

**POLİMER REAKTÖRLERİNDE SICAKLIK KONTROLÜ İLE
ELDE EDİLEN POLİSTİRENİN NANOSİLİKA İLE OLUŞTURDUĞU
KOMPOZİT KALİTESİNİN İNCELENMESİ**

RUZİYE ÇAMKERTEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2008
ANKARA**

Ruziye ÇAMKERTEN tarafından hazırlanan POLİMER REAKTÖRLERİNDE SICAĞLIK KONTROLÜ İLE ELDE EDİLEN POLİSTİRENİN NANOSİLİKA İLE OLUŞTURDUĞU KOMPOZİT KALİTESİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serpil AKSOY

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Süleyman KARACAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü.

Yrd. Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 05 / 05 / 2008

Bu tez, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans Derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ruziye ÇAMKERTEN

**POLİMER REAKTÖRLERİNDE SICAKLIK KONTROLÜ İLE ELDE
EDİLEN POLİSTİRENİN NANOSİLİKA İLE OLUŞTURDUĞU KOMPOZİT
KALİTESİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

RUZİYE ÇAMKERTEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2008

ÖZET

Doğal ve sentetik polimerler ile polimer kompozit malzemelerin, endüstrinin birçok alanında ve günlük hayatta çok fazla kullanım alanları bulunmaktadır. Polimerizasyon proseslerinde esas amaç istenilen kalitede polimer ve kompozitlerini üretmektir. Ürün kalitesi ise polimer kompozitin molekül ağırlığına, molekül ağırlığı dağılımına bağlıdır. Reaktörler işletim şartlarından çok fazla etkilenirler, istenilen kalitede ürün elde etmek için reaktör işletim koşullarının optimize edilmesi ve kontrolü gereklidir.

Nanoteknoloji araştırmaları malzemenin yapısını molekül düzeyinde değiştirme şansını verir. Araştırmacılar molekülleri yeniden tasarlayarak pek çok fonksiyonu üründe bir araya getirebilirler. Değişik gaz ve sıvı geçirgenlikleri elde edilebilir. Nano parçacıkların ilavesi ile ürünlerde ışığa ve aleve direnç, güçlü mekanik ve ısı performans ve gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanır.

Bu çalışmada, kesikli bir polimerizasyon reaktöründe, minimum sürede istenilen dönüşüm ve molekül ağırlığa ulaşmak için gerekli optimum reaksiyon sıcaklığı, kendinden ayarlamalı PID kontrolör ile kontrol edilmiştir. Optimum ayar parametrelerinde genetik algoritma kullanılmıştır.

Çalışma iki deneysel kısımdan oluşmuştur. İlk basamak polistirenin kesikli polimerleşme reaktörünün kontrollü ve kontrolsüz durumunda eldesidir. Bu basamakta çözelti polimerleşmesinde polistiren, toluen, benzoil peroksit sırası ile monomer, çözücü ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. İkinci aşamada, nano boyutta silikayla kontrollü ve kontrolsüz olarak üretilen polistirenle çeşitli oranlarda kompozitler üretilmiştir.

Hazırlanan kompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, termal özelliklerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), kırılma yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır, polistirenin molekül ağırlığı bulunmuştur ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sertlik testleri uygulanmıştır.

Yapılan mekanik karakterizasyon sonunda, artan silika oranının kompozit malzemelerin sertlik ve mekanik dayanımlarını arttırıcı, polistirenin kırılma dayanıklılığını artırıcı yönde etkilediği görülmüştür. Isıl dayanımlarının artışı TGA ve DSC termogramlarında alınan sonuçlar desteklemektedir.

Bilim Kodu : 912.1.084
Anahtar Kelimeler : kesikli reaktör, sıcaklık kontrolü, polistiren nanosilika kompozitler
Sayfa Adedi : 128
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

**THE INVESTIGATION OF COMPOSITE OBTAINED FROM
NANOSILICATE AND POLYSTYRENE PRODUCED IN
POLYMERIZATION REACTOR WITH TEMPERATURE CONTROL
(M. Sc. Thesis)**

RUZİYE ÇAMKERTEN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
May 2008**

ABSTRACT

Natural and synthetic polymers with polymer materials are used in many areas in various industries in our life. The main objective in polymerization processes is to produce polymer of desired quality. Product quality depends on the molecular weight and molecular weight distribution. Since reactors are strongly influenced by the reactor process conditions, in order to obtain a product at desired quality, reactor process conditions must be optimized and controlled.

Nanotechnology gives the researchers the chance to change the structure of the materials on the molecular scale. Researchers can build up new desing of molecules to achieve several functionalities. Different gas and water permeabilities can be obtained. By adding nanoparticles, packages can be more light and fire resistant, can have stronger mechanical and thermal performance, high gas barrier functionalities.

In this study, optimum reactor temperature for the desired conversion and molecular weight in minumum time was track using self-tuning PID controller. To find optimal tuning parameters of controller, genetic algorithm was used.

This study is constructed with two experimental steps. In the first experimental step, polystyrene was obtained in batch polymerization reactor with control and without control. In this step, styrene, toluene and benzoyl peroxide were used as monomer, solvent and initiator, respectively. In the second experimental step, nanosilica composite particles were obtained in various ratios from the nanosilicate and polystyrene obtained in controlled and noncontrolled reactor.

Polystyrene / silica nanocomposite particles were characterized by means of differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The fracture surface of the composite material was examined by using scanning electron microscope (SEM). The molecular weight of polystyrene were determined by viscosity. Mechanical properties of composite materials were determined from strength tests were conducted.

The strength values of the composite materials, increase with increasing nanosilika content. The thermal stability of composites increased and results are resistance of thermal, the results taken from the TGA and DSC thermograms supported the increase in thermal resistance.

Science Code	: 912.1.084
Key Words	: batch reactor, temperature control, polystyrene silica nano composites
Page Number	: 128
Adviser	: Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yardım ve katkılarıyla bana yön ve her konuda destek veren değerli Hocam Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN' a, yine değerli bilgileriyle beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ' e, kıymetli tecrübeleriyle bana yardımcı olan Hocam Yrd. Doç.Dr. Ayla ALTINTEN' e, deneysel çalışmalarımda bana yardım eden değerli arkadaşlarım; Arş. Gör. Fatma DURAN, Arş. Gör. Çetin ÇAKANYILDIRIM, , Öğr. Gör. Dr. Ebru KONDOLOT SOLAK ve Ulaş MATİK'e teşekkür ederim.

Devlet Planlama Teşkilatının 2001-K120590 nolu projesine katkısından dolayı teşekkür ederim.

Sevgili aileme hayatımın her anında yanımda oldukları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
3. POLİMERLERİN GENEL YAPI VE ÖZELLİKLERİ.....	13
3.1. Polimerin Genel Tanımı.....	13
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	13
3.3. Polimerizasyon Teknikleri.....	19
3.3.1. Yığın polimerizasyonu.....	20
3.3.2. Çözelti polimerizasyonu.....	21
3.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu.....	21
3.3.4. Emülsiyon polimerleşmesi.....	22
3.3.5. Arayüzey polimerizasyonu.....	23
3.4. Serbest Radikal Zincir Polimerleşmesi.....	23
3.5. Radikal Katılma Polimerizasyon Kinetiği.....	28

Sayfa

3.5.1. Reaksiyon hız ifadelerinin geliştirilmesi.....	31
4. KESİKLİ BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN MODELLENMESİ....	36
4.1. Sabit Ve Değişken Reaktör Sıcaklığı Koşullarının Optimizasyonu.....	40
4.1.1. Minimum zaman optimal sıcaklık profillerinin belirlenmesi.....	40
5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL.....	49
5.1. PID Kontrol Algoritması Genel Tanımı.....	49
5.2. Kendinden Ayarlamalı Sistem.....	50
5.2.1. Kendinden ayarlamalı kontrol edici.....	51
5.2.2. Kendinden ayarlamalı sistemin yapısı.....	52
5.3. Kendinden Ayarlamalı PID.....	53
5.4. Kontrol algoritmalarının hız şekli.....	53
5.5. Genetik Algoritma.....	58
5.5.1. Genetik algoritma yöntemi.....	59
5.5.2. Genetik algoritmanın aşamalarına genel bakış.....	59
6. POLİMER KOMPOZİTLERİ.....	61
6.1. Kompozitlerin Gruplandırılması.....	62
6.1.1 Matris malzemeler.....	63
6.1.2. Takviye malzemeleri.....	66
6.1.3. Dolgu maddelerinin plastiğin özelliklerine etkileri.....	67
6.2. Polistiren.....	68
6.3. Silika.....	69
6.4. Nanokompozitler.....	70
6.4.1. Kil bazlı nanokompozitler.....	71

Sayfa

6.5. Nanokompozit Sentezi.....	71
6.5.1. Çözelti yaklaşımı.....	72
6.5.2. In-Situ polimerizasyonu.....	72
6.5.3. Eriyikten hazırlama yaklaşımı.....	72
6.5.4. Sol-Jel yöntemi.....	72
7. KOMPOZİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU.....	73
7.1. Termal Özellikler ve Karakterizasyon.....	73
7.2. Mekanik Özellikler ve Karakterizasyonu.....	75
7.3. Yüzey Karakterizasyonu.....	76
8. DENEY YÖNTEMİ VE DÜZENİ.....	77
8.1. Polimer Reaktörü.....	78
8.1.1. Karıştırıcı.....	78
8.1.2. Peristaltik pompa	78
8.1.3. Dalgıç ısıtıcı.....	78
8.1.4. Termoçiftler ve ön yükseltici.....	79
8.1.5. Geri soğutucu ve azot gazı girişi.....	79
8.1.6. Triyak modülü.....	79
8.1.7. Deneysel çalışmada kullanılan VisiDAQ tasarımı.....	81
8.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri.....	83
8.2.1. Stiren dönüşümünün hesaplanması.....	83
8.2.2. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini.....	83
8.2.3. Ortalama zincir uzunluğu sayısının hesaplanması.....	86

Sayfa

8.3. Nanokompozit Malzeme ile İlgili Deneysel Çalışmalar.....	87
8.3.1. Shore sertlik deneyi.....	88
8.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA).....	88
8.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	88
8.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz.....	88
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
9.1. Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi.....	89
9.2. Su Deneyleri İle İlgili Deneysel Çalışmalar.....	89
9.2.1. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için su deneysel çalışması.....	90
9.3. Polistiren Deneyleri İle İlgili Çalışmalar.....	92
9.3.1. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için dinamik (kontROLSÜZ) polistiren çalışması sonuçları.....	93
9.3.2. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için kontrollü polistiren deneysel çalışması sonuçları.....	96
9.4. Nanokompozit Malzemenin Deneysel Sonuçları.....	98
9.4.1. TGA ve DSC analizi sonuçları.....	98
9.4.2. Sertlik deneyi sonuçları.....	108
9.4.3. SEM analizi sonuçları.....	109
10. YORUM VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR.....	116
EKLER.....	121
EK-1 Yatışkın hal değerinin bulunması.....	122
EK-2 Monomer dönüşümü için örnek hesaplama.....	124
EK-3 Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama.....	125
11. ÖZGEÇMİŞ.....	128

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Benzoil peroksit başlatıcısıyla stiren polimerizasyonu için kinetik sabitler ve sistemin fiziksel sabitleri.....	48
Çizelge 9.1. Reaktör sıcaklığı için optimum işletim koşulları.....	89
Çizelge 9.2. Su deneyi için yatışkın hal koşulları.....	90
Çizelge 9.3. Su deneyi için 92,7 °C sıcaklık profilinde kullanılan optimum genetik parametreler ve ayar parametre değerleri.....	90
Çizelge 9.4. Polistiren deneyi için teorik yatışkın hal koşulları.....	92
Çizelge 9.5. Polistiren deneyi için deneysel yatışkın hal koşulları.....	92
Çizelge 9.6. Polistiren deneyi için 92,7 °C sıcaklık profilinde kullanılan optimum genetik parametreler ve ayar parametre değerleri.....	93
Çizelge 9.7. Sıcaklık kontrolü ile üretilen Polistiren-silika nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları.....	107
Çizelge 9.8. Sıcaklık kontrolü olmadan üretilen Polistiren-silika nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları.....	107

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Rastgele kopolimerler.....	18
Şekil 3.2. Ardışık kopolimerler.....	18
Şekil 3.3. İki bloklı kopolimer.....	18
Şekil 3.4. Üç bloklı kopolimer.....	18
Şekil 3.5. Aşı kopolimeri.....	18
Şekil 3.6. Benzoil peroksit başlatıcısından benzoil oksid radikali oluşumu.....	24
Şekil 3.7. İlk monomerik aktif merkezin oluşu	25
Şekil 3.7. Büyüme basamağı.....	26
Şekil 3.8. Aktif polimer zincirlerinin birleşerek sonlanması	27
Şekil 3.9. Aktif polimer zincirlerinin ayrı ayrı sonlanması... ..	27
Şekil 5.1. Kendinden ayarlamalı kontrol kavram	51
Şekil 5.2. Kendinden ayarlamalı kontrol edici	51
Şekil 5.3. Kontrol sistemi tasarımında üç aşama; modelleme, tasarım, uygulama... ..	52
Şekil 5.4. Trapezoidal kuralına göre iki örnekleme aralığı arasındaki integral.....	53
Şekil 6.1. Matris türüne göre kompozitler.....	62
Şekil 6.2. Tanecik takviyeli kompozitler.....	63
Şekil 8.1. Deneysel sistem şematik görünüm.....	81
Şekil 8.2. Ubbelohde viskozimetresi	84
Şekil 8.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi.....	86
Şekil 9.1. $T_R=92,7^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için su deneysel çalışması.....	91

Şekil	Sayfa
Şekil 9.2. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için soğuma suyuna basamak etki verilerek yapılan kendinden ayarlamalı kontrol için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi.....	91
Şekil 9.3. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için dinamik (kontROLSÜZ) polistiren çalışması.....	93
Şekil 9.4. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık dinamik (kontROLSÜZ) polistiren deneyi için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi.....	94
Şekil 9.5. Dinamik polistiren deneyi zamanla dönüşüm grafiği.....	95
Şekil 9.6. $I_0= 0,0150\text{ mol/l}$ başlangıç konsantrasyonu şartlarında yapılan dinamik deneysel çalışma için indirgenmiş viskozitenin polistiren konsantrasyonu ile değişimi.....	95
Şekil 9.7. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için kontrollü polistiren çalışması.....	96
Şekil 9.8. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık kontrolü ile yapılan polistiren deneyi için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi.....	96
Şekil 9.9. $92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklık kontrolü ile yapılan polistiren deneyi zamanla dönüşüm grafiği.....	97
Şekil 9.10. $I_0= 0,0150\text{ mol/l}$ başlangıç konsantrasyonu şartlarında sıcaklık kontrollü ile yapılan deneysel çalışma için indirgenmiş viskozitenin polistiren konsantrasyonu ile değişimi.....	97
Şekil 9.11. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenin DSC-TGA termogramı.....	99
Şekil 9.12. Sıcaklık kontROLSÜZ üretilen saf polistirenin DSC-TGA termogramı.....	100
Şekil 9.13. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %3 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı.....	101
Şekil 9.14. Sıcaklık kontROLSÜZ üretilen saf polistirenle ağırlıkça %3 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı	102
Şekil 9.15. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı	103

Şekil	Sayfa
Şekil 9.16. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı.....	104
Şekil 9.17. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %7 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı	105
Şekil 9.18. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %7 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin termal bozunma grafiği.....	106
Şekil 9.19. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistiren-silika nanokompozit shore sertlik değerleri grafiği.....	108
Şekil 9.20. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistiren-silika nanokompozit shore sertlik değerleri grafiği.....	108

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 8.1. (a) Stiren polimerizasyonunun gerçekleştiği ceketli bir kesikli reaktörün bilgisayar kontrolünün yapıldığı deneysel sistem (b) Reaktör.....	80
Resim 8.2. Çalışmada kullanılan visidaq görev tasarımı.....	82
Resim 8.3. Çalışmada kullanılan visidaq görev tasarımı.....	82
Resim 9.1. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenin ($\times 500$ büyütme) SEM mikrografı.....	109
Resim 9.2. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenin ($\times 2000$ büyütme)SEM mikrografı.....	110
Resim 9.3. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 200$ büyütme) SEM mikrografı.....	110
Resim 9.4. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 1000$ büyütme) SEM mikrografı.....	111
Resim 9.5. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 400$ büyütme) SEM mikrografı.....	111
Resim 9.6. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 2000$ büyütme) SEM mikrografı.....	112

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Toplam ısı transfer alanı (m^2)
A_d	Radikal oluşum tepkime Arrhenius sabiti (s^{-1})
A_p	Gelişme basamağı tepkime Arrhenius sabiti ($l/mol.s$)
A_t	Sonlanma basamağı tepkime Arrhenius sabiti ($l/mol.s$)
C_p	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi ($J/kg.K$)
C_{pc}	Soğutma ceкетинdeki suyun ısı kapasitesi ($J/kg.K$)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
DLM	Logaritmik ortalama çap (m)
D_t	Reaktör iç çapı (m)
e(t)	Hata sinyali
E_d	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi ($J/mol K$)
E_p	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi ($J/mol K$)
E_t	Gelişme basamağının aktivasyon enerjisi ($J/mol K$)
f	Başlatıcı verimi
Δ H	Reaksiyon ısısı (J/mol)
I	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/l)
I₀	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/l)
J	Performans indeksi

Simgeler	Açıklama
kd	Gelişme basamağında hız sabiti (s^{-1})
kp	Radikal oluşum hızı ($l/mol.s$)
kr	Karışımın ısı iletkenlik katsayısı ($W/m^{\circ}C$)
kt	Sonlanma basamağında hız sabiti ($l/mol.s$)
ktc	Birleşerek sonlanma hız sabiti ($l/mol.s$)
kt_d	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti ($l/mol.s$)
L	İkili dizi uzunluğu
m*	Soğutma suyu kütleli akış hızı (kg/s)
M	Maksimum nesil sayısı
MW	Monomerin moleköl ağırlığı (g/mol)
M₀	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/l)
M_v	Viskozite moleköl ağırlığı
M_w	Stirenin moleköl ağırlığı
η_0	Başlangıç anındaki viskozite değeri
μ_0	Sıfırıncı dereceden moment (ölü polimer dağılımı için)
η_r	Relatif viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
μ_2	İkinci dereceden moment
n	Polimerleşmeyi başlatan radikal sayısı
N	Karıştırma hızı (dev/dk)
N	Yığın boyutu
p_c	Çaprazlama olasılığı

Simgeler	Açıklama
pm	Mutasyon olasılığı
PW	Polimer ağırlığı (g)
p1 , p2 , p3	Hamiltonian denkleminin costate değişkenleri
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (W)
R	Ayarlanabilen değişkene gönderilen değer
r(t)	Set noktası
ρ	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_c	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_s	Stiren yoğunluğu (g/cm ³)
Tcg	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı (°C)
Tcç	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı (°C)
t0	Saf toluenin akış süresi (s)
ΔT	Örnekleme adım aralığı
τ_d	Diferansiyel zamanı
τ_i	İntegral zamanı
Xn	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
U	Toplam ısı transfer katsayısı
u(t)	Kontrol edici çıkışı
V	Reaktör hacmi (m ³)
Vc	Soğutma ceket hacmi (m ³)
Vs	Stiren hacmi(ml)
y(t)	Kontrol edilen proses çıktısı

Kısaltmalar Açıklama

A/D	Analog-Dijital Dönüştürücü
D/A	Dijital-Analog Dönüştürücü
GA	Genetik Algoritma
IAE	Hatanın Mutlak Değerini İntegrali (Integral of the Absolute Value Error)
IATE	Zaman Ağırlıklı Hatanın Mutlak Değerinin İntegrali (Integral of the Time-Weight Absolute Error)
P	Oransal Kontrol
PD	Oransal-Türevsel Kontrol
PI	Oransal-İntegral Kontrol
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol

1.GİRİŞ

Polimer; tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Polimer adı ise “poli +meras (çok parçalı)” olarak Grekçe’den gelmektedir. Polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanması ile meydana gelir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır ve bir çok monomerin bir araya gelmesiyle oluşan makro moleküller polimerleri oluşturur. Polimerler doğada yaygın olarak bulunurlar yapay veya doğal olarak elde edilebilirler.

Polimerler, çevremizdeki canlı cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi yer kürenin oluşumu kadar eskidir. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. her şeyden önce polimerler insanların temel gereksinimlerini karşıladığı gibi hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadır. Örneğin, nükleik asitlerin birer polimeri olan proteinlerin insan ve hayvan organizmalarında çok önemli biyolojik görevleri vardır.

20. yüzyılın ilk çeyreğinde ileri sürülen Makro Molekül Hipoteziyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Bu teoriye göre, doğal kauçuk ve polistirenin, küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürmüş ve polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtulmasına neden olan bu hipotez sonraki yıllarda birçok polimer üretimine ışık tutmuştur.

Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapıda ve özellikte polimerler sentezlenmiş ve günümüzde polimer ve kompozit üretimi hızla artarak metal ve seramik malzemelerin yerlerini almıştır.

Kompozit malzemelerin oluşumunda insan ve doğanın yapısı etken olmuştur. İnsan vücudundaki çoğu dokular yüksek eğilme özelliği gösteren liflerden oluşmuş olup, bu lifler zorlanma ve yüklenmelere karşı koyabilmek için belli bir düzene

konmuş ve birbirlerinin üstünde kayarak dokunun dayanıklı olmasını sağlamaktadır. İnsan bedeninde ve hayvanlarda lifli proteinlerden oluşan ve “kolajen” adı verilen kompozit malzeme vardır ve bu madde bağırsak, kıkırdak, tendon, deri, kemik ve dişlere sağlam bir yapı kazandırır. Kolajen yapılan bir araştırmaya göre, bilenen en ileri yapısal özelliklere sahip kompozit madde olarak tanımlanmıştır.

Polimerlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin yetersiz kaldığı alanlarda polimer kompozit malzemelerin üretimine ihtiyaç duyulmuştur. Kompozit malzemeler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesiye hazırlanan malzemelerdir. Kompozit malzemeleri hazırlamada temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında birleştirebilmektir.

Endüstride birçok alanda kullanılan polimer kompozitler, uzun süreli kullanıma olan yatkınlığı, birim kütle başına yük taşıma özelliklerinin yüksek olması ve karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilmesi gibi üstün özellikleri nedeniyle havacılık, uzay uygulamaları, otomobil sanayi, deniz araçları gibi alanlarda kullanılırlar.

Nanobilim fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimlerinin doğruları ve yöntemlerini kullanarak atom dizilişi, maddenin nanoboyutlarda yeniden yapılandırılmasını ve karakterizasyonunu inceler. Nanoteknoloji ise nanobilimin bulgularını ve geliştirdiği yöntemleri mühendislik disiplini ile ürüne dönüştürür.

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedir.

Esnek ve sert ambalaj sektöründe, molekül ve atomların işlendiği nanoteknoloji bilimi biyoteknoloji ile paydasını büyüterek oldukça hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Yapılan pazar araştırmasına göre nanoteknoloji etkisini gıda ve içecek ambalaj sektöründe artırmaktadır.

Polimer üretiminin amaca yönelik olarak kullanılabilmesi için fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyi bir şekilde denetlenmesi gerekmektedir, bu da ancak iyi bir kontrol sistemiyle mümkündür.

Proses kontrolünün, polimer üretimine gerek işletim gerekse ekonomik olarak oldukça önemli etkileri vardır. İyi bir kontrol sisteminin kalite ve güvenlik olarak en uygun üretimin gerçekleşmesine çok büyük katkıları vardır.

Çeşitli eczacılık ürünleri, özel kimyasalların üretimi, ürün hacminin düşük olduğu, güvenlik ve mikropardan arındırma gibi durumların söz konusu olduğunda birçok polimerin üretimi kesikli reaktörlerde yapılır. Kesikli prosesler durağan değildir ve sürekli proseslerde optimal yatışkın koşul yoktur, kesikli döngünün sonunda optimal performans ancak bir optimal yol izlenerek bulunur.

Polimerlerin kendilerine has özellikleri olan ayrı bir madde grubu olarak tanımlanması onların küçük molekül kütleli maddelerden farklı özelliklere sahip olmasından ileri gelmektedir. Fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromolekülün dönme yeteneği gibi diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek molekül kütleli uzun zincirlerden oluşan polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük moleküllü bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahiptir.

Optimum işletim koşulları belirlenerek, polimerleşme proseslerinde hedef istenilen monomer dönüşümü ve sayıca molekül ağırlığına minimum zamanda ulaşabilmektir.

Bu çalışmada genetik algoritma yöntemiyle bulunan, kendinden ayarlamalı PID kontrol ayar parametreleri kullanılarak proses kontrolü yapılan stirenin soğutma ceketli kesikli polimer reaktöründe serbest radikalik polimerizasyonu optimum koşullarda yapılarak sıcaklık kontrollü ve sıcaklık kontrolü olmadan üretilen polistirenin nano boyutta silika ile oluşturduğu kompozitin termal ve mekanik dayanımı incelenerek, saf polistirenin molekül ağırlığı bulunmuştur ve hazırlanan kompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında ise; mekanik özelliklerin

belirlenmesi için sertlik testi, termal özelliklerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), kırılma yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) uygulamaları yapılmıştır.

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yapılan çalışma ile ilgili daha önce yapılmış olan araştırmalar aşağıda verilmiştir.

Chen ve Huang (1981), kesikli reaktörde stirenin serbest radikal çözelti polimerizasyonu için minimum son zaman problemini çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda, hesaplanan ortalama molekül ağırlığından hissedilir bir sapma olduğu görmüşlerdir 1 .

Ponnuswamy ve ark. (1987), optimal yolların hesaplamalarını basitleştiren bir alternatif prosedür geliştirmişlerdir. Bu basitleştirilmiş modelle sağlanan optimal sıcaklık yollarının gradient yöntemi ile hesaplanan değerlerle neredeyse aynı olduğunu kanıtlamışlardır 2 .

Chen ve Hsu (1988), istenen son monomer dönüşümü ve ortalama zincir uzunluğu için radikalik zincir polimerizasyonunu incelemişlerdir. Dar molekül ağırlığı dağılımı için, optimum reaksiyon sıcaklığında, belirli aralıklarla aynı miktarda başlatıcı eklenmesinin başlatıcıyı bir defada eklemekten daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir 3 .

O'Driscoll ve Ponnuswamy (1990), performans indeksinde başlatıcı sarfiyatını gösteren serbest radikal polimerizasyon reaktörüne dinamik matris yöntemini uygulamışlardır. Bu çalışmaların deneysel geçerliliği, jel etkisi basit korelasyonlarla ve basit modellerle giderilmeye çalışıldığı için sınırlı olduğunu ileri sürmüşlerdir 4 .

Chen ve ark. (1990), stirenin emülsiyon polimerizasyonu üzerine sürekli borusal reaktörde çalışmışlardır. Deneyler sonucunda, monomer dönüşümlerinde kararsızlıklar olduğunu görmüşlerdir 5 .

Hasan (1990), soğutma ceketli kesikli bir polimerizasyon reaktörünün dinamiğini incelemişler. Reaktörde ısı aktarım katsayılarını hesaplamış ve matematiksel model denklemlerini geliştirmiştir. Viskozite değişimlerinin hesaplanabilmesi için karışımın başlangıçtaki viskozitesine, monomerin ve başlatıcının derişimine, monomerin ortalama molekül ağırlığına bağılı olarak değişen polimer viskozite denklemi geliştirmiştir 6 .

Chang ve Lai (1992), gerçek polimerizasyon sistemi için kullanılabilecek bir algoritma bulma amacı ile iki basamak yöntemini modifiye etmişler. Ama bu yaklaşımı deneysel olarak doğrulayamamışlardır 7 .

Maschio ve ark. (1994), metil metakrilatın yığın ve süspansiyon polimerizasyonu için oluşturulan matematiksel modeli çözelti polimerizasyonu ve deneysel doğrulanması için genişletmişler. Böylece molekül dağılım eğrilerini basitleştiren ve optimal sıcaklık profilini tahmin etmeyi sağlayan modeli elde etmişlerdir 8 .

Bello ve ark. (1995), kontrol edilebilen moleküler ağırlıklı ürünü ve istenen ortalama moleküler ağırlığı garanti eden bir optimal sıcaklık profilini sağlamaya çalışmışlardır 9 .

Akkaya (1996), soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörünün Self-tuning PID ile kontrolünü yaptı. %50 dönüşümde ve 500 zincir sayısında stiren üretimi gerçekleştirmeyi amaçlamıştır. Farklı başlatıcı konsantrasyonlarında, sınırlamanın Md ve Xnd ile yapıldığı optimum sıcaklık profillerini teorik olarak oluşturmuştur 10 .

Wang ve ark. (1996), kesikli kimyasal proseslerin kompleks tasarım problemlerini çözmede genetik algoritmanın etkisini göstererek, çok parametrelili çaprazlanmış ikili kodlama (Multiparameter Crossed Binary Codings, MCBC) metodunu geliştirmişlerdir. Genetik algoritmalar, kullanılan değişkenlerin başlangıç değerleri

için özel bir istek gerektirmemekle birlikte düşük bilgisayar hafızası ve hesaplama için daha az CPU zamanı gerektirmeleri gibi avantajlara sahiptirler. Matematiksel programlama (MP) ve simulated annealing (SA) sonuçları ile karşılaştırıldığında genetik algoritma ile çok daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir 11 .

Zulfugarve ark. (1997), allil metakrilat ve metil metakrilat kopolimerinin termal bozunmasını; termal uçuculuk analizi (TVA), termogravimetrik analiz (TGA) ve değişik termal analizlerle (DTA) incelemiştir. Termal ısıl bozunma mekanizmalarını tanımlamıştır 12 .

Erdoğan ve ark. (1998), kesikli polistiren reaktörünün kendinden ayarlamalı kontrolü üzerinde çalışmışlar ve CARMA modeline göre Bierman algoritması yardımı ile kendinden ayarlamalı kontrol modellemesi yaptıktan sonra en iyi kontrol edici ayar parametrelerini bu modeli kullanarak bulmuşlardır. Bu parametre değerlerini kullanarak yapılan çalışmalarda polimer reaktörünün istenilen optimum sıcaklık profilini iyi takip ettiği sonucuna varmışlardır 13 .

Ketevanlıoğlu (2004), soğutma ceketli kesikli bir polistiren reaktörünün genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID kontrolünü kullanarak farklı sıcaklık ve dönüşüm ve molekül ağırlıklarını ölçmüş, genetik algoritma için uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (Integral of the Absolute value of Error) (IAE) değerini almış ve polimer reaktörünün sıcaklığının bu yöntem ile oldukça iyi kontrol edildiğini görmüştür 14 .

Altınten ve ark. (2003), kesikli bir polimerizasyon reaktöründe gerçekleştirilen sıcaklık kontrolü için fuzzy kontrol metodunu kullanmışlardır. Kontrol değişkeni olarak reaktöre dalgıç ısıtıcıdan gönderilen ısı değeri seçilmiştir. Bu çalışmada optimizasyon problemlerine kolaylıkla uygulanabilen ve etkin bir yöntem olan genetik algoritma yöntemi fuzzy kontrol üyelik fonksiyonu ile ilişki matrislerinin ayarlanması için kullanılmıştır. Genetik algoritma için uygunluk fonksiyonu olarak

hatanın mutlak değerinin integrali seçilmiştir. Üç farklı optimal sıcaklık profili için elde edilen fuzzy parametrelerini kullanarak genetik algoritmanın fuzzy kontrol edici ile etkinliği teorik ve deneysel olarak incelenmiş olup, bu yöntemin sistemi oldukça iyi bir şekilde kontrol ettiği gözlemlenmiştir 15 .

Üntürk (2007), kesikli PMMA reaktörlerinin dinamik analizi ve kendinden ayarlamalı PID kontrolünü, teorik çalışmada, metil metakrilatın kesikli polimerleşme tepkimesi için kütle ve enerji denklemlerini kurup, Runge-Kutta-Feldsberg (RKF) ile çözümlerini yapmıştır. Bu benzetim çalışmasının sonucunda parametrelerle deneysel çalışmada polimerleşme tepkimesinin optimum sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamıştır 16 .

Thomas ve ark. (2003), TiO_2 ile doldurulan polistiren mikrokompozitlerinin mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Çeşitli miktarlarda titanyum dioksit katkı maddeleriyle polistiren mikrokompozitler hazırlanarak, 60 rpm dönme hızında karıştırma ile eritilerek plastikleştirme yapılmıştır. Katkı maddelerinin doldurma işlevi kuvvet ve bükme davranışları ile gerilme gibi davranışları üzerinde çalışılmıştır. Titanyum dioksit içeren kompozitlerin gerilme modülü artmıştır. Başlangıçta gerilme kuvvetinde artış gözlenirken daha yüksek miktarlarda ise azalma olmuştur. Dolgu maddesiyle matris arasında amino silan gibi bir bağlayıcı ajan kullanılmasıyla yapışma özelliği geliştirilmiştir. Aynı zamanda bağlayıcı ajanların kullanılması kompozitlerin mekanik özelliklerini arttırmıştır. Katkı maddeleri / matris etkileşimini ve katkı maddelerinin dağılımını anlayabilmek için, SEM’ de yüzey kırılması incelenmiştir. Sonuç olarak, deneysel ve teorik sonuçlar benzerlik gösterdiğini kanıtlamışlardır 17 .

Martin ve ark. (2006), bor ihtiva eden stirenik monomerlerin çapraz bağlanmasını ve bu polimerlerin alev geciktiriciliği özelliklerini incelemişlerdir. Stirenik monomerler 2,2-bis(4-vinylbenzyl)propan-1,3-diol ve 5,5-bis(4-vinylbenzil)-2-fenil[1,3,2]-dioksa-borinan malzemelerinin üzerinde borun etkisini test etmek için sentezlenmiş ve kopolimerleştirilmiştir. Bor ihtiva etmeyen polistirene göre bor içeren kopolimerin

kömür oluşumu ve termal kararlılığının daha yüksek olduğu gözlenilmiştir. Bor bileşimi ile LOI değerlerini arttırmışlardır 18 .

Kılınç ve Bayram (2006), çinko borat katkılı polipropilen esaslı kompozitlerin yanma davranışları ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, üretilen dokuz farklı kompozisyondaki kompozitlerin çekme dayanımlarında ve modüllerinde, sisteme ilave edilen ağırlıkça toplam %40 oranındaki katkı maddesine rağmen önemli bir düşüş gözlenilmemekle birlikte darbe dayanımlarında ise genel olarak iki kata varan bir artış elde edilmiştir. Kompozitlerin yanma davranışları incelendiğinde genel olarak tüm kompozitlerin saf polipropilene göre yanmazlıklarının arttığı gözlenmiştir. Çinko borat, dekabromodifeniloksit ve metal tozları karışımı ihtiva eden polipropilen esaslı kompozitler diğer kombinasyonlarında göre daha iyi sonuçlar göstermiştir. Ayrıca halojenli alev geciktirici miktarı arttıkça, yanma hızlarının genel olarak düştüğünü görmüşlerdir 19 .

Wang ve ark. (2006), 2-Metakriloksietil fenil fosfat/metil metakrilat(MEPP/MMA) kopolimerleri, MEPP' nin farklı miktarlarda MMA' nın polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. MEPP, fenil diklorofosfat ile 2-hidroksietilmetakrilat' ın esterleşmesiyle hazırlanmıştır. MEPP' nin yapısal ve bileşimsel analizleri, Fourier dönüştürme infrared spektroskopisi, ^1H NMR , ^{13}C NMR ve ^{31}P NMR ve kütle spektrometresi ile belirlenmiştir. MEPP/MMA kopolimerlerin termal bozunma sıcaklıklarında, DSC ve TGA' dan belirlenmesi sonucunda T_g (camsı geçiş sıcaklığı)' deki sadece çok küçük bir azalmayla çok büyük bir artış gözlenilmiştir. LOI ve UL 94 testleri ile MEPP/MMA kopolimerlerinin alev geciktirici özellikleri incelenmesiyle sadece ağırlıkça %2.17 fosfor içerenlerin etkili bir şekilde yanmayı engellediğini görmüşlerdir 20 .

Shunchao ve ark. (2004), Çoklu tabaka yöntemiyle altın-silika-polistiren partikül tabaka esaslı kompozit hazırlamışlardır. Altın-silika esaslı bu partikülün boyutu 192 nm, gelişen teknoloji ile 18 nm boyutunda altın-silika-polistiren tabaka esaslı kompoziti başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Altın silika kompozitinin yüzey

modifikasyonu için metakloroksipropiltrimetoksisilan (MPTMS), (0.16-0.4 M) stirenin polimerizasyonunu başlatmak için 8×10^{-3} M potasyum persülfat içinde 1×10^{-3} M sodyum p-stirensülfonat anyonik monomer bulunan başlatıcı kullanıldı. Boyut dağılımı değişim katsayısı (C_v) kompozit partikülün %7'den küçük ve polistiren tabaka kalınlığı dağılımı 193 ve 281 nm arasında elde etmişlerdir 48 .

Katsikis ve ark. (2007), Polimetilmetakrilat (PMMA) ile nanosilikanın termal kararlılığıyla, mikrokompozitlerin mekaniksel-dinamik özelliklerini araştırmışlardır. Silikon dioksit partikül dolgu PMMA'nın termal kararlılığı ile reolojik testlerini incelemişlerdir. G' storage modülündeki değişiklikleri ölçerek, polimerdeki moleküler değişiklikleri incelemişlerdir. Erime sıcaklığına bağlı olarak kompozitin termal kararlılığı, silika partiküllerinin boyutuna nano-mikrometre alanına ve dolgu maddesinin yüzeyine bağlı olduğunu, yüksek sıcaklıklar ve geniş yüzey alanı için silika partikülleri, saf polimerlere göre oldukça önemli davranışlar gösterdiğini, katkısız PMMA'da yüksek sıcaklıklarda G' 'daki azalmaya bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda bu özelliklerinde düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir. Kompozit malzemeler için dolgu maddesiyle yüksek sıcaklıklarda G' ölçülerek PMMA moleküllerle silika partiküllerinin kimyasal davranışlarını açıklamışlardır. Aynı etkilerin SiO_2 katkılı polistiren için gözlenmediği sonucuna varmışlardır 49 .

Zhang ve ark. (2003), Oda sıcaklığında polistiren ile çekirdek mesoporous silika nanopartikül kabuk kompozitini katman katman tekniği ile sentezlemişlerdir. Elde edilen ürünleri XRD, TEM, SEM'de incelemişlerdir. Analiz sonuçları partikül yüzey karakterine göre kompozitlerin sentezlenmesinde katman katman tekniğinin etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. Deneylerin sonucunda çekirdek yüzeyinin kapsama oranı ve kabuk kalınlığının kontrol altına alınabileceği sonucuna varmışlardır 50 .

Rong ve ark. (2005), Polistiren/ TiO_2 nanokompozit partiküller, etanolde aracılığıyla nano TiO_2 , 3-tri(metoksisil)propilmetakrilat(MPS) içerisindeki en uygun stirenin polimerizasyonu ve yüksek verimde polistiren/ TiO_2 nanokompozit partiküllerin, elementel analizi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve termogravimetrik analiz

(TGA) ve Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) ile karakterize etmişlerdir. FTIR ile nano TiO₂ çekirdek partikül üzerindeki polistiren kabuğunun varlığını doğru ve açık bir şekilde, nano TiO₂ çekirdek partiküllerinin varlığını ise TGA ile kantitatif olarak ve polistiren kabuk ile nano TiO₂ yüzeyinin kimyasal bağla yüksek verimlilikle kaplandığını kanıtlamışlardır 51 .

Seçkin ve ark. (2006), Poliimit-Smektit nanokompozit malzemeler hazırlamış ve bu malzemelerin fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında smektit türü kil temelli olan malzemeleri exfoliasyon tepkimeleri ile hazırlamışlardır. Diamino grupları ve dianhidrit bileşiklerini kullanarak yeni bir sınıf poliimitler ve poliimit/kil nanokompozit filmleri değişik anhidrit ve diamino grupları kullanarak ısısal işleme tekniği ile hazırlamışlardır. Nanokompozit bu filmlerin çözücülere karşı inert davranış sergilediği gibi termal kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklığında artış gözlemlemişlerdir. Polimer sentez oluşum mekanizmaları, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA), X-ray difraksiyon analizi (XRD)'de incelemişlerdir 52 .

Bağcı (2006), Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezlemiştir. Çalışmasında, matris sistemi olarak epoksi reçine, takviye sistemi olarak silika ve modifiye edici olarak polieter poliol kullanmışlardır. Çalışma sırasında bisfenol-A yapısındaki reçine, toplam matrisin ağırlıkça yüzde 1, 3, 5, 7 oranında silika ile karıştırmışlardır ve bu karışımlara ağırlıkça yüzde 1, 3, 5, 7 oranında polieter poliol eklenerek nanokompozit malzemeler hazırlamışlardır. Hazırlanan malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini analiz ederek, malzemelerin kırılma yüzeylerini SEM ile incelemişlerdir. Eğilme dayanımı ve eğilme uzamasının silika miktarının artışına bağlı olarak arttığını, eğilme modül değerinin ise silika oranı arttıkça azaldığını, yine artan silika miktarına bağlı olarak eğilme ve çekme uzaması değerlerinin arttığını görmüşlerdir. TGA ve DSC sonuçlarına göre silika miktarı artışıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığını, malzemedeki üç ayrı fazın (epoksi, silika, poliol) olduğunu SEM'de gözlemlemiştir 53 .

Rong ve ark. (2005), Yeni tip SiO_2 ve Al_2O_3 -kaplama- TiO_2 partiküllerini hazırlayarak, radikal polimerleşmeyle polistiren ile kaplanarak karakterize etmişlerdir. SiO_2 ve Al_2O_3 -kaplama- TiO_2 partikül - 3-(trimetoksisil)propilmetakrilat (MPS) çift ajanla modifiye edilirken partikül yüzeylerinde değiştirilerek, MPS'nin metakrilat grup ile stirenin serbest radikal kopolimerizasyonu ile modifiye etmişlerdir. İnorganik partikül polistiren çekirdek kabuk kompoziti FTIR, TEM, GPC, TGA ile karakterize etmişlerdir. TEM ve FTIR araştırmalarında SiO_2 ve Al_2O_3 -kaplama- TiO_2 çekirdek partiküllerinin varlığını polistiren kabuk, kimyasal sınırlamalarla inorganik çekirdek yüzeyinde, daha fazla sabit çekirdek-kabuk kürelerine ulaştırdığı sonucuna varmışlardır 54 .

Çetinel (2000), İlk olarak çekme deneyi ile polipropilen (PP), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) mekanik özelliklerini belirleyerek, ultraviyole (UV) ışınlarına tabi tutulan polietilen ve polipropilenin mekanik özelliklerine UV ışınlarının etkisini araştırmıştır. Diğer yandan, deformasyonun malzemelerin yoğunluklarını değiştirmesine ek olarak, UV ışınına tabi tutulmuş numunelerle, UV ışınına tabi tutulmamış olan kuru sıcaklık ortamındaki davranışlarını incelemiştir. UV ışının C-C bağlarını kırması nedeniyle çekme deneyleri sonucunda AYPE ve PP'de daha büyük deformasyonlar olduğunu gözlemlemiştir 55 .

Ganguli ve Vaia (2002), yaptıkları çalışmada organik modifiye edilmiş katmanlı silikatları siyanat ester reçinesine dağıtarak siyanat ester nano kompoziti sentezlemişlerdir. Ağırlıkça eklenen %2,5'lik organik silikat katmanı polimerin fiziksel ve termal özelliklerinde büyük gelişmeler sağlamıştır. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı 354°C 'den 387°C 'ye çıkmıştır. Katılaşması ve eğilme modülü %30 oranında artmıştır 47 .

3. POLİMERLERİN GENEL YAPI VE ÖZELLİKLERİ

3.1. Polimerin Genel Tanımı

Polimer çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer molekülleri geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyüktür. Monomer ise, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir.

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

Monomerlerden oluşan uzun polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Aynı zamanda büyüklüklerinden dolayı polimer molekülleri için makromolekül adlandırılması da yapılmaktadır.

Birbirlerine bağlanarak polimer molekülünün ana iskeletini oluşturan atomlar dizisine, ana zincir adı verilir. Polietilen, polistiren gibi polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomları bulunurken, poli(etilen oksit) ana zincirlerinde karbonla birlikte oksijen atomları yer alır.

Polimerlerin ana zincirlerindeki atomlara ayrıca, yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Örneğin, polistirende hidrojenle birlikte fenil yan grupları bulunur 30 .

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler elde edilmelerinde, özelliklerinin incelenmesinde, işlenmesinde önemli olan çeşitli kriterlere göre sınıflandırılarak belli gruplara ayrılırlar.

Polimerler molekül kütlelerinin büyüklüğüne göre oligomerler, makromoleküller ve jeller olarak üç gruba ayrılabilir :

Molekül büyüklüğüne göre sınıflamada kesin büyüklük sınırlamasına olanak olmamasına rağmen, polimerler birkaç tekrarlanan birim içeren büyük kütleli olanlardan binlerce tekrarlanan birim içeren büyük molekül kütleli olan hatta kuramsal olsa bile ortamdaki tüm zincirlerin çapraz bağlar ile birbirine bağlandığı polimerik jellere kadar çok geniş bir molekül kütlesi aralığına sahiptir. Bu aralık içerisinde polimerleşme derecesini kriter alarak genellikle 10^2 ile 10^5 rakamları oligomerler, polimerler ve makromoleküller arasında sınır değerler olarak öne sürülür.

Küçük mol kütleli tekrarlanan birimlerden oluşan dimer-trimer-tetramer gibi 10^2 ' ye kadar tekrarlanan birim içeren moleküllere oligomerler denir.

10^2 ' den büyük polimerleşme derecesine sahip olan moleküllere makromoleküller denir. 10^2 ile 10^5 arasındaki polimerleşme derecesine sahip moleküllere polimer, 10^5 ' ten büyük olan moleküllere makromolekül terimi kullanılmaktadır.

Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirlerine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır. Jel haline gelen polimerlerin ısısal, mekanik ve optik özellikleri gibi, düz veya dallanmış polimerlere göre çok değişktir. Jelleşen polimerler iyi çözücülerinde bile çözünmezler.

Oluşumuna göre polimerler üç gruba ayrılırlar :

Canlı veya cansız bünyelerde doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerler doğal polimerler adını alır.

Kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden sentezlenen polimerlere yarı sentetik veya yapay polimerler denir.

Monomer denilen küçük moleküllü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile tamamen insanlar tarafından elde edilen polimerler ise sentetik polimerlerdir. Polistiren sentetik polimerlere iyi bir örnektir.

Kaynağına göre polimerler organik ve inorganik polimerler olmak üzere iki gruba ayrılırlar :

Organik polimerler, organik monomerlerden sentezlenen polimerlerdir.

İnorganik polimerler ise inorganik monomerlerden sentezlenirler. İnorganik polimerler, ana zincirinde karbon bağı içermeyen, moleküler iskeleti karbona dayalı olmayan polimerlerdir.

Polimerleşme tepkimelerine göre polimerler iki gruba ayrılır :

Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerler : Basamaklı polimerleşme mekanizmasının yürümesi için tepkimeye giren monomer veya monomerlerde en az iki fonksiyonel grup bulunmalıdır. Basamaklı polimerleşmede gerekli olan bu fonksiyonel gruplar –OH, NH₂, -COOH olabilir.

Zincir (Katılma) Polimerleri : Zincir polimerleşme tepkimeleri ile elde edilirler. Zincir mekanizmasında tepkimeye giren monomerin kolaylıkla iyon veya radikal oluşturabilmesi veya molekülün yeniden düzenlenebilmesi gerekir. Bunun içinde monomerin en az bir çift bağ içermesi gerekir. Bu çift bağ herhangi bir etki ile kırılarak monomer serbest radikal veya iyona dönüşür birbirleri ile tepkimeye girerek katılma polimerlerini verirler. Zincir polimerleşmesinde tepkimeyi yürüten esas unsur vinilik çift bağlarıdır. Bu nedenle tüm vinil polimerleri katılma polimerleri sınıfına girer.

Ana zincirin kimyasal yapısına göre polimerler doymuş ve doymamış zincirli polimerler olmak üzere iki gruba ayrılır :

Doymuş zincirli polimerlerde homo ve hetero zincirli polimerler olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Ana zinciri aynı element atomlarından oluşan polimerler homozincirli polimerlerdir. Organik kökenli polimerlerin büyük çoğunluğunun ana zincirleri karbon atomlarından oluşur. Bu nedenle, homo zincirli organik polimerlere genelde karbon zincirli polimerler de denir. Polistiren, poli(metilmetakrilat), doğal kauçuk ,elmas homozincirli polimerlerdir.

Ana zincirleri en az iki farklı elementten oluşan polimerler heterozincirli polimerlerdir. Bu tür polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomundan başka oksijen, kükürt, azot, fosfor ve diğer bazı elementler de bulunur. Proteinler, poliesterler, nükleik asitler, poliamidler, heterozincirli polimerlerdir.

Doymamış bağlar içeren polimerler ise, bazı polimerlerin ana zincirlerinde rastgele, birer atlayarak veya aralıksız birbirini takip eden ikili veya üçlü doymamış bağlar bulunabilir. Ana zincirindeki çift bağlar birer aralıklarla birbirlerini izlerse bu konjuge yapı, aralıksız izlerse allen yapıdadır. Ana zincirinde rastgele, konjuge veya allen şeklinde dizilmiş çift bağ bulunan polimerlerin tümüne genel olarak polienler denir. Poliasetilen, polifenilen bu gruba örnek olarak verilebilir.

Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler, düz zincirli, dallanmış zincirli ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanır :

Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlere, doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden işleme, kalıplama, biçimlendirme yöntemleriyle şekillendirilebilirler.

Ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunduran polimer grubuna dallanmış polimer denir.

Dallanmış polimerler polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır.

Ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlı olan polimerlere, çapraz bağlı polimerler denir. Çapraz bağın yoğun olması halinde ağ-yapılı polimerler elde edilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler 30 .

Yığılışma şekline göre polimerler amorf veya kristal olarak iki grupta değerlendirilebilir :

Polimerleri kesin olarak amorf veya kristal polimerler diye ayırmak mümkün değildir. Bu durum polimerlerin amorf ve kristal kısımların bir arada bulunmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bir polimerde kristalin faz çok büyükse kristal, amorf faz çok büyükse amorf polimer denilebilir. Belli bir sıcaklıkta bir polimerin kristal faz miktarı arttıkça polimerlerin sertliği, amorf faz miktarı arttıkça polimerin yumuşaklığı artar.

Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre :

Sınıflandırmada esas nokta birbirlerini takip eden tekrarlanan birimlerin birbirleriyle aynı kimyasal yapıya sahip olup olmamasıdır ve homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere iki grupta incelenir.

Birbirlerini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı aynı olan polimerlere homopolimerler denir.

Birbirlerini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı farklı olan polimerlere kopolimerler denir. Kopolimerlerdeki tekrarlanan birimlerin ana zincirindeki dizilişi kopolimerden kopolimere değişir. Bu dizilişe göre de kopolimerler rastgele kopolimerler, ardışık kopolimerler ve blok kopolimerler olarak üç grupta incelenir. Kopolimerlerdeki iki farklı tekrarlanan birimin birisi ana zinciri diğeri ise yan dalı oluşturuyorsa bu kopolimer türüne aşırı kopolimeri denir.

- A- A- A- A - A -B- B -A- A- B- A -B -B- A -A- A- B- B -A- B -

Şekil 3.1. Rastgele kopolimerler

- A -A -B- B -A -A- B -B-A- A- B -B -A -A -B -B -A -A -B -B -

Şekil 3.2. Ardışık kopolimerler

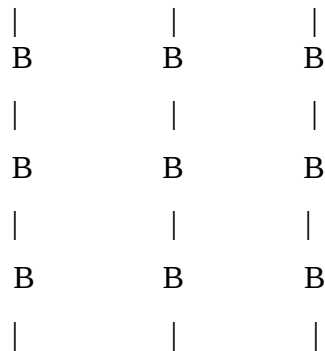
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-

Şekil 3.3. İki bloklu kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-

Şekil 3.4. Üç bloklu kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-



Şekil 3.5. Aşırı kopolimeri

Isıya karşı davranışlarına göre polimerler termoplastik ve termoset polimerler olmak üzere ikiye ayrılır :

Fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler, ısıtıldıklarında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan hale gelirler. Bu tip ısısal davranış gösteren polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen termoplastikler denir. Termoplastik davranış gösteren bir polimerin yumuşamaya başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kıvamlı olarak akmaya başladığı sıcaklığa ise erime sıcaklığı (T_e) denir. Termoplastikler erime noktalarının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak uygun bir sistemle, örneğin enjeksiyon ile, bir kalıp içerisine doldurulup soğutularak istenilen şekillere sahip plastik malzemeler elde edilebilir. Termoplastik polimerlerin en önemli spesifik özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir. Bu nedenle düz ve dallanmış zincir yapısına sahip termoplastikler termosetlere göre daha ekonomiktir.

Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta bu durumun tersine sertleşirler. Sıcaklık daha da artırılırsa doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar yani kimyasal olarak parçalanırlar. Bu nedenle, ısıtılınca sertleşen polimerlere ısı ile sertleşen anlamına gelen termoset polimerler denir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren termoset polimerlerde ana zincirler birbirlerine sağlam bağlar ile bağlanmış oldukları için zincirlerin birbirlerinden bağımsız olarak hareket etmeleri yani akışkan hale gelmeleri mümkün değildir. Bu nedenle termoset polimerler, yüksek sıcaklıkta yumuşamazlar hep sert kalırlar, ancak belli bir yüksek sıcaklıkta gaz ürünler vererek bozunurlar 40 .

3.3. Polimerizasyon Teknikleri

Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde,

- yığın polimerizasyonu

- çözelti polimerizasyonu
- süspansiyon polimerizasyonu
- emülsiyon polimerizasyonu
- ara-yüzey polimerizasyonu

başlıkları altında incelenebilir.

Kimyasal maddelerin üretimi genelde kesikli veya sürekli üretim yöntemi olmak üzere iki yolla yapılır.

Kesikli üretimde polimerizasyon girdileri reaktöre konur, polimerizasyon gerçekleştirilir, polimerizasyon sonunda ürün alınır ve reaktöre yeniden girdi yüklemesi yapılır.

Sürekli üretimde ise monomer, başlatıcı gibi girdiler uygun derişim ve akış hızlarında sürekli reaktöre beslenirler, ürün alımı da sürekli dir. Sürekli üretim bazı ara işlem adımlarını ortadan kaldırdığı ve büyük miktarlarda üretime izin vermesi sonucunda kesikli üretime tercih edilir fakat her polimerizasyon tekniğı sürekli üretime uygun değildir.

3.3.1. Yığın polimerizasyonu

Monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın vb. polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiğı tekniktir. Sıvı, katı veya gaz halindeki monomerler bu yöntemle polimerleştirilebilse de daha çok sıvı monomerlerin polimerizasyonuna elverişlidir.

Yığın polimerizasyonu, polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüksekliğı, temiz polimer eldesi, uygulama kolaylığı, polimerin doğrudan işlenebilmesi ve ekonomik olması gibi özellikleri diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu noktalardır.

Bu teknik ile herhangi bir monomerin polimerleşmeye eğilimi, başlatıcı etkinliği, safsızlık ve katkıların polimerizasyon üzerine etkileri, kopolimerizasyon çalışmalarında reaktivite oranlarının bulunmasında sağlıklı veriler elde edilir.

Üretilen polimerden tepkimeye girmemiş monomerin temizlenme güçlüğü, artan ortam viskozitesi dolayısı ile ısı aktarımı ve karıştırma zorluğu yığın polimerizasyonu ile büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar.

3.3.2. Çözelti polimerizasyonu

Polimerizasyon tepkimelerinde yüksek viskozite ve ısı aktarımı sorunları ile karşılaşmamak için monomeri çözen bir sıvıda gerçekleştirilen bir tekniktir.

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için sistem homojendir. Polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır.

Isı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, ürünün doğrudan kullanılabilirliği gibi özellikleri bu yönteme üstün avantajlar kazandırmaktadır.

Mol kütlesini düşürme özelliği nedeniyle çözücüye zincir transferi etkilerini önlemek için çözücü seçimi bu yöntemde önemli rol almaktadır.

3.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Çoğu monomerin su ortamında çözünmemesi sonucunda, su ile monomer karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılırlar. Süspansiyon polimerizasyonunda monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir ve monomer damlalarının birleşmesini önleyen stabilizör denilen kimyasal maddeler katılır.

Bu teknikte başlatıcı monomer damlalarında çözünür ve sistem başlatıcının bozunma sıcaklığına kadar ısıtıldığında polimerizasyon başlatıcı moleküllerinin bulunduğu monomer damlaları içerisinde başlar. Polimerizasyon sonunda çapı 0,1-1mm arasında değişen polimer tanecikleri elde edilir ve bu özelliğinden dolayı süspansiyon polimerizasyonuna inci polimerizasyonu veya tanecik polimerizasyonu da denir.

Polimer taneciklerinin boyutunun kontrolü, ısı aktarımı kolaylığı, düşük viskozite, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, polimerin mol kütlesi dağılım aralığının darlığı, emniyetli bir sistem olması ve ürünün doğrudan kullanılabilmesi avantajlarına sahiptir.

Daha çok kesikli üretime uygunluğu, suyun ve stabilizörün sistemden uzaklaştırılma güçlüğü, camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığının altında olan polimerlerin üretiminde kullanılamaması bu teknikte üretime sınırlılık getirmektedir.

3.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Benzer şekilde süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir tekniktir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır.

Polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesinin yanı sıra, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolü ve ısı aktarımı kolaylığı, ürünün doğrudan kullanılabilmesi gibi üstünlükler sağlamaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu sonucunda oluşan misel yapıcının polimerden uzaklaştırılma güçlüğü bu yöntemde önemli ölçüde dezavantaj kazandırmaktadır.

3.3.5. Arayüzey polimerizasyonu

İki fazlı sistemlerde yürütülen bir diğer polimerleşme tekniği olup, arayüzey polimerizasyonunda karıştırma yapılmaz ve iki faz arayüzeyleri üzerinden temas ederler.

Arayüzey polimerizasyon tekniği basmaklı polimer sentezine yatkındır. Poli(hegzametilen sebakamit) (naylon 6-10), diklorür ve hegzametilendiaminden çıkılarak arayüzey polimerizasyonu ile hazırlanır. Daimin veya dikarboksilik asit klorürden birisi tükenene kadar polimerizasyon devam eder.

Yüksek mol kütleli polimer sentezine uygun olan bu tekniğin dikarboksilik asit klorürün pahalı olması, organik çözücü kullanılması veya çözücünün geri kazanımı zorluğu gibi ekonomik dezavantajları vardır 30 .

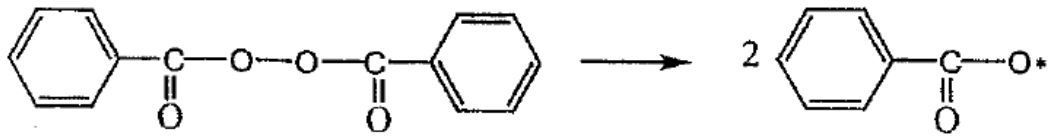
3.4. Serbest Radikal Zincir Polimerleşmesi

Serbest radikal zincir polimerleşmesinde aktif merkezler, tek elektronlara sahip olan serbest radikallerdir. Polimerleşmenin radikalik karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile de yavaşlaması kanıtlanır. Serbest radikal zincir polimerleşmesinde, serbest radikallerin tepkimenin başından sonuna kadar varlığını sürdürdüğü deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu da, başlama basamağında oluşan serbest radikallerin monomer moleküllerine bağlanarak yeni serbest radikaller meydana getirdiklerini göstermektedir. Klasik radikal tepkimelerinden farklı olarak radikal zincir polimerleşmesinde, her bir monomer molekülünün tepkimeye katılması ile radikal bir monomer birimi kadar uzar. Yani, büyümekte olan radikal, monomer molekülünü bağlanma yeteneğini kaybedene dek; başka bir deyimle, sonlanma meydana gelinceye kadar kendi radikal karakterini korur. Yüksek tepkime verme yeteneğine sahip serbest radikallerin uzaması sonsuza kadar devam edemez. Bu radikaller, hem birbirleriyle hem de ortamda bulunan diğer

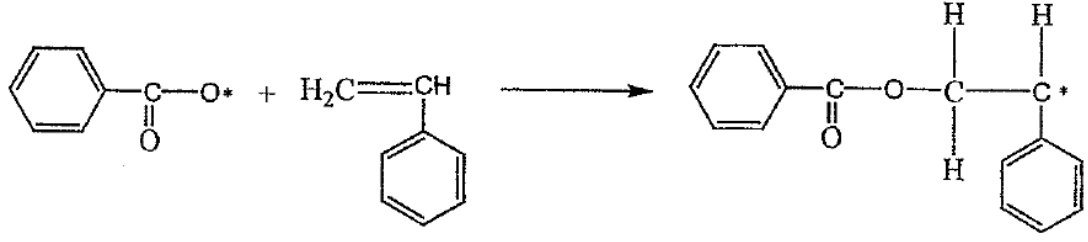
radikal tutucuları ile etkileşerek radikalik özelliği olmayan polimer moleküllerini meydana getirirler. Böylece radikal söner ve serbest radikal zincir polimerleşmesi sonlanır. Burada, büyümekte olan makro radikal zincirler, polimer zincirleri vb. ortamda bulunan serbest radikallerle tepkimeye girerek onları söndüren her türlü molekül, radikal tutucuları olarak değerlendirilmektedir. Bütün bunları dikkate alarak, herhangi bir vinil monomeri üzerinde serbest radikal zincir polimerleşmesinin elementer basamakları genel olarak şu şekilde verilebilir.

Başlama Basamağı : Başlama adımında, radikal oluşumu ışınlama, sıcaklık ya da başlatıcı madde kullanılarak yapılabilir. Oluşan radikaller kararsız yapıya sahip olduğundan ortamdaki moleküllerle kolayca etkileşmeye girerler. Eğer ortamda çift bağa sahip monomerler olursa oluşan kararsız radikaller monomerin bir elektronunu çekerek bağ oluşturur. Diğer elektron ise monomerin ucuna kayar ve böylece polimerik radikal oluşur.

Bu basamakta önce başlatıcı molekülü I parçalanarak serbest radikali meydana getirir sonra o da bir monomer katarak ilk aktif merkezi oluşturur. Başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı bir sistemde, benzoil peroksitin bozunma tepkimesiyle oluşan, serbest radikaller ortamda stiren gibi bir monomer varsa, başlama tepkimesiyle, kullanılan başlatıcıların tamamının radikalik polimerleşmeye katılmadığını yapılan çalışmalar göstermektedir.



Şekil 3.6. Benzoil peroksit başlatıcısından benzoil oksi radikali oluşumu



Şekil 3.7. İlk monomerik aktif merkezin oluşumu

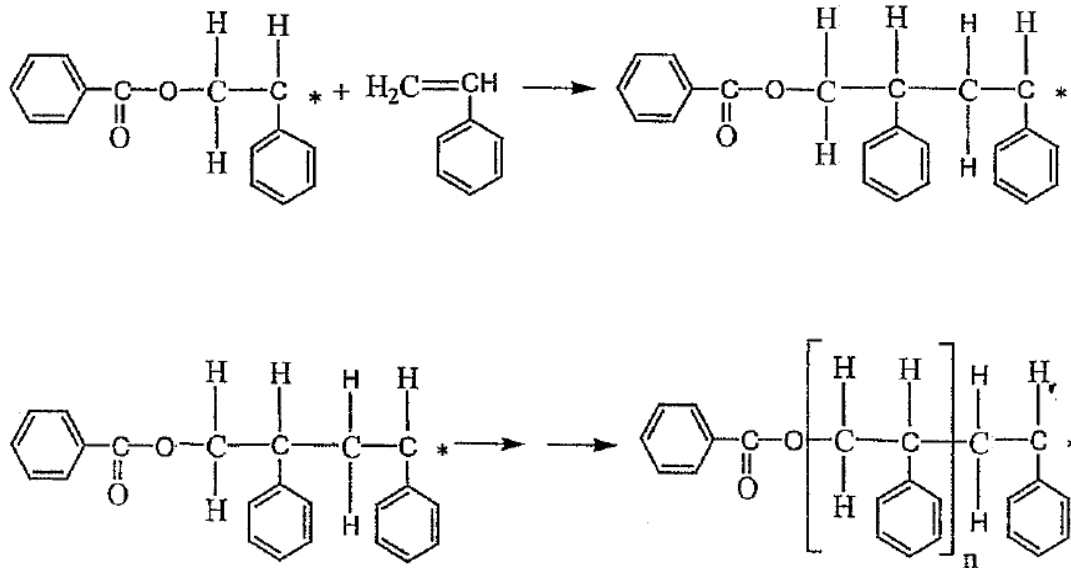
Bu nedenle başlatıcının verdiği radikallerden zincir polimerleşmesine katılan kısım esas alınarak bir başlatıcı verimi tanımlanır. Başlatıcı verimi, monomerin ve çözücü karakteri ile diğer polimerleşme koşullarına bağlıdır. Serbest radikal zincir polimerleşmesinin başlama aşamasında monomer moleküllerine katılarak polimerleşmeyi başlatan radikal sayısının (n), başlatıcı moleküllerinin bozunması ile meydana gelen radikallerin toplam sayısına (N), oranına ise başlatıcı verimi denir ve f ile gösterilirse ;

$$f = \frac{n}{N} \quad (3.1)$$

olur 40 .

Büyüme Basamağı: Başlatıcı moleküllerinin bozunması ile oluşan serbest radikallerin monomer moleküllerindeki çift bağı kırarak bu moleküllerde oluşturdukları radikallerle monomer katmaya başlaması ile radikal zincir polimerleşmesinin büyümesi başlar.

Radikal zincir polimerleşme tepkimesinde gerekli koşullar sağlandığında, zincir büyümesi çok kısa bir süre devam eder ve sonlanma tepkimeleri ile büyüme durur. Tepkimenin başında sabit bir hızla ilerleyen zincir tepkimesi, monomerin polimere dönüşme oranı arttıkça daha düşük bir hızla artar. Bunun nedeni ise oluşan polimer moleküllerinin miktarının artmasıyla ortamın viskozitesindeki artmadır.



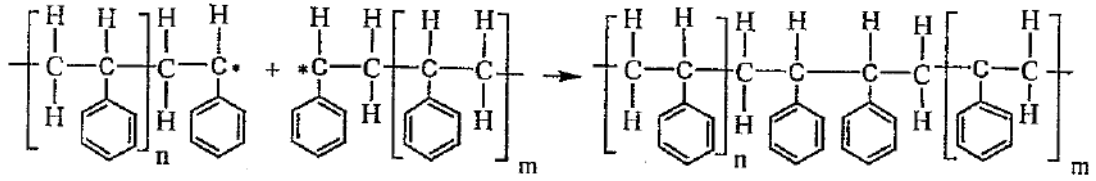
Şekil 3.7. Büyüme basamağı

Radikal zincir polimerleşmesinde elde edilen polimerin molekül kütlesi, büyüme basamağının hızına bağlıdır. Büyüme hızı arttıkça oluşan polimerin molekül kütlesi de artar.

Zincir Sonlanması: Büyümekte olan makroradikallerdeki tek elektronlar herhangi bir şekilde kimyasal bağ oluşturmaya harcanırsa zincir sonlanır. Aktif olan radikal polimer zincirlerinin aktifliklerini kaybederek, aktif olmayan polimer zincirlerine dönüştüğü adımdır.

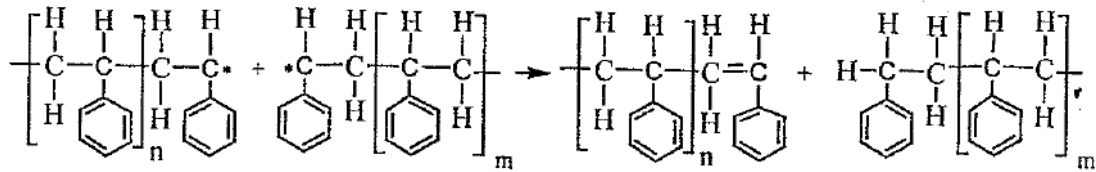
Büyük molekül kütleli polimerlerin oluştuğu radikal zincir polimerleşme tepkimelerinde, polimer zincir sonlanması meydana gelmektedir. Zincirin bu şekilde sonlanması, zincir büyümesi ile paralel gider ve makroradikallerin birleşmesi ve bir radikalin diğerinden bir hidrojen koparması olmak üzere iki temel yolla olur.

Birleşerek sonlanma, aktif iki polimer zincirinin birleşerek daha uzun bir polimer zinciri vermesi şeklinde ilerler ve polimerin molekül ağırlığı artar. Bu tür sonlanmada polimer zincirlerinin her iki ucunda başlatıcıdan gelen moleküler yapılar bulunur.



Şekil 3.8. Aktif polimer zincirlerinin birleşerek sonlanması

Ayrı ayrı sonlanmada ise bir polimer zinciri sonundan diğerine hidrojen atomu aktarılır ve polimer zincirleri ilk büyüklüklerini korurlar. Polimer zincirleri yalnızca bir uçlarında başlatıcıdan gelen moleküler yapı bulundurur.



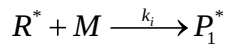
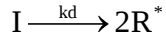
Şekil 3.9. Aktif polimer zincirlerinin ayrı ayrı sonlanması

Zincir Transfer Tepkimeleri: Radikal zincir polimerleşmesi esnasında büyümekte olan radikallerde bulunan tek elektronun ortamda bulunan nötral madde moleküllerine transferi ile yeni serbest radikallerin oluşması tepkimeleridir. Radikalik polimer molekülleri, aktifliklerini sonlanma tepkimeleriyle değil de ortamdaki çözücüye, sonlanmış polimere, başlatıcıya veya monomerle etkileşime girerek aktifliklerini yitirirler.

Zincir transfer tepkimelerinde radikalik merkezler yok olmaz yalnızca başka moleküle aktarılır. Bu tepkimeler polimerizasyon hızını değiştirmez fakat kısa polimer zincirleri oluşumuna neden olduğu için polimerin molekül ağırlığında düşme gözlenir 40,14 .

3.5. Radikal Katılma Polimerizasyon Kinetiği

Başlama Adımı: Başlatıcıdan radikal oluşumu ve ilk radikalik monomer oluşumu gerçekleşir.



Bu mekanizmaya göre başlatıcının bozunma hızı

$$-\frac{dI}{dt} = k_d I \quad (3.2)$$

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = k_i M [R^*] \quad (3.3)$$

olacaktır.

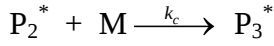
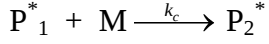
Her bir başlatıcı molekülünden iki radikal oluşacağından

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = 2k_d I \quad (3.4)$$

elde edilir.

Burada I başlatıcı moleküllerini, k_d başlatıcının radikallere parçalanma hız sabitini, k_i başlatıcı radikaliyle monomerin tepkime hız sabitini, R^* başlatıcının bozunmasıyla oluşan radikallerini, M monomer moleküllerini, P_1^* oluşan ilk monomerik aktif polimer zincirini göstermektedir.

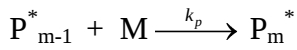
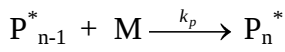
Gelişme Adımı: Monomerler aktif polimer zincirlerine bağlanıyor.



.....

.....

.....



Büyüme Basamağı: Monomer moleküllerinin yoğun olarak harcandığı tepkimelerdir ve büyüme adımı hızı,

$$-\frac{dM}{dt} = k_p [P_1^*] M + k_p [P_2^*] M + \dots + k_p [P_{n-1}^*] M + k_p [P_{m-1}^*] M \quad (3.5)$$

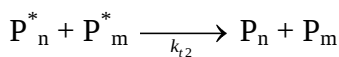
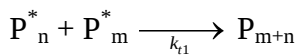
tekrar düzenlenirse büyüme hızı,

$$-\frac{dM}{dt} = k_p M \sum [P_i^*] \quad (3.6)$$

bağıntısı elde edilir.

Burada M monomer moleküllerini, P_1^* , P_2^* , P_3^* , P_4^* , P_n^* , P_m^* değişik uzunluklardaki büyümekte olan aktif radikal polimer zincirini, k_p aktif polimer zincirleriyle monomer arasındaki tepkimenin hız sabitini göstermektedir.

Sonlanma Adımı: Radikalik polimerlerinin aktifliklerini kaybetmesidir.



Sonlanma tepkimelerinde aynı anda iki tane büyümekte olan zincir yok olacağından sonlanma basamağı;

$$-\frac{d[P_n^*]}{dt} = 2k_{t1} \sum [P_i^*]^2 \quad \text{birleşerek sonlanma için} \quad (3.7)$$

$$-\frac{d[P_n^*]}{dt} = 2k_{t2} [P_i^*]^2 \quad \text{ayrı ayrı sonlanma için} \quad (3.8)$$

$$-\frac{d[P_n^*]}{dt} = 2k_{t1} + k_{t2} \sum [P_i^*]^2 \quad (3.9)$$

bağıntısı elde edilir.

Burada k_{t1} aktif polimer zincirinin birleşerek sonlanma hız sabiti, k_{t2} aktif polimer zincirinin ayrı ayrı sonlanma hız sabiti, P_n ve P_m sonlanmış polimer zincirlerini göstermektedir.

Başlama basamağında harcanan miktar gelişme basamağında harcanan monomer moleküllerinden daha az olduğu için bu değer ihmal edilir ve monomerin büyüme basamağında tükendiği kabul edilir ve polimerizasyon hızı;

$$-\frac{dM}{dt} = k_p M \sum [P_i^*] \quad (3.10)$$

Polimerizasyonun başlangıcında başlama adımı hızı yüksektir ve polimerizasyon ortamındaki radikal türlerinin derişimi artmaya başlar. Radikal türlerinin yok olduğu sonlanma tepkimelerinin hızı ise başlangıçta düşüktür ve radikal türlerinin artışına bağlı olarak zamanla hızlanır. Kısa bir süre sonra radikal türlerinin oluşum hızları, harcanma hızlarına eşit olur ve kararlı-hale ulaşılır. Kararlı-hal koşulunda radikal türlerinin oluşum ve harcanma hızları birbirlerine eşittir 30,14 .

$$2k_d I = 2k_t \sum [P_i^*]^2 \quad (3.11)$$

$$\sum [P_i^*]^2 = \left(\frac{k_d I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

Eş.3.11’de $\sum [P_i^*]$ yerine Eş.3.12’de yazılırsa

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} M \quad (3.13)$$

Başlatıcı etkinliği(verimi) dikkate alınarak polimerizasyon hızı yeniden düzenlenirse

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} M \quad (3.14)$$

Eşitliği elde edilir.

Burada I_0 polimerizasyon için başlangıçta eklenen toplam başlatıcı miktarıdır. Ancak başlatıcının tamamı polimerizasyona katılmamaktadır. Polimerizasyona katılan kısım, f ile tanımlanan başlatıcı etkinliği kadardır. Çalışılan sistem için bu değer 0.5 olarak alınmıştır.

Bu eşitlikten başlatıcı ve monomer derişiminin artışıyla polimerizasyon hızının arttığı görülebilir 14 .

3.5.1. Reaksiyon hız ifadelerinin geliştirilmesi

Başlatıcı radikalin (I) oluşum hızıdır ve birincil radikallerin yeniden birleşmesi sürekli olacağı için sadece belirli bir kesri (f) polimer zincirlerini başlatmada başarılı

olacaktır. Herbir reaksiyon adımının elementer olacağı kabul edilirse, başlatıcı serbest radikallerinin oluşumu için hız ifadesi, $r_{I f}$;

$$r_{I f} = 2 f k_d (I_2) \quad (3.15)$$

olacaktır. Burada f zincirleri başlatmada başarılı olan başlatıcı serbest radikallerinin kesridir ve 0.2-0.7 aralığında değerlere sahiptir. Başlama adımında R_1 'in oluşumu için hız ifadesi;

$$r_{R1} = -r_i = k_i (M)(I) \quad (3.16)$$

olacaktır. Başlatıcı serbest radikalleri için yarı-kararlı hal yaklaşımı kullanılarak;

$$r_I = 2 f k_d (I_2) - k_i (M)(I) = 0 \quad (3.17)$$

$$(I) = \frac{2 f k_d (I_2)}{k_i (M)} \quad (3.18)$$

ve başlama hızı

$$-r_i = 2 f k_d (I_2) \quad (3.19)$$

olacaktır.

Net monomer harcanma hızını yazarken ilk yaklaşım olarak monomere zincir transferi ile tüketilen monomeri ihmal edeceğiz. Net monomer harcanma hızı, $-r_M$, başlatıcıyla harcanma hızı (r_i) ve herbir büyüme adımındaki R_j radikallerinin harcanma hızları (r_p) toplamıdır.

$$-r_M = (-r_i) + (-r_p) = -r_i + k_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j \quad (3.20)$$

Uzun zincir yaklaşımı (long chain approximation, LCA) kullanılırsa; büyüme hızının başlama hızından çok daha büyük olduğu sonucu çıkar.

$$\frac{r_p}{r_i} \gg 1 \quad (3.21)$$

Bu durumda monomerin kaybolma hızı, büyüme hızına eşit olacaktır.

$$-r_M = -r_p = k_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j \quad (3.22)$$

R_j radikallerinin toplam konsantrasyonu R^* olarak alınırsa;

$$R^* = \sum_{j=1}^{\infty} R_j \quad (3.23)$$

$$-r_M = k_p M R^* \quad (3.24)$$

olacaktır. k_t , sonlanma hız sabiti $k_t = k_{tc} + k_{td}$ olarak alınırsa, bu durumda toplam sonlanma hızı

$$r_t = k_t (R^*)^2 \quad (3.25)$$

olarak elde edilir.

Polimerizasyonun başlamasından kısa bir süre sonra ortamdaki radikallerin harcanma ve oluşum hızları hemen hemen birbirine eşit olur. Yani polimerizasyon ortamındaki radikal derişimi sabit kalır ve zamanla pek değişmez. Radikalik zincir polimerizasyonu için verilen mekanizmaya dikkat edilirse radikaller başlatıcının bozunma adımıyla oluşmakta, sonlanma adımıyla ise kaybolmaktadır. Sonuç olarak

diyebiliriz ki; yarı-kararlı hal yaklaşımında başlatıcı serbest radikallerinin oluşum hızı sonlanma hızına eşittir.

$$-r_i = r_t = k_t (R^*)^2 \quad (3.26)$$

$$2 f k_d (I_2) = k_t (R^*)^2 \quad (3.27)$$

$$R^* = \sqrt{\frac{2 f k_d (I_2)}{k_t}} \quad (3.28)$$

Bu ifade monomerin kaybolma hızı için verilen eşitlikte yerine konulursa;

$$-r_M = k_p M \sqrt{\frac{2 f k_d (I_2)}{k_t}} \quad (3.29)$$

olacaktır. Dolayısıyla büyüme hızı;

$$-r_p = k_p \left(\frac{2 f k_d}{k_t} \right)^{1/2} (I_2)^{1/2} (M) \quad (3.30)$$

bağıntısı elde edilir. Görüldüğü gibi büyüme adımındaki polimerizasyon hızı monomere birinci, başlatıcıya $\frac{1}{2}$ 'inci mertebeden bağlıdır.

Radikal zincir polimerizasyon reaksiyonunda, jel etkisi olarak adlandırılan bir otokatalitik etki vardır. Bu etki polimerizasyon süresince monomer dönüşümünün artması nedeniyle artan viskoziteden kaynaklanır. Artan viskozite iki büyüyen zincir arasındaki birleşmeyi sık sık engeller ve bu yüzden sonlanma hızı da etkilenir. Bu etkinin değerini bulmak için, monomer dönüşümü ile sonlanma hız sabiti (k_t) arasındaki ampirik bağıntı aşağıda verildiği gibi alınabilir .

$$k_t = k_{tc} + k_{td} = k_{to}(y) g^2(X) = A_t \exp(-E_t \cdot y) g^2(X) \quad (3.31)$$

Burada ‘g’ jel etkisini göstermekte olup, dönüşüme bağlıdır ve $y = 1/RT$ ’dir.

$$g = \begin{cases} g(X) & X \geq X_1 & \text{(jel etkisi olduğunda)} \\ 1 & 0 \leq X \leq X_1 & \text{(jel etkisi olmadığında)} \end{cases}$$

Buna göre sonlanma hız sabiti jel etkisi olmadığı durumda;

$$k_t = k_{to}(y) = k_{to}(1/RT) \quad (3.32)$$

olarak alınabilir.

4. KESİKLİ BİR POLİMERİZASYON REAKTÖRÜNÜN MODELLENMESİ

Stiren polimerizasyonunun olduğu soğutma ceketli kesikli bir reaktörün modellenmesi için bazı varsayımlar yapılmıştır. Bunlar;

1. Reaktör içerisinde tam karışma vardır, karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağı değildir.
2. Polimerizasyon başlama, sonlanma basamaklarındaki ısı, büyüme basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir.
3. Soğutma suyunun giriş sıcaklığı sabittir.
4. Monomer değışim hızı, polimer üretim hızına eşit alınmıştır.

Reaktör için enerji denkliğı :

$$Q + (-\Delta H) r_M V - U A (T - \bar{T}_c) = V \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (4.1)$$

Ceket için enerji denkliğı :

$$\dot{m}_c C_{pc} (T_{ci} - T_{co}) + U A (T - \bar{T}_c) = V_c \rho_c C_{pc} \frac{dT_{co}}{dt} \quad (4.2)$$

$$\bar{T}_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (4.3)$$

Tüm ısı aktarım katsayısı:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{D_T x}{D_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x) h_o}} \quad (4.4)$$

$$\overline{D}_{LM} = \frac{x}{\ln \left(\frac{D_T + 2x}{D_T} \right)} \quad (4.5)$$

Burada, h_i reaktör içerisindeki ortama ait film ısı aktarım katsayısı olup, tüm ısı aktarım katsayısının hesaplanabilmesi için öncelikle h_i ve h_o değerlerinin bilinmesi gerekir.

$$\frac{h_i D_T}{k_r} = 1.01 \left(\frac{\rho N D_i^2}{\mu_r} \right)^{0.66} \left(\frac{C_p \mu_r}{k_r} \right)^{0.33} \left(\frac{H_i}{D_T} \right)^{0.12} \left(\frac{D_i}{D_T} \right)^{0.13} \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{h_i} = \frac{\mu_r^{0.33} D_T^{1.25}}{1.01 k_r^{0.67} \rho^{0.66} N^{0.66} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{h_i} = \mu_r^{0.33} S \quad (4.8)$$

Burada;

$$S = \frac{D_T^{1.25}}{1.01 k_r^{0.67} \rho^{0.66} N^{0.66} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (4.9)$$

olup, tepkime süresince sabit kabul edilmiştir.

h_o ise soğutma ceketini için film ısı aktarım katsayısı olup, deney süresince sabit alınmıştır.

$$\frac{h_o D_o}{k_{su}} = 1.86 \left(\frac{D_o}{D_T} \right)^{0.33} \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{h_o} = \frac{D_o}{2.016 k_{su}^{0.67}} \left(\frac{D_T}{m C_p} \right)^{0.33} \quad (4.11)$$

$$F = \frac{D_T x}{\overline{D}_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x) h_o} \quad (4.12)$$

olarak sabit alınabilir. Bu durumda, tüm ısı aktarım katsayısı 39 ;

$$U = \frac{1}{\mu_r^{0.33} S + F} \quad (4.13)$$

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen ampirik denklem 39 ;

$$\mu_r = \mu_o + 0.9615 \frac{\left[(M_o - M) MW \right]^{-0.654}}{(I_o - I)^{-0.588}} \quad (4.14)$$

μ_o : başlangıç anındaki viskozite değeri

$$\mu_o = 3.727 \times 10^{-3} T_o + 3.009 \times 10^{-3} M_o^2 - 327.6 I_o^3 \quad (4.15)$$

Enerji denklikleri viskozitenin ilavesi ile yeniden düzenlenirse ;

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V \rho C_p} + \frac{(-\Delta H) r_M}{\rho C_p} - \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V \rho C_p (\mu^{0.33} S + F)} \quad (4.16)$$

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{\dot{m}_c (T_{ci} - T_{co})}{V_c \rho_c} + \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V_c \rho_c C_{pc} (\mu^{0.33} S + F)} \quad (4.17)$$

Başlatıcı ve monomer kütle denklilikleri için bazı varsayımlar;

1. Reaktörde tam karıştırma olup, tüm bölgelerde sıcaklık ve konsantrasyon aynıdır.
2. Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Böylece, konsantrasyonda meydana gelen değişimler, reaksiyon esnasında oluşan değişimlere eşittir.
3. Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değişimlerinin, reaksiyon kinetiğine etkisi yoktur.
4. Zincir transfer reaksiyonları ihmal edilmiştir.
5. Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir.
6. Radikallerin aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır.
7. Stirenin ısı polimerleşmesi gözönüne alınmamıştır.
8. Jel etkisinin olmadığı varsayılmıştır, $g(X)=1$ alınmıştır.

Başlatıcı için kütle denkliği;

$$-\frac{d(I)}{dt} = 2 f k_d (I) \quad (4.18)$$

Monomer için kütle denkliği;

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p \left(\frac{2 f k_d}{k_t} \right)^{1/2} (I)^{1/2} (M) \quad (4.19)$$

4.1. Sabit ve Değişken Reaktör Sıcaklığı Koşullarının Optimizasyonu

Stirenin serbest radikalik polimerizasyonunda, önceden belirlenen son monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığı değerlerini elde etmek için gerekli deneysel parametrelerin optimizasyonu sabit reaktör sıcaklığı ve değişken reaktör sıcaklığı koşullarında yapılmıştır. Bu optimizasyon işlemlerinde başlatıcının tek seferde reaktöre atılması durumu göz önüne alınmıştır.

4.1.1. Minimum zaman optimal sıcaklık profillerinin belirlenmesi

Sabit yoğunluk kabul edilerek ve radikaller için yarı-kararlı hal yaklaşımı uygulanarak serbest radikal çözelti polimerizasyon reaktörü için aşağıdaki kütle denklilikleri yazılabilir 2 .

Başlatıcı konsantrasyonu :

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (4.20)$$

Monomer konsantrasyonu :

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 M I^{1/2} \quad (4.21)$$

Sıfırıncı moment (ölü polimer dağılımı için) :

$$\frac{d\mu_o}{dt} = k_4 k_d I + k_2 M I^{1/2} + k_3 S I^{1/2} \quad (4.22)$$

İkinci moment :

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_s S + k_m M \lambda_2 + k_t \lambda_o \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 \quad (4.23)$$

Burada ;

$$\lambda_o = \left(f k_d I / k_t \right)^{1/2} \quad (4.24)$$

$$\lambda_1 = \frac{2 f k_d I + (k_p M + k_m M + k_s S) \lambda_o}{k_m M + k_s S + k_t \lambda_o} \quad (4.25)$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 + \left(k_p M \lambda_1 \right) / (k_m M + k_s S + k_t \lambda_o) \quad (4.26)$$

$$k_1 = k_p \left(f k_d / k_t \right)^{1/2} = A_1 \exp \left(- E_1 / RT \right) \quad (4.27)$$

$$k_2 = k_m \left(f k_d / k_t \right)^{1/2} = A_2 \exp \left(- E_2 / RT \right) \quad (4.28)$$

$$k_3 = k_s \left(f k_d / k_t \right)^{1/2} = A_3 \exp \left(- E_3 / RT \right) \quad (4.29)$$

$$k_4 = 2 f \left(- v / 2 \right) \quad (4.30)$$

$$\text{Monomer dönüşümü : } X = (M_o - M) / M_o \quad (4.31)$$

$$\text{Sayıca ortalama molekül ağırlığı : } \overline{M}_n = \frac{(MW) M_o X}{\mu_o} \quad (4.32)$$

$$\text{Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı : } \overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2}{\sum M_i} \quad (4.33)$$

Minimum zaman optimal sıcaklık profilinde amaç, minimum zamanda istenilen dönüşümde (X_d) ve sayıca ortalama molekül ağırlığında ($\overline{M}_{nd}$) polimer üretimi için farklı başlangıç konsantrasyonlarında optimal sıcaklık eğrisini elde etmektir.

Monomer ve çözücüye transfer reaksiyonları ihmal edilerek Eş.4.20 – Eş.4.23 yeniden düzenlenirse ;

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (4.34)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 M I^{1/2} \quad (4.35)$$

$$\frac{d\mu_o}{dt} = k_4 k_d I \quad (4.36)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_6 M^2 \quad (4.37)$$

Burada; $k_6 = \frac{k_p^2}{k_t} = A_6 \exp \left(-E_6/RT \right)$

Minimum zaman optimal sıcaklık profili için aşağıdaki performans indeksinin sağlanması gerekir.

$$J = \int_0^{t_f} dt \quad (4.38)$$

$$\min t_f = \max \left(- \int_0^{t_f} dt \right) \quad (4.39)$$

Burada ; t_f : gerekli minimum reaksiyon süresidir.

Sistem için Hamiltonian tanımlanırsa ;

$$H = -1 - p_1 k_d I - p_2 k_1 M I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \quad (4.40)$$

burada ; p_1, p_2 ve p_3 costate değişkenleridir, bunlar için aşağıdaki bağıntılar geçerlidir.

$$\frac{dp_1}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial I} = p_1 k_d + \frac{1}{2} p_2 k_1 M I^{-1/2} - p_3 k_4 k_d \quad (4.41)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial M} = p_2 k_1 I^{1/2} \quad (4.42)$$

$$\frac{dp_3}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \mu_o} = 0 \quad (4.43)$$

Eğer kontrol değişkeni T sınırlı değilse, Hamiltonian denklemini maksimum yapan optimal sıcaklık aşağıdaki koşulları sağlar.

$$H = 0 \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0 \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0 \quad (4.46)$$

$H = 0$ koşulu Eş. 4.40'a uygulanırsa ;

$$0 = -1 - p_1 k_d I - p_2 k_1 M I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \quad (4.47)$$

$\partial H / \partial T = 0$ koşulu Eş. 4.40'a uygulanıp, gerekli düzenlemeler yapılırsa ;

$$\frac{\partial H}{\partial T} = - \left(p_1 E_d k_d I + p_2 E_1 k_1 M I^{1/2} - p_3 k_4 E_d k_d I \right) / R T^2 = 0 \quad (4.48)$$

olarak elde edilir.

Eş. 4.35 ve 4.42' den ;

$$\frac{dM}{M} + \frac{dp_2}{p_2} = 0 \quad (4.49)$$

$$\int \frac{dM}{M} = - \int \frac{dp_2}{p_2}$$

$$\ln M = - \ln p_2 + \ln C$$

$$p_2 M = C = \text{sabit} \quad (4.50)$$

Eş. 4.47 tekrar düzenlenirse ;

$$p_1 k_d I = -1 - k_1 C I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \quad (4.51)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade Eş. 4.48' de yerine konulursa ;

$$0 = E_d \left(1 - k_1 C I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \right) + E_1 k_1 C I^{1/2} - p_3 k_4 E_d k_d I$$

$$0 = E_d \left(-1 - k_1 C I^{1/2} \right) + E_1 k_1 C I^{1/2}$$

$$E_d = k_1 C I^{1/2} (E_1 - E_d) \quad (4.52)$$

$k_1 = A_1 \exp \left(-E_1 / R T \right)$ olarak tanımlanmıştır. Bu ifade Eş. 4.52'de yerine konursa ;

$$E_d = A_1 \exp \left(-E_1 / R T \right) C I^{1/2} (E_1 - E_d) \quad (4.53)$$

ifadesi elde edilir. Buradan T çekilirse ;

$$T = \frac{\left(-E_1 / R \right)}{\ln \left[\frac{E_d}{A_1 C I^{1/2} (E_1 - E_d)} \right]} \quad (4.54)$$

olarak elde edilir.

Eş. 4.54 incelenirse, sıcaklığın sadece başlatıcı konsantrasyonunun (I) bir fonksiyonu olduğu, diğer bütün terimlerin sabit olduğu görülür. Yani başlatıcı konsantrasyonunun zamanla değişimi bize zamanla sürekli olarak değişen bir sıcaklık, diğer bir deyişle optimal sıcaklık profilini verecektir.

Bu sıcaklık ifadesinde görünen E_1 ve A_1 daha açık bir şekilde ifade edilirse ;

$$k_1 = k_p \left(f k_d / k_t \right)^{1/2} = A_p \exp \left(-E_p / R T \right) \left[\frac{2 f A_d \exp \left(-E_d / R T \right)}{A_t \exp \left(-E_t / R T \right)} \right]^{1/2} \quad (4.55)$$

$$k_1 = \left(f \right)^{1/2} A_p A_d^{1/2} A_t^{-1/2} \exp \left[\left(-E_p + E_d / 2 - E_t / 2 \right) / R T \right] \quad (4.56)$$

Buradan ;

$$A_1 = \left(\frac{f}{\gamma} \right)^{1/2} A_p A_d^{1/2} A_t^{-1/2} \quad (4.57)$$

$$E_1 = E_p + E_d / 2 - E_t / 2 \quad (4.58)$$

olarak elde edilir.

$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$ koşulunun sağlanıp sağlanmadığına bakmak için 4.40 nolu eşitliğin T'ye göre iki kez türevi alınırsa ;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left(p_1 E_d^2 k_d I + p_2 E_1^2 k_1 M I^{1/2} - p_3 E_d^2 k_4 k_d I \right) / R T^2 \quad (4.59)$$

Eş. 4.47' den ;

$$p_3 = \frac{1 + p_1 k_d I + p_2 k_1 M I^{1/2}}{k_4 k_d I} \quad (4.60)$$

Eş. 4.48' den ;

$$p_3 = \frac{p_1 E_d k_d I + p_2 E_1 k_1 M I^{1/2}}{k_4 E_d k_d I} \quad (4.61)$$

Eş. 4.60 ve Eş. 4.61 birlikte çözülürse ;

$$p_2 k_1 M I^{1/2} = \frac{1}{\left[\frac{E_1}{E_d} - 1 \right]} \quad (4.62)$$

Eş. 4.60, Eş. 4.59' da yerine konulup düzenlenirse ;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left[-E_d^2 + p_2 k_1 M I^{1/2} (E_1^2 - E_d^2) \right] / R T^2 \quad (4.63)$$

Eş. 4.62, Eş. 4.63' de yerine konulursa ;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left[-E_d^2 + \frac{1}{(E_1/E_d)^2 - 1} (E_1^2 - E_d^2) \right] / R T^2 \quad (4.64)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - E_1 E_d / R T^2 \quad (4.65)$$

Eş. 4.65 incelenirse, ifadenin daima negatif olacağı görülür. Böylece $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$

koşulu da sağlanmıştır.

İstenen dönüşüm (X_d) ve sayıca ortalama molekül ağırlığına ($\bar{M}_{nd}$) ulaşmak için izlenmesi gereken optimal sıcaklık profili hesapları Çizelge 4.1'de verilen kinetik ve fiziksel sabitler kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Benzoil peroksit başlatıcısıyla stiren polimerizasyonu için kinetik sabitler ve sistemin fiziksel sabitleri

Sabit	Değeri	Birimi
A_p	1.051×10^7	1 / mol s
A_t	1.255×10^9	1 / mol s
A_d	2.6×10^{16}	1 / s
E_p	7060	cal / mol K
E_t	1680	cal / mol K
E_d	34200	cal / mol K
ΔH	-11500	cal / mol
M_o	6.092	mol / l
$\bar{M}_{nd}$	52000	g / mol
X_d	0.5	—
f	0.5	—
v	1	—
g	1	—

5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL

5.1. PID Kontrol Algoritması Genel Tanımı:

PID, modern kontrol teorisinin ortaya çıkışından bu yana en çok kullanılan kontrol algoritmalarının başında gelmiştir. Parametre ayarı iyi yapılmış bir PID kontrol edici rejim halindeki bir prosesin hassas kontrolünde oldukça başarılıdır. Ancak bu algoritma, endüstriyel uygulamalarda çok sık karşılaşılan, ayar noktasının (set point) değişimi, çalışma şartlarının değişimi, sistemin durdurulup tekrar çalıştırılması ve dış etkilerin olması gibi durumlarda prosesin değişik kriterlere göre optimumda kontrol edilmesine engel oluşturmaktadır.

Adını, Türkçeleri Oransal, İntegral, Türev olan Proportional, Integral, Derivative kelimelerinin baş harflerinden alan bu algoritmanın bileşenleri şunlardır:

Oransal Kontrol: Herhangi bir geri besleme sisteminden alınan bilginin istenen değerle karşılaştırılması ve hata ile orantılı kontrol sinyali üretilmesi.

İntegral İşlemi: Proses hatasının zaman integralinin alınarak belli bir oranda kontrol sinyaline eklenmesi.

Türev İşlemi: Prosesin izlenmesi sonucu elde edilen birim zamandaki proses değişim bilgisinin belli bir oranda kontrol sinyaline katkıda bulunması.

Oransal, integral ve türev işlemlerinin hangi ağırlıkta çıkış sinyaline etki edeceğinin saptanmasına ise parametre ayarı (tuning) diyoruz.

P(t), I(t) ve D(t) sırası ile aşağıda tanımları verilecek olan oransal, integral ve türev işlemlerini temsil ederse denklemler aşağıdaki şekilde yazılabilir [21].

$$\text{Çıkış}(t) = P(t) + I(t) + D(t)$$

$$P(t) = K_c e(t) \quad (5.1)$$

$$I(t) = K_I \int e(t) dt \quad (5.2)$$

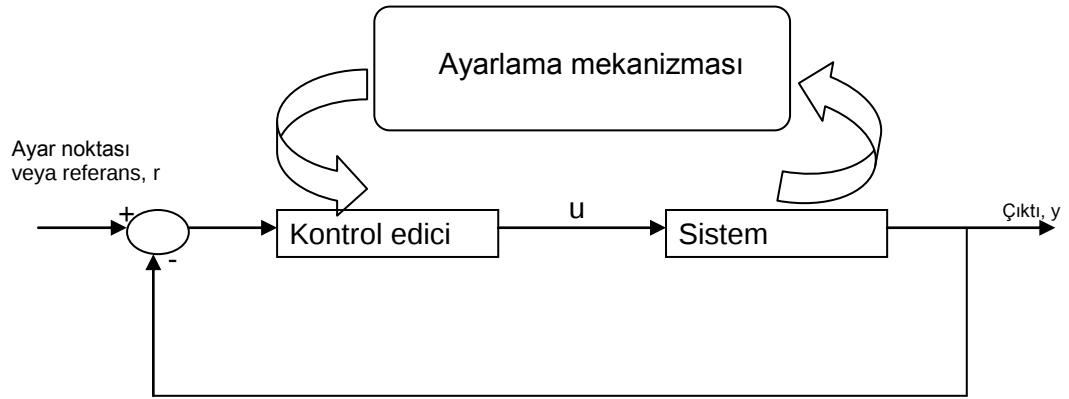
$$D(t) = K_D \frac{de(t)}{dt} \quad (5.3)$$

$e(t)$ =ayar noktası(t) - proses değeri(t)

PID denetleyici, üç temel denetleyici etkisinin üstünlüklerini tek bir birim içinde birleştiren bir denetim etkisidir. İntegral etki sisteminde ortaya çıkabilecek kalıcı durum hatasını sıfırlarken türev etkide, yalnızca PI denetleyici etkisi kullanılması haline göre sistemin aynı bağıl kararlılığı için cevap hızını artırır. Buna göre PID denetleyici organı sistemde sıfır kalıcı durum hatası olan hızlı bir cevap sağlar. Burada K_p , K_I ve K_D parametrelerinin uygun bir ayarı ile uygun bir denetleyici sağlanabilir. Eğer bu katsayılar uygun bir şekilde ayarlanmayacak olursa, PID denetleyicinin sağlayacağı üstün özelliklerden yararlanılamaz [22].

5.2. Kendinden Ayarlamalı Sistem

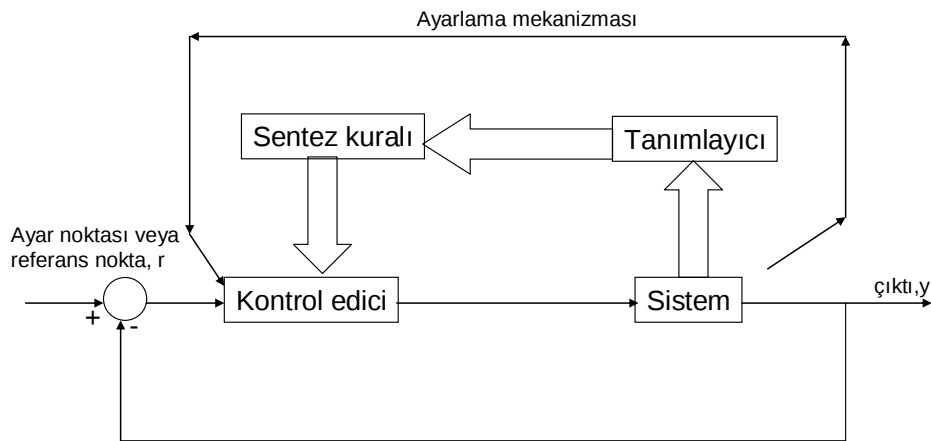
Kendinden ayarlamalı sistemde, temel basamak, zamanla değişebilen kontrol algoritmalarının kullanılmasıdır. Özellikle, kendinden ayarlamalı sistemin ana fikri, belirli bir ihtiyaç veya durumu sağlamak için, parametrelerini otomatik olarak değiştiren bir algoritma kurmaktır. Bu da, gerekli performansı sağlamak için, sistemi ekranda görüntüleyen ve kontrol edicinin katsayılarını ayarlayan bir ayarlama mekanizmasının sisteme eklenmesiyle yapılır. Şekil 5.1 bu durumu göstermektedir.



Şekil 5.1. Kendinden ayarlamalı kontrol kavramı

5.2.1. Kendinden ayarlamalı kontrol edici

Otomatik ayarlama mekanizması elde eden kendinden ayarlamalı kontrol edicinin felsefesi, ölçülen girdi ve çıktı verilerini kullanarak sistemi tanımlamak ve sonra da tanımlanan sistemi kullanarak uygun bir kontrol edicinin oluşturulmasıdır. Bu, Şekil 5.2’de gösterilmektedir [23].



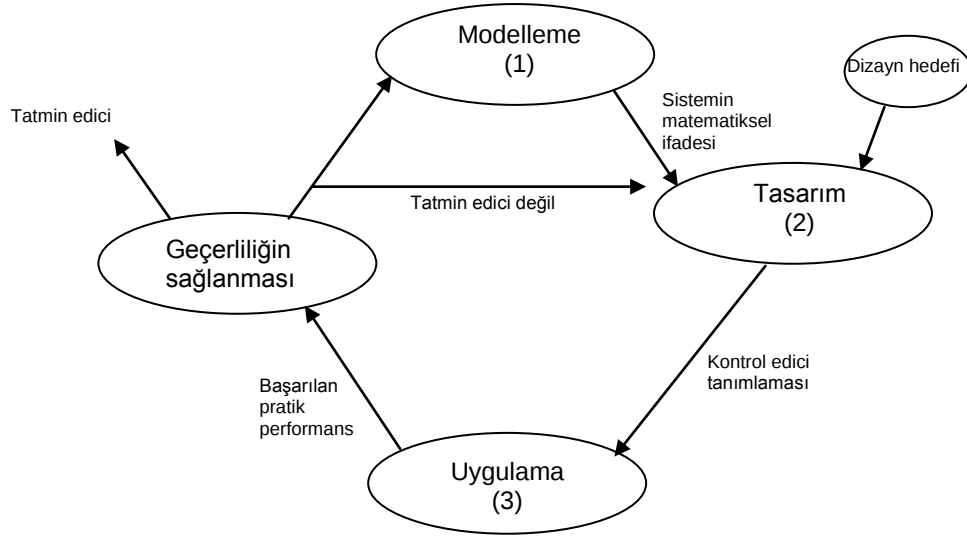
Şekil 5.2. Kendinden ayarlamalı kontrol edici

5.2.2. Kendinden ayarlamalı sistemin yapısı

Kendinden ayarlamalı sistemin amacı, bir şekilde, kontrol sisteminin belli faaliyetlerini otomatikleştirmektir. Bunun nasıl yapıldığının açıklanmasından önce, hazırlık olarak, bu faaliyetlerin neler olduğunu düşünmek gerekir.

Kontrol sistemindeki ana taslak şunlardan oluşur:

- sistemin modellenmesi,
- kontrol edicinin tasarımı,
- kontrol edicinin uygulanması.



Şekil 5.3. Kontrol sistemi tasarımında üç aşama; modelleme, tasarım, uygulama

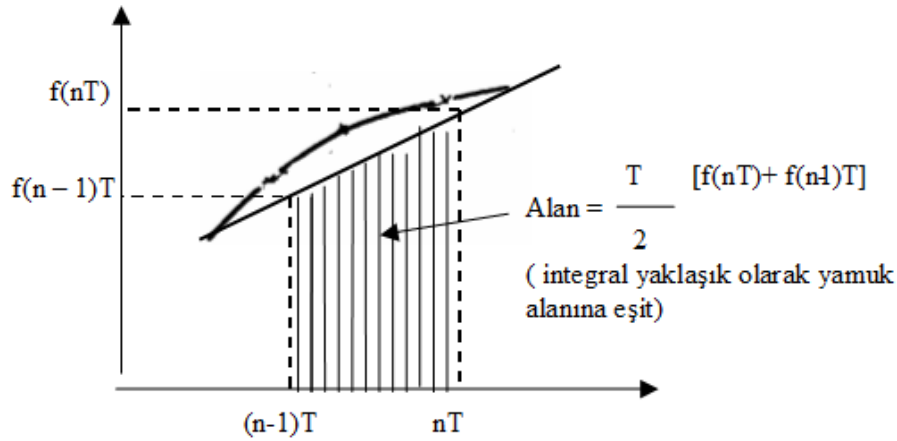
1.basamakta, mühendis, ilk olarak, elindeki problemle ilgili, sistemin matematiksel ifadesini oluşturmalıdır. 2.basamakta, matematiksel ifade, seçilen deneysel hedefi gerçekleştirecek kontrol edici için şartları sağlayacak bir algorithmada kullanılacaktır. 3.basamakta, bu şartlar uygulanacak ve tasarım hedefine göre geçerliliği sağlanacaktır. Bu üç basamak arasındaki geçerliliğin sağlanması aşaması, başarı için şarttır. Kendinden ayarlamalı sistemin bir avantajı, geçerliliğin sağlanması aşamasını çok daha hızlı olmasına yol açan, bu sıralamanın çevrimiçi olarak yapılmasıdır [24].

5.3. Kendinden Ayarlamalı PID

PID kontrol ediciler, proses kontrol uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar ve belki de en çok rastlanan kontrol edici çeşididir. Popülerlikleri, kullanım kayıtlarıyla beraber, üç terimlik geri besleme prensiplerinin operatör personeli tarafından anlaşılmasından kaynaklanmaktadır. Proportional (oransal), integral ve derivative (türevsel) terimleriyle ilişkilendirilen katsayılar, tesisten istenen yanıt alınana kadar, bilgisayarlı kontrol programına veri girişi ile ayarlanabilmektedir. Burada bir sorun ortaya çıkar ki, zamanla ve modifikasyonlar yapıldıkça ortaya çıkan proses değişimlerini etkisiz hale getirmek için, genelde periyodik yeniden-ayarlamalar gerekmektedir. Bu durumda, bu tür değişikliklerin otomatik olarak dikkate alınacağı adaptif çeşitli bir PID kontrol edicinin uygulanması mantıklı görünmektedir [25].

5.4. Kontrol Algoritmalarının Hız Şekli

Bu yöntem ardışık iki örnekleme anlarındaki kontrol edici çıkış sinyallerinin farkının alınması temeline dayanır.



Şekil 5.4. Trapezoidal kuralına göre iki örnekleme aralığı arasındaki integral

Yamuk kuralı uygulanarak integral terimi ve türev terimi için geriye dönüş fark yöntemi uygulanırsa

n. andaki bir PID kontrol edici çıktı sinyali

$$u_n = K_c [e_n + \frac{\Delta T}{2\tau_I} \sum_{k=0}^{n-1} (e_k + e_{k+1}) + \frac{\tau_D}{\Delta T} (e_n - e_{n-1})] \quad (5.4)$$

bir önceki andaki (n-1 anındaki) PID çıktı sinyali

$$u_{n-1} = K_c [e_{n-1} + \frac{\Delta T}{2\tau_I} \sum_{k=0}^{n-2} (e_k + e_{k+1}) + \frac{\tau_D}{\Delta T} (e_{n-1} - e_{n-2})] \quad (5.5)$$

Eş. 5.4 Eş 5.5' den çıkarılırsa

$$\Delta u_n = K_c [(1 + \frac{\Delta T}{2\tau_I} + \frac{\tau_D}{\Delta T})]e_n + K_c [(\frac{\Delta T}{2\tau_I} - 1 - \frac{2\tau_D}{\Delta T})]e_{n-1} + K_c \frac{\tau_D}{\Delta T} e_{n-2} \quad (5.6)$$

$$\Delta u(t) = K_c [(1 + \frac{\Delta T}{2\tau_I} + \frac{\tau_D}{\Delta T}) + (-1 - \frac{2\tau_D}{\Delta T} + \frac{\Delta T}{2\tau_I})z^{-1} + (\frac{\tau_D}{\Delta T})z^{-2}] e(t) \quad (5.7)$$

$$e(t) = [r(t) - y(t)] \quad (5.8)$$

ΔT : Örnekleme adım aralığı

Kontrol edilecek sistem için doğrusal CARMA (ARMAX) modeli kullanılmıştır. Kesikli zamandaki PID kontrol edici hız formunun kendinden ayarlamalı formata eşdeğer olduğu düşünülür.

$$u(t) = \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \quad (5.9)$$

$$S = s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2} \quad (5.10)$$

$R = 1 - z^{-1}$ yazılırsa

$$u(t) = \frac{[r(t) - y(t)][s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}]}{[1 - z^{-1}]} \quad (5.11)$$

elde edilir.

$$s_0 = K_c \left[\left(1 + \frac{\Delta T}{2\tau_I} + \frac{\tau_D}{\Delta T} \right) \right] \quad (5.12)$$

$$s_1 = K_c \left[\left(-1 - \frac{2\tau_D}{\Delta T} + \frac{\Delta T}{2\tau_I} \right) \right] \quad (5.13)$$

$$s_2 = K_c \left(\frac{\tau_D}{\Delta T} \right) \quad (5.14)$$

$$K_I = \frac{K_c}{\tau_I} \quad (5.15)$$

$$K_D = K_c \tau_D \quad (5.16)$$

Eş.5.15 ve Eş.5.16 ile gösterilen değerleri Eş.5.12-Eş.5.14 eşitliklerinde yerine yazılırsa K_c , τ_I , τ_d değerleri aşağıdaki şekilde olur:

$$K_c = \frac{s_0 - s_1 - 3s_2}{2} \quad (5.17)$$

$$K_I = \frac{s_0 + s_1 + s_2}{\Delta T} \quad (5.18)$$

$$K_D = s_2 \Delta T \quad (5.19)$$

Veya

$$\tau_I = \frac{K_c}{K_I} = \frac{(s_0 - s_1 - 3s_2)/2}{(s_0 + s_1 + s_2)/\Delta} \quad (5.20)$$

$$\tau_D = \frac{K_D}{K_c} = \frac{s_2 \Delta T}{(s_0 - s_1 - 3s_2)/2} \quad (5.21)$$

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-1) + \frac{C}{A} e(t) \quad (\text{ARMAX}) \quad (5.22)$$

$$y(t) = \frac{B}{A} z^{-1} u(t) + \frac{C}{A} e(t) \quad (5.23)$$

Eş.5.23 modelindeki eşitlikte $u(t)$ yerine Eş.5.9' deki değeri yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$y(t) = \frac{B}{A} z^{-1} \left[\frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \right] + \frac{C}{A} e(t) \quad (5.24)$$

$$\left[1 + z^{-1} \frac{BS}{AR} \right] y(t) = z^{-1} \frac{BS}{AR} r(t) + \frac{C}{A} e(t) \quad (5.25)$$

$$y(t) = \frac{z^{-1}BS}{AR + z^{-1}BS} r(t) + \frac{RC}{AR + z^{-1}BS} e(t) \quad (5.26)$$

Tailoring Polinomu olarak adlandırılan T polinomunun kutupları sistem tasarımcısı tarafından seçilir.

$$T = AR + z^{-1}BS \quad (5.27)$$

T polinomunun dereceleri arasında şu bağıntı vardır:

$$n_a + n_r = n_b + n_s + 1 = n_t \quad (5.28)$$

S polinomunun derecesi 2 , R polinomunun derecesi 1 alınmış A polinomunun katsayısı 2 , B polinomunun katsayısı 0 alınarak

$$2 + 1 = 0 + 2 + 1 = 3$$

sağlanmıştır.

İkinci derece bir sistemin transfer fonksiyonu

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1}}{1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}} u(t) \quad (5.29)$$

şeklindedir.

Eş.5.29' de u(t) yerine Eş. 5.12'deki değeri yazılırsa;

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}{\underbrace{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}_{T \text{ polinomu}}} \quad (5.30)$$

Ayrıca T polinomu aşağıdaki şekilde de tanımlanabilir.

$$T = 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} \quad (5.31)$$

t_1, t_2, t_3 kullanıcı tarafından seçilir. S polinomunun katsayıları aşağıdaki denklemlerden hesaplanır:

$$s_0 = \frac{(t_1 - a_1 + 1)}{b_0} \quad (5.32)$$

$$s_1 = \frac{(t_2 - a_2 + a_1)}{b_0} \quad (5.33)$$

$$s_2 = \frac{(t_3 + a_2)}{b_0} \quad (5.34)$$

s_0, s_1 ve s_2 değerleri hesaplandıktan sonra Eş.5.12-Eş.5.14 numaralı denklemlerden K_c, τ_d, τ_I değerleri hesaplanır [26].

5.5. Genetik Algoritma

Genetik algoritma yapay zekanın gittikçe genişleyen bir kolu olup evrimsel hesaplama tekniğinin bir parçasını oluşturmaktadır. Değişen çevre şartlarına uyum sağlamada her birey farklılık gösterir yani doğal seçim ilkesini benimsemiş olan Darwin tarafından ortaya atılmış teoridir. Bu teoriye göre; evrimsel değişime en iyi uyum gösteren canlı hayatta kalır ve zayıf olan bireylerin taşıdıkları genleri birer birer yok olurken en iyi olan bireyin genleri hayatta kalır.

Doğal seçimle en iyi olanın yaşaması prensibine dayalı olarak biyolojik sistemlerdeki gelişim sürecini simüle eden genetik algoritmalar ilk defa Michigan Üniversitesinden John Holland tarafından 1975'te önerilmiştir. Daha sonra 1992 yılında John Koza genetik algoritmayı kullanarak çeşitli görevleri yerine getiren programlar geliştirdi ve bu metoda Genetik Programlama adını verdi.

Genetik algoritma geleneksel yöntemlerle çözümü oldukça zor veya imkansız olan problemlerin çözümünde kullanılan bu yöntem, mühendislik problemlerinde optimizasyon amaçlı olarak kullanılmaya başlanmıştır 14,27 .

5.5.1. Genetik Algoritma Yöntemi

Algoritma ilk olarak popülasyon denilen bir çözüm (kromozomlarla ifade edilir) seti ile başlatılır. Bir popülasyondan alınan sonuçlar bir öncekinden daha iyi olması beklenen yeni bir popülasyon oluşturmak için kullanılır. Yeni popülasyon oluşturmak için seçilen çözümler uyumluluklarına göre seçilir, bunu nedeni ise uyumlu olanların daha iyi sonuçlar üretmesi olasıdır. Bu istenen çözüm sağlanıncaya kadar devam ettirilir.

5.5.2. Genetik Algoritmanın Aşamalarına Genel Bakış

Başlangıç: n adet kromozom içeren popülasyonun oluşturulması (problemin uygun bir çözümü).

Uyumluluk: Her x kromozomu için uyumluluğun $f(x)$ değerlendirilmesi.

Yeni popülasyon: Yeni popülasyon oluşuncaya kadar aşağıdaki adımların tekrar edilmesi.

Seçim: İki ebeveyn kromozomun uyumluluğuna göre seçimi (daha iyi uyum) seçilme şansını arttırır.

Çaprazlama: Yeni bir fert oluşturmak için ebeveynlerin bir çaprazlanma olasılığına göre çaprazlanması. Eğer çaprazlama yapılmazsa yeni fert anne ve babanın kopyası olacaktır.

Mutasyon: Yeni ferdin mutasyon olasılığına göre kromozom içindeki konumu(lokus) değiştirilir.

Ekleme: Yeni bireyin yeni popülasyona eklenmesi.

Değiştirme: Algoritmanın yeniden çalıştırılmasında oluşan yeni popülasyonun kullanılması.

Test: Eğer sonuç tatmin ediyorsa algoritmanın sona erdirilmesi ve son popülasyonun çözüm olarak sunulması.

Döngü: Adıma geri dönülmesi.

Genel bir yapısı olan genetik algoritma her türlü problemlere uygulanabilir. Burada kromozomların tanımlanması genellikle ikili düzendeki sayılarla yapılır ve çaprazlama işlemi için kullanılan bireyler iyi bireylerden seçilir.

Genetik algoritma kullanılarak yapılan problem çözümlerinde algoritmanın ne zaman sonlanacağına kullanıcı karar vermektedir. Genetik algoritmanın belli bir sonlanma kriteri yoktur, sonucun yeterince iyi olması veya yakınsamanın sağlanması algoritmanın durması için kriter olarak kullanılabilir 15 .

6. POLİMER KOMPOZİTLERİ

Kompozitler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesiyle hazırlanan malzemelerdir. Kompozitleri oluşturan maddelerin arasında birincil etkileşimler bulunmaz ve çoğu kez kompozitteki bileşenlerin birbirleri ile temas ettiği noktalar gözle ayırt edilebilir. Kompozit malzemeleri hazırlamaktaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında birleştirebilmektir.

Kompozit malzemeler, yüksek mukavemet, hafiflik, tasarım esnekliği, boyutsal stabilite, yüksek dielektrik direnimi, korozyon dayanımı, kalıplama kolaylığı, yüzey uygulamaları, yüksek ısıl dayanım, şeffaflık özelliği, yüksek kimyasal direnç, titreşim sönümlendirme, akustik iletkenlik, ses tutuculuğu gibi avantajlar sağlar. Ayrıca karmaşık parçaların tek olarak üretilmesinden dolayı, ara parçaları ve üretim süresi azalmaktadır. Malzemenin kalitesi ise üretim yöntemlerinin kalitesine bağlıdır 28,29 .

Kompozit malzemelerin kullanımı uzun yıllar öncesine dayanır. Çamur ile saman (kerpiç) veya diğer bitkilerin karıştırılması ile hazırlanan kompozitler, ilk kullanılan yapı malzemeleridir. Ticari amaçla üretimi yapılan liflerle takviye edilmiş ilk polimerik kompozitler, fenolik reçinelerden ve melamin reçinelerinden hazırlanmıştır.

En basit kompozit malzeme, takviye edici ve matris adları verilen iki bileşenden oluşur. Takviye edici, kompozitin mekanik dayanıklılığından sorumludur ve dayanıklılığı artırıcı etkisi çoğu kez kompozit içerisindeki hacmi %10'u geçtiğinde gözlenmeye başlar.

Kompozitin matris bileşeni, takviye maddesini bir arada tutma yanında takviye ediciyi dış etkenlerden korur, ayrıca kompozitin şeklini belirler. Bir kompozitin kullanım sıcaklığı matrisin kullanım sıcaklığı ile sınırlıdır. Matris malzeme kompozit

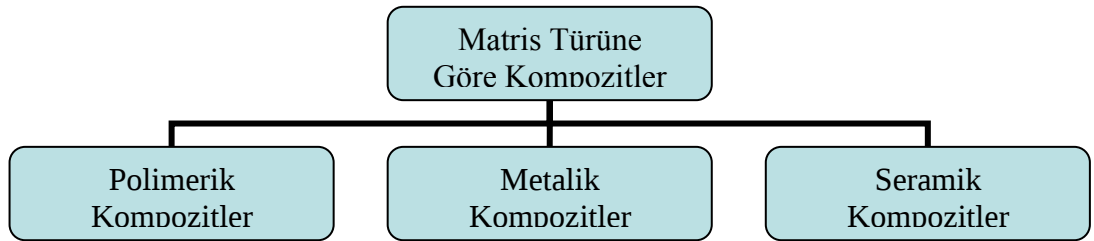
boyunca sürekli faz halindedir, takviye edici genellikle kompozitin kesikli fazıdır. Bu kesikli faz genelde, sürekli fazdan daha sert ve dayanıklı olduğundan, “takviye veya takviye malzemesi”, sürekli faz ise “matris” adını alır 30,31 .

Polimerik kompozitler uzay araçlarındaki metal parçaları, daha hafif ve dayanıklı başka malzemelerle değiştirilmek amacıyla geliştirilmişlerdir. Kompozitlerin spesifik dayanıklılığı cam lif takviyeli çoğu kompozitin birim kütle başına vurma dayanımları, çelik ve titanyum gibi metallerle karıştırılabilir düzeydedir.

6.1. Kompozitlerin Gruplandırılması

Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılabilirler. Bunlardan en yaygın olanı, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılır.

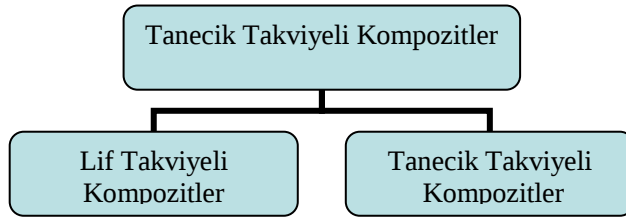
Matris türüne göre kompozitler;



Şekil 6.1. Matris türüne göre kompozitler

şeklinde üçe ayrılırlar.

Takviye edici açısından kompozitlerin gruplandırılması ise, takviye edicinin geometrik şekline bakılarak yapılır. Bu yaklaşımla kompozitler;



Şekil 6.2. Tanecik takviyeli kompozitler

şeklinde iki gruba ayrılırlar.

6.1.1. Matris malzemeler

Kompozitlerde polimerler, metaller, seramikler matris olarak kullanılan maddelerdir. Bu maddeler içerisinde polimerlerin özel bir yeri vardır ve kompozitlerin çoğu polimer matrislerden hazırlanır.

Polimer Matrisler:

Polimer matris seçimi sırasında, mekanik özellikler, geniş bir sıcaklık aralığında boyutsal kararlılık, sıvılardan etkilenmeme değerlendirilmesi gereken önemli noktalardır.

Mekanik özellikler açısından matristen yüksek germe modülü, yüksek kopma dayanımı gibi özellikler beklenir. Termoplastikler yapıları gereği, belli sıcaklıklara kadar boyutlarını (şekillerini) korurlar ve camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yumuşamaya başlarlar. Bu nedenle matris malzeme açısından yetersizdirler.

Polimerler sıvılarla etkileşime yatkın oldukları için kompozitin temas ettiği sıvıların, kompozitin sürekli fazı olan matrisi çözmemesi, şişirmemesi veya herhangi bir özelliğinde zayıflatıcı etki yapmaması gerekir. Termoset grubu polimerler sıvılara direnç açısından çözünebilir karakterdeki termoplastiklerden daha üstün özellikler gösterir. Termoplastik matrislerin ise vurma dayanımı termoset matrislerden daha

iyidir ancak uzun süreli yüklemelerde boyutlarını değişmesi nedeniyle termoplastik matrisin polimerik kompozitlerde kullanımını sınırlıdır.

Termoplastikler:

Termoplastik malzemeler ısı ile eritilebilir ve soğutma ile katılaştırılırlar. Termoplastikler moleküller çapraz bağlanma yapmadıklarından esnektirler ve yeniden şekillendirilebilirler. Sıcaklık arttıkça viskozitesi düşer. Sıvı halde bulunduğu sıcaklıklarda viskozite hali yüksektir. Bu nedenle ara yüzey bağı termosete göre daha zordur. Ancak şekillenme kapasitesi iyi olduğundan termoplastik kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu polimerler kristalin ya da şekilsiz (amorf) olabilir. Amorf termoplastiklerde moleküller gelişigüzel düzenlenmiş bir yapıdadır. Kristalin bölgede ise moleküller sıkı paketlenmiş düzenli bir yapıdadır 28,31 .

Moleküllerin karmaşık yapıda olması nedeniyle plastiklerin %100 kristaliteye ulaşmaları mümkün değildir. Düşük katılık ve dayanım değerleri sebebiyle; yapısal uygulamalarda dolgu ve takviye elemanlarına gereksinim duyarlar. Termoplastikler, genellikle termosetlere göre özellikle yüksek sıcaklıklarda, düşük dayanım gösterirler 31 .

Termosetler:

Termoset matrisler, küçük monomer moleküllerini, uzun ve aralarında kuvvetli bağlar bulunan polimer molekülleri haline getiren kimyasal reaksiyon sonucu oluşur. Termosetler, polimerizasyonla iki kademede elde edilir. Birincisi malzemeyi ihtiva eden monomerler lineer zincirlerin bir araya getirdiği reaktörlerde başlarken ikinci polimerizasyon işlemi kalıplama işlemi esnasında sıcaklık ve basınçla reaksiyona girmeyen kısımlar sıvılaşarak molekül zincirleri üç boyutlu yapıya sahip olurlar ve rijittirler. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için genellikle katılaştırıcı kullanılır. Termosetler tekrar ısıtılarak yumuşatılamazlar. Termoset reçineler izotropiktirler.

Termal stabilite, kimyasal direnç, düşük yoğunluk termosetlerin avantajlarıdır 28,31 .

Elastomerler:

Elastomerler, termoset polimerler gibi çapraz bağlı uzun zincirlerden oluşur. Bunlar çok düşük gerilimlere maruz kaldığında büyük elastik deformasyon yapma yeteneği olan polimerlerdir.

Metal Matrisler:

Metallerin, liflerle veya taneciklerle takviye edilmesiyle oluşan bir kompozit türüdür. Metal matrisli kompozitlerin dış etkilere, yüksek sıcaklıklara dayanımı, modülü ve akma dayanımı oldukça yüksektir.

Alüminyum ve alaşımları, en önemli metal matrisleridir. Saf alüminyum, korozyona karşı direncin arandığı alanlarda, alaşımları ise birim kütle başına yüksek dayanım özelliğinin arandığı alanlarda kullanılır. Alüminyum dışında titanyum, magnezyum ve berilyumda metal matrislerin hazırlanmasında kullanılır.

Seramik Matrisler:

Seramik kompozitler $\text{Li}_2\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, SiO_2 ve $\text{BaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ (SiC ile) gibi seramik matrislerden hazırlanır. Takviye edici olarak daha çok Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 vb maddeler kullanılır.

Seramik kompozitlerin içerisinde boşlukların bulunma olasılığı yüksektir. Bu boşluklardan geçen takviye lifleri, matris ile çevrilmemiş haldedirler ve kompozite uygulanacak yüklemelerle eğilebilir veya kırılabilirler. Bu sorun seramik kompozitler içerisine bağlayıcı adı verilen maddeler katılarak giderilir. Bağlayıcılar,

kompozitteki boşlukları doldurmanın yanı sıra, matris ile takviye lifleri arayüzeyinde esnek bir tabaka oluşturarak matris-takviye edici yapışma düzeyini yükseltirler.

6.1.2. Takviye malzemeleri

Dolgu maddeleri yapı ve bileşimleri ile polimerlerden çok farklı olan ve plastiklere katı halde karıştırılan katkılardır. Bu katkılar genellikle inorganik maddelerdir. İnert dolgu maddeleri plastiklere, miktarlarını artırarak fiyat düşürmek amacıyla katılırlar. Buna karşılık reaktif (etkin) dolgu maddeleri, plastiğe katıldıklarında bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerde iyileşme ve gelişme sağlarlar. Bu nedenle reaktif dolgu maddelerine takviye edici katkılarda denilmektedir.

Kompozitlerde farklı geometrilerde tanecikler ve lifler takviye amacıyla kullanılırlar. Liflerin boyları, kesitlerinden belirgin olarak büyüktür. Tanecikli takviye edicilerin ise üç yöndeki boyutları farklıdır ve belirgin farklılık bulunmaz.

Genel bir kural olarak kompozitlerin mekanik dayanımı içlerindeki lif miktarı arttıkça yükselir, lif oranı belli bir değere ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Bunun nedeni, lif artışına bağlı olarak kompozit içerisindeki polimer miktarının azalmasıdır.

Lif geometrisindeki her türlü malzeme kompozitler için bir takviye maddesi olabilir. Cam, karbon, aramit, bor, polietilen, poliamit, poliester, doğal lifler veya dokumalar kompozit hazırlamada kullanılan liflere örneklerdir.

Polimerik kompozitlerin hazırlanmasında takviye amacıyla lifler dışında, tanecikli malzemelerde kullanılmaktadır. Bunlar arasında karbonatlar, kil, mika, silikatlar, mikroküreler, tarımsal atıklar, metal tozları veya parçaları, pudra sayılabilir.

Tanecikli takviye ediciler ucuz olmasının yanı sıra kompozitlerinin yapımı kolaydır ve karmaşık geometrili ürünlerde sorun yaratmazlar. Ancak kompozitlerinin mekanik özellikleri zayıftır. Tanecik takviye ediciler, kompozit kalitesini artırmak amacıyla genelde bir ön yüzey işleminden geçirilirler. Yüzey işleminden geçirilmiş

killerin saflığı, beyazlığı, modülü, esneme dayanımı, eğilme direnci artmaktadır
30 .

6.1.3. Dolgu maddelerinin plastiğin özelliklerine etkileri

Bazı dolgu maddeleri içine katıldıkları polimerik malzeme ile kimyasal bağlar oluşturarak onu fiziksel ve mekanik açıdan takviye ederler.

Polimer matrisi içinde dolgu maddelerinin varlığı durumunda, polimer zincirleri, mümkün olabilen her konformasyonu oluşturamazlar. Ayrıca polimer zincirleri yer yer dolgu maddesine ikincil elektriksel yük kuvvetler ile bağlanırlar ve böylece hareketliliklerinde yer yer azalmalar meydana gelir. Bu nedenlerle, dolgu maddesi katılan polimerin camı geçiş sıcaklığında belirgin yükselmeler olabilir. Bu kapsamda, dolgu maddelerinin polimer içinde homojen dağılmış olması veya olmaması önem taşır. Dolgu maddesinin toplam yüzey alanı, yüzey enerjisi ve gözenekliliği, plastiğin fiziksel ve mekanik özelliklerine etki derecesini belirler.

Dolgu maddesi içeren polimere mekanik bir gerilim uygulandığında, kolaylıkla enerji soğurarak polimer zincirleri dolgu maddesi üzerinden kayabilmekte ve uygulanan gerilime daha dayanıklı bir davranış göstermektedir.

İnert dolgu maddelerinin, içine katıldıkları plastiklerde, yoğunluğun artması, elastik modülü ile sıkıştırılmaya (compressive) ve esnetilmeye (flexure) dayanımının artması, kalıpta çekme miktarının azalması, sertliğin azalması ve işlenmiş ürün yüzeyinin iyileşmesi, ısıya deformasyon sıcaklığının artması ve mekanik özelliklerinin sıcaklıktan etkilenme düzeyinin azalması buna karşılık aynı özelliklere, dolgu maddesi katılmış ve katılmamış polimerler için önemli bir fark olmaması etkilerini yaratmalıdır.

Reaktif dolgu maddelerin içine katıldıkları plastik malzemelerde, kopma mukavemeti ve kopma geriliminin artması, elastik modülünün artması, esnekliğin azalması, ısıyla

deformasyon sıcaklığının artması ve mekanik özelliklerin sıcaklıktan etkilenme düzeyinin azalması, kalıpta çekme miktarının azalması, darbe dayanımının artması, yük altında soğuk akma (creep) özelliğinin iyileşmesi, etkilerinin oluşması beklenmektedir 37 .

6.2. Polistiren

Polistiren kolay işlenen ve özellikleri iyi olan bir termoplastiktir. Kristal berraklığında, mükemmel termik ve boyutsal stabilitesi, iyi elektriki özellikleri, yüksek kırılma gücü ve çekme direnci olan bir plastiktir. Şeffaf, sert özellikleri kimyasal olarak değiştirilerek opak kırılmaz bir madde haline getirilebilir. Bu değişmeyi sağlayan komonomer ve katkı maddeleridir. Uzama ve çarpma direnci için kauçuk, kimyasal direnç için akrilonitril, sertlik ve termal uzamanın düşürülmesi için cam elyafı, ışık stabilitesi için metilmetakrilat ve düşük yoğunluk için köpük yapıcı maddeler kullanılır 37 .

6.3. Silika

Silika olarak adlandırılan SiO_2 doğal mineral ve sentetik amorf silika şekillerinde kullanılır. Silika serbest halde bulunmasının yanı sıra diğer metal oksitleriyle de beraber bulunur. Silikanın kristal halinde en saf şekli kuartzdır. Kuartz çeşitli renklerde bulunur ve bunların arasında ametist ve opal kuartzın birer çeşitleridir. Silisyum dioksitin diğer saf şekilleri arasında tridymite ve cristobalite bulunur. Saf olmayan silisyum dioksit ise kum, feldspar ve kayalar halinde bulunur.

Silika çok aşındırıcı bir dolgu malzemesidir ve proses esnasında kalıplama yüzeyine zarar verebilir. Bundan dolayı silika dolgu malzemeli ürünlerin işlenmesi zordur. İşlenebilmeleri için tungsten karbür veya elmas kesme aygıtları kullanmak gerekir 41 .

Yüksek kalitedeki kumun yıkanıp, kurutulup, öğütülmesi ve hava ile yüksek flotasyona tabi tutulması sonucu elde edilen kum plastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılır. Kumun içerisinde % 1 oranında alümina ve demiroksit bulunmaktadır. Tabiatta bulunan en ince silika Novatice olarak bilinen kumdur.

Silika kimyasal maddelere ve ısıya karşı oldukça dayanıklıdır. Isı genleşme katsayısı düşük olup ısı iletkenliği yüksektir. Çok iyi elektrik yalıtkanlığının yanında şeffaflığı da vardır. Yoğunluğu $2.65 - 2.70 \text{ g/cm}^3$ olup, Mohs skalasında sertliği 7.0'dır. Bu özelliğinden dolayı aşınmaya karşı büyük bir direnç gösterir.

Bu çalışmada takviye sistemi olarak fume silika kullanılmıştır, amorf silikon dioksitten oluşur. Fume silikanın oluşum prosesi şu aşamalarla gerçekleşir. Uçucu triklorosilan, hidrojen ve oksijen alevin içine yerleştirilir, alevin içindeyken yaklaşık 1200°C 'deki hidroliz sonucu, fume silika ve hidrojen klorür oluşur. Alevin içindeki reaksiyon koşullarında, yüksek viskoziteli yaklaşık 10 nanometre boyutundaki birincil, SiO_2 tanecikleri ortaya çıkar, bu taneciklerin yüzeyleri pürüzsüzdür 37 .

6.4. Nanokompozitler

Nanoteknolojinin özü, moleküler boyutta çalışarak, moleküler yapısı yenilenmiş büyük yapılar elde etmektir. Malzemenin nanometrik boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Nano kompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan maddelerdir.

Nanobilim ve nanoteknoloji terimlerindeki nano ön eki uzunluk biriminden ileri gelmektedir. Nanometre metrenin milyarda biridir. Nanobilim ve nanoteknoloji 1 ile 100 nm boyutundaki maddelerden yeni yapılar oluşturma, analiz etme, kontrol etmeyi esas alır. Nanobilim önemli mesafeler almıştır ancak nanoteknoloji gelişiminin henüz başındadır. Nanobilim fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimlerinin doğruları ve yöntemlerini kullanarak atom dizilişi, maddenin nanoboyutlarda yeniden yapılandırılmasını ve karakterizasyonunu inceler. Nanoteknoloji ise nanobilimin bulgularını ve geliştirdiği yöntemleri mühendislik disiplini ile ürüne dönüştürür. Nanoteknolojik bariyer film ve kaplamalar sert ve elastik ambalaj sektöründe önemli avantajlar sağlamaktadır ve bu malzemeler üstün aşınma direnci göstermektedir.

Polimer-kil nanokompozitler, 1 ila 100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur. Nano boyutlara getirilmiş olan inorganik bir maddenin (kil) organik bir matris (polimer) içerisinde homojen olarak dağılmasıyla elde edilen malzemeler, düşük termal genleşme özelliğine sahip olmaları nedeniyle genel olarak yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi mekanik dayanım göstermektedirler. Ayrıca diğer üstün özellikleri sayesinde son 15 yıldır bir çok malzemeye alternatif olarak kullanılmaktadırlar.

Bütün nanokompozit çeşitleri içinde doğal kil ve silikat tabakasına dayanan çeşitler en çok kullanılan türlerdir. Çünkü kil materyalleri çok kolay bulunabildikleri gibi,

araya girme kimyasıda uzun zamandır çalışılan bir konudur. Dispersiyon ile elde edilen nanometrik boydaki taneciklere sahip olması bu nano kompozitlerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özelliklerinin saf polimerlere ve konvensiyonel kompozitlere oranla üstün olmasını sağlamaktadır. Nano kompozitlerin malzemeye getirdiği diğer üstünlüklerde modülü arttırması, güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilir 42,43 .

6.4.1. Kil bazlı nanokompozitler

Killer doğal minerallerden oluşmaktadır. Yapısı ve saflığı kompozitin performansını belirler. Nanokompozitler için kullanılan killer genellikle alüminyumsilikat içermektedir. Levhalar halinde üst üste konumlanmış yapısında silika (SiO_2) tetrahedra alümina (AlO_6) oktahedra yapıya bağlıdır.

Nanoboyutlu malzemelerle üretilmiş ambalajlar ‘akıllı ambalajlar’ olarak tanımlanır. Plastik veya film içerisinde disperse edilen nanoparçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer oluştururlar. Bu amaçla kullanılan nanokil aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlar. Örneğin nanoboyuttaki çok az miktardaki kil parçacıklarının yüzeyi polimer ile sarıldığı zaman oksijen ve neme karşı kuvvetli bariyer özellik, yüksek ısı direnç özelliğine sahip olur. Bu yeni teknoloji hafif, koku ve hava geçirmeyen uzun süre tazeliğini koruyan gıda ambalaj sektöründe kullanımı yaygınlaşmaktadır 43 .

6.5. Nanokompozit Sentezi

Polimer-kil nanokompozitleri üretebilmek için temelde dört farklı yöntem uygulanmaktadır.

1. Çözelti Yaklaşımı

2. In-Situ Polimerizasyonu
3. Eriyikten Hazırlama Yaklaşımı
4. Sol-Jel Yöntemi

6.5.1. Çözelti yaklaşımı

Polimer uygun bir çözücü içinde çözünür. Polimer tabakaların üstünde absorplanır. Daha sonra çözücü buharlaştırılır ve tabakalar polimerin arasına yerleşerek düzgün çok katlı bir yapı oluşturmak için yeniden birleştirilir. Endüstriyel uygulamalar için çok miktarda çözücü kullanıldığından uygun değildir 44,45 .

6.5.2. In-Situ polimerizasyonu

Yöntem, monomer moleküllerinin şişmiş olan plakaların arasına girerek polimerleşmesi sonucunda oluşan yapıdır. In-situ polimerizasyonunda monomer moleküllerinin polaritesi etkisiyle kil tabakaları arasına yerleşir ve polimerizasyon olur. Polimerizasyon reaksiyon ısısı ya da radyasyonla, uygun bir sertleştirici veya katalizör yardımıyla başlatılır 45 .

6.5.3. Eriyikten hazırlama yaklaşımı

Tabakalı silika eriyik fazdaki termoplastik ile mekanik olarak karıştırılır. Nanokompozit hazırlamak için karışıma camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde işlem yapılır, çözücüye gerek yoktur. Eğer tabakaların yüzeyleri polimerlerle yeterince uyuşabilir bir yapıdaysa tabakalar arasındaki bölgeye polimer zincirleri yerleşir ve nanokompozit oluşur 46 .

6.5.4. Sol-Jel yöntemi

Kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme kelimelerinin kısaltılışıdır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içerir. Toz kaplama ve fiber üretiminde, mükemmel olması istenilen tozların, saf ve homojen, boyutunun ise mikronun altında ve dar bir dağılım aralığı olması istenilen sistemlere uygulanır 45 .

7. KOMPOZİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

7.1. Termal Özellikler ve Karakterizasyon

Plastik malzemelerin genişleme katsayısı, ısı iletkenliği, ısıyla bozulma sıcaklığı, ısı direnci ve yanıcılığı en önemli termal özellikleridir. Plastiklerin düşük ısı iletkenliği, büyük sıcaklık gradyanları meydana getirir ve bu nedenle plastikler ısı yalıtıcı maddeler arasında yer alırlar. Düşük ısı iletkenliği plastiğe yalıtım gibi üstün özellikler sağlarken, kütle halinde istenen sıcaklığa düzgün bir şekilde çıkaramama gibi olumsuz özellikler de kazandırır. Genel olarak plastiklerin ısıya karşı dirençleri oldukça düşüktür bu nedenle plastik malzemelere termal dayanımı artırmak için çeşitli katkı maddeleri ilave edilir 38 .

“Termal Analiz”, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması ya da soğutulması sırasındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi ile yorumlanmasıdır. Tam bir termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastiklik özellikleri gözlenir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürünün kalite kontrolü açısından faydalı olur. Plastik malzemeler, termal analizin en geniş uygulama alanlarından birisidir 32 .

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu analiz tekniği bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak verir. Örneğin bir maddenin dehidratasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zaman veya

sıcaklığa bağlı olarak gözleyebilme olanağı vardır. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkacak uçucu maddeler sistemden ayrılacağı için ağırlıkta azalma kaydedilir. Termogravimetrik analiz verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiğini aydınatabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da bilgi verir 32 .

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilmektedir 33 .

TGA yönteminden elde edilen bilgiler, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile termal karakterizasyon yönteminden elde edilen bilgilere göre daha sınırlı olmasının başlıca nedeni, sıcaklık değişiminin analitin kütlesinde bir değişim oluşturması gereğindendir. Enerji dönüşümü yaratan dönüşümler (fiziksel veya kimyasal) mutlaka bir ağırlık değişimi yaratmayabilir. Böyle bir değişim prosesinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre termogramı alınabilecekken, termogravimetrik analizde hiçbir şey gözlenmeyecektir. Saf bir katı maddenin ergimesi bu duruma örnek verilebilir. Ergime sırasında dışarıdan enerji absorplanır fakat hiçbir ağırlık değişimi olmaz. Ancak bunun aksi doğrudur. Yani her ağırlık değişim prosesinde mutlaka bir enerji değişimi de olur. Bu sırada absorplanan veya serbest kalan enerji miktarı Diferansiyel Taramalı Kalorimetre yöntemiyle ölçülebilir 33 .

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile termal karakterizasyon, değişimlerin absorplanan veya açığa çıkan ısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi ve

tanımlanması temeline dayanır. DSC yöntemi ile maddelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime , kaynama, kristallenme ve termal bozunma yapıları incelenir.

DSC hücresi esas olarak iki adet kalorimetreden oluşmaktadır. Bunlardan birine örnek içeren kapsül diğerine ise referans içeren kapsül yerleştirilir. Değişen sıcaklıkla birlikte her iki kapsüle aktarılan ısı farkı milivolt olarak algılanarak buradan örnek kapsülündeki örneğin aldığı veya verdiği ısı kayıt edilir. Bu ısı farkı organik veya inorganik esaslı herhangi bir malzemedeki enerji alışverişi ile paralel giden herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişimi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak açıklayabilme imkanı verir. Bu tür termal analizde de örnek madde ve bir referans maddesi belli bir sıcaklık programı altında kontrollü olarak ısıtılır veya soğutulur. Bu esnada eğer referans maddede fiziksel veya kimyasal bir değişiklik oluyorsa ya enerji absorplanacak ya da enerji açığa çıkacaktır. Dolayısıyla referans madde ve örnek sıcaklıklarını aynı düzeyde tutabilmek için sistem tarafından örnekten ısı alınması veya örneğe ısı verilmesi gerekir. Bu ısı alışverişi, örnek maddenin geçirdiği dönüşümde söz konusu olan enerji değişimi ile aynıdır. Bu enerji dengesi Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry) ile gözlenerek yorumlanır 32 .

7.2. Mekanik Özellikler ve Karakterizasyonu

Plastik malzemeler kırılganlık, yumuşaklık ve sertlik gibi mekanik özellik gösteren maddelerdir. Metal, seramik gibi malzemelere göre dış etkenlere karşı daha duyarlıdırlar.

Sertlik Testi

Shore sertlik deneyi polimerlerin sertliğinin ölçülmesinde ve mukayese edilmesinde kullanılan kolay ve ekonomik bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu amaç için kullanılan Shore sertlik cihazı ile elmas uçlu bir çekicinin sabit bir yükseklikten yatay konumundaki numune yüzeyine serbest olarak düşürülmesi ile bağlı Shore sertlik

değerleri ölçülmektedir. Polimer sertliği, elastik yüzey mukavemetinin toplam sıkışmaya karşı bir fonksiyonu olduğundan, elmas uçlu çekicinin zıplama yüksekliği test edilen malzemenin sertliğinin bir göstergesi olarak ortaya çıkmaktadır.

7.3. Yüzey Karakterizasyonu

Kompozit malzemelerde kırılma yüzeyinin incelenmesine dayanarak; takviye sistemiyle matris sistemi ara yüzeyi, matris içindeki partikül dağılımı ve matrisin takviye sistemini ıslatabilirliği hakkında bilgiyi taramalı elektron mikroskopisi yöntemini kullanarak elde edebiliriz.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir 36 .

8. DENEY YÖNTEMİ VE DÜZENİĞİ

Bu çalışma, temel olarak iki deneysel aşamadan oluşmuştur, ilk aşamada optimum işletme şartları daha önceden belirlenmiş olan stiren monomerinin radikalik polimerizasyonu kontrollü bir şekilde gerçekleştirildikten sonra, ikinci aşamada, bu yöntemle elde edilen polistirenin nano boyutta silika parçacıkları ile oluşturulan kompozitin karakterizasyonu incelenmiştir.

Stiren polimerleşmesi soğutma ceketli dökme camdan yapılmış bir kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Genetik algoritma yöntemi ile kendinden ayarlamalı PID kontrolü bu sistemde uygulanarak, prosesin sıcaklık kontrolü visiDAQ programı ile gerçekleştirilmiştir.

İstenilen optimum koşulları sağlayabilmek için ilk olarak su deneyleri ile yatışkın hal koşulları belirlenerek, daha sonra polimerleşme deneyleri yapılmıştır.

Polimerleşme tepkimesinin ısı vermesi sonucunda, ceketten su geçirilerek soğutulan sistemde meydana gelen sıcaklık değişimleri kendinden ayarlamalı PID kontrol mekanizması ile reaktör içi sıcaklığının sabit kalması sağlanmaktadır.

Reaktör içerisine daldırılmış kontrollü ısıtıcıda üretilen ısı ile, reaktör içi sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıkları tepkime süresince termočiftlerle ölçülerek triyak modülü ile ısıtıcıya sinyal olarak gönderilmekte ve bu değerler çevrimiçi bilgisayarda kaydedilmektedir.

% monomer ve son monomer dönüşümü, sayıca ortalama molekül ağırlığı, ortalama zincir uzunluğu sayısı, deney sırasında belirli zaman aralıklarında sistemden numuneler alınarak analitik olarak hesaplanmıştır.

8.1. Polimer Reaktörü

Reaktör, dökme camdan yapılmış olup iç hacmi 1100 ml, soğutma ceketinin hacmi ise 980 ml olan polimerizasyon reaksiyonun gerçekleştirildiği, beş rodajlı kapağa sahip kapalı bir karıştırma kabıdır. Kapağın ortasındaki rodaja karıştırıcı, geri kalanlarına ise sırayla, dalgıç ısıtıcı, geri soğutucu, termoçift-azot gazı girişi ve termometre yerleştirilir. Boş olan rodaj ise bir kapakla kapatılır ve başlatıcı ilavesi ile numune alımı buradan gerçekleştirilir. Sisteme soğutma suyu peristaltik pompa ile reaktörün ceketine alttan gönderilir ve ceketin üst kısmından alınır.

8.1.1. Karıştırıcı

İki paletten oluşmuş reaktör içerisinde homojen karışımı sağlamak için kullanılan, karıştırıcı devri yaklaşık 300 devir/dk olan cam çubuktur. Reaktörde etkin bir homojen karışımın olabilmesi için karıştırıcı reaktörün küresel tabanına olabildiğince yakın olmalıdır.

8.1.2. Peristaltik pompa

Düşük akış hızında çalışılmasından dolayı devri el ile ayarlanabilen bir peristaltik pompa kullanılmıştır. Soğutma suyunun akış hızı el ile ayarlanarak istenilen debi değeri sağlanarak bu değer sabit tutulmuştur.

8.1.3. Dalgıç ısıtıcı

Yüksek ısıya dayanıklı, içerisine 100-120 ohm'luk resistans ve izolasyon için seramik boncuklar yerleştirilmiş, reaktör içindeki karışımı ısıtmak amacıyla kullanılan dalgıç tipinde kuvars camdır. Isıtıcı, bilgisayardan on-line olarak kontrolün yapıldığı triyak modülüne bağlanır ve elektrik enerjisini alarak çalışır.

8.1.4. Termoçiftler ve ön yükseltici

Termoçiftler iki farklı alaşımın ucunun kaynaklanması ile oluşan basit sıcaklık ölçüm elemanlarıdır. Reaktör içi sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıklarını ölçmek için kullanılmaktadır. Kaynak nokta sıcak nokta, diğer açık iki uç soğuk nokta (referans noktası) olarak adlandırılır. Bu sıcaklık farkına orantılı olarak soğuk nokta uçlarından mV mertebesinde gerilim üretilir. Üretilen gerilim çok küçük olduğundan sayısal bilgisayar ile termoçift arasına bir ön yükseltici yerleştirilir. Bu ön yükseltici 0-4 mV değerindeki gerilimi 0-10 V' a çevirmektedir. Böylece reaktör içerisine, soğutma suyu girişine ve çıkışına yerleştirilen termoçiftler, deney sırasındaki sıcaklık değişimlerinin bilgisayar tarafından anında ve doğru olarak bilgisayar tarafından okunmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmada Fe- Constant termoçiftler kullanılmıştır.

8.1.5. Geri soğutucu ve azot gazı girişi

Geri soğutucu olarak bol sarımlı helezonik bir eleman kullanılmıştır. Geri soğutucu sıcaklık etkisi ile reaktör içerisinde buharlaşan toluenin sistemden uzaklaşmasını önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Azot gazı, bir azot tüpüne bağlanan bir hortum ve hortum ucuna bağlanmış bir cam boru yardımıyla reaktöre karışımın dibinden verilmektedir. Azot gazının verilmesi amacı, reaksiyon sırasında oluşan radikallerin, hava içinde ve çözücüde çözünmüş olan oksijen etkisiyle aktifliklerini yitirmesidir. Bu nedenle azot gazı ile bozucu etkideki oksijen gazları ortamdan uzaklaştırılır.

8.1.6. Triyak modülü

Triyak modülü elektronik bir devre olup 220 V şehir şebekesi ile çalışan, rektör içi sıcaklığını kontrol etmek amacıyla bilgisayar ile dalgıç ısıtıcı arasına yerleştirilir. Bilgisayar ile D/A çeviricisinden gelen sinyaller istenen kontrol çıkışına göre triyak modülünü devreye sokar. Reaktör içerisinde bulunan dalgıç ısıtıcıdan üretilen ısı , gelen sinyale göre değişir. Sayısal bilgisayar 0-10 V' luk pulslar, çevirici yardımıyla 4-20 mA' e dönüştürerek triyak modülüne girer. Bilgisayardan gelen bu sinyalleri gözleyebilmek için bir lamba bağlanmıştır.

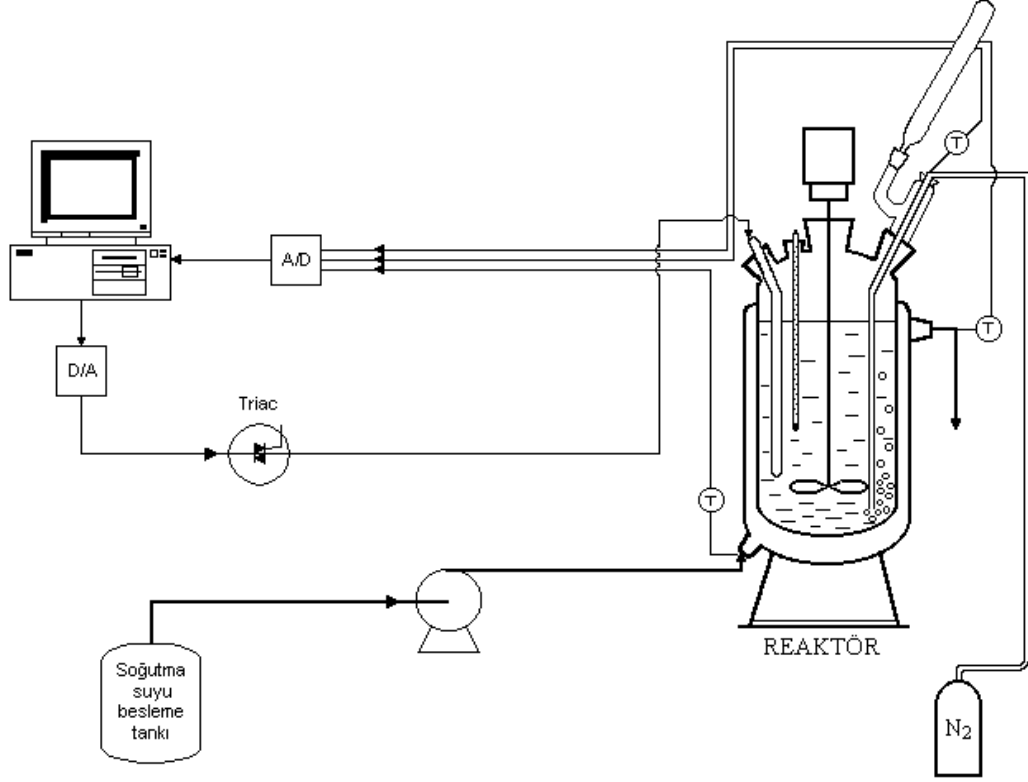


(a)



(b)

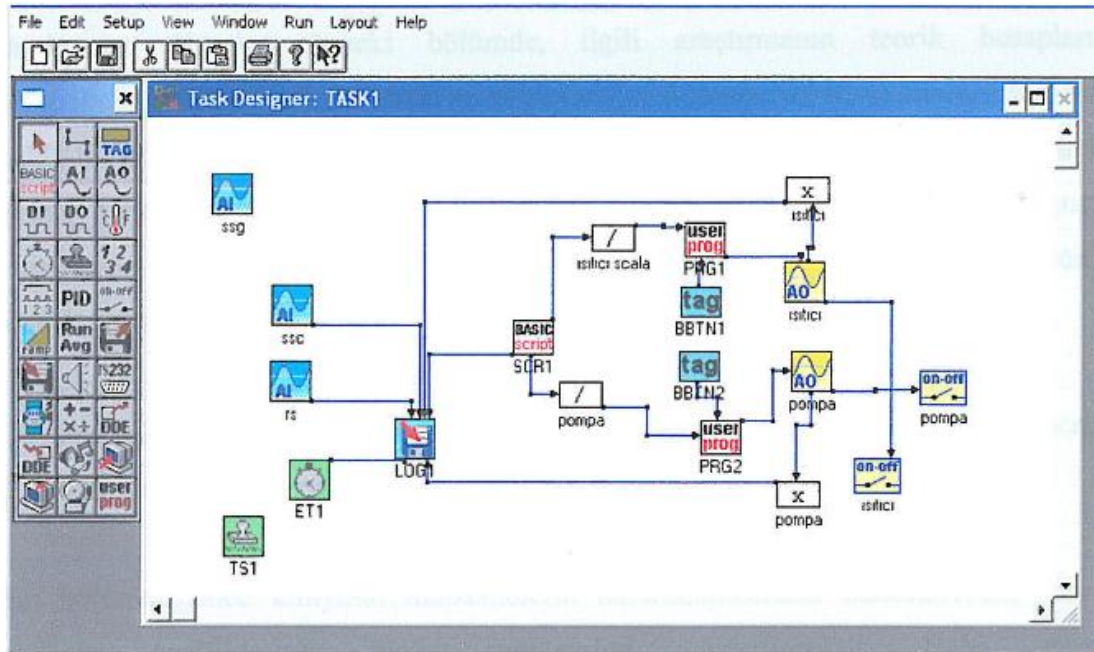
Resim 8.1. (a) Stiren polimerizasyonunun gerçekleştiği ceketli bir kesikli reaktörün bilgisayar kontrolünün yapıldığı deneysel sistem
(b) Reaktör



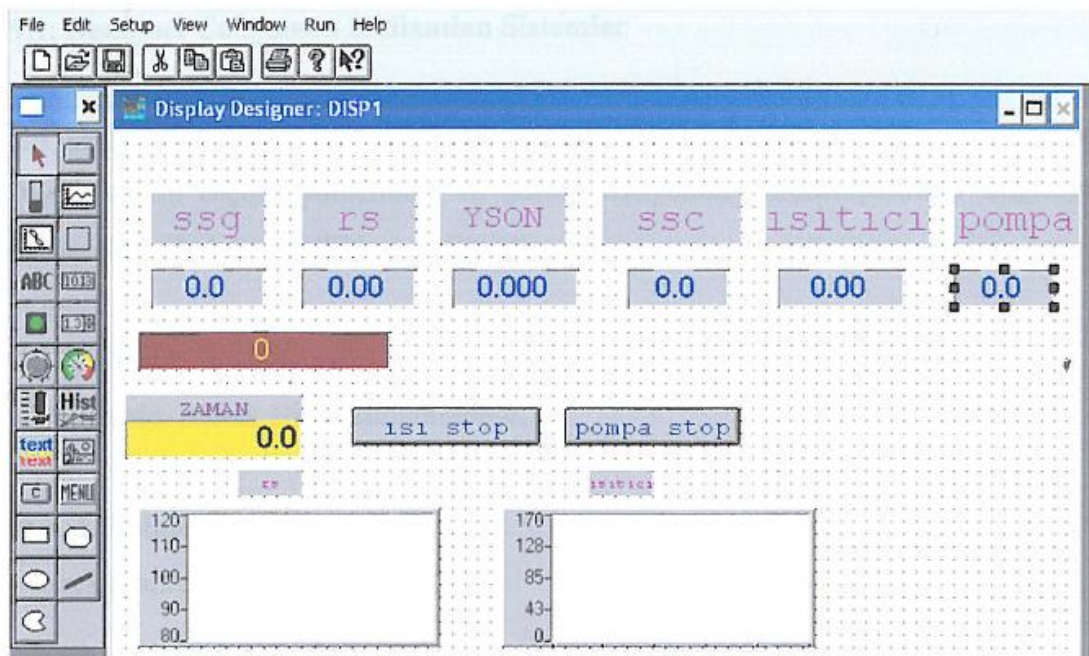
Şekil 8.1. Deneysel sistem şematik görünüm

8.1.7. Deneysel çalışmada kullanılan VisiDAQ tasarımı

Yapılan çalışma için oluşturulan görev tasarımı Şekil 8.2’de ve gösteri tasarımı ise Şekil 8.3’te gösterilmiştir. Burada T_{ssg} , T_{ssc} ve $T_{reaktör}$ sırasıyla soğutma suyu giriş sıcaklığını, soğutma suyu çıkış sıcaklığını ve reaktör içi sıcaklığını ifade etmektedir. Bu değerler programın girdileridir. SCR1 oluşturulan self tuning PID kontrol programının yer aldığı bölümdür. Bu bölümde Visual Basic programlama dili kullanılmaktadır. LOG1 deney süresince verilerin belirtilen bir dosyada biriktirilmesini sağlar. TS1 deney süresince gösteri ekranında saati gösterir. ET1 deneyin başlangıcından itibaren çalışmaya başlar ve süreyi gösterir. Isıtıcı ve pompa sistemin çıktılarıdır ve SCR1’den bulunan değerlerin sisteme gönderilmesini sağlar



Resim 8.2. Çalışmada kullanılan visidaq görev tasarımı



Resim 8.3. Çalışmada kullanılan visidaq görev tasarımı

8.2. Deneyisel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri

Stirenin radikalik polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Benzoil peroksit içerisindeki safsızlıkların ve nemin uzaklaştırılması için kristallendirilme işlemine tabi tutulmuştur. Kristallendirme işlemi aşağıdaki gibi yapılmıştır.

50 g benzoil peroksit 200 ml kloroform içerisinde çözülür. Çözelti süzgeç kağıdından süzülür ve 500 ml metanol içine dökülerek buzlu ortamda soğutularak kristallendirilir. Kristaller süzgeç kağıdından süzülür ve desikatörde kurutularak metanol uzaklaştırılır. Böylece % 99 – 99.5 saflıkta benzoil peroksit elde edilmiş olur.

8.2.1. Stiren dönüşümünün hesaplanması

10200 saniye süren deney süresince her 1500 saniyede reaktör içerisindeki polistiren-toluen çözeltisinden 5 ml alınır ve alınan polistiren tolue karışımı 50 ml metanol bulunan beher içerisinde dökülerek polistirenin çökmesi beklenir. Bir gün kadar bekletilen çözelti Goach krozesinde vakumla süzülme işleminden sonra kurutulur. Kurumuş polistiren tartılır ve aşağıdaki denklem ile % dönüşümü hesaplanır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{PWV_T}{5V_s\rho_s} 100 \quad (8.1)$$

PW: Polistiren ağırlığı

V_T : Polimerleşme reaktörünün toplam hacmi

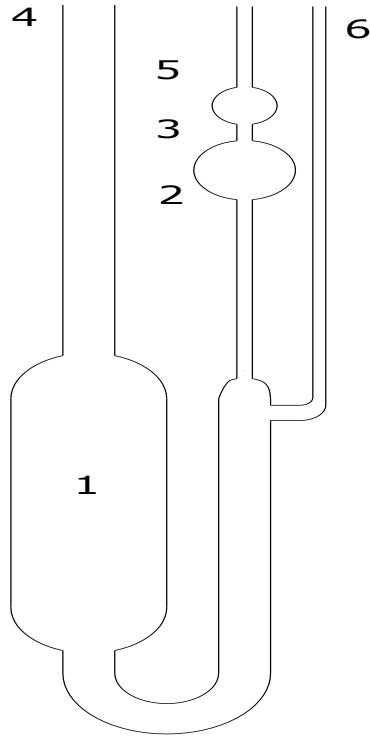
V_s : Stiren monomerinin başlangıç hacmi

ρ_s : Stiren monomerinin yoğunluğu

8.2.2. Viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini

Polimer örneklerinin ortalama molekül ağırlıklarının bulunabilmesi için Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Bu yöntemle seyreltik polistiren çözeltilerinin viskoziteleri ölçülmüştür.

Deney sonunda farklı zamanlarda alınan polistiren numuneleri metanolden tamamen uzaklaştırıldıktan sonra polistiren numunesinden 0.1 g alınır ve 10 ml toluen içerisinde çözülerek % 1' lik çözelti elde edilir. Daha sonra gerekli miktarlarda toluen ilavesi ile % 0.8 , % 0.6 , % 0.5 , % 0.4' lük ve 0.2'lik seyreltik polimer çözeltileri hazırlanır ve 25 °C'de Ubbelohde viskozimetresi ile viskoziteleri ölçülerek viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini yapılır. Kullanılan viskozimetre Şekli 8.4.' de gösterilmiş ve bu yöntem ile yapılan deneysel çalışma aşağıda verilmiştir.



Şekil 8.2. Ubbelohde viskozimetresi

Çözücü olarak kullanılan toluen, viskozimetrenin 1 numaralı haznesine 4 numaralı girişten doldurulur. 6 numara ile gösterilen sağ taraftaki borunun ucu parmak yardımıyla kapatılarak 5 numaralı borudan bir puar ile basınç yaptırılır. Çözücü 5 numaralı ortadaki kılcal boru içerisinden en üstteki balona doldurulur. Sonra basınç kaldırılarak parmak çekilir. Çözücünün 3 ile 2 noktaları arasında serbestçe akması sağlanır. Akış süresi (t_0) kronometre ile ölçülür. Viskozimetre boşaltılır, kurutulur ve aynı sıcaklıktaki su banyosuna tekrar yerleştirilerek aynı işlemler farklı %' lerde hazırlanan seyreltik polimer çözeltileri için tekrarlanır ve çözeltilerin akış süreleri ayrı ayrı tespit edilir. Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler (η_r) hesaplanır.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (8.2)$$

t_0 = çözücü toluen için akış süresi

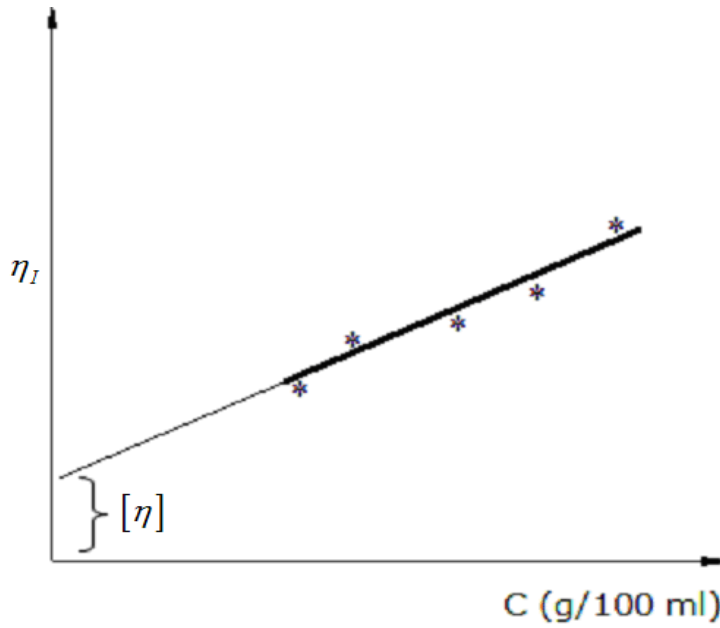
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye η_{sp} geçilir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (8.3)$$

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler η_l bulunur.

$$\eta_l = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (8.4)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiğe geçilir. Buradan da mutlak viskozite η bulunur.



Şekil 8.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsatrasyonu ile değişimi

$$\eta = K \overline{M}_v^\alpha \quad (\text{Mark-Houwink Eşitliği}) \quad (8.5)$$

Eş 8.5'ten viskozite ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$) hesaplanır. Burada K ve α sabitler olup, monomerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. Örnek hesaplama Ek 3'tedir. 25 °C polistiren ve toluen çözücü sistemi için ; $K = 7.5 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.75$

8.2.3. Ortalama zincir uzunluğu sayısının hesaplanması

Polimerik maddelerin fiziksel ve mekanik özellikleri ile molekül ağırlığı, ortalama zincir uzunluğu sayısı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Her ne şekilde üretilirlerse üretilsin tüm polimerik maddelerin zincir uzunlukları aynı olamaz. Bu nedenle ortalama zincir uzunluğundan söz edilir. Viskozite ortalama molekül ağırlığından faydalanarak, ortalama zincir uzunluğu sayısı (L_n) Eş.8.6.'dan hesaplanabilir.

$$\overline{M}_n = \overline{D}_p MW \quad (8.6)$$

Burada, MW : stiren monomerinin molekül ağırlığı

$\bar{D}_p$: polimerizasyon derecesi olup,

Polimerizasyon kinetiğinden de bilindiği üzere sonlanma birleşerek ya da orantısız olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir.

$$\bar{M}_n \cong \bar{M}_v \text{ olarak alınabilir.} \quad (8.7)$$

$$\text{Birleşerek sonlanma için} \quad : 2 L_n = \bar{D}_p \quad (8.8)$$

$$\text{Orantısız sonlanma için} \quad : L_n = \bar{D}_p \quad (8.9)$$

Polistirenin polimerleşmesinde orantısız sonlanma kabulü yapılmıştır.

8.3. Nanokompozit Malzeme ile İlgili Deneysel Çalışmalar

Çalışmanın bu kısmında, polimer reaktöründe sıcaklık kontrolü ile elde edilmiş olan polistirene 10 nm çapındaki nanosilikanın ağırlıkça artan oranlarda (%3, %5, %7) ilavesiyle polistiren-silika nanokompozit malzeme oluşturulmuştur. Toluene çözücüsü içerisinde çözelti polimerleşmesi tekniğiyle üretilen polistirene nanosilika partikülleri artan oranlarda ilave edilerek yüksek hızda 300 rpm, 180 °C sıcaklıkta ve 10 dakika homojenliği sağlayabilmek için karıştırılmıştır çözelti petri kabına dökülerek, çözücüyü sistemden uzaklaştırmak için atmosfer koşulunda bekletildikten sonra vakumlu fırında 3 saat 120 °C sıcaklık altında buharlaştırılmıştır ve 25 mm çapında 2mm kalınlığında kompozit malzemeler oluşturulmuştur. Karşılaştırma yapabilmek için sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle oluşturulan kompozit malzemeyle, sıcaklık kontrollü üretilen saf polistirenle oluşturulan malzemelerin termal ve mekanik davranışları incelenmiştir.

8.3.1. Shore sertlik deneyi

Kontrollü ve kontrolsüz olarak üretilen saf polistiren ile artan silika miktarlarında üretilen kompozit ürünlerin her birinin shore sertliğine bakılmıştır. DUROTECH-M202 tipi shore sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerin yüzeyleri yukarıya dönük olarak apartın altına yerleştirildikten sonra çekic numunenin üzerine sabit bir yükseklikten bırakılmıştır ve bu işlem numunenin farklı yüzeylerinde olmak üzere 5 defa tekrarlanarak ölçülen değerler okunarak bu shore değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır.

8.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Katı haldeki her bir numune için kuars cama belli miktarlarda alınır, tartımları yapılır sistemin gaz ve su ayarları yapıldıktan sonra azot atmosferi ortamında bozunma sıcaklıkları kaydedilir. Azot atmosferinde 25⁰C'den 600 ⁰C'ye kadar 10⁰C/dak ısıtma hızında, Setaram Setsys Evolution 1750, TGA cihazı kullanılmıştır. Alınan termogram sonuçlarına göre polistiren ve polistiren-silika nanokompozit malzemenin termal özellikleri belirlenmiştir.

8.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizleri için azot atmosferinde 25⁰C'den 600 ⁰C'ye kadar 10⁰C/dak ısıtma hızında, Setaram Setsys Evolution 1750, DSC cihazı kullanılmıştır. Alınan termogram sonuçlarına göre polistiren ve polistiren-silika nanokompozit malzemenin termal özellikleri belirlenmiştir.

8.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz

Katı haldeki her bir polistiren-silika numunelerinden belli miktarlar alınır ve üzerleri altınla kaplandıktan sonra JEOL JSM-6060LV, SEM cihazında polistiren-silika nanokompozitinin kırılma yüzeylerinin görüntüleri kaydedilmiştir.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları anlatılmıştır. Deneysel sonuçlar ile teorik sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır.

Bu çalışma iki deneysel aşamadan oluşmuştur. İlk aşama saf polistirenin kontrollü ve kontrolsüz üretilmesi, ikinci aşama ise; polistirenin nano boyutta silika partikülleriyle oluşturduğu nanokompozitin termal ve mekanik analizlerinden oluşmaktadır.

9.1. Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi

Son monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığı değerlerini elde etmek için gerekli optimal sıcaklık profili değerleri hesaplanmıştır. Bu profiller için deneysel ve teorik çalışmalar için uygun olan seçilmiştir ve Çizelge 9.1.'de reaktör sıcaklığı için optimum işletim koşulları verilmiştir.

Çizelge 9.1. Reaktör sıcaklığı için optimum işletim koşulları 14 .

$M_0(\text{mol/l})$	$X_d (\%)$	$M_{nd}(\text{g/mol})$	$I_0(\text{mol/l})$	$T_{R,ilk} (^{\circ}\text{C})$	$t_f(\text{s})$
6,092	50	52000	0,015	92,67	10200

9.2. Su Deneyi İle İlgili Deneysel Çalışmalar

Su deneylerinde kontrol çalışmalarına geçilmeden önce en iyi kontrol edici parametrelerin bulunması için prosesin yatışkın hal koşulları tespit edilmiştir. Bunun için reaktör içi su ile doldurulmuş ve reaktör ceketinden belli akış hızında ve sıcaklıkta soğutma suyu geçirilmiştir. Reaktör dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır ve yatışkın hal koşulları için soğuk su çıkış sıcaklığı ve R dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı değeri belirlenmiştir.

9.2.1. $T_R=92,7^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için su deneysel çalışması

Kendinden ayarlamalı PID kontrol programı için yığın genişliği 40, çaprazlama olasılığı (p_c) %60 , mutasyon olasılığı (p_m) %7 ve maksimum nesil sayısı (M) 30 değerleri kullanılmıştır 14 ve su deneyi için yatışkın hal koşulları Çizelge 9.2.'de, $92,7^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profilinde kullanılan optimum genetik parametreler ve ayar parametre değerleri ise Çizelge 9.3'de ve su deneysel çalışması için sıcaklık profili Şekil 9.1'de verilmiştir.

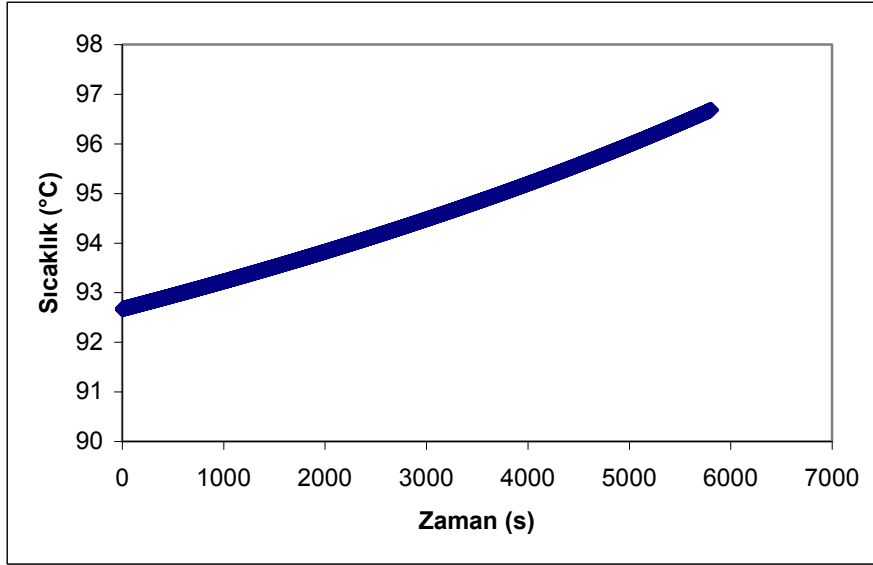
Çizelge 9.2. Su deneyi için yatışkın hal koşulları

$T_{\text{reaktör}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ssg}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ssç}}(^{\circ}\text{C})$	$V'_c(\text{ml/s})$	R
92,7	20	84	0,5	130

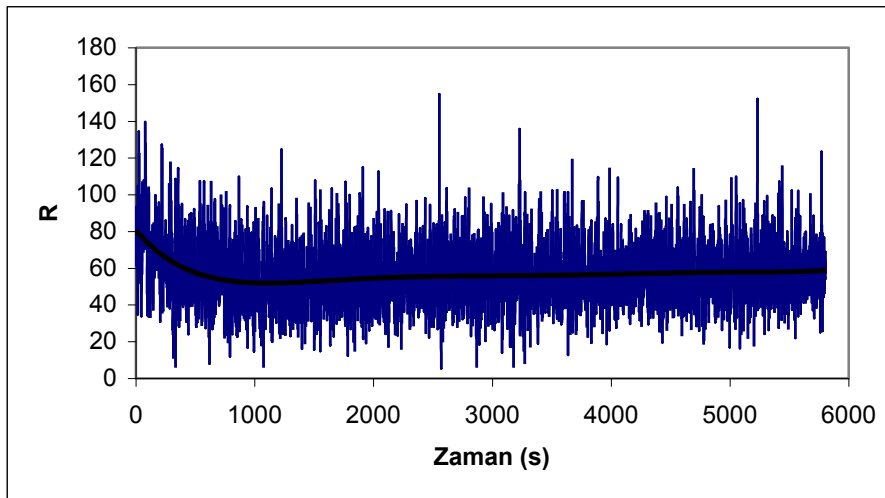
Çizelge 9.3. Su deneyi için $92,7^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profilinde kullanılan optimum genetik parametreler ve ayar parametre değerleri 14 .

Genetik parametre değerleri	Yığın genişliği	Çaprazlama olasılığı (p_c)	Mutasyon olasılığı (p_m)	Maksimum nesil sayısı (M)
	40	60%	7%	30
Kontrol parametrelerinin aralığı	t_1	a_1	a_2	b_0
	(-0,3-0,3)	(-0,1 ; 0,1)	(0,001;0,255)	(0,00001;0,001)
Kontrol parametrelerinin değeri	t_1	a_1	a_2	b_0
	-0,170588242	-0,094916912	0,252268812	0,000545867

Visidaq programında ayarlama parametre değerleri $t_1=-0,170588242$ $a_1=-0,094916912$, $a_2=0,252268812$, $b_0=0,000545867$ olarak yerine yazılmıştır. Kontrol sisteminin önceden belirlenen sıcaklık profili değerlerinin iyi bir şekilde sağlandığı Şekil 9.1.'de görülmektedir.



Şekil 9.1. $T_R=92,7$ °C sıcaklık profili için su deneysel çalışması



Şekil 9.2. $T_R=92,7$ °C sıcaklık profili için soğuma suyuna basamak etki verilerek yapılan kendinden ayarlamalı kontrol için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi

Şekil 9.2.'de yapılan ön denemeler sonucunda kontrol sisteminin reaktör içi sıcaklığı istenilen set noktasında tutulabildiği gözlenmiştir.

9.3. Polistiren Deneyleri İle İlgili Çalışmalar

Polistiren deneylerinde de su deneylerinde olduğu gibi önce prosesin yatışkın hal koşulları tespit edilmiştir. Bunun için reaktör içi 770 ml stiren ve 330 ml toluen kullanılmıştır. Reaktör ceketinden belli akış hızında (0,5 ml/s) ve belli soğutma suyu giriş sıcaklığında (21⁰C) soğutma suyu geçirilmiştir. Reaktör dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmış ve yatışkın hal koşulları için soğuk su çıkış sıcaklığı ve R dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı değeri okunmuştur.

Teorik kontrol programında yatışkın hal koşullarını sağlayan Q değeri Çizelge 9.4’de ve polistiren deneyi için yatışkın hal koşulları ise Çizelge 9.5’de verilmiştir.

Çizelge 9.4. Polistiren deneyi için teorik yatışkın hal koşulları 14 .

$T_{\text{reaktör}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ssg}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ssç}}(^{\circ}\text{C})$	$V'_c(\text{ml/s})$	Q(W)
92,7	21	76	0,5	156,75

Çizelge 9.5. Polistiren deneyi için deneysel yatışkın hal koşulları

$T_{\text{reaktör}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ssg}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ssç}}(^{\circ}\text{C})$	$V'_c(\text{ml/s})$	R
92,7	21	76	0,5	75

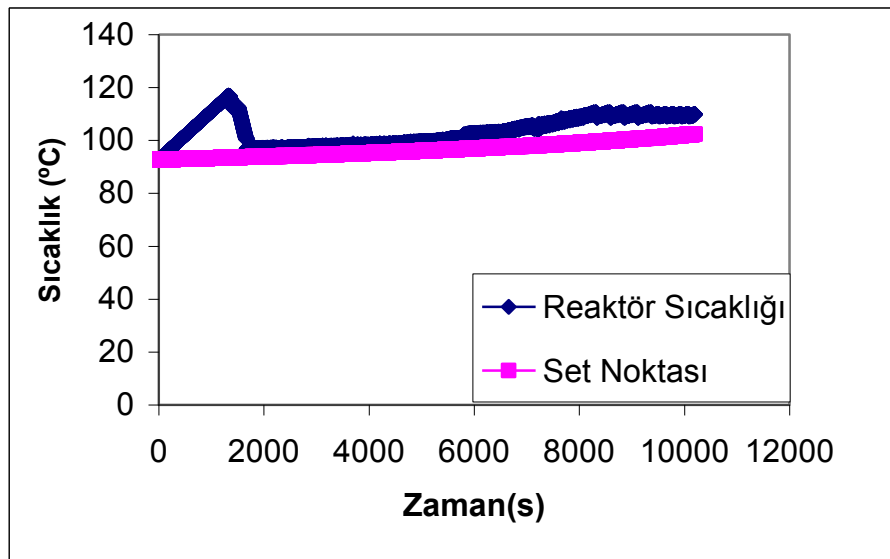
Polistiren için işletim koşullarında, Çizelge 9.6. Polistiren deneyi için 92,7 ⁰C sıcaklık profilinde kullanılan optimum genetik parametreler ve ayar parametre değerleri verilmiştir.

Çizelge 9.6. Polistiren deneyi için 92,7 °C sıcaklık profilinde kullanılan optimum genetik parametreler ve ayar parametre değerleri 14

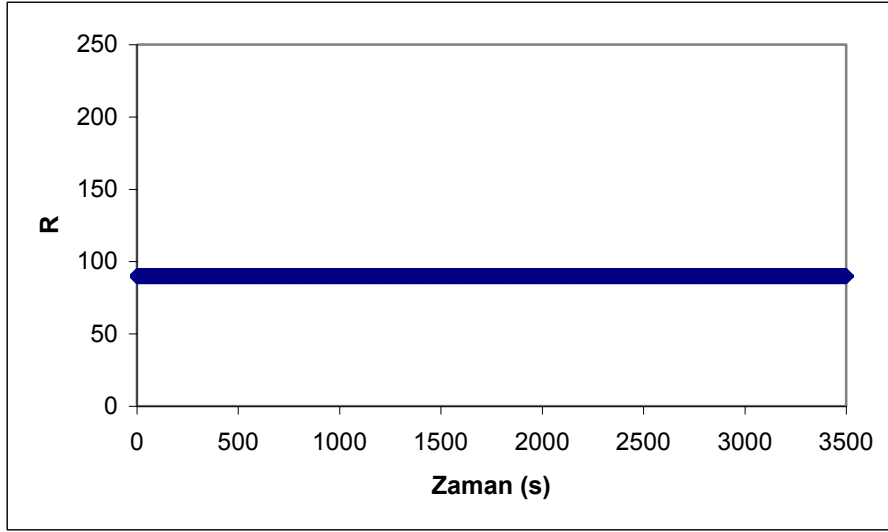
Genetik parametre değerleri	Yığın genişliği	Çaprazlama olasılığı (pc)	Mutasyon olasılığı (p _m)	Maksimum nesil sayısı (M)
	40	60%	7%	30
Kontrol parametrelerinin aralığı	t1	a1	a2	b0
	(-0,3-0,3)	(-0,1 ; 0,1)	(0,001;0,255)	(0,00001;0,001)
Kontrol parametrelerinin değeri	t1	a1	a2	b0
	-0,288235306	-0,040371457	0,247303026	0,000734968

9.3.1. T_R=92,7 °C sıcaklık profili için dinamik (kontROLSÜZ) polistiren dENEYSel çalışması sonuçları

Bu kısımda stirenin monomerinin polimerleştiği soğutma ceketli sistemin dinamik davranışı incelenmiştir. Elde edilen veriler grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.



Şekil 9.3. T_R=92,7 °C sıcaklık profili için dinamik (kontROLSÜZ) polistiren çalışması



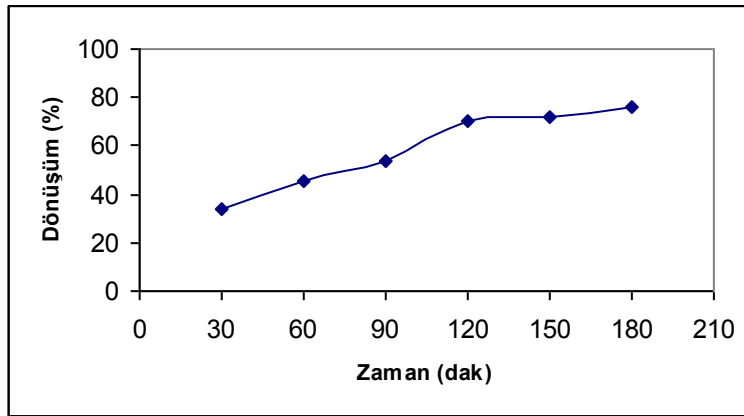
Şekil 9.4. $T_R=92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık dinamik (kontROLSÜZ) polistiren deneyi için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi

Şekil 9.3’de dinamik polimer deneysel çalışmasında zamanla reaktör sıcaklığının değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, reaktör içi dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Kontrol programının devrede olmaması sonucunda Şekil9.4.’de ayarlanabilen değişkenin zamanla değişiminin sabit olduğu görülmektedir. Sıcaklık $92,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan polimerleşme sıcaklığında yatışkın hale geldikten sonra sisteme 3,97 g başlatıcı olarak benzoil peroksit eklenmiştir ve kontrol programı devreye alınmadan polimerleşme işlemine devam edilmiştir. Başlatıcı ilavesinin ardından bir süre ani sıcaklık artışı görülmüştür. Polistirenin polimerleşmesinin yüksek sıcaklıkta hızlı gerçekleştiği ve sistemde jelleşmenin olduğu gözlenmiştir.

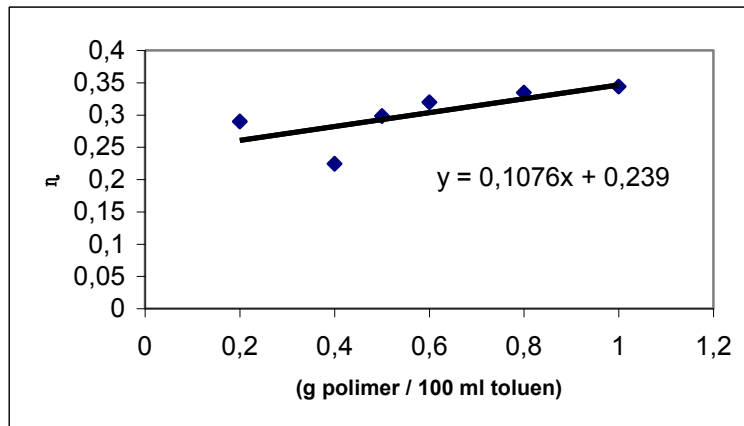
Jel etkisinin ise polimer dönüşümüne bağlı olarak ürünün molekül ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımında olumsuz etkiler yaratması sonucunda ürünün kalitesinde düşüş olduğu gözlenmiştir.

Polistiren deneyi sırasında belli aralıklarla ve sonunda polimerizasyon reaktöründen numune alınmış ve % dönüşüm hesaplanmıştır ve sıcaklık kontrolsüz üretilen polistirenin zamanla dönüşüm grafiği Şekil 9.5’de verilmiştir. Deney sonunda

dönüşüm oranı %75 ve Şekil 9.6'da sıcaklık kontrolsüz üretilen polistirenin indirgenmiş viskoziteyle değişimi sonucu ortalama molekül ağırlığı 47000 g/mol ve zincir uzunluğu sayısı 450 değerine sahip polistiren elde edilmiştir. Bu sonuç kontrol programının devreye girmemiş olmasından dolayı içerideki sıcaklık artışının kontrol edilmemesi nedeniyle, kontrol programı sonucunda bulunan teorik değerlere göre dönüşüm oranı oldukça yüksek, ortalama molekül ağırlığı ve zincir uzunluğu sayısı daha düşüktür.



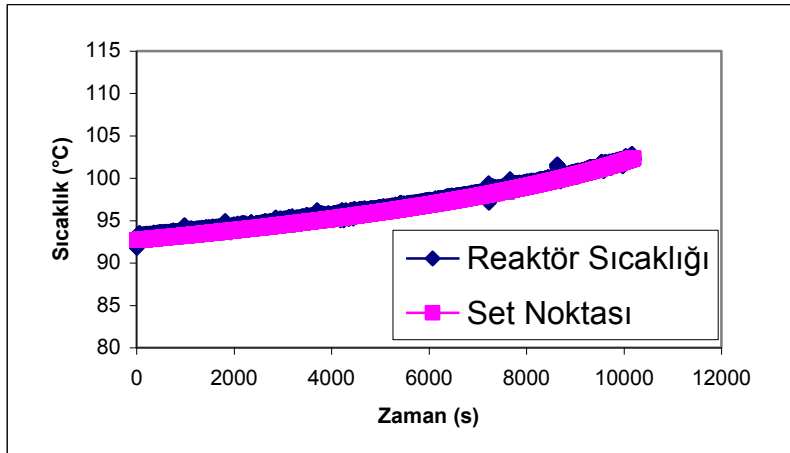
Şekil 9.5. Sıcaklık kontrolsüz polistiren deneyi zamanla dönüşüm grafiği



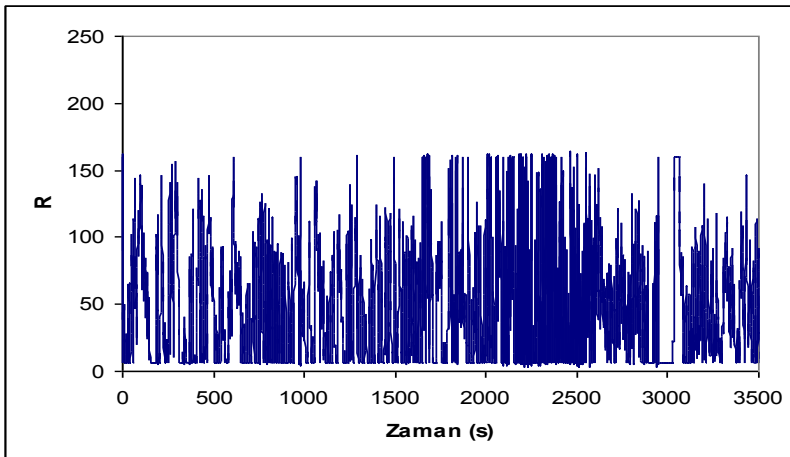
Şekil 9.6. $I_0 = 0,0150$ mol/l başlangıç konsantrasyonu şartlarında yapılan sıcaklık kontrolsüz yapılan deneysel çalışma için indirgenmiş viskozitenin polistiren konsantrasyonu ile değişimi

9.3.2. $T_R=92,7^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için kontrollü polistiren deneysel çalışması

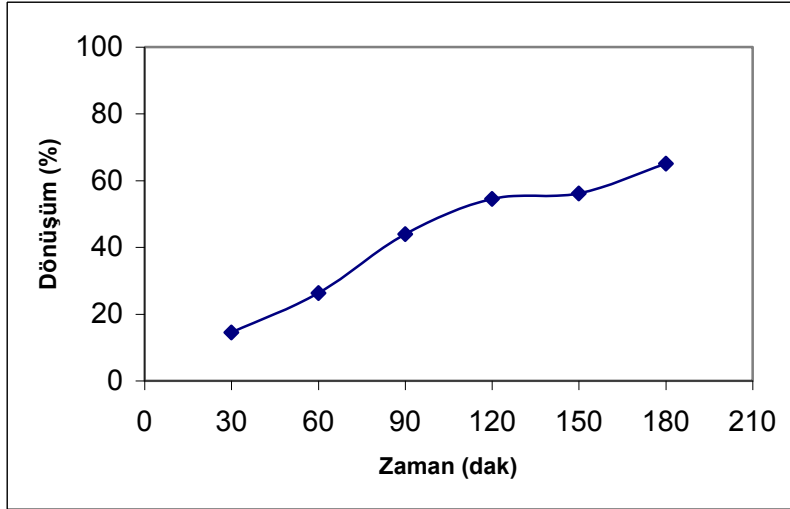
Burada reaktöre başlatıcı ilavesinden sonra sistem kontrol programı devreye °ayar parametre değerleri yerine yazılmış ve bunun sonucunda Şekil 9.7’de görüldüğü üzere kontrol yapılmıştır ve Şekil 9.8’de sıcaklık kontrolü ile yapılan ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi gösterilmiştir.



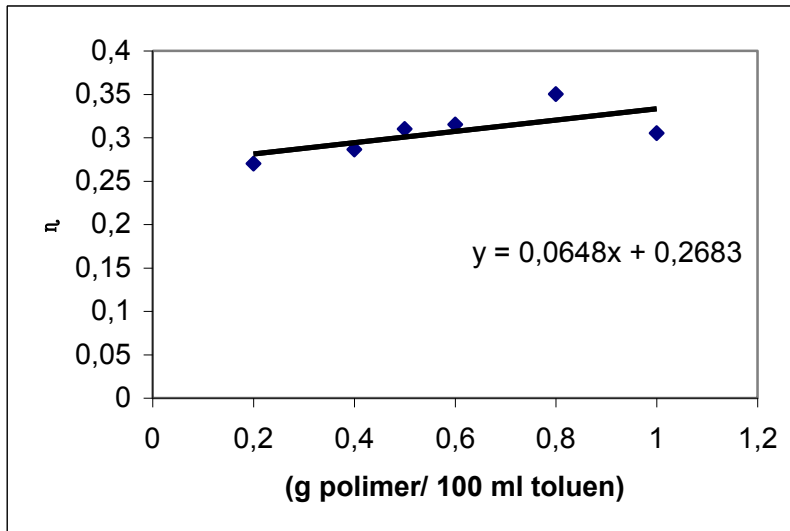
Şekil 9.7. $T_R=92,7^{\circ}\text{C}$ sıcaklık profili için kontrollü polistiren çalışması



Şekil 9.8. $T_R=92,7^{\circ}\text{C}$ sıcaklık kontrolü ile yapılan polistiren deneyi için ayarlanabilen değişkenin zamanla değişimi



Şekil 9.9. 92,7 °C'de sıcaklık kontrolü ile yapılan polistiren deneyi zamanla dönüşüm grafiği



Şekil 9.10. $I_0 = 0,0150$ mol/l başlangıç konsantrasyonu şartlarında sıcaklık kontrollü ile yapılan deneysel çalışma için indirgenmiş viskozitenin polistiren konsantrasyonu ile değişimi

Kontrol sisteminin önceden belirlenen sıcaklık profili değerlerinin, polimer deneyi için iyi bir şekilde sağlandığı görülmüştür. Polimer deneyi sırasında belli aralıklarla ve sonunda polimerizasyon reaktöründen numune alınmış ve % dönüşüm hesaplanmıştır. Deney sonunda dönüşüm oranı %65 ve ortalama molekül ağırlığı 55000 g/mol ve zincir uzunluğu sayısı 525 değerine sahip polimer elde edilmiştir.

92,7 °C'de yapılan deneysel çalışmada polistirenin zamanla dönüşüm grafiği Şekil 9.9'da, $I_0 = 0.0150$ mol/l başlangıç konsantrasyonunda indirgenmiş viskozitenin polistiren konsantrasyonu ile değişimi Şekil 9.10'da verilmiştir. Bu sonuç kontrol programının devreye girmiş olmasından dolayı içerideki sıcaklık artışının kontrol edilebilmesi nedeniyle, kontrol programı sonucunda bulunan teorik değerlere daha yakındır.

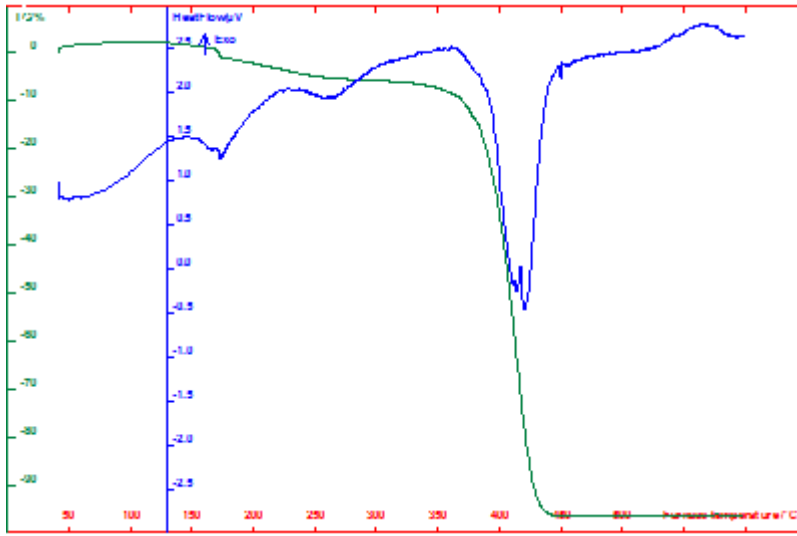
9.4. Nanokompozit Malzemenin Deneysel Sonuçları

Polistirene %3, %5, %7 oranlarda nanosilika partikül ilavesiyle oluşturulan kompozit malzemelerin termal özelliklerini incelemek için DSC-TGA cihazında, nanopartiküllerin saf olan polistirene göre varlığının ve kompozit malzemenin içinde geniş bir yüzey alanında homojen olarak dağılımını gözlemlemek için SEM cihazında ve mekanik özellikleri açısından da sertliği incelenmiştir.

9.4.1. TGA ve DSC analizi sonuçları

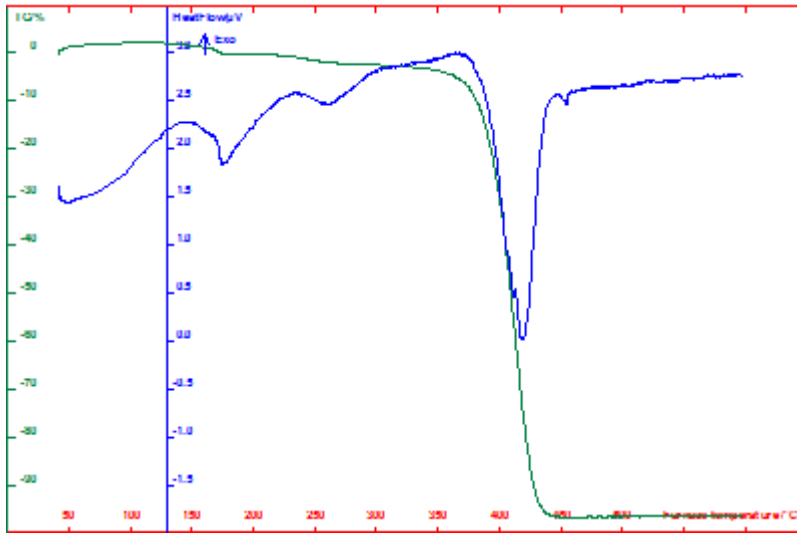
TGA analizleri, azot atmosferinde 25°C'den 600 °C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında, Setaram Setsys Evolution 1750 tipi Termogravimetrik analiz cihazında 8 numunenin termal bozunma sıcaklıklarına bakılmıştır. Termogramlarda görüldüğü gibi silika oranının artmasıyla nanokompozit malzemelerin bozunma sıcaklıkları artmıştır.

Kontrol programı devredeyken üretilen saf polistirenin termal bozunma grafiği Şekil 9.11’de görülmektedir. Silika içermeyen malzemenin başlangıç bozunma sıcaklığı TGA termogramından, 364°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 431°C ve kütle kaybı ise %100 olarak gözlenmiştir. DSC termogramından görüldüğü üzere 430°C ’de büyük mol kütleli ürün bozunmaya başlamıştır.



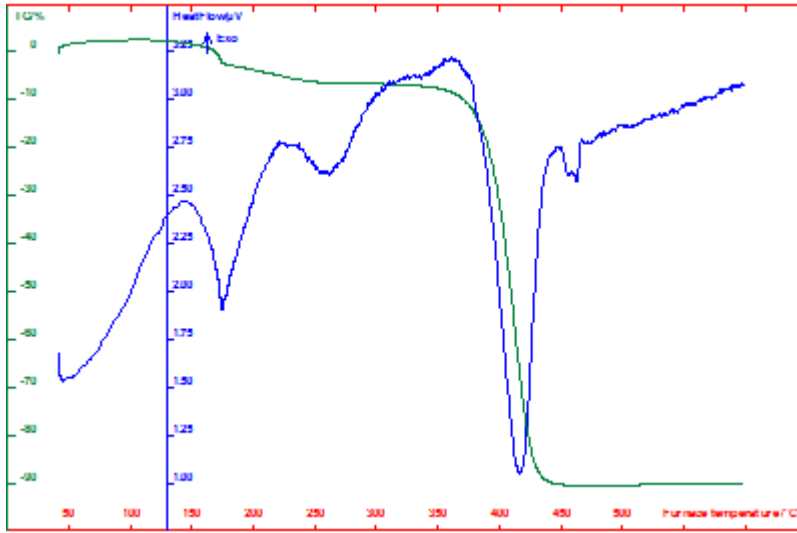
Şekil 9.11. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenin DSC-TGA termogramı

Kontrol programı olmadan üretilen saf polistirenin termal bozunma grafiği Şekil 9.12’de görülmektedir. Silika içermeyen malzemenin bozunma başlangıç sıcaklığı TGA termogramından, 360°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 429°C ve kütle kaybı ise %100 olarak gözlenmiştir. DSC termogramından görüldüğü üzere 427°C ’de büyük mol kütleli ürün tamamen bozunmaya başlamıştır.



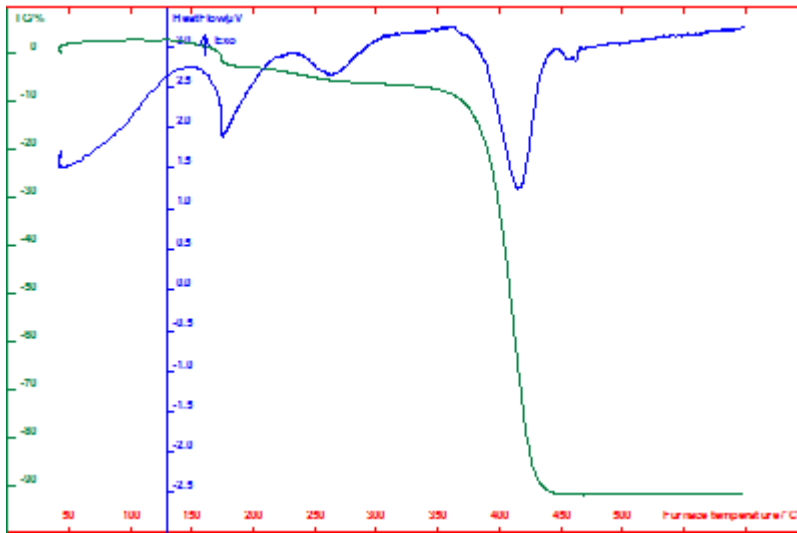
Şekil 9.12. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenin DSC-TGA termogramı

Kontrol programı devredeyken üretilen polistiren ile ağırlıkça %3 nanosilika içeren polistiren-silika nanokompzit malzemenin termal bozunma grafiği Şekil 9.13’de görülmektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı TGA termogramından, 380°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 437°C ve kütle kaybı ise %90 olarak gözlenmiştir ve %3 silika, %7 C içerikli malzeme kalmıştır. DSC termogramından görüldüğü üzere 437°C ’de büyük mol kütleli ürün bozunmaya başlamıştır.



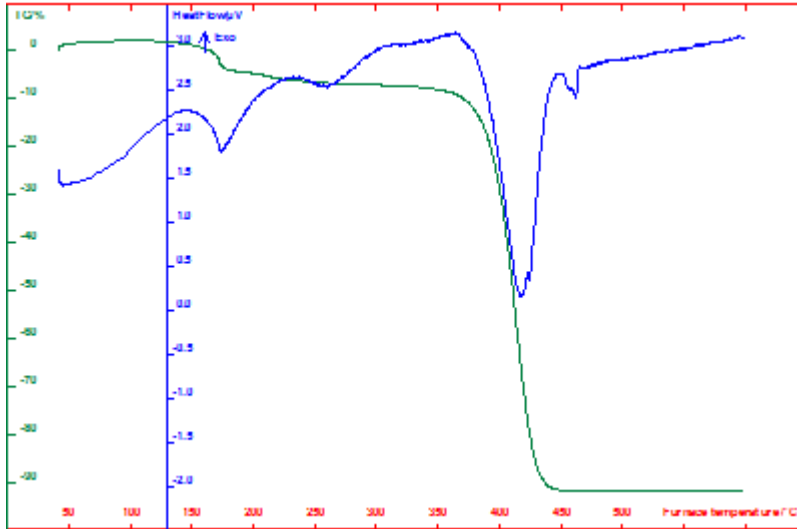
Şekil 9.13. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %3 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı

Kontrol programı olmadan üretilen polistiren ile ağırlıkça %3 nanosilika içeren polistiren-silika nanokompzit malzemenin termal bozunma grafiği Şekil 9.14’de görülmektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı TGA termogramından, 369°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 430°C ve kütle kaybı ise %92 olarak gözlenmiştir, %3 silika, %5 C içerikli malzeme kalmıştır. DSC termogramından görüldüğü üzere 430°C ’de büyük mol kütleli ürün bozunmaya başlamıştır.



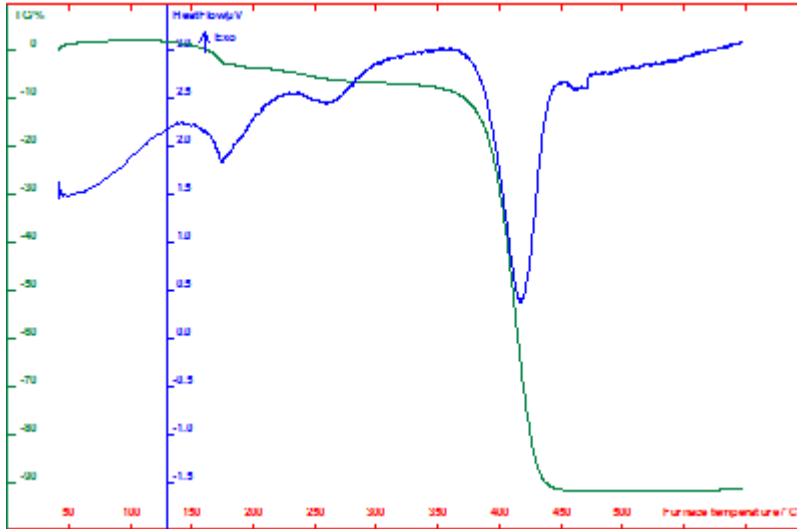
Şekil 9.14. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %3 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı

Kontrol programı devredeyken üretilen polistiren ile ağırlıkça %5 nanosilika içeren polistiren-silika nanokompzit malzemenin termal bozunma grafiği Şekil 9.15’de görülmektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı TGA termogramından, 389°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 442°C ve kütle kaybı ise %93 olarak gözlenmiştir, %5 silika, %2 C içerikli malzeme kalmıştır. DSC termogramından görüldüğü üzere 440°C ’de büyük mol kütleli ürün bozunmaya başlamıştır.



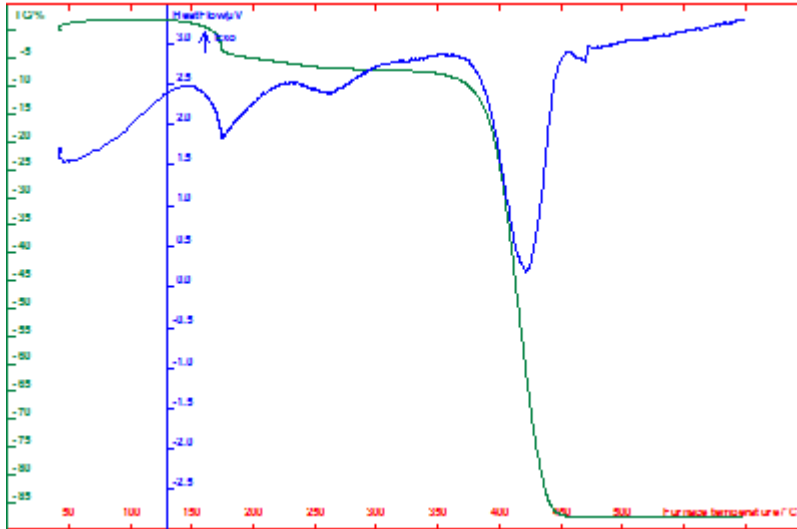
Şekil 9.15. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin DSC-TGA termogramı

Kontrol programı olmadan üretilen polistiren ile ağırlıkça %5 nanosilika içeren polistiren-silika nanokompzit malzemenin termal bozunma grafiği Şekil 9.16'de görülmektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı TGA termogramından, 378°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 438°C ve kütle kaybı ise %92 olarak gözlenmiştir, %5 silika, %3 C içerikli malzeme kalmıştır. DSC termogramından görüldüğü üzere 438°C 'de büyük mol kütleli ürün bozunmaya başlamıştır.



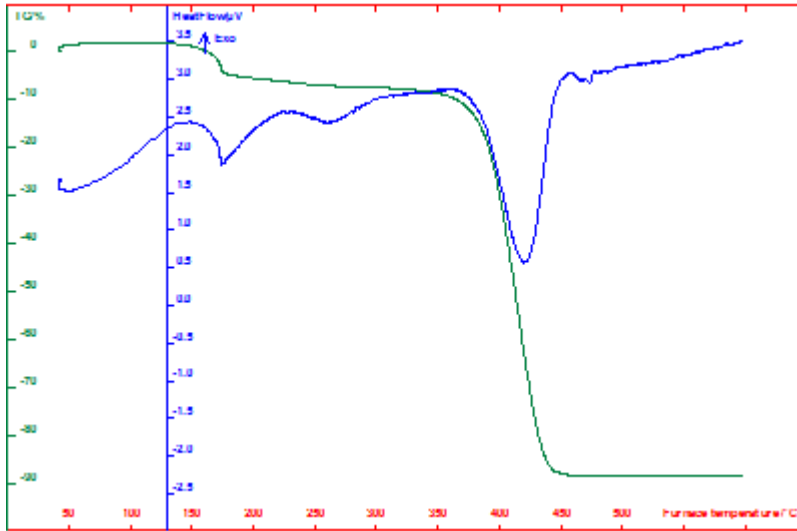
Şekil 9.16. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompzit malzemenin DSC-TGA termogramı

Kontrol programı devredeyken üretilen polistiren ile ağırlıkça %7 nanosilika içeren polistiren-silika nanokompzit malzemenin termal bozunma grafiği Şekil 9.17’de görülmektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı TGA termogramından, 391°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 446°C ve kütle kaybı ise %90 olarak gözlenmiştir, %7 silika, %3 C içerikli malzeme kalmıştır. DSC termogramından görüldüğü üzere 444°C ’de büyük mol kütleli ürün bozunmaya başlamıştır.



Şekil 9.17. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %7 nanosilika içeren nanokompzit malzemenin DSC-TGA termogramı

Kontrol programı olmadan üretilen polistiren ile ağırlıkça %7 nanosilika içeren polistiren-silika nanokompzit malzemenin termal bozunma grafiği Şekil 9.18’de görülmektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı TGA termogramından, 382°C ve bozunma bitiş sıcaklığı 440°C ve kütle kaybı ise %88 olarak gözlenmiştir, %7 silika, %5 C içerikli malzeme kalmıştır. DSC termogramından görüldüğü üzere 440°C ’de büyük mol kütleli ürün bozunmaya başlamıştır.



Şekil 9.18. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %7 nanosilika içeren nanokompzit malzemenin DSC-TGA termogramı

TGA termogramlarından görüldüğü üzere silika oranının artmasıyla nanokompzit malzemelerin bozunma sıcaklığında artış gözlenmiştir. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenin bozunma sıcaklığı 364°C ’den %7 silika takviyesiyle 391°C ’ye yükselmiştir .Sıcaklık kontrolü olmadan üretilen saf polistirenin bozunma sıcaklığı 360°C ’den %7 silika takviyesiyle 382°C ’ye yükselmiştir. Silika miktarının artışı malzemelerin yüksek sıcaklığa dayanımını artırmıştır. Sıcaklık kontrolüyle üretilen saf polstirenin ve oluşturulan nanokompzitlerinin sıcaklığa dayanımının daha

yüksek olduğu gözlenmiştir. Çizelge 9.7’de sıcaklık kontrolsüz polistirenle üretilen nanokompozitlerin, Çizelge 9.8’de ise sıcaklık kontrolüyle üretilen polistirenle üretilen nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları verilmiştir. DSC-TGA termogramlarından da görüldüğü üzere artan silika oranı ile polistiren-silika nanokompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı ve bozunma sıcaklıkları saf polistirene göre artmıştır ve bu değerler kontrollü üretilen polistirenle oluşturulan kompozitlerinde daha fazladır.

Çizelge 9.7. Sıcaklık kontrollü üretilen Polistiren-silika nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları

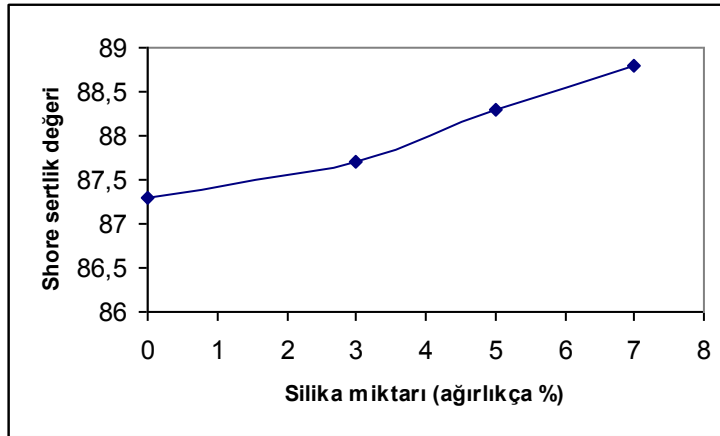
%Silika(w/w)	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı(°C)	Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)
% 0 Silika	364	431
% 3 Silika	380	437
% 5 Silika	389	442
% 7 Silika	391	446

Çizelge 9.8. Sıcaklık kontrolü olmadan üretilen Polistiren-silika nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları

%Silika(w/w)	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı(°C)	Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)
% 0 Silika	360	429
% 3 Silika	369	430
% 5 Silika	378	438
% 7 Silika	382	440

9.4.2. Sertlik deneyi sonuçları

DUROTECH-M202 tipi sertlik ölçüm cihazıyla 8 numunenin shore sertliğine bakılmıştır. Numunenin farklı yüzeylerinde olmak üzere 5 defa tekrarlanarak ölçülen değerler okunarak bu shore değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır.



Şekil 9.19. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistiren-silika nanokompozit shore sertlik değerleri grafiği



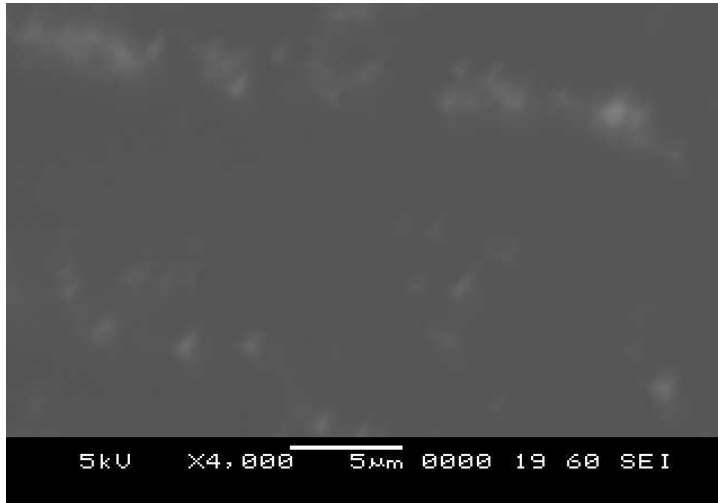
Şekil 9.20. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistiren-silika nanokompozit shore sertlik değerleri grafiği

Şekil 9.19.'da sıcaklık kontrollü üretilen polistiren-silika nanokompozitin shore sertlik değerleri, Şekil 9.20'de sıcaklık kontrolsüz üretilen polistiren-silika nanokompozitin shore sertlik değerleri verilmiştir. Shore sertlik grafiklerinden de görüldüğü üzere artan silika miktarları polistirenin sertliğini artırmıştır ve bu değer in kontrollü üretimde daha yüksek olduğu görülmüştür.

9.4.3. SEM analizi sonuçları

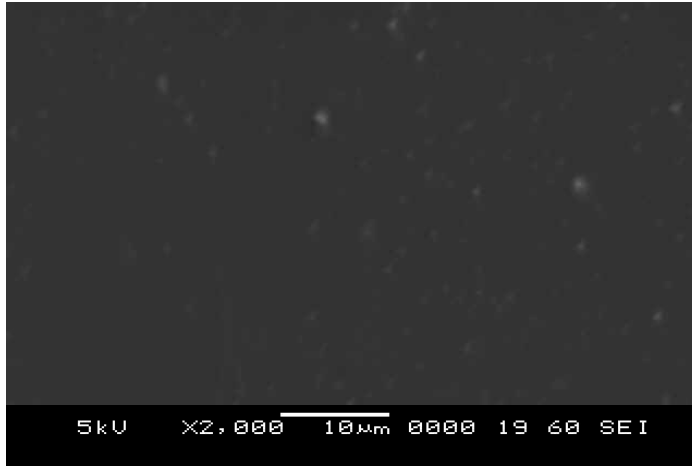
Katı haldeki numuneden bir miktar alınarak üzeri altınla kaplandıktan sonra SEM cihazında görüntüleri kaydedilmiştir.

Sıcaklık kontrolü ile üretilen polistirenin SEM görüntüsü Resim 9.1'de verilmiştir.



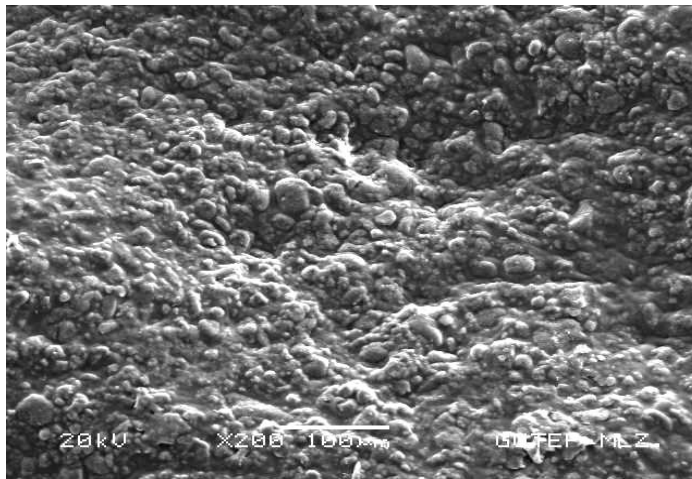
Resim 9.1. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenin ($\times 500$ büyütme) SEM mikrografı

Sıcaklık kontrolü olmadan üretilen polistirenin SEM görüntüsü Resim 9.2’de verilmiştir.

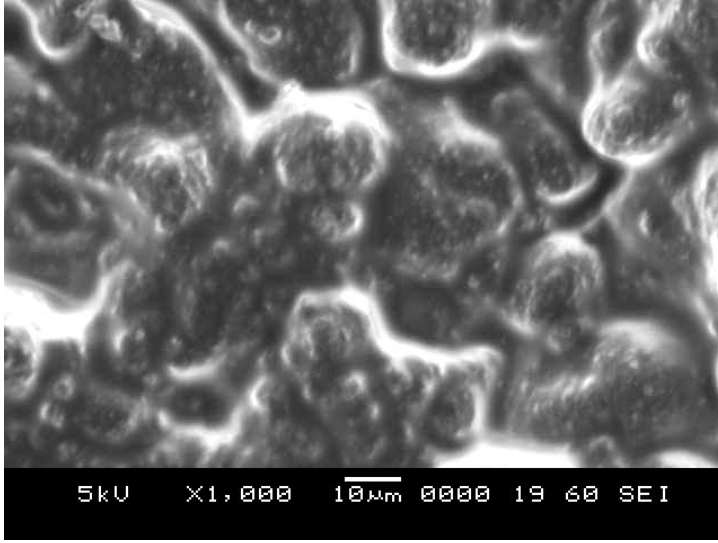


Resim 9.2. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenin ($\times 2000$ büyütme)SEM mikrografı

Sıcaklık kontrolü ile üretilen polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika partiküllerin oluşturduğu kompozitin SEM görüntüsü Resim 9.3 ve 9.4’de verilmiştir.

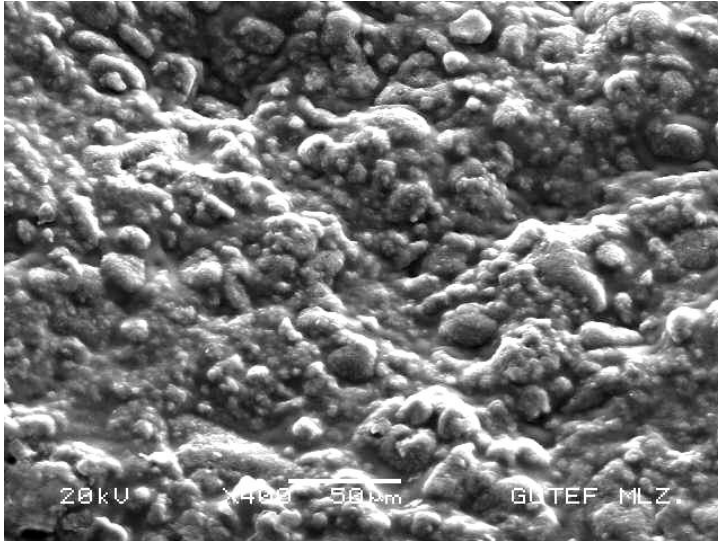


Resim 9.3. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 200$ büyütme) SEM mikrografı

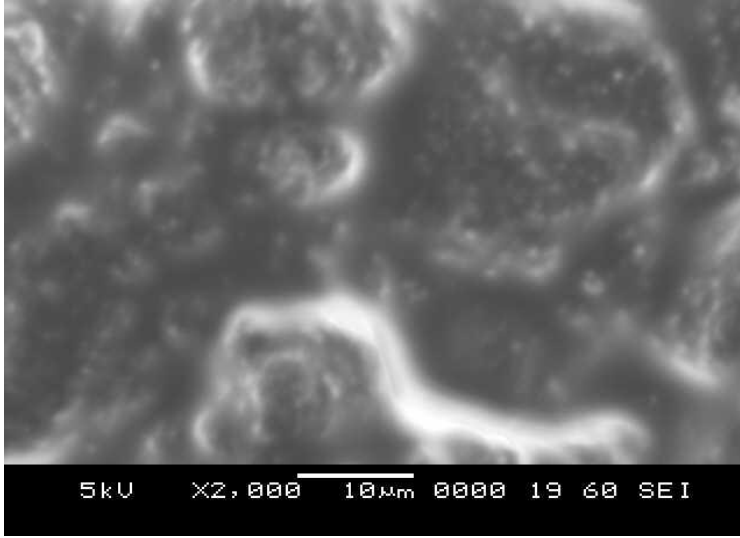


Resim 9.4. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 1000$ büyütme) SEM mikrografı

Sıcaklık kontrolsüz üretilen polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika partiküllerin oluşturduğu kompozitin SEM görüntüsü Resim 9.5 ve 9.6’da verilmiştir.



Resim 9.5. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 400$ büyütme) SEM mikrografı



Resim 9.6. Sıcaklık kontrolsüz üretilen saf polistirenle ağırlıkça %5 nanosilika içeren nanokompozit malzemenin ($\times 2000$ büyütme) SEM mikrografı

Sıcaklık kontrollü ve kontrolsüz üretilen polistiren ve bu matrislerle ağırlıkça %5 silikayla oluşturulan kompozitlerinin SEM resimlerinde silika partikülleri içermeyen polistirende görüntü olmazken, nanoboyutta silika partikülleri homojen dağılım göstermektedir. Silika partiküllerinin yüzeyi polistirenle yapılan işlemler sonucunda karışmıştır, polistirenle yüzey ıslanabilirliğinin iyi olduğu ve morfolojinin değiştiği gözlenmiştir.

10. YORUM VE ÖNERİLER

Bu çalışmada genetik algoritma yöntemiyle bulunan, kendinden ayarlamalı PID kontrol ayar parametreleri kullanılarak proses kontrolü yapılan stirenin soğutma ceketli kesikli polimer reaktöründe serbest radikalik polimerizasyonu optimum koşullarda sıcaklık kontrollü ve sıcaklık kontrolü olmadan üretilen polistirenin molekül ağırlıkları ve yüzde dönüşümleri hesaplanmış, bu matrislerle oluşturulan nanokompozit malzemenin termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon aşamasında; mekanik özelliklerini incelemek için sertlik testi, termal özelliklerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), kırılma yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) uygulamaları yapılmıştır.

Proses kontrolünün, polimer üretimine gerek işletim gerekse ekonomik olarak oldukça önemli etkileri vardır. İyi bir kontrol sisteminin kalite ve güvenlik olarak en uygun üretimin gerçekleşmesine çok büyük katkıları vardır. Dolayısıyla son monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığı değerlerini elde etmek için gerekli optimal sıcaklık profili değerleri iyi hesaplanmalıdır.

92,7 °C sıcaklık kontrollü deneysel çalışmada, hedeflenen dönüşüm için gerekli süre 10200 saniye, başlatıcı derişimi 0,0150 mol/l olarak optimum koşullarda yapılmıştır. Başlatıcı verimi 0,5 olarak kullanılmıştır. Deney sonucu alınan numuneden dönüşüm oranı %65, viskozite ortalama molekül ağırlığı 55000 g/mol, zincir uzunluk sayısı ise 525 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlarla teorik sonuçlar karşılaştırıldığında deneysel dönüşüm oranı başlangıçta birbirine yakinken ilerleyen zamanlarda teorik deneylerden sapma olduğu gözlenmiştir. Aynı işletim koşullarında sıcaklık kontrolü olmadan üretilen numunenin dönüşüm oranı %75, ortalama molekül ağırlığı 47000 g/mol, zincir uzunluk sayısı ise 450 olarak bulunmuştur. Kontrol programının devreye alınmadan polimerleşme işlemine devam edilmesi sonucunda başlatıcı ilavesinin ardından bir süre ani sıcaklık artışı görülmüştür, reaktörü içi sıcaklık 92,7 °C'den hızlı bir şekilde 118 °C'ye yükselmiştir. Stirenin polimerleşmesinin yüksek sıcaklıkta

hızlı gerçekleştiği ve sistemde jelleşmenin olduğu gözlenmiştir. Jel etkisinin ise polimer dönüşümüne bağlı olarak ürünün molekül ağırlığında düşüş olmuştur.

Sıcaklık plastiklerin mekanik özelliklerine en çok etki yapan faktörlerden biridir. Genellikle sıcaklığın artmasıyla, esneme noktasında, kopma ve elastikiyet modülünde hızlı bir düşme görülür ve uzama artar. Polimerlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin yetersiz kaldığı alanlarda ise, polimer kompozit malzemelerin üretimine ihtiyaç duyulmuştur. Kompozit malzemeler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesiye hazırlanan malzemelerdir. Kompozit malzemeleri hazırlamada temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında birleştirebilmektir. Malzemenin kalitesi ise üretim yöntemlerinin kalitesine bağlıdır.

TGA termogramlarında silika oranının artmasıyla nanokompozit malzemelerin bozunma sıcaklığında artış gözlenmiştir. Sıcaklık kontrolü ile üretilen saf polistirenin bozunma sıcaklığı 364°C 'den %7 silika takviyesiyle 391°C 'ye yükselmiştir. Sıcaklık kontrolü olmadan üretilen saf polistirenin bozunma sıcaklığı 360°C 'den %7 silika takviyesiyle 382°C 'ye yükselmiştir. Silika miktarının artışı malzemelerin yüksek sıcaklığa dayanımını artırmıştır. Sıcaklık kontrolüyle üretilen saf polistirenin ve oluşturulan nanokompozitlerinin sıcaklığa dayanımının kontrolsüz olarak üretilen polistiren ve oluşturulan kompozitlerine göre daha iyi sonuçlar vermiştir ve DSC termogramları ile erime sıcaklıkları, camı geçiş sıcaklıkları gibi özelliklerinde artış görülmüştür ve TGA sonuçlarını, bu sonuçlar desteklemektedir.

Sertlik malzemenin basma yönünde plastik deformasyona karşı gösterilen direncin ölçüsü olmakla beraber, silika miktarı arttıkça polistirenin sertliğide artırmıştır, sertliği artan malzemenin mekanik ve ısıl dayanımında artış gözlenilmektedir ancak malzemenin mekanik özellikleri hakkında tam bilgi vermek için sertlik testi tek başına yeterli bir özellik değildir. Çekme, üç noktadan eğilme testleri de malzemenin mekanik özellikleri hakkında tam bir bilgi edinebilmek için yapılabilir.

Takviye maddelerinin boyutunun oldukça küçük olması sebebiyle yüzey alanlarının artmasıyla oluşan güçlü etkileşim sonucunda polimer nanokompozit malzemenin özelliklerini daha da geliştirmektedir. Böylece polistiren-silika nanokompozit malzemede, kil mineralleri polistirenin termal kararlılığını ve mekanik dayanımını artırdığı anlaşılmıştır.

Sıcaklık kontrollü ve kontrol olmadan üretilen polistiren ve bu matrislerle ağırlıkça %5 silikayla oluşturulan kompozitlerinin SEM resimlerinde nanoboyutta silika partikülleri uniform dağılım göstermektedir. Polistiren ve silika partiküllerinin karışması sonucu morfolojinin değiştiği gözlenmiştir. Şeffaf renkte olan saf polistirenle silika partiküllerinin karışması sonucunda oluşturulan nanokompozit malzemede, silikanın nanoboyutta olması nedeniyle renk bozulması olmamıştır.

KAYNAKLAR

1. Chen, S.A. and Huang, N.W., "Minumum End Time Policies for Batchwise Radical Chain Polymerization", **Chemical Engineering Science**, 36: 1295-1305, (1981).
2. Ponnuswamy, S.R., Shah, L. S., Kiparissides C.A., "Computer Optimal Control of Batch Polymerization Reactors" **Industrial Engineering Chemistry Research**, 26: 2229-2236 (1987).
3. Chen, S.A. and Hsu, K.Y., "Minumum End Time Policies for Batchwise Radical Chain Polymerization", **Chemical Engineering Science**, 43: 1311-1321, (1981).
4. O'Driscoll, K.F. and Ponnuswamy, S.R., "Optimization of a Batch Polumerization Reactor at the Final Stage of Conversion", **Journal Applied Polymer Science**, 39: 1299-11308, (1990).
5. Chen, C.Y., Wang, J. H., Kuo, J.F. and Lee D.Y., "The Performance of a Continous Reactor of Styrene", **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 3: 290-295, (1990).
6. Hasan, A.R., "Soğutma Ceketli Kesikli Bir Stiren Polimer Reaktörünün Dinamik Özellikleri". Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 68-76 (1990).
7. Chang, J.S. and Lai, L.J, "Computation of Optimal Policy for Molecular Weight Control in a Batch Polymerzation Reactors", **Industrial Chemical Research**, 31: 861-868, (1992).
8. Maschio, G., Bello, T. and Scali, C., "optimal operation strategies to control the molecular weight distribution of polymer product", **Chemical Engineering Journal**, 49: 5071-5086, (1994).
9. Bello, T, Maschino, G., Ciari, R. And Scali, C., "Optimal Operation Stratagies for Control of Product Quality in a Batch Polymerization: Simulation and Experimental Results", **Journal of Applied Polymer Science**, 55: 945-959, (1995).
10. Akkaya, E., "Soğutma Ceketli Kesikli Bir Polimer Reaktörünün Self-tuning PID ile kontrolü" Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-5, (1996).

11. Wang, C., Quan, H. and Xu, X., "Optimal Desing of Multiproduct Batch Chemical Process Using Genetic Algorithms", **Industrial Chemical Engineering Research**, 35: 3560-3566 (1996).
12. Zulfigar, S., Masud, K., Piracha, A. And Mc Neill, I.C., "Thermal Degradation of Allyl Methacrylate-methyl Methacrylate Copolymers", **Polymer Degradation and Stability**, 55: 253-263 (1997).
13. Erdoğan, S., Özkan, G., Alpbaz, M., "Self Tuning Control of Batch Polymerization Reactor" **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 31(4): 499-505 (1998).
14. Ketevanlıoğlu, F., "Soğutma Ceketli Kesikli Bir Polistiren Reaktörünün Genetik Algoritma Kullanarak Kendinden Ayarlamalı PID ile Kontrolü", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 79-82, (2004).
15. Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., "Control of a Polymerization Reactor by Fuzzy Control Method with Genetic Algorithm", **Computers and Chemical Engineering**, 64: 134-146, (2003).
16. Üntürk, A.E., "Kesikli PMMA Reaktörlerinin Dinamik Analizi ve Kendinden Ayarlamalı PID Kontrolü" Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 71-73, (2007).
17. Selvin, T.P., Kuruvilla, J., Sabu, T., "Mechanical Properties of Titanyum Dioxide-Filled Polystrene Microcomposites", **Matterial Letters**, 58: 281-289, (2004).
18. Martin, C., Hunt, B.J., Ebdon, J.R., Ronda, J.C., Cadiz, V., "Synthesis, Crosslinking and Flame Reterdandce of Polymers of Boron-Contaning Difunctional Styrenic Monomers", **Reactive&Functional Polymers**, 66 (10):1047-1054, (2006).
19. Kılınç, M., Bayram, G., "Çinko Borat Katkılı Polipropilen Bazlı Kompozitlerin Yanma Davranışları ve Mekanik Özellikleri", **III. Uluslar arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, Ankara, 237-243, (2006).
20. Wang, G. A., Wang, C. C., Chen, C. Y., "The Flame –Reterdant Material-1, Studies on Thermal Characteristics and Flame Reterdandce Behaviour of Phosphours-Containing Copolymer of Methylmethacrylate with 2-Methacryloxyethyl Phenyl Phosphate", **Polimer Degration and Stability**, 91: 1808-1814, (2006).
21. Clarke-Prigle, T., MacGregor, J. F., "Nonlinear Adaptive Temperature Control of Multi-Product, Semi-Batch Polymerization Reactors", **Computer Chemical Engineering**, 21 (12): 1395-1409, (1997).

22. Alli H., Kaya M., “Genetik Algoritma Kullanarak PID Kontrol Parametrelerinin Bulunması”, *Fırat Üniversitesi Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi*, 13(2): 1-8, (2000).
23. Vemuri, Y.J., “Real Time Optimizasyon of Semi-Batch Reactors”, Doktora Tezi, *The Florida State University*, 1-3 (2004).
24. Tyner, D., Soroush, M., Grady, M.C., Richards, J., Congalidis, J.P., “Mathematical Modeling and Optimization of a Semi-Batch Polymerization Reactor”, *Drexel University Philadelphia*, 1-6 (2000).
25. Gerişkovan, İ., “PID, Fuzzy ve PID-Fuzzy Kontrol Algoritmasına Genel Bir Bakış”, *Chemist*, 6.95: 56-60 (1995).
26. Haris, C.J., Billings, S.A., “Self-Tuning and Adaptive Control: Theory and Applications”, *Peter Peregrinus Ltd.*, London, UK, 340 (1985).
27. Karakurt, S., “Yarı Kesikli Polimer Reaktörlerinde Genetik Algoritma Kullanarak Kendinden Ayarlamalı PID Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 71-73, (2007)
28. Şahin, Y., “Kompozit Malzemelere Giriş”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 1-16, 37-41, 65-68, 79-88 (2000).
29. Ersoy, H.Y., “Kompozit Malzeme”, *Literatür Yayıncılık Dağıtım Pazarlama, San. ve Tic. Ltd. Şti.*, İstanbul, 11-15, 95-105, 110-116, Ekim (2001).
30. Saçak, M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 85-89, 221-224, 275-297, 393-397 (2002).
31. Ersoy, M.S., “Lif Takviyeli Polimerik Kompozit Malzeme Tasarımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 1-3, 5-8, 13-18 (2005).
32. Toğrul, T., “İnstrümental Analiz”, Editör, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, 101-117 (1995).
33. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Principles of Instrumental Analysis 5th ed.”, *Saunders College Publishing*, London, 798-808, 546-553 (1998).
34. İnternet: Metallerin Temel Mekanik Özellikleri. <http://www.etu.edu.tr/-ondedefe/courses/muh100/bolum10.ppt3> (2006).

35. American Society for Testing and Materials, “D638M-91a Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics”, 1993 Annual Book of ASTM Standarts Plastics (1), **ASTM International**, Philadelphia, 174-182 (1993).
36. İnternet: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM). <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> (2006).
37. Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G., “Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, **Çantay Kitabevi**, İstanbul, 33-39,66-68, (1998).
38. Kaya, F., “Plastikler ve Katkı Maddeleri ve İşleme Metotları”, **Zafer Matbaası**, 56-66, (1983).
39. Altınten, A., “Genetik Algoritma Kullanarak Fuzzy Kontrol Yöntemiyle Fuzzy Kontrol Yöntemi ile Bir Stiren Polimerizasyon Reaktörünün Kontrolü” Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 56, 60-61, 63, 64, 69-70, 72-74 (2001).
40. Basan, S., “Polimer Kimyası”, **Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları**, Sivas, 88:58-67 (2001).
41. Müni Münir T, “Polimerlerin Kompozitlerde Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi., **Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 98-99 (1995).
42. GB 291 Nanofilms; Markets and Technologies Report, **BCC**, **R.No: 112**, 701-719, August (2004).
43. Çeliker, G., “Nanolok Techonogy for High Barrier Applications”, **PIRA The Future of Nanomaterials Conference**, 81-88, (2005).
44. Alexandre M. and Dubois P., “Polymer-Layerd Silicate Nanocomposites, Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”, **Materials Science and Engineering**, 28: 1-63 (2000).
45. Kornmann X., “Synthesis and Characterization of Termoset-Clay Nanocomposites”, **Lulea University of Technology**, Lulea, Sweden, 4-11,27-38 (2000).
46. Vaia R., Jandt K., Kramer E. and Giannelis E., “Kinetics of Melt Intercalation”, **Macromolecules**, 28: 8080-8085 (1995).
47. Ganguli, S., Dean, D., Jordan, K., Price, G., Vaia, R., “Mechanical Properties of Intercalated Cyanate Ester-Layered Silicate Nanocomposites”, **Polymer**, 44:1315-1319 (2002).

48. Shunchao, G., Junya, O., Eiichi, M., Yoshio, K., Mikio, K., "Preparation of Multilayered Gold-Silica-Polystyrene Core-Shell Particles by Seeded Polymerization", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 279:284-287 (2004).
49. Katsikis, N., Zahradnik, F., Helmschrott, A., Münstedt, H., Vital, A., "Thermal Stability of Poly(methylmethacrylate)/Silica Nano-and Microcomposites as Investigated by Dinamic-Mechanical Experiments", ***Polymer Degradation and Stability***, 1-11 (2007).
50. Zhang, Y., Qian, X., Xi, H., Yin, J., Zhu, Z., "Preparation of Polystyrene Core-Mesoporous Silica Nanoparticles Shell Composites", ***Materials Letters***, 58:222-225 (2003)
51. Rong, Y., Chen, H., Wu, G., Wang, M., "Preparation and Characterization of Titaniumdioksit Nanoparticle/Polystyrene Composites via Radical Polymerization", ***Materials Chemistry and Physics***, 91:370-374 (2005).
52. Seçkin, T., Köytepe, S., "Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", ***Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi***, 1(1):7-16 (2006).
53. Bağcı İ., "Epoksi Reçinesi ile Nanokompozit Sentezi", Y. Lisans Tezi , ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, (2006).
54. Rong, Y., Chen, H., Li, H., Wang, M., "Encapsulation of Titanyumdioksit Particles by Polystyrene via Radical Polymerization", ***Colloids and Surfaces***, 253:193-197 (2005).
55. Çetinel H., "Polietilen ve Polipropilenin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", ***7DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi***, 2:79-87 (2000).

EKLER

EK-1 Yatışkın hal değerin bulunması

92,7 °C sıcaklıkta su deneyi:

Reaktör su ile doldurulmuştur ve reaktör ceketinden belli akış hızında ve sıcaklıkta soğutma suyu geçirilmiştir. Reaktör dalgıç ısıtıcıyla ısıtılmıştır. Yatışkın hal koşulları 92,7 °C için belirlenmiştir ve Çizelge 1.1.'de 92,7 °C sıcaklık için su deneyi kararlı hal değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. 92,7 °C sıcaklık için su deneyi kararlı hal değerleri

Reaktör Sıcaklığı 0C	Soğutma Suyu Giriş Sıcaklığı	Soğutma Suyu Çıkış Sıcaklığı	Soğutma Suyu Debisi (ml/s)
92,7	20	84	0.5

Ortalama soğutma suyu sıcaklığı:

$$T = (20 + 84) / 2 = 52 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Bu sıcaklık için; $\rho = 988,07 \text{ kg/m}^3$, $C_p = 4176,656 \text{ J/kg.K}$ değerleri tablodan bulunur.

Reaktör sıcaklığı 92,7 °C için $\rho = 965,34 \text{ kg/m}^3$, $C_p = 4201 \text{ J/kg.K}$ değerleri tablodan bulunur.

Ceket ve reaktör için enerji denklikleri kullanılırsa yatışkın halde birikim 0' dır.

$$\frac{dT_\infty}{dt} = \frac{mC_{pc} T_{ci} - T_{co}}{V_c \rho_c C_{pc}} + \frac{UA [T_R - T_{sg} + T_{sg} / 2]}{V_c \rho_c C_{pc}}$$

EK-1 (Devam)Yatışkın hal değerin bulunması

$$V\rho C_p = 1,1*10^{-3}*965,34*4201 = 4460,93J / K$$

$$V_c\rho_c C_{pc} = 0,98*10^{-3}*988,07*4176,656 = 4044,29J / K$$

$$mC_{pc} = 0,5ml / s*10^{-6}m^3 / ml*988,07*4176,656J / kg.K = 2,063J / s.K$$

$$0 = \frac{2,063}{4044,29} - \frac{UA[92,7 - 20 + 84 / 2]}{4044,29}$$

$$UA = 3,081J / sK$$

$$0 = \frac{Q}{4460,93} - \frac{3,081[92,7 - 20 + 84 / 2]}{4460,93}$$

$$Q = 127W$$

Değeri elde edilir. Deneysel koşullarda bu şartlarda 92,7⁰C' de reaktör içi sıcaklık için bilgisayardan R değeri 130 olarak okunmuştur.

Polimer deneylerinde de su deneyin de olduğu gibi ilk olarak prosesin yatışkın hal koşulları belirlenmiştir. Reaktör %70 ve %30 oranlarda olmak üzere, 770 ml stiren ve 330 ml toluen içerecek şekilde doldurularak reaktör ceketinden 0,5 ml/s akış hızında ve 21 ⁰C sıcaklığında sistemden soğutma suyu geçirilmiştir ve yatışkın hal koşulları için soğuk su çıkış sıcaklığı ve R dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı değeri okunmuştur.

EK-2 Monomer dönüşümü için örnek hesaplama

Polistirenin yüzde dönüşüm hesabı analitik bir ölçüm yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu hesaplama yöntemi için ilk olarak belirli zaman aralıklarında reaktörden 5 ml polimer çözeltisi alınarak içerisinde 50 ml metanol bulunan bir behere boşaltılan polimer çökerek ayrılır. Önceden sabit tartıma getirilen süzgeç kağıdıyla vakumla süzülerek kuruması için desikatörde bir gün bekletilir ve kurumuş polistiren tartılarak oluşan polimerin ağırlığı hesaplanır. Yüzde dönüşüm oranı ise aşağıda verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{P_w V}{5V_s \rho_s} 100$$

Burada; stiren ve toluenin toplam karışım hacmi $V=1100$ ml, stiren hacmi 770 ml ve stirenin yoğunluğu $\rho_s = 0,87 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. P_w ise alınan her numune için boş ve dolu süzgeç kağıdı ağırlıkları farkı alınarak bulunmuştur ve % monomer dönüşüm değerleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. $I_0= 0,0150 \text{ mol/l}$ $T_{R,ilk}= 92,7^\circ\text{C}$ sıcaklık profili şartlarında yapılan kontrollü deneysel çalışma için % monomer dönüşümü hesaplama sonuçları

Zaman (dak)	30	60	90	120	150	180
Dolu süzgeç kağıdı(g)	1,340	1,700	2,240	2,560	2,610	2,78
Boş süzgeç kağıdı(g)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Net(g)	0,440	0,800	1,340	1,660	1,710	1,88
Dönüşüm (%)	14,25	26,27	44,00	54,50	56,10	65,02

EK-3 Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama

Viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunması için %1 ; %0,8 ; %0,6 ; %0,5 ; %0,4 ve %0,2' lik seyreltik polimer çözeltisi hazırlanarak, bu polimer çözeltilerin 25 °C' deki su banyosu içerisinde Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri her bir konsantrasyon için üç kere ölçülmesi sonucunda bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

İlk olarak çözücü olarak kullanılan toluenin akış süresi $t_0 = 22,40$ s olarak ölçülmüştür. Ölçülen seyreltik polimer çözeltilerinin akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler Bölüm 8'de verilen Eş. 8.2'den hesaplanmıştır.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

Bağıl viskozite değeri kullanılarak spesifik viskoziteler Eş. 8.3'den hesaplanmıştır.

$$\eta_{sp} = \mu_r - 1$$

Son olarak her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler hesaplanmıştır.

$$\eta_I = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$I_0 = 0,0150$ mol/l sıcaklık profili şartlarında yapılan deneysel çalışmada son numune için bu hesaplama sonuçları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

EK-3 (Devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama

Çizelge 3.1. $I_0 = 0,0150$ mol/l $T_{R,ilk}=92,7$ °C sıcaklık için dinamik polimer deneyi $t_f = 127$ dak. şartlarında viskozite ortalama molekül ağırlığı için örnek sonuçları

C(g polimer/100 ml tolue)	t_s	$\eta_r = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_I = \eta_{sp} / C$
1	30,10	1,3437	0,3437	0,3437
0,8	28,40	1,2678	0,2678	0,3347
0,6	26,70	1,1919	0,1919	0,3198
0,5	25,74	1,1491	0,1491	0,2982
0,4	24,41	1,0897	0,0897	0,2242
0,2	23,70	1,0580	0,0580	0,2900

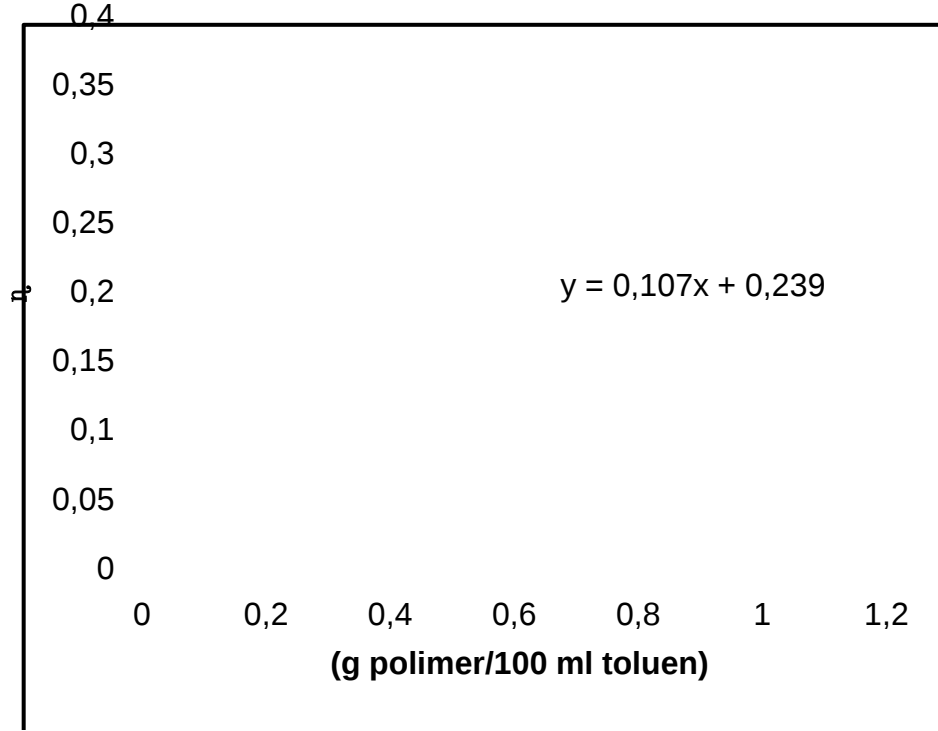
Bulunan indirgenmiş viskoziteler polimer konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite η değerleri okunmuştur ve mutlak viskozite değerleri kullanılarak polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

$$\eta = K \overline{M}_v^\alpha$$

25 °C ve tolue çözücüsü için ; $K = 7.5 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.75$ olarak alınmıştır.

$I_0 = 0,0150$ mol/l başlangıç konsantrasyonu şartlarında yapılan deneysel çalışma için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişim grafiği Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.

EK-3 (Devam) Sayıca ortalama molekül ağırlığı için örnek hesaplama



Şekil 3.1. $I_0 = 0,0150$ mol /l başlangıç konsantrasyonu şartlarında yapılan deneysel çalışma için indirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Grafikten $\eta_l = 0,239$ olarak okunmuştur.

$$\eta = K \overline{M}_v^\alpha$$

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\eta}{K} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

$$\overline{M}_v = \left[\frac{0,239}{7,5 \times 10^{-5}} \right]^{\frac{1}{\alpha}} = 46893$$

$$X_n = \frac{\overline{M}_v}{\overline{M}_w} = \frac{46893}{104,14} = 450$$

$\overline{M}_w$: Stirenin molekül ağırlığıdır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇAMKERTEN, Ruziye
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25.08.1979 Aksaray
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 240 60 88
e-mail : ruziyecamkerten@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Böl.	2008
Lisans	Niğde Üniversitesi/Kimya Böl.	2000
Lise	Ankara Cumhuriyet Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006 ---	Gazi Üniversitesi/A.M.Y.O	Öğretim Görevlisi (Görevlendirme)

Yabancı Dil

İngilizce