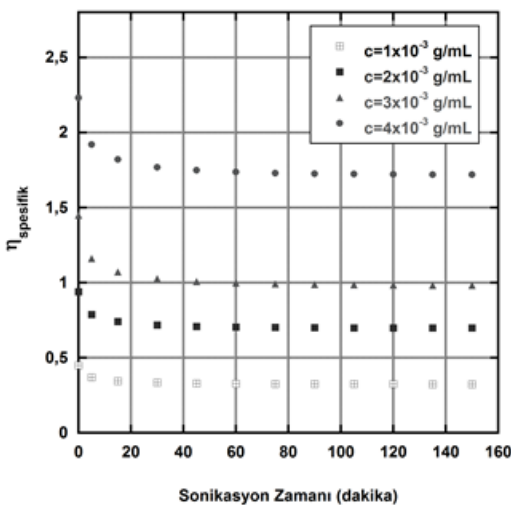
Giz modeline göre polimer zincir kırılması süreci zaman sabitleri çeşitliliğine sahiptir. Modelde heterojenliği tanımlayabilmek için çekilmiş eksponansiyel fonksiyon kullanılmıştır (denklem 6).

$$M_t = M_{lim} + (M_{in} - M_{lim})e^{-(k_G t)^\beta} \quad (6)$$

Denklemden  $\beta$  çekilme faktörüdür. (Akyüz et al. 2008)

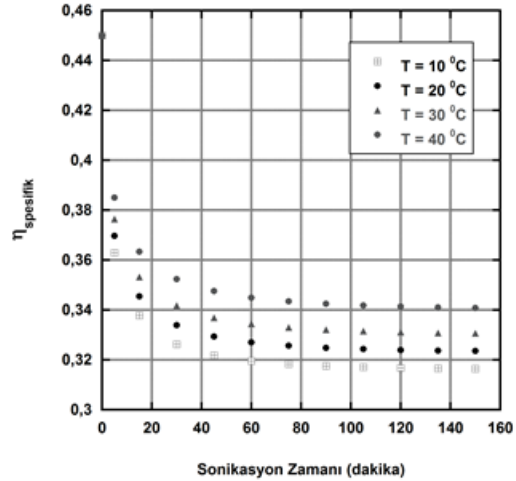
### 3. Bulgular

Ultrasonik zincir kırılması deneylerinde sonikasyon süresince spesifik viskozitelerin değişimi Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 1'de konsantrasyon değişiminin etkisi görülmektedir. Bu deneyler 20 °C'de 100 mL'lik cam balon hücrede gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ultrases frekansı 20 kHz ve % 80 genlik sabittir. Başlangıç spesifik değerleri  $1 \times 10^{-3}$  g/mL için 0.45;  $2 \times 10^{-3}$  g/mL için 0.94;  $3 \times 10^{-3}$  g/mL için 1.45,  $4 \times 10^{-3}$  g/mL için 2.23 olarak belirlenmiştir. Başlangıç intrinsik viskozite değeri ise (3) nolu denklemden 373 mL/g olarak bulunmuştur.



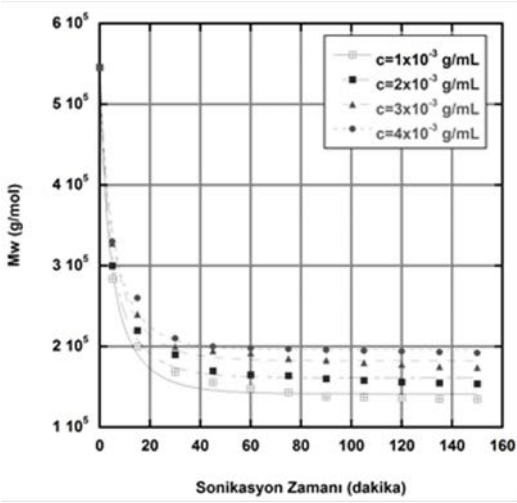
Şekil 1. Konsantrasyon etkisi deneylerinde spesifik viskozitenin değişimi

Şekil 2'de sıcaklık değişiminin etkisi (konsantrasyon  $1 \times 10^{-3}$  g/mL'de sabit tutulmuştur) verilmiştir. Deneyler 100 mL'lik cam balon hücrede 10-20-30-40 °C'de gerçekleştirilmiştir. Ultrases frekansı 20 kHz ve % 80 genlik sabittir. Başlangıç spesifik viskozite değeri 0.45'dir. İki şekilde de spesifik viskozite değerlerinin sonikasyonun ilk 20 dakika süresince hızlıca azaldığı ve daha sonra bu hızlanmanın yavaşladığı belirgin şekilde görülmektedir.



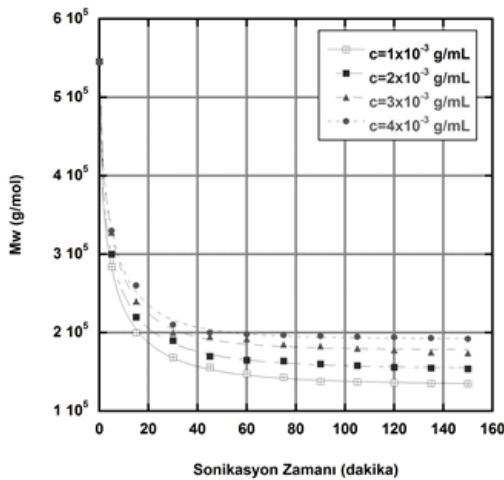
Şekil 2. Sıcaklık etkisi deneylerinde spesifik viskozitenin değişimi

Deneyel spesifik viskozite değerleri (3) ve (4) numaralı denklemler kullanılarak önce intrinsik viskozite değerlerine ve sonra molekül ağırlığına dönüştürülmüştür. Başlangıç viskozite ortalama molekül ağırlığı 545660 g/mol'dür. Molekül ağırlığının değişimi Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Molekül ağırlıkları da aynı spesifik viskozite gibi önce hızlıca azalmakta ve sonra limit molekül ağırlığına ulaşmaktadır.



**Şekil 3.** Konsantrasyon etkisi deneylerinde molekül ağırlığının değişimi ve Madras modeliyle sınanması

Şekil 3' de ayrıca deneysel verinin (5) numaralı denklem ve nonlineer eğri uydurma tekniği kullanılarak teorik Madras modeli ile sınanması görülmektedir. Model deneysel veri ile uyumludur. Deneysel olarak  $1 \times 10^{-3}$  g/mL konsantrasyonu için 150. dakikadaki molekül ağırlığı 134800 g/mol,  $2 \times 10^{-3}$  g/mL için 154000 g/mol,  $3 \times 10^{-3}$  g/mL için 174000 g/mol,  $4 \times 10^{-3}$  g/mL için ise 192000 g/mol elde edilmiştir. Madras modeliyle elde edilen limit molekül ağırlıkları ise sırasıyla 138070, 158580, 176800, 195420 g/mol olarak bulunmuştur. Bu model için kırılma sabitleri (birim  $\text{dk}^{-1}$ ) sırasıyla 0.0808, 0.0755, 0.0750, 0.0705 olarak elde edilmiştir.

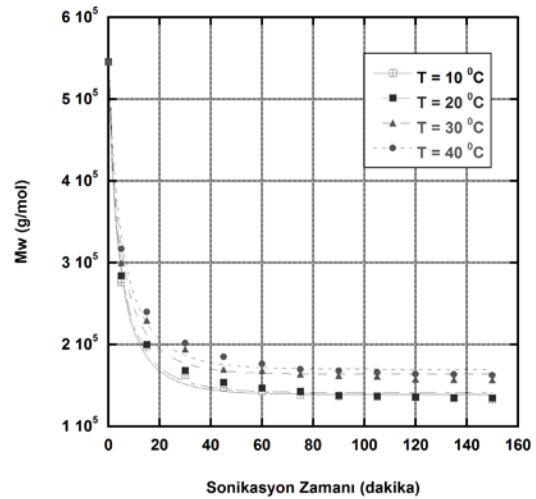


**Şekil 4.** Konsantrasyon etkisi deneylerinde molekül ağırlığının değişiminin Giz modeliyle sınanması

Şekil 4'te deneysel verinin Giz modeliyle sınanması görülmektedir. Bu model deneysel veriyle

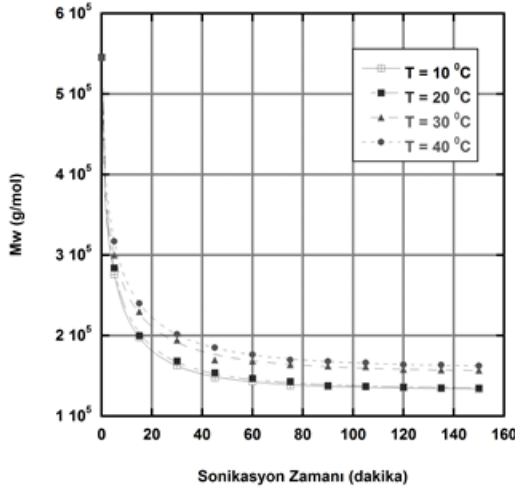
uyumludur. Giz modelinde limit molekül ağırlıkları sırasıyla 133900, 153250, 178300, 190850 g/mol olarak elde edilmiştir. Giz modeli için kırılma sabitleri ( $\text{dk}^{-1}$ ) sırasıyla 0.208, 0.197, 0.175, 0.172 olarak bulunmuştur. Deneysel veri ve modellerden elde edilen limit molekül ağırlıkları polietilen oksit konsantrasyonu arttıkça artmaktadır.

Şekil 5'te sıcaklık etkisi deneylerinden elde edilen spesifik viskozite değerlerinin molekül ağırlıklarına dönüşmüş halleri ve Madras modeliyle uyumu görülmektedir. Sıcaklık etkisi deneylerinde 150. dakikalarda elde edilen deneysel molekül ağırlıkları  $10^\circ\text{C}$  için 133440 g/mol,  $20^\circ\text{C}$  için 134800 g/mol,  $30^\circ\text{C}$  için 157100 g/mol,  $40^\circ\text{C}$  için 162590 g/mol'dür. Madras modeliyle bulunan limit molekül ağırlıkları ise 135050, 138070, 160820, 168065 g/mol'dür.



**Şekil 5.** Sıcaklık etkisi deneylerinde molekül ağırlığının değişimi ve Madras modeliyle sınanması

Madras kırılma sabitleri ise sırasıyla 0.0828, 0.0805, 0.0785, 0.0750  $\text{dk}^{-1}$  şeklinde elde edilmiştir.



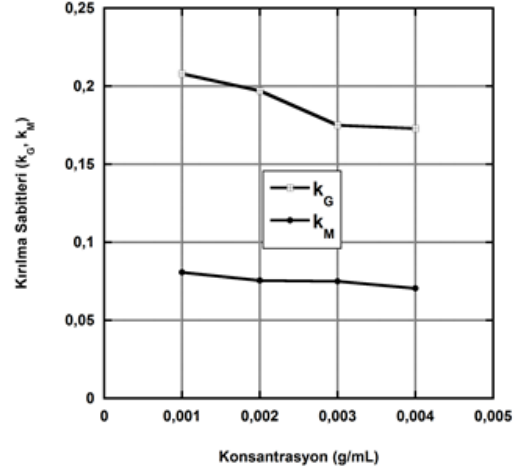
**Şekil 6.** Sıcaklık etkisi deneylerinde molekül ağırlığının değişimi ve Giz modeliyle sınanması

Şekil 6'da deneysel verinin nonlinear eğri uydurma kullanılarak Giz modeliyle sınanması görülmektedir. Model deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir. Giz modelinde sırasıyla 132940, 133250, 155800, 159050 g/mol limit molekül ağırlıkları sonucuna varılmıştır. Ayrıca Giz kırılma sabitleri 0.215, 0.208, 0.190, 0.175 dk.<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Deneysel veri ve modellerden elde edilen limit molekül ağırlıkları sıcaklık arttıkça artmaktadır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Şekil 7'de konsantrasyon etkisi deneyleri için Madras ve Giz modellerinden elde edilen kırılma sabitlerinin polietilen oksit konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir.  $1 \times 10^{-3}$  g/mL için iki modelde de en yüksek kırılma sabiti değeri elde edilirken  $4 \times 10^{-3}$  g/mL için en düşük değerler elde edilmiştir. 20 °C sabit sıcaklıkta yapılan sonikasyon deneylerinde çözültedeki polietilen oksit konsantrasyonu arttıkça zincir kırılma verimi azalmıştır. Bu sonuç literatürdeki polietilen oksit zincir kırılmasına konsantrasyon etkisi çalışmalarıyla uyumludur. Mehrdad ve Rostami (2007) polietilen oksit (900000 g/mol) degradasyonunu 24 kHz ultrases frekansında 5, 10, 15 g/L polimer konsantrasyonlarında gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada sonikasyon ortamından numune çekme yöntemini kullanmış ve çalışmalarında konsantrasyon artışının kırılma

verimini azalttığını belirtmişlerdir. Mehrdad (2008) asit miktarının ultrasonik polietilen oksit degradasyonuna etkisini incelerken asitsiz ortamda 2.5, 5, 10 g/L'lık polimer konsantrasyonunda da aynı sonuca ulaşmıştır.

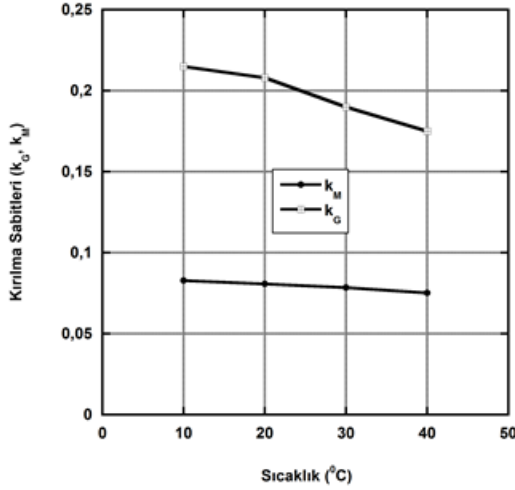


**Şekil 7.** Polietilen oksit konsantrasyonuna göre Madras ve Giz modeli kırılma sabitlerinin değişimi

Yüksek polietilen oksit konsantrasyonunda polimer çözültisinin viskozitesi artar. Viskozitedeki bu artış ultrasonik zincir kırılmasının temel mekanizması olan kavitasyon oluşma eşiğini arttırırken kabarcık oluşumunu zorlaştırır. Ayrıca kavitasyon kabarcıklarının çökme evresindeki hız gradyanları ve şok dalgaları gibi hidrodinamik etkileri de azaltır. Bu etkilerin azalması kırılma hızında azaltır.

Şekil 8'de sıcaklık etkisi deneyleri için iki modelden elde edilen kırılma sabitlerinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Sıcaklık arttıkça kırılma sabitlerinin değeri azalmaktadır. Yani daha düşük sıcaklıkta daha büyük kırılma sabiti değerleri elde edilmiştir. Vijayalakshmi ve Madras (2004) 25 kHz frekans ve 4 g/L polietilen oksit konsantrasyonunda 15-60 °C aralığında sıcaklık arttıkça zincir kırılmasının azaldığını raporlamışlardır. Kanwal ve Pethrick (2004) iki farklı molekül ağırlığı için polietilen oksitin kloroform içerisinde degradasyonunda 15 °C sıcaklık artışına izin vermişler, sıcaklığın degradasyona etkisini gözlemleyemediklerini vurgulamışlardır. Mehrdad ve Rostami (2007) polietilen oksit degradasyonunu 5 g/L konsantrasyon ve 24 kHz ultrases frekansında 20, 25, 30, 35, 40 °C'de gerçekleştirdikleri

çalışmada sıcaklık arttıkça kırılmanın azaldığını belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlar bu çalışmalarla uyumludur.



**Şekil 8.** Sıcaklığa göre Madras ve Giz modeli kırılma sabitlerinin değişimi

Çoğu kimyasal süreç sıcaklık arttıkça hızlanır. Ancak sıcaklık artışı ultrasonik zincir kırılması için zıt etki oluşturur. Sıcaklıktaki herhangi bir artış, ortamın buhar basıncını arttıracak ve daha fazla buhar kaviteye girerek kabarcıkların çöküşünü tamponlar. Bu durumda çözelti içindeki hız gradyanları, kayma gerilimi gibi hidrodinamik etkiler azalır. Böylece zincir kırılma verimi düşer.

Polietilen oksitin sulu çözeltisinin ultrasonik zincir kırılması  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$  g/mL konsantrasyonunda ve 10, 20, 30, 40 °C sıcaklık değeri için gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki polietilen oksit degradasyonu çalışmalarından farklı olarak sonikasyon ortamından numune almak yerine her bir numune ayrı ayrı sonikasyona tutulmuştur. Ortamdan numune alınması hacim değişimine neden olur. Hacim ultrasonik degradasyonda önemli bir rol oynar. Hacim değişimi ile kaviteye etkisinin şiddetinin değişeceği açıktır. Ayrıca bu çalışmada süreç pratik bir yöntem olan viskozimetre yöntemi ile izlenmiştir. Yine literatürdeki polietilen oksit zincir kırılması çalışmalarından farklı olarak deneysel veriler birbirinden bağımsız iki farklı teorik modelle analiz edilmiştir. Çözeltideki polietilen oksit

konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça; elde edilen kırılma sabitleri ile limit molekül ağırlıklarına göre zincir kırılma verimi azalmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur.

## Kaynaklar

Akyüz, A., Çatalgil-Giz, H. and Giz A. 2008. Kinetics of ultrasonic polymer degradation: comparison of theoretical models with on-line data. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **209**, 801-09.

Akyüz, A., Kamer, O. and Giz A. 2013. Online viscometric monitoring of ultrasonic sodium poly(styrene sulfonate) scission. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **50**, 535-540.

Akyüz, A., Çatalgil-Giz, H., Giz, A. 2008. Investigation of termination during ultrasonic depolymerization. *Macromolecular Symposia*, **275**, 112-116.

Duval, M., Gross, E., 2013. Degradation of polyethylene oxide in aqueous solutions by ultrasonic waves, *Macromolecules*, **46**, 4972-4977.

Feng, L., Cao, Y., Xu, D., Wang, S., Zhang, J. 2017. Molecular weight distribution, rheological property and structural changes of sodium alginate induced by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, 609-615.

Gogate, P. R., Prajapat, A. L. 2015. Depolymerization using sonochemical reactors: a critical review. *Ultrasonics Sonochemistry*, **27**, 480-494.

Kanwal, F., Pethrick, R. A., 2004. Ultrasonic degradation studies of poly(ethylene oxide), poly(ethylene adipate) and poly(dimethylsiloxane), *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 1-6.

Kulicke, W. M., Clasen, C. and Lohman, C. 2005. Characterization of water soluble cellulose derivatives in terms of the molar mass and particle size as well as their distribution. *Macromolecular Symposia*, **223**, 151-74.

- Mohapatra, H., Kleiman, M., Esser-Khan, A. P. 2017. Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound. *Nature Chemistry*, **9**, 135-139.
- Mehrdad, A. and Rostami, M. R. 2007. Effect of temperature and solution concentration on the ultrasonic degradation of the aqueous solutions of polyethylene oxide. *Iranian Polymer Journal*, **16**, 795-801.
- Mehrdad, A. 2008. Effect of HCl and solution concentration on the ultrasonic degradation of aqueous solutions of polyethylene oxide. *Journal of Polymer Engineering*, **28**, 597-610.
- Murali, V. S., Wang, R. Mikoryak, C. A., Pantano, P., Draper, R. 2015. Rapid detection of polyethylene glycol sonolysis upon functionalization of carbon nanomaterials, *Experimental Biology and Medicine*, **240**, 1147-1151.
- Pu, Y., Zou, Q., Hou, D., Zhang, Y., Chen, S. 2017. Molecular weight kinetics and chain scission models for dextran polymers during ultrasonic degradation. *Carbohydrate Polymers*, **156**, 71-76.
- Rashed, M. H., Lemanowicz, M., Gierczycki, A. T. 2012. Employment of polymer degradation models in population balance equations describing flocculation with sonicated polymers, *International Journal of Mineral Processing*, **104**, 1-10.
- Schaefer, M., Icli, B., Weder, C., Lattuada, M., Kilbinger, A. F. M. 2016. The role of mass and length in the sonochemistry of polymers. *Macromolecules*, **49**, 1630-1636.
- Smolinske, S. C. 1992 Handbook of Food, Drug and Cosmetic Excipients. CRC Press, 287.
- Taghizadeh, M. T., Vatanparast, M. 2016. Ultrasonic-assisted synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and their application to improve the chemical stability of nafion membrane in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, **483**, 1-10.
- Vijayalakkshmi S. P., Madras, G. 2004. Effect of temperature on the ultrasonic degradation of polyacrylamide and polyethylene oxide, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 341-344.
- Vijayalakkshmi S. P., Madras, G. 2005. Effect of initial molecular weight and solvents on the ultrasonic degradation of polyethylene oxide, *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 116-122.
- Zhou, C., Yu, X. Zhang, Y. He, R., Ma, H. 2012. Ultrasonic degradation, purification and analysis of structure and antioxidant activity of polysaccharide from porphyra yezonensis, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 2046-2051.