

**KESİKLİ PMMA REAKTÖRLERİNİN DİNAMİK ANALİZİ VE
KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROLÜ**

Ali Emre ÜNTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007
ANKARA**

**KESİKLİ PMMA REAKTÖRLERİNİN DİNAMİK ANALİZİ VE
KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROLÜ**

Ali Emre ÜNTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007
ANKARA**

Ali Emre ÜNTÜRK tarafından hazırlanan KESİKLİ PMMA REAKTÖRLERİNİN DİNAMİK ANALİZİ VE KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROLÜ adlı bu tezin YÜKSEK LİSANS tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Üye : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

Üye :Doç. Dr. Gülay ÖZKAN

Üye :Yrd. Doç. Dr. Ayla ALTINTEN

Tarih :15.01.2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

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.

Ali Emre ÜNTÜRK

KESİKLİ PMMA REAKTÖRLERİNİN DİNAMİK ANALİZİ VE KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROLÜ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ali Emre ÜNTÜRK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2007

ÖZET

Geniş bir aralıkta özel kimyasallar, eczacılık ile ilgili ürünler ve polimerler kesikli reaktörde üretilir. Operasyonun kesikli işletim koşulu ürün hacimleri düşük olduğunda, güvenlik veya mikropplardan arındırma sebepleriyle, yalıtım istendiğinde ve malzemelerle temasın tehlikeli olduğu durumlarda tercih edilir.

Kesikli polimerleşme prosesi uygulanabilirliği ve esnekliği yüzünden endüstride sıkça kullanılır. Endüstriyel kesikli polimerleşmelerinde ana amaç tepkime süresini düşürmek ve aynı zamanda istenen özelliklerde ürün elde etmektir.

Kesikli metil metakrilat (MMA) polimerleşme reaktörünün kontrolü ve dinamiği yoğun olarak araştırılmıştır. Çalışma teorik ve deneysel olmak üzere iki kısımdan oluşmuştur. Teorik çalışmada, metil metakrilatın kesikli polimerleşme tepkimesi için kütle ve enerji denklemleri kurulup, çözümleri yapılmıştır. Genetik algoritma (GA) kendinden ayarlamalı PID parametrelerinin bulunmasında kullanılmıştır. Bu benzetim çalışmasının sonucunda bulunan parametreler, polimerleşme tepkimesinin optimum sıcaklıkta kontrolün gerçekleşmesini sağlamıştır. Çözelti polimerleşmesinde metil metakrilat(MMA), toluen ve benzoil peroksit

(BPO) sırasıyla monomer, çözücü ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Kontrol edicinin performansı sabit set noktası (reaktör sıcaklığı) altındaki çalışmalarda daha etkin olduğu gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.084
Anahtar Kelimeler : PMMA, kesikli reaktör, sıcaklık kontrolü, genetik algoritma, kendinden ayarlamalı PID kontrol
Sayfa Adedi : 171
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

**DYNAMIC ANALYSIS AND SELF-TUNING PID CONTROL OF A BATCH
PMMA REACTOR**

(M. Sc. Thesis)

Ali Emre ÜNTÜRK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2007**

ABSTRACT

A wide variety of specialty chemicals, pharmaceutical products, and certain types of polymers are produced in the batch reactor. The batch mode of operations is preferred when the production volumes are low, when insulation is required for reasons of safety or sterility, and when the materials involved are hard to handle.

The batch polymerization process is widely used in industries for its availability and flexibility in operations. The main objective in the batch polymerization process is to obtain the desired polymer properties as well as to reduce the batch reaction time.

Control of MMA polymerization batch reactor has intensively investigated. This study is constructed with theoretical and experimental steps. In theoretical step, mass and energy balances were made for batch polymerization reaction and were solved . A genetic algorithm (GA) is used to optimize the self-tuning PID parameters. Parameters calculated by simulation study fixed the polymerization reactor at optimum temperature. Metyl methacrylate(MMA), toluene and benzoyl peroxide (BPO) were used as monomer, solvent and initiator,

respectively. Controller performance to maintain the temperature constant in reactor is very satisfactory.

Science Code	: 912.1.084
Key Words	: PMMA, batch reactor, temperature control, genetic algorithm, self-tuning PID
Page Number	: 171
Adviser	: Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN' a, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ' a, yine değerli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Yrd. Doç. Dr. Ayla ALTINTEN' e, manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşlarım Erman KAYA, Didem KAVLAK'a ve bu günlere gelmemi sağlayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	4
2.1. Polimer Reaktörünün Optimizasyonu ve Modellemesi.....	4
2.2. Polimer Reaktörünün Kontrolü.....	8
2.3. Polimetil Metakrilat Polimerinin Reaktör Kontrolü	12
2.4. Polimetil Metakrilat Polimerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları	16
3. POLİMERLER	20
3.1. Polimerlerin Tanımları.....	20
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	21
3.2.1. Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma.....	21
3.2.2. Yapılarına göre sınıflandırma.....	22
3.2.3. İşleme esasına göre sınıflandırma	22
3.2.4. Kullanma alanına göre sınıflandırma	23
3.2.5. Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma	23

Sayfa

3.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	23
3.3.1. Ortalama molekül ağırlığı	24
3.3.2. Molekül ağırlığı dağılımı	26
3.4. Polimerlerin Sentezi	27
3.4.1. Zincir polimerleşmesi	28
3.4.2. Basamaklı polimerleşmesi	33
3.5. Polimerleşme Prosesleri	34
3.5.1. Yığın polimerleşmesi	35
3.5.2. Çözelti polimerleşmesi	36
3.5.3. Süspansiyon polimerleşmesi	37
3.5.4. Emülsiyon polimerleşmesi	38
4. METİL METAKRİLAT POLİMERLEŞMESİ	40
4.1. Metil Metakrilat (MMA)	40
4.2. Polimetil Metakrilat (PMMA)	41
4.3. Metil Metakrilatın Polimerleşme Basamakları	42
4.4. Metil Metakrilat Polimerleşmesinin (PMMA) Özellikleri	43
5. KESİKLİ METİL METAKRİLAT POLİMERLEŞME REAKTÖRÜNÜN OPTİMİZASYONU	45
5.1. Kesikli Çalışan Polimerleşme Reaktörlerinin Bilgisayar Optimizasyonu ile Kontrolü	45
5.2. Minimum Sürede Optimal Başlatıcı Rejimi	46
5.3. Minimum Tepkime Zamanı İçin Sabit Sıcaklık Rejimi	54
6. POLİMERLEŞME REAKTÖRLERİNİN KONTROLÜ	58

Sayfa

6.1. PID Kontrol Sistemi.....	58
6.1.1. PID kontrol algoritması.....	58
6.2. Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Mekanizması	60
7. GENETİK ALGORİTMA	70
7.1. Genetik Algoritmanın Aşamaları	71
7.2. Parametrelerin Kodlanması	75
7.3. Başlangıç Yığınının Oluşturulması.....	76
7.4. Değerlendirme Fonksiyonu.....	76
7.5. Yeniden Üretim (Reproduction) Operatörü	76
7.6. Çaprazlama Operatörü	77
7.7. Mutasyon (Mutation) Operatörü	77
7.8. Durdurma Ölçütü	77
7.9. Kontrol Parametreleri.....	77
7.10. Kendinden Ayarlamalı PID Parametrelerinin Genetik Algoritma Kullanılarak Bulunması	78
8. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODEL VE OPTİMAL ŞARTLARIN ÇÖZÜMÜ	79
8.1. Soğutma Ceketli Kesikli Bir Polimer Reaktörün Matematiksel Modellenmesi	79
8.1.1. Reaktör ve soğutma ceketi için enerji denkliği	79
8.1.2. Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri	81
8.2. Kütle ve Enerji Denklemlerinin Çözümü.....	82
8.3. Optimum Sıcaklık Profili için Yapılan Çözümler	82
8.4. VisiDAQ Kontrol Programı	83

Sayfa

9. VisiDAQ PROGRAMLAMA	84
9.1. Modül Tanımlamaları	84
9.1.1. Görev tasarımcısı (Task designer).....	84
9.1.2. Gösteri tasarımcısı (Display designer).....	85
9.1.3. Rapor tasarımcısı (Report designer).....	85
9.1.4. Senaryo tasarımcısı (Script designer).....	86
9.1.5. Veri merkezi (Data center).....	86
9.1.6. I/O Sürücü (I/O Driver).....	86
9.2. Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Tasarımı	86
10. DENEY YÖNTEMİ VE APARAT TANITIMI	88
10.1. Deney Düzeneği	88
10.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Temel Ölçümler.....	91
10.2.1. Karıştırıcı	91
10.2.2. Peristaltik pompa	91
10.2.3. Dalgıç ısıtıcı	92
10.2.4. Termoçiftler ve ön yükseltici.....	92
10.2.5. Geri soğutucu ve azot gazı girişi.....	92
10.2.6. Triyak modülü ve varyak	93
10.2.7. Benzoil peroksitin kristallendirilmesi	93
10.3. Metil Metakrilatın Dönüşümünün Hesaplanması.....	95
10.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Hesabı	95

Sayfa

11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	98
11.1. Polimetil Metakrilat Optimizasyonu Sonuçları	98
11.2. Polimetil Metakrilat Deneylerinin Sonuçları	102
11.2.1. Dinamik polimetil metakrilat deneylerinin sonuçları	102
11.2.2. Kontrollü polimetil metakrilat deneylerinin sonuçları	115
12. YORUM VE ÖNERİLER	141
KAYNAKLAR	147
EKLER	153
EK-1 Yatışkın hal değerlerinin bulunması	154
EK-2 Suyun yoğunluk ve özısı değerleri	156
EK-3 Serbest radikal polimerleşmede uzama ve sonlanma basamaklarının aktivasyon enerjileri	157
EK-4 Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık şartlarında optimum işletim koşullarının belirlenmesi	159
EK-5 Farklı zincir uzunlukları için optimum işletim koşulları	161
EK-6 Monomer dönüşümü için örnek hesaplama	163
EK-7 Fabrika yerleşiminin optimizasyonu	164
EK-8 Çok kollu robotların çarpışmasız hareketi	165
EK-9 MMA optimizasyonu için kullanılan bilgisayar programı	167
ÖZGEÇMİŞ	171

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Metil metakrilatın fiziksel özellikleri.....	40
Çizelge 4.2. Metil metakrilatın serbest radikal polimerleşme basamakları.....	43
Çizelge 4.3. Metil metakrilat polimerleşmesinin kinetik sabitleri.....	43
Çizelge 4.4. Metil metakrilat polimerleşmesinin fiziksel özellikleri ve hız sabitleri.....	44
Çizelge 6.1. Benzetim programı kullanılarak elde edilen kendinden ayarlamalı PID parametreleri.....	69
Çizelge 7.1. Genetik algoritmaların çalışma prensibi	73
Çizelge 11.1. 70 °C'de polimetil metakrilat optimizasyonu sonuçları	97
Çizelge 11.2. 75 °C'de polimetil metakrilat optimizasyonu sonuçları	98
Çizelge 11.3. 80 °C'de polimetil metakrilat optimizasyonu sonuçları	99
Çizelge 11.4. Polimetil metakrilatın 89,9°C'de viskozite değerleri.....	104
Çizelge 11.5. Polimetil metakrilatın 84 °C'de viskozite değerleri.....	110
Çizelge 11.6 Polimetil metakrilatın 88 °C'de viskozite değerleri.....	113
Çizelge 11.7. Su deneylerinde reaktör sıcaklıkları (T_R), soğutma Suyu giriş sıcaklıkları (T_{Ci}) ve soğutma suyu çıkış (T_{Co}) sıcaklıklarının değişimi	114
Çizelge 11.8. Polimetil metakrilatın 70 °C 'de viskozite değerleri.....	128
Çizelge 11.9. Polimetil metakrilatın 75 °C 'de viskozite değerleri.....	133
Çizelge 11.10. Polimetil metakrilatın 80 °C 'de viskozite değerleri.....	137

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polietilen polimeri	21
Şekil 3.2. Polimer özelliklerinin molekül ağırlığı ile değişimi.....	24
Şekil 3.3. Molekül ağırlığı dağılımı	27
Şekil 4.1. Metil metakrilat monomeri ve polimetil metakrilat polimeri	41
Şekil 6.1. Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı	58
Şekil 6.2. Kendinden ayarlamalı PID kontrol mekanizmasının blok diyagramı	61
Şekil 7.1. Genetik algoritmaların genel akış diyagramı	74
Şekil 9.1. VisiDAQ sistem yapısı	85
Şekil 9.2. Çalışmada kullanılan visidaq görev tasarımı	87
Şekil 9.3. Çalışmada kullanılan visidaq gösteri tasarımı	87
Şekil 10.1. Kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları	89
Şekil 10.2. Metil metakrilat polimerleşmesinin olduğu ceketli bir kesikli reaktörün kontrolünün yapıldığı deneysel sistem	94
Şekil 10.3. Ubbelohde viskozimetresi	96
Şekil 10.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer derişimi ile değişimi.....	97
Şekil 11.1. 70 ⁰ C'de polimer için elde edilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi (T _R = 70 ⁰ C, t _f = 9 200 s, C ₁₀ = 0,03 mol/L, M _n =150 012).....	99
Şekil 11.2. 75 ⁰ C'de polimer için elde edilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi (T _R = 75 ⁰ C, t _f = 6 300 sn, C ₁₀ = 0,022 mol/L, M _n =150 186)	100
Şekil 11.3. 80 ⁰ C'de polimer için elde edilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi (T _R = 80 ⁰ C, t _f =4 200 sn, C ₁₀ = 0,016 mol/L, M _n =150 403)	101

Şekil	Sayfa
Şekil 11.4. Birinci dinamik polimer deneyinde kontrol olmadan reaktör sıcaklığı (T_R) $89,9^{\circ}\text{C}$ ' de başlatıcı eklendikten sonra reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($L_{nd}=1\ 000$, $X_d=0,5$, $C_{I0}=0,0049\ \text{mol/l}$, $t_f=7\ 200\ \text{s}$)	104
Şekil 11.5. Birinci dinamik polimer deneyinde zamanla dönüşümün değişimi grafiği ($L_{nd}=1\ 000$, $X_d=0,5$, $C_{I0}=0,0049\ \text{mol/l}$, $t_f=7\ 200\ \text{s}$, $T_R=89,9^{\circ}\text{C}$)	105
Şekil 11.6. Birinci dinamik polimer deneyinden elde edilen polimetil metakrilatın viskozite-derişim grafiği ($L_{nd}=1\ 000$, $X_d=0,5$, $C_{I0}=0,0049\ \text{mol/l}$, $t_f=7\ 200\ \text{s}$ $T_R=89,9^{\circ}\text{C}$).....	106
Şekil 11.7. İkinci dinamik deneyde reaktör sıcaklığı (T_R) 74°C 'ye ayarlandığında sıcaklığının zamanla değişimi ($L_{nd}=2\ 000$, $C_{I0}=0,0137\ \text{mol/l}$, $t_f=61\ 560\ \text{s}$, $X_d=0,5$).....	108
Şekil 11.8. İkinci dinamik polimetil metakrilat deneyinde zamanla dönüşümün değişimi grafiği ($L_{nd}=2\ 000$, $C_{I0}=0,0137\ \text{mol/l}$, $t_f=61\ 560\ \text{s}$, $T_R=74^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$).....	109
Şekil 11.9. Üçüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinde reaktör sıcaklığı 84°C 'ye ayarlandığında reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($L_{nd}=1\ 600$, $C_{I0}=0,00409\ \text{mol/l}$, $t_f=16\ 680\ \text{s}$, $T_R=84^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$).....	110
Şekil 11.10. Üçüncü dinamik polimer deneyinde zamanla polimetil metakrilat dönüşümün değişimi ($L_{nd}=1\ 600$, $C_{I0}=0,00409\ \text{mol/l}$, $t_f=16\ 680\ \text{s}$, $T_R=84^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$).....	111
Şekil 11.11. Üçüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinden, elde edilen viskozite-derişim grafiği ($L_{nd}=1\ 600$, $C_{I0}=0,00409\ \text{mol/l}$, $t_f=16\ 680\ \text{s}$, $T_R=84^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$)	112
Şekil 11.12. Dördüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinde zamanla reaktör sıcaklığının değişimi ($L_{nd}=1\ 200$, $C_{I0}=0,0054$, $t_f=8\ 700\ \text{s}$, $T_R=88^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$)	113
Şekil 11.13. Dördüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinde zamanla dönüşümün değişimi grafiği ($L_{nd}=1\ 200$, $C_{I0}=0,0054$, $t_f=8\ 700\ \text{s}$, $T_R=88^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$).....	114

Şekil	Sayfa
Şekil 11.14. Dördüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinden elde edilen viskozite-derişim grafiğı ($L_{nd}=1\ 200$, $C_{I0}=0,0054$, $t_f=8\ 700s$, $T_R=88^{\circ}C$, $X_d=0,5$)	115
Şekil 11.15. $70^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi	118
Şekil 11.16 $75^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi	119
Şekil 11.17. $80^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi	120
Şekil 11.18. $70^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi.....	121
Şekil 11.19. $70^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi.....	122
Şekil 11.20. $75^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi.....	123
Şekil 11.21. $75^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen açıklığı-zaman değişimi.....	124
Şekil 11.22. $80^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi.....	124
Şekil 11.23. $80^{\circ}C$ 'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen açıklığı-zaman değişimi	125
Şekil 11.24. $70^{\circ}C$ 'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi	127
Şekil 11.25. $70^{\circ}C$ 'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($C_{I0}=0,03$ mol/l, $C_M=4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=9\ 200$ s)	128
Şekil 11.26. $70^{\circ}C$ 'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı gücü-zaman değişimi ($t_f=9\ 200$ s, $C_{I0}=0,03$ mol/l, $C_M=4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=9\ 200$ s)	129

Şekil	Sayfa
Şekil 11.27. 70 ⁰ C’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen dönüşüm-zaman değişimi($C_{I0}=0,03$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=9\ 200$ s)	130
Şekil 11.28. 75 ⁰ C’de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=6\ 300$ s)	132
Şekil 11.29. 75 ⁰ C’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi($C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=6\ 300$ s)	133
Şekil 11.30. 75 ⁰ C’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi ($t_f=6\ 300$ s, $C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$)	134
Şekil 11.31. 75 ⁰ C’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen dönüşüm-zaman değişimi($C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=6\ 300$ s)	135
Şekil 11.32. 80 ⁰ C’de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi($C_{I0}=0,016$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200$ s)	136
Şekil 11.33. 80 ⁰ C’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi($C_{I0}=0,016$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200$ s)	137
Şekil 11.34. 80 ⁰ C’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi ($C_{I0}=0,016$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200$ s)	138
Şekil 11.35. 75 ⁰ C’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen dönüşüm-zaman değişimi ($C_{I0}=0,016$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200$ s)	139

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Isı aktarım alanı, m^2
A_d	Başlama basamağındaki sabit faktör, 1/s
A_p	Büyüme basamağındaki sabit faktör, L/mol s
A_t	Sonlanma basamağındaki sabit faktör, L/mol s
B	Jel etkisinde sabit parametre
Br	Brom
C	Tepkime karışımının ısı kapasitesi, kJ/kg K
Cl	Klor
C₁₀	Başlangıç başlatıcı derişimi, mol/l
C_M	Monomer derişimi, mol/l
c(t)	Kontrol edilen değişken
E_d	Başlama basamağındaki aktivasyon enerjisi, cal/mol K
E_p	Büyüme basamağındaki aktivasyon enerjisi, cal/mol K
E_t	Sonlanma basamağındaki aktivasyon enerjisi, cal/mol K
e(t)	Hata sinyali
f	Başlatıcı etkinlik faktörü
G	Jel etkisi
H₂O₂	Hidrojen peroksit
I	Başlatıcı
k_c	Reaktör duvarının ısı iletkenlik katsayısı, L/mol s
k_d	Başlatıcının parçalanma hız sabiti, L/mol s
K	Başlama hız sabiti, L/mol s
K_v	Viskozite sabiti
k_m	Monomere transfer hız sabiti, L/mol s
k_p	Büyüme hız sabiti, L/mol s

Simgeler	Açıklama
k_r	Karışımın ısı iletkenlik katsayısı, L/mol s
k_s	Çözücüye transfer hız sabiti, L/mol s
k_t	Sonlanma hız sabiti, L/mol s
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti, L/mol s
k_{td}	Orantısız sonlanma hız sabiti, L/mol s
k_{trm}	Monomere zincir transferinin hız sabiti, L/mol s
k_{trs}	Çözücüye zincir transferinin hız sabiti, L/mol s
L	Kapiler boru yarıçapı, cm
L_n	Ortalama zincir uzunluğu sayısı
L_{nd}	İstenilen ortalama zincir uzunluğu sayısı
M	Monomer
M_i	“i” moleküllerinin molekül ağırlığı, g/mol
$\overline{M}_n$	Sayica ortalama molekül ağırlığı, g/mol
M_{nd}	İstenen sayica moleküler ağırlık, g/mol
$m(t)$	Kontrol çıktısı
$\overline{M}_v$	Viskozite ortalamalı molekül ağırlığı, g/mol
$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, g/mol
N	Azot
Nd	Neodyum
N_i	“i” moleküllerinin sayısı
O_2	Oksijen
R	Gaz sabiti,
$R\bullet$	Radikal
R_j	Büyüme adımındaki monomer radikali
$r(t)$	Ayar noktası
S	Çözücü
$s(t)$	Yük değişkeni
T	Sıcaklık, K
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı, °C

Simgeler	Açıklama
T_m	Erime sıcaklığı, $^{\circ}\text{C}$
T_R	Reaktör içi sıcaklığı, $^{\circ}\text{C}$
T_s	Soğutma suyu sıcaklığı, $^{\circ}\text{C}$
t	Zaman, saniye
t_f	Sonlanma zamanı, dakika
$u(t)$	Sistem girdisi
V	Sabit, 1
W_i	Başlatıcının molekül ağırlığı, g/mol
W_i	“i” moleküllerinin ağırlık kesri
W_m	Monomerin molekül ağırlığı, g/mol
W_s	Çözücünün molekül ağırlığı g/mol
X_d	İstenilen monomer dönüşümü
$y(t)$	Kontrol edilen proses çıktısı
$x(t)$	Sistem çıktısı
α_m	Monomerin termal ayırma sabiti, K^{-1}
α_p	Polimerin termal ayırma sabiti, K^{-1}
α_s	Çözücünün termal ayırma sabiti, K^{-1}
K	Lagrange's çarpanı
ΔE_v	Molar buharlaşma enerjisi, kcal/mol
ΔG	Serbest enerji değişimi, kcal/mol
ΔH	Tepkime ısısı, kcal/mol
ΔP	Kapiler borunun iki ucunda arasındaki basınç farkı
ΔS	Entropi değişimi, kcal/mol
μ	Viskosite, cp
μ_0	Başlangıç viskozitesi, cp
μ_i	İndirgenmiş viskosite, boyutsuz
μ_r	Bağıl viskosite, boyutsuz
μ_{sp}	Spesifik viskosite, boyutsuz
$\bar{\rho}$	Polimer yumaklarının yoğunluğu, g/L

Simgeler	Açıklama
ρ_m	Monomerin yoğunluğu, g/L
ρ_p	Polimerin yoğunluğu, g/L
ρ_s	Çözücünün yoğunluğu, g/L

Kısaltmalar	Açıklama
AMA	Allil metakrilat
ATPR	Atom transfer radikal polimerleşmesi
BuA	Bütil akrilat
CARMA	Otoregresif hareket ortalama
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
EB	Elektron demeti
EMA	Etil metakrilat
FNN	Fuzzy nöral ağ
GA	Genetik algoritma
GMV	Genelleştirilmiş minimum varyans
GOD	Glukoz oksidaz
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HI	Heterojenlik indeksi
HNN	Hibrit nöral ağ
IAE	Hatanın mutlak değerinin integrali
KEY	Kohesiv enerji yoğunluğu
KPS	Potasyum sülfat
MA	Molekül ağırlığı
MAD	Molekül ağırlığı dağılımı
MMA	Metil metakrilat
NARMAX	Eğrisel otoregresif dış-yapılı hareket ortalama
NdOA	Neodyum oktanoat
NSGA	Baskın olmayan genetik algoritma

Kısaltmalar	Açıklama
PAA	Poliakrilik asit
PA6-6	Poliamid 6-6
PAN	Poliakrilonitril
PDI	Çoklu dağılımlılık indeksi
PE	Polietilen
PETF	Polietilen tereftalat
PI	Oransal türevsel
PID	Oransal integral türevsel
PMMA	Polimetil metakrilat
POM	Polioksimetilen
PP	Polipropilen
PU	Poliüretan
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil klorür
[P(VDF) HFA]	Polivinidin florit-ko-hegzafloro aseton
PVP	Polivinil prolidin
SDS	Soydum sülfat
SEC	Boyutsal tasviye kromatografisi
St	Stiren
TGA	Termal gravimetrik analiz
TSPM	Üç aşamalı polimerleşme modeli
VAc	Vinil asetat

1. GİRİŞ

Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere "monomer" denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan tepkimelere ise "polimerleşme tepkimeleri" denir.

Polimerik maddeler doğal olarak bulunabildiği gibi, geçen yüzyılın başlarında yapay olarak da elde edilmiştir. Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel üyeleridir. Ağaç, kâğıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi maddelerin temeli olan selüloz, reçine, nişasta, proteinler vb. doğal organik polimerlerdir. Doğal kauçuk, selüloz, nişasta vb. gibi doğal polimerlerin kullanımı çok eski tarihlere kadar uzanır. Doğal polimerler, işlenmelerinde zorlukların yanı sıra yetersiz mekaniksel ve fiziksel özellikleri nedeniyle, tarihsel gelişim içinde yerlerini önce yarı sentetik, daha sonra da sentetik polimerlere bırakmışlardır. Polimer teknolojisinin ilk sentetik ürünü, 1907'de üretilmeye başlanan fenol-formaldehit reçinesidir. Sonraki yıllarda hızla büyüyen bu teknoloji dalının çok çeşitli ürünleri gittikçe artan bir ilgiyle karşılanmıştır.

Günümüzde, polimer teknolojisinin ürünleri kolaylıkla işlenerek değişik şekil ve özelliklerde polimerik malzemelere dönüştürülebilmektedir. Bu malzemeler, düşük yoğunlukları, yüksek ısı ve elektriksel yalıtım özellikleri, yüksek kimyasal dirençleri, yeterli mekanik ve fiziksel özellikleri ile günlük hayatımızın vazgeçilmez malzemeleri olmuştur. Polimer üretimi dünyada sürekli olarak artmaktadır. Bu miktar daha kuvvetli plastik ya da kompozit maddelerin metallerin yerine kullanılmaya başlaması ile daha da artmıştır. Bu yüzden polimerleşme proseslerinde, ürün kontrolü, reaktör tasarımı ve işletim şartları büyük önem kazanmıştır.

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızla büyüyen bu teknoloji dalının hammaddeleri, ürünleri ve bu ürünlerden elde edilen çok çeşitli malzemeleri

ile endüstrimizde ilk sırayı aldığı söylenebilir. Petrokimya, tekstil, kâğıt, ambalaj, lastik, vb. gibi endüstri dalları polimer teknolojisi ile doğrudan ilgilidir.

Geniş bir aralıkta özel kimyasallar, eczacılık ile ilgili ürünler ve çeşitli şekillerde polimerler kesikli reaktörde üretilir. Operasyonun kesikli olması durumu ürün hacimleri düşük olduğunda, güvenlik veya mikroplardan arındırma sebepleriyle yalıtım istendiğinde ve malzemelerle temasın tehlikeli olduğu durumlarda tercih edilir.

Polimerleşme proseslerinde esas amaç, istenen özelliklere sahip ürün elde etmektir. Bu amaçla polimer reaktörlerinin kontrolü önemlidir. Reaktöre verilen ısı miktarı, soğutma suyu akış hızı ve karıştırma hızı sistemi kontrol eden değişkenler olarak alınabilir.

Proses tarihi incelenirse, önce güvenlik ve olabilirlik şartlarını yeterli derecede sağlayan bir kesikli proses geliştirildiği görülecektir. Sonraki adım onun işletim koşullarında karlılığını sağlamak olmuştur. Kesikli proseslerin doğasında yapısı gereği durağan olmadığından, sürekli proseslerde optimal yatışkın koşul yoktur. Kesikli döngünün sonunda optimal performans bir optimal yol izlenerek elde edilir. Başlangıç yükleme şartları; hatalı ölçüm, işlenmemiş hammaddedeki farklılıklar ve operatör hataları birçok etken sebebiyle reaktörden reaktöre değişir. Proses şartlarında reaktörden reaktöre değişen şartlar yüzünden, bu tip açık-hat operasyonlarında istenen dağılım dışında ürün üretimi sebebiyle zamanda ve kaynaklarda önemli kayıplar görülür.

Proses kontrolün, birçok üretim tesisinde olduğu gibi, polimer tesisinin işletimi ve ekonomisinde de çok stratejik bir etkisi vardır. Polimerleşme reaktörlerinde, fizikokimyasal etkileşimlerin karmaşıklığından ve polimerleşme tepkimelerinin kinetiğinden dolayı karmaşık ve doğrusal olmayan davranış gözlenir. Proses dinamiğinin ve polimer reaktörünün doğrusal olmayan davranışının anlaşılmasının yanı sıra, iyi

yapılandırılmış bir kontrol sisteminin eksikliği de polimer tesisinin başarısını tamamen azaltmaktadır. Uygun proses kontrol teknolojisi ve optimizasyon, prosesin kalite, ekonomi ve güvenlik sınırlamalarına uygulayarak en uygun üretimin gerçekleştirilmesini sağlar. Bu nedenlerden dolayı, bu reaktörlerin etkin proses kontrolü çok önemlidir ve bilim çevrelerinde aktif bir araştırma alanı haline gelerek birçok çalışma yapılmasına sebep olmuştur.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel olmak üzere iki aşamadan oluşmuştur. Teorik çalışmada, metil metakrilatın kesikli polimerleşme tepkimesi için kütle ve enerji denklemleri kurulup, Runge-Kutta-Feldsberg (RKF) ile çözümleri yapılmıştır. Bu benzetim çalışmasının sonucunda bulunan parametreler, deneysel çalışmada, polimerleşme tepkimesinin optimum sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamıştır.

Deneysel çalışma kontrolün olmadığı dinamik deneyler ve kontrollü deneyler olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Dinamik deneysel çalışmada, reaktör metil metakrilat monomeri ve toluen çözücüsü ile doldurulmuş ve başlatıcı olarak benzoil peroksitin atılmasıyla beraber sistem çalıştırılmıştır. Kontrollü deneysel çalışmalarda optimizasyon sonucu elde edilen sıcaklık değerlerinde önce su ile deneyler gerçekleştirilmiş elde edilen değerler ile polimerleşme prosesinin kontrolü yapılmaya çalışılmıştır. Tepkime süresince reaktörden belli aralıklarla alınan numuneler, Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülmüş, buradan sayıca ortalama zincir uzunluğu hesaplanmıştır. Numuneler kullanılarak son monomer dönüşümü de hesaplanmıştır. Sonuçta, optimum koşullarda istenen dönüşüm ve zincir uzunluğuna ulaşıp ulaşılamadığı kontrol edilmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde, yapılan çalışma ile ilgili literatür taraması verilmiştir. Literatür çalışması polimer reaktörünün optimizasyonu ve modellemesi, polimer reaktörünün kontrolü, polimetil metakrilat polimerinin reaktör kontrolü ve polimetil metakrilat polimerinin özellikleri ve kullanım alanları olmak üzere dört başlık altında toplanmıştır.

2.1. Polimer Reaktörünün Optimizasyonu ve Modellemesi

Hicks ve ark. (1969), kontrol değişkeni olarak sıcaklık ve başlangıç derişimini kullanarak optimal kontrol probleminin çözümü üzerine çalışmışlar, ama çeşitli hesaplama problemleri yüzünden başarısız olmuşlardır [1].

Chen ve Huang (1981), kesikli reaktörde stirenin serbest radikal çözelti polimerleşmesi için minimum son zaman problemini çalışmışlar, deneysel çalışmalarda, hesaplanan ortalama molekül ağırlığından hissedilir bir sapma olduğu görmüşlerdir [2].

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

Chen ve ark. (1990), stirenin emülsiyon polimerleşmesi üzerine sürekli borusal reaktörde çalışmışlar, deneyler sonucunda, monomer dönüşümlerinde kararsızlıklar olduğunu görmüşlerdir [4].

Hasan (1990), soğutma ceketli kesikli bir polimerleşme reaktörünün dinamiğini incelemiştir. 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 değışen polimer viskozite denklemi geliştirmiştir [5].

O'Driscoll ve Ponnuswamy (1990), performans göstergesinde kullanılan başlatıcı miktarını gösteren serbest radikal polimerleşme reaktörüne dinamik matris yöntemini uygulamışlar. Bu çalışmaların deneysel geçerliliğı, jel etkisi basit ilgileşimlerle ve basit modellerle giderilmeye çalışıldığı için sınırlı kalmıştır [6].

Karagöz (1991), stirenin polimerleştiğı soğutma ceketli kesikli bir reaktör sıcaklığının optimal üç terimli (PID) kontrolünü çevrimiçi bilgisayar ile yapmıştır. Reaktöre giren ısı miktarı ayar değışkeni olarak seçilmiştir ve optimum parametreleri bulmak için dört ayrı yöntem denenmiştir. Elle ayarlama, Cohen-Coon ve Rosenburg yöntemleri başarı ile uygulanmış, istenen salınımlı yanıtım sağlanamadığı için Yuwana-Seborg yöntemi uygulanamamıştır. Deneysel çalışma dinamik ve kontrol olmak üzere iki aşamada yapılmıştır. Tepkime gelişimi her iki durumda da rotari viskozimetresi yardımıyla çevrimiçi izlenmiştir. Sonuç olarak, sistem için bir model geliştirilmiş ve bilgisayarda çözülmüştür. Sayısal sonuçlar, tüm deneylerle uyumlu çıkmıştır [7].

Chang ve Lai (1992), bir serbest radikal kesikli polimerleşme reaktöründe önceden belirlenen moleküler ağırlık dağılımına sahip bir polimer elde etmek yerine reaktör sıcaklığını tahmin etmek için iki basamak yönteminin değıştirilmesini önermişlerdir. Önce, istenen molekül ağırlığı dağılımı (MAD) için ortalama zincir uzunluğu ve çoklu dağılımlılık profillerini tahmin etmişlerdir. Sonra, reaktör sıcaklığının zaman profilini sadece ortalama zincir uzunluğu profilinin izlenmesi ile sağlamışlardır. Böylece önerilen algoritmayı gerçek polimerleşme sistemi için uygulayabilmişlerdir. Ayrıca, reaktör sıcaklığı için elde edilen zaman profilinin geçerliliğini denemişlerdir [8].

Krothapally ve Palanki (1997), yeni bir veri edinme stratejisini başlangıç yükleme koşulları ve proses parametrelerini temel alan optimal yönetim yolunu hesaplamak için geliştirmişlerdir. Böylece geleneksel yolla önceden belirlenen girdi yoluna bir alternatif üretmişler, proses şartlarında reaktörden reaktöre değişen koşullarla başa çıkabilen yöntemi oluşturmuşlardır. Bu yöntemin etkinliğini incelemek amacıyla kesikli stiren ve kesikli metil metakrilat polimerleşmesinin gerçekleştirildiği iki endüstriyel prosese uygulamışlardır [9].

Engel ve ark. (2000), genetik algoritmanın (GA) polimer endüstrisine uygulanmasını incelemişlerdir. Bağlı üretimden dolayı, farklı ürünler ayrı ayrı üretilmemekte ve ürünlerin bağıl oranları ancak polimerleşme reçetesinin seçimiyle değişmekteydi. Tesisin süreksiz ve sürekli kısımlarını, doğrusal olmayan denklemlerin oluşmasına yol açacak şekilde, bir karıştırma aşamasıyla birbirine bağlamışlardır. Matematiksel modellerine genetik algoritmayı uygularken, kısıtlamaları da dikkate almışlar ve planın kalitesini ve algoritmanın performansını diğer matematiksel programlama algoritmaları ile karşılaştırmışlardır. Sonuçta, genetik algoritmanın uzun ölçüm zamanı durumunda iyi sonuçlar verdiğini bulmuşlardır [10].

Karagöz ve ark. (2000), stirenin soğutma ceketli kesikli polimerleşme reaktöründe serbest radikal polimerleşmesinin çevrim içi kontrolü ve optimizasyonunu teorik ve deneysel olarak araştırmışlardır. En kısa sürede istenen kalite ile ürün sağlayan optimal yol kontrol teorileri kullanılarak hesaplanmıştır. Reaktör sıcaklığı ve reaktöre ısı girişi için polinomal CARMA modeli ilgili kontrol sistemi tasarlanarak kullanılmıştır. CARMA model parametreleri Bierman algoritması kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu ve GMV (Genelleştirilmiş Minimum Varyans) yöntemiyle kontrol edilen sistemin optimal yolda olduğu gözlenmiştir [11].

Gao ve Penlidis (2002), emülsiyon polimerleşmesi üzerine çalışmışlar, polimer endüstrisindeki ticari değerini vurgulamışlardır. Bu karışık prosesi anlamak için benzetimini yapmışlardır. Sıvı asıltı polimerleşmesinde; kütle denklilikleri, enerji denklilikleri, ölü polimer molekülleri ve radikal denklilikleri ile parçacık denkliliklerini çıkarmışlardır [12].

Qin ve ark. (2002), moleküler ağırlık tahmini için eşitlikleri, üç aşamalı polimerleşme modelinden (TSPM) türetmişlerdir. Polimerleşme sürecini, düşük dönüşüm, jel etkisi ve cam etkisi olarak üç kısımda ele almışlar, MMA (metil metakrilat), EMA (etil metakrilat) ve St (stiren) polimerleşmesinde bu üç etkiyi deneysel ve teorik olarak hesaplayıp model denkliliklerini çıkarmışlardır. Başlatıcı etkisinin tepkime sıcaklığı ve tüm aşamalarda başlatıcı derişiminden bağımsız olduğunu bulmuşlardır. TSPM kurgularından sağlanan başlatıcı etkisi ve türetilen eşitliklerden sayıca ve ağırlıkça moleküler ağırlık tahmin edilebilmiştir. Tahminler ve uygulama verileri kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, MMA ve St yığın polimerleşmesinde monomere zincir transferi ihmal edilebilir. Ek olarak, jel etkisi aşamasında MMA yığın polimerleşmesi için başlatıcı etkisi düşük dönüşüm aşamasıyla kıyaslandığında ihmal edilebilecek kadar az azalsa da St polimerleşmesi için bu düşüş önemlidir [13].

Keramopoulos ve Kiparissides (2003), bir serbest radikal terpolimerleşme kesikli reaktöründe moleküler ve bileşimlerin gelişimleri ve kinetikleri tanımlamak için bir geniş bir matematiksel modeli geliştirmişlerdir. Bu modelde zincir transfer ve ikili başla sonlanmayı içeren genel kinetik mekanizmalar üzerinde temellendirilmiştir. Ayrıca bu modelde difüzyon kontrollü tepkimelerini genişletilerek polimerleşme kinetiklerinin difüzyon kontrollü taşınım etkileri (jel, cam ve kafes etkisi) hesaplamalar içine alınmıştır. Bu modelin tahmini yeterliliği farklı deneysel şartlarda butil akrilat (BuA)/ metil metakrilat (MMA)/ vinil asetat (VAc) serbest radikal yığın polimerleşmesine benzetilerek geçerliliği incelenmiştir. Monomer dönüşümü,

ortalama molekül ağırlığı ve terpolimer bileşiminin deneysel verilerinin model tahminiyle uyumlu olduğu görülmüştür [14].

Gao ve ark. (2004), çalışmalarında literatürden kullanılan çeşitli proses optimizasyon yollarını polistiren polimeri için derlemişlerdir. Mono ya da bifonksiyonel başlatıcılarla polimerleştirilen polistirenin kinetikleri tanımlanmıştır. Bu kinetikler seçici mono veya bifonksiyonel başlatıcılarla birleştirilen bir sıcaklık profili kullanılarak gösterilmiş ve bu istenen ağırlıkça moleküler ağırlık sürdürülürken kesikli süresini azaltmıştır [15].

2.2. Polimer Reaktörünün Kontrolü

Ponnuswamy ve ark. (1983), deneysel reaktör sistemini çevrim içi ölçümlerden ve kesikli polimerleşme reaktörlerinin bilgisayar kontrolünden kaynaklanan çeşitli problemleri incelemek için tasarlamışlardır. Densitometre, viskozimetre, SEC ve GPC düzeneklerinden GPC' yi kesikli reaktöre çevrim içi yerleştirmişler ve polimerleşme süresince moleküler ağırlık ve monomer dönüşümünü gözlemlemek için bir bilgisayara aktarmışlardır. Bilgisayar yazılımını çevrim içi bilgi edinme ve verilerin işlenmesi için geliştirmişlerdir. Prosesin toplam hedefini çeşitli çevrim içi ölçümler ve proses kontrol bilgisayarı kullanarak bir kesikli polimerleşme prosesine gerçek-zaman kontrolünün uygunluğunu göstermek olarak belirlemişlerdir [16].

Kiparissides ve ark. (1986), yeni bir otomatik SEC sistemini çözelti polimerleşme reaktörünün molekül ağırlığı dağılımının çevrim içi ölçümü için tasarlamışlardır. Sistemlerini bir kromatografi, bir otomatik örnekleme sistemi, bir programlanabilir zincir zamanlayıcı mikro işlemci ve bir proses bilgisayarından oluşturmuşlardır. Deneysel veriler polimerleşme süresince sayıca ve ağırlıkça moleküler ağırlığın çevrim içi ölçümlerinin güvenilir bir şekilde sağlanabileceğini göstermiştir [17].

Ellis ve ark. (1994), kesikli metil metakrilat çözelti polimerleşmesi için bir molekül ağırlık dağılımı tahmin ediciyi çevrim içi kontrolde deneysel olarak uygulamışlardır. Tahminlerde kullanmak amacıyla geliştirilen Kalman filtresi ile bütün molekül ağırlığı dağılımı, tepkime sıcaklığı monomer ve başlatıcı dönüşümünün geçerli tahminini sağlayan deneysel uygulamayı gerçekleştirmişlerdir. Bu polimerleşme modelinde çevrim içi monomer dönüşümleri, sıcaklık ve çevrim içi SEC'den sağlanan zaman gecikmeli molekül ağırlığı dağılımı ölçümlerini kullanmışlardır. Tahmin edici çeşitli çevrim içi molekül ağırlığı ölçümlerinde olumlu performans göstermiştir. Gerçek zamanlı geri beslemeli molekül ağırlık kontrolü çevrim içi molekül ağırlığı bilgisinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, monomer ekleme kontrolü spesifik ağırlıkça molekül ağırlık sağlamak için deneysel olarak araştırılmıştır [18].

Bello ve ark. (1995), kontrol edilebilen sayıca molekül ağırlıklı ürünü ve istenen ortalama molekül ağırlığını garanti eden bir optimal sıcaklık profilini sağlamaya çalışmışlardır [19].

Akkaya E. (1996), soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörde polistiren üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada esas olarak, %50 dönüşümde ve 500 zincir sayısında stiren üretimi gerçekleştirmeyi amaçlamıştır. Farklı başlatıcı derişimlerinde, sınırlamanın M_{nd} (istenen sayıca molekül ağırlık) ve X_d (istenen dönüşüm) ile yapıldığı optimum sıcaklık profillerini teorik olarak oluşturmuştur. Elle elde edilen bu sıcaklık profilleri, polimer reaktöründe kendinden ayarlamalı (self-tuning) PID ve PID kontrol algoritmaları denetiminde uygulanmıştır. Önce PID ile deneyler yapılmış daha sonra profillerin kontrolü kendinden ayarlamalı PID ile gerçekleştirilmiştir. Üç sıcaklık profili için yapılan deneyler sonucunda kendinden ayarlamalı PID'nin belli bir zamana kadar kontrolü çok iyi sağladığı, jel etkisinin ortaya çıkmasından sonra ise sistemi kontrol etmek zorlaşmıştır. PID kontrolün jel etkisiyle başa çıkmakta daha başarılı olduğu görülmüş fakat sapma engellenememiştir [20].

Karagöz ve ark. (1996), stirenin polimerleştiği soğutma ceketli kesikli bir reaktör sıcaklığının PID kontrolünü çevrimiçi bilgisayar ile yapmışlardır. Reaktöre giren ısı miktarını ayar değişkeni olarak seçmişler, optimum üç terimli (PID) kontrol parametrelerini elle ayarlama, Cohen-Coon ve Rosenbrock optimizasyon yöntemleriyle bulmuşlar, deneysel ve teorik çalışmalarda kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarını, dinamik ve kontrol olmak üzere iki aşamada yapmışlar, dinamik sonuçları kontrol için kullanmışlardır. Tepkime gelişimini her iki durumda da döner viskozimetre ile çevrimiçi izlemişlerdir. Sonuçta, sistem model denklemlerinin bilgisayar çözüm sonuçlarının deney verileri ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir [21].

Clarke-Pringle ve McGregor (1997), aynı reaktörde farklı ürünlerin üretilmesi, her bir kesikte ve kesikler arasında ısı transfer karakteristiğinin değişmesi, değişen monomer derişimi ve difüzyon kontrollü sonlanma tepkimelerine (jel etkisi) bağlı olan zamanla değişen ve doğrusal olmayan tepkime hızı, reaktörler için detaylı kinetik modellerin yokluğu gibi noktaların bazılarının hesaba katılarak yarı kesikli polimerleşme reaktörlerinin sıcaklık kontrolünü çalışmışlardır. Doğrusal olmayan bir kontrol edici ve genişletilmiş Kalman filtreden oluşan doğrusal olmayan adaptif bir kontrolün bahsedilen durumlarda mükemmel kontrol sağladığını ortaya koymuşlardır. Özellikle çevrim içi değerlendirmenin doğrusal olmayan kontrol edicinin yüksek performans için önemli olduğunu göstermişlerdir. Geri beslemeli PID kontrol edicilerin birçok durumda iyi sonuç verdiğini ancak şartlar ve ürünler değiştikçe yeniden ayarlamanın gerektiğini bulmuşlardır [22].

Crowley ve Choi (1998), metil metakrilatın kesikli bir reaktörde serbest radikal çözelti polimerleşmesindeki polimer ağırlığı zincir uzunluğu dağılımının kontrolü ile ilgili deneysel bir çalışma yapmışlardır. Ağırlık zincir uzunluk dağılımı, sonlu molekül ağırlık momenti yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hedef polimer zincir uzunluk dağılımının kontrolü için, istenen son monomer dönüşümündeki hedef zincir uzunluk dağılımına en uygun olan farklı reaktör sıcaklığı ayar noktaları hesaplanmıştır. Polimerleşme sırasında, nadiren ve

gecikmeli olarak yapılan çevrim dışı molekül ağırlık ölçümlerini dikkate alarak çevrim içi genişletilmiş Kalman filtresi kullanılmıştır. Sabit reaktör sıcaklığı ayar noktaları, doğrusal olmayan programlama probleminde karar değişkenleri olarak alınmıştır. Sonra bu ayar noktaları, istenen son molekül ağırlık dağılımına ulaşmak için, polimerleşme süresince, her bir analiz noktasında tekrar tekrar hesaplanmış ve güncelleştirilmiştir. Benzetimler ve deneyler sonucunda, kesikli bir polimerleşme prosesinin tüm polimer zincir uzunluğu dağılımının kontrolünün mümkün olduğu ortaya konulmuştur [23].

Özkan ve ark. (2001), doğrusal olmayan temelli kontrolü ceketli kesikli reaktörde gerçekleşen stirenin serbest radikal çözelti polimerleşmesine uygulamışlar ve istenen monomer dönüşümü ve molekül ağırlığına ulaşmak için kontrolün performansını incelemişlerdir. Polimer kalite özellikleri için optimum sıcaklık profilleri, Hamiltonian optimizasyon yöntemi ile değerlendirilmiştir. Ceketli polimerleşme reaktörünün kütle ve enerji denkliliklerini içeren benzetim programını optimum yolları hesaplamak için kullanmışlardır. Benzetim programının geçerliliğini gözlemek için, kontrol amacıyla, bazı deneysel ve teorik dinamik çalışmalar yapmışlardır. Deneysel ve teorik doğrusal olmayan temelli kontrolün optimum sıcaklığı izleyip izlemediği sorgulanmıştır. Reaktöre verilen ısı, kontrol değişkeni olarak seçilmiştir. Isı girişi ve reaktör sıcaklığı arasındaki ilişkiyi veren NARMAX (doğrusal olmayan otoregresif dış yapılı hareket ortalama), sistem dinamiğini ifade edecek şekilde seçilmiş ve bu modeli kontrol sistemini parametrik bir model olarak tanımlamak için kullanmışlardır. NARMAX model parametrelerini, Levenberg Marquard algoritması kullanarak belirlemişlerdir. Simülasyon programını, sistem ve kontrol parametrelerini hesaplamak için kullanmışlardır. NARMAX modeli ve dinamik matris ile doğrusal olmayan model temelli kontrolün etkinliğini ve performansını test etmişlerdir. Doğrusal olmayan model temelli kontrolü, reaktör sıcaklığını istenen sıcaklık yörüngesinde tutmak için deneysel ve teorik olarak kullanmışlardır. Teorik benzetim sonuçlarını deneysel kontrol verileriyle karşılaştırmışlardır ve sonuçta kontrol benzetim programının kontrol edilen reaktör sıcaklığının

davranışını ifade ettiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca, doğrusal olmayan model temelli kontrolün reaktör sıcaklığını optimum yörüngede başarıyla tuttuğunu gözlemlemişlerdir [24].

Altınten ve ark. (2003), kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen serbest radikal polimerleşmenin sıcaklık kontrolünü fuzzy kontrol metodu ile çalışmışlardır. Kontrol değişkeni olarak dalgıç ısıtıcıdan verilen ısı seçilmiştir. Bu çalışmadaki önemli bir nokta, fuzzy kontrol üyelik fonksiyonu ve ilişki matrisinin ayarlanması için, optimizasyon problemlerine kolaylıkla uygulanabilen ve etkili bir yöntem olan genetik algoritmanın (GA) kullanılmış olmasıdır. Genetik algoritma için uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali (IAE) seçilmiştir. Üç farklı optimal sıcaklık profili için elde edilen fuzzy parametreleri kullanılarak, teorik ve deneysel olarak fuzzy kontrol edicinin GA ile olan etkinliği incelenmiştir ve sonuçta GA'nın fuzzy kontrol ediciyi etkin bir şekilde ayarlayıp, polimerleşme reaktörünün sıcaklık kontrolünü yaptığı gözlenmiştir [25].

2.3. Polimetil Metakrilat Polimerinin Reaktör Kontrolü

Ponnuswamy ve ark. (1985), metil metakrilatın kesikli çözelti polimerleşmesinin gerçekleştiği kesikli bir reaktörü incelemişlerdir. Uygun polimer özelliklerinin bilgisayara aktarılmıştır. Eğer bu özellikler, polimerleşme problemleri yüzünden optimal yollardan saptığında gerekli olan geri besleme düzeltme işleminin yapıldığı kapalı hat optimal kontrolünü tanımlamışlardır. Optimal geri beslemeli kontrolde izlenen yolları elde etmişler ve kesikli reaktör modelinde benzetim ile değerlendirmişlerdir. Benzetim sonuçları ile başlangıç başlatıcı derişiminde basamak farklılıklarının etkisi ile başarılı bir şekilde başa çıkabilecek bir düzenleyici elde etmişlerdir [26].

Armitage ve ark. (1988), metil metakrilatın yığın polimerleşmesinin kinetik çalışmalarını diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve jel geçirgenlik

kromatografisi (GPC) kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Polimerleşmede atık monomer bileşimi küçük ince-duvarlı ampullerde görülmüştür. Farklılıklar iki deneysel yöntemden edinilen veriler kıyaslanarak incelenmiştir. Bu farklılıklar polimerleşmede sıcaklık artışı üzerinde düşünülerek çözülmüştür. Bu deneylerden sağlanan kinetik verilerin incelenmesiyle, bu polimerleşme için kinetik sabitlerin eş sıcaklık şartların deney koşullarında sağlanamaması sebebiyle doğru olmayabileceği sonucuna varılmıştır. Metil metakrilatın yüksek dönüşüm polimerleşmesinin bilgisayar benzetimi için doğru olmayan kinetik sabitlerin kullanılmasının etkileri üzerinde düşünülmüştür [27].

Maschio ve ark. (1994), metil metakrilatın yığın ve katı asıltı polimerleşmesi için bir matematiksel modeli çözelti polimerleşmesi ve deneysel doğrulanması için genişletmişlerdir. Modelin temelindeki iki yönetim stratejisi süspansiyon ve derişik çözelti polimerleşmesi için analiz edilmiştir. Katı asıltı polimerleşmesi için, adyabatik şartları izleyen eş sıcaklık koşullar altında bir kesikli operasyonu endüstriyel reaktörlerde uygulanabilir. Bu uygulama, moleküler ağırlık dağılımının eğrilerinde iki modellemeyi ortadan kaldıran optimal sıcaklık profilinin önerilmesini sağlamıştır. Tüp reaktörlerde gerçekleşen derişik çözeltiler için, çözücü derişiminin jel etkisi süresince moleküler ağırlık artışının sınırlandırılması ve moleküler ağırlık dağılımının kontrolünde anahtar rolü oynadığını bulmuşlardır [28].

Ahn ve ark. (1997), bir matematiksel modeli bir kesikli reaktörde metil metakrilat (MMA) polimerleşmesi için geliştirmişlerdir. Model, monomere ve çözücü zincir transferleri ve hem birleşme ile sonlanma hem de büyüme basamakları ile birlikte reaktör bileşimi yoğunluğu değişimini açıklayan hesaplamayı içerir ve jel etkisini inceler. Alışılan varsayılan yatışkın koşul tahmini bu çalışmada çözülmüştür. Tasarlanan modelin geçerliliği, PMMA (PMMA) polimerleşme kesikli reaktöründe izotermal deneyle test edilmiştir. Deneysel sonuçlar tasarlanan modelin gerçek polimerleşme sistemini yani monomer dönüşümü ve ortalama moleküler ağırlığının her ikisinde de çok iyi bir şekilde tanımlayabileceğini göstermiştir. Optimal kontrol teorisi bir

“önceden belirlenen değere ayarlanan istenen özelliklere sahip bir polimer ürüne önderlik edecek bir kesikli polimerleşme reaktör sistemi için optimal sıcaklık yolunu hesaplamak amacıyla Pontryagin’in minimum prensibiyle beraber uygulanmıştır. Kontrol sisteminin performans göstergeleri üç faktörden oluşturulmuştur: İstenen monomer dönüşümü, sayı ve ağırlık ortalamalı moleküler ağırlık. Sayı ve ağırlık ortalamalı moleküler ağırlığın istenen değerleri kabul edilebilir hata aralığında belirtilen monomer dönüşümünde sağlanmıştır. Kontrol denemeleri modelden sağlanan optimal sıcaklık yolunu izlemek için yürütülmüş ve sonuçların istenen değerlerle çok iyi uyum sağladığı görülmüştür [29].

Ghosh ve ark. (1998), önemli polimerleşme proseslerinden biri olan metil metakrilat (MMA) polimerleşmesinin jel, cam ve kafes etkilerini azaltmaya yönelik çalışmışlardır. Bu etkiler, tepkime kütesinin viskozitesini yükseltilmesi ile makroradikallerin, monomer moleküllerinin ve ilk radikallerin viskozitesinin azalması sebebiyle gerçekleşmektedir. Model parametreleri ile bu sorunlar aşılma çalışılmıştır. Model parametreleri bilgisayar kontrollü 1 litre paslanmaz çelik reaktörde metil metakrilatın eş sıcaklığa yakın yığın ve çözelti polimerleşmesinde elde edilen deneysel değerler kullanılarak elde edilmiştir. Yığın ve çözelti polimerleşmesi farklı çözelti derişimlerinde (%10, %20, %30 çözelti derişimi), başlatıcı olarak benzoil peroksit (başlatıcı derişimi $41,3 \text{ mol/m}^3$) kullanılarak ve iki farklı sıcaklıkta (50°C ve 70°C) gerçekleştirilmiştir. İki önemli proses değişkeni (monomer dönüşümü ve viskozite ağırlıklı moleküler ağırlık) gravimetrik analiz ve dilute çözelti viskozimetresi kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmadan elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyum göstermiştir. Deneylerde sıcaklıkta basamak etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, yarı kesikli reaktör operasyonlarında çözelti ve yığın polimerleşmesinin izotermal olmayan reaktör operasyonları için de uygulanabilir olduğu görülmüştür [30].

Bennett ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada, kesikli proseslerde optimal ayar noktası yolunu hesaplamak için bir nöral ağ stratejisini polimetil metakrilat

(PMMA) sentezinin gerçekleştiği kesikli reaktöre deneysel olarak uygulamışlardır. İstenen performans göstergesini minimize eden optimal sıcaklık yolunun başlangıç monomer derişiminin fonksiyonu olduğu görülmüştür. Bu optimal yol bir geri büyüme nöral ağ analizi kullanılarak evrimii olarak bilgisayara aktarılmıştır. Açık-hat ve onun kadar başarılı olan kapalı-hat deneylerin her ikisi de 3:1 laboratuvar lğinde kesikli reaktörde yürütülmüş ve kapalı-hat şemasının sistemi istenen yolda tutmak için gerekli olduğu görülmüştür [31].

Chang ve Liao (1999), bir parametre tahmin prosedürünü metil metakrilat (MMA) zlti polimerleşmesinin gerçekleştiği 10 L kapasiteli kesikli reaktörde deneysel verilerle bir kinetik modele uygulamak için geliştirmişlerdir. Moleküler ağırlık kontrolü için, tanımlanan kinetik model temelinde optimal sıcaklık yolunu hesaplamak amacıyla modifiye iki basamak yöntemini kullanmışlardır. Sıcaklık yolunu izlemek için geleneksel optimal Oransal-İntegral (PI) kontrolünün uygulanmasıyla ısıtma ve soğutma sistemlerinin her ikisi ile de geleneksel kesikli reaktörde kabul edilebilir olduğu kanıtlanmıştır. Deneysel sonuçlar tanımlanan modelin geçerli olduğunu ve bu nedenle polimer ürün kalitesini uygun bir şekilde garantilemek için hesaplanan optimal sıcaklık yolları kullanılabilir olduğunu göstermiştir [32].

Jeong ve Rhee (1999), monomer dönüşümünün önceden belirlenen seviyesinde istenen sayıca ve ağırlıkça moleküler ağırlık ile polimer üretecek başlatıcı derişim yolunu belirlemek amacıyla bir yöntem geliştirmişlerdir. Optimal kontrol teorisini bir kesikli metil metakrilat (MMA) zlti polimerleşme sistemi için matematiksel modele uygulamışlardır. Başlatıcı derişiminin eklenmesiyle, başlangıç tepkimesiyle başlatıcı tkretiminde artış olmaktadır. Bu artış sadece başlatıcı beslenmesiyle izlenen başlatıcı derişiminden incelenebilmiştir. Bir kontrol şeması sıcaklık kontrolü için kaskat PID kontrol algoritması ile yapılandırılmış ve bir mikro pompa başlatıcı besleme hızını değiştirmek için sisteme yüklenmiştir. Deneysel sonuçlar

polimerleşme reaktör sisteminde doğrusal olmayan özelliklere rağmen kontrol performansının izlenmesinde başarılı olmuştur. Sonuç olarak, modelden hesaplanan başlatıcı ekleme davranışıyla kesikli reaktörün yönetilmesiyle istenen moleküler ağırlık dağılımına sahip polimer üretilebilir [33].

Pan ve Lee (2000), metil metakrilat prosesinde ürün kalitesini arttırmayı amaçlayan bir model geliştirmişlerdir. Geliştirilen model istenen ürün kalitesini sağlayan kesikli şartlarını düzenlemek için yardımcı olması amacıyla kullanmışlardır. Önemli son kalite değişkenleri, ağırlıkça moleküler ağırlık, sayıca moleküler ağırlık ve çoklu dağılımlılık reaktörün soğutma hızını temel alan ölçümlerle önerilmiştir. Uyguladıkları yöntemin ürün kalitesini kontrol etmekte güvenilir olduğu sonucuna varmışlardır [34].

2.4. Polimetil Metakrilat Polimerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Andrea (1995), 1 000–10 000 K sıcaklık aralığında polimetil metakrilat (PMMA), poliamid6-6 (PA6-6), polietilen tereftalat (PETP), polioksimetilen (POM) ve polietilenin (PE) buharlarının bileşimlerini ve termodinamik özelliklerini Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemini kullanarak hesaplamışlardır. Bu yöntem kullanılarak Gibbs serbest enerji formülü basitleştirilmiştir [35].

Felui ve ark. (1996), iki farklı kalorimetrik tekniği yığın metil metakrilat polimerleşmesinin termokinetik parametrelerini ve termal kararlılığını belirlemek için kullanmışlardır. İki yöntemden sağlanan sonuçlar literatürde belirtilen sonuçlarla uyum içinde olmuştur. Deneysel sonuçlar temelinde yeni ilgileşimler prosesin dinamiklerinde difüzyon taşınımının doğruluğunu tanımlamak için önerilmiştir. Deneysel sonuçlar temelinde bir matematiksel model prosesin dinamiklerinin analizinde kullanılmıştır [36].

Qijin ve ark. (1996), neodyum oktanoatı (NdOA) neodyum oksit ve onun içinde Nd^{3+} tutturulmuş PMMA'nın (Nd-PMMA) bir katı çözelti şeklinde PMMA çözülmesi ile elde edilmiştir. Nd-PMMA, Nd^{3+} tutturulmuş silika camlara

benzer soğurma spektrumu göstermiştir. Çeşitli Nd bileşimine sahip Nd-PMMA örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile ölçülmüş ve saf PMMA' ya göre örneklerin T_g 'nin 10°C yüksek olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, Nd^{3+} tutturulmuş PMMA örneklerinin optik yükselticilerde optik fiber olarak kullanılabileceği kanısına varılmıştır [37].

Bulmuş ve ark. (1997), glukoz oksidazı (GOD) kovalent bağlanma ile modifiye polimetil metakrilat (PMMA) küreciklerine yerleştirmişlerdir. $1,5\ \mu\text{m}$ çapında tek boyutlu PMMA mikrobuncuklar sabitleştirici olarak polvinil alkolün (PVA) kullanılmasıyla metil merakrilatın katı asıltı polimerleşmesi ile üretilmiştir. GOD yerleştirilmesinin optimal şartları $\text{pH}=6$, sıcaklık 30°C yerleştirme süresi 60 dakika, GOD başlangıç derişimi $0,10\ \text{mg/m}$ olduğu durum için sağlanmıştır [38].

Matsui (1997), elektron demeti (EB) kullanarak nanofabrikasyon geliştirmeyi araştırmıştır. Organik pozitif ve negatif reçinelerin $10\ \text{nm}$ boyutundaki yapıları $30-50\ \text{keV}$ enerji ile EB litografi sistemi kullanılarak sağlanmıştır. Sonuç olarak, $1-10\ \text{nm}$ boyutundaki nanofabrikasyon ürünlerinin inorganik reçine kullanılarak elde edilebileceği görülmüştür [39].

Zulfigar ve ark. (1997), allil metakrilat (AMA) ve metil metakrilat kopolimerlerinin termal bozunmalarını Termal Gravimetrik Analiz (TGA) , TVA ve (DTA) analizleri ile incelemişlerdir. Ana piroliz ürünlerini tanımlamış ve mekanizmalar onların üretimlerinde değerlendirilmek için önerildi [40].

Hasenwinkel ve ark. (1999), metil metakrilatta önceden çözünen PMMA tozlarını genel toz/sıvı kemik alçısına bir alternatif olarak geliştirmişlerdir. Ticari alçı olarak polimerleşme kimyasına aynı eklentiği kullandılar ama kapalı sistemde karıştırma ve dağıtma ile gözeneklilik sorunları ortadan kaldırılmış oldu. Böylece cerrahi teknik uygulama alanlarında malzemeye bağımlılık azalmıştır [41].

Kano ve ark. (1999), bir polimetil metakrilat (PMMA) polivinidin florit-ko-hegzafloro aseton [P(VDF)-HFA] karışımı için, faz davranışı, kristal erimesi (T_m) ve camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) araştırmışlardır. Sonuç olarak, P(VDF-HFA)'nın PMMA optik disk ve lensler gibi ileri teknolojide kullanıldığında bir optik geliştirici olabileceğini bulmuşlardır [42].

Li ve ark. (1999), iyon yerleştirilmiş PMMA introaküler lenslerin hücre adezyonu üzerine çalışmışlardır. F^+ iyon yerleştirilmesi oda sıcaklığında 5×10^{13} ile 1×10^{15} akım yoğunluğu ile 40, 60, 80, 100 keV enerji kullanılarak yürütülmüştür. Hücre adezyon testleri sonucunda yüzeye tutturulmuş makrofazların iyon yerleştirilmesi sırasında önemli oranda azaldığı görülmüştür. Optimal akım değeri 4×10^{14} iyon/cm² olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, PMMA'nın katarakt ameliyatlarında doğal lens yerine kullanılabileceği görülmüştür [43].

Hay ve Holland (2002), yaptıkları çalışmada polimerleşme sistemi belirlenerek üretilen polimetil metakrilatın yapısal farklılıklar açısından gözlemlerle açıklamak için deneyler gerçekleştirmişlerdir. PMMA bozunmasındaki geniş çeşitlilik polimer hazırlamak için kullanılan deney şartlarına göre ve kullanılan polimetil metakrilatın yapısına göre değiştiğini bulmuşlardır. İki basamaklı bozunma prosesi oksijenle kopolimerleşme sebebiyle havalı ortamda hazırlanmışsa sonuçlanır ama tüm serbest radikal polimerleşmelerde var olduğundan bu durum birleşme ile sonlanma ile şekillenen zayıf bağlar için geçerli değildir. Isısal polimerleşen PMMA O_2 ve H_2O_2 safsızlıkları olmadan da serbest radikallerle başlanmış polimerler kadar kararlı olduğunu, anyonik polimerleşen PMMA ısısal hazırlananla veya O_2 olmadan serbest radikal başlatıcılarla hazırlanan polimerlere benzer kararlılıkları bulunduğunu görülmüştür [44].

Wright ve ark. (2002), kemik alçılarda kolay kırılma sorununu çözmeye çalışmışlardır. Kalça proseslerinin uzun dönem kullanımı için kararlı halde olması gerekmektedir. Fiberler kemik alçının kimyasal yapısını muhafaza

eden aynı zamanda mekanik özelliklerini büyük oranda arttıran PMMA'dan üretilmiştir. Fiberlerin fabrikasyonu için, bir polimer eriyiği küçük bir karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çalışmada PMMA kullanılarak elde edilen fiberlerin sonuç özellikleri üzerinde erime viskozitesinin etkileri araştırılmıştır. Fiber sürecini optimize etmek ve süreç- yapı özellik ilişkilerini incelemek amaçlanmıştır. Sonuç olarak, PMMA üretiminin etkili ve verimli bir yolu tasarlanmıştır [45].

Omar ve ark. (2005), kızıl ötesi termogram analizleri için uygun iki nokta dağılma fonksiyonunun kökeni iki özgü yaklaşımın kullanılmasıyla incelenmiştir. Bu iki yaklaşım difüzyon limiti ve derin bozunma temelinde oluşturulmuştur. Termogravimetrik yöntemle baskılandırılmış ve geri burgu delinmiş PMMA örneklerini kullanan deneysel çalışma ile iki nokta dağılma fonksiyonunun geçerliliği incelenmiştir [46].

3. POLİMERLER

3.1. Polimerlerin Tanımları

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Büyük moleküller, bu sistemlere diğerlerinden farklı birçok üstün özellik kazandırabilmektedir.

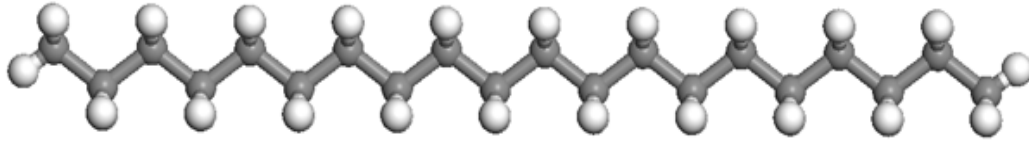
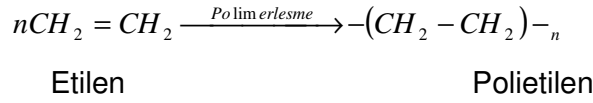
Bilinen diğer malzemelerde sistemleri oluşturan molekül veya atomlar çok daha küçük boyutlarda bulunurlar. Polimerlerde ise bu bireylerin birbirlerine sağlam bağlarla bağlanarak uzun ve büyük moleküller oluşturmaları söz konusudur.

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük molekülleri oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerin adıdır. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir. Polietilenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim veya “mer” denir. Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir.

Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerlerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi verir.

Özellikle katılma polimerlerinde polimerin yinelenen biriminden, polimer sentezinde kullanılan monomerin tür kolayca sezinelebilir. En basit sentetik polimer olan polietilen örneğinde polimer tanımları açıklanabilir.



Şekil 3.1. Polietilen polimeri

Yukarıda görüldüğü gibi etilen monomerinin polimerleşmesi ile bu monomeri çok sayıda içeren polietilen elde edilmektedir. Burada “n” polimerleşme derecesi olup bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Polimerleşme derecesi, n, 10 000 hatta çok daha büyük değerlere çıkabilir. Molekül ağırlığı 500–600 civarında olan polimerlere “oligamer” denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklerine sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 ’ün üzerinde olması gerekir. 10^6 ve daha büyük molekül ağırlıklı polimerler için bazen “yüksek polimer” sözcüğü de kullanılmaktadır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk, vb. gibi doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlerde olduğu gibi, basit birimlerden oluşur [47].

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, kimyasal bileşimlerine, yapılarına, işleme esasına, kullanım alanına ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılabilir.

3.2.1. Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma

Polimerleri kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olmak üzere iki grupta sınıflandırabiliriz. Organik polimerde başta karbon olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları bulunur. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde bulunabilmesi için en az iki değerlikli olması şarttır. Bu

nedenle hidrojenler ve halojenler ana zincir üzerinde bulunmazlar. Birçok organik polimerde ana zincir karbon atomlarından oluşur.

İnorganik polimerde ana zincirde karbon yerine silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunur. Ana zincirde bulunan elementlerin bağ enerjileri organik polimerde bulunan elementlerin enerjilerinden daha yüksektir.

3.2.2. Yapılarına göre sınıflandırma

Polimerleri yapılarına göre homopolimer, kopolimer ve terpolimer olmak üzere üç grupta toplayabiliriz. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir.

Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimer sentezinde bulunan birimler, iki monomer olarak A ve B şeklinde gösterilirse, bu birimlerin zincir boyunca dizilişleri farklılık gösterebilir ve aşağıda gösterilen kopolimer türleri meydana gelir.

Blok kopolimer	– A – B – B – B – B – B – A –
Düzensiz kopolimer	– A – B – B – A – A – B – A – A –
Ardışık kopolimer	– A – B – A – B – A – B – A – B –

Üç farklı cins monomerden oluşan polimerlere “terpolimer” denir.

3.2.3. İşleme esasına göre sınıflandırma

Polimerlerin en önemli sınıflandırılma şekli “termoplastik” ve “termoset” adları altında işleme yöntemlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Termoplastik malzemeler ısı ve basıncın etkisi altında yumuşayan, akan, bu durumda herhangi bir şekil alabilen ve soğutulduğunda sertleşebilen plastiklerdir. Termoplastik grubunu oluşturan en önemli plastikler akriller, naylon,

polistiren, polietilen, selülozikler ve vinillerdir. Termosetler ise ısı işlemiyle yalnız bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir.

3.2.4. Kullanma alanına göre sınıflandırma

Kullanım alanlarına göre polimerler, plastikler, fiberler, kaplamalar olarak sınıflandırılabilir. Kısmen polimerleşmiş durumdaki termoset malzemelere “rezin” , rezinin kararlı hale getirilme işlemine “pişirme” adı verilir. Pişirme işleminden sonra polimer artık “plastik” olarak adlandırılır.

3.2.5. Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma

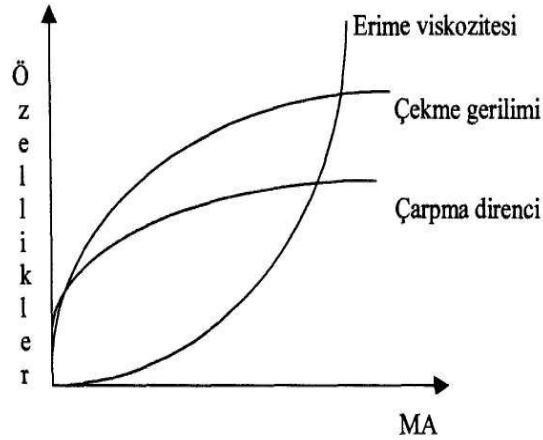
Fiziksel yapılarına göre polimerler amorf, kristalin, yarı kristalin olarak sınıflandırılabilir. Polimer molekülünün sürekli hareket halinde olduğu yapıya “amorf yapı” denir. Zincirler bir biçimden ötekine, gelişi güzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Polimerlerde atomlar belli bir noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmiş ise buna “kristalin yapı” denir [48].

3.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimerik malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle, molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griflik ve molekül arası çekim kuvvetleri artar ki bu da polimerik yapının mekanik ve ısı özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli oranda değiştirir.

Şekil 3.2’de örneklendiği gibi molekül ağırlığının artmasıyla polimerik yapının özellikleri (çekme gerilimi, çarpma direnci, erime ve yumuşama sıcaklıkları, ısı direnç vb.) önce hızla artar, sonra değişmez olur. Buna karşılık, polimerik yapının erime viskozitesi önce yavaş, daha sonra hızlı bir artış gösterir. Başka bir ifadeyle, yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlanarak yapının

mekanik özelliklerinde önemli bir gelişme sağlanırken, işlenebilirlikleri son derece zorlaşmaktadır.



Şekil 3.2. Polimer özelliklerinin molekül ağırlığı ile değişimi

Polimerlerin molekül ağırlığı küçük moleküllerinkinden çok farklıdır. Bir polimerik yapı çok farklı uzunluklarda polimer zincirlerinden oluşur. Başka bir ifadeyle, polimerler çoklu dağılımlı sistemlerdir. Tekli dağılımlı polimerlerin sentetik olarak elde edilmesi çok zordur. Buna karşılık biyopolimerlerde tekli dağılımlı yapılar gözlenir. Yalnız molekül ağırlığı değil, polimerin bu heterojen yapısı, başka bir ifadeyle molekül ağırlığı dağılımı, sonuç ürünün tüm özelliklerini önemli oranda değiştirmektedir.

3.3.1. Ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerini vermez. Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmiştir.

(a) *Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı* ($\overline{M}_n$): Bu ortalama değer her boydaki polimer zincirlerin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$\overline{M}_n = (\sum N_i M_i / \sum N_i) = \text{Toplam Ağırlık} / \text{Toplam Sayı} \quad (3.1)$$

Burada, N_i ve M_i : Sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır. $\overline{M}_n$ değerinin bulunması için, uç grup analizi ve koligatif özelliklerin (osmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basıncı düşmesi gibi) değişiminin ölçülmesi esasına dayalı yöntemler kullanılır.

(b) *Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı* $\overline{M}_w$: Bu ortalama değer her bileşenin molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

$$\overline{M}_w = (\sum W_i M_i / \sum W_i) = (\sum N_i M_i^2) / \sum N_i M_i \quad (3.2)$$

Burada, W_i , “i” ile gösterilen bölüntünün ağırlık kesridir. $\overline{M}_w$ değerinin ölçülmesi için ışık saçılması ve ultrasantrifügasyon gibi yöntemler kullanılır.

(c) *Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı* ($\overline{M}_v$): Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren, aşağıdaki verilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

$$[\eta] = KM^a \quad (3.3)$$

Burada, $[\eta]$; Viskozite sayısı; M ; Molekül ağırlığı; K ve a ; Çözücü ve sıcaklığa bağlı deneye dayalı sabitlerdir. Bu bağıntı kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki ifade ile hesaplanır.

$$\overline{M}_v = (\sum N_i M_i^{a+1}) / \sum N_i M_i^a \quad (3.4)$$

3.3.2. Molekül ağırlığı dağılımı

Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için aşağıdaki şekilde tanımlanan heterojenlik indeksi (H. I.) kullanılır.

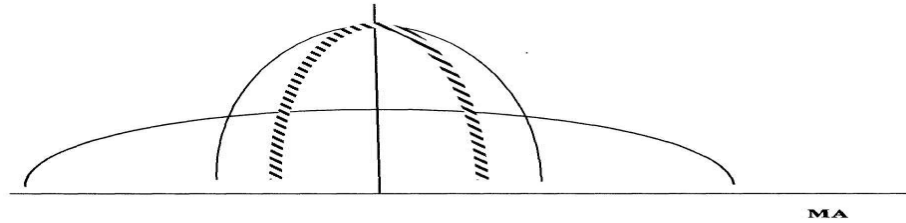
$$H.I. = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (3.5)$$

Heterojenlik indeksi 1'e eşit, tekli dağılımlı polimerik yapılara sentetik olarak ulaşamaz. Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde H.I. 2–5, geniş dağılımlılarda 5–100 arasında değişir. Şekil 3.3'te molekül ağırlığı dağılım eğrisi için bir örnek görülmektedir. Dikkat edileceği gibi çeşitli ortalama molekül ağırlıkları $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$ şeklinde dizilmektedir. Burada sayıca ortalamanın küçük molekül ağırlıklı bölüntülerinden çok daha fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük molekül ağırlığı tarafına kaydığına dikkat edilmelidir.

Molekül ağırlığı dağılımının bulunması için, çöktürme, santrifüjleme, ultrafiltrasyon, özütleme, çözücü buharlaştırma, büyüklükçe ayırma kromatografisi gibi yöntemler kullanılır.

Eğri ne kadar dar olursa, MA'ları birbirine yakın polimer molekülleri elde edilir. Dağılım genişledikçe elde edilen moleküller istediğimiz özellikte olmaz. Polimer ürünlerinin mekanik özellikleri ve karakterleri polimer molekül ağırlık dağılımlarıyla yakından ilgilidir. Molekül ağırlık dağılımı (MAD) daraltılarak termik özellikler direnç, kuvvetlilik gibi geliştirilebilir. Zincir uzunluğu uzun olan

polimerlerin mekanik özellikleri çok iyi olmasına rağmen işleme için elverişsizlerdir.



Şekil 3.3. Molekül ağırlığı dağılımı

3.4. Polimerlerin Sentezi

Bir kimyasal tepkimenin sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olabilmesi için Gibbs serbest enerjisinin azalması gerekir. Serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilir.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.6)$$

Burada ΔG şu üç şekilde negatif olabilir: (1) Hem iç enerji azalmalı (ΔH negatif: Isıveren) hem de entropi artmalıdır (ΔS pozitif). (2) Eğer iç enerji artıyorsa (ΔH pozitif; ısıalan), entropi, $T \cdot \Delta S > \Delta H$ olacak şekilde artmalıdır (ΔS pozitif). (3) Entropi azalıyorsa (ΔS negatif) iç enerji de, $\Delta H > T \cdot \Delta S$ olacak şekilde azalmalıdır (ΔH negatif: Isıveren).

Makromoleküllerin oluşumu ancak üçüncü mekanizmayla açıklanabilir. Çünkü uzun polimer zincirlerinin olasılığı, gelişigüzel dağılmış monomerlerinkinden daha düşüktür. Dolayısıyla, monomer $\rightarrow$ polimer yönündeki entropide bir artış söz konusudur (ΔS negatif). Bu durumda polimerleşme oluşabilmesi için sistem yüksek enerjili durumdan alçak enerjili

duruma geçmelidir. Başka bir ifade ile tüm polimerleşme tepkimeleri ısıverendir.

Polimerleşme tepkimelerinde ortaya çıkan ısı miktarı, polimerleşmeye göre değişir. Örneğin doymamış gruplar içeren monomerlerin (etilen, stiren, akrilik esterleri, vb.) zincir polimerleşmesinde 20 kcal/mol olan ΔH değeri, etilen oksit, diizosiyanat ve formaldehit polimerleşmelerinde 30 kcal/mol, poliamid, polyester gibi polimerlerin elde edildiği kondenzasyon polimerleşmesinde 4 kcal/mol civarındadır. Bazı durumlarda, belli sıcaklıkta ΔH 'ın değeri $T \cdot \Delta S$ 'e eşittir. Örneğin α -metil stirenin polimerleşmesinde, 20°C'de bu iki değer birbirine eşittir. Dolayısıyla monomer $\rightarrow$ polimer dengesinin sağa, polimer yönünde kaydırılması için sıcaklık düşürülür. Teorik olarak bütün polimer oluşum tepkimeleri tersinir denge tepkimeleridir. Ancak, ΔH o kadar büyüktür ki denge sürekli olarak polimer yönüne kayar. 200–300°C gibi yüksek sıcaklıklarda $T \cdot \Delta S$ terimi önem kazanır ve depolimerleşme başlar.

Polimer sentezi: Zincir (katılma) polimerleşmesi ve kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir.

3.4.1. Zincir polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmede monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren vinil klorür, vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerleşmesi söz konusudur.

Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon karmaşık sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerleşmenin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına (10^5 – 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Tepkimenin başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır.

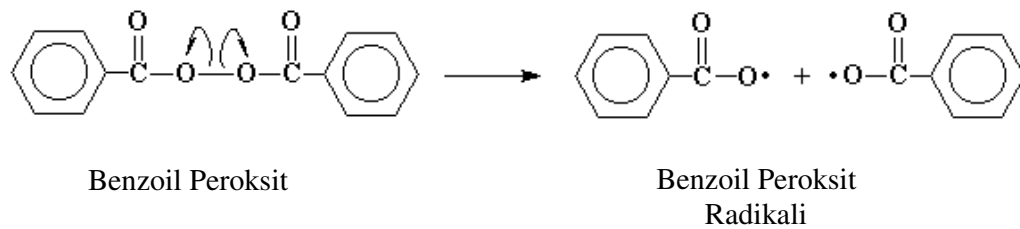
Zamanın ilerlemesi monomer $\rightarrow$ polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

Radikal polimerleşme

Zincir polimerleşmenin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerleşme başlıca üç basamakta gerçekleşir.

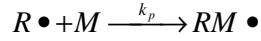
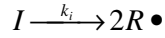
(a) *Başlama Basamağı*: Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu (α-, β-, veya γ- ışınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, vb. gibi) ve diazo bileşikleri (azobisisizobutirilonitril, trifenil azobenzen, vb. gibi) veya redoks başlatıcılar kullanılır.

Peroksit başlatıcılara tipik bir örnek benzoil peroksittir. Bu organik peroksit 60–90°C sıcaklık aralığında aşağıdaki tepkimeye göre kolaylıkla parçalanarak radikal oluşturur.



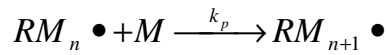
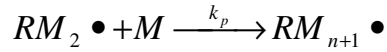
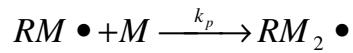
Alifatik azonitriller ve benzeri bileşikler ısı veya fotokimyasal yolla parçalanarak kolaylıkla radikal oluştururlar. Bu tür başlatıcılara tipik bir örnek, radikal polimerleşmede çok yaygın olarak kullanılan azobisisizobitirilonitril'dir.

Radikal polimerleşmede başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir.



Burada, I ve R•; Sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM•; Sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p ; İlgili hız sabitleridir.

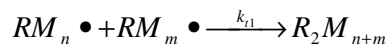
(b) *Üreme Basamağı*: Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve polimer zinciri, aşağıda genel terimlerle belirtildiği gibi, hızla büyür.



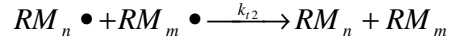
Yukarıda verilen seri tepkimelerde, her basamakta “ k_p ” eşit varsayılabilir. Birçok radikal polimerleşmede k_p ’nin değeri 10^2 - 10^4 lt/mol.s civarındadır.

(c) *Sonlanma Basamağı*: Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir.

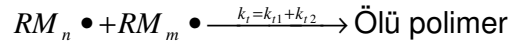
Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:



Bir radikal polimerleşmesinde her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetil metakrilat %58 orantısız, %42 birleşme ile sonlanır. Bu iki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma tepkimesi aşağıdaki gibi ifade edilir.



Sonlanma hız sabitleri k_{t1} ve k_{t2} 'nin değerleri genellikle 10^6 – 10^8 lt/mol.s aralığındadır. Üreme tepkimelerine göre bu çok hızlı tepkimelerin polimer zincirlerinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal derişimi düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz.

Radikal polimerleşmede zincir tepkimesinin temel mekanizmasının aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Çeşitli katalizörlerle başlatılan homojen polimerleşmelerde, tepkime kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p (f \cdot k_i / k_t)^{0.5} [M][I] \quad (3.7)$$

Burada, R_p ; Polimer oluşum hızını; $[M]$ ve $[I]$; Sırasıyla monomer ve başlatıcı derişimlerini; f ; Başlatıcının monomerle tepkimeye giren kesrini k_i , k_p , k_t ; Sırasıyla başlama, üreme ve sonlanma sabitlerini; t ; Zamanı göstermektedir.

Eş. 3.24'teki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi, K içinde toplanırsa ifade şu şekli alır:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K \times [M] \times [I]^{0.5} \quad (3.8)$$

Burada başlatıcı derişiminin zamanla çok fazla değişmediği varsayılrsa ([I] sabit alınıp) ifadenin integrasyonu aşığıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = K \times [I]^{0.5} \times t \quad (3.9)$$

Bu ifadede $[M]_0$; Monomerin başlangıçtaki derişimidir. Dikkat edileceği gibi bu 1. dereceden bir kinetik ifadedir. Ancak, radikal polimerleşmede, difüzyon etkileri ve ısı transferi gibi birçok faktörün polimerleşme kinetiğini etkilediği ve sıfırıncı dereceden ikinci dereceye kadar değişik kinetik mekanizmaların gözlenebildiği not alınmalıdır.

Radikal polimerleşmede oluşan polimerin molekül ağırlığını belirlemek için genellikle iki tanım kullanılır.

(a) *Kinetik zincir uzunluğu* ($\bar{V}_n$): Kinetik zincir uzunluğu şu şekilde tanımlanır.

$$\bar{V}_n = - (\text{Monomer Harcanma Hızı} / \text{Radikal Oluşma Hızı})$$

Yukarıda kinetik ifadeler kullanılarak kinetik zincir uzunluğu şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} \bar{V}_n &= -(d[M]/dt) / 2k_i \times [I] \\ &= k_p / 2(f \times k_i \times k_t)^{0.5} [M] \times [I]^{-0.5} \end{aligned} \quad (3.10)$$

(b) *Sayıca ortalama polimerleşme derecesi* ($\bar{X}_n$): Sayıca ortalama polimerleşme derecesi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Sistemde Tepkimeye Girmiş Monomerlerin Toplam Sayısı}}{\text{Sistemdeki Moleküllerin Toplam Sayısı}} \quad (3.11)$$

Eğer sonlanma orantısız sonlanma ise;

$$\bar{X}_n = \bar{V}_n \quad (3.12)$$

Birleşme şeklinde sonlanma ise;

$$\bar{X}_n = 2\bar{V}_n \quad (3.13)$$

Oksijen birçok serbest radikal polimerleşmesinde radikal söndürücü (inhibitör) olarak rol oynar. Bu nedenle, bu tür polimerleşmede ortamdan O₂'nin tamamen uzaklaştırılması ya da tiyosülfat, persülfat gibi indirgenme ajanlarının kullanılması veya polimerleşmenin inert bir gaz (N₂ gibi) atmosferinde yürütülmesi gerekir.

Oksijenin radikal polimerleşmesinin de etkisi ilginçtir. Çoğu kez inhibitör olarak davranan O₂ bazı polimerleşmelerde başlatıcı olarak ta kullanılmaktadır. Örneğin, kloropren gibi bazı dien monomerler oksijen ile kendi peroksitlerini oluştururlar. Bu peroksitlerin parçalanmasıyla oluşan radikallerle dien polimerleşmesi gerçekleşir.

3.4.2. Basamaklı polimerleşmesi

Basamaklı polimerleri kondenzasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-alder katılması, aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek olasıdır. Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı

polimerlerin laboratuvarlarda sentezine veya üretimine en uygun tepkimedir. Bu nedenle, basamaklı polimerleşme yerine çoğu kez kondenzasyon polimerleşmesi, basamaklı polimer yerine kondenzasyon polimer kavramları kullanılır. Kondenzasyon tepkimelerinde - OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve dikarboksilik asit gibi) her bir tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi -OH veya -COOH olabileceği gibi birisi -OH diğeri -COOH olabilir.

Etilen glikol ve dimetil teraftalat (veya teraftalik asit) arasındaki polikondenzasyon tepkimesinin ürünü, önemli bir ticari polyester olan poli(etilen) teraftalattır. Naylon olarak bilinen poliamitler, diaminlerle karboksilik asitlerin kondenzasyonu ile sentezlenebilirler. Bir amino asit olan glisin üzerinde karboksil ve amin grupları bulunur. Glisin, bu grupların katıldığı kondenzasyon tepkimesiyle polimerleşerek poliglisin verir.

Basamaklı polimerleşme fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerleşme ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar [47].

3.5. Polimerleşme Prosesleri

Polimerleşme tepkimeleri ısıveren tepkimelerdir. Polimerleşme tepkimelerinde ortaya çıkan bu ısı, endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli sorunlara neden olur. Özellikle zincir polimerleşmesinde, çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıkıldığı için, ortam viskozitesi hızla artar.

Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğundan ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her polimerin tepkime mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, tepkime hızı, viskozite artışı, vb. gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerleşme prosesinin seçilmesi gerekir.

Polimerleşme prosesleri başlıca dört grupta toplanarak incelenebilir.

1. Yığın (kütle veya blok) polimerleşmesi
2. Çözelti polimerleşmesi
3. Süspansiyon polimerleşmesi
4. Emülsiyon polimerleşmesi

Bu dört yöntem de uygun düzeneklerle radikal polimerleşmede çeşitli polimerlerin ticari olarak üretiminde uygulanmaktadır. Örneğin, polistiren dört yöntemle de üretilmektedir. Kondenzasyon polimerleşmeleri, genellikle yığın veya çözelti prosesleri ile gerçekleştirilir. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerleşmelerde başlatıcılar sulu ortamda aktivitelerini kaybettikleri için, bu polimerleşmeler yalnızca yığın ve çözelti prosesleri ile yürütülür.

3.5.1. Yığın polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmede monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste, polimerleşme sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir.

Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu konuda özellikle radikal polimerleşmesinde dikkat edilmelidir. Bu tür polimerleşmeler şiddetli ısıverenlerdir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Yerel sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir.

Yığın polimerleşmesi polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerleşme tepkimelerinde, radikal polimerleşmenin tersine, polimerleşme süresince zincirlerin boyu adım adım, yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla tepkime ortamının viskozitesi hemen yükselmez. Aktifleşme enerjisi yüksek olmasına karşın, tepkimeler hafif ısıveren olduğundan, çıkan ısı kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

Yığın polimerleşmesi, kesikli veya sürekli düzende yürütülebilir. Monomer dökümü olarak ta bilinen, kesikli polimerleşmeyle, levha, çubuk, vb. gibi özel şekillerde polimerik malzemeler yaygın olarak üretilmektedir. Fenol-formaldehit ve polimetil metakrilat (PMMA) döküm işlemleri en çok karşılaşılan örneklerdir.

3.5.2. Çözelti polimerleşmesi

Bu tür polimerleşme, yığın proseste ortaya çıkan sıcaklık kontrolü zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerleşme uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Monomerin kendisi de çoğu kez seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Polimerleşme gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir.

Bu tür prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla

yapılabilmektedir. Ayrıca, bu yaklaşımda ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerleşme hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer tepkimeleri sonucu molekül ağırlığında önemli düşme gözlenir. Ayrıca, çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır.

Polimetil metakrilat (PMMA), poliakrilonitril (PAN), polivinilasetat (PVA), poliakrilik asit (PAA) ve polivinilprolidon (PVP) üretimleri, sulu çözelti polimerleşmesine tipik örneklerdir.

3.5.3. Süspansiyon polimerleşmesi

Süspansiyon polimerleşmesi (“inci” veya “tane” polimerleşmesi de denir), günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitelerle üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel boyutlarda süspansiyon polimerleşmesi ile üretilen ilk polimer polivinilkloroasetat’tır. Bugün, akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidin klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen ve daha birçok doymamış monomer bu prosesle polimerleştirilmektedir.

Bu proseste monomer uygun bir dağıtma ortamında katı asıltı haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer katı asıltısının devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon sabitleyicileri ve sıvı asıltı haline getiren bileşenlerle katı asıltının kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıkların küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla, 10 µ’dan 10 mm’ye kadar istenilen boyda polimerlerin elde edilmesi gerçekleştirilebilmektedir.

Süspansiyon polimerleşmesinde, diğer polimerleşme proseslerinde olduğu gibi, sıcaklık kontrolü çok önemlidir. Polimerleşmenin başlatılması için reaktörün önce belli bir hızla ısıtılması gerekir. Daha sonra polimerleşmenin başlatılması ile ortaya çıkan ısı uzaklaştırılmalıdır. Isıtma ve soğutma işlemleri, reaktörde karıştırma düzenini bozmamak için reaktör ceketinden yapılır. Isıtma için genellikle buhar veya yağ, soğutma için de soğuk su kullanılır. İstenilen özelliklerde ürün elde edilmesi için, ısıtma ve soğutma programının optimize edilmesi gereklidir.

3.5.4. Emülsiyon polimerleşmesi

Süspansiyon polimerleşmesi gibi bu polimerleşmede genellikle sulu ortamda yürütülen bir prosestir. Emülsiyon polimerleşmesi ile ilgili ilk patent 1909 yılında Bayer firması tarafından Almanya'da alınmıştır. Endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-butadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. Günümüzde, SBR kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, polivinil asetat, polivinil klorür gibi çeşitli radikal polimerleşme ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örneklerdir.

Emülsiyon polimerleşmesinin yoğun, çözelti ve süspansiyon proseslerine göre önemli avantajları şunlardır:

- Polimerleşme sıcaklığı bağıl olarak düşük ($0-80^{\circ}\text{C}$) olup, karıştırma, ısı transferi ve ürünün transferi (pompalanması) oldukça kolaydır.
- Sürekli üretim kolaydır.
- Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışılabilir.
- Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük kauçuk, vb. bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Bu polimerleşme prosesinin dezavantajları da vardır. Bu proste, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, sıvı asıltıdan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini arttırır [48].

4. KESİKLİ METİL METAKRİLAT POLİMERLEŞMESİ

Kesikli polimerleşme prosesi operasyonlarda uygulanabilirliği ve esnekliği yüzünden endüstride sıkça kullanılır. Endüstriyel kesikli polimerleşmelerde ana amaç bir önceden belirlenen yolu izlemek için reaktör sıcaklığına veya başlatıcı besleme hızını kontrol etmektir. İstenen özelliklerde ürün elde etmek için yaklaşımlardan biri optimal kontrol yöntemi ile polimerleşme modellerini kullanmaktır. Optimal kontrol teorisi tepkime zamanını minimize eden model elde etmek ve istenen sayıca moleküler ağırlık ve ağırlıkça moleküler ağırlık dağılımı ile polimer üretmek için çeşitli araştırmacılar tarafından uygulandı. Matematiksel modele optimal kontrol teorisi uygulaması büyük bir dağılımda iteratif hesaplama gerektiren iki nokta sınır değer problemi sonuçlanır. Bu yüzden, araştırmacıların çoğu reaktör bileşenlerinin sabit yoğunlukta olduğu, monomere zincir transferi olmadığı sadece sonlanma ile dağılma olduğu, bir canlı polimer için bir varsayılan yatışkın koşul olduğu gibi çeşitli başlangıç varsayımlarıyla bu sınır değer problemini basitleştirdiler.

4.1. Metil Metakrilat(MMA)

Metil metakrilat ($C_5H_8O_2$) formülüne sahip, renksiz ve uçucu bir sıvıdır. 100,11 g/mol molekül ağırlığına sahiptir ve ısı veya katalizör etkisi ile kolaylıkla polimerleşerek akrilik reçine oluşturur. Başlıca fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

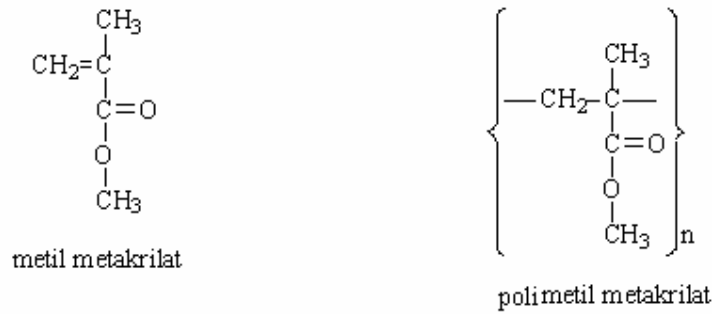
Çizelge 4.1. Metil metakrilatın fiziksel özellikleri [31]

Molekül Ağırlığı	100,11
Özgül Ağırlığı	0,939
Kaynama Noktası	101°C
Donma Noktası	-48°C

4.2. Polimetil Metakrilat (PMMA)

Polimetil metakrilat (PMMA) diğer önemli ticari vinil polimerleri arasında povinil asetat ve onun türevlerine göre daha az uzantıya sahiptir. Ticari PMMA yüksek ışık geçirgenliği ve asitler ile çevresel faktörlere karşı iyi dayanım ile ortalama 105°C T_g'ye sahip olan amorf bir polimerdir.

PMMA sert kontak lensler gibi özellikli uygulamalar ya da tabaka ve eriyik bileşikler için süspansiyon ya da yığın polimerleşme ile peroksit veya azo bileşikleri gibi serbest radikal başlatıcılar kullanılarak ticari olarak polimerleştirilir. PMMA ayrıca yüksek izotaktik (T_g=45°C, T_m=160°C) veya yüksek sintiyotatik (T_g=115°C, T_m=160°C) polimerler üretmek için düşük sıcaklıklarda anyonik polimerleşmeyle de elde edilebilir. (CAS No: 80-62-6 olan metil metakrilatın açık formülü ve polimetil metakrilat polimeri aşağıdaki gibidir;



Şekil 4.1. Metil metakrilat monomeri ve polimetil metakrilat polimeri

Polimetil metakrilat, akrilik asit köküne dayanan ve akrilikler adı verilen plastikler grubunun en önemli üyesidir. Metil metakrilatın, metil esterinin katılma polimerleştirilmesi ile polimer elde edilir. PMMA 1,19 g/cm³ yoğunluğa sahiptir ve çok az su absorbe eder. Kırılma endeksi şekline göre 1,49 ile 1,51 arasında değerler alır.

Polimer ataktik, tamamıyla amorf ve cam geçiş noktasının oldukça altındadır. Optik berraklığı yüksektir ve gelen ışığın %90'ını geçirir. Kararlı bir yapıya sahiptir ve uzun süre güneş ışığında kalsa bile bozunmaz. Rutubete, alkalilere, sulu asitlere, yağlara ve birçok çözücüye dayanıklı bir malzemedir. PMMA'dan yapılan malzemeler yüksek mekanik dayanıklılığına ve iyi boyut sabitliğine sahiptir, yırtılmada parçalanmaz ve çizilmeye karşı dayanımı oldukça yüksektir. Ticari alanda başlıca iki şekilde bulunur. Döküm metodu ile büyük levhalar, borular ve silindirler halinde imal edilir [48].

Polimetil metakrilat; asetik asit, aseton, kloroform, trikloretilen, benzen ve toluen gibi bazı çözücülerle çözünür. Polimerleşme tepkimesi ısıveren olduğundan çok iyi bir kontrol gerektirir.

PMMA'nın başlıca uygulama alanı otomotiv (taşıt ışıkları, profiller, ışıklandırma sistemleri) olsa da kompozit malzeme olarak reklâm panoları, mutfak ve banyo gereçleri gibi birçok uygulama alanları da bulunmaktadır. Ayrıca PMMA protez ve kontak lens uygulamalarında da kullanılmaktadır.

4.3. Metil Metakrilatın Polimerleşme Basamakları

Soğutma ceketli kesikli polimerleşme reaktörde metil metakrilatın çözelti polimerleşmesi çözücü olarak toluen başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanımı ile sağlandı. Tepkimenin ısıveren olması sebebiyle sıcaklık artışının olduğu aşamada reaktör ceketinden soğutma suyu geçirilerek sıcaklık kontrol edilmeye çalışıldı. Reaktör kinetikleri çözücü ve monomerin her ikisinin de zincir transfer tepkimelerini içeren serbest, radikal polimerleşme mekanizmaları izlemek için varsayıldı. Serbest radikal polimerleşme basamakları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Metil metakrilatın serbest radikal polimerleşme basamakları[31]

Başlangıç	$I \xrightarrow{k_d} 2\phi^{\cdot}$
	$\phi^{\cdot} + M \xrightarrow{k_i} R_1^{\cdot}$
Büyüme	$R_1^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{p1}} R_2^{\cdot}$
	$R_j^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{pj}} R_{j+1}^{\cdot}$
Birleşme ile sonlanma	$R_i^{\cdot} + R_j^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j}^{\cdot}$
Oran ile sonlanma	$R_i^{\cdot} + R_j^{\cdot} \xrightarrow{k_{td}} P_i^{\cdot} + P_j^{\cdot}$
Monomere zincir transferi	$R_1^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{tm}} P_i^{\cdot} + R_1^{\cdot}$
Çözücüye zincir transferi	$R_1^{\cdot} + S \xrightarrow{k_{ts}} P_i^{\cdot} + S^{\cdot}$

4.4. Metil Metakrilat Polimerleşmesinin Özellikleri

Çizelge 4.3'te metil metakrilat polimerleşmesinin kinetik sabitleri gösterilmiştir. k_i ile gösterilen hız sabitinin genel ifadesidir. Bu eşitliklerden faydalanılarak metil metakrilatın polimerleştiği sistem için teorik hesaplamalar yapılmıştır. Bulunan değerler bilgisayar benzetiminde kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Metil metakrilat polimerleşmesinin kinetik sabitleri [31]

$k_i = A_i \exp(-E_i / RT)$
$k_{i0} = A_{i0} \exp(-E_{i0} / RT)$
$k_{p0} = A_{p0} \exp(-E_{p0} / RT)$
$k_t = k_{tc} + k_{td}$
$k_{tr} = k_{td} / k_{tc}$

Çizelge 4.4'te metil metakrilat polimerleşmesinin fiziksel özellikleri ve hız sabitleri gösterilmiştir. Burada bulunan değerler metil metakrilatın polimerleştiği sistemde kütle ve enerji denkliklerinin bulunmasında ve bilgisayar benzetiminin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Metil metakrilat polimerleşmesinin fiziksel özellikleri ve hız sabitleri [49]

Fiziksel Özellik	Değer
W_m [g/mol]	100,2
W_s [g/mol]	88,1
W_t [g/mol]	242,3
ρ_m [g/L]	$973 - 1,64T (^{\circ}C)$
ρ_p [g/L]	$925,0 - 1,239T$
ρ_s [g/L]	$118,0 - 1,0T$
Hız Sabitleri	
k_d [s^{-1}]	$3,75 \times 10^{16} \exp(-33740/RT)$
k_p [$Lmol^{-1}s^{-1}$]	$1,20 \times 10^9 \exp(-9630/RT)$
k_t [$Lmol^{-1}s^{-1}$]	$2,113 \times 10^8 \exp(-1014/RT)$
k_{η} [$Lmol^{-1}s^{-1}$]	$3,88 \times 10^{14} \exp(-27603/RT)$
k_s [$Lmol^{-1}s^{-1}$]	$4,41 \times 10^{20} \exp(-34443/RT)$

5. KESİKLİ METİL METAKRİLAT POLİMERLEŞME REAKTÖRÜNÜN OPTİMİZASYONU

Optimizasyon karar vermeye yardımcı bir araç olarak görülmelidir. Optimizasyonun amacı bir kişi tarafından problem çözerken verilecek kararlar için daha iyi değerlerin seçilmesine yardımcı olmaktır. Bir optimizasyon problemini formüle edebilmek için üç meseleyi halletmek gerekir. İlk olarak verilen karara karşılık ortaya konan ürünün nasıl bir performans gösterdiğini belirlemek için o ürünü temsil eden bir şeyin olması gerekir. Bu bir matematiksel model olabileceği gibi ürünün kendisinde olabilir. İkinci olarak performansı değerlendirebilmek için alternatif çözümleri karşılaştırmakla kullanılacak bir yol objektif bir fonksiyon olmalıdır. Üçüncü olarak iyileştirmenin araştırılması için bir yöntem gereklidir.

5.1. Kesikli Çalışan Polimerleşme Reaktörlerinin Bilgisayar Optimizasyonu ile Kontrolü

Polimerleşme reaktörlerinin optimum koşullarda çalıştırılmasıyla belirgin ekonomik avantajlar elde edilebilir. Öyle ki, bu sayede ürün kalitesinde tutarlılık ve/veya polimerleşme zamanında minimizasyon sağlanır. Daha önce gerçekleştirilen birçok çalışmada polimerleşme tepkimelerinin bilgisayar ile kontrolü ve otomasyonun statüsü ve yararları detaylı olarak tartışılmıştır.

Geçtiğimiz 25 yıldan fazla bir zamandır bilgisayar otomasyonu polimerleşme endüstrisine başarı ile uygulanmış olmasına rağmen polimerleşme reaktörlerinin bilgisayarlı optimizasyon ile kontrolü yavaş bir gelişme göstermiştir. Bu konu esas olarak ağır şartlarda çalışabilen ve güvenilir sonuç veren hat üzeri polimer karakterizasyon cihazlarının bulunmayışına dayandırılmaktaydı. Geçmişte polimerleşme reaktörlerinin kapalı çevrimli kontrolü sıcaklık ve basınç kontrolü ile sınırlıydı. Ancak gelişmiş bilgisayarlı kontrol tekniklerinin bulunması ve polimer kalitesinin ölçülmesine yönelik yeni

analitik tekniklerin geliştirilmesi ile beraber polimer kalitesinin hat üzerinde kontrolü kapsamı açısından büyük genişleme göstermiştir.

Daha önce polimerleşme reaktörlerinin açık çevrimli optimum kontrolüne dair yapılan çalışmaların çoğunluğu minimum zamanda arzu edilen ortalama molekül ağırlığına sahip bir polimerin üretilebilmesi için gereksinim duyulan zaman, optimum sıcaklık ve başlatıcı ilavesi şekillerinin teorik olarak belirlenmesi üzerinde yoğunlaşmaktaydı. Tüm bu teorik gelişmelere karşın deneysel reaktör sistemleri üzerinde yapılmış bu tür güncel optimizasyon uygulamalarına ait az sayıda yayın bulunmaktadır.

Açık çevrimli optimal kontrol çalışmalarıyla kıyaslandığında geri besleme ile polimer kalitesinin optimizasyonu, hat üzeri polimer karakterizasyon araçlarının bulunmayışı nedeniyle sınırlı kalmıştır. Gerçekte ölçüm aygıtları kapalı çevrimli herhangi bir polimerleşme kontrol çalışmasının çoğunlukla en zayıf tarafıdır. Bu saptamadan hareketle hat üzeri ölçüm alanında ve polimerleşme reaktörlerinin bilgisayarla optimal kontrolü konularında daha fazla araştırma yapılmasına gereksinim duyulduğu açıktır.

5.2. Minimum Sürede Optimal Başlatıcı Rejimi

Bu problemin amacı tepkime zamanını minimize eden, arzulanan son monomer dönüşümünü (X_d) ve hedeflenen ortalama molekül ağırlığı sayısını ($M_n < 1$) sağlamak için gereksinim duyulan bir tepkime sıcaklığı için optimal başlatıcı rejiminin hesaplanmasıdır. Arzulanan son X_d ve M_{nd} değerlerinin kontrol değişkenlerince erişilebilir olan değerler kümesi içerisinde olması zorunluluğundan bahsetmeye gerek dahi yoktur. MMA optimizasyonu için kullanılan bilgisayar programı EK-9'da verilmiştir.

Yoğunluğun sabit olduğu varsayılarak ve etkin radikaller için "yarı-yatışkın-hal" yaklaşımı uygulanarak kesikli çalışan serbest radikal çözeltisi polimerleşme reaktörü için aşağıdaki kütle denkliği yazılabilir [49]:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d * I \quad (5.1)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 * M * I^{0.5} \quad (5.2)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -k_4 * k_d * I + k_2 * M * I^{0.5} + k_3 * S * I_0^{0.5} \quad (5.3)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_s * S + k_m * M) \lambda_2 + k_1 * \lambda_0 * \lambda_2 + k_{tc} * \lambda_1^2 \quad (5.4)$$

$$\lambda_0 = \left(\frac{2 * f * k_d * I}{k_t} \right)^{0.5} \quad (5.5)$$

$$\lambda_1 = \frac{2 * f * k_d * I + (k_p * M + k_m * M + k_s * S) \lambda_0}{k_m * M + k_s * S + k_t * \lambda_0} \quad (5.6)$$

$$\lambda_2 = (\lambda_1 + 2 * k_p * M * \lambda_1) (k_m * M + k_s * S + k_t * \lambda_0) \quad (5.7)$$

$$k_1 = k_p * \left(\frac{2 * f * k_d}{k_t} \right)^{0.5} = A_1 \exp \left(- \frac{E_1}{RT} \right) \quad (5.8)$$

$$k_2 = k_m * \left(\frac{2 * f * k_d}{k_t} \right)^{0.5} = A_2 \exp \left(- \frac{E_2}{RT} \right) \quad (5.9)$$

$$k_3 = k_s * \left(\frac{2 * f * k_d}{k_t} \right)^{0.5} = A_3 \exp \left(- \frac{E_3}{RT} \right) \quad (5.10)$$

$$k_4 = (2 * f * (1 - V / 2)) \quad V = \left(\frac{k_{tc}}{k_t} \right) \quad (5.11)$$

Monomer dönüşümü ile molekül ağırlıkları ortalaması ve sayısı şu şekilde ifade edilir:

$$X = \frac{(M_0 - M)}{M_0} \quad (5.12)$$

$$\overline{M}_n = \frac{(MW) * M_0 * X}{\mu_0} \quad \overline{M}_w = \frac{(MW) * \mu_2}{(M_0 * X)} \quad (5.13)$$

Buna bağlı olarak, minimum zamanlı optimal başlatıcı kontrolü problemi aşağıdaki gibi formüle edilebilir. M ve μ_0 değişkenlerinin ilk ve son değerleri verildiğinde,

$$M(0) = M_0, \mu(0) = \mu_0, M_d(t_f) = M_0(1 - X_d) \quad (5.14)$$

$$\mu_{0d}(t_f) = (MW) * M_0 * X_d / \overline{M}_{nd} \quad (5.15)$$

Minimum sürede optimal başlatıcı rejiminde amaç, minimum zamanda istenilen dönüşümde (X_d) ve sayıca molekül ağırlığında (M_{nd}) polimer üretimi için farklı başlangıç derişimlerinde optimal sıcaklık eğrisini elde etmektir [49].

Monomer ve çözücüye transfer tepkimeleri ihmal edilerek Eş. 5.1-Eş 5.4 yeniden düzenlenirse;

$$\frac{dI}{dt} = -k_d * I \quad (5.16)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 * M * I^{0.5} \quad (5.17)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -k_4 * k_d * I + k_2 * M * I^{0.5} + k_3 * S * I_0^{0.5} \quad (5.18)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_s * S + k_m * M) \lambda_2 + k_1 * \lambda_0 * \lambda_2 + k_{tc} * \lambda_1^2 \quad (5.19)$$

$$\text{Burada; } k_6 = (2 + \nu) k_p^2 / k_t = A_6 \exp(-E_6 / RT)$$

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

$$J = \int_0^{t_f} dt \quad (5.20)$$

$$\min t_f = \max \left(- \int_0^{t_f} dt \right) \quad (5.21)$$

Burada; t_f ; gerekli minimum tepkime süresidir.

Sistem için Hamiltonian şu şekilde ifade edilmiştir;

$$H = 1 - p_1 k_d I - p_2 k_1 M I^{1/2} + p_3 k_d k_4 I \quad (5.22)$$

Burada; p_1 , p_2 ve p_3 , costate diferansiyel denklemleridir ve aşağıdaki bağıntılar geçerlidir.

$$\frac{dp_1}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial I} = p_1 k_d + \frac{p_2 k_1 M}{2 I^{0.5}} - p_3 k_d k_4 \quad (5.23)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial M} = p_2 k_1 I^{0.5} \quad (5.24)$$

$$\frac{dp_3}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mu_2} = 0 \quad (5.25)$$

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

$$H = 0 \quad (5.25)$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0 \quad (5.26)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0 \quad (5.27)$$

H=0 koşulu Eş. 5.22'ye uygulanırsa;

$$0 = 1 - p_1 k_d I - p_2 k_1 M I^{1/2} + p_3 k_d k_4 I \quad (5.28)$$

$\partial H / \partial T = 0$ koşulu Eş. 5.22'ye uygulanırsa;

$$0 = (1/RT) \left(p_1 E_d k_d I - p_2 E_1 k_1 M I^{1/2} + p_3 E_6 k_d k_6 I \right) \quad (5.29)$$

olarak elde edilir.

Eş. 5.17 ve Eş. 5.24'den;

$$\frac{dM}{M} + \frac{dp_2}{p_2} = 0 \quad (5.30)$$

$$\int \frac{dM}{M} + \frac{dp_2}{p_2} = 0$$

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

$$p_2 M = C = \text{sabit} \quad (5.31)$$

Eş. 5.28 tekrar düzenlenirse;

$$p_1 k_d I = -1 - k_1 C I^{1/2} + p_3 k_4 k_d I \quad (5.32)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade Eş. 5. 39' da yerine konulursa;

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

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

$$E_d = k_1 C I^{1/2} (E_1 - E_{:d}) \quad (5.33)$$

$k_1 = A_1 \exp (-E_1/RT)$ olarak tanımlanmıştı. Bu ifade Eş. 5.33'de yerine konursa;

$$E_d = A_1 \exp(-E_1 / RT) C I^{1/2} (E_1 - E_{:d}) \quad (5.34)$$

ifadesi elde edilir. Buradan T çekilirse;

$$T = \frac{(E_1 / R)}{\ln \left[\frac{E_d}{A_1 C I^{1/2} (E_1 - E_d)} \right]} \quad (5.35)$$

olarak elde edilir.

Eş. 5.35 incelenirse, sıcaklığın sadece başlatıcı derişiminin (I) bir fonksiyonu olduğu, diğér bütün terimlerin sabit olduğu görölür. Yani başlatıcı derişiminin zamanla değışimi bize zamanla sürekli olarak değışen bir sıcaklık, diğér bir değışle optimal sıcaklık profilini verecektir.

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

$$k_1 = k_p \left(2 f k_d / k_t \right)^{1/2} = A_p \exp \left(-E_p / RT \right) \left[\frac{2 f A_d \exp \left(-E_d / RT \right)}{A_t \exp \left(-E_t / RT \right)} \right]^{1/2} \quad (5.36)$$

$$k_1 = (2 f)^{1/2} A_p A_d A_t \exp \left[- (E_p + E_d / 2 - E_t / 2) / RT \right] \quad (5.37)$$

Buradan;

$$A_1 = (2 f)^{1/2} A_p A_d^{1/2} A_t^{-1/2} \quad (5.38)$$

$$E_1 = E_p + E_d / 2 - E_t / 2 \quad (5.39)$$

olarak elde edilir.

$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$ koşulunun sağlanıp sağlanmadığına bakmak için Eş. 5. 21'in T'ye göre iki kez türevi alınırsa;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left(p_1 E_d^2 k_d I + p_2 E_1^2 k_1 M I^{1/2} - p_3 E_d^2 k_4 k_d I \right) / RT^2 \quad (5.40)$$

Eş. 5.18'den;

$$p_3 = \frac{1 + p_1 k_d I + p_2 k_1 M I^{1/2}}{k_4 k_d I} \quad (5.41)$$

Eş. 5.19'dan;

$$p_3 = \frac{p_1 k_d E_d I + p_2 k_1 E_1 M I^{1/2}}{k_4 E_d k_d I} \quad (5.42)$$

Eş. 5.41 ve Eş. 5.42 beraber çözülürse;

$$p_2 k_1 M I^{0.5} = \frac{1}{\left[\frac{E_d}{E_1} - 1 \right]} \quad (5.43)$$

Eş. 5.41, Eş. 5.42'de yerine konulup çözülürse;

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left[-E_d^2 + p_2 k_1 M I^{1/2} (E_1^2 - E_d^2) \right] / RT^2 \quad (5.44)$$

Eş. 5.43, Eş. 5.44'de yerine konulup çözülürse

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = - \left[-E_d^2 + \frac{1}{(E_1 - E_d) - 1} (E_1^2 - E_d^2) \right] / RT^2 \quad (5.45)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = -E_1 E_d / RT^2 \quad (5.46)$$

Eş. 5.46 incelenirse ifadenin daima negatif olacağı görülür. Böylece $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$

koşulu da sağlanmıştır [53].

5.3. Minimum Tepkime Zamanı İçin Sabit Sıcaklık Rejimi

Radikal derişimler için yarı-karalı hal yaklaşımı uygulanarak ve uzun zincir yaklaşımıyla monomer dönüşümü, başlatıcı dönüşümü ve moleköl ağırlık dağılımının boyutsuz sıfırıncı moment eşitlikleri ani başlatıcı için şu şekilde yazılabilir [50].

$$\frac{dX}{dt} = k_1 (1-c)^{0.5} \frac{(1-X)}{g} \quad (5.47)$$

$$\frac{dc}{dt} = k_d (1-c) \quad (5.48)$$

$$\frac{dq_o}{dt} = (2-v) \alpha k_d (1-c) \quad (5.49)$$

Burada;

$$k_1 = k_p (2 f k_d I_0 / k_t)^{1/2} = I_0^{1/2} A_1 \exp(-E_1/y); X_1 = 1 - \frac{M}{M_0}; c = 1 - \frac{I}{I_0}; g = 1;$$

$$\alpha = \frac{f I_0}{M_0} \quad ; \quad v = k_{tc} / k_{td} = 1 \quad (5.50)$$

E_1 ve A_1 açık bir şekilde ifade edildiğinde;

$$E_1 = E_p + E_d/2 - E_t/2 \quad (5.51)$$

$$A_1 = (2f)^{1/2} A_p A_d^{1/2} A_t^{-1/2}$$

Başlangıç şartları; $X(0)=c(0)=q_0(0)=0$

Ortalama zincir uzunluğu sayısı (L_n) ;

$$L_n = \frac{X}{q_0} \quad (5.52)$$

Kesikli yöntemle polimerleşmede izotermal şartlar göz önünde bulundurulduğunda, sıcaklık ve başlatıcı başlangıç derişimi kontrol değişkenleridir. Problemin çözümü için Lagrange's Çarpanları yöntemi kullanılır [51].

Eş. 5. 49 ve Eş. 5. 50 kullanılarak, integral alındığında;

$$c = 1 - \exp(-k_d t) \quad (5.53)$$

$$q_0 = \alpha[1 - \exp(-k_d t)] \quad (5.54)$$

Eş. 5. 53, Eş. 5. 48'de yerine koyulur ve integre edilirse;

$$W + \frac{2k_1}{k_d} \left[\exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) - 1 \right] = 0 \quad (5.55)$$

Burada;

$$W = \int_0^x \frac{dX}{1-X} = -\ln(1-X) \quad (5.56)$$

Bu sistem için amaç fonksiyonu;

$$\min\{F = t_f\} \quad (5.57)$$

t_f ; istenen dönüşüm (X_d) ve ortalama zincir uzunluğu sayısına (L_{nd}) ulaşmak için gereken minimum tepkime zamanıdır.

$$L_n(t_f) = L_{dn}, \quad X(t_f) = X_d \quad (5.59)$$

Eşitlik 5. 53'de $t=t_f$ için çözülürse ($y=1/RT$ olmak üzere);

$$t_f = -\frac{1}{k_d} \ln\left(1 - \frac{q_0}{\alpha}\right) = -\frac{1}{A_d \exp(-E_d y)} \ln\left(\frac{B}{I_0}\right) \quad (5.60)$$

Burada $B = \frac{M_0 X_d}{f L_{nd}}$ 'dır. Kontrol değişkenleri y ve I_0 'dır. Eş. 5. 60 ve Eş. 5.57

'de yerine koyulduğunda;

$$W + \frac{2k_1}{k_d} \left[\left(1 - \frac{q_0}{\alpha}\right)^{1/2} - 1 \right] = 0 \quad (5.61)$$

$$Z(y, I_0) = W + 2I_0^{1/2} \frac{A_1}{A_d} \exp[(-E_1 + E_d)y] \left[\left(1 - \frac{B}{I_0}\right)^{1/2} - 1 \right] = 0 \quad (5.62)$$

Eş. 5. 58 y ve I_0 için zorlayıcıdır. Bir U fonksiyonu tanımlanırsa;

$$U = t_f(y, I_0) + \kappa Z(y, I_0) \quad (5.63)$$

Burada κ , Lagrange's Çarpanıdır. Lagrange's Çarpanı yöntemine göre;

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I_0} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_{I_0} = 0 \quad (5.64)$$

κ ve optimum y ve I_0 Eş. 5. 61 ve Eş. 5. 64'in çözümünden elde edilir. κ 'yı yok etmek için eşitlikler düzenlenirse;

$$\frac{E_d}{2(E_d - E_1)} \ln \left(1 - \frac{B}{I_0} \right) + \frac{B}{I_0 (1 - B/I_0)^{0.5}} = 0 \quad (5.65)$$

y için Eş. 5. 58 çözüldüğünde;

$$y = \frac{1}{RT} = \frac{1}{(E_d - E_1)} \ln \left(\frac{W}{2DI_0^{0.5} (1 - (1 - B/I_0)^{0.5})} \right) \quad (5.66)$$

Burada $D = (A_1/2 \text{ f } A_d)$ olarak tanımlanmaktadır.

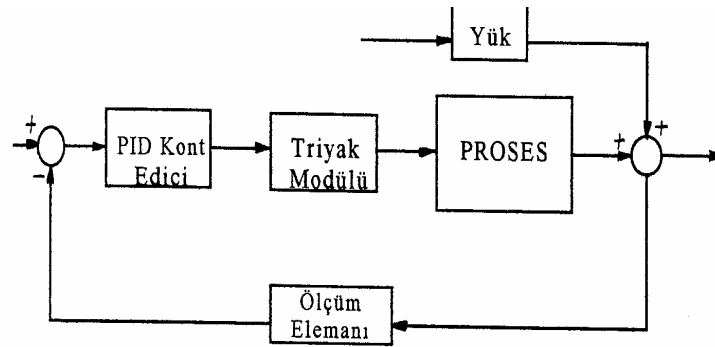
6. POLİMERLEŞME REAKTÖRLERİNİN KONTROLÜ

6.1. PID Kontrol Sistemi

PID kontrol sisteminde doğrusal bir prosesin olması gereklidir. Bu mekanizma genellikle iyi bir kontrol sağlamaktadır. Kendinden ayarlamalı kontrol mekanizmasında da doğrusal modeller tasarlanmaktadır. Fakat adaptif kontrol mekanizmalarının avantajı ki kendinden ayarlamalı mekanizması da bir adaptif kontrol mekanizmasıdır, doğrusal olmayan modellerde kontrol parametrelerini değiştirme olanağına sahiptir.

6.1.1. PID kontrol algoritması

PID kontrol algoritması geri beslemeli bir kontrol sistemine dayanmaktadır. Geri beslemeli kontrol, kontrol edilecek çıkış değişkeninden alınan sinyalin kontrol edicide istenilen ayar noktası ile karşılaştırılıp hata sinyalinin üretilmesi ve bu hatadan yola çıkılarak, hatayı yok edecek yönde proses girdilerinde etki vermektir. Şekil 6.1'de geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı gösterilmiştir [52].



Şekil 6.1. Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı

Geri beslemeli kontrol sistemlerinde üç temel yapı vardır.

i) *Oransal kontrol yapısı*: Kontrol edici hata ile orantılı çıkış sinyali gönderir.

$$m(t) = K_c e(t) \quad (6.1)$$

Oransal kontrol yapısının sisteme etkisi, kontrol edilen bir prosesin tepkisini hızlandırması ve proseslerde kararlı hal hatası (sapma) oluşturmazdır.

ii) *İntegral kontrol yapısı*: İntegral kontrol yapısının sisteme etkileri, sapmayı yok etmesi, maksimum sapmaları artırması, tepkiyi yavaşlatması ve uzun salınımlı tepkiler üretmesidir.

$$m(t) = \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt \quad (6.2)$$

iii) *Türevsel kontrol yapısı*:

$$m(t) = K_c \tau_d \frac{de(t)}{dt} \quad (6.3)$$

Burada; $e(t)$ hata sinyali olup, aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$e(t) = r(t) - y(t) \quad (6.4)$$

- $m(t)$: Kontrol çıktısı
- $e(t)$: Hata sinyali
- $r(t)$: Ayar noktası
- $c(t)$: Kontrol edilen değişken
- $y(t)$: Kontrol edilen proses çıktısı
- K_c : Oransal kontrol sabiti
- τ_I : İntegral kontrol sabiti
- τ_d : Türevsel kontrol sabiti

olarak verilmektedir.

Bu kontrol tipleri uygulamada değişik bileşimlerde uygulanmaktadır. Bunlar, oransal (P), oransal – integral (PI), oransal – türevsel (PD), oransal – integral – türevsel (PID) olarak uygulanabilmekte, yalnızca oransal kontrol edici tek başına kullanılabilmektedir. Bu bileşimlerin seçimi prosesin dinamik özelliğine göre yapılmaktadır. Bu nedenle proseslerin iyi bir şekilde modellenmeleri ve dinamik özelliklerinin iyi tespit edilmesi gerekmektedir.

PID kontrol edici için kontrol çıktısı $m(t)$ aşağıdaki denklemden hesaplanmaktadır.

$$m(t) = K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt + \tau_d \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (6.5)$$

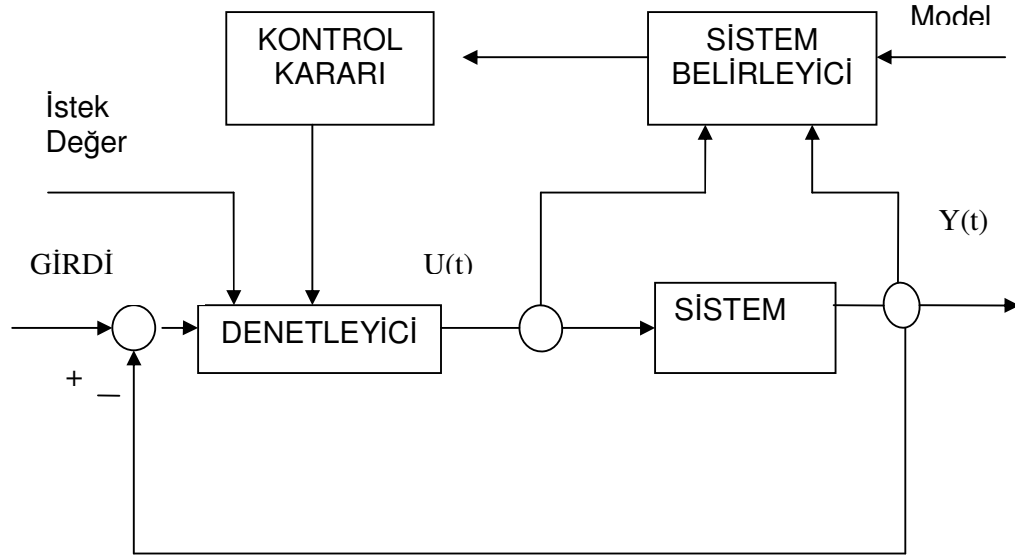
ifadesi verilebilir.

Türevsel kontrol yapısının sisteme etkileri, muhtemel hataları önceden tasarlar ve buna uygun davranış göstermesi, sabit ancak sıfır olmayan hatalı cevap için $de/dt = 0$ olduğundan hiçbir kontrol faaliyeti vermemesi ve bir prosesin cevabı üzerine kararlaştırıcı etki göstermesidir [53].

6.2. Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Mekanizması

Kendinden ayarlamalı kontrol mekanizması, parametre tahmin edici ile otomatik kontrol sistemlerini bir arada bulunduran bir kontrol mekanizmasıdır. Bu tip bir kontrolde önce kontrol edilecek sistem için doğrusal bir model belirlenir. Bu modelin yapısı model parametrelerinin polinom mertebesi ile açıklanır. Kullanılan kendinden ayarlamalı kontrol mekanizması için, geri beslemeli kontrol sistemlerinden farklı olarak çıkış değişkeninin varyansının minimum olması şartı istenir.

Kendinden ayarlamalı kontrol mekanizması iki basamaktan oluşur. Birinci basamakta, sisteme giren ve çıkanın ölçülmesi ve bunun bir sistem modeli oluşturması için kullanılması, ikinci basamakta ise, bir kendinden ayarlamalı mekanizmasının uygulanmasıdır [56].



Şekil 6.2. Kendinden ayarlamalı PID kontrol mekanizmasının blok diyagramı

Literatürde kendinden ayarlamalı kontrol, minimum varyans kontrol ve adaptif prediktif kontrol olmak üzere üç çeşit Adaptif kontrol mekanizması vardır. Bu bölümde kendinden ayarlamalı PID kontrol mekanizması hakkında bilgi verilecektir.

Sistem modeli kesikli ise bir kesikli zaman algoritmasında sistem çıktısı $x(t)$ ve girdisi $u(t)$ formunu almaktadır. Prosesin gerçek çıktısı olan $y(t)$ ile gürültü yanıtı olan $x(t)$ arasındaki bağıntı Eş. 6.19'da verilmiştir.

Kesikli bir modele sahip sistemin doğrusal fark eşitliği Eş. 6.6'da ifade edilmiştir.

$$x(t) + a_1 x(t-1) + \dots + a_{na} x(t-na) = b_0 u(t) + b_1 u(t-1) + \dots + b_{nb} u(t-nb) \quad (6.6)$$

Yukarıdaki denklem z^{-1} operatörü kullanılarak ifade edilirse;

$$z^{-1}x(t) = x(t-1) \quad (6.7)$$

şeklini alır. Burada $x(t)$; t anındaki x 'in değeri, $x(t+1)$ ise x 'in $(t+\Delta t)$ anındaki değerini göstermektedir. Genel bir gösterim şekli olarak $x(t-i)$, x 'in $(t-i \Delta t)$ anındaki değeridir. Eş. 6.6, kesikli zaman transfer fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$x(t) = \frac{B}{A} u(t) \quad (6.8)$$

Bu denklemdeki A ve B polinomları aşağıda ifade edilmiştir.

$$A = 1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + \dots + a_{na} z^{-na} \quad (6.9)$$

$$B = b_0 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2} + \dots + b_{nb} z^{-nb} \quad (6.10)$$

A ve B polinomu sistemin kökleri ve sıfırlarıdır. A polinomunun köklerinden biri birim çemberin dışında kalırsa sistem yatışkın değildir. B polinomunun köklerinden biri birim çemberin dışında kalırsa sistem minimum olmayan faz sistemi olur.

Bir kendinden ayarlamalı sistemde yükler birkaç yoldan sistemde oluşur. Yük değişkeni olan $s(t)$, prosesin kontrol değişkeni olan proses çıktısı üzerinde etkili olacağından kontrol edilen sistemde çıktıya eklenerek işlev görür. Sistemi etkileyen yükler aşağıda sıralanmıştır.

i) Sistemin yapısından veya doğasından gelen bir yük olabilir ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$s(t) = d \quad (6.11)$$

Sapma genellikle integral terimiyle yok edilir. Kendinden ayarlamalı kontrol d'nin miktarını hesaplayarak, kontrol edici çıktısı $u(t)$ 'yi etkileyerek bu etkiyi yok eder.

ii) Yük zamanla değişen bir sapma olabilir. Bu durumda $s(t)$ aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$s(t) = D(t) = d_0 + d_1 + \dots + d_{nd} t^{nd} \quad (6.12)$$

iii) Eğer yük ölçülebilen bir kaynaktan gelen etkiler doğrultusunda oluşmuş ise $s(t)$ aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$s(t) = \frac{D}{A} v(t) \quad (6.13)$$

Burada D;

$$D = \delta_0 + \delta_0 z^{-1} + \dots + \delta_{n0} z^{-n0} \quad (6.14)$$

olarak ifade edilir.

$v(t)$; Bilinen bir kaynaktır. Eğer $v(t)$ ölçülebiliyorsa bir ileri beslemeli kontrol konulabilir.

iv) Sistemde gelişigüzel sinyallerden oluşan yük durumunda $s(t)$ aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$s(t) = \frac{C}{A} e(t) \quad (6.15)$$

Burada C;

$$C = 1 + c_1 z^{-1} + \dots + c_{nc} z^{-nc} \quad (6.16)$$

olarak ifade edilir.

e(t): C=A=1 olduğu duruma, beyaz gürültü denir.

Bu haliyle Eş. 6.31'e ARMA modeli denir. Bu denkleme Δ ile gösterilen I. derece fonksiyon eşitliği terimi eklendiğinde, ARIMA olarak adlandırılan aşağıdaki denklem elde edilir.

$$s(t) = \frac{C}{\Delta A} e(t) \quad (6.17)$$

Tüm yük modelleri toplandığında Eş. 6.35 elde edilir.

$$s(t) = \frac{D(t)}{A} + \frac{D}{A} v(t) + \frac{C}{A} e(t) \quad (6.18)$$

Bu bölümün başında da bahsedildiği gibi s(t), sistem çıktısına eklenir. Böylece sistemin gerçek çıktısı;

$$y(t) = x(t) + s(t) \quad (6.19)$$

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-1) + \frac{D(t)}{A} + \frac{D}{A} v(t) + \frac{C}{A} e(t) \quad (6.20)$$

şeklini alır.

Genel olarak aşağıdaki şu durumlar oluşur.

i) Sapma oluşur. $D(t) = d_0$ (sabit sapma)

ii) $v(t)$ ölçülebilir fakat kontrol edilemeyen bir sinyal olduğundan, ileri beslemeli kontrol kullanılarak etki yok edilir.

iii) $e(t)$ sistemin ölçülebilen çıktısını etkileyen bir yüküdür.

Sadece (iii) dikkate alınır, kendinden ayarlamalı kontrol mekanizmasında kesikli polimer reaktörü için bir doğrusal fark eşitliği oluşur. Buna CARMA denklemi denir.

$$y(t) = \frac{B}{A}U(t-1) + \frac{C}{A}e(t) \quad (6.21)$$

Eğer sapma da eklenirse;

$$y(t) = \frac{B}{A}U(t-1) + \frac{C}{A}e(t) + d \quad (6.22)$$

Eş. 6.22'ye genişletilmiş CARMA modeli denir.

Eş. 6.22'de y çıkış, u giriş değişkenini, e sistem sapmasını ve d ise sisteme verilen yük değişkenini göstermektedir.

Bu hesaplama için girdi ve çıktı değişkenlerinin ölçümlerinin yapılması gereklidir. Sistem açık-hat olarak çalıştırılırken girdiye bir etki verilip, çıkış değişkeninin değişimi bulunur ve katsayı hesabına geçilir.

Eş. 6.22 aşağıdaki formda yazılabilir.

$$y(t) = x^T(t) + e(t) \quad (6.23)$$

ya da;

$$\begin{aligned} y(t) = & -a_1 y(t-1) - a_2 y(t-2) - \dots - a_{na} y(t-a_{na}) \\ & + b_0 u(t-1) + b_1 u(t-2) + \dots + b_{nb} u(t-b_{nb}) \\ & + e(t) + c_1 e(t-1) + \dots + c_{nc} e(t-c_{nc}) + d \end{aligned} \quad (6.24)$$

Burada;

$$\theta^T = [-a_1, \dots, -a_{na}, b_0, \dots, b_{nb}, c_1, \dots, c_{nc}, d] \quad (6.25)$$

$$x^T = [y(t-1), \dots, y(t-na), u(t-1), \dots, u(t-nb-1), 1, e(t-1), \dots, e(t-nc)] \quad (6.26)$$

Burada; θ : Bilinmeyen parametre vektörü ve x : Veri vektörü olarak adlandırılır.

Bilinmeyen parametre vektörünü oluşturmak için gerekli bilgiler Bierman algoritmasında mevcuttur. PID kontrolde olduğu gibi, Kutup Yerleşimi'ne dayalı kendinden ayarlamalı PID kontrol mekanizması da pek çok prosesi içine alabilecek şekilde düşük mertebeli sistemler için iyi sonuç vermektedir.

Bir kendinden ayarlamalı PID algoritmasını hız formuna çevirmek için kesikli zamanda PID kontrol algoritması göz önüne alınır.

$$u(t) = \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \quad (6.27)$$

Burada $r(t)$ ayar noktasını göstermektedir.

$$S = s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2} \quad (6.28)$$

$$s_0 = K_c \left(1 + \frac{\Delta t}{2\tau_I} - \frac{\tau_d}{\Delta t} \right) \quad (6.29)$$

$$s_1 = K_c \left(-1 + \frac{\Delta t}{2\tau_I} - \frac{2\tau_d}{\Delta t} \right) \quad (6.30)$$

$$s_2 = K_c \left(\frac{\tau_d}{\Delta t} \right) \quad (6.31)$$

$$R = 1 - z^{-1} \quad (6.32)$$

S ve R değerleri Eş. 6.27'de yerine konulursa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$u(t) = \frac{[r(t) - y(t)][s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}]}{[1 - z^{-1}]} \quad (6.33)$$

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

$$T = AR + z^{-1}BS \quad (6.34)$$

Ayrıca T polimonu aşağıdaki şekilde de tanımlanabilir.

$$T = 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} \quad (6.35)$$

t_1 , t_2 ve t_3 kullanıcı tarafından seçilir.

S polinomunun katsayıları aşağıdaki denklemlerden hesaplanır.

$$s_0 = \frac{t_1 - a_1 + 1}{b_0} \quad (6.36)$$

$$s_1 = \frac{t_2 - a_2 + a_1}{b_0} \quad (6.37)$$

$$s_2 = \frac{t_3 + a_2}{b_0} \quad (6.38)$$

s_0 , s_1 ve s_2 değerleri hesaplandıktan sonra yukarıdaki ilgili denklemlerden K_c , τ_i ve τ_d değerleri hesaplanır [52].

Kontrol sistemi için t_1 , a_1 , a_2 ve b_0 ayar parametreleridir. Bu değer genetik algoritma yardımıyla bulunur. Sonra $t_1 = T1T1T1$, $a_1 = AABBB$, $a_2 = AAIK$ ve $b_0 = BBBB$ değerleri yerlerine yazılmıştır. $s_0 = (t_1 - a_1 + 1)/b_0$, $s_1 = (t_2 - a_2 + a_1)/b_0$, $s_2 = (t_3 + a_2)/b_0$ eşitliklerinden s_0 , s_1 ve s_2 değerleri hesaplanmıştır.

$$K_c = (s_0 - s_1 - 3s_2)/2$$

$$\tau_i = K_c / K_I = [(s_0 - s_1 - 3s_2) / 2] / [(s_0 + s_1 + s_2) / \Delta T]$$

$$\tau_d = K_d / K_c = [s_2 \Delta T] / [s_0 - s_1 - 3s_2 / 2]$$

eşitliklerinden faydalanılarak K_c , τ_i ve τ_d değerleri hesaplanmıştır [54].

Çizelge 6.1'de genetik algoritma (GA) kullanılarak elde edilen kendinden ayarlamalı PID parametreleri gösterilmiştir. Kendinden ayarlamalı PID kontrolü yukarıdaki parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kendinden ayarlamalı PID kontrolünde genetik algoritma kullanılarak elde edilen parametreler VisiDAQ bilgisayar programına uyumlu olarak çalıştırılan kontrol denemelerinde kullanılmıştır.

Çizelge 6.1. Genetik Algoritma (GA) kullanılarak elde edilen kendinden ayarlamalı PID parametreleri

Reaktör Sıcaklığı	AAAA(1) (a_1)	AAAA(2) (a_2)	BBBB(1) (b_0)	T1T1T1 (t_1)
70°C	-0,087292279	0,251772234	0,000842335	-0,231764715
75°C	-0,042326491	0,250034208	0,000759150	-0,295229412
80°C	-0,041935484	0,250282498	0,000914397	-0,191764714

7. GENETİK ALGORİTMA

Genetik algoritmalar doğadaki doğal seçim ve doğal genetik mekanizmasını temel alan stokastik bir arama yöntemidir. Doğal seçim Darwin tarafından ortaya atılmış bir teoridir. Darwin' e göre bireyler değişen çevre şartlarına uyum sağlamada farklılıklar gösterir. En iyi uyum sağlayan canlı hayatta kalır. Bundan dolayı zayıf bireylerin taşıdıkları genler yavaş yavaş yok olurken en iyinin genleri yaşamda kalır.

Bir yığındaki (populasyon) (belli ve sınırlı bir alandaki bir canlı türünün sayısı) türlerde genetik değişim iki yolla meydana gelir. Birincisi organizmaların genlerinde mutasyon olması, ikincisi genlerin üreme sonucu farklı bileşimler oluşturması ve bunların yeni nesillere aktarılması durumunda olur. Bazen türler kalıtım yolu ile yeni özellikler kazanır ve bu özellikleriyle yaşadıkları ortamda daha avantajlı konuma gelerek yaşayabilir ve üreyebilirler. Böylece avantajlı gene sahip bireyler şartlara daha iyi uyum sağladıkları için yaşayabilirken daha zayıf gene sahip bireyler yok olurlar.

Doğal seçilimle en iyi olanın yaşaması prensibine dayalı olarak biyolojik sistemlerdeki gelişim sürecini simüle eden genetik algoritmalar ilk defa Michigan Üniversitesi' nden John Holland tarafından 1975' te önerilmiştir[49].

Genetik algoritmalar doğada geçerli olan en iyinin yaşaması kuralına dayanarak sürekli iyileşen çözümler üretir. Bunun için "iyi" nin ne olduğunu belirleyen bir uygunluk (fitness) fonksiyonu ve yeni çözümler üretmek için yeniden kopyalama (recombination), çaprazlama (crossover), değiştirme (mutation) gibi operatörler kullanılır. Genetik algoritmaların bir diğer önemli özelliği de bir grup çözümle uğraşmasıdır. Bu sayede çok sayıda çözüm içinden iyi (uygunluk değeri yüksek) bireyler seçilip kötü (uygunluk değeri düşük) bireyler elenebilir.

Genetik algoritma geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkansız olan problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. Çok genel anlamda genetik algoritmanın üç uygulama alanı bulunmaktadır. Bunlar deneysel çalışmalarda optimizasyon, pratik endüstriyel uygulamalar ve sınıflandırma sistemleridir.

Mühendislik problemlerinde optimizasyon amaçlı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle mekanizma tasarımında çok iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bunlardan başka otomatik programlama, öğrenme kabiliyetli makineler, ekonomi, çevrebilim, planlama, üretim hattı yerleşimi gibi alanlarda da uygulanmaktadır. Ayrıca dijital resim işleme tekniğinde de çokça uygulama alanı bulmuştur.

Bu problemlerin hemen hemen hepsi çok geniş bir çözüm havzasının taranmasını gerektirmektedir. Bu çözüm havzasının geleneksel yöntemlerle taranması çok uzun sürmekte, genetik algoritmayla ise kısa bir sürede kabul edilebilir bir sonuç alınabilmektedir.

Algoritma ilk olarak popülasyon diye tabir edilen bir çözüm(kromozomlarla ifade edilir) seti ile başlatılır. Bir popülasyondan alınan sonuçlar bir öncekinden daha iyi olacağı beklenen yeni bir popülasyon oluşturmak için kullanılır. Yeni popülasyon oluşturulması için seçilen çözümler uyumluluklarına göre seçilir. Çünkü uyumlu olanların daha iyi sonuçlar üretmesi olasıdır. Bu istenen çözüm sağlanıncaya kadar devam ettirilir.

7.1. Genetik Algoritmanın Aşamaları

1. *Başlangıç:* n adet kromozom içeren popülasyonun oluşturulması (problemin uygun bir çözümü)
2. *Uyumluluk:* Her x kromozomu için uyumluluğun $f(x)$ değerlendirilmesi,
3. *Yeni popülasyon:* Yeni popülasyon oluşuncaya kadar aşağıdaki adımların tekrar edilmesi,

- a. *Seçim*: İki ebeveyn kromozomun uyumluluğuna göre seçimi (daha iyi uyum seçilme şansını artırır.),
- b. *Çaprazlama*: Yeni bir fert oluşturmak için ebeveynlerin bir çaprazlama olasılığına göre çaprazlanması. Eğer çaprazlama yapılmazsa yeni fert anne veya babanın kopyası olacaktır.
- c. *Mutasyon*: Yeni ferdin mutasyon olasılığına göre kromozom içindeki konumu (lokus) değiştirilir.
- d. *Ekleme*: Yeni bireyin yeni popülasyona eklenmesi.
- 4. *Değiştirme*: Algoritmanın yeniden çalıştırılmasında oluşan yeni popülasyonun kullanılması,
- 5. *Test*: Eğer sonuç tatmin ediyorsa algoritmanın sona erdirilmesi ve son popülasyonun çözüm olarak sunulması.
- 6. *Döngü*: 2. adıma geri dönülmesi.

Görüldüğü üzere genetik algoritmanın yapısı oldukça geneldir ve herhangi bir probleme uygulanabilir. Kromozomların tanımlanması genellikle ikili düzendeki sayılarla yapılır. Çaprazlama işlemi için kullanılan bireyler iyi bireylerden seçilir.

GA kullanılarak bir problem çözülecekse algoritmanın ne zaman sonlanacağına kullanıcı karar vermektedir. GA'nın belli bir sonlanma kriteri yoktur. Sonucun yeterince iyi olması veya yakınsamanın sağlanması algoritmanın durması için kriter olarak kullanılabilir.

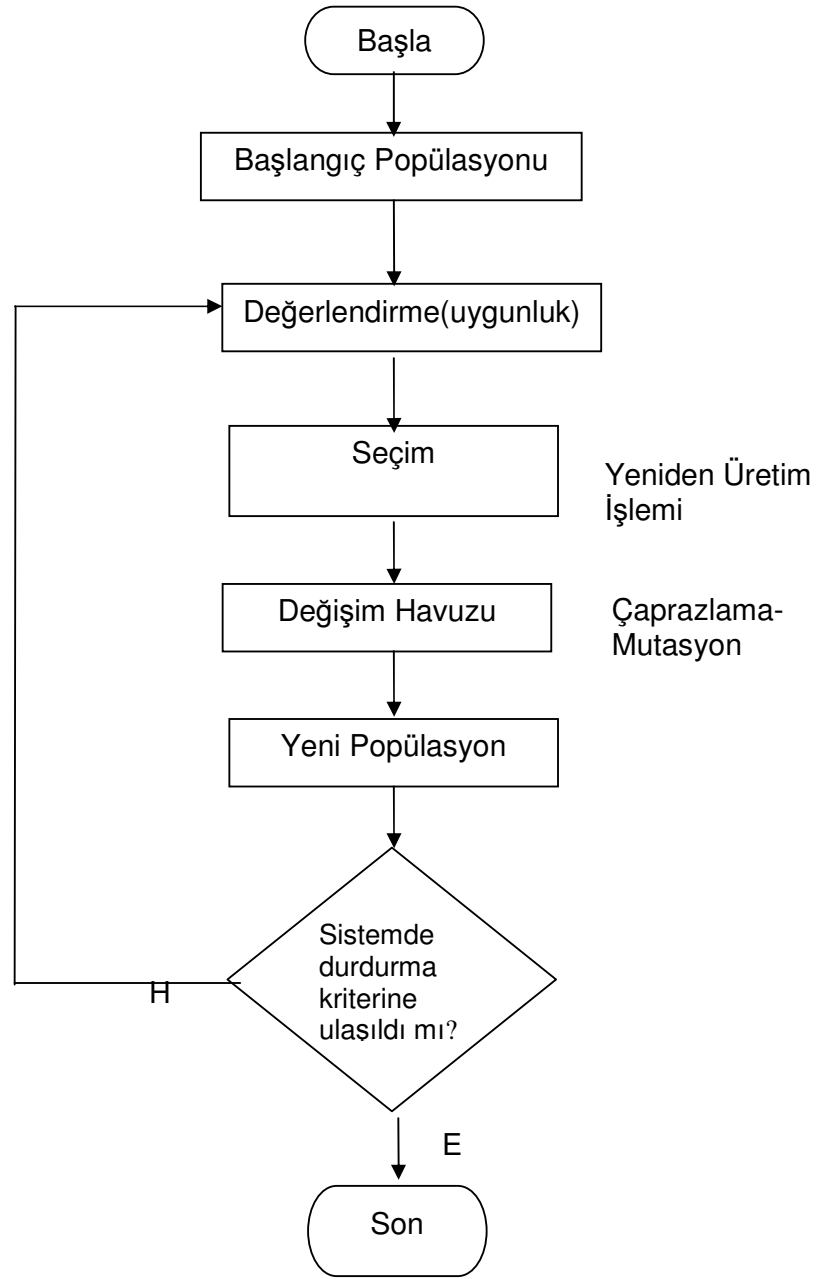
Genetik algoritma doğrusal olmayan sistemlerin optimizasyonu, gezgin satıcı, atölye çizelgeleme problemleri, optimum şebeke topolojisi, uzay teknolojileri uygulamaları, kavşaklarda trafik ışık düzenlemesi, robot ve kontrol sistemlerinin optimizasyonu gibi çok geniş sahada kullanılmaktadır. Genetik algoritmaların çalışma prensibi Çizelge 7.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Genetik algoritmaların çalışma prensibi

Adım 1	Olası çözümlerin kodlandığı bir çözüm grubu, başlangıç popülasyonu oluşturulur. (Çözüm grubu, biyolojideki benzerliği nedeniyle, toplum (population), çözümlerin kodları (string) da kromozom olarak adlandırılır.)
Adım 2	Her kromozomun ne kadar iyi olduğu bulunur. (fitness function).
Adım 3	Bu kromozomlar eşlenerek, yeniden kopyalama (recombination) ve değiştirme (crossover) operatörleri uygulanır. Bu sayede yeni bir toplum oluşturulur.
Adım 4	Yeni kromozomlara yer açmak için eski kromozomlar ortadan kaldırılır.
Adım 5	Tüm kromozomların uygunlukları tekrar hesaplanır.
Adım 6	Eğer jenerasyon süresi dolmamışsa veya belirli yaklaşıklığa ulaşılmamışsa 3. adıma gidilir.
Adım 7	O ana kadar bulunmuş en iyi kromozom sonuçtur.

Doğal sistemlerde uygunluk bir popülasyondaki türlerin yırtıcılara, hastalıklara, iklim değişikliklerine ve diğer engellere karşı koyarak yaşayabilmelerinin ölçüsüdür. Sadece değişen şartlara uyum sağlayan gen taşıyan türler hayatta kalır ve bu türlerin uygunluk değerleri yüksektir. Mesela bir popülasyonda iklim değişikliğine uygun değişimler gösterebilen, uyum sağlayabilecek gen taşıyan türler varlıklarını sürdürebilir, diğerleri ölür.

Daha sonraki nesiller hayatta kalan iyi (uyum sağlayabilen) gen taşıyan türlerin genlerini taşırlar. Böylece hayatta kalan türlerin oluşturduğu yeni popülasyon iyi gen taşıyan türler bakımından eski popülasyondan daha zengin olur. Genetik algoritmadaki uygunluk değeri, hangi bireyin bir sonraki yığına taşınacağını belirler. Bir dizinin veya bireyin gücü uygunluk değerlerine bağlı olup iyi bir dizi, problemin yapısına göre maksimizasyon problemi ise yüksek, minimizasyon problemiye düşük uygunluk değerine sahiptir.



Şekil 7.1. Genetik algoritmaların genel akış diyagramı

Bir problemin çözümünde kullanılan bir GA şu bileşenlerden oluşur:

1. Yığını oluşturacak bireylerin dizi olarak gösterimi (kodlama).

2. Başlangıç yığınının oluşturulması.
3. Dizilerin uygunluğunun belirlenmesi için değerlendirme fonksiyonu.
4. Yeniden üretim için bir seçim mekanizması.
5. Yeni çözümlerin elde edilmesi için genetik operatörler (çaprazlama ve mutasyon) [53].

7.2. Parametrelerin Kodlanması

Genetik algoritmayı diğer arama metodlarından ayıran en önemli özellik, parametrelerin kendisi yerine parametreleri temsil eden dizileri kullanmasıdır. GA' nın bir probleme uygulanmasındaki ilk adım uygun bir arama uzayını temsil eden uygun bir kodlama yapısının seçimidir.

Literatürde en yaygın kullanılan kodlama ikili düzende kodlamadır. Bu kodlamada her dizi 0 ve 1 değerlerini içerir. Dizin uzunluğu, parametre veya parametrelerin alt ve üst sınırları arasındaki tüm noktaları temsil edecek şekilde belirlenir. $U_{\max}$ ve $U_{\min}$ parametrelerin alt ve üst sınırlarını göstermek üzere, verilen bir parametre için adım aralığı Eş. 7.1 ile hesaplanır.

$$\Delta X_i = \frac{X_i^{\max} - X_i^{\min}}{2^l - 1} \quad (7.1)$$

Bir fonksiyon birden fazla parametreye sahip ise dizi uzunluğu her bir parametre için belirlenen dizi uzunlukları toplamına eşittir.

İkili dizi kodlama dışında onluk tabanda kodlama, permütasyon kodlama, logaritmik kodlama gibi pek çok kodlama türü vardır ve en iyi kodlama probleme özgüdür. Örneğin gezgin satıcı, ders programı hazırlama gibi işlemlerde onluk tabanda kodlama daha uygundur [53].

7.3. Başlangıç Yığınının Oluşturulması

Başlangıç yığını en basit şekilde rasgele ya da çözüm öngörülebiliyorsa çözüme yakın dizilerle oluşturulur.

7.4. Değerlendirme Fonksiyonu

Başlangıç yığını bir kez oluşturulduktan sonra oluşturulan bireylerin uygunlukları değerlendirilir. Bireyler çevre koşullarına uyum ve iyi özelliklerine göre ayrılırlar. Uygunluk, yığındaki bireylerin, problemin çözümüne sağladıkları katkılar açısından iyi bir ölçüdür. Uygunluk değeri evrim teorisindeki çevreye uyum sağlamanın sayısal olarak ifade edilmesidir. Bunun için problemin amaç fonksiyonu matematiksel olarak tanımlanmalıdır. Bu tanımlama genelde maliyet, zaman, harcanan su, enerji, kontrol sistemleri için hata vb. miktarı hesaplanabilir değerlerdir.

Her iterasyonda, yığındaki dizilerin bir değerlendirme fonksiyonu yardımıyla uygunluk değerleri hesaplanır. Uygunluk değeri, bir sonraki yığını oluşturacak yeni aday çözümlerin elde edilmesi için mevcut yığından hangi aday çözümlerin kullanılacağını belirlemede rol oynamaktadır. Yani uygunluk değeri iyi olan bireylerden daha çok birey alınır uygunluğu az olan bireyler yerine daha iyi bireylerin oluşturduğu yeni jenerasyon oluşturulmuş olur.

7.5. Yeniden Üretim (Reproduction) Operatörü

Üreme işlemi belli bir seçme kriterine göre bireylerin seçilip yeni kuşağın oluşturulması işlemidir. Seçme kriterleri uyumluluğu esas alarak birbiriyle uyumlu olan bireyleri seçer. Daha sonra çaprazlama ve mutasyon uygulanacak olan bireylerden daha uyumlu yeni bireylerin ortaya çıkması olasıdır. Bireylerin tamamı uyumluluğa göre seçilebilir veya bir kısmı rasgele seçilerek yeni kuşağa aktarılabilir [55].

7.6. Çaprazlama Operatörü

Kromozomların nasıl temsil edileceğine karar verildikten sonra çaprazlama yapılabilir. Çaprazlama ebeveynlerden bazı genleri alarak yeni bireyler oluşturma işlemidir.

Kromozom 1 11011 / 00100110110

Kromozom 2 11011 / 11000011110

Birey 1 11011 / 11000011110

Birey 2 11011 / 00100110110

Çaprazlama yapılacak konum rasgele seçilir. Oluşan yeni birey ebeveynlerin bazı özelliklerini almış ve bir bakıma ikisinin kopyası olmuştur. Çaprazlama işlemi başka şekillerde de yapılabilir. Mesela birden fazla çaprazlama noktası seçilebilir. Daha iyi performans almak amacıyla değişik çaprazlamalar kullanılabilir [56].

7.7. Mutasyon (Mutation) Operatörü

Çaprazlama gerçekleştikten sonra mutasyon gerçekleştirilir. Mutasyon oluşan yeni çözümlerin önceki çözümü kopyalamasını önlemek ve sonuca daha hızlı ulaşmak amacıyla yapılır. Mutasyon oluşan yeni bireyin bir bitini (eğer ikili düzende ifade edilmiş ise) rasgele değiştirir.

Orjinal Birey 1 1101111000011110

Orjinal Birey 2 1101100100110110

Değişmiş Birey 1 1100111000011110

Değişmiş Birey 2 1101101100110110

7.8. Durdurma Ölçütü

GA için genelde bir durdurma ölçütü yoktur. Hesaplama zamanı (nesil sayısı), en iyi çözümün uygunluğunun tüm çözümlerin ortalama uygunluğu ile karşılaştırılması, eski ve yeni yığında değişim olmaması gibi durdurma ölçütleri kullanılabilir [59].

7.9. Kontrol Parametreleri

Genetik algoritmalarda yığın boyutu (N), çaprazlama olasılığı (p_c) ve mutasyon olasılığı (p_m) kontrol parametreleri olarak bilinir. Bu değerler algoritma çalışmaya başlamadan önce tespit edilir ve işlem boyunca sabit tutulur. Bir probleme GA uygulanmadan önce bu parametrelerin en iyi kombinasyonunun belirlenmesi gerekir. EK-7’de fabrika yerleşiminin optimizasyonu ve EK-8’de çok kollu robotların çarpışmasız hareketi örnek olarak verilmiştir.

7.10. Kendinden Ayarlamalı PID Parametrelerinin Genetik Algoritma Kullanılarak Bulunması

Kontrol sistemi için t_1 , a_1 , a_2 ve b_0 ayar parametreleridir. Bu değer genetik algoritma yardımıyla bulunur. Sonra bilgisayar programında $t_1=T1T1T1$, $a_1=AABB$, $a_2=AAIK$ ve $b_0=BBBB$ değerleri yerlerine yazılmıştır. $s_0=(t_1-a_1+1)/b_0$, $s_1=(t_2-a_2+a_1)/b_0$, $s_2=(t_3+a_2)/b_0$ eşitliklerinden s_0 , s_1 ve s_2 değerleri hesaplanmıştır.

$$K_c = (s_0 - s_1 - 3s_2)/2$$

$$\tau_i = K_c / K_I = [(s_0 - s_1 - 3s_2) / 2] / [(s_0 + s_1 + s_2) / \Delta T]$$

$$\tau_d = K_d / K_c = [s_2 \Delta T] / [s_0 - s_1 - 3s_2 / 2]$$

eşitliklerinden faydalanılarak K_c , τ_i ve τ_d değerleri hesaplanmıştır [54].

8. SAYISAL BİLGİSAYAR İLE MODEL VE OPTİMAL ŞARTLARIN ÇÖZÜMÜ

8.1. Soğutma Ceketli Kesikli Bir Polimer Reaktörün Matematiksel Modellenmesi

Varsayımlar;

1. Reaktör içinde tam karışma vardır, karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağılı değildir.
2. Polimerleşmenin başlama sonlanma basamaklarındaki ısı, büyüme basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir.
3. Soğutma suyunun giriş sıcaklığı sabittir.
4. Monomerler sadece gelişme basamağında tükenmiştir.

8.1.1. Reaktör ve soğutma ceketini için enerji denkliği

Reaktör için enerji denkliği

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = Q + (-\Delta H) R_m V - UA(T - T_c) \quad (8.1)$$

R_m ; Monomer tepkime hızı

$$R_m = \frac{dM}{dt} = -k \cdot M \cdot I^{0.5} \quad (8.2)$$

$$T_c = \frac{T_{c_g} + T_{c_{\bar{c}}}}{2} \quad (8.3)$$

Ceket için enerji denkliği

$$V_c \rho_c C_{pc} \frac{dT_{co}}{dt} = m C_{pc} (T_{cg} - T_{cç}) + UA(T - T_c) \quad (8.4)$$

Tüm ısı aktarım katsayısı (U);

$$U = \frac{1}{S \mu_r^{0,33} + F} \quad (8.5)$$

Burada S ve F sabittir.

$$S = \frac{D_t^{0,33}}{1,01 k_r^{0,67} \rho^{0,66} N^{0,66} D_i^{1,45} C_p^{0,33} H_i^{0,12}} \quad (8.6)$$

$$F = \frac{D_t}{D_t + 2x} \frac{1}{h_0} + \frac{D_t x}{D_{LM} k_c} \quad (8.7)$$

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen deneye dayalı denklem:

$$\mu_r = \mu_0 + 0,9615 \frac{[(M_0 - M)MW]^{0,654}}{(I_0 - I)^{-0,588}} \quad (8.8)$$

$$\mu_o = 3.727 \times 10^{-3} T_o + 3.009 \times 10^{-3} M_o^2 - 327.6 I_o^3 \quad (8.9)$$

μ_o ; Başlangıç anındaki viskozite değeridir. Enerji denklikleri viskozitenin ilavesi ile yeniden düzenlenirse, aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V \rho C_p} + \frac{(-\Delta H)R_m}{\rho C_p} - \frac{A(T - T_c)}{V \rho C_p (S \mu_r^{0,33} + F)} \quad (8.10)$$

$$\frac{dT_{c0}}{dt} = \frac{m(T_{ci} - T_{co})}{V_c \rho_c} + \frac{A(T - T_c)}{V_c \rho_c C_{pc}(S \mu_r^{0,33} + F)} \quad (8.11)$$

8.1.2. Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri

Varsayımlar;

1. Reaktörde tam karıştırma olup tüm bölgelerde sıcaklık ve derişim aynıdır.
2. Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edilmiştir. Böylece derişimde meydana gelen değışimler tepkime esnasında oluşan değışimlere eşittir.
3. Tepkime ortamında meydana gelen viskozite değışimlerinin tepkime kinetiğine etkisi yoktur.
4. Radikallerin ortamdaki monomer, çözücü ve polimer zincirlerine aktarımları ihmal edilmiştir.
5. Radikal taşıyan değışik uzunluktaki polimer zincirlerinin tepkime verme yetenekleri aynı alınmıştır.
6. Stirenin ısı polimerleşmesi göz önüne alınmamıştır.

Monomer için kütle denkliğı

$$\frac{dM}{dt} = -k. M. I^{0,5} \quad (8.12)$$

Başlatıcı için kütle denkliğı

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d I \quad (8.13)$$

8.2. Kütle ve Enerji Denklemlerinin Çözümü

Dinamik ve kontrol çalışmaları için önceki bölümlerde gösterilen matematiksel modeller geliştirilmiş ve sistem verileri ile hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamaların yapılabilmesi için modeller sayısal bilgisayarda çözülmüştür. Bilgisayar programı bir ana ve birçok alt programdan oluşmaktadır. Ana program hesaplamalar için gerekli olan ön bilgileri; monomer derişimi, başlatıcı konsantrasyonu ve kinetik sabitler gibi verileri içermektedir. Bu ana programa amaca uygun olarak çeşitli alt programlar ilave edilmiştir. Bu kısımda kütle ve enerji denklemlerinin çözümü verildiğinden bu denklemlerin çözümünü içeren alt programlar kullanılmıştır. Bunların integrasyonu için 4. mertebe Runge-Kutta-Feldsberg integrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemden bulunan değerler deneylerde kullanılmıştır.

8.3. Optimum Sıcaklık Profili için Yapılan Çözümler

Bu hesaplama yönteminde optimum sıcaklık profillerinin çıkarılması için bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bu program, sistem için oluşturulan kütle denklemlerini ve hesaplamalar sonunda bulunan optimum sıcaklık eşitliğini içermektedir. Diferansiyel denklemlerin çözümü için Euler yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca sıfırıncı moment de sayıca ortalama molekül ağırlığının hesabında kullanılmıştır. Program bir ana ve alt programlardan oluşmuştur. Bu program aşağıdaki basamaklara göre işlem yapmaktadır;

1. $t = 0$ anında p_2 için bir başlangıç değeri kabul edilir.
2. $t = 0$ anında $p_2 M = C$ den C' nin değeri hesaplanır.
3. Eş. 8.12 ve Eş. 8.13 ile başlatıcı derişimi, monomer derişimi ve sıfırıncı moment için verilen diferansiyel denklemlerin integrali alınır ve her bir adımda Eş. 8.1 ile verilen sıcaklık ifadesi çözülür.
4. $X = X_d$ de sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_v) istenen M , değeri ile karşılaştırılır. Eğer bunlar arasındaki hata kabul edilebilir seviyede ise

çözümüne son verilir.

5. Aksi takdirde $p_2(0)$ değerini düzeltmek üzere birinci adıma geri dönülür.

Polimer programının da optimal sıcaklık profili için gerekli hesaplamalar enerji ve kütle denklemlerinin çözümü için verilen ana programa alt program halinde eklenerek gerçekleştirilmiştir. Bu alt program aşağıda verilmiştir. KÜTLE alt programı; kontrol yöntemi devreye sokulmaksızın REACT alt programı ile verilen monomer ve başlatıcı için diferansiyel kütle denklemlerini INTI ve INTD alt programlarını kullanarak Euler yöntemine göre çözüm yapmakta ve başlatıcı derişiminin bir fonksiyonu olan sıcaklık ifadesinden olması gereken reaktör içi sıcaklığını hesaplamaktadır.

8.4. VisiDAQ Kontrol Programı

VisiDAQ kontrol programı yardımıyla polimetil metakrilat polimerleşme reaktörü kontrol edilmeye çalışılacaktır. Kontrol sistemi ile uyumlu bir denetleyici bulunmaktadır. Denetleyici bilgisayar ve kontrolün gerçekleşmesini sağlayan iki bileşenden oluşur. Kontrol sistemi için t_1 , a_1 , a_2 ve b_0 ayar parametreleridir. Bu değerler genetik algoritma yardımıyla bulunur. Sonra $t_1=T1T1T1$, $a_1=AABB$, $a_2=AAIK$ ve $b_0=BBBB$ değerleri VisiDAQ kontrol programında yerlerine yazılmıştır. $s_0=(t_1-a_1+1)/b_0$, $s_1=(t_2-a_2+a_1)/b_0$, $s_2=(t_3+a_2)/b_0$ eşitliklerinden s_0 , s_1 ve s_2 değerleri hesaplanmıştır.

$$K_c = (s_0 - s_1 - 3s_2)/2$$

$$\tau_i = K_c / K_i = [(s_0 - s_1 - 3s_2) / 2] / [(s_0 + s_1 + s_2) / \Delta T]$$

$$\tau_d = K_d / K_c = [s_2 \Delta T] / [s_0 - s_1 - 3s_2 / 2]$$

eşitliklerinden faydalanılarak K_c , τ_i ve τ_d değerleri hesaplanmıştır [52].

9. VisiDAQ PROGRAMLAMA

VisiDAQ, ADVANTECH firmasının bir ürünüdür. Veri toplama (Data Acquisition) ve kontrol için geliştirilmiş çok yönlü bir uygulamadır.

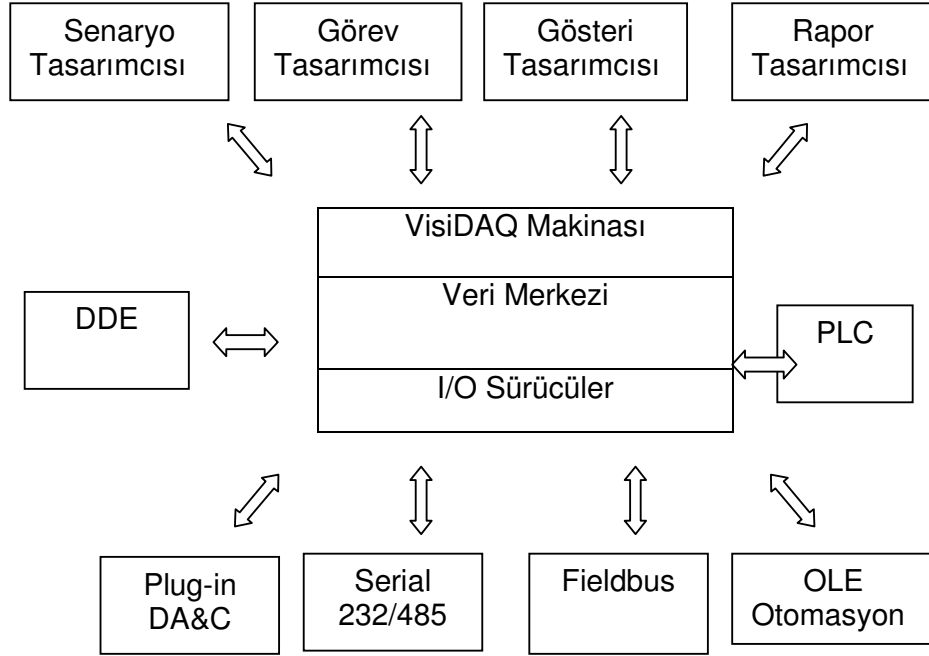
VisiDAQ' ın çekici yanı kullanım kolaylığını korurken, gelişmiş programlama özellikleri ve araçların sağlama yeteneğidir. Görev Tasarımcısı (Task Designer) veri toplama ve kontrol, matematik ve kontrol fonksiyonlarını simgeleyen ikon bloklarının kütüphanesini sağlar. Kolayca ikon blokları düzenli bir şekilde yerleştirilip, birbirleriyle bağlanarak hareketli gösteri çizilebilir ya da günlük rapor düzenlenebilir. Gösteri Tasarımcısı (Display Designer) gösterim için çeşitli grafik nesnelerini sağlar. Rapor Tasarımcısı (Report Designer) ayarlanabilir format özelliği ve oluşan raporların otomatik olarak kaydedilmesini sağlar.

VisiDAQ paketi, iki ana yazılım modülü ve birkaç ek programdan oluşur. Şekil 9.1'de VisiDAQ sistem yapısı gösterilmiştir.

9.1. Modül Tanımlamaları

9.1.1. Görev tasarımcısı (Task designer)

Uygulama sisteminin tasarımından sorumludur. VisiDAQ pekçok standart veri toplama ve kontrol fonksiyon blokları içerir. Kullanıcı herhangi bir programa ihtiyaç duymaksızın sürükle ve bırak yöntemiyle sistem tasarımı yapabilir. Kompleks bir sistem birkaç bağımsız görevlere bölünerek aynı anda icra edilebilir.



Şekil 9.1. VisiDAQ sistem yapısı

9.1.2. Gösteri tasarımcısı (Display designer)

Endüstriyel otomasyon için hareketli gösteri yaratmaktan sorumludur. Gösteri Tasarımcısı, bir gösteriyi kolayca oluşturmak için gerekli pek çok grafik nesneleri içerir. Ayrıca, VisiDAQ birkaç çizim aracı da sağlar.

9.1.3. Rapor tasarımcısı (Report designer)

Tasarımı yapılan ve oluşturulan işletme (çalışma) raporlarından sorumludur. Kullanıcı çizelge form aracını kullanarak rapor formatını düzenleyebilir ve raporun otomatik olarak çıktısının alınmasını tanımlayabilir. Rapor Tasarımcısı, gerçek-zaman verilerini periyodik olarak toplayabilir ve planlanan zamanda, oluşturulan rapor formatına göre verileri birleştirebilir.

9.1.4. Senaryo tasarımcısı (Script designer)

Görevlerin kontrolü ve gerçek-zaman verilerinin hesaplanması ve analizinden sorumludur. VisiDAQ, senaryo programlama için VBA (Visual Basic for Applications) uyumlu ortam yaratır.

9.1.5. Veri merkezi (Data center)

Veri toplama ve kontrol verileri için merkezi depodur. Tüm VisiDAQ gerçek-zaman verilerini yönetir ve dış dünya ile bağlantı için üç arabirim seti sağlar; DDE, OLE Otomasyonu ve C API. Bu üç arabirim aracılığıyla, diğer uygulamalar düzenlenebilir ya da VisiDAQ' a veri girebilir. C API en etkili arabirimdir, VisiDAQ bileşenleri arasında tüm iletişimde kullanılır.

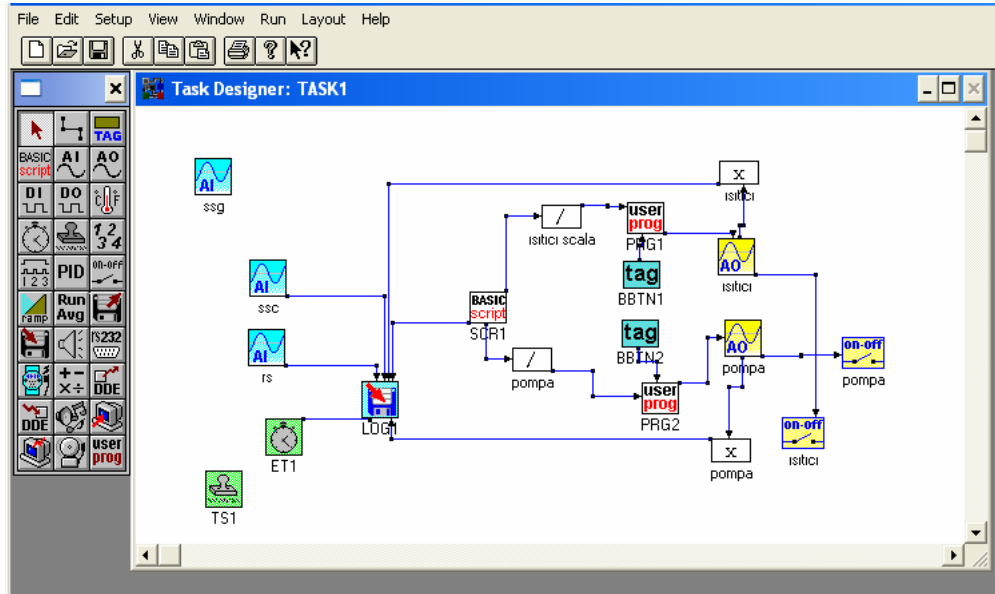
9.1.6. I/O Sürücü (I/O Driver)

Bilgisayar donanımından gerçek-zaman verilerine geçişten sorumludur. VisiDAQ I/O sürücüleri plug-in DA&C kartları, PC temelli modüler kontrol ediciler MIC-2000, ADAM-4000 uzaklaştırma modülleri ve ADAM-5000 dağıtma modülleri içerir [60].

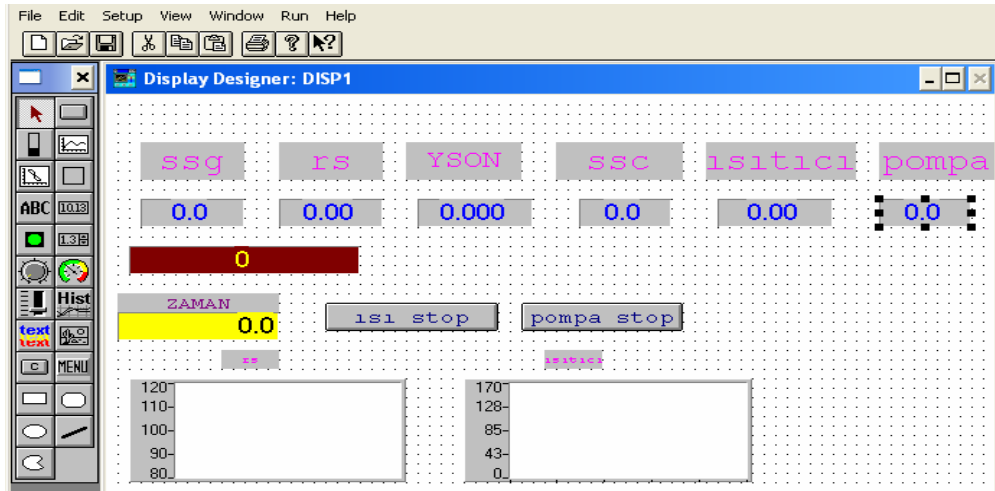
9. 2. Çalışmada Kullanılan VisiDAQ Tasarımı

Yapılan çalışma için oluşturulan görev tasarımı Şekil 9.2' de ve gösteri tasarımı ise Şekil 9. 3' te gösterilmiştir. Burada T_{ssg} , T_{ssc} ve Treaktor sırasıyla soğutma suyu giriş sıcaklığını, soğutma suyu çıkış sıcaklığını ve reaktör içi sıcaklığını ifade etmektedir. Yani programın girdileridir. SCR1 oluşturulan kendinden ayarlamalı 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 [58].



Şekil 9. 2. Çalışmada kullanılan visidaq görev tasarımı



Şekil 9. 3. Çalışmada kullanılan visidaq gösteri tasarımı

10. DENEY YÖNTEMİ VE DENEY DÜZENİĞİ

10.1. Deney Düzenegi

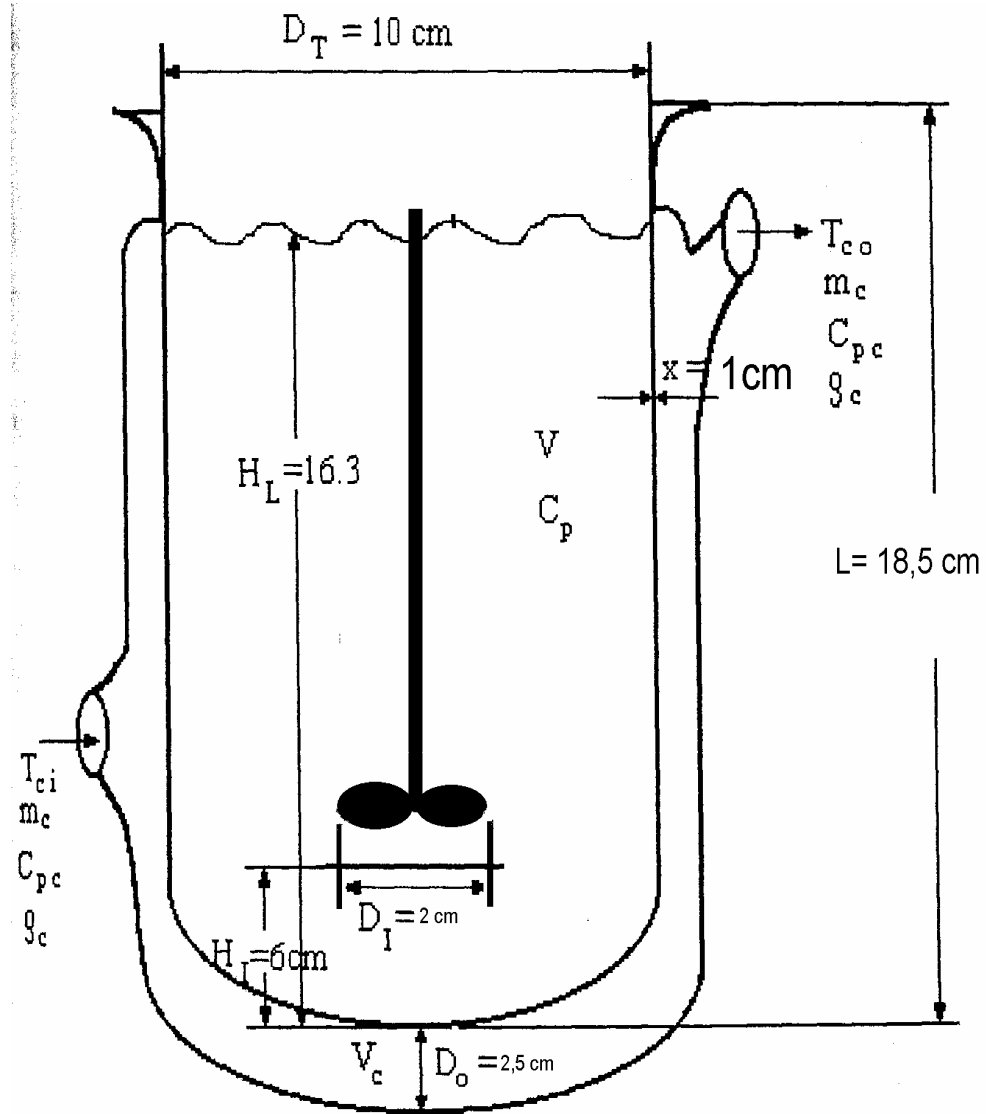
Metil metakrilat polimerleşmesinin gerçekleştirildiği soğutma ceketli reaktör, dökme camdan yapılmış bir karıştırma kabıdır. Şekil 10.1'de reaktör ve boyutları gösterilmiştir. Reaktörün iç hacmi 1 000 ml, soğutma ceketinin hacmi ise 570 ml'dir. Kapaktaki rodajları sırası ile dalgıç ısıtıcı, termoçift, azot gazı girişi, geri soğutucu, karıştırıcı ve termometre yerleştirilmiştir. Diğer termoçift de reaktör soğutma suyunun giriş ve çıkış sıcaklıklarını okumaktadır. Öncelikle ısıtıcı varyaja bağlanarak sistemin istenen sıcaklığa ısıtılması sağlanmıştır.

Bu çalışma, temel olarak iki aşamadan oluşur: İlk aşamada teorik çalışmalara yer verilmiştir. Optimum işletme şartları belirlenmiş ve teorik olarak bu işletme şartları, kendinden ayarlamalı PID kontrolü sistemde uygulanmıştır. İkinci aşamada ise optimum şartların sisteme deneysel olarak uygulanmasına yer verilmiştir.

Prosesin sıcaklık kontrolü visiDAQ programı üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sistemin en iyi kontrol edici parametre değerleri daha önce genetik algoritma programı ile bulunmuş sonra bu parametreler uygun yerlere yerleştirilerek kontrol gerçekleştirilmiştir. Optimum sıcaklık profili zamanla değişmektedir. Set noktası sıcaklığına gelene kadar varyakla ısıtma yapılmıştır. Bu arada optimum sıcaklık profilinin yatışkın durum ısıtıcı değeri belirlenmiş ve sisteme sıcaklık ile birlikte set edilmiştir. Bu işlemler yapılırken çevrimiçi bilgisayara visiDAQ programında sıcaklık kontrolünü sağlayacak kontrol programı (kendinden ayarlamalı PID) yüklenmiştir.

Yapılan deneye göre istenen yatışkın koşul reaktör sıcaklığı sağlandıktan sonra, benzoil peroksit aniden reaktör içerisine atılarak polimerleşme tepkimesi başlatılır. Tepkime ısıveren olduğundan dolayı meydana gelen

sıcaklık değişimleri kendinden ayarlamalı PID kontrol ile reaktör içi sıcaklığın önceden belirlenen sabit sıcaklık değerinde kalması sağlanmıştır.



Şekil 10.1. Kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları

Tepkime süresince sıcaklıklar soğutma suyu giriş sıcaklığı, soğutma suyu çıkış sıcaklığı, reaktör içi sıcaklığı ve triyak modülü aracılığı ile ısıtıcıya gönderilen sinyal değerleri bilgisayar ekranında çevrimiçi olarak görülebilmektedir. Bu değerler aynı zamanda kaydedilebilmektedir.

Deney sırasında belli sürelerde ve tepkime sonunda sistemden numuneler alınmış ve metanol içerisinde çöktürülmüştür. Daha sonra alınan numuneler ile % dönüşümler, elde edilen polimerin son monomer dönüşümü, sayıca ortalama molekül ağırlığı ve sayıca ortalama zincir uzunluğu sayısı daha önce anlatılan analitik yollarla hesaplanmıştır.

Reaktörün dibinden azot gazı gönderilmesi ve karıştırıcı ile yapılan karıştırmanın yeterli olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca tepkime oluşumunda meydana gelen radikaller hava içinde ve çözücünde çözünmüş oksijen ile öldükleri için, azot gazı ile bozucu etkideki oksijen gazı da ortamdan uzaklaştırılmıştır. Kaçan toluenin geri dönmesi için de sisteme bir geri soğutucu bağlanmıştır.

Yapılan dinamik deneylerde sıcaklık elle, kontrol çalışmalarında ise triyak modülü ile istenilen değerde tutulmuştur. Varyak, reaktör içerisine batırılmış ısıtıcıya belli voltajlarda elektrik enerjisinin verildiği, dinamik deneylerde ve kontrole geçmeden önceki ön ısıtma aşamalarında kullanılan bir cihazdır. Kontrol çalışmalarında ise, reaktör içerisine batırılmış kontrollü dalgıç ısıtıcıda üretilen ısı ile reaktör iç sıcaklığı kontrol edilmiş, tepkime sıcaklığına kadar da termometre ile gözlenmiştir.

Deney esnasında belirli zaman aralıklarında alınan numunelerle % monomer dönüşümü ve viskozite değerleri analitik olarak hesaplanmıştır.

Reaktör içi sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıkları termočiftlerle ölçülmüştür. Termočiftler iki farklı alaşımın ucunun kaynaklanmasıyla oluşturulan sıcaklık ölçüm elemanlarıdır. Kaynak noktası sıcak nokta, açık olan diğer iki uç ise soğuk nokta (veya referans noktası) olarak adlandırılır. İşte bu sıcaklık farkına orantılı olarak soğuk nokta uçlarında mV mertebesinde gerilim üretilir. Reaktör içerisine, soğutma suyu giriş ve çıkışına

yerleştirilen termociftler, deney sırasındaki sıcaklık değişimlerinin okunmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, Fe-constant termociftler kullanılmıştır.

Reaktör ceketinden soğutma suyunun sürekli olarak geçirilebilmesi için bir peristaltik pompa kullanılmıştır. Pompanın devri elle ayarlanabilmektedir.

10.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Temel Ölçümler

Bu kısımda deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hazırlama birimleri ve bazı temel ölçüm yöntemleri verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve ayrıntılı olarak anlatılan deney düzeneği Şekil 10.2'de gösterilmiştir. Burada; 1; Reaktör, 2; Isıtıcı, 3; Termometre, 4; Karıştırıcı, 5; Geri soğutucu, 6; Termocift, 7; Azot gazı, 8; Soğutma suyu pompası, 9; Soğutma suyu besleme tankı, 10; Denetleyici olarak kullanılmıştır.

10.2.1. Karıştırıcı

Reaktör içinde homojen karışmayı sağlamak amacı ile camdan yapılmış iki paletli bir karıştırıcıdır. Karıştırıcı devri yaklaşık 200 devir/dk' dır. Karıştırıcı reaktörde etkin bir karıştırma sağlanmak amacıyla, reaktörün küresel tabanına mümkün olduğunca yakın olacak şekilde konumlandırılmıştır.

10.2.2. Peristaltik pompa

Reaktör ceketinden soğutma suyunu geçirebilmek için düşük akış hızlarında çalışıldığından bir peristaltik pompa kullanılmıştır. Pompanın devri el ile ayarlanmıştır. Soğutma suyunun akış hızı el ile ayarlanarak istenen debi değeri sağlanmıştır ve bu değer sabit tutulmuştur.

10.2.3. Dalgıç Isıtıcı

Reaktör içindeki karışımı ısıtmak amacıyla kuvars camdan yapılmış yüksek ısıya dayanıklı dalgıç tipinde bir ısıtıcı kullanılmıştır. Bu ısıtıcının içerisine 100–120 ohm' luk rezistans yerleştirilmiş ve yalıtım için seramik boncuklar kullanılmıştır. Isıtıcı, bilgisayardan çevrimiçi olarak kontrolün yapıldığı triyak modülüne bağlanır ve elektrik enerjisini alarak çalışır.

10.2.4. Termoçiftler ve ön yükseltici

Reaktör içi sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıklarını ölçmek için termoçiftler kullanılmaktadır. Termoçiftler iki farklı alaşımın ucunun kaynaklanmasıyla oluşan basit sıcaklık ölçüm elemanlarıdır. Kaynak nokta sıcak nokta, diğer açık iki uç soğuk nokta (referans noktası) olarak adlandırılır. İşte bu sıcaklık farkına orantılı 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 okunmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmada Fe- Constant termoçiftler kullanılmıştır.

10.2.5. Geri soğutucu ve azot gazı girişi

Geri soğutucu olarak bol sarımlı helezonik bir eleman kullanılmıştır. Geri soğutucu, sıcaklık etkisiyle reaktör içinde buharlaşan toluenin sistemden uzaklaşmasını önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Azot gazı bir azot tüpüne bağlanan bir plastik hortum ve hortum ucuna bağlanmış bir cam boru yardımıyla reaktöre karışımın dibinden verilmiştir. Azot gazının verilmiş amacı, tepkime sırasında oluşan radikallerin, hava içinde

ve çözücünde çözünmüş olan oksijen etkisiyle aktifliklerini yitirmesidir. Bu nedenle azot gazı ile bozucu etkideki oksijen gazları ortamdaki uzaklaştırılır. Azot gazı ayrıca sistemin karıştırılmasında yardımcı olmuştur. Sistemin soğuk alt kısmı ile üst kısmı karıştırılmıştır.

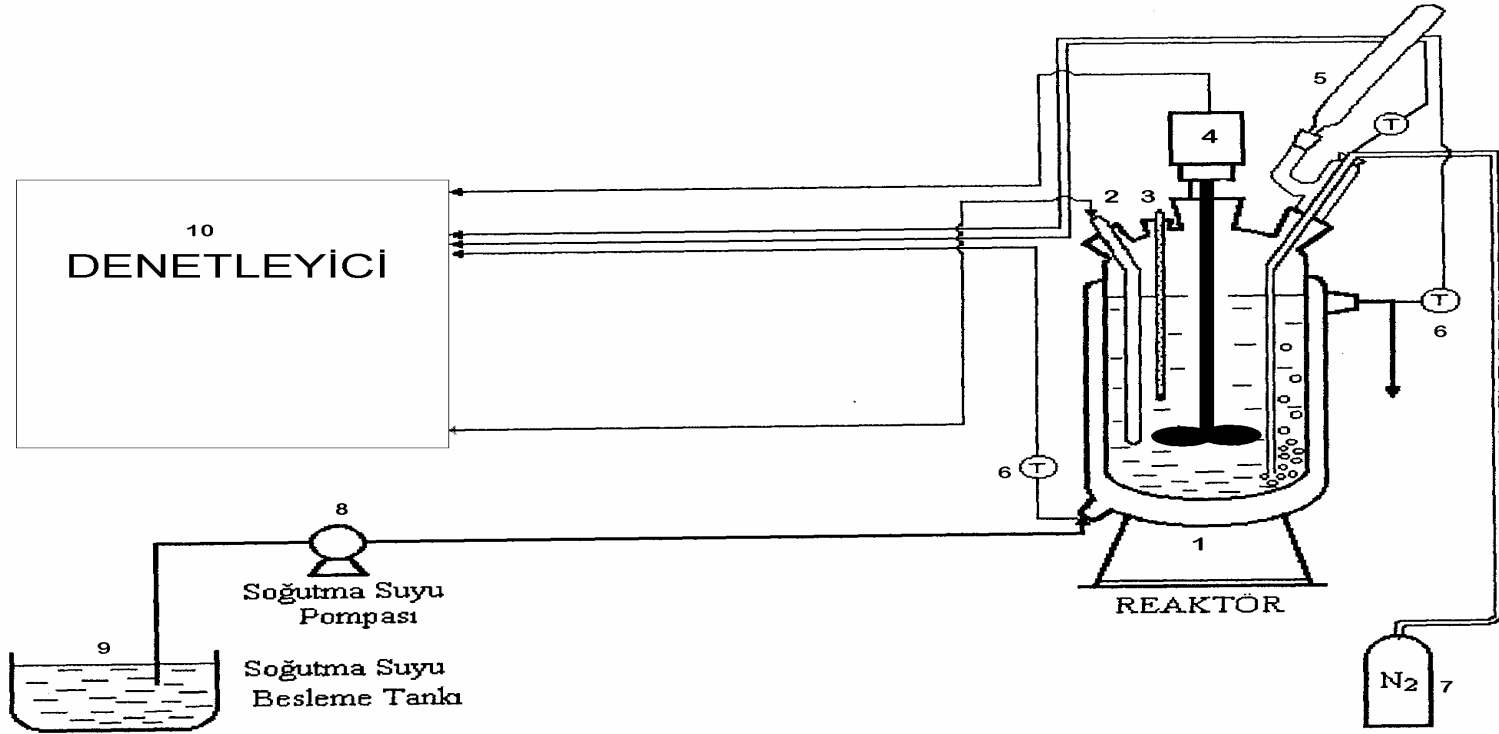
10.2.6. Triyak modülü ve varyak

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

Varyak, reaktör içinde bulunan dalgıç ısıtıcıya belli voltajlarda elektrik enerjisinin verildiği bir cihazdır. Deneysel çalışmalarda kontrole geçmeden önce ön ısıtma aşamalarında kullanılmıştır.

10.2.7. Benzoil peroksitin kristallendirilmesi

Stiren radikalik polimerleşme tepkimesinde başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Benzoil peroksit içerisindeki safsızlıkların ve nemin uzaklaştırılması için kristallendirilme işlemine tabi tutulmuştur. Kristallendirme işlemi aşağıdaki gibi yapılmıştır.



Şekil 10. 2. Metil metakrilat polimerleşmesinin oluştuğu ceketli deneysel sistem

50 g benzoil peroksit 200 ml kloroform içerisinde çözülür. Çözelti süzgeç kâğıdından süzülür ve 500 ml metanol içine dökülerek buzlu ortamda soğutulmak suretiyle kristallendirilir. Kristaller bir süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülür ve desikatörde vakumlanarak metanol uzaklaştırılır. Böylece % 99 – 99,5 saflıkta benzoil peroksit elde edilir.

10.3. Metil Metakrilatın Dönüşümünün Hesaplanması

Belli zaman aralıklarında reaktör içerisindeki çözeltiden 5 ml alınır. Alınan polimetil metakrilat toluen karışımı 50 ml metanol bulunan beher içerisine dökülür. Polimetilmetakrilatın çökmesi beklenir. Bir gün kadar bekletilen çözelti Goach krozesinde vakumla süzülür ve kurutulur. Bu süzüntü aşağıdaki denklem yardımıyla % dönüşüm hesaplanır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{PW V_T}{5 V_{MMA} \rho_{MMA}} \times 100 \quad (10.1)$$

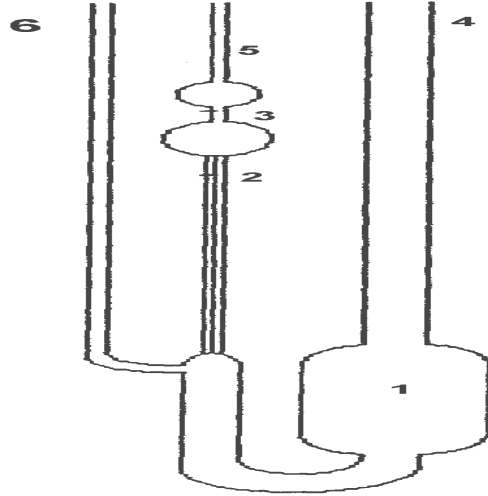
Burada: PW; polimerin katı ağırlığını, V_T ; polimerleşme reaktörünün toplam hacmini, V_{MMA} ; metil metakrilat monomerinin başlangıç hacmini, ρ_{MMA} ; metil metakrilat monomerinin yoğunluğunu ifade etmektedir.

10.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlık Hesabı

Polimer örneklerinin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunabilmesi için Ubbelohde viskozimetresinden yararlanılmıştır. Bu yöntem temel olarak seyreltik polimer çözeltilerinin viskozitesinin ölçümlerine dayanır. Ubbelohde viskozimetresi Şekil 10.3'te gösterilmiştir.

Deney sonunda alınan ve metanol içerisinde çöktürülen polimetil metakrilat numunesi metanolden tamamen uzaklaştırıldıktan sonra ortalama molekül ağırlık tayininde kullanılır. Bu numuneden 0,1 g alınır ve 10 ml toluen içinde çözülür. Böylece %1' lik çözelti elde edilir. Gerekli miktarlarda toluen ilavesi

ile %0,8 , %0,6 , %0,5 ve %0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanır. Bu çözeltilerin Ubbelohde viskozimetresinde viskoziteleri ölçülür. Ubbelohde viskozimetresi ile yapılan deneysel çalışma yöntemi aşağıda verilmiştir.



Şekil 10.3. Ubbelohde viskozimetresi

Termostatlı ve karıştırmalı bir su banyosu içerisine Ubbelohde viskozimetresi yerleştirilir. Su banyosu 25°C 'de sabit tutulur. Viskozitesi ölçülecek çözelti 4 noktasından 1 nolu hazneye konur. 6 nolu borunun ucu kapatılarak 5 noktasından bir puar yardımıyla çözeltinin en üstteki balona kadar dolması sağlanır. 5 ve 6 nolu boruların uçları açılarak çözeltinin 3 ile 2 noktaları arasında serbestçe akması sağlanır. Akış süresi bir süreölçer yardımıyla belirlenir. Bu işlem önce çözücü olarak kullanılan toluen için yapılır, daha sonra seyreltik polimer çözeltilerine uygulanır. Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler hesaplanır.

$$\mu_r = \frac{t}{t_0} \quad (10.2)$$

t_0 : çözücü toluen için akış süresi

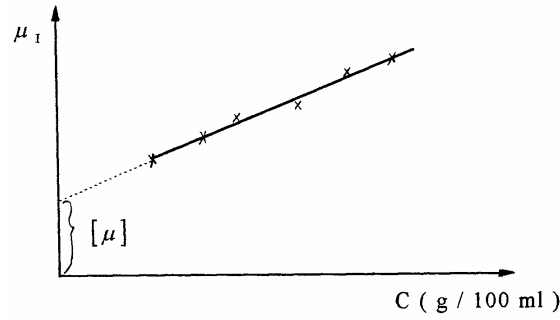
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye geçilir.

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (10.3)$$

Her derişime karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler bulunur.

$$\mu_l = \frac{\mu_{sp}}{C} \quad (10.4)$$

Bulunan indirgenmiş viskoziteler derişime karşı grafiğe geçilir. Buradan da mutlak viskozite $[\mu]$ bulunur.



Şekil 10.4 İndirgenmiş viskozitenin polimer derişimi ile değışimi

$$[\mu] = K \overline{M}_v^a \quad (10.5)$$

Eş. 10.5'ten polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanır. Burada K ve a sabitler olup, polimerin cinsine, molekül ağırlığının büyüklüğüne, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak literatürden alınmıştır.

25 °C ve toluen çözücüsü için; $K = 7,5 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0,75$

11. SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler açıklanmıştır. Ayrıca deneysel verilerle teorik sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. Deneylere başlanmadan önce kapsamlı bir literatür araştırması yapılmıştır. Literatür araştırması polimetil metakrilatın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, kesikli polimerleşme reaktörünün kontrol çalışmaları hakkında bilgi edinilmesi, polimetil metakrilatın polimerleşme özelliklerinin araştırılması ve genetik algoritma ile kontrol çalışmaları olmak üzere gruplandırılabilir.

11.1. Polimetil Metakrilat Optimizasyonu Sonuçları

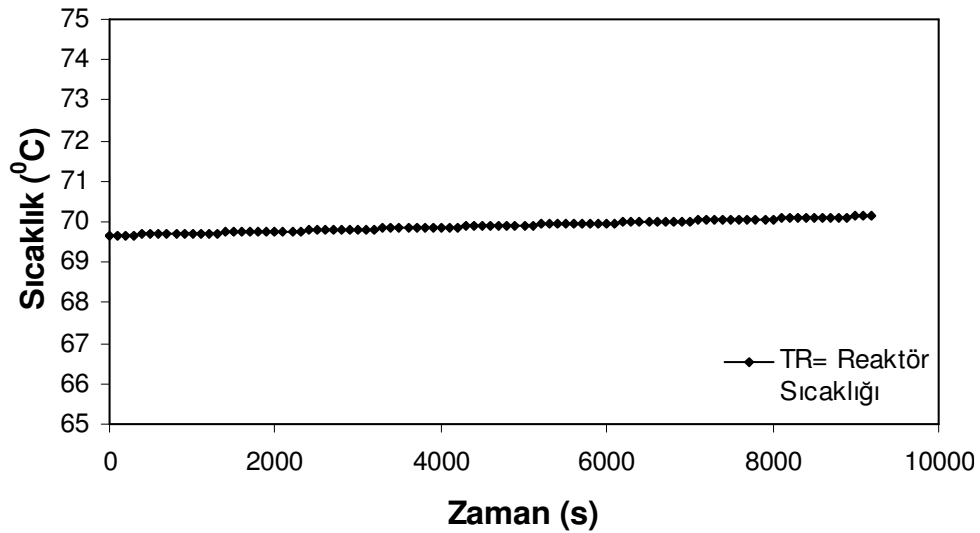
Çalışmanın bu aşamasında polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen teorik optimizasyon bulgularının sonuçları açıklanmaya çalışılacaktır. Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi yöntemi kullanılarak optimizasyon yapılmıştır. Bu optimizasyon yöntemi ile bulunan değerler kontrol olmadan gerçekleştirilen dinamik deneylerde uygulanmıştır.

Elde edilen değerlerin deneysel doğrulanmasında olumsuzluklarla karşılaşmıştır. Başlıca sorun teorik hesaplamada reaktör sıcaklığı düşerken başlangıç başlatıcı derişiminin de azalması ve toplam polimerleşme süresinin uzamasıdır. EK-4'te minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık şartlarında optimum işletim koşullarının belirlenmesi bir örnek ile açıklanmıştır. EK- 5'te farklı zincir uzunlukları için optimum işletim koşulları ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

Dinamik polimetil metakrilat deneylerinde minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık şartlarından elde edilen değerler kullanılmıştır. Optimum işletim koşullarında deneyler başarısız olmuştur. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde polimerleşmenin fazla olması ve jelleşme ile sistemin kontrolü sağlanamamıştır. Dolayısıyla deney durdurulmuştur. Düşük sıcaklıklarda ise

dönüşüm hedeflenen değerden uzak kalmıştır. Optimum işletim koşulları minimum sürede optimal başlatıcı rejimi kullanılarak elde edilmiştir. Dinamik deneylerin sonucunda polimetil metakrilat için 70-80°C sıcaklık aralığında çalışmanın sağlıklı olacağı görülmüştür.

Optimizasyon için daha önce kontrol olmadan gerçekleştirilen deneylerin sonuçları göz önünde bulundurularak üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Bu sıcaklıklar sırasıyla 70, 75 ve 80°C'dir.



Şekil 11.1. 70°C'de polimer için elde edilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($T_R=70^\circ\text{C}$, $t_f=9200$ s, $C_{I0} = 0,03$ mol/L, $M_n=150\ 012$)

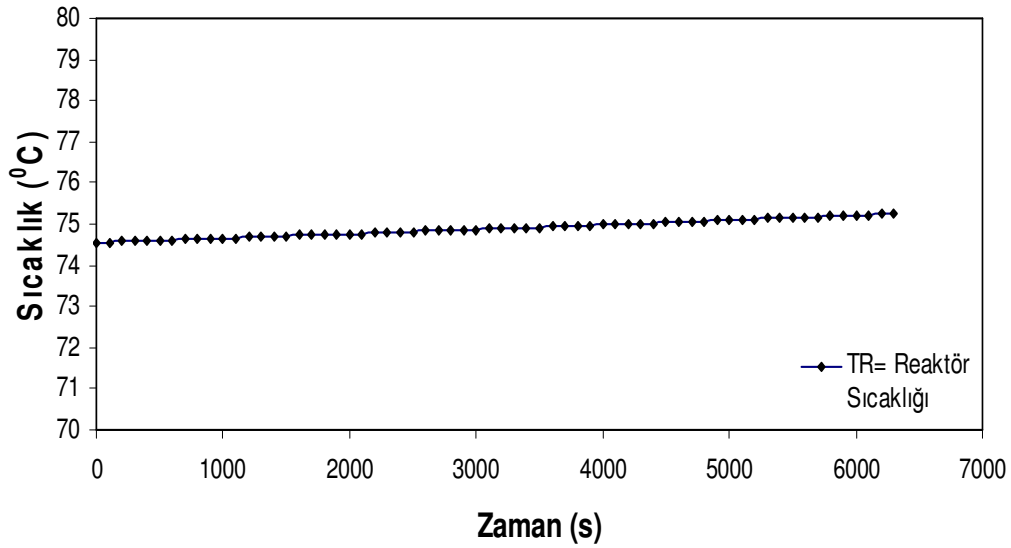
Şekil 11.1'de 70°C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı kullanılarak elde edilen sıcaklık değişimi gösterilmektedir. Bilgisayar yardımıyla gerçekleştirilen optimizasyonda istenen sayıca moleküler ağırlık değeri 150 000 olarak seçilmiştir. Polimerleşme için toplam süre 9 200 s, başlangıç başlatıcı derişimi ise 0,03 mol/L (7,2669 g) olarak bulunmuştur. Başlangıç monomer derişimi ise 4,69 olarak hesaplanmış ve optimizasyon programında kullanılmıştır. Başlangıç monomer hacmi 700 ml değerinden 500 ml'ye düşürülmüş ve başlangıç çözücü hacmi ise 300 ml değerinden 500 ml değerine çıkarılmıştır. Ulaşılan son teorik dönüşüm değeri ise 0,4884

olarak bulunmuştur. Sıcaklıkta yaklaşık $0,5^{\circ}\text{C}$ 'lik bir fark söz konusudur. Dikkat edileceği gibi bu fark sabit alınmıştır.

Çizelge 11.1. 70°C 'de polimetil metakrilat optimizasyonu sonuçları

t(s)	$T_R(^{\circ}\text{C})$	C_I	C_M	X	M_n
0	69,66	0,030000	4,690	-	-
9 200	70,14	0,026932	2,399175	0,48884	150 012

Çizelge 11.1'de 70°C 'de polimetil metakrilat için optimizasyon sonuçları gösterilmektedir. Reaktör sıcaklığı değerinin teorik olarak 69,66–70,14 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Sabit sıcaklık olarak 70°C alınmıştır. Burada, t; toplam polimerleşme süresini (s), T_R ; reaktör sıcaklığını ($^{\circ}\text{C}$), C_I ; başlatıcı derişimini (mol/l), C_M ; monomer derişimini (mol/l), X; dönüşümü ve M_n ; sayıca moleküler ağırlık değerini göstermektedir.



Şekil 11.2. 75°C 'de polimer için elde edilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($T_R=75^{\circ}\text{C}$, $t_f=6300$ sn, $C_{I0} = 0,022$ mol/L, $M_n=150\ 186$)

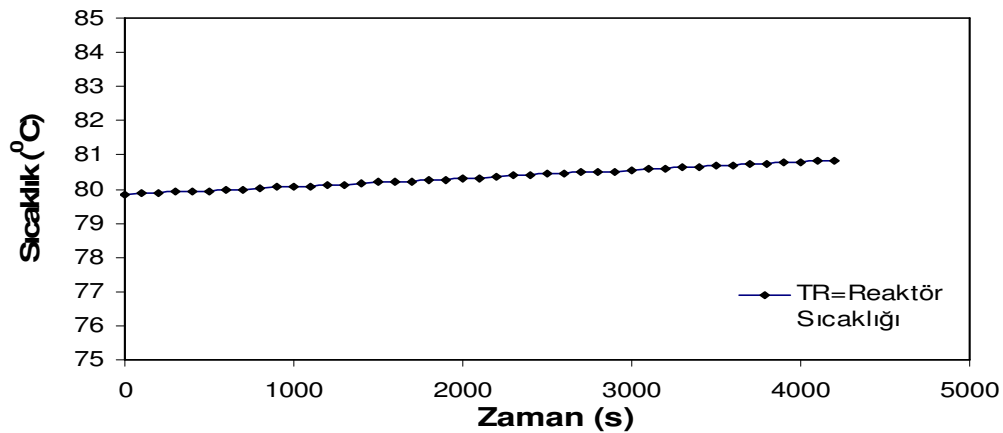
Şekil 11.2'de 75°C 'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı kullanılarak elde edilen sıcaklık değişimi gösterilmektedir. Bilgisayar

yardımla gerçekleştirilen optimizasyonda istenen sayıca moleküler ağırlık değeri 150 000 olarak seçilmiştir. Polimerleşme için toplam süre 6 300 s, başlangıç başlatıcı derişimi ise 0,022 mol/L (5,32906 g) olarak bulunmuştur. Başlangıç monomer derişimi ise 4,69 olarak hesaplanmış ve optimizasyon programında kullanılmıştır. Ulaşılan son teorik dönüşüm değeri ise 0,4897 olarak bulunmuştur.

Çizelge 11.2'de 75⁰C'de polimetil metakrilat için bilgisayar programı kullanılarak elde edilen teorik optimizasyon sonuçları gösterilmektedir. Reaktör sıcaklığı değerinin teorik olarak 74,55–75,24 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Sabit sıcaklık olarak 75⁰C alınmıştır.

Çizelge 11.2. 75 ⁰C'de polimetil metakrilat optimizasyonu sonuçları

t(s)	T _R (⁰ C)	C _I	C _M	X	M _n
0	74,55	0,022000	4,690	-	-
6 300	75,24	0,018938	2,393180	0,4897	150 186



Şekil 11.3. 80⁰C'de polimer için elde edilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi (T_R=80⁰C, t_f=4 200 sn, C_{I0}=0,016 mol/L, Mn=150 403)

Şekil 11.3'de 80⁰C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı kullanılarak elde edilen sıcaklık değişimi gösterilmektedir. Bilgisayar

yardımla gerçekleştirilen optimizasyonda istenen sayıca moleküler ağırlık değeri 150 000 olarak seçilmiştir. Polimerleşme için toplam süre 4 200 s, başlangıç başlatıcı derişimi ise 0,016 mol/L (3,87568 g) olarak bulunmuştur. Başlangıç monomer derişimi ise 4,69 olarak hesaplanmış ve optimizasyon programında kullanılmıştır. Ulaşılan son teorik dönüşüm değeri ise 0,4893 olarak bulunmuştur.

Çizelge 11.3'de 80 °C'de polimetil metakrilat için bilgisayar programı kullanılarak elde edilen teorik optimizasyon sonuçları gösterilmektedir. Reaktör sıcaklığı değerinin teorik olarak 79,84–80,85 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Sabit sıcaklık olarak 80°C alınmıştır.

Çizelge 11.3. 80°C'de polimetil metakrilat optimizasyonu sonuçları

t(s)	T _R (°C)	C _I	C _M	X	M _n
0	79,84	0,016000	4,690	-	-
4 200	80,85	0,012942	2,392750	0,4893	150 403

11.2. Polimetil Metakrilat Deneylerinin Sonuçları

11.2.1. Dinamik polimetil metakrilat deneylerinin sonuçları

Bu bölümde kontrol olmaksızın gerçekleştirilen çalışmalar dinamik polimetil metakrilat deneylerinin sonuçları başlığı altında toplanmıştır. Polimetil metakrilatın polimerleştiği soğutma ceketli sistemin dinamik davranışı kontrol çalışmalarında yol gösterici olmuştur. Elde edilen veriler grafiklere geçirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

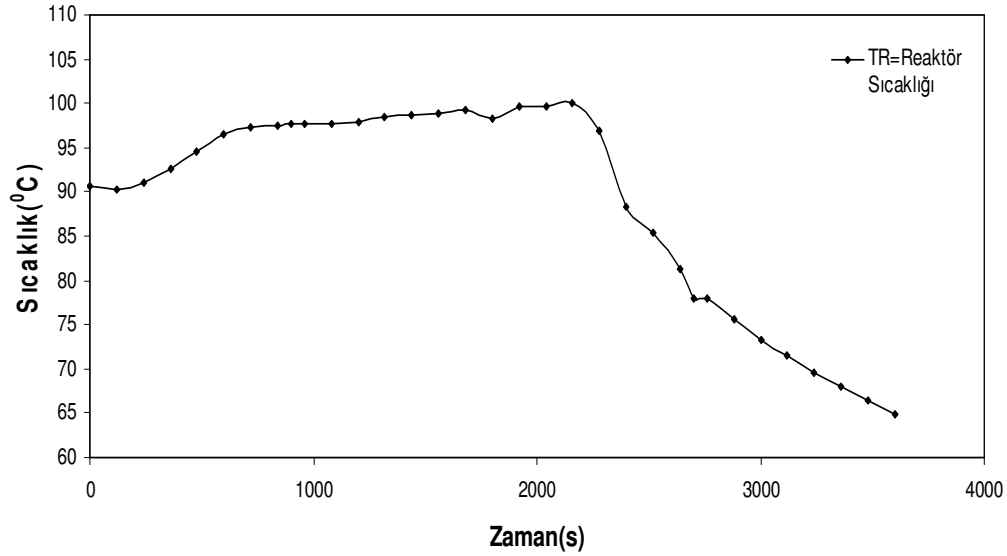
Polimetil metakrilatın optimizasyonu için polimetil metakrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve metil metakrilatın toluen çözücüsü ile çözelti polimerleşmesinin kinetik sabitleri hesaplanmıştır. Optimizasyon minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. EK-4'te minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık şartlarında optimum işletim koşullarının hesaplanması bir örnek yardımıyla açıklanmıştır.

Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi ile polimetil metakrilat polimerinin elde edildiği deneysel sistemin reaktör sıcaklığı, metil metakrilat monomerinin dönüşümü ve başlangıç başlatıcı derişimi ve toplam polimerleşme süresi değerleri teorik olarak elde edilmiştir. EK- 5'te farklı zincir uzunlukları için optimum işletim koşulları gösterilmektedir. Elde edilen teorik değerlerin doğruluğu deneysel olarak araştırılmıştır.

Polimerleşme tepkimesinin gerçekleştirildiği sistem kesikli olarak çalıştırılmıştır. Sıcaklık kontrolü için reaktörün ceketinden soğutma suyu geçirilmektedir. Soğutma suyunun giriş sıcaklığı sistem ısıtmaya başlamadan önce termometre ile ölçülmüştür. Soğutma suyu giriş sıcaklığının polimerleşme süresince sabit olması sağlanmıştır. Polimerleşme reaktörünün kapağında bulunan girişlere ısıtıcı, karıştırıcı, geri soğutucu, termometre ve azot gazı bağlantıları dikkatli bir şekilde yapılmıştır.

Polimetil metakrilatın elde edildiği soğutma ceketli kesikli reaktör sistemi %70 oranında (700 ml) metil metakrilat monomeri ve %30 oranında (300 ml) toluen çözücüsü ile doldurulmuştur. Reaktörün toplam hacmi 1 000 ml'dir. Reaktöre monomer ve çözücü eklendikten sonra ısıtıcı ve karıştırıcı çalıştırılmıştır. Reaktör polimerleşme sıcaklığına kontrol olmadan ve soğutma suyu geçirilmeden ısıtılmıştır. Polimerleşme sıcaklığına yaklaşıldığında soğutma suyu geçirilmeye başlanmıştır. Polimerleşme sıcaklığında başlatıcı eklenmiştir. Daha sonra sistemin dinamik davranışı ve polimerleşme sıcaklığı incelenmiştir.

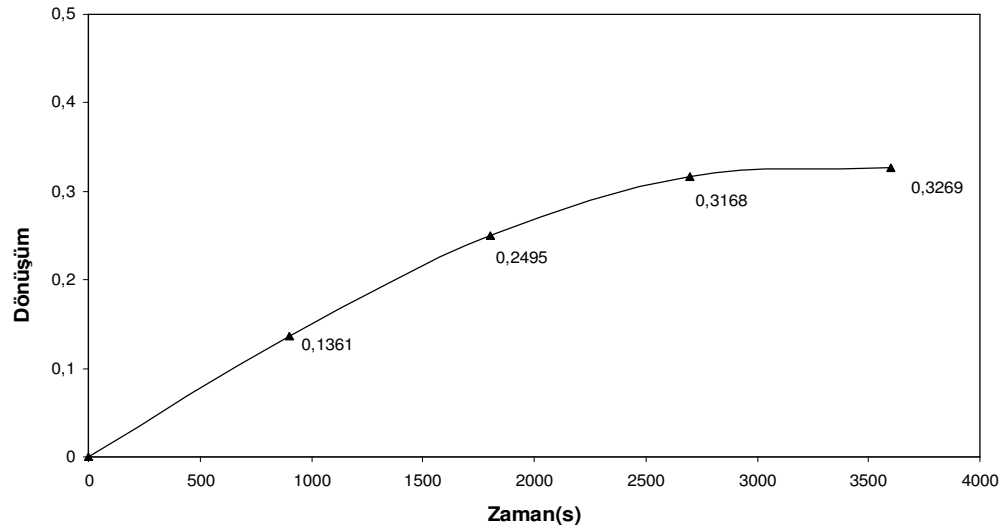


Şekil 11.4. Birinci dinamik polimer deneyinde kontrol olmadan reaktör sıcaklığı (T_R) $89,9^{\circ}\text{C}$ ' de başlatıcı eklendikten sonra reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($L_{nd}=1\ 000$, $X_d=0,5$, $C_{I0}=0,0049$ mol/l, $t_f=7\ 200$ s)

Şekil 11.4'te gerçekleştirilen birinci dinamik polimer deneysel çalışmasında zamanla reaktör sıcaklığının değişimi gösterilmiştir. Polimetil metakrilatın polimerleştiği sistem minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi ile belirlenen polimerleşme şartlarına getirilmiştir. Deneysel çalışmada, reaktör sıcaklığı metil metakrilatın çözelti polimerleşmesinin başladığı sıcaklığa kadar dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Sıcaklık polimerleşme sıcaklığı olan $89,9^{\circ}\text{C}$ ' de yatışkın hale gelmesinden sonra, başlatıcı olarak benzoil peroksitten $1,2069\text{g}$ ($0,0049$ mol/l) ilave edilmiş ve sıcaklık termometre yardımı ile belli zaman aralıklarında ölçülerek kaydedilmiştir.

Polimerleşme reaktöründe başlatıcı eklenmesinden sonra sürekli bir sıcaklık artışı gözlenmiştir. Polimetil metakrilatın polimerleşmesinin yüksek sıcaklıkta hızlı gerçekleştiği ve sistemde jelleşmenin olduğu gözlenmiştir. Jel etkisinin karıştırıcı ve ısıtıcının etrafında yoğun olarak katı polimer oluşumuna yol açtığı gözlenmiştir. Başlatıcının eklenmesinden $2\ 700$ saniye (40 dakika) sonra sistem kontrol edilemez duruma gelmiş, soğutma suyu akış hızı

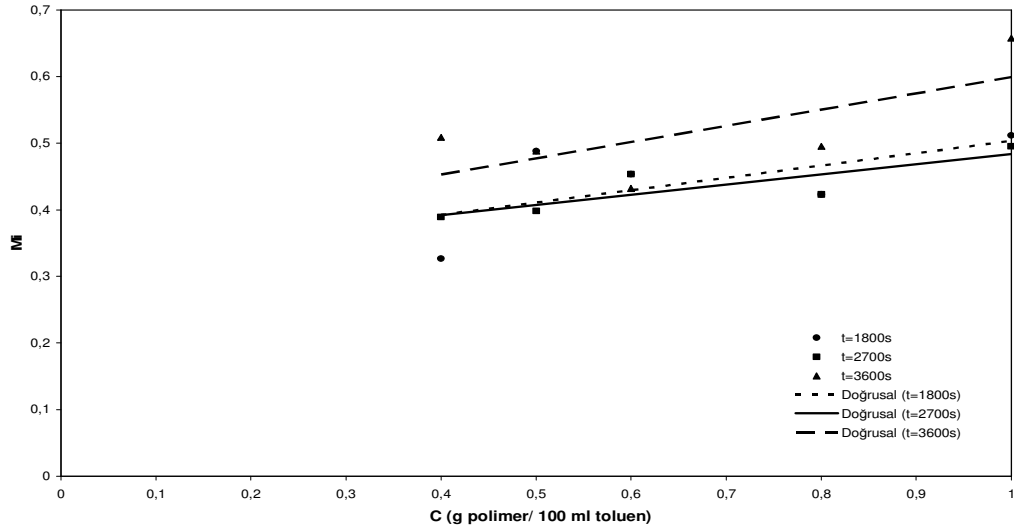
arttırılarak sistem hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Polimetil metakrilatın kaynama noktasının 100°C olması sebebiyle polimerin çözücü sisteminde buharlaşmanın olduğu ve geri soğutucunun yetersiz kaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, metil metakrilatın dinamik davranışı $89,9^{\circ}\text{C}$ 'de deneysel olarak incelenmiştir. Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi ile belirlenen sıcaklığın daha düşük olmasının çalışma açısından yararlı olacağı görülmüştür.



Şekil 11.5. Birinci dinamik polimer deneyinde zamanla dönüşümün değişimi ($L_{nd}=1\ 000$, $X_d=0,5$, $C_{I0}=0,0049\ \text{mol/l}$, $t_f=7\ 200\ \text{s}$, $T_R= 89,9^{\circ}\text{C}$)

Şekil 11.5'de gerçekleştirilen birinci deneysel çalışmada zamanla metil metakrilat monomerinin dönüşümü gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, kontrol olmaksızın dönüşümün zamanla değişimi incelenmiştir. İstenen son dönüşüm olarak minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi ile %50 değeri seçilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda, %50 dönüşüm değerine $89,9^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, $7\ 200$ saniye ($120,9$ dakika) sonra ulaşılabileceği bulunmuştur. Kısa sürede hızlı polimerleşme olduğu bunun da dönüşüm değerlerine yansıdığı gözlenmiştir. Polimerleşmenin $40.$ dakikasında sistem aşırı soğutma uygulanarak sonlandırılmıştır. Bu hızlı dönüşümün polimer reaktöründe sıcaklık kontrol çalışmalarını güçleştirdiği gözlenmiştir. Polimetil

metakrilatın minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi ile dinamik davranışı toplam polimerleşme süresi boyunca incelenememiştir.



Şekil 11.6. Birinci dinamik polimer deneyinden elde edilen polimetil metakrilatın viskozite-değişim grafiği ($L_{nd}=1\ 000$, $X_d=0,5$, $C_{I0}=0,0049\text{ mol/l}$, $t_f=7\ 200\text{ s}$, $T_R=89,9^\circ\text{C}$)

Gerçekleştirilen birinci dinamik polimetil metakrilat deneyinden elde edilen veriler viskozite ortalamalı moleküler ağırlık hesaplamalarında kullanılmış ve sonuçlar Şekil 11.6'da gösterilmiştir. Polimerleşmenin düşük kaldığı durumlarda viskozite ölçümü için yeterli örnek alınamamıştır. Dolayısıyla viskozite ölçümü yapılamamıştır. Örnekleme 15 dakikada bir 5 ml metil metakrilat toluen çözelti karışımı alınarak yapılmıştır. Kontrol olmaksızın gerçekleştirilen birinci denemede grafik yardımıyla hesaplanan viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerleri sırasıyla 1800, 2700 ve 3600. saniyelerde 68 683, 72 304 ve 79 563 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, kontrol olmaksızın gerçekleştirilen deneyde viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerinin belirli bir dağılım gösterdiği görülmüştür.

Polimetil metakrilatın polimerleştiği kontrolün olmadığı ikinci denemede dönüşümün yeterli olmaması sebebiyle viskozite ölçümü

gerçekleştirilememiştir. Dolayısıyla, optimum koşulların dönüşüm ve istenen özelliklerde polimetil metakrilat üretimi üzerindeki önemi anlaşılmıştır.

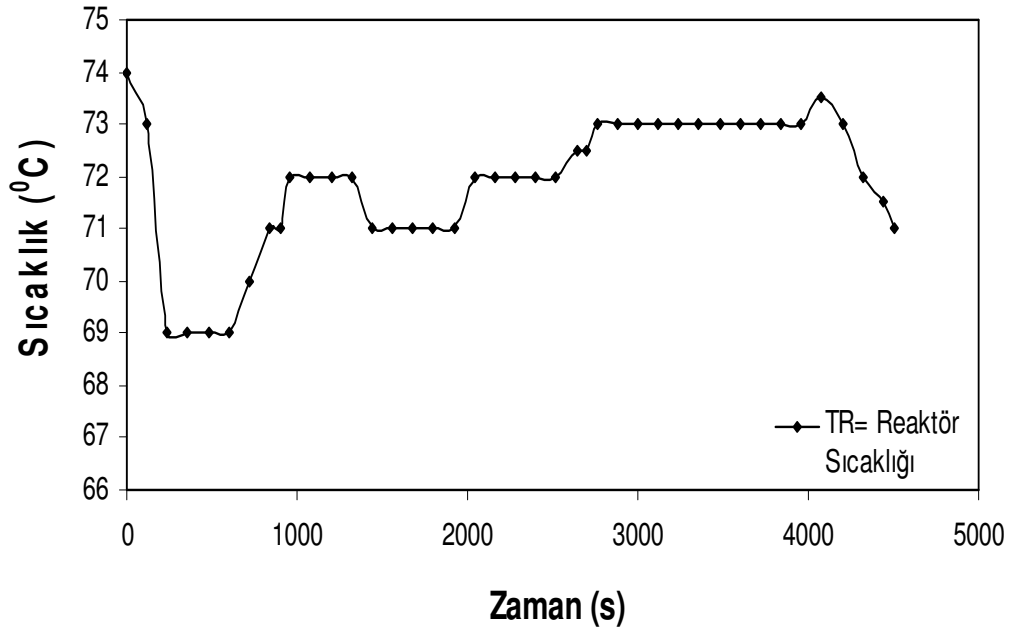
Çizelge 11.4'de polimetil metakrilatın polimerleştiği sistem için hesaplanan viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerleri verilmiştir. Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi yöntemi kullanılarak moleküler ağırlık değeri 100 000 olarak bulunmuştur. Soğutma ceketli reaktörde deneysel olarak bulunan son değer 79 563 değerindedir. Önceden belirlenen moleküler ağırlık değerinden sapma olmuştur. Hataya sistemin teorik olarak hesaplanan polimerleşme süresince tepkime koşullarının sağlanamaması neden olmuştur.

Çizelge 11.4. Polimetil metakrilatın 89,9°C'de viskozite değerleri

t (s)	μ_i	M_v
1800	0,3182	68 683
2700	0,3307	72 304
3600	0,3553	79 563

Polimetil metakrilatın polimerleştiği soğutma ceketli kesikli reaktörde gerçekleştirilen ilk deneyden sonra polimerin sıcaklık kontrolünün teorik olarak bulunan 89,9°C sıcaklığında mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır. Reaktör sıcaklığı olarak daha düşük bir sıcaklıkta çalışmaya karar verilmiştir.

Polimetil metakrilat ile ikinci deneysel çalışmada, reaktör koşulları ve başlangıç başlatıcı derişimi minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi yöntemi ile farklı zincir uzunluğu seçilerek hesaplanmıştır. Deneysel çalışmada, reaktör sıcaklığı polimerleşmenin başladığı sıcaklığa kadar kontrolsüz olarak dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Sıcaklık polimerleşme sıcaklığında yatışkın koşula getirildikten sonra benzoil peroksit başlatıcısı ilave edilmiş ve sıcaklık tepkime karışımın ortasına daldırılmış termometre yardımı ile ölçülerek kaydedilmiştir.

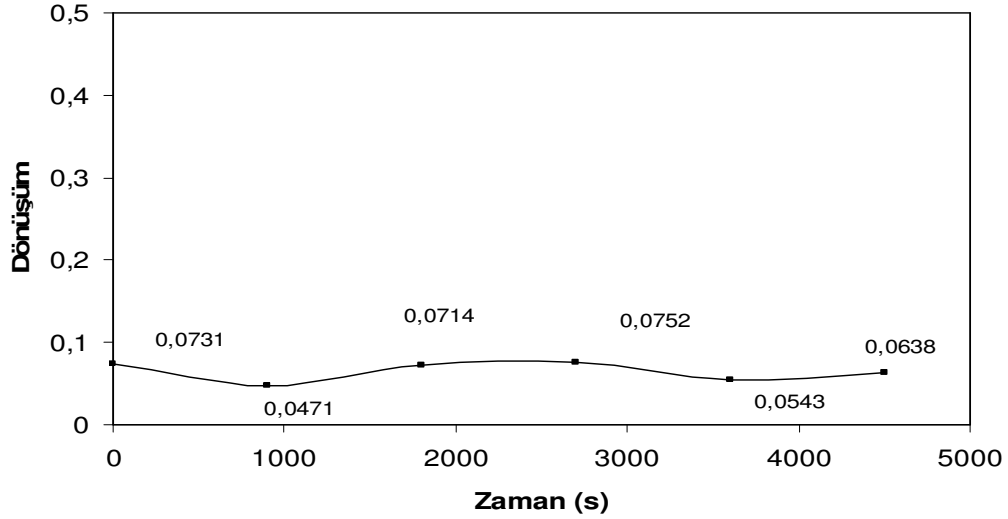


Şekil 11.7. İkinci dinamik deneyde reaktör sıcaklığı (T_R) 74°C'ye ayarlandığında sıcaklığının zamanla değişimi ($L_{nd}=2\ 000$, $C_{I0}=0,0137$ mol/l, $t_f= 61\ 560$ s, $X_d= 0,5$)

Şekil 11.7'de gerçekleştirilen ikinci deneysel çalışmada zamanla reaktör sıcaklığının değişimi gösterilmiştir. Polimerleşme sistemine başlatıcı eklenmesi esnasında sistemde soğuma olmuştur. Dolayısıyla sıcaklık artışı gözlenememiştir. Sisteme başlatıcı eklenmesinden ve yatışkın koşulun sağlanmasından sonra sisteme dışarıdan müdahale edilmemektedir. Polimerleşme reaktörüne başlatıcı eklenmesinden 900 saniye sonra sıcaklık artışı gözlenmiştir. 3 000 saniyeden sonra sistemin başlangıç şartlarına yaklaştığı ve sistemin sıcaklığında soğumanın dönüşüm üzerine olumsuz etki yaptığı düşünülmüştür.

Polimer oluşumunun düşük olması minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi yöntemiyle bulunan toplam polimerleşme süresinin uzun olmasından kaynaklanmıştır. Polimer oluşum hızının düşük olması sebebiyle jel etkisi sistemin kontrolü açısından bir sorun yaratmamıştır. Sıcaklık

polimerleşme süresince sabit kalmıştır. Sonuç olarak, metil metakrilatın dinamik davranışı incelenmiştir.



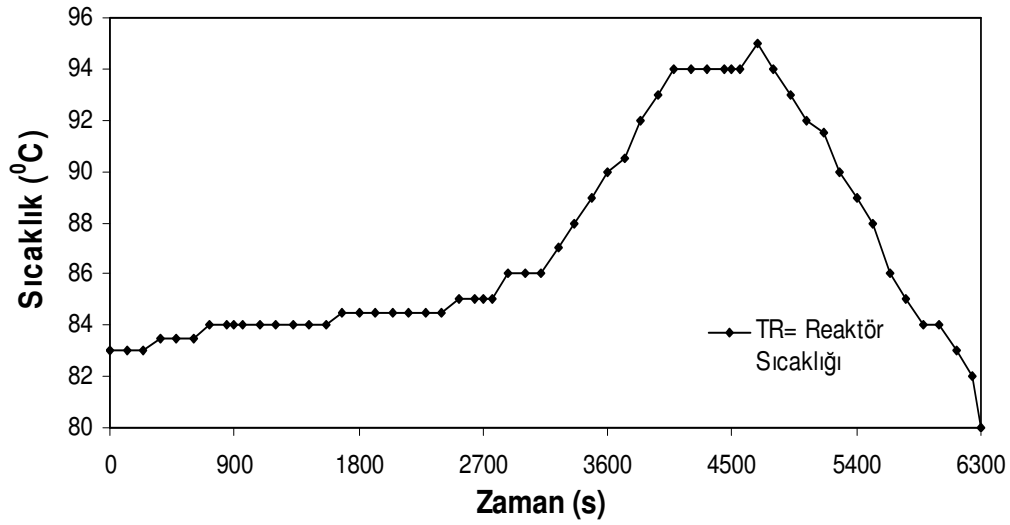
Şekil 11.8. İkinci dinamik polimetil metakrilat deneyinde zamanla dönüşümün değişimi grafiği ($L_{nd}=2\ 000$, $C_{l0}=0,0137$ mol/l, $t_f= 61\ 560$ s, $T_R=74^{\circ}\text{C}$, $X_d= 0,5$)

Şekil 11.8’de gerçekleştirilen ikinci deneysel çalışmada zamanla dönüşümün değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, kontrol olmaksızın dönüşümün zamanla değişimi incelenmiştir. İstenen son dönüşüm olarak %50 dönüşüm değeri seçilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda, %50 dönüşüm değerine 74°C sıcaklıkta, 61 560 saniye (1 026 dakika) sonra ulaşılacağı bulunmuştur. Dikkat edileceği gibi bu süre oldukça uzundur.

Polimerleşme tepkimesinin yavaş olduğu bunun da dönüşüm değerlerine olumsuz yansıdığı gözlenmiştir. Polimerleşmenin istenen dönüşüme ulaşması için geçen son dönüşüm süresinin yüksek olması ve polimerleşme sıcaklığının düşük olması sebebiyle dönüşüm değerleri düşük kaldığı düşünülmüştür.

Birinci polimetil metakrilat deneyi ile karşılaştırıldığında ikinci deneyde başlatıcının düşük sıcaklıklarda yeterli etkiyi gösteremediği sonucuna

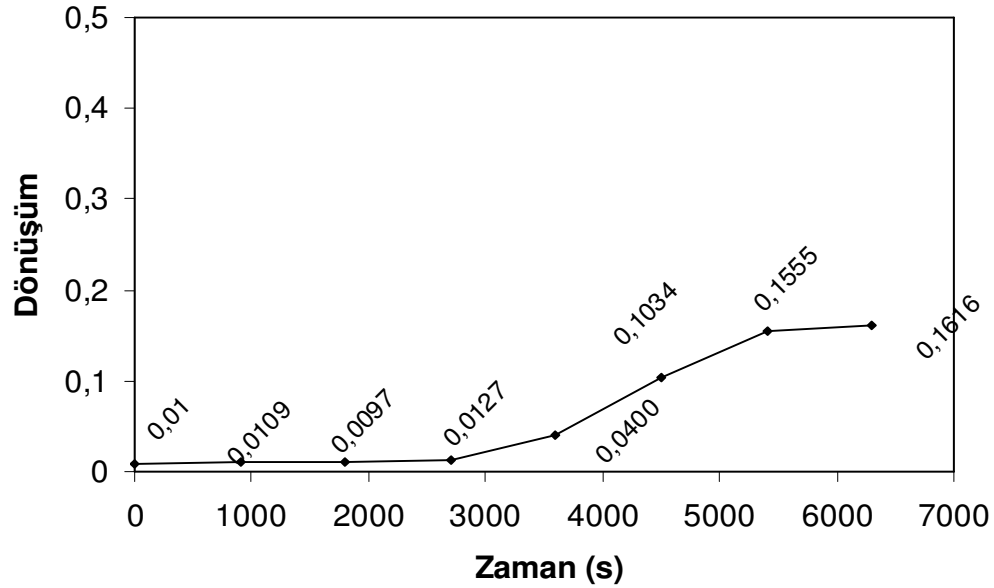
varılmıştır. Ayrıca minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi yönteminde sıcaklık düşerken başlangıç başlatıcı derişimi de azalmaktadır. Başlatıcının kısa sürede bozunarak polimerleşmeyi devamını sağlamak konusunda başarısız olduğu düşünülmüştür. Sonuç olarak, ikinci çalışmadan daha yüksek, birinci çalışmadan daha düşük bir sıcaklıkta çalışmaya karar verilmiştir. Böylece farklı sıcaklık ve başlatıcı kılınılmasının sisteme etkisi incelenmiş olacaktır.



Şekil 11.9. Üçüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinde reaktör sıcaklığı 84°C'ye ayarlandığında reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($L_{nd}=1\ 600$, $C_{I0}=0,00409$ mol/l, $t_f=16\ 680$ s, $T_R=84^\circ\text{C}$, $X_d=0,5$)

Şekil 11.9'da gerçekleştirilen üçüncü deneysel çalışmada zamanla reaktör sıcaklığının değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, reaktör sıcaklığı polimerleşmenin başladığı sıcaklığa kadar kontrol sistemi bulunmayan bir dalgıç ısıtıcının reaktör içerisine sürekli olarak ısı göndermesi ile ısıtılmıştır. Sıcaklık polimerleşme sıcaklığında yatışkın koşula getirildikten sonra başlatıcı eklenmiş ve sıcaklık termometre yardımı ile ölçülerek kaydedilmiştir. Sıcaklık artışı başlatıcı eklendikten 900 saniye sonra gerçekleşmiştir. Soğutma suyunun tepkimede ortaya çıkan ısıyı uzaklaştırmada başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Jel etkisi sistemin kontrolü açısından önemli bir

sorun yaratmamıştır. Optimum sıcaklık olarak benzer sıcaklıkta çalışmanın yararlı olacağı görülmüştür.

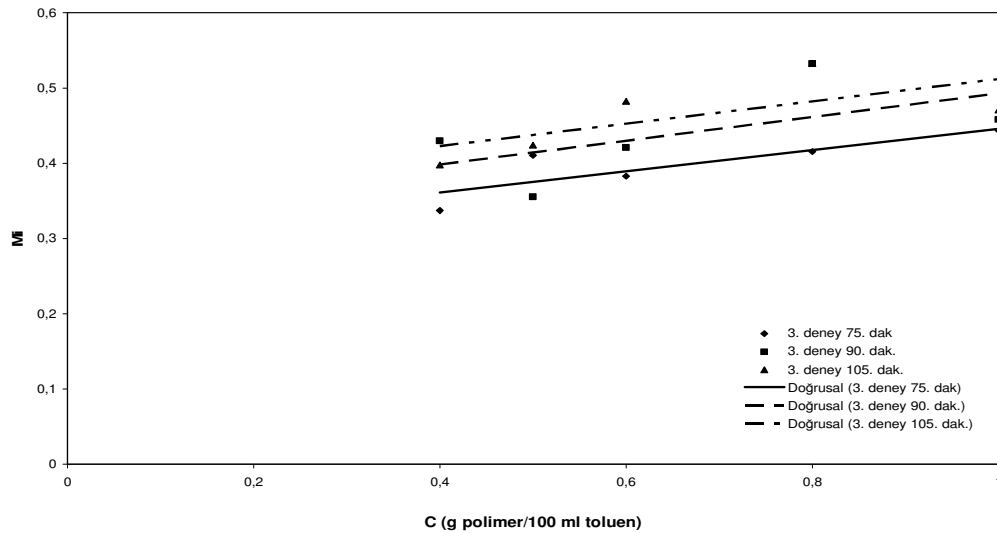


Şekil 11.10. Üçüncü dinamik polimer deneyinde zamanla polimetil metakrilat dönüşümünün değişimi ($L_{nd}=1\ 600$, $C_{I0}=0,00409$ mol/l, $t_f=16\ 680$ s, $T_R=84^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$)

Şekil 11.10'da gerçekleştirilen üçüncü deneysel çalışmada zamanla dönüşümün değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, kontrol olmaksızın dönüşümün zamanla değişimi incelenmiştir. İstenen son dönüşüm olarak %50 dönüşüm değeri seçilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda, %50 dönüşüm değerine 84°C sıcaklıkta, 16 680 saniye (278 dakika) sonra ulaşılacağı bulunmuştur. Deneysel olarak polimerleşme sisteminin 16 680 saniye sonra istenen son dönüşüme ulaşabileceği sonucuna varılmıştır.

Tepkimenin başlangıcında yavaş polimerleşme olduğu, polimerleşme sisteminde ilk dört örnekte dönüşümün düşük kaldığı gözlenmiştir. Birinci ve ikinci deneyle karşılaştırıldığında üçüncü deneyde başlatıcının çalışılan sıcaklıkta etkisini polimerleşme belli bir aşamaya geldiğinde gösterdiği düşünülmüştür. Başlatıcı saflaştırma işleminden sonra kullanılmıştır.

Optimum sıcaklıkta jel etkisinin polimerleşmenin ilerleyen aşamalarında etkin olduğu gözlenmiştir. Polimerleşme reaktöründe polimetil metakrilat oranı arttıkça karıştırma jelleşme ile baş edemez hale gelmiştir.



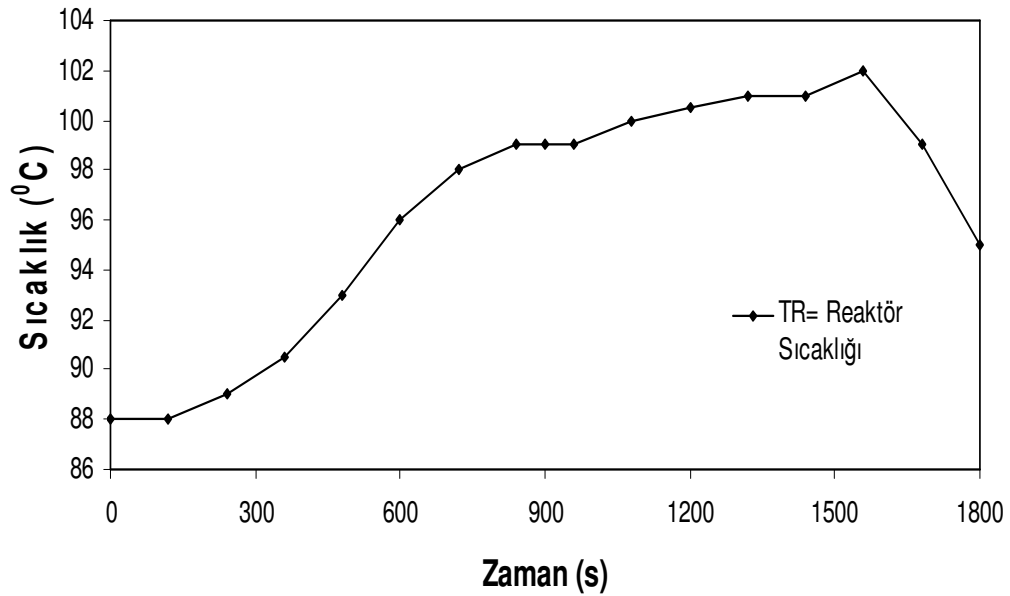
Şekil 11.11. Üçüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinden elde edilen viskozite-derişim grafiği ($L_{nd}=1\ 600$, $C_{I0}=0,00409$ mol/l, $t_f=16\ 680$ s, $T_R=84^{\circ}\text{C}$, $X_d=0,5$)

Gerçekleştirilen üçüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinden elde edilen viskozite ölçümleri sonucunda oluşan değerler Şekil 11.11'de gösterilmiştir. Kontrol olmaksızın gerçekleştirilen üçüncü denemede grafik yardımıyla hesaplanan viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerleri sırasıyla 4 500, 5 400 ve 6 300. saniyelerde 86 320, 114 409 ve 134 211 olarak hesaplanmıştır. Örnekleme 15 dakikada bir örnek alınarak yapılmıştır. Dönüşümün yeterli olmadığı örneklerde viskozite ortalamalı moleküler ağırlık ölçümü yapılamamıştır. Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi yöntemi kullanılarak moleküler ağırlık değeri 160 000 olarak bulunmuştur. Ölçülen son molekül ağırlığı değeri 134 211'dir. Dolayısıyla sistem önceden belirlenen molekül ağırlık değerine yakın bir değerde kalmıştır. Birinci ve üçüncü deneyler karşılaştırıldığında üçüncü deneyde viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerlerinde daha yüksek sonuçlar elde edildiği

görülmüştür. Çizelge 11.5'te polimetil metakrilatın 84 °C 'de viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 11.5. Polimetil metakrilatın 84°C 'de viskozite değerleri

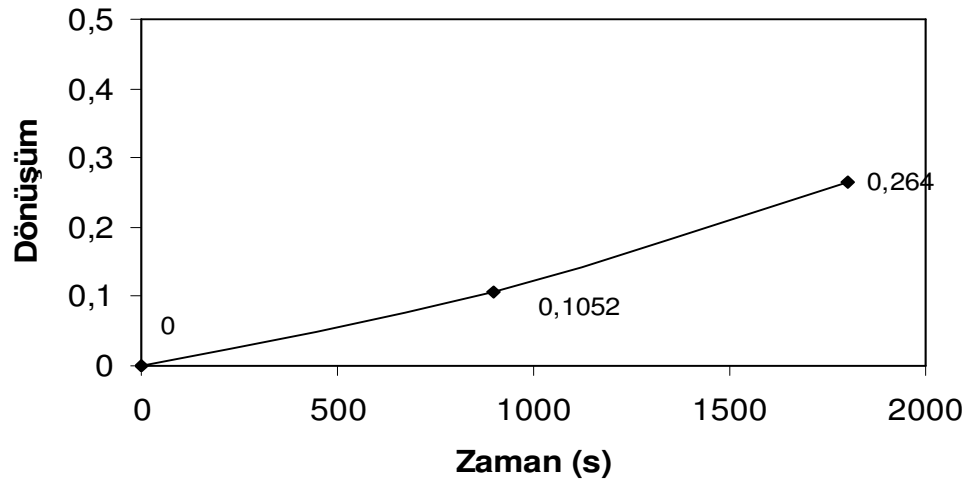
t (s)	μ_i	M_v
4500	0,3777	86 320
5400	0,4635	114 409
6300	0,5259	134 211



Şekil 11.12. Dördüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinde zamanla reaktör sıcaklığının değişimi ($L_{nd}= 1\ 200$, $C_{I0}=0,0054$, $t_f=8\ 700s$, $T_R=88^\circ C$, $X_d=0,5$)

Şekil 11.12'de gerçekleştirilen dördüncü deneysel çalışmada zamanla reaktör sıcaklığının değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, reaktör sıcaklığı polimerleşmenin başladığı sıcaklığa kadar kontrolsüz dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Sıcaklık polimerleşme sıcaklığında yatışkın hale getirildikten sonra başlatıcı ilave edilmiş ve sıcaklık termometre yardımı ile ölçülerek kaydedilmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü deneysel çalışmalar ile

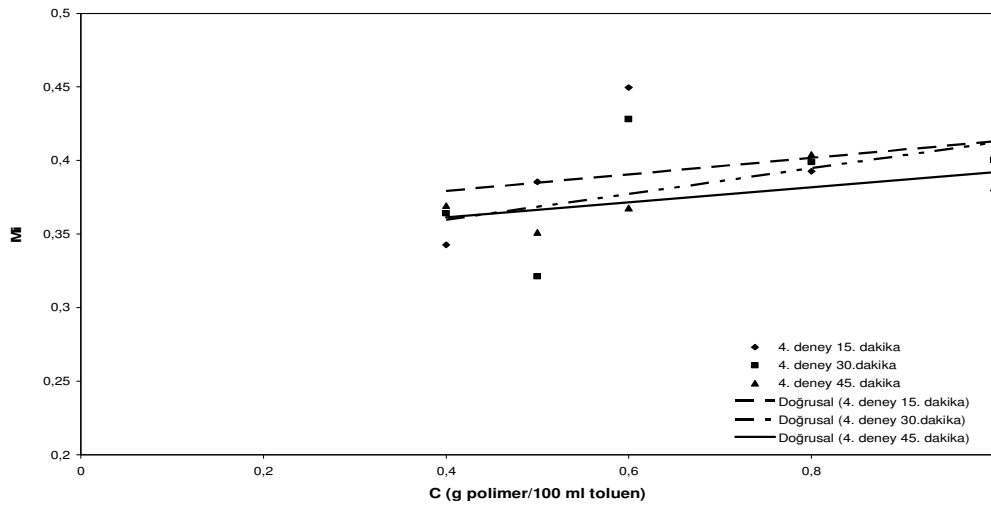
karşılaştırıldığında sıcaklık artışı başlatıcı eklendikten kısa bir süre sonra gerçekleşmiştir. Sonuçların birinci deneyle benzer olduğu görülmüştür. Soğutma suyunun tepkimede ortaya çıkan ısıyı uzaklaştırmada başarılı olmadığı gözlemlenmiştir. Jel etkisi sistemin kontrolü açısından önemli bir sorun yaratmıştır. Polimerleşme başladıktan kısa süre sonra sistem kontrolden çıkmıştır. Yüksek sıcaklıkta çalışılmasının prosesin kontrolünü güçleştirildiği görülmüştür. Dolayısıyla istenen özelliklerde polimetil metakrilat ürün elde edilmesinin de güçleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 11.13. Dördüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinde zamanla dönüşümün değişimi grafiği ($L_{nd}= 1\ 200$, $C_{I0}=0,0054$, $t_f=8\ 700s$, $T_R=88^{\circ}C$, $X_d=0,5$)

Şekil 11.13’de gerçekleştirilen dördüncü deneysel çalışmada zamanla dönüşümün değişimi gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, kontrol olmaksızın dönüşümün zamanla değişimi incelenmiştir. İstenen son dönüşüm olarak %50 dönüşüm değeri seçilmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda, %50 dönüşüm değerine $88^{\circ}C$ sıcaklıkta, 128 dakika sonra ulaşılabileceği bulunmuştur. Tepkimenin başlangıcında hızlı polimerleşme olduğu bunun da dönüşüm değerlerine yansıdığı gözlenmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü deneyle karşılaştırıldığında dördüncü deneyde başlatıcının çalışılan sıcaklıkta etkisini polimerleşme başlangıcından itibaren gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Optimum sıcaklık olarak yüksek sıcaklık seçildiğinde jel etkisinin polimerleşmenin başlangıcından itibaren etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Jelleşme sıcaklığının en yüksek olduğu ısıtıcı etrafında yoğunlaşmaktadır. Dolayısıyla ısı aktarımı sağlanamamaktadır. Ayrıca ısıtıcı çevresinde oluşan jel halindeki polimer karıştırıcı ile temas ettiğinde cam malzemelerden oluşan sistemin kırılmasına da yol açabilmektedir. Sistem toplam polimerleşme süresine ulaşmadan sonlandırılmaktadır.



Şekil 11.14. Dördüncü dinamik polimetil metakrilat deneyinden elde edilen viskozite-derişim grafiği ($L_{nd}= 1\ 200$, $C_{l0}=0,0054$, $t_f=8\ 700s$, $T_R=88^{\circ}C$, $X_d=0,5$)

Gerçekleştirilen dördüncü deneyden elde edilen viskozite hesaplamalarının sonucu Şekil 11.14'te gösterilmiştir. Kontrol olmaksızın gerçekleştirilen dördüncü denemede grafik yardımıyla hesaplanan viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerleri sırasıyla 900, 1 800 ve 2 700. saniyede 67 362, 72 858 ve 93 306 olarak hesaplanmıştır. Örnekleme 15 dakikada bir yapılmıştır. Dönüşümün yeterli olmadığı örneklerde viskozite ortalamalı moleküler ağırlık ölçümü yapılamamıştır.

Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık rejimi yöntemi kullanılarak moleküler ağırlık değeri 120 000 olarak bulunmuştur. Birinci ve üçüncü ve

dördüncü deneyler karşılaştırıldığında dördüncü deneyde viskozite ortalamalı moleküler ağırlık değerlerinde diğer deneylere benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Çizelge 11.6'da polimetil metakrilatın 88°C'de viskozite değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 11.6. Polimetil metakrilatın 88 °C 'de viskozite değerleri

t (s)	μ_i	M_v
900	0,3136	67 362
1800	0,3326	72 858
2700	0,4004	93 306

11.2.2. Kontrollü polimetil metakrilat deneylerinin sonuçları

Su deneylerinin sonuçları

Polimetil metakrilat optimizasyonu sonucu elde edilen üç farklı sıcaklık değeri için reaktör içerisine su doldurularak ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaktör etrafından soğutma suyu geçirilmiştir. Soğutma suyu giriş sıcaklığı sistem ısıtılmaya başlamadan önce termoçift kullanılarak ölçülmüştür. Böylece polimerleşme tepkimesine benzetim yapılmıştır.

Polimer optimizasyonu sonucu bulunan 70, 75 ve 80°C sıcaklıkları için üç farklı deneme yapılmıştır. Polimetil metakrilat ile yapılacak kendinden ayarlamalı PID kontrol deneylerinden önce genetik algoritma kullanılarak elde edilen parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Sıcaklık bu değerlerde yatışkın koşula getirilmiştir. Sistemin ısıtılmasında kontrol deneylerinde kullanılacak ısıtıcı kontrolsüz olarak çalıştırılmıştır. Soğutma suyu giriş (T_{Ci}) ve soğutma suyu çıkış (T_{Co}) sıcaklıkları bulunmuştur.

Su ile yapılan ön deneme sonucu elde edilen veriler kendinden ayarlamalı PID kontrol parametrelerinin bulunmasında kullanılmıştır. Çizelge 11.7'de üç

sıcaklık için de bulunan soğutma suyu sıcaklık değerleri gösterilmektedir. Soğutma suyu giriş sıcaklığı termočiftler kullanılarak 20°C olarak bulunmuştur. Soğutma suyu giriş sıcaklığı su deneylerinde ve polimer deneylerinde 20°C 'ye ayarlanarak sabit tutulmuştur.

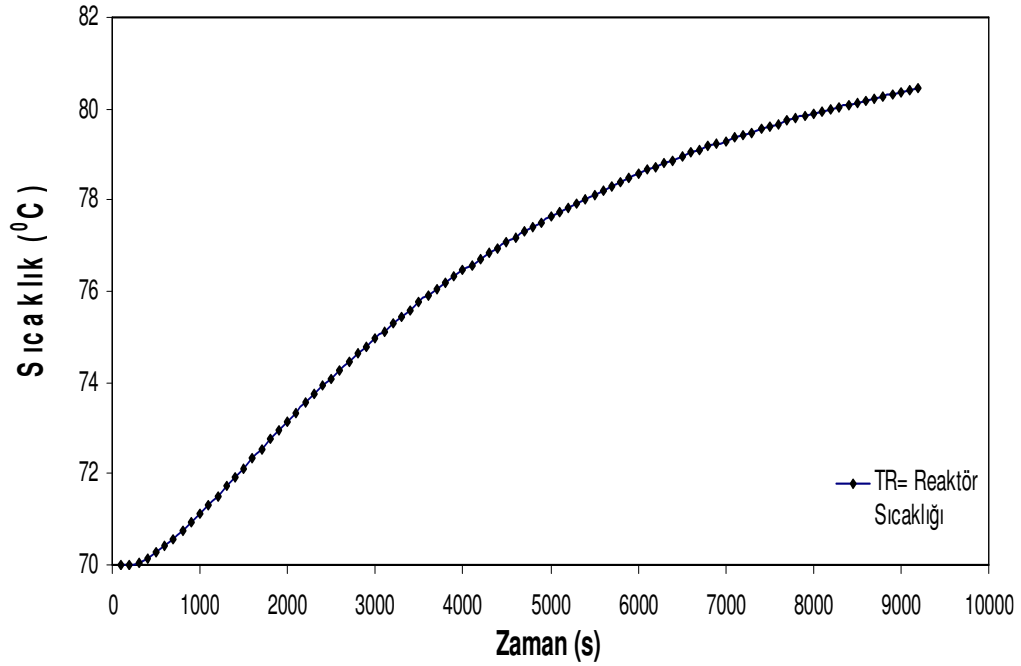
Çizelge 11.7. Su deneylerinde reaktör sıcaklığı (T_R), soğutma suyu giriş sıcaklığı (T_{Ci}) ve soğutma suyu çıkış (T_{Co}) sıcaklıklarının değişimi

$T_R(^{\circ}\text{C})$	$T_{Ci}(^{\circ}\text{C})$	$T_{Co}(^{\circ}\text{C})$
70	20	62
75	20	67
80	20	71

Deneysel olarak elde edilen bu değerler için enerji denklıkları çözülmüştür. Ceket için enerji denklığı çözümlenerek ısı transfer alanı bulunmuştur. Reaktör için enerji denklığı çözümlenerek gerekli ısı değeri bulunmuştur. Ayrıca bu sıcaklıklar için ısı kapasiteleri ve yoğunluk değerleri de hesaplanarak kendinden ayarlamalı PID kontrol parametrelerinin bulunmasında kullanılmıştır. EK-1'de yataşkın hal değeri bulunması örnek hesaplama ile açıklanmaya çalışılmıştır. Yataşkın hal değeri bulunana ısı aktarım alanı (UA) ve verilen ısı (Q) değeri ilk önce genetik algoritmada parametrelerin bulunması için kullanılmıştır.

Deneysel olarak elde edilen soğutma suyu giriş sıcaklığı ve soğutma suyu çıkış sıcaklığı kullanılarak polimerleşme sisteminin teorik olarak yataşkın koşulda kalması bilgisayar benzetimi ile sağlanmıştır.

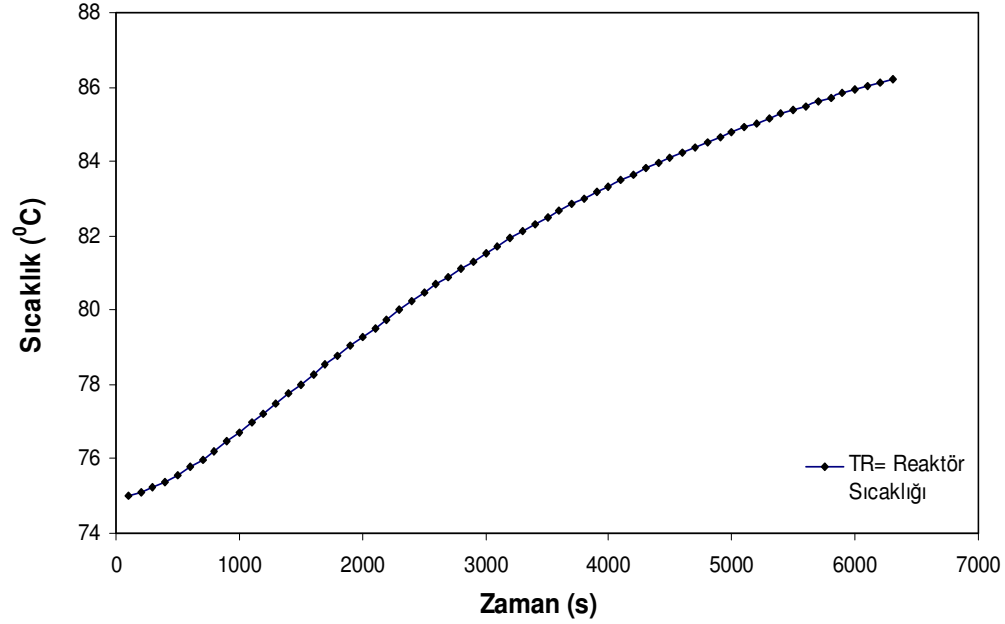
Yataşkın koşul bilgisayar benzetimi ile sağlandıktan sonra soğutma suyu akış hızına basamak etki verilmiştir. Sisteme basamak etki verilmesinin sebebi polimerleşme reaktöründe sıcaklık artışa benzer bir etkinin sonuçlarını görmektir.



Şekil 11.15. 70⁰C'de su ile gerçekleştirilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi

Şekil 11.15'te su ile gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen değerler bilgisayar programında kullanılarak 70⁰C için teorik sıcaklık artışı gösterilmektedir. Su için elde edilen deneysel sonuçlar 9 200 saniye toplam süre sonunda 10,5⁰C'lik bir artış olacağını göstermektedir. Burada T_R reaktörün teorik sıcaklık değerini göstermektedir.

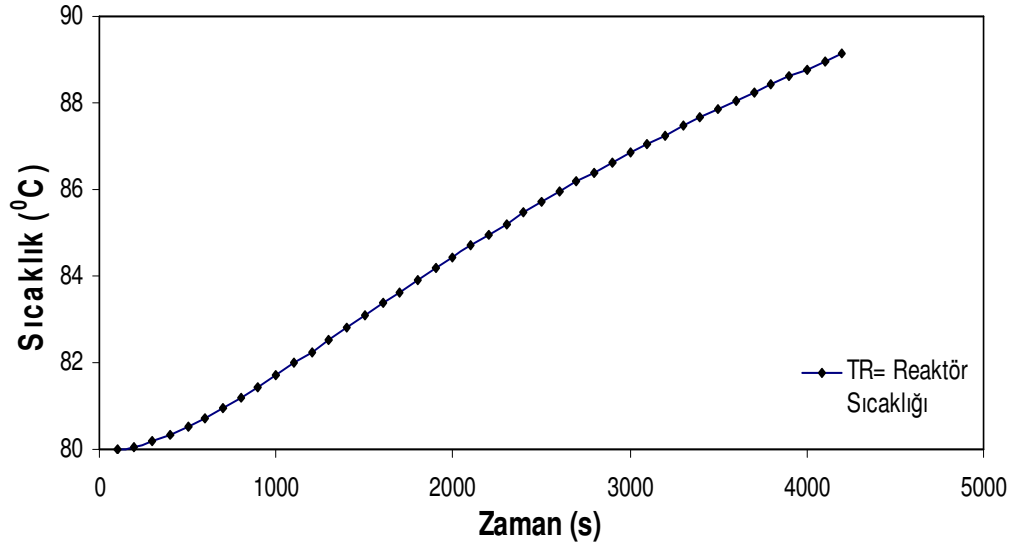
Burada su ile teorik olarak sıcaklık artışı değerinin bulunması amaçlanmıştır. Genetik algoritma kullanan bilgisayar programında kontrol benzetimini içeren bölüm teorik çalışmanın bu kısmında çalıştırılarak sistemin sıcaklık değişimleri araştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar polimetil metakrilat için gerçekleştirilecek kontrol denemelerinde kullanılmıştır.



Şekil 11.16. 75⁰C'de su ile gerçekleştirilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi

Şekil 11.16'da su ile gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen değerler bilgisayar programında kullanılarak 75⁰C için teorik sıcaklık artışı gösterilmektedir. Su için elde edilen deneysel sonuçlar 6 300 saniye toplam süre sonunda 9,5⁰C'lik bir artış olacağını göstermektedir. Kendinden ayarlamalı PID parametreleri kullanarak bu sıcaklık artışını kontrol etmeye çalışılacaktır.

Burada su ile teorik olarak sıcaklık artışı değerinin bulunması amaçlanmıştır. Genetik algoritma kullanan bilgisayar programında kontrol benzetimini içeren bölüm teorik çalışmanın bu kısmında çalıştırılarak sistemin sıcaklık değişimleri araştırılmıştır. Kontrol çalıştırıldığında teorik olarak sıcaklık 75⁰C değerinde sabit kalmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar su ve polimetil metakrilat için 75⁰C sıcaklıkta gerçekleştirilecek kontrol denemelerinde kullanılmıştır.



Şekil 11.17. 80⁰C'de su ile gerçekleştirilen teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi

Şekil 11.17'de su ile gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen değerler bilgisayar programında kullanılarak 80⁰C için bulunan teorik sıcaklık artışı gösterilmektedir. Su için elde edilen teorik sonuç 4 200 saniye toplam süre sonunda 9⁰C'lik bir artış olacağını göstermektedir.

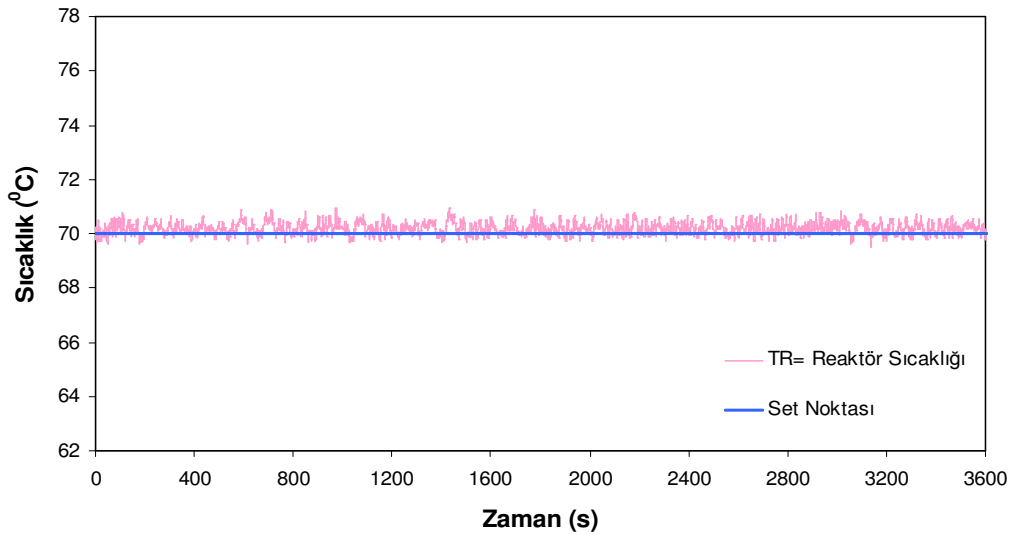
Su ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda kendinden ayarlamalı PID kontrol parametreleri bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur. Bulunan parametreler sıcaklık kontrolünde kullanılmıştır.

Şekil 11.18'de 70⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi gösterilmiştir. Genetik algoritma kendinden ayarlamalı PID parametrelerinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Visidaq bilgisayar programında kendinden ayarlamalı PID parametrelerinin değerleri ve sistem parametreleri girilmiştir.

Deney süresi 3 600 s olarak seçilmiştir. Deney polimetil metakrilatın polimerleşmesine benzetilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla deney istenen sabit sıcaklık olan 70⁰C'ye kadar ısıtıcıdan sabit güç gönderilerek ısıtılmıştır.

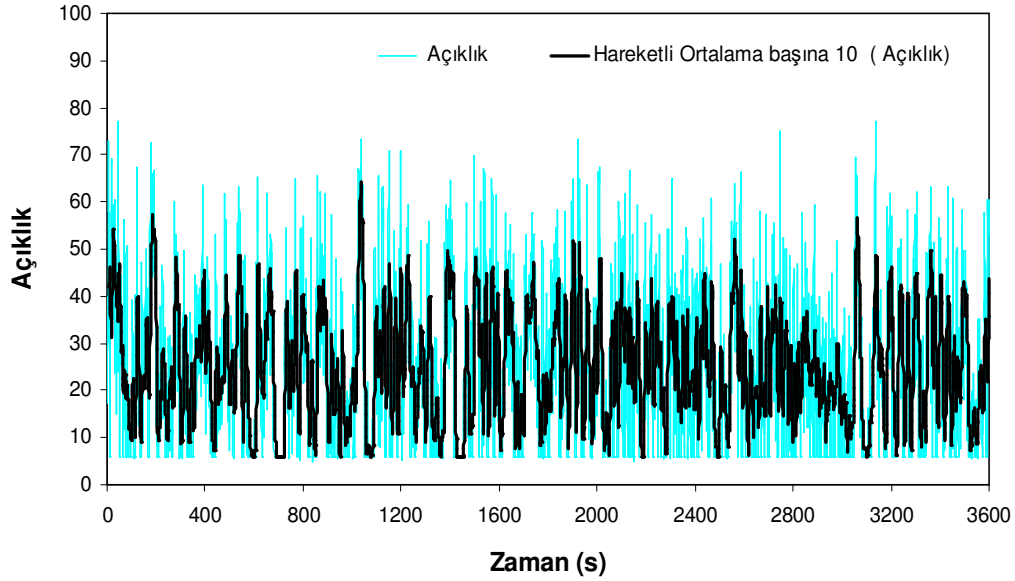
Sistemin 70°C 'de yatışkın hale gelmesi beklenmiştir. Sistem 70°C 'de yatışkın hale geldikten sonra soğutma suyu akış hızı $0,5\text{ ml/s}$ değerinden $0,3\text{ ml/s}$ değerine düşürülmüştür. Böylece sisteme basamak etki verilmiştir. Sıcaklık $69,6\text{--}71^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında kalmıştır.

Sıcaklığın $69,9\text{--}70,3^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında daha sık dalgalandığı gözlenmiştir. Reaktör sıcaklığının düşük sıcaklıklarda olması kontrolü kolaylaştırmaktadır. Düşük sıcaklıkta çalışmak sistemden ısı kaybını azaltmakta ve sistemin belirlenen ayar noktasına ulaşmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak, kendinden ayarlamalı PID parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen bu deney sıcaklık kontrolünü başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir.



Şekil 11.18. 70°C 'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi

Sistemde ısıtıcının çalışma prensibine kısaca değinilirse ısıtıcının rolü daha iyi anlaşılacaktır. Triyak modülü bir sayaca benzetilebilir. Ayar noktası ısıtıcının çalışma aralığını belirlemektedir. Bilgisayarda ısıtıcının çalışma sınırının üst ve alt sınırları deneyin başında belirlenmektedir. Sistemin ayar noktasına kadar kontrolsüz ısıtılması sürekli çalışan ısıtıcı telinin aşırı ısınma sonucu kopmasını engellemektir.

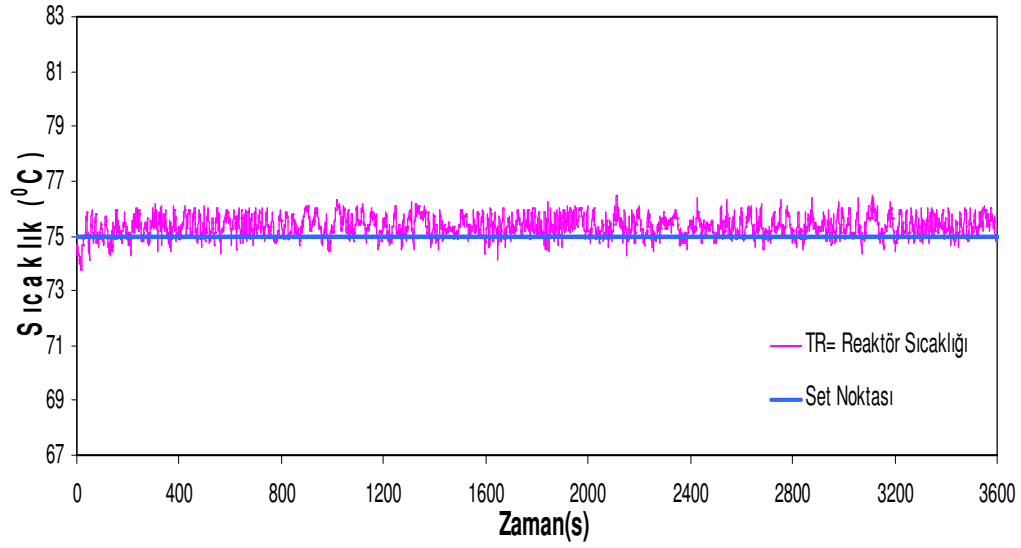


Şekil 11.19. 70⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi

Şekil 11.19'da 70⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi gösterilmiştir. Isıtıcı, reaktörü istenen sıcaklık değeri olan 70⁰C'de tutmaya çalışmaktadır. Çalışma kolaylığı açısından istenen sıcaklıktan 0,5⁰C düşük sıcaklıklarda ısıtıcının aşırı çalışarak yanmasını engellemek için yaklaşık %90 kapasite, 0,5⁰C yüksek sıcaklıklarda ise sistemi aşırı soğumasını engellemek için yaklaşık %10 kapasite ile ısıtma yapmasına dayanmaktadır. Isıtıcının alt ve üst çalışma sınırlarının konulması deney esnasında ısıtıcı kaybını engellemiştir. Böylece daha sağlıklı deney yapma şansı ortaya çıkmıştır.

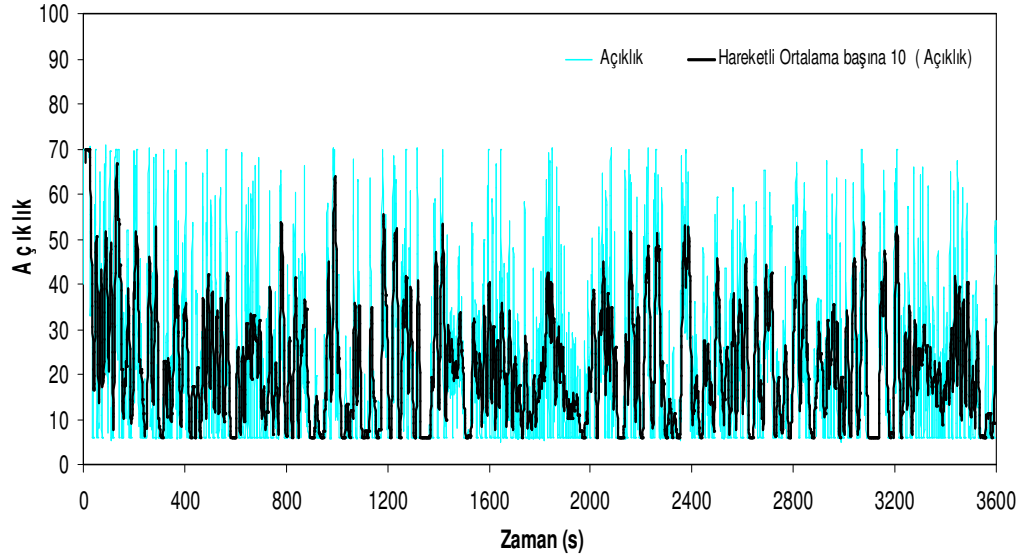
Ayar noktası olan 70⁰C sıcaklıkta ısıtıcı %50 kapasite ile çalışmaktadır. Çevrimiçi olarak sıcaklık ölçümü yapılmaktadır. Ölçülen değer bilgisayarda anında değerlendirilmektedir. Reaktör sıcaklığına göre ısıtıcının çalışması da ayarlanmaktadır. Isıtıcı genel olarak %10–90 kapasite aralığında çalışmaktadır.

Genetik algoritma kullanılarak elde edilen kendinden ayarlamalı PID parametreleri sayesinde sıcaklık dalgalanmalarının yüksekliği azaltılmıştır. Teorik olarak elde edilen parametreler ile bilgisayar benzetimi sağlanmıştır.



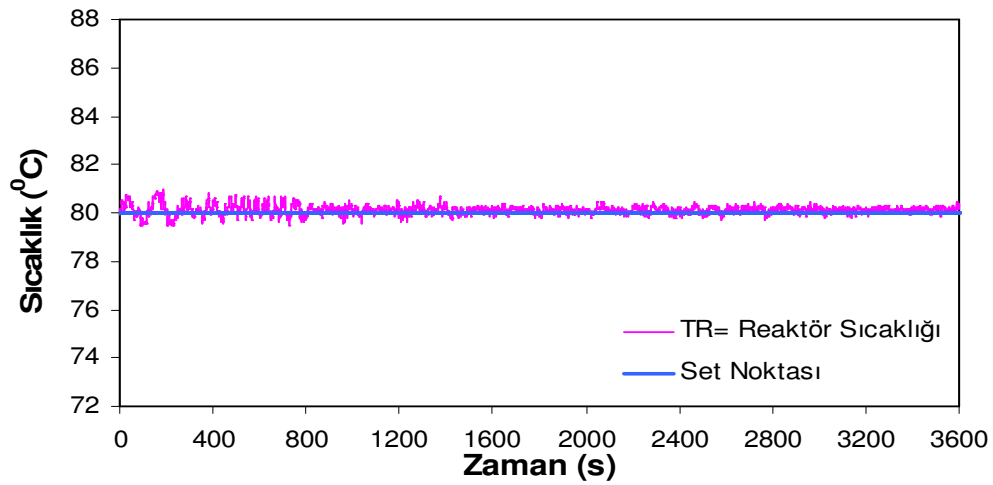
Şekil 11.20. 75⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi

Şekil 11.20'de 75⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi gösterilmiştir. Deney süresi 3600 s olarak seçilmiştir. Deney polimetil metakrilatın polimerleşmesine benzetilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla deney istenen sabit sıcaklık olan 75⁰C'ye kadar ısıtılmıştır. Sistemin 75⁰ C'de yatışkın hale gelmesi beklenmiştir. Sistem 75⁰C'de yatışkın hale geldikten sonra soğutma suyu akış hızı 0,5 ml/s değerinden 0,3 ml/s değerine düşürülmüştür. Böylece sisteme basamak etki verilmiştir. Sıcaklık 74,5–76,5⁰C sıcaklık aralığında kalmıştır. Sıcaklık dalgalanmalarının 75–75,5⁰C aralığında daha sık olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, kendinden ayarlamalı PID parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen bu deney sıcaklık kontrolünü başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir.



Şekil 11.21. 75⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi

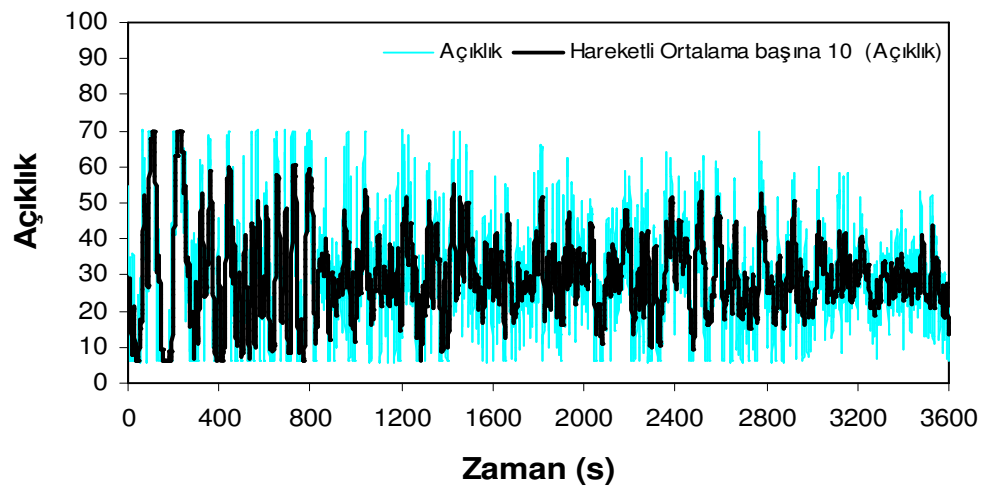
Şekil 11.21'de 75⁰ C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi gösterilmektedir. Isıtıcı başarılı bir şekilde reaktörü istenen sıcaklıkta tutmuştur. Dikkat edilecek olursa ısıtıcının çalışması ile reaktör sıcaklığı arasında bir benzerlik bulunmaktadır. Sıcaklığın ilk denemeden yüksek olması sistemin ısıtılması açısından sorun yaratmıştır.



Şekil 11.22. 80⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi

Şekil 11.22'de 80⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi gösterilmiştir. Deney süresi 3 600 s olarak seçilmiştir. Deney polimetil metakrilatın polimerleşmesine benzetilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla deney istenen sabit sıcaklık olan 80⁰C'ye kadar ısıtılmıştır. Sistemin 80⁰C'de yatışkın hale gelmesi beklenmiştir. Sistem 80⁰C'de yatışkın hale geldikten sonra soğutma suyu akış hızı 0,5 ml/s değerinden 0,3 ml/s değerine düşürülmüştür. Böylece sisteme basamak etki verilmiştir.

Sıcaklık 79,5–81,5⁰C sıcaklık aralığında kalmıştır. Sıcaklık akış hızı düşürüldüğünde hızlı bir şekilde artmıştır. Kontrolün ilk aşamalarında dalgalanma daha geniş bir sıcaklık bandında gerçekleşmiştir. Daha sonra sıcaklık bandının daraldığı ve istenen sıcaklık değeri etrafında dalgalandığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, kendinden ayarlamalı PID parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen bu deney sıcaklık kontrolünü başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. Kendinden ayarlamalı PID parametreleri sistemdeki sıcaklık dalgalanmasını doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla parametrelerin doğruluğu sıcaklık kontrolü açısından oldukça önemlidir.



Şekil 11.23. 80⁰C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi

Şekil 11.23'te 80°C'de su ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi gösterilmektedir. Polimerleşme prosesi dikkate alındığında ısıtıcıda meydana gelebilecek sorunlar deneyin tekrarlanması ile sonuçlanmaktadır. Dolayısıyla ısıtıcının sağlıklı bir şekilde çalışması oldukça önemlidir. Isıtıcı başarılı bir şekilde reaktörü istenen sıcaklıkta tutmuştur. Sıcaklık değişimine benzer olarak ısıtıcının çalışmasında da soğutma suyu akış hızına basamak etki verilmesi ile dalgalanma daha geniş bir bantta olmuştur. Soğutma ceketli reaktörde ısıtıcı verilen basamak etki ile 1 600 saniye süresinden sonra belirlenen çalışma aralığında zorlanmadan çalışmıştır.

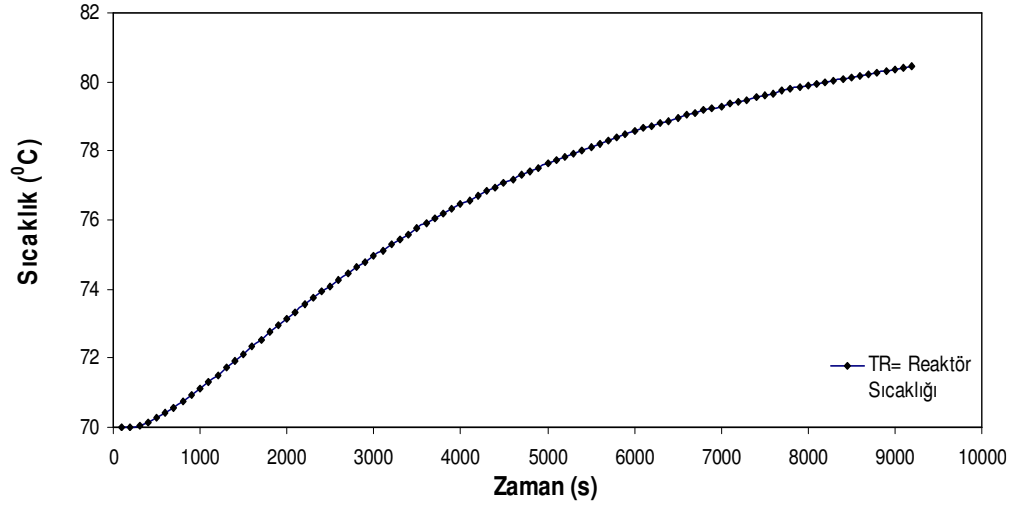
Su ile üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerden sonra polimetil metakrilat ile yapılacak deneyler açısından yararlı olmuştur. Dinamik denemelerde sistemin polimerleşmenin toplam süresi boyunca davranışı sağlıklı olarak incelenememiştir. Kendinden ayarlamalı PID kontrolün başarılı olacağı düşünülmüştür.

Kendinden ayarlamalı PID kontrollü polimetil metakrilat deneylerinin sonuçları

Bu bölümde kendinden ayarlamalı PID kontrollü polimetil metakrilat deneylerinin sonuçları açıklanmaya çalışılacaktır. Çalışmanın amacı sıcaklık kontrolünün gerçekleştirilmesidir. Teorik bulgular ve kontrolün olmadığı dinamik deneylerden yararlanılarak polimerleşme reaktörünün sıcaklığı sabit bir değerde tutulmaya çalışılmıştır.

Su deneyleri sonucunda polimetil metakrilatın polimerleştiği reaktör için teorik ve deneysel çalışmalara başlanmıştır. Polimerleşme sistemi için önce teorik hesaplamalar yapılmıştır. Su deneylerinde deneysel olarak elde edilen soğutma suyu giriş sıcaklığı (T_{Ci}), soğutma suyu çıkış sıcaklığı (T_{Co}) değerleri kullanılarak optimizasyon yapılmıştır. Polimerleşme reaktörü için polimetil metakrilat ve toluen karışımının ısı kapasitesi ve yoğunluk değerleri

hesaplanmış, bilgisayar programında kullanılarak ısıveren polimerleşme tepkimesinde teorik sıcaklık artışının belirlenmesi için kullanılmıştır.

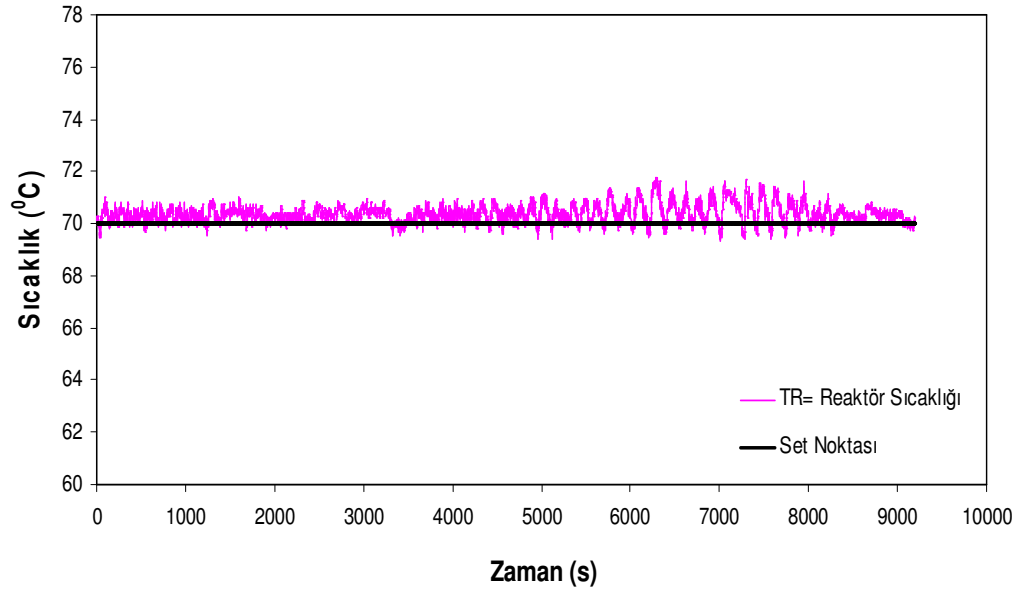


Şekil 11.24. 70°C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi

Şekil 11.24'te 70°C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi gösterilmektedir. Optimizasyon programı üç aşamalı olarak değerlendirilebilir. Enerji denkliklerinden elde edilen değerler bilgisayar programında kullanılarak ulaşılan ısının sistemi yatışkın koşulda sabit tutması sağlanır. Daha sonra polimerleşme tepkimesinin reaktör sıcaklığına etkisi incelenir. Tüm polimerleşme tepkimeleri gibi polimetil metakrilatın polimerleşmesi de ısıveren olduğundan reaktör sıcaklığında teorik olarak 4°C artış olacağı bulunmuştur.

Teorik sıcaklık artışının bulunmasından sonra kontrol programı çalıştırılarak polimerleşme reaktörünün sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Bilgisayar programı kullanılarak kendinden ayarlamalı PID parametreleri elde edilmiştir. Elde edilen parametreler bilgisayarlı kontrol programında kullanılmıştır. Polimerleşme reaktörü tepkime sıcaklığı olan 70°C'ye kadar ısıtılmıştır.

Sistemin yatışkın hale gelmesi sağlanmıştır. Başlatıcı sisteme eklenirken kendinden ayarlamalı PID kontrol programı çalıştırılmıştır.

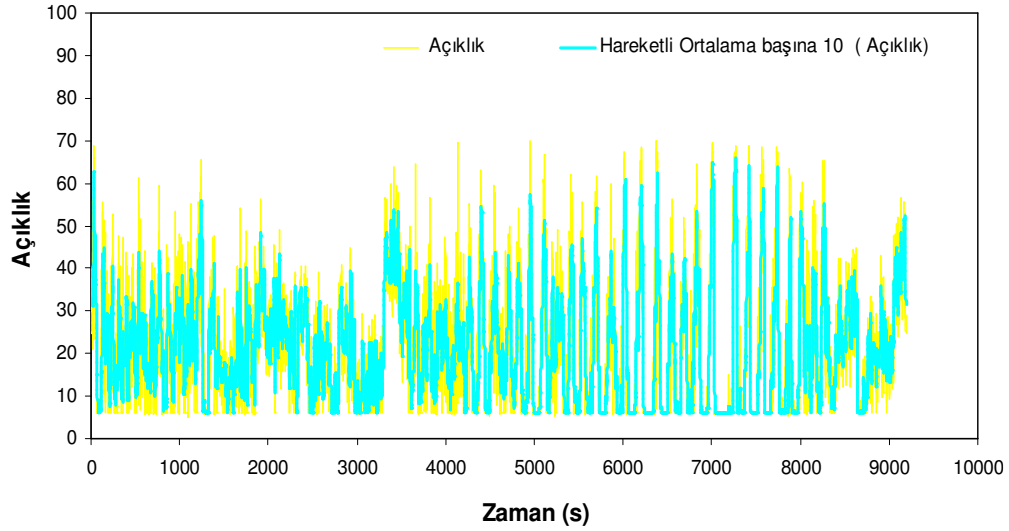


Şekil 11.25. 70⁰C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($C_{I0}=0,03$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=9\ 200$ s)

Şekil 11.25'te polimetil metakrilatın polimerleştiği sistemin sıcaklığındaki değişimler gösterilmektedir. Başlatıcı eklenmesi esnasında polimerleşme reaktöründe 69,5⁰C'ye kadar bir soğuma gözlenmiştir. Polimerleşme reaktörünün sıcaklığında 4 000 s süresince 69,5–70,5⁰C sıcaklık bandında salınım gösterdiği deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu süreden sonra polimetil metakrilat reaktöründe jelleşme sistemin sıcaklık kontrolü üzerinde olumsuz etkide bulunmaya başlamıştır. Sıcaklık değerinde salınımlarda artış olmuştur. Sıcaklık aralığı 69,5–71,5⁰C bandında hareket etmiştir.

Birinci bilgisayar destekli kontrollü deney ile kontrolün olmadığı dinamik deneylerin karşılaştırılması yapılmıştır. Dinamik deneylerde sıcaklık polimerleşme süresinde ya kontrol edilememiş ya da polimer dönüşümü istenen değerden uzak kalmıştır. 70⁰C'ye yakın sıcaklıklarda dönüşümün olmadığı deneysel olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, bu sıcaklıkta

gerçekleştirilen kendinden ayarlamalı PID kontrollü deneyin sistemi sabit sıcaklıkta tutmakta başarılı olduğu görülmüştür.



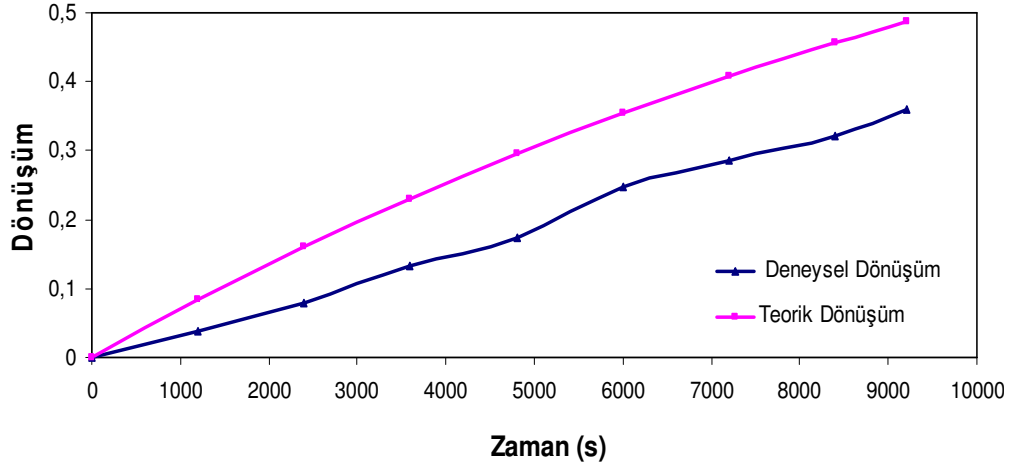
Şekil 11.26. 70°C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi ($C_{10}=0,03$ mol/l, $C_M=4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=9\ 200$ s)

Isıtıcın verimli şekilde çalışması sıcaklık kontrolünün yapılmaya çalışıldığı polimerleşme sistemi için önemlidir. Polimerleşmenin olumsuz sonucu olarak jel oluşumu ortaya çıkmaktadır. Şekil 11.26'da 70°C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi gösterilmiştir.

Polimerleşmenin 4 000 s süresi içerisinde ısıtıcı sistemi kontrol etmekte oldukça başarılı olmuştur. Sıcaklıktaki dalgalanmaların başladığı bu süreden sonra ısıtıcının gücünde de dalgalanmalar gözlenmiştir. Kendinden ayarlamalı PID kontrollü su deneylerinde olduğu gibi ısıtıcının alt ve üst sınırları belirlenmiştir. Sıcaklık istenen değerden 0,5°C olduğunda ısıtıcı sistemin ani soğumalarını engellemek için %10 kapasite ile çalıştırılmıştır.

Sıcaklık istenen değerden 0,5°C düşük olduğunda ısıtıcı içerisinde kullanılan telin aşırı ısınma sonucu kopmasını engellemek amacıyla ısıtıcı %90

kapasite ile çalıştırılmıştır. Sonuç olarak, ısıtıcının açıklık değerlerine bakıldığında bilgisayar yardımıyla kontrolün başarılı olduğu görülmüştür. Isıtıcının çalışması ile sıcaklık aralığının benzer salınımlar gösterdiği göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 11.27. 70°C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen dönüşüm-zaman değişimi ($C_{I0}=0,03$ mol/l, $C_{M0}= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=9\ 200$ s)

Polimetil metakrilatın polimerleştiği reaktörden belirli aralıklar ile örnek alınmıştır. Alınan örnekler metanolde bir gün bekletildikten sonra monomer dönüşümünün bulunması için hassas terazi ile tartılmıştır.

Şekil 11.27'de polimetil metakrilatın 70°C'de polimerleştiği sistem için dönüşümün zamana göre değişimi değerleri gösterilmektedir. Deneysel dönüşüm teorik olarak bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyonla daha önceden bulunan teorik dönüşüme göre düşük kalmıştır. İstenen değerden bu sapmaya deneyler esnasında ortaya çıkan jelleşmenin sebep olduğu düşünülmüştür. Ayrıca sisteme eklenen başlatıcı miktarının yüksek olması ve başlatıcı eklenmesi esnasında sıcaklıkta meydana gelen düşüş polimerleşme reaktöründe hedeflenen son dönüşüm değerinden sapmaya neden olabileceği düşünülmüştür. Sonuç olarak, polimer dönüşümü teorik dönüşüme paralellik göstermektedir.

Çizelge 11.8. Polimetil metakrilatın 70°C 'de viskozite değerleri

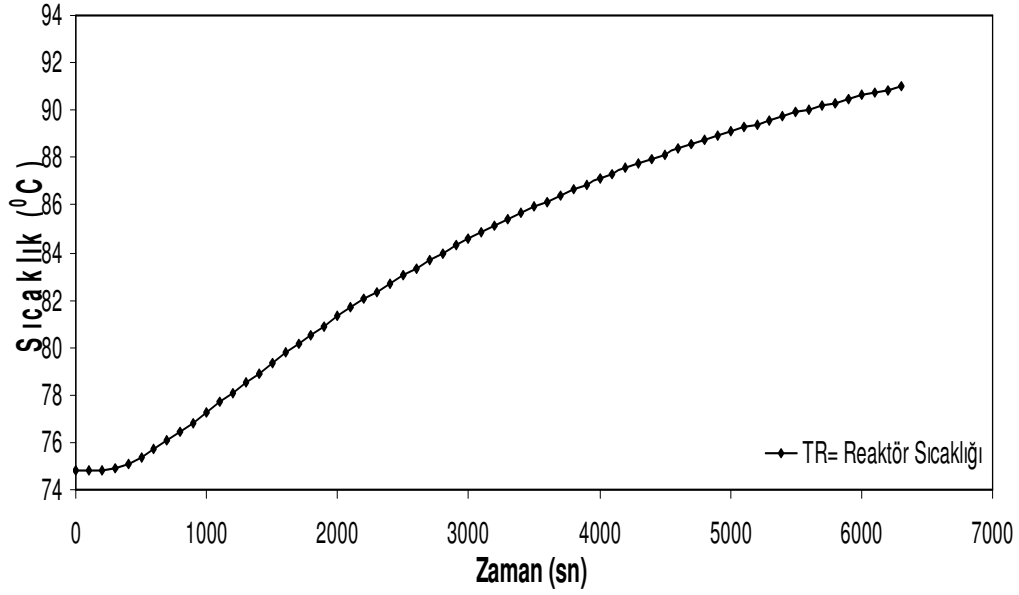
t (s)	μ_i	M_v
2400	0,4598	112 204
3600	0,4680	114 880
4800	0,5111	129 165
6000	0,5327	136 530
7200	0,5549	141 168
8400	0,5427	139 958
9200	0,5590	145 590

Çizelge 11.8'de polimetil metakrilatın 70°C'de viskozite değerlerinin değişimini gösterilmektedir. Polimerleşme reaktöründen belli aralıklar ile alınan örneklerin viskozimetre yardımıyla molekül ağırlıkları tespit edilmiştir. Polimetil metakrilatın polimerleştiği reaktörde istenen sayıca molekül ağırlık değeri 150 000 iken deney sonucunda 145 590 değerinde kalmıştır. Teorik hesaplamalar sonucu ulaşılması gereken sayıca molekül ağırlık değerinden sapmaya viskozimetre ile yapılan ölçümlerdeki deneysel hataların sebep olduğu düşünülmüştür. Sonuç olarak, teorik değerle deneysel değer birbirine yakın değerler olarak gerçekleşmiştir. Kendinden ayarlamalı PID kontrollü sistemin önceden hesaplanan teorik değere ulaşmada başarılı olmuştur.

Birinci deneysel çalışma sonucunda, genetik algoritma kullanılarak elde edilen kendinden ayarlamalı PID kontrol parametrelerinin sıcaklık kontrolünde önemi görülmüştür. Isıtıcının çalışma verimi parametreler ile doğrudan ilişkilidir. Isıtıcının çalışma aralığı kontrolün başarısını etkilemektedir. Deneysel bilgilerin de yardımıyla ikinci kontrol çalışmasına başlanmıştır.

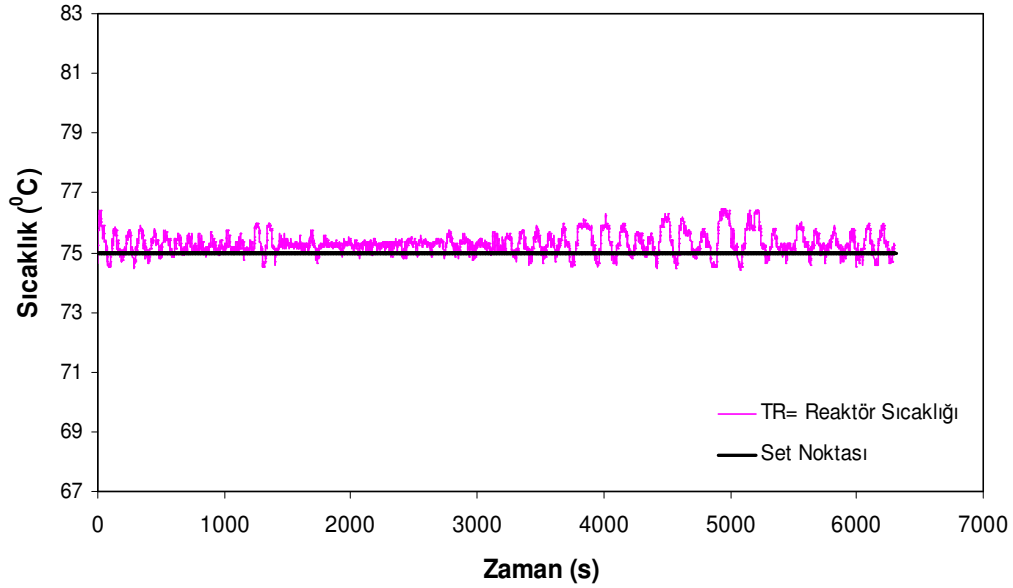
Kendinden ayarlamalı PID kontrolü için 75°C sıcaklıkta çalışmanın faydalı olacağı düşünülmüştür. Çalışma sıcaklığında önce teorik hesaplamalar

yapılmıştır. Bu hesaplamaların sonucunda da optimizasyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 11.28. 75°C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=6\ 300$ s)

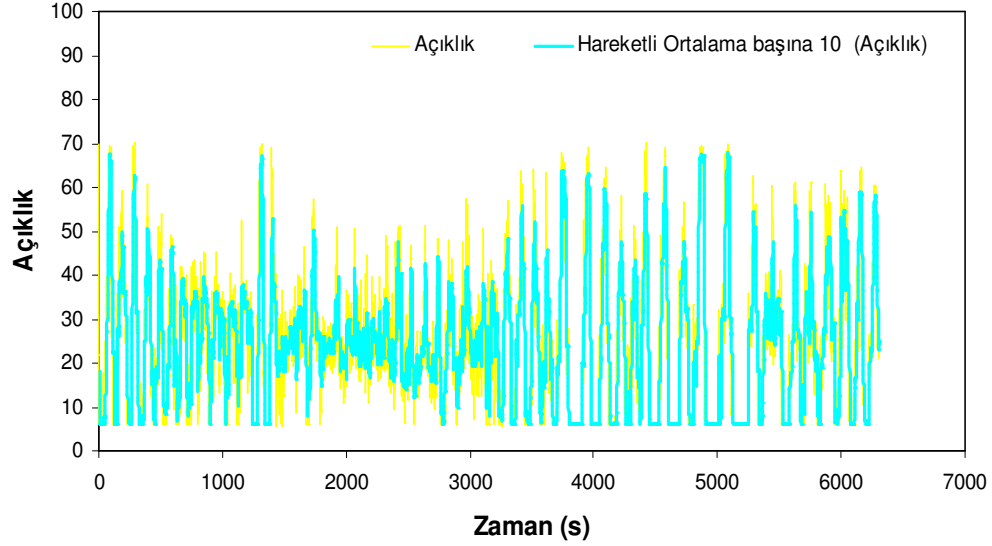
Şekil 11.28'te 75°C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi gösterilmektedir. Optimizasyon programı 70°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneme ile benzer olarak değerlendirilebilir. Enerji denkliklerinden elde edilen değerler bilgisayar programında kullanılarak ulaşılan ısının sistemi yatışkın koşulda sabit tutması sağlanır. Daha sonra polimerleşme tepkimesinin reaktör sıcaklığına etkisi incelenir. Tüm polimerleşme tepkimeleri gibi polimetil metakrilatın polimerleşmesi de ısıveren olduğundan reaktör sıcaklığında teorik olarak 16°C artış olacağı bulunmuştur.



Şekil 11.29. 75⁰C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=6\ 300$ s)

Şekil 11.29'da polimetil metakrilatın polimerleştiği sistemin sıcaklığındaki değişimler gösterilmektedir. Başlatıcı eklenmesi esnasında polimerleşme reaktöründe 74,5–76,5⁰C sıcaklık aralığında dalgalanma gözlenmiştir. Polimerleşme reaktörünün sıcaklığında 3 000 s süresince sıcaklık bandında salınımın azaldığı ve polimerleşme reaktörünün ayarlanan sıcaklığa yaklaştığı deneysel olarak gözlemlenmiştir.

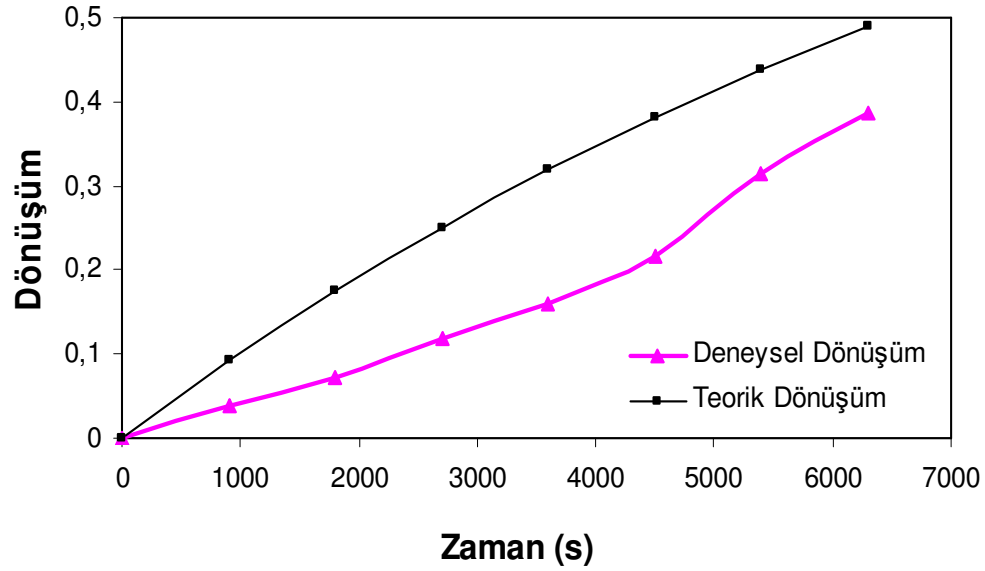
Bu süreden sonra polimetil metakrilat reaktöründe jelleşme sistemin sıcaklık kontrolü üzerinde olumsuz etkiye bulunmaya başlamıştır. Sıcaklık değerinde salınımlarda artış olmuştur. Sıcaklık aralığı 74,5–76,5⁰C bandında hareket etmiştir. Dinamik deneylerle kıyaslandığında kendinden ayarlamalı kontrolün başarılı olduğu görülmektedir. Polimetil metakrilat için 70⁰C gerçekleştirilen ilk kontrollü denemeye göre salınım daha fazla olmuştur. 75⁰C sıcaklıkta gerçekleştirilen bu deneyde sıcaklığın arttırılması ile jel oluşumunun polimerleşme reaktörünün kontrolünü zorlaştırdığı düşünülmüştür. Sonuç olarak, kendinden ayarlamalı PID kontrolün bu sıcaklıkta sistemin kontrolünü başarılı bir şekilde gerçekleştirdiği görülmüştür.



Şekil 11.30. 75⁰C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi ($C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M=4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=6\ 300$ s)

Isıtıcın verimli şekilde çalışması polimerleşme sistemi için oldukça önemlidir. Polimerleşmenin olumsuz sonucu olarak jelleşme ortaya çıkmaktadır. Şekil 11.30'da 75⁰C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi gösterilmiştir.

Başlatıcı eklenmesi ile birlikte ısıtıcı kontrollü olarak çalıştırılmaktadır. Isıtıcı polimerleşme sisteminden çevrimiçi olarak okunan sıcaklık değerine göre kendini ayarlamaktadır. Isıtıcının salınımlarında reaktör sıcaklığına benzer dalgalanmalar görülmektedir. Başlatıcı eklenmesinden sonra oluşan bant geniş olmuş ve 2 000–3 000 saniye aralığında salınım azalmıştır. Bu bölümde ısıtıcının sıcaklık kontrolünde zorlanmadığı görülmektedir. Jelleşmenin başlaması ile ısıtıcı etrafında daha yoğun polimerleşme olmuştur. Sıcaklığın eşit dağılmaması nedeniyle ısıtıcı daha fazla salınım göstermiştir.



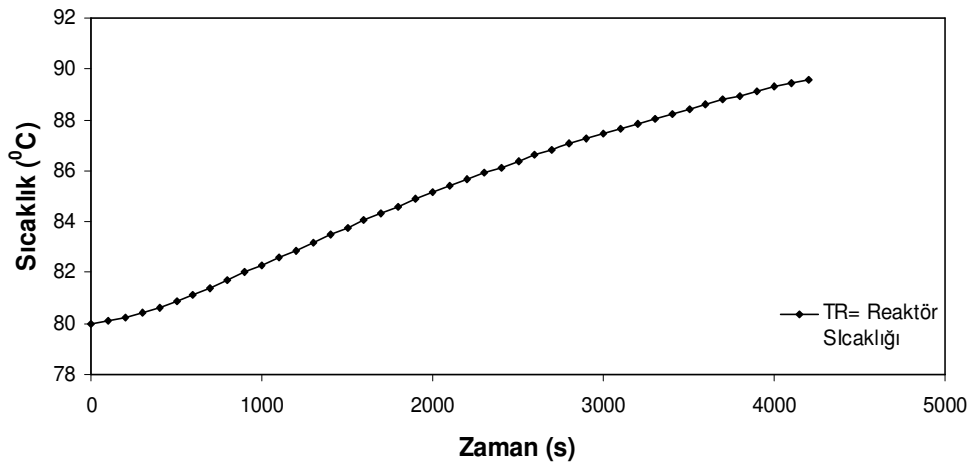
Şekil 11.31. 75°C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen dönüşüm-zaman değişimi ($C_{I0}=0,022$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=6\ 300$ s)

Şekil 11.31'de polimetil metakrilatın 75°C'de polimerleştiği sistem için dönüşümün zamana göre değişimi değerleri gösterilmektedir. Deneysel dönüşüm, teorik olarak bilgisayar programlı optimizasyonla bulunan dönüşüme göre düşük kalmıştır. İstenen değerden bu farklılaşmaya deneyler esnasında ortaya çıkan jelleşmenin sebep olduğu düşünülmüştür. Polimerleşme reaktörüne başlatıcı eklenmesinden sonra polimer oluşumunda 1 800 saniye süresince artışın az olması da başka bir problem olarak kontrollü deneylerde ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 11.9'da polimetil metakrilatın 75°C'de viskozite değerlerinin değişimini gösterilmektedir. Polimerleşme reaktöründen belli aralıklar ile alınan örneklerin viskozimetre yardımıyla molekül ağırlıkları tespit edilmiştir. Polimetil metakrilatın polimerleştiği reaktörde istenen sayıca molekül ağırlık değeri 150 000 iken deney sonucunda 140 577 değerinde kalmıştır.

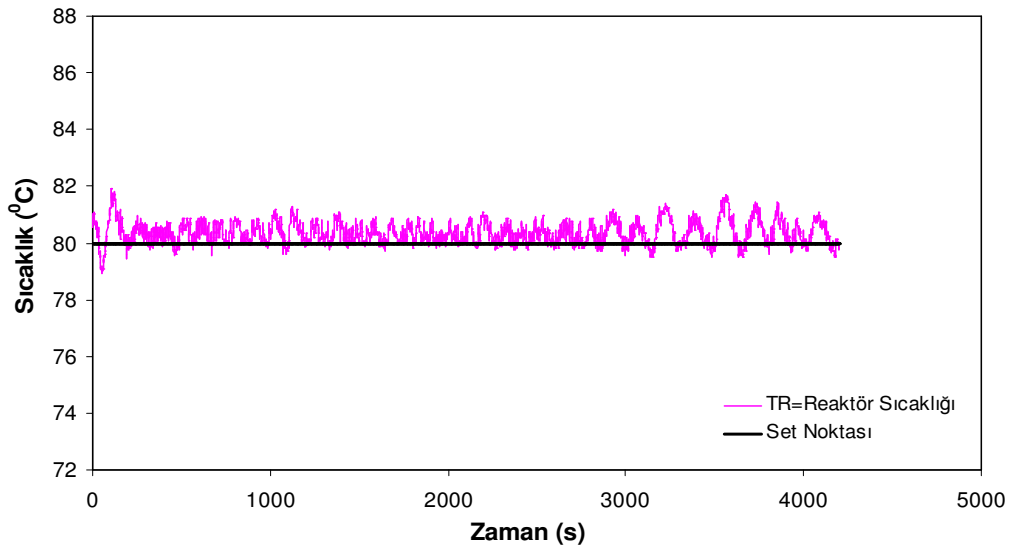
Çizelge 11.9. Polimetil metakrilatın 75°C'de viskozite değerleri

t (s)	μ_i	M_v
1800	0,3726	84 769
2700	0,4106	96 488
3600	0,4204	99 571
4500	0,4346	104 809
5400	0,4753	117 275
6300	0,5445	140 577

Şekil 11.32. 80°C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($C_{I0}=0,016$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200$ s)

Şekil 11.32'de 75°C'de polimetil metakrilat için teorik bilgisayar programı sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi gösterilmektedir. Optimizasyon programı 70°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneme ile benzer olarak değerlendirilebilir. Enerji denkliklerinden elde edilen değerler bilgisayar programında kullanılarak ulaşılan ısının sistemi yatışkın koşulda sabit tutması sağlanır. Daha sonra polimerleşme tepkimesinin reaktör sıcaklığına etkisi incelenir. Tüm polimerleşme tepkimeleri gibi polimetil metakrilatın polimerleşmesi de ısıveren olduğundan reaktör sıcaklığında teorik olarak 10°C artış olacağı bulunmuştur.

Şekil 11.33'de polimetil metakrilatın polimerleştiği sistemin sıcaklığındaki değişimler gösterilmektedir. Başlatıcı eklenmesi esnasında polimerleşme reaktöründe $79\text{--}81,5^{\circ}\text{C}$ ' sıcaklık aralığında dalgalanma gözlenmiştir. Polimerleşme reaktörünün sıcaklığında 3 000 s süresince sıcaklık bandında salınımın azaldığı ve polimerleşme reaktörünün ayarlanan sıcaklığa yaklaştığı deneysel olarak gözlemlenmiştir.



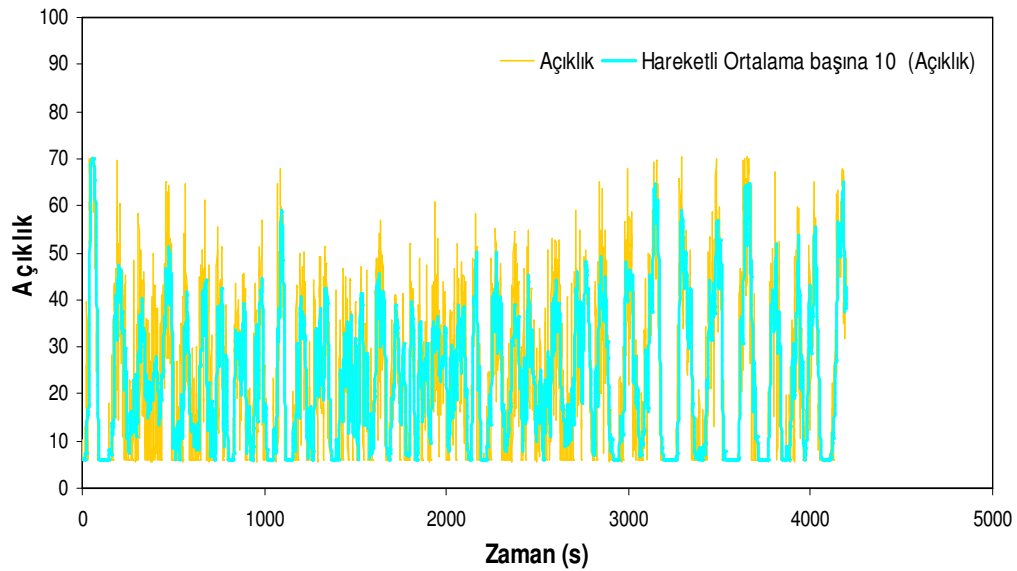
Şekil 11.33. 80°C 'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen sıcaklık-zaman değişimi ($C_{I0}=0,016$ mol/l, $C_M= 4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200$ s)

3 000 saniyeden sonra polimetil metakrilat reaktöründe jelleşme sistemin sıcaklık kontrolü üzerinde olumsuz etkide bulunmaya başlamıştır. Sıcaklık değerinde salınımlarda artış olmuştur. Sıcaklık aralığı $79,5\text{--}81,5^{\circ}\text{C}$ bandında hareket etmiştir. Dinamik deneylerle kıyaslandığında kendinden ayarlamalı kontrolün başarılı olduğu görülmektedir. Dinamik deneylerde polimetil metakrilat için yüksek sıcaklıklarda toplam polimerleşme süresinin sonuna kadar sistem kontrol edilememiştir. Dolayısıyla deneysel çalışma polimerleşme ile ortaya çıkan sıcaklık artışını kontrol etmiştir.

Kendinden ayarlamalı PID kontrolü üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Sıcaklık arttırıldıkça jel oluşumu sistemi daha fazla etkilemeye başlamıştır. 80°C sıcaklıkta gerçekleştirilen üçüncü çalışmada kontrol açısından başarılı olmuştur. Diğer kontrollü deneyler ile karşılaştırıldığında jel oluşumunun sıcaklık kontrolünü daha fazla zorlaştırdığı sonucuna varılmıştır.

Isıtıcın verimli şekilde çalışması polimerleşme sistemi için oldukça önemlidir. Polimerleşmenin olumsuz sonucu olarak jel oluşumu ortaya çıkmaktadır. Şekil 11.34'te 80°C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi gösterilmiştir.

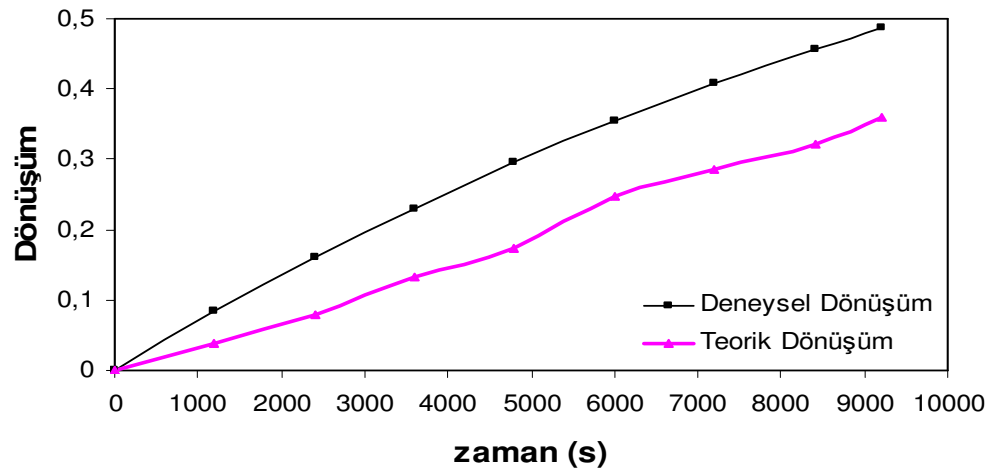
Başlatıcı eklenmesi ile birlikte ısıtıcı kontrollü olarak çalıştırılmaktadır. Isıtıcı polimerleşme sisteminden çevrimiçi olarak okunan sıcaklık değerine göre kendini ayarlamaktadır. Isıtıcının salınımlarında reaktör sıcaklığına benzer dalgalanmalar görülmektedir.



Şekil 11.34. 80°C'de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen ısıtıcı açıklığı-zaman değişimi ($C_{I0}=0,016$ mol/l, $C_M=4,69$ mol/l, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200$ s)

Şekil 11.35’de polimetil metakrilatın 80°C ’de polimerleştiği sistem için dönüşümün zamana göre değişimi değerleri gösterilmektedir. Deneysel dönüşüm teorik olarak bilgisayar programları ile gerçekleştirilen optimizasyonla daha önceden bulunan dönüşüme göre düşük kalmıştır. İstenen değerden bu farklılaşmaya deneyler esnasında ortaya çıkan jelleşmenin sebep olduğu düşünülmüştür.

Polimerleşme reaktörüne başlatıcı eklenmesinden sonra polimer oluşumunda 1 800 saniye süresince artışın az olması da başka bir problem olarak kontrollü deneylerde ortaya çıkmaktadır. Bu sürede polimerleşmenin düşük kalması son polimer dönüşümünü de etkilemektedir. Deneysel polimerleşme hızı teorik olarak önerilen polimerleşme hızı ile aynı olmaktadır. Bunun sonucu olarak ta deneysel ve teorik polimerleşme eğrilerinin birbirine paralel olduğu görülmüştür.



Şekil 11.35. 80°C ’de polimetil metakrilat ile gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen dönüşüm-zaman değişimi ($C_{I0}=0,016 \text{ mol/l}$, $C_M=4,69 \text{ mol/l}$, $M_{nd}=150\ 000$, $t_f=4\ 200 \text{ s}$)

Çizelge 11.10’da polimetil metakrilatın 80°C ‘de viskozite değerlerinin değişimini gösterilmektedir. Polimerleşme reaktöründen belli aralıklar ile alınan örneklerin viskozimetre yardımıyla molekül ağırlıkları tespit edilmiştir.

Polimerin moleköl ağırlığı değeri polimerleşme süresince artış göstermiştir. Polimetil metakrilatın polimerleştiği reaktörde istenen sayıca moleküler ağırlık değeri 150 000 iken deney sonucunda 132 207 değerinde kalmıştır

Çizelge 11.10. Polimetil metakrilatın 80°C'de viskozite değerleri

t (s)	μ_l	M_v
1800	0,3169	68 309
2700	0,4062	95 112
3200	0,4466	107 930
4200	0,5200	132 207

Polimetil metakrilatın sıcaklık kontrolünün çevrimiçi bilgisayarlı kontrolü başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üç farklı sıcaklık için de kendinden ayarlamalı PID kontrol başarılı olarak uygulanmıştır.

12. YORUM VE ÖNERİLER

Bu bölümde polimetil metakrilatın kontrolünün gerçekleştirilmeye çalışıldığı teorik ve deneysel çalışmanın değerlendirmesi, yorumlanması ve edinilen deneyimlerin sonraki çalışmalara yararlı olması için bazı önerilere değinilecektir.

Proses kontrolün amacı sistemin önceden belirlenen yolda hareket etmesini sağlamaktır. Bu yol kimi zaman sıcaklık olabildiği gibi pH, derişim, akış hızı, buhar basıncı gibi kimyasal proseslerin birçok etkeni kontrol çalışmalarında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, soğutma ceketli kesikli bir polimerleşme reaktörünün sıcaklık kontrolü yapılmaya çalışılmıştır. Öncelikle polimetil metakrilat polimeri, metil metakrilat monomeri, toluen çözücüsü ve benzoil peroksit hakkında bilgi edinilmiştir. Araştırmanın diğer bir ana başlığı ise kesikli polimerleşme sistemi ve kesikli sistemin kontrolünün irdelenmesinden oluşmuştur. Farklı sıcaklıklarda metil metakrilat ile yapılan çözelti polimerleşmesi çalışmaları incelenerek değerlendirilmiştir. Daha sonra sistem şartları teorik olarak belirlenmiştir. Literatürden edinilen bilgilerle metil metakrilatın toluen çözücüsü ile çözelti polimerleşmesinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Optimizasyondan elde edilen teorik değerler kontrolün olmadığı dinamik deneylerde kullanılmıştır. Optimizasyonda elde edilen parametrelerin doğruluğu oldukça önemlidir. Dolayısıyla birkaç kez matematiksel işlemlerin kontrol edilmesi faydalı olacaktır. Metil metakrilat monomerinin özellikleri de çalışmanın önemli değişkenlerindendir. Metil metakrilatın kaynama noktasının 100°C olması sebebi ile 90°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmanın mümkün olmadığı deneysel olarak görülmüştür. 70°C altındaki sıcaklıklarda çalışılması halinde ise polimerleşmenin az olacağı düşünülmüştür. Çalışma aralığının $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında olması metil metakrilat sistemi için uygun olacaktır.

Diğer bir etkende metil metakrilat hacminin toluen çözücüsünün hacmine oranıdır. Polimerleşmenin kontrolü açısından ve metil metakrilatın ve benzoil peroksitin toluen çözücüsü içerisinde tam çözünmesi açısından %50 metil metakrilat ve %50 toluen çözücüsünün kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca polimerleşmenin kaçınılmaz sonucu olarak ortaya çıkan jelleşme daha çok metil metakrilat kullanılmasına oranla daha az sorun yaratmıştır.

Isıveren polimerleşme tepkimelerinin sıcaklık kontrolü oldukça zordur. Metil metakrilat monomeri ise düşük kaynama noktası ile kontrolü güç bir çalışma alanıdır. Literatür araştırmasında da değinildiği gibi proses kontrol alanında oldukça geniş bir çalışma alanı oluşturmaktadır.

Dinamik deneylerde sistem değişkenlerinin dikkatli bir şekilde izlenmesi gerekmektedir. Ayrıca sistemin yatışkın koşulunun sağlıklı bir şekilde sağlanması önemlidir. Soğutma suyunun giriş sıcaklığı termometre veya termočiftler yardımı ile ölçülmelidir. Ayrıca soğutma suyunun giriş sıcaklığının polimerleşme boyunca yatışkın olması gerekmektedir. Soğutma suyu giriş ve çıkış bağlantılarının sıkı bir şekilde yerleştirilmesi önemlidir. Dikkat edilmemesi durumunda bağlantılarda oluşabilecek sorun polimerleşme sisteminin tekrarlanması ile sonuçlanabilmektedir.

Polimerleşme reaktörünün üzerinde bulunan girişlere sistem araçlarının hassas bir şekilde yerleştirilmesi gerekmektedir. Kullanılan reaktör, ısıtıcı, karıştırıcı ve azot gazı köpüklendiricisi cam malzemelerdir. Dolayısıyla kırılma problemi oluşabilmektedir. Cam malzemelerin kırılması deney tekrarı ile sonuçlanmaktadır. Polimerleşme reaktörünün kapağının yalıtımı ısı kaybını engellemektedir. Reaktör kapağından ortama hava girmesi ile oksitlenme problemi oluşabilmektedir.

Isıtıcının yalıtımı, ısı kaybının azalmasını sağlamaktadır. Isıtıcı seramik boncuklara tel sarılması ile üretilmektedir. Isıtıcının sarımında uç nokta

reaktörün alt kısmına gelmektedir. Soğutma suyu girişi de reaktörün alt kısmından sağlanmaktadır. Dolayısıyla polimerleşme reaktörünün en soğuk kısmı reaktörün tabanıdır. Isıtıcı sarımının uç kısımda yoğun olması ısı kaybını engellediği gibi ısı iletimini de arttırmaktadır. Isıtıcının mümkün olduğunca metil metakrilat ve toluenden oluşan çözeltiye daldırılması ısı kaybını azaltır.

Azot girişinin reaktörün tabanına yakın olması oksitlenmeyi azaltır. Ayrıca sistemin karıştırmasına yardımcı olur. Oksitlenme başlatıcının aktifliğinin azalmasına yol açmaktadır. Bunun sonucu olarak teorik dönüşüm değerinden sapma meydana gelmektedir. Azot gazı bağlantısının yalıtımı da ısı kaybını azaltmaktadır.

Isı ölçümü termometre ya da termoçift kullanılarak yapılabilir. Termoçiftin hassasiyeti daha fazladır. Termometre yerine termoçift kullanılması sıcaklık ölçümünde daha faydalı olacaktır. Sıcaklık ölçümü polimerleşme reaktörünün ortasından alınmalıdır. Ayrıca termoçiftin ısıtıcıdan uzak olması, reaktörün iç çeperine ve karıştırıcıya temas etmemesi gerekmektedir.

Karıştırıcının konumu karıştırma etkinliğini doğrudan etkilemektedir. Karıştırıcı polimerleşme reaktörünün içinde bulunan çözeltinin yaklaşık dörtte bir yükseklikte olmalıdır. Deneysel olarak bu konumun homojen karıştırmayı arttırdığı gözlenmiştir. Karıştırıcının hızının bir optimum değeri vardır. Yüksek karıştırma hızı sistemin soğumasını sağlarken, düşük karıştırma hızında jel etkisi ortaya çıkar. Metil metakrilatın jel hali göz ile görülebilecek kadar fazla olmaktadır.

Polimerleşme reaktöründen en yüksek sıcaklık değerleri kapağın olduğu üst kısımda oluşmaktadır. Isı kaybını azaltmak için reaktör kapağındaki girişlerden birine geri soğutucu bağlanmıştır. Böylece buharlaşan polimer ve çözücü geri kazanılmıştır.

Dinamik deneylerden elde edilen sonuçlardan sonra su ile yapılan deneylere geçilmiştir. Su deneylerinde bilgisayar programı kullanılarak optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyon için teorik sıcaklık değerleri reaktörün içerisine su doldurularak yapılan deneyden elde edilmiştir. Deney esnasında sistemin yatışkın koşula gelmesi önemlidir. Kendinden ayarlamalı PID kontrol deneyinde her aşama birbirini etkilemektedir. Teorik ya da deneysel hata yapılması durumunda ilk adıma kadar işlemlerin tekrarlanması gerekmektedir. Deneysel su deneylerinde sistemi yatışkın koşula tutan ısıtıcı gücü kontrollü su ve polimer deneylerinde kullanılmıştır. Dolayısıyla bu değerlerde yapılacak deneysel hata deneyin ve hesaplamaların doğruluğunu doğrudan etkilemektedir.

Deneysel hesaplamalarla bulunan sıcaklık değerleri genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID kontrol parametrelerinin bulunmasında kullanılmıştır. Bu parametreler bilgisayar programı ile bulunmuştur. Parametreler ısıtıcının çalışmasını doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla su ile gerçekleştirilen deneyde sıcaklık salınımları da kendinden ayarlamalı PID parametrelerinin değerine bağlı olarak değişmektedir.

Genetik algoritma kullanılarak kendinden ayarlamalı PID kontrollü su deneyi sistemin sıcaklığını kontrol etmiştir. Polimer deneyine benzetilen deneylerde soğutma suyu akış hızı kontrol çalıştıktan sonra birkaç kez değiştirilmiştir. Polimerleşme reaktöründe sıcaklık birden fazla dalgalandığı varsayımından hareket edilmiştir. Bu durumda da kendinden ayarlamalı PID kontrol sistemi sabit sıcaklıkta tutmakta başarılı olmuştur.

Su ile yapılan deneyler kontrol açısından umut verici olmuştur. Çünkü daha önce polimer ile yapılan dinamik deneylerde polimerleşme süresinin sonuna kadar polimerleşme reaktörü kontrol edilememiştir. Dönüşüm değerleri de teorik olarak elde edilen dönüşüme göre kıyaslanmıştır. Sıcaklık artışından çok jelleşme ve katı polimer oluşumu sorun yaratmıştır. Ayrıca yüksek

sıcaklık denemelerinde polimerin bir kısmı buharlaşmıştır. Katı polimer ısıtıcı ve karıştırıcıyı birbirine bağladığı anda reaktörde deneye son verilmiştir.

Sonuç olarak, su deneyleri kontrol açısından oldukça başarılı olmuştur. Üç farklı sıcaklıkta yapılan deneyde de 2⁰C'lik sıcaklık bandında bir dalgalanma olmuştur.

Su ile yapılan kontrol denemelerinden sonra bu çalışmanın asıl amacı olan genetik algoritma kullanılarak elde edilen kendinden ayarlamalı PID kontrolünün metil metakrilatın çözelti polimerleşmesinin gerçekleştiği sisteme uygulanması aşamasına geçilmiştir. Polimerleşme reaktörü özenle kurulmuş ve gerekli monomer çözücü ve başlatıcı ölçümleri yapılmıştır. Deneye başlamadan önce başlatıcı tartımının yapılması ve metanol ölçümünün yapılması önemlidir. Ayrıca pipet, beher vb. gerekli malzemelerde hazır bulundurulmalıdır. Böylece deney daha sorunsuz yapılır.

Genetik algoritma kullanılarak elde edilen kendinden ayarlamalı PID kontrollü sıcaklık deneyleri polimer için de başarılı olmuştur. Su deneylerinden farklı olarak jelleşme ortaya çıkmıştır. Jel etkisinden sonra sıcaklıkta salınım daha yüksek sıcaklık bandında olmuştur. Dinamik deneylerde sistemin kontrolsüz davranışı daha önce de belirtildiği gibi teorik toplam polimerleşme süresi boyunca incelenememiştir. Dolayısıyla kendinden ayarlamalı PID kontrol sistemin polimerleşme süresinin sonunda molekül ağırlığı ve dönüşüm değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Teorik olarak hesaplanan dönüşüm ve molekül ağırlığı değerlerinin deneysel olarak elde edilen değerlerden belli oranlarda saptığı gözlenmiştir. Bu sapmanın her üç kontrollü deneyde de paralellik gösterdiği dönüşüm grafikleri ve viskozite değerlerinde görülmüştür. Bu sapmaya deney sisteminin başında başlatıcı eklenirken sistemin soğumasının neden olabileceği düşünülmüştür.

Bir araştırmacı olarak, proses kontrolün deneysel uygulamasının bir polimerleşme reaktöründe deneysel olarak incelenmesi, proses kontrolün

optimizasyon, dinamik deneyler ve kontrollü deneyler olmak üzere kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi ve bir kimyasal prosesin bilgisayar benzetiminin yapılması elde edilen kazanımlar olarak belirtilebilir.

KAYNAKLAR

1. Hicks, J.A. ve Mohan, W.H., "The Optimal Control of Polymerization Reactors", **Can. J. Chem. Eng.**, 47: 590-597, (1969).
2. Chen, S.A. and Huang, N.W., "Minimum End Time Policies for Batchwise Radical Chain Polymerization", **Chem. Eng. Sci.**, 36: 1295-1305, (1981).
3. Chen, S.A. and Hsu, K.Y., "Minimum End Time Policies for Batchwise Radical Chain Polymerization, The Piecewise Initiator Addition Policy", **Chem. Eng. Sci.**, 43: 1311-1321, (1988).
4. Chen, C.Y., Wang, J.H., Kuo, J.F. and Lee D.Y., "The Performance of a Continuous Reactor of Styrene", **Journal of Chem. Eng. of Japan**, 3: 290-295, (1990).
5. Hasan, A.R., "Soğutma Suyu Çekimli Bir Polimer Reaktörünün Dinamik Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, , Ankara, 2-5 ,(1990).
6. O'Driscoll, K. F. and Ponnuswamy, S. R., "Optimization of a Batch Polymerization Reactor at the Final Stage of Conversion", **Journal Appl. Poly. Sci.**, 39: 1299-1308, (1990).
7. Karagöz, A.R., "Stirenin Polimerizasyonunun Oluştugu Kesikli Bir Reaktörün Çevrimiçi Bilgisayar ile PID Kontrolü", Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, , Ankara, 94-99, (1991).
8. Chang, J. S. and Lai, L. J., "Computation of Optimal Policy for Molecular Weight Control in a Batch Polymerization Reactors", **Ind. Chem. Res.**, 31: 861-868, (1992).
9. Krothapally, M. and Palanki, S., "A Neural Network Strategy for Batch Process Optimization", **Comp. & Chem. Eng.**, 21: 463-468, (1997).
10. Engel, S., Wang, K., Löhl, T. and Stobbe, M., "A Genetic Algorithm for Online-scheduling of a Multiproduct Polymer Batch Plant", **Computers and Chemical Engineering** 24: 393-400, (2000).
11. Karagöz, A.R, Alpbaz, M. ve Hapoğlu, H., "Generalized Minimum Variance Control of Optimal Temperature Profiles in a Polystyrene Polymerization Reactor", **Chem. Eng. and Processing**, 39: 253-262, (2000).
12. Gao, J. and Penlidis, A., "Mathematical Modelling and Computer Simulator/Database for Emulsion Polymerizations", **Progress in Polymer Science**, 27: 403-535, (2002).

13. Qin J., Guo W. and Zhang Z., "Modelling of Bulk Free Radical Polymerization up to High Conversion", ***Polymer***, 43: 4859-4867, (2002).
14. Keramopoulos, A. And Kiparissides, C., "Mathematical Modelling of Diffusion-controlled Free-radical Terpolymerization Reactions", ***Journal of Applied Polymer Science***, 88: 161-176, (2003).
15. Gao, J., Penlidis, A. and Hungenberg, K.D., "Process Modeling and Optimization of Styrene Polymerization", ***Macromol Symp. 2004***, 509-522, (2004).
16. Ponnuswamy, S., Kiparissides, C., Shah, S.L., "Computer Control of a Batch Polymerization Reactor", ***Canadian Soc. for Chem. Eng.***, 2: 690-696, (1983).
17. Kiparissides, C., Ponnuswamy, S., Shah, S.L., "On-line Monitoring of MWD in a Batch Polymerization Reactor by Size Exclusion Chromatography", ***Journal of Liquid Chromatography***, 9: 2411-2423, (1986).
18. Ellis, F.M., Taylor, T.W. and Jensen K.V., "On-line Molecular Weight Distribution Estimating and Control in a Batch Polymerization", ***AIChE Journal***, 40: 455-462, (1994).
19. Bello, T, Maschio, G., Ciari, R. and Scali, C., "Optimal Operation Strategies for Control of Product Quality in Batch Polymerization: Simulation and Experimental Results", ***Journal of Appl. Poly. Sci.***, 55: 945-959, (1995).
20. 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).
21. Karagöz, A.R., Alpbaz, M., Saçak, M. and Erdoğan, S., "Stiren polimer reaktörünün çevrimiçi bilgisayar ile kontrolü", ***Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi***, 11: 31-42, (1996).
22. Clarke-Pringle, T. and MacGregor, J.F., "Nonlinear Adaptive Temperature Control of Multi-product, Semi-batch Polymerization Reactors", ***Computers Chemical Engineering***, 21: 1395-1409, (1997).
23. Crowley, T.J. and Choi, K.Y., "Experimental Studies on Optimal Molecular Weight Distribution Control in a Batch-free Radical Polymerization Process", ***Chemical Engineering Science***, 53: 2769-2790, (1998).

24. Özkan, G., Alpbaz, M., Özen, Ş., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., "Nonlinear Control of Polymerization Reactor", **Computers and Chemical Engineering**, 25: 757-763, (2001).
25. Altınten, A., Alpbaz, M., Erdoğan, S. and Hapoğlu, H., "Control of a Polymerization Reactor by Fuzzy Control Method with Genetic Algorithm", **Computers and Chemical Engineering**, 27: 1031-1040, (2003).
26. Ponnuswamy, S., Kiparissides, C., Shah, S.L., "Optimal Feed-back Control of a Batch Polymerization Reactor", **Proceeding of the 1985 American Control Conference**, New York, 2: 850-856, (1985).
27. Armitage, P.D., Hill, S., Johnson, A.F., Mykytiuk, J. and Turner, J.M.C., "Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate: Part I: Some Kinetic and Modelling Considerations for Isothermal Reactions", **Polymer**, 29: 2221-2228, (1988).
28. Maschio, G., Bello, T. and Scali, C., "Optimal operation strategies to control the molecular weight distribution of polymer product", **Chemical Engineering Science**, 49: 5071-5086, (1994).
29. Ahn, S-M., Chang, S-C. and Rhee, H-K, " Application of Optimal Temperature Trajectory to Batch PMMA Polymerization Reactor", **J. Appl. Polym. Sci.**, 69: 59-68, (1998).
30. Ghosh, P., Gupta, S.K. and Saraf, D.N., "An experimental study on bulk and solution polymerization of methyl methacrylate with responses to step changes in temperature", **Chemical Engineering Journal**, 70: 25-35, (1998).
31. Bennett, B., Krothapally, M., Finney, W. and Palanki, S., "Experimental Implementation of an On-line Optimization Scheme to Batch PMMA Synthesis", **ISA Transactions**, 38: 185-198, (1999).
32. Chang, J.S. and Liao, P-H, "Molecular Weight Control of a Batch Polymerization Reactor: Experimental Study", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38: 144-153, (1999).
33. Jeong, B-G. And Rhee, H-K., "Experimental Validation of the Optimal Trajectory of Initiator Concentration in a Batch MMA Polymerization Reactor", **Journal of Applied Polymer Science**, 78: 1256-1266, (1999).
34. Pan, Y. and Lee, J., " Recursive Data-based Prediction and Quality Control for a Batch PMMA Reactor", **Proceeding of American Control Conference**, New York, 1747-1751, (2000).

35. Andrea, P., "Composition and Thermodynamic Properties of Ablated Vapours of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE", **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 29: 1962-1972, (1996).
36. Felui, J.A., Bassani, C., Sottile, C., Lighthard, G. and Maschio, G., "Thermal Charectarization of the Polymerization of Methyl Methacrylate", **Chemical Engineering Science**, 51: 2793-2798, (1996).
37. Qijin, Z., Ming, H., and Zhai, Y., "Preperation and Fluorescence of Nd³⁺ Doped Poly(methyl mechacrylate) Fibre", **Polymer International**, 41: 413-417, (1996).
38. Bulmuş V., Ayhan, H., and Pişkin, E., "Modified PMMA Monosize Microbead for Glucose Oxidase Immibilization", **The Chemical Engineering Journal**, 65: 71-76, (1997).
39. Matsui, S., "Nanostructure Fabrication Using Electron Beam and Its Application to Nanometer Devices", **PROCEEDING OF THE IEEE**, 85: 629-643, (1997).
40. 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).
41. Hasenwinkel, J.M., Gilbert J.L., Lautenschlager, E.P. and Wixton, R.L., "A Novel High-viscosity, Two-solution Acrylic Bone Cement: Effect of Chemical Composition on Properties", **J. Biomed. Mater. Res.**, 47: 36-45, (1999).
42. Kano, Y., Okamoto, M. and Kotada, T., "Elongational Flow Bireferenge of Poly(methyl methacrylate)/ Poly(vinylidene flouride-co-hexafluoro acetone) Blends", **Polymer**, 40: 2459-2463, (1999).
43. Li, D.J., Cui, F.Z. and Gu, H.Q., "Cell Adhesion of F⁺ Ion Implanted of Intraocular Lens", **Nuclear Instrument and Methods in Physics Reseach B**, 152: 80-88, (1999).
44. Hay, J.N. and Holland, B.J., "The Effect of Polymerization Conditions on the Kinetics and Mechanisms of Thermal Degradation of PMMA, **Polymer Degradation and Stability**, 77: 435-439, (2002).
45. Gilbert J.L., Lautenschlager, E.P. and Wright, D.D., "The Effect of Processing Conditions on the Properties of Poly(methyl metcacrylate) Fibers", **J. Biomed. Mater. Res.**, 63: 152-160, (2002).

46. Omar, M., Hassan, M. and Saito, K., "Optimizing Thermography Depth Probing with a Dynamic Thermal Point Spread Function", ***Infrared Physics & Technology***, 46: 506-514, (2005).
47. Pişkin E., "Polimer Teknolojisine Giriş", ***İnkılap Kitabevi***, Ankara, 1-17, 83-108, (1987).
48. Gürü M. ve Yalçın H., "Malzeme Bilgisi", ***Palme Yayıncılık***, Ankara, 281-319, (2002).
49. Ponnuswamy S.R., Shah S.L. and Kiparissides C., "Computer Optimal Control of Batch Polymerization Reactor", ***Ind. End. Chem. Res.***, 26: 2229-2236, (1987).
50. Biesenberger, J.A. and Capinpin R., " The Quasi-stationary State Approximation in Polymerization Kinetics, ***Journal of Applied Polymer Science***, 16:695-713 (1972).
51. Chen, S.A. and Jeng, W.F., "Minimum End Time Policies for Batchwise Radical Chain Polymerization, ***Chemical Engineering Science***, 33:735-743 (1978).
52. Özcan, A., "OTT Denetleçler İçin Otomatik Ayarlama Teknikleri: Uygulama ve Karşılaştırmalı Bir Çalışma", Yüksek Lisans Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 10 (1998).
53. Altınten, A., "Genetik Algoritma Kullanılarak 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).
54. Ketevanlıoğlu, F., "Soğutma Ceketli Kesikli Bir Polistiren Reaktörünün Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID ile Kontrolü", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 79-82, (2004).
55. Allı, H., Kaya, M., "Genetik Algoritma Kullanılarak PID Kontrol Parametrelerinin Bulunması", ***F.Ü.Fen ve Müh. Dergisi***, 13: 1-8, (2001).
56. Aydın, A., "Kimyasal Proses Dinamiği ve Kontrol" ***İstanbul Üniversitesi Rektörlük Yayın No:37 36 Mühendislik Fakültesi Yayın No:87***, İstanbul 30-32, 508-509, 514-515 (1993).
57. Wang C., Quan, H. "Design of Multiproduct Batch Chemical Process Using Genetic Algorithms", ***Computers Chem. Eng.***, 38: 360-366 (1998).

58. Gallagher, K. and Sambridge, M., "Genetic Algorithms: A Powerful Tool for Large-scale Nonlinear Optimization Problems" , **Computers & Geosciences** 20(7/8): 1229-1236 (1994).
59. Friedrich M. and Perne R., "Design and Control of Batch Reactors – an Industrial Viewpoint-" **Computers Chem. Eng.** 19: 357-368 (1995).
60. Wellstead, P.E., "Self-tuning Systems: Control and Signal Processing " **Wiley** Chichester, 11-13 (1991).

EKLER

EK-1. Yatışkın hal değerlerinin bulunması

Bu bölümde su deneylerinden yararlanılarak enerji denklığı kurulmuştur. Elde edilen parametreler genetik algoritma kullanılarak kendinden ayarlamalı PID kontrolünün yapılmasında kullanılmıştır.

70 °C sıcaklık için;

Su deneyi:

Su deneyinde reaktörün içi su ile doldurulmuş ve reaktör ceketinden 0,5 ml/s akış hızında ve 20°C sıcaklıkta soğutma suyu geçirilmiştir. Reaktör dalgıç ısıtıcı ile ısıtılmıştır ve yatışkın hal koşulları sağlanmıştır. Reaktör sıcaklığı 70°C iken soğutma suyunun çıkış sıcaklığı 62°C olarak bulunmuştur.

Ortalama soğutma suyu sıcaklığı;

$$T = (20 + 62) / 2 = 41 \text{ °C olur.}$$

Bu sıcaklık için $\rho = 991,40 \text{ kg/m}^3$, $C_p = 4179,7 \text{ J/ kg.K}$ değerleri çizelgelerden bulunur.

Reaktör sıcaklığı 70°C için $\rho = 977,6 \text{ kg/m}^3$, $C_p = 4215,7 \text{ J/ kg.K}$ değerleri çizelgelerden bulunur.

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

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V \rho C_p} - \frac{UA[T_R - (T_{cg} + T_{Cs})/2]}{V \rho C_p}$$

EK-1(Devam) Yatışkın hal değerlerinin bulunması

$$\frac{dT_{CO}}{dt} = \frac{mC_{pc}(T_{ci} - T_{co})}{V_c \rho_c C_{pc}} + \frac{UA[T_R - (T_{cg} + T_{Cc})/2]}{V_c \rho_c C_{pc}}$$

$$V \rho_c C_p = 1 * 10^{-3} * 977,6 * 4215 = 4120 \text{ J / K}$$

$$V_c \rho_c C_{pc} = 0,57 * 10^{-3} * 982,3 * 4186 = 2343 \text{ J / K}$$

$$m C_{pc} = 0,5 \frac{ml}{s} * \frac{1m^3}{1 \times 10^6 ml} * 991,4 \frac{kg}{m^3} * 4179,7 * (20 - 62) = 87,1J / s$$

$$0=0 = \frac{87,1}{2343} + \frac{UA[70 - (20 + 62)/2]}{2343}$$

$$UA = 3,003 \text{ J /s K}$$

$$UA=0,718 \text{ cal/s K}$$

$$0 = \frac{Q}{4120} - \frac{3,003 * [70 - (20 + 62)/2]}{4120}$$

$$Q = 87,02 \text{ W}$$

Değeri elde edilir. Bu şartlarda deneysel koşullarda 70°C reaktör içi sıcaklık için bilgisayardan R değeri 110 olarak okunmuştur.

EK-2 Suyun yoğunluk ve özısı değerleri

Çizelge 2.1. Suyun yoğunluk ve özısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi

T (K)	$\rho(\text{kg/m}^3)$	T (K)	$C_p (\text{kJ/kg K})$
273	1000	273	4,117
275	1000	280	4,198
280	1000	300	4,179
285	1000	320	4,180
290	999	340	4,188
295	998	360	4,203
300	997	373	4,218
305	995		
310	993		
315	991,1		
320	989,1		
325	987,2		
330	984,3		
335	982,3		
340	979,4		
345	976,4		
350	973,9		
355	970,9		
360	967,1		
365	963,4		
370	960,6		
373	957,9		

EK-3 Serbest radikal polimerleşmede uzama ve sonlanma basamaklarının aktivasyon enerjileri

Zamanın bir fonksiyonu olarak bir serbest radikal homopolimerleşmede dönüşüm genellikle aşağıdaki eşitlikle açıklanır:

$$\frac{1}{1-x} \frac{\partial x}{\partial t} = k_p \left(\frac{2fk_d I}{k_t} \right)^{0.5}$$

Burada, x; dönüşüm, t; zaman, k_p , k_t ve k_d sırasıyla uzama, sonlanma ve başlatıcı bozunma hız sabitleri, f; başlatıcı etkinlik faktörü ve I; başlatıcı derişimidir.

Serbest radikal polimerleşme hız sabitinin sıcaklıkla bağıntısı genellikle Arrhenius eşitliği ile açıklanabilmektedir:

$$k = A_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

Burada, A_0 ; frekans faktörü, R; uluslar arası gaz sabiti, T; sıcaklık ve E; tepkimenin aktifleşme enerjisidir. Farklı sıcaklıklarda k_p ve k_t ölçümü, iki tepkimenin aktifleşme enerjileri (E_p ve E_t) değerlerinin hesaplanmasını sağlamaktadır.

Eğer bu yaklaşım uygulanırsa, bir homopolimerleşme tepkimesinin toplam aktifleşme enerjisi aşağıda yazıldığı gibi bulunabilir:

$$E_{ov} = E_p - \frac{1}{2} E_t - \frac{1}{2} E_d$$

EK-3 (Devam) Serbest radikal polimerleşmede uzama ve sonlanma basamaklarının aktivasyon enerjileri

Başlatıcı bozunma tepkimesi için aktifleşme enerjisi değeri (E_d) genellikle tahmin edilebilir. E_p ve E_t değerleri ayrı ayrı elde edilemiyorsa, $\left(E_p - \frac{1}{2} E_t \right)$ değeri polimerleşme modelinden bulunabilir.

EK-4 Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık şartlarında optimum işletim koşullarının belirlenmesi

I_0 ' ın belirlenmesi amacıyla %50 dönüşüm oranı için eşitlik kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

$$E_d = 35\,473 \text{ cal/mol K}$$

$$E_1 = E_p + E_d/2 - E_t/2$$

$$E_1 = 5656 + (35473/2) - (1394/2) = 22695.5$$

Örnek Hesaplama:

%50 dönüşüm oranı ve 1400 zincir uzunluğu için yapılan örnek hesaplama;

$$X_d = 0.5, L_{nd} = 1400, f = 0.5$$

$$B = \frac{M_0 X_d}{f L_{nd}}$$

$$B = \frac{6.092 \times 0.5}{0.5 \times 1400} = 0.004351$$

$$\frac{35473}{2(35473 - 22695.5)} \ln \left(1 - \frac{0.004351}{I_0} \right) + \frac{0.004351}{I_0 (1 - 0.004351/I_0)^{0.5}} = 0$$

Deneme-yanılma yöntemi kullanılarak denklemin sıfır yapan optimum başlatıcı başlangıç konsantrasyonu $I_0 = 0.0047 \text{ mol/l}$ olarak bulunmuştur.

$$A_1 = (2f)^{1/2} A_p A_d^{1/2} A_t^{-1/2}$$

$$A_1 = (2 \times 0.5)^{1/2} (2.94 \times 10^6)^{1/2} (1.25 \times 10^{18})^{1/2} (5.20 \times 10^8)^{-1/2}$$

$$A_1 = 1.44145 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

EK-4 (Devam) Minimum tepkime zamanı için sabit sıcaklık şartlarında optimum işletim koşullarının belirlenmesi

$$D = \frac{A_1}{A_d(2f)}$$

$$D = \frac{1.44145 \times 10^{11}}{1.25 \times 10^{18} (2 \times 0.5)}$$

$$D = 1.15316 \times 10^{-7}$$

$$W = -\ln(1 - X) = -\ln(1 - 0.5) = 0.693$$

Bulunan değerler eşitlik 19'da yerine koyulduğunda;

$$y = \frac{1}{RT} = \frac{1}{(E_d - E_1)} \ln \left(\frac{W}{2DI_0^{0.5} (1 - (1 - B/I_0)^{0.5})} \right)$$

$$y = \frac{1}{(35473 - 22695.5)} \ln \left(\frac{0.693}{2 (1.15316 \times 10^{-7}) (0.0047)^{0.5} (1 - (1 - (0.004351/0.0047))^{0.5})} \right)$$

Buradan reaktör içi sıcaklığı $T = 358.97 \text{ K}$ ($= 85.97^\circ \text{C}$) olarak bulunur.

$$t_f = -\frac{1}{A_d \exp(-E_d/y)} \ln \left(\frac{B}{I_0} \right)$$

$$t_f = -\frac{1}{(1.25 \times 10^{18}) \exp(-35473/(1.987 \times 358.97))} \ln \left(\frac{0.004351}{0.0047} \right) = 244.7 \text{ dk}$$

EK-5 Farklı zincir uzunlukları için optimum işletim koşulları

Çizelge 5. 1. Farklı zincir uzunlukları için optimum işletim koşulları

$L_{nd} = 600$			
X_d	0,4	0,5	0,6
$I_0, \text{ mol/L}$	0,0086	0,0108	0,0129
$T, ^\circ\text{C}$	99,6	95,3	91,5
$t_f, \text{ dakika}$	29,3	55,7	84,5
$L_{nd} = 800$			
X_d	0,4	0,5	0,6
$I_0, \text{ mol/L}$	0,0065	0,0081	0,0097
$T, ^\circ\text{C}$	96,2	92,3	88,5
$t_f, \text{ dakika}$	51,8	83	133,7
$L_{nd} = 1000$			
X_d	0,4	0,5	0,6
$I_0, \text{ mol/L}$	0,0052	0,0065	0,0076
$T, ^\circ\text{C}$	93,8	89,8	86
$t_f, \text{ dakika}$	70,63	120,9	203
$L_{nd} = 1200$			
X_d	0,4	0,5	0,6
$I_0, \text{ mol/L}$	0,0043	0,0054	0,0065
$T, ^\circ\text{C}$	92	88	84,2
$t_f, \text{ dakika}$	76,7	145,8	262,4

EK-5 (Devam) Farklı zincir uzunlukları için optimum işletim koşulları

Çizelge 5. 2. Farklı zincir uzunlukları için optimum işletim koşulları

$L_{nd} = 1400$			
X_d	0,4	0,5	0,6
$I_0, \text{ mol/L}$	0,0037	0,0047	0,0056
$T, ^\circ\text{C}$	90,5	86	82,5
$t_f,$ dakika	103	244,7	360,5
$L_{nd} = 1800$			
X_d	0,4	0,5	0,6
$I_0, \text{ mol/L}$	0,00118	0,00148	0,00177
$T, ^\circ\text{C}$	79,2	75,4	72
$t_f,$ dakika	497	916	1433,6
$L_{nd} = 2000$			
X_d	0,4	0,5	0,6
$I_0, \text{ mol/L}$	0,00106	0,00133	0,00159
$T, ^\circ\text{C}$	78,3	74	71
$t_f,$ dakika	551	1026	1560

EK-6 Monomer dönüşümü için örnek hesaplama

Polimerleşme tepkimesi süresince metil metakrilatın polimetil metakrilata dönüşen yüzdesini hesaplamak için, kesikli reaktörden alınan örnekler metanolde çöktürüldükten sonra, süzdürülüp kurutulmuştur. Sonra tartılmış ve polimer ağırlığı belirlenmiştir. Yüzde dönüşüm oranı aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$\%Dönüşüm = \frac{PW V_t}{5 V_s \rho_s} \times 100$$

Burada; 5 alınan örnek hacmi (ml)

PW: Katı polimetil metakrilat polimer ağırlığı

V_t : 1 000 ml tepkime karışımının toplam hacmi

V_s : 700 ml monomer hacmi

ρ_s : 0,94 g/cm³ metil metakrilat yoğunluğu

1. deney sonucunda alınan ilk örnekte polimer ağırlığı 0,4477 g olarak bulunmuştur.

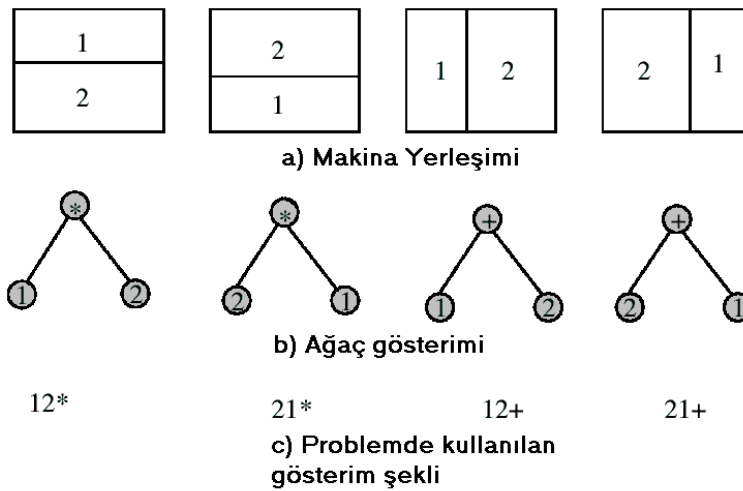
$$\%Dönüşüm = \frac{0,4477 \times 1000}{5 \times 700 \times 0,94} \times 100$$

% Dönüşüm=13, 62 olarak bulunur.

EK-7 Fabrika yerleşiminin optimizasyonu

Makine yerleşiminin optimizasyonu imalat sisteminin malzeme transportunu minimize etmek ve dolayısıyla maliyeti düşürmek için yapılır. Transport edilen malzemenin miktarını düşürmenin önemine rağmen geleneksel metotlar ile malzeme transportu esnasında geçen zaman belirlenememektedir. Günümüzdeki imalat sistemleri kısa sürelerde çevrimlerini tamamlayarak ürün çıkartabilmektedir. Dolayısıyla aralardaki malzeme hareketinin üretilebilirliğe etkisi çok fazla olmaktadır. Bu çalışmada yerleşim planı, sistemin dinamik karakteristikleri ve çalışma koşulları göz önünde bulundurularak, çevrim zamanı ve üretilebilirlik gibi sistem performansını karakterize eden değişkenlere bağlı olarak optimize edilmiştir.

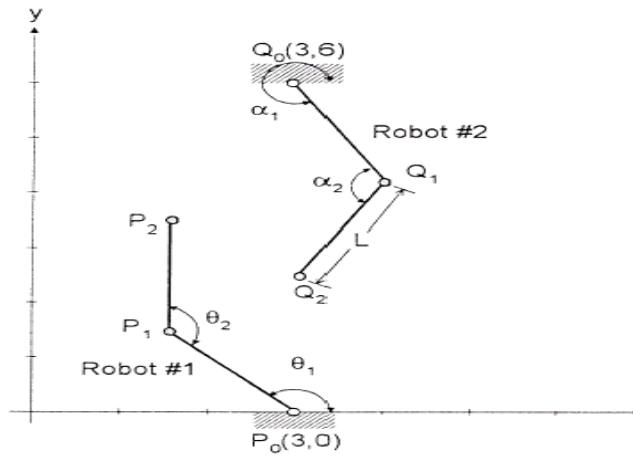
Populasyonlar GA ile analiz edilmesi kolay diziler halinde elde edilmiştir. Ayrıca simülasyon yardımıyla mevcut çözüm değerlendirilmiş ve GA ile tekrar optimizasyon sağlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda GA'nın iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.



Şekil 7.1. Fabrika yerleşimi probleminde kullanılan gösterim şekilleri

EK-8 Çok kollu robotların çarpışmasız hareketi

Bu çalışmada birden fazla koldan oluşan robot sistemin sabit engellere çarpmadan hareketinin yanı sıra hareketli çevre ve engellerle de çarpışmadan hareket etmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Yörünge denklemleri dizilere çevrilmiş ve böylece GA çarpışmasız minimum hareket yolunu hesaplamak için kullanılmıştır.



Şekil 8.1. Problemden çarpışmasız hareketi incelenen iki ilişkili düzlemsel iki robot

GA tekniğinde genelde ikili sayı sisteminden oluşan diziler kullanılsa da artık bu standardın dışında bir gösterim daha sık kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada kayan noktalı vektör gösterimi kullanılmıştır. Yörüngeler direk olarak kayan noktalı vektörler şeklinde kodlanmıştır. Bu şekilde kodlamanın avantajı ikili sisteme göre çok daha hassas olmasıdır.

Uyumluluk fonksiyonu yörünge uzunlukları, dengeli dağılım ve çarpışma durumu göz önünde bulundurularak elde edilmiştir. Başlangıç popülasyonu ise Bezier eğrileri ile oluşturulmuştur. Bezier eğrisini tanımlamak için 4 noktaya ihtiyaç vardır. Elde edilecek eğri 1. ve 4. noktalardan geçer, 2. ve 3. noktalar ise kontrol noktalarıdır ve eğrinin şeklini belirler. İlk popülasyon bu EK-8 (Devamı) Çok kollu robotların çarpışmasız hareketi

şekilde elde edildikten sonra GA ile daha sonraki yörüngeler uyumluluk fonksiyonu göz önünde bulundurularak hesaplanır.

İki ilişimli düzlemsel iki robotun haricinde 3 serbestlik dereceli Puma benzeri iki robot için de benzer şekilde formülasyon yapılmıştır. Bu ortam öncekinden farklı olarak statik engeller de içermektedir.

Klasik GA (ikili diziler) kullanıldığında yüzlerce kuşak beklemek gerekirken bu çalışma sonucunda 30–40 kuşak sonra iyi sonuçlar alınabildiği görülmüştür. Bu çalışma sadece sonuçlarıyla değil, GA tekniğine yeni operatörler ve yaklaşımlar getirmesi açısından da önemlidir.

EK-9 MMA optimizasyonu için kullanılan bilgisayar programı

```

block data
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
DATA T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA,XA/0.0,10.,1,0,0,0,0,100*.0/
end

REAL I,M,IO,MO,MUO,MW,Mn,k1,kd
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
C *****
C SABITLERIN GIRISI
C *****
DATA Ap,Ad,At,Ep,Ed,Et/1.2E9,3.75E16,2.113E8,9630,33740,1014/
DATA R,v,MW,f/1.987,1,100.11,.5/
DATA IO,MO,MUO,A,VT/0.03,4.69,0.,0.,1/
C *****
C TANIMLAMALAR
C *****
A1=Ap*SQRT(Ad/At)
E1=(2*Ep+Ed-Et)/2
ALFA=f*(IO/MO)
open(unit=1,file='104.dat')
5  write(*,*)'P2='
  READ(*,*)P2
C10  FORMAT(F7.1)
  WRITE(1,11)P2
11  FORMAT(1X,'P2=',F9.1)
  I=IO
  M=MO
  X=0.0
  T=0.0
  MUO=0.0
c   Mn=0.
  C=-P2*Mo
    write(*,*)(E1-Ed),A1
  To=Ed/(SQRT(2*f*I)*A1*C*(E1-Ed))
  To=-E1/(R*log(To))
    write(*,*)To
  TH=To
    write(*,*)'To=',TH
  WRITE(1,*)' t (s) TH (C) CI (mol/l) CM (mol/l) %X Mn
*   SMn'
  WRITE(1,*)'-----
*-----'
  THA=TH-273
  WRITE(1,15)T,THA,I,M,X,Mn,SMn

```


EK-9 (Devamı) MMA optimizasyonu için kullanılan bilgisayar programı

```

15  FORMAT(1X,F6.1,4X,F6.2,3X,F8.6,4X,F8.6,3X,F6.4,3X,F8.1,3X,F8.1)
20  kd=Ad*EXP(-Ed/(R*TH))
    k1=SQRT(2*f*Io)*A1*EXP(-E1/(R*TH))
C   *****
C   MODEL DENKLIKLERI
C   *****
    DI=-kd*I
    DM=-k1*M*SQRT(I/Io)
    DMUO=(2-V)*Mo*ALFA*kd*(I/Io)

    CALL INTI(T,DT)
    CALL INTD(I,DI)
    CALL INTD(M,DM)
    CALL INTD(MUO,DMUO)

    SmolMo=Mo*VT
    SmolM=M*VT
    Smollo=Io*VT
    Smoll=I*VT
C   PW:Reaksiyonla olusan polimer agirligi
    PW=(SmolMo-SmolM)*MW
C   PM:Polimerin t anindaki mol sayisi
    PM=(Smollo-Smoll)
    PMW=PW/PM
    SMn=PMW*2

    TH=Ed/(SQRT(2*f*I)*A1*C*(E1-Ed))
    TH=-E1/(R*LOG(TH))
    THB=TH-273
    X=1-(M/Mo)
    Mn=MW*Mo*X/MUO
    A=A+1
    IF(A.eq.10.) GOTO 25
    GOTO 35
25  WRITE(1,30)T,THB,I,M,X,Mn,SMn
30  FORMAT(1X,F7.1,3X,F6.2,3X,F8.6,4X,F8.6,3X,F6.4,3X,F8.1,3X,F8.1)
C   WRITE(1,32)T,TH
C32  FORMAT(1X,F7.1,3X,F6.2)
    A=0.
C35  IF((X.LE.0.2995).or.(X.GE.0.3005)) GOTO 20
35  IF((X.LE.0.49).or.(X.GE.0.51)) GOTO 20
    IF ((Mn.LT.148000).or.(Mn.GT.152000)) GOTO 5
C   IF ((Mn.LT.103800).or.(Mn.GT.104200)) GOTO 5
    STOP

```

EK-9 (Devamı) MMA optimizasyonu için kullanılan bilgisayar programı

END

Subroutine INTI(TD,DTD)

c ÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄ

c Integration, independent variable section

common/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)

JN=0

goto (6,5,1,1), IOD

6 JS=2

JS4=4

goto 7

5 JS=JS+1

if(JS.eq.3) JS=1

```
if(JS.eq.2) return
```

7 DT=DTD

$$3 \text{ TD} = \text{TD} + \text{DT}$$

T=TD

return

1 JS4=JS4+1

```
if(JS4.eq.5) JS4=1
```

```
if(JS4.eq.1) goto 2
```

```
if(JS4.eq.3) goto 4
```

return

$$2 \text{ DT} = \text{DTD} / 2.0$$

goto 3

$$4 \text{ TD} = \text{TD} + \text{DT}$$
$$DT=2.0*DT$$

T=TD

return

end

Subroutine INTD(x,DX)

c ÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄ

c Integration, dependent variable section

common/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)

$$J_N = J_{N+1}$$

goto (9,8,3,3), IOD

c First-order

9 $X=X+DX*DT$

return

c Second-order

EK-9 (Devamı) MMA optimizasyonu için kullanılan bilgisayar programı

```

8 goto (1,2), JS
1 DXA(JN)=DX
  X=X+DX*DT
  return
2 X=X+(DX-DXA(JN))*DT/2.0
  return
c          Runge-kutta method
3 goto (4,5,6,7), JS4
4 XA(JN)=X
  DXA(JN)=DX
  X=X+DX*DT
  return
5 DXA(JN)=DXA(JN)+2.0*DX
  X=XA(JN)+DX*DT
  return
6 DXA(JN)=DXA(JN)+2.0*DX
  X=XA(JN)+DX*DT
  return
7 DXA(JN)=(DXA(JN)+DX)/6.0
  X=XA(JN)+DXA(JN)*DT
  return
end

```

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜNTÜRK, Ali Emre
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 11.09.1980 Biga/Karabiga
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (356) 228 05 27
 e-mail : aliemreunturk@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl.	2007
Lisans	Cumhuriyet Üni./ Kimya Müh. Böl.	2003
Lise	Tokat Anadolu Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2005	Se-na Tekstil Tokat	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce.

Yayınlar

- Üntürk A. E., Çağlayan M. O.,Özcan H.,Güler H.,”Ordu-Ünye Bentonitinin Katyonik Aktifleştirme Koşullarının Ham Zeytinyağı Ağartılması Süreci ile Belirlenmesi”, **XI. Ulusal Kil Sempozyumu**, İzmir, 2003.
- Üntürk A. E., Çağlayan M. O.,Özcan H., “Ağartma Toprağının Heterojen Yapılı Adsorban Olarak Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi”, **XI. Ulusal Kil Sempozyumu**, İzmir, 2003.

Hobiler: Olta balıkçılığı, su sporları