

**POLİMER REAKTÖRLERİNİN OPTİMİZASYONU VE
POLİMER MOLEKÜL AĞIRLIĞININ PID KONTROL
İLE KONTROLÜNÜN İNCELENMESİ**

Çetin RAUF

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Çetin RAUF tarafından hazırlanan POLİMER REAKTÖRLERİNİN OPTİMİZASYONU VE POLİMER MOLEKÜL AĞIRLIĞININ PID KONTROL İLE KONTROLÜNÜN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans 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.Mustafa ALPBAZ

Üye : Prof.Dr.Sebahat ERDOĞAN

Üye : Prof.Dr.Müjgan ÇULFAZ

Üye : Prof.Dr.Hale HAPOĞLU

Üye : Doç.Dr.Nursel DİLSİZ

Tarih : 28/09/2006

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.

Çetin RAUF

**POLİMER REAKTÖRLERİNİN OPTİMİZASYONU VE POLİMER
MOLEKÜL AĞIRLIĞININ PID KONTROL İLE KONTROLÜNÜN
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Çetin RAUF

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2006**

ÖZET

Polimer endüstrisi günümüzde oldukça önemli bir sanayi kolu haline gelmiştir. Polimer reaktörlerinde istenen özelliklerde ürün elde etmek için sistem değişkenlerinin ve ortam şartlarının kontrolü gerekmektedir. Polimer ürünlerinin özelliklerini polimerin molekül ağırlığı dağılımı etkilemektedir. Dolayısıyla polimerlerde kaliteli ürün elde etmek için molekül ağırlığı dağılımının dar olması istenmektedir. Bu çalışmada, stirenin polimerleştiği polimer reaktörünün sıcaklık kontrolü yapılmaya çalışılmıştır. Stirenin radikalik çözelti polimerleşmesinin gerçekleştiği reaktörde, çözücü olarak hacimce %30 oranında toluen ve %70 stiren başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Minimum molekül ağırlık dağılımını verecek optimum koşullar Hamiltonian yöntemine göre optimizasyon yapılarak bulunmuş ve elde edilen reaktör sıcaklığı kontrol edilerek istenilen molekül ağırlığına ulaşmak amaç olarak belirlenmiştir. Reaktör sıcaklığı PID kontrol ile kontrol edilmeye çalışılmıştır. Bu nedenle farklı yöntemlerle PID kontrol parametreleri teorik olarak bulunmuş ve PID kontrol ile polimer reaktör sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiştir.

En uygun PID kontrol parametreleri teorik analiz sonucu elde edilerek deneysel olarak PID kontrol davranışı incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda %15 sapmayla istenilen sayıca ortalama moleköl ağırlığına ulaşılmıştır. Ancak PID denetimi ile sıcaklık kontrolünde istenilen performansın sağlanmadığı görülmüştür.

Bilim Kodu :603.02.02
Anahtar Kelimeler : Stiren, PID, sıcaklık kontrolü, kesikli reaktör
Sayfa Adedi :146
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

OPTIMIZATION OF POLYMER REACTORS AND INVESTIGATION OF POLYMER MOLECUL WEIGHT CONTROL WITH PID CONTROL

(M. Sc. Thesis)

Çetin RAUF

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

Sebtember 2006

ABSTRACT

In our contamprorary, polymer technology has become an important part of the industry. To obtain a product with desired properties, system variables and environment a conditions need controlling. Polymer molecular weight distribution (MWD) effects polymer product properties, thus, to increase the quality of the polymer product a narrow distribution is needed. In this study, temperature control of styrene polymerization reactor has been studied 30% of toluene ,70% of styrene and benzoil peroxide for inifiator are used in the reactor. To obtain minimum (MWD) , optimal operation conditions were obtained using Hamiltonian optimization method. The optimal temperature was tried to hold on the optimal values with PID control system. PID control tuning parameters were found using different tuning methods and the theoretically temperature control of the system was investigated . From this analysis best PID control parameteres were chosen and used in the experimental control studies.

Theoretical results and experiment data were compared and it was found that their is a deviation of 15% in number average molecular weight and PID controllers does not give the desired performance for temperature control.

Science Code	:603.02.02
Key Words	: Styrene, PID, temperature control, batch reactor
Page Number	:146
Advisor	: Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN' a, manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşlarım Ali Emre ÜNTÜRK ve Sevtap KARAKURT'a, bu günlere gelmemi sağlayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	3
2.1. Polimer Reaktörünün Optimizasyonu Ve Modellemesi.....	3
2.2. Polimer Reaktörünün Kontrolü.....	6
3. POLİMERLER.....	12
3.1. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi.....	12
3.2. Tanımlar ve Polimerlerin Sınıflandırılması.....	14
3.3. Polimer Teknolojisinin Hammaddeleri.....	19
3.4. Polimerlerin Yapısı.....	24
3.4.1. Bağlar.....	24
3.5. Polimerlerde Isıl Geçişler.....	31
3.6. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	33
3.6.1. Ortalama molekül ağırlığı.....	35
3.6.2. Molekül ağırlığı dağılımı.....	36
3.7. Polimer Çözeltileri ve Jel Hali.....	37

Sayfa

3.7.1. Polimerin çözülmesi.....	37
3.7.2. Jel hali	41
3.7.3. Polimer çözeltilerin viskozitesi.....	42
3.8. Polimerlerin Sentezi.....	58
3.8.1. Zincir polimerleşmesi.....	50
3.8.2. Radikal polimerleşme.....	50
4. STİREN POLİMERLEİMESİNİN KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELİ.....	56
4.1. Stirenin Serbest Radikallık Polimerleşme Kinetiği.....	56
4.2. Soğutma Ceketli Kesikli Bir Polimer Reaktörün Matematiksel Modeli.....	59
4.3. Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri	61
5. KESİKLİ STİREN POLİMERLEŞME REAKTÖRÜNÜN OPTİMİZASYONU.....	62
5.1. Kesikli Polimerleşme Reaktörlerinin Optimizasyon Kontrolü.....	62
5.2. Minimum Sürede Optimal Başlatıcı Rejimi.....	62
5.3. Minimum Dağılımlılık Sıcaklığı Rejimi.....	64
6. POLİMERİZASYON REAKTÖRLERİNİN KONTROLÜ.....	67
6.1. Proses Tanımı.....	67
6.2. PID Kontrol Algoritmasına Genel Bir Bakış.....	68
6.3. Basamak Testi.....	69
6.4. Kontrol Yöntemleri.....	74
6.4.1. Cohen-Coon parametre tayini.....	74
6.4.2. İntegral ilişkisi ile ayarlama yöntemi	75
6.4.3. FOPTD(First order plus time delay) model için önerilen yöntem.....	76

Sayfa

6.4.4. IMC(Internal model kontrol) yöntemi.....	79
6.4.5. Ziegler-Nichols yöntemi.....	79
6.5. PID kontrol algoritması.....	80
7. DENEY YÖNTEMİ VE APARAT TANITIMI.....	82
7.1. Deney Düzeneği.....	82
7.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Temel Ölçümler.....	94
7.2.1. Benzoil peroksitin kristallendirilmesi.....	84
7. 2.2. Stiren dönüşümünün hesaplanması.....	85
7. 2.3. Viskozite ortalama molekül ağırlık hesabı.....	85
8. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR	88
8.1.TEORİK SONUÇLAR.....	88
8.1.1. Optimizasyon.....	88
8.1.2. PID Kontrol.....	91
8.2. Deneysel sonuçlar.....	106
9.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	117
KAYNAKLAR.....	119
EKLER.....	122
EK-1. Optimizasyon sonucu elde edilen %50 dönüşüm için sıcaklık, başlatıcı ve monomer derişimi ile ortalama molekül ağırlıkları.....	123
EK-2. PID kontrol parametrelerinin hesaplanması.....	124
EK-3. Monomer dönüşümü için örnek hesaplama.....	130
EK-4. Viskozite ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama.....	131
EK-5. Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	146

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Optimizasyon sonucu elde edilen değerler (%50 dönüşüm).....	123
Çizelge 3.1. Monomer dönüşüm için örnek hesaplama sonuçları	130
Çizelge 3.1. Kovalent bağların özellikleri.....	25
Çizelge 3.2. Hidrojen bağlarını özellikleri.....	29
Çizelge 3.3. Bazı çözücü ve polimerler için çözünürlük parametreleri.....	39
Çizelge 3.4. Viskozite tanımları ve ilgili semboller.....	42
Çizelge 3.5. Bazı polimerlerde çözücü sistemlerinin mark houwink sabitleri.....	46
Çizelge 4.1. Deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığı bir numune için örnek hesaplama sonuçları.....	132
Çizelge 4.2. Deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığı bir deney için örnek hesaplama sonuçları.....	133
Çizelge 5.1. Sistem değişkenleri.....	65
Çizelge 6.1. İntegral ilişkisi ile ayarlama yöntemin de pıd kontrol parametreleri için a ve b sabitleri.....	75
Çizelge 6.2. Foptd için önerilen kontrol parametre denklemleri.....	78
Çizelge 8.1. Matematiksel modelin çözümünde kullanılan kinetik sabitler ve parametreler.....	88
Çizelge 8.2. Pıd ve pı kontrol parametrelili.....	91
Çizelge 8.3. Optimizasyon sonucu elde edilen optimum çalışma koşullar.....	106
Çizelge 8.4. Pıd ve pı kontrolü için yapılan çalışma koşulları	112

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Polietilen polimeri.....	14
Şekil 3.2. Alümina silikat.....	16
Şekil 3.3. Selülozdan üretilen polimerler.....	19
Şekil 3.4. Etilenden üretilen polimerler.....	20
Şekil 3.5. Propilenden üretilen polimerler.....	21
Şekil 3.6. Butadienden üretilen polimerler.....	22
Şekil 3.7. Asetilenden üretilen polimerler.....	23
Şekil 3.8. Hidrojen bağı.....	28
Şekil 3.9. Polistirende tg'nin molekül ağırlığı ile değişimi.....	30
Şekil 3.10. Yarı kristalin polimerlerde ısı geçişler.....	32
Şekil 3.11. Polimer özelliklerinin molekül ağırlığı ile değişimi.....	33
Şekil 3.12. Molekül ağırlık dağılımı.....	36
Şekil 3.13. Kapiler viskometreler(a) ostwald; (b)ubbelohde.....	46
Şekil 4.1. Viskozite konsantrasyonu zaman la değişimi	132
Şekil 4.2. Polimer reaktörünün deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığının zaman la değişim.....	133
Şekil 6.1. James watt'ın makinesi.....	67
Şekil 6.2. Açık devre basamak testi için blok diyagramı.....	69
Şekil 6.3. Proses reaksiyon eğrisi.....	70
Şekil 6.4.I. Mertebeden bir sistemin basamak yanıtı.....	72
Şekil 6.5.I. Yaklaşım için fopdt model parametreler.....	72
Şekil 6.6. II.Yaklaşım için fopdt model parametreleri.....	73

Şekil	Sayfa
Şekil 6.7. Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı.....	80
Şekil 7.1. Kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları.....	82
Şekil 7.2. Stiren polimerizasyonunun olduğu ceketli bir kesikli reaktörün PID ile kontrolünün yapıldığı deneysel sistem.....	84
Şekil 7.3. Ubbelohde viskozimetresi.....	86
Şekil 7.4. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi	87
Şekil 8.1. Farklı başlatıcı derişimlerinde elde edilen optimum sıcaklık değişimleri.....	89
Şekil 8.2. Reaksiyon eğrisinin zaman la değişimi.....	90
Şekil 8.3. PID kontrol (Cohen-Coon) reaktör sıcaklığı-Zaman grafiği ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.75$, $\tau_I=1.761$, $\tau_d=0.2671$).....	92
Şekil 8.4. PID kontro (CohenCoon) sisteme verilen elektirk enerji miktarı Zaman(s) grafiği($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.75$, $\tau_I=1.761$, $\tau_d=0.2671$).....	92
Şekil 8.5. PID kontrol foptd(ISE_1) reaktör sıcaklığı-Zaman ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.381$, $\tau_I=1.116$, $\tau_d=4.062$).....	93
Şekil 8.6. PID foptd(ISE_1) sisteme verilen elektirk enerji miktarı- Zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.381$, $\tau_I=1.116$, $\tau_d=4.06$)	93
Şekil 8.7 PID kontrol foptd($ITAE_1$) reaktör sıcaklığı-Zaman ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=13.105$, $\tau_I=1.568$, $\tau_d=0.288$).....	94
Şekil 8.8. PID kontrol foptd ($ITAE_1$) sisteme verilen elektirk enerji miktar Zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=13.105$, $\tau_I=1.568$, $\tau_d=0.288$).....	94
Şekil 8.9. PID kontrol(IAE_2) reaktör sıcaklığı- Zaman ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=3.963$, $\tau_I=4.738$, $\tau_d=0.072$).....	95
Şekil 8.10 PID foptd(IAE_2) sisteme verilen elektirk enerji miktarı- Zaman(s)($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=3.9634$, $\tau_I=4.738$, $\tau_d=0.072$).....	95
Şekil 8.11. PID kontrol foptd(ISE_2) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=3.493$, $\tau_I=3.492$, $\tau_d=0.072$).....	96

Şekil	Sayfa
Şekil 8.12. PID foptd(ISE ₂) sisteme verilen elektrik enerji miktarı-Zaman (T=92°C,K _c =3.493, τ_I =3.492, τ_d =0.072).....	96
Şekil 8.13. PID kontrol foptd(ITA E ₂) reaktör sıcaklığı-Zaman (T=92°C,K _c =4.642, τ_I =6.725, τ_d =0.289).....	97
Şekil 8.14. PID foptd(ITA E ₂) sisteme verilen elektirk enerji miktarı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =4642, τ_I =6.725, τ_d =0.289).....	97
Şekil 8.15. PID kontrol(IMC, tc=0.2) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =14.945, τ_I =6.875, τ_d =0.0387).....	98
Şekil 8.16. PID (IMC,Tc=0.2) sisteme verilen elektirk enerji miktarı- Zaman(s) (T=92°C,K _c =14.945, τ_I =6.875, τ_d =0.0387).....	98
Şekil 8.17. PID kontrol(IMC, tc=0.3) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =12.731, τ_I =6.875, τ_d =0.0387).....	99
Şekil 8.18. PID (IMC,tc=0.3) sisteme verilen elektirk enerji miktarı- Zaman(s) (T=92°C,K _c =12.731, τ_I =6.875,Td=0.0387).....	99
Şekil 8.19. PID kontrol(IMC, tc=0.4) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =11.088, τ_I =6.875, τ_d =0.0387).....	100
Şekil 8.20. PID (IMC,tc=0.4) sisteme verilen elektirk enerji miktarı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =11.088, τ_I =6.875, τ_d =0.0387).....	100
Şekil 8.21. PID kontrol(Ziegler-Nichols) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =13, τ_I =1.5, τ_d =0.0375)	101
Şekil 8.22. PID (Ziegler-Nichols) sisteme verilen elektirk enerji miktarı Zaman(s) (T=92°C,K _c =13, τ_I =1.5, τ_d =0.0375).....	101
Şekil 8.23. PI kontrol (Cohen-Coon) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =9.85, τ_I =2.012).....	102
Şekil 8.24. PI kontrol(Cohen-Coon) sisteme verilen elektirk enerji miktarı- Zaman(s)(T=92°C,K _c =9.850, τ_I =2.012).....	102
Şekil 8.25. PI kontrol (ITAE) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) (T=92°C,K _c =8.854, τ_I =2.220).....	103
Şekil 8.26. PI kontrol(ITAE) sisteme verilen elektirk enerji miktarı (T=92°C,K _c =8.854, τ_I =2.220).....	103

Şekil	Sayfa
Şekil 8.27. PI kontrol (Ziegler-Nichols) reaktör sıcaklığı-Zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=97.500$, $\tau_I=2.497$).....	104
Şekil 8.28. PI kontrol(Ziegler-Nichols) sisteme verilen elektirik enerji ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=97.500$, $\tau_I=2.497$)	104
Şekil 8.29. Polimer reaktör sıcaklığının zaman la değişimi ($x_d=0,50$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=90$ dk).....	106
Şekil 8.30. Polimer reaktörünün soğutma suyu sıcaklığı zamanal değişimi ($x_d=0,50$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=90$ dk).....	107
Şekil 8.31. Polimer reaktörünün dönüşümü zamanla değişimi teorikve deneysel olarak ($x_d=0.50$, $i_0=0.0185$ mol/l, $m_0=6,09$ mol/l, $t_f=90$ dk).....	107
Şekil 8.32. Polimer reaktörünün molekül ağırlığı zaman la değişimi deneysel olarak($x_d=0,50$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,09$ mol/l, $t_f=90$ dk).....	108
Şekil 8.33. Polimer reaktörünün iç sıcaklığının zaman la değişimi ($x_d=0,40$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=60$ dk).....	108
Şekil 8.34. Polimer reaktörünün soğutma suyun sıcaklığı zaman la değişimi ($x_d=0,40$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=60$ dk).....	109
Şekil 8.35. Polimer reaktörünün dönüşümü zaman la değişimi teorik ve deneysel olarak ($x_d=0,40$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=60$ dk)	109
Şekil 8.36. Polimer reaktörünün molekül ağırlığının zaman la değişimi deneysel olarak ($x_d=0,40$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=60$ dk).....	110
Şekil 8.37. Polimer reaktör sıcaklığının zamanla değişimi ($x_d=0,30$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=35$ dk).....	110
Şekil 8.38. Polimer reaktörünün soğutma suyu sıcaklığı zaman la değişimi ($x_d=0,30$, $i_0=0,0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=35$ dk).....	111
Şekil 8.39. Polimer reaktörünün dönüşümü zaman la değişimi teorik ve deneysel olarak ($x_d=0.30$, $i_0=0.0185$ mol/l, $m_0=6,092$ mol/l, $t_f=35$ dk).....	111

Şekil	Sayfa
Şekil 8.40. Polimer reaktörünün molekül ağırlığının zaman la değişimi deneysel olarak ($x_d = 0.30$, $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 35 \text{ dk}$).....	112
Şekil 8.41. Polimer reaktörünün iç sıcaklığının zaman la değişimi , deneysel ve teorik pıd sıcaklık kontrol ($x_d = 0,50$, $I_0 = 0,0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 5200 \text{ s}$).....	113
Şekil 8.42. Polimer reaktörünün soğutma suyu sıcaklığı zaman la değişimi deneysel ve teorik pıd sıcaklık kontrol ($x_d = 0,50$, $I_0 = 0,0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 5200 \text{ s}$).....	113
Şekil 8.43. Polimer reaktörünün monomer dönüşümü zaman la değişimi teorik ve deneysel olarak ($x_d = 0.50$, $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 5200 \text{ s}$).....	114
Şekil 8.44. Polimer reaktörünün molekül ağırlık dağılımının zaman la değişimi deneysel olarak olarak ($x_d = 0.50$, $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 90 \text{ dak}$).....	114
Şekil 8.45. Polimer reaktörünün iç sıcaklığının zaman la değişimi deneysel ve teorik PI sıcaklık kontrolü ($x_d = 0,50$, $I_0 = 0,0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 8500 \text{ (s)}$).....	115
Şekil 8.46. Polimer reaktörünün soğutma suyun sıcaklığı zaman la değişimi deneysel ve teorik PI kontrolü ($x_d = 0,50$, $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 5200 \text{ (s)}$).....	115
Şekil 8.47. Polimer reaktörünün monomer dönüşümü zamanla değişimi teorik ve deneysel olarak ($x_d = 0.50$, $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 5200 \text{ (s)}$).....	116
Şekil 8.48. Polimer reaktörünün molekül ağırlığının zaman la değişimi deneysel olarak ($x_d = 0,50$, $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $m_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 5200 \text{ s}$).....	116

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

A	Isı aktarım alanı, (m ²)
A_i	k _i hız sabiti için Arrhenius faktörü, (1/s)
C_p	Karışımın öz ısısı, (cal/gmol°C)
C_{pc}	Soğutma suyunun öz ısısı, (cal/gmol°C)
D_i	Karıştırıcı çapı, m
D_{LM}	Logaritmik ortalama çap, m
D_t	Reaktör iç çapı, m
E_i	k _i hız sabitinin aktivasyon enerjisi, cal/molK
f	Başlatıcı etkinlik faktörü
g	Jel etkisi
H	Hamiltonian
I	Başlatıcı konsantrasyonu, gmol/l
I₀	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu, gmol/l
I*	Başlatıcı radikali
k_c	Reaktör duvarının ısı iletkenliği, w/m°C
k_d	Başlatıcının parçalanma hız sabiti, s ⁻¹
k_i	Başlama hız sabiti, L/mols
km	Monomere transfer hız sabiti, L/mols
k_p	Büyüme hız sabiti, L/mols
kr	Karışımın ısı iletkenlik katsayısı, w/mols
ks	Çözücüye transfer hız sabiti, L/mols
kt	Sonlanma hız sabiti, L/mols
kte	Birleşerek sonlanma hız sabiti, L/mols
ktd	Orantısız sonlanma hız sabiti, L/mols
K_c	Oransal kontrol sabiti
K_v	Viskozite sabiti
m	Monomer konsantrasyonu, gmol/l
M₀	Başlangıç monomer konsantrasyonu, mol/l

Kısaltmalar

MI	Ağırlıkça polimer dağılım momenti
MU	Sayıca polimer dağılım momenti
T	Sıcaklık, °C
T₀	İlk sıcaklık, °C
Tr	Reaktör iç sıcaklığı, °C
Ts	Soğutma suyu sıcaklığı, °C
t	Zaman, sn

Kısaltmalar

t_f
 V
 W_m
 W_s
 X_d
 M^*
 M_n
 M_v
 α_m
 α_p
 α_s
 k
 ΔH
 Δh
 Δp
 μ
 ρ_m
 ρ_p
 ρ_s
 τ

Açıklama

Reaksiyon süresi, sn
 Toplam karışım hacmi, m³
 Monomerin molekül ağırlığı, g/mol
 Çözücünün molekül ağırlığı, g/mol
 İstenilen monomer dönüşümü
 Monomer radikali
 Sayıca ortalama molekül ağırlığı, g/mol
 Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, g/mol
 Monomerin termal ayırma sabiti, K⁻¹
 Polimerin termal ayırma sabiti, K⁻¹
 Çözücünün termal ayırma sabiti, K⁻¹
 Lagrange's çarpanı
 Reaksiyon ısısı
 Yükseklik farkı
 Basınç farkı
 Viskosite, cp
 Monomerin yoğunluğu, g/l
 Polimerin yoğunluğu, g/l
 Çözücünün yoğunluğu, g/l
 Zaman sabiti

1. GİRİŞ

Polimer terimi, monomer adı verilen basit birimlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan makromoleküller için kullanılır. Polimerler, bitkisel veya hayvansal kaynaklardan doğal olarak elde edilebileceği, doğal kaynaklardan kimyasal veya mekanik işlemler sonucunda sentetik olarak da üretilebilirler.

Dünyadaki yaşam, DNA, RNA ve proteinler gibi polimerlere bağlı olduğundan dolayı, aslında polimerler yaşamın kendisi kadar eskidir. İlk sentetik polimer, hayvanların derisindeki proteinlerin çapraz bağlanmış hale getirilmesiyle elde edilen deridir. Polimerler, günlük hayatımızda oyuncaktan raf malzemesine kadar birçok malzemenin üretilmesi için gereklidir.

Polimer üretimi dünyada sürekli olarak artmaktadır. Polimerik malzemelerin üretimi yılda milyonlarca tonla ifade edilen değerlere ulaşmıştır. 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 kazanmaktadır.

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 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 yayın çıkarılmasına sebep olmuştur.

Polimer endüstrisinde istenilen özellekte polimer eldesi ekonomik olarak da önem taşımaktadır. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı polimer özelliklerini ve reolojik özellikleri etkiler.

Reaksiyon sıcaklığı, polimer reaktörlerinin kalite kontrolünde en önemli işletme değişkenidir. Sıcaklığın set noktasından sapmasının minimize edilmesi ürün kalitesini ve kesikli reaktörde değişkenliği azaltır. Sıcaklık kontrolü ise sistemin doğrusal olmaması ve zamanla değişken özellikler göstermesi nedeniyle oldukça zordur. Aynı zamanda prosesin ısı aktarım karakteri de, polimer viskozitesinin zamanla değişiminden dolayı değişir.

Yapılan çalışma teorik ve deneysel aşamalardan oluşmuştur. Teorik çalışmada, stirenin kesikli polimerleşme tepkimesi için kütle ve enerji denklemleri kurulup, Euler yöntemi ile çözümleri yapılmıştır. Bu optimizasyon çalışmasının sonucunda bulunan optimum koşullarda deneyler yapılmıştır.

Deneysel çalışma da, reaktör %70 oranında stiren ve %30 oranında toluen ile doldurulmuş ve başlatıcı olarak benzoil peroksitin atılmasıyla beraber, reaktör sıcaklığı PID kontrol ile kontrol edilmiştir.. 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.

2. 1. Polimer Reaktörünün Optimizasyonu ve Modellemesi

Chen S. A. ve Huang N. W., (1981); kesikli reaktörde stirenin serbest radikal çözelti polimerleşmesi için minimum son zaman problemini çalışmışlar. Deneysel çalışmalarda, hesaplanan ortalama molekül ağırlığından hissedilir bir sapma olduğunu görmüşlerdir.

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

Chen C. Y., ve ark., (1990); stirenin sıvı asıltı polimerleşmesi üzerine sürekli borusal reaktörde çalışmışlar. Deneyler sonucunda, monomer dönüşümlerinde kararsızlıklar olduğunu görmüşlerdir.

O'Driscoll K. F. ve Ponnuswamy S. R., (1990); performans göstergesinde kullanılan başlatıcı miktarını gösteren serbest radikal polimerleşme reaktörüne dinamik matris yöntemini uygulamışlar. Bu çalışmaların deneysel geçerliliği, jel etkisi basit korelasyonlarla ve basit modellerle giderilmeye çalışıldığı için sınırlı kalmıştır.

Hasan A. R., (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 bağlı olarak değişen polimer viskozite denklemi geliştirmiştir.

Chang J. S. ve Lai L. J., (1992); gerçek polimerleşme sistemi için kullanılabilecek bir algoritma bulma amacı ile iki basamak yöntemini modifiye etmişlerdir. Ama bu yaklaşımı deneysel olarak doğrulayamamışlardır.

Abel ve ark., (2000); endüstriyel bir yarı kesikli reaktörün operasyonunu optimize etmişlerdir. Reaktörde ısı veren polimerleşme tepkimesi gerçekleştirilmiş ve hedefleri kesiklilik süresinin minimize edilmesini seçmişlerdir. Kalite ve güvenlikle ilgili sınırlamalar gibi işletim sınırlamalarını da dikkate almışlardır. Sıcaklık artışının belli bir limiti aşmaması gerektiğinden, soğutucu sistem arızalarını da dikkate aldılar. Optimizasyonları, detaylı bir proses modeline dayanmaktaydı. Optimizasyon için, indirgenmiş bir model geliştirdiler ve besleme akış hızı ve reaktör sıcaklığı gibi değişkenlerin yörüngelerini hesapladılar. Sonuçlarına göre, kesiklilik süresi önemli derecede azaltılabilmektedir.

Tyner ve ark., (2000); laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli serbest radikal polimerleşme reaktörlerinin matematiksel modellemesi ve optimizasyonunu araştırmışlardır. Tepkime hız kurallarını kullanarak matematiksel modellerini oluşturmuşlardır. Modellerinin geçerliliğini sağlamak için, monomer dönüşümü, polimer kütle dağılımı, sayısal ortalama molekül ağırlık, ağırlık ortalama molekül ağırlık ve çoklu dağılımlılık indisinin model tahminlerini, pilot ölçekli ve laboratuvar ölçekli reaktörlerin çevrim dışı ölçümleri ile kıyaslamışlardır. Sonra, operasyon kısıtlamalarını dikkate alarak, son polimer ürününün çoklu dağılımlılık indisini minimize edecek şekilde, geçerliliğini tespit ettikleri modeli kullanarak optimum başlatıcı ve monomer akış hızını hesaplamışlardır.

Wang ve ark., (2000); genetik algoritmanın 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.

Gao J. ve Penlidis A., (2002); sıvı asıltı polimerleşmesi üzerine çalışmışlar ve polimer endüstrisindeki ticari değerini vurgulamışlardır. Sıvı asıltı polimerleşmesinde; kütle denklikleri, enerji denklikleri, ölü polimer molekülleri ve radikal denklikleri ile parçacık denkliklerini çıkarmışlardır.

Qin J. ve ark., (2002); polimerleşme sürecini, düşük dönüşüm, jel etkisi ve cam etkisi olarak üç kısımda ele almışlar, MMA(Metil mekatriilat), EMA(Etil mekatriilat) ve Stiren polimerleşmesinde bu üç etkiyi deneysel ve teorik olarak hesaplayıp model denkliklerini çıkarmışlardır.

Vemuri, (2004); bir optimizasyon çalışması yapmıştır. Optimum çözümü hesaplamak için, önce, bir model kullanmıştır. Sonra, kesinliği sağlamak için, operasyon süresince, optimum çözüm üzerinde periyodik düzeltmeler yapmıştır. Bu periyodik düzeltmeler için ölçüm bazlı yaklaşım ve simülatör temelli yaklaşım olmak üzere iki yaklaşım ileri sürmüştür. İleri sürdüğü optimizasyon algoritmasını yarı kesikli reaktörde gerçekleşen dört farklı tepkimeye uygulamıştır. Sonuçta, ileri sürdüğü optimizasyon yöntemini farklı simülasyon örnekleriyle göstermiştir. Bir biyoreaktörde yaptığı uygulama sonucu, her iki yaklaşımın da geleneksel açık döngü operasyonuna göre üstün performans gösterdiğini ortaya koymuştur.

Rantow ve ark., (2005); yüksek sıcaklıkta, n-bütil akrilatın yarı kesikli çözelti polimerleşme reaktörü için optimum sıcaklık ve besleme akış hızının hesaplanması ve uygulanmasını araştırmışlardır. Alkil akrilatların yarı kesikli reaktörde çözelti polimerleşmesi için mekanik bir model geliştirmişlerdir. Model parametrelerini (tepkime hız sabitleri), dönüşüm, ortalama molekül ağırlığı, çift bağların sayısı ve dallanma nokta sayısının çevrim dışı ölçümlerinden hesaplamışlardır. Parametre hesaplanması için kullanılan alanların dışında kalan alanlarda yapılan ölçümler ile modelin geçerliliği sağlanmıştır. Modeli kullanılarak, çözücü, monomer çözeltisi ve

başlatıcı çözeltisi akımlarının optimum profillerini hesaplamışlardır. Hesaplanan optimum reçeteye göre reaktörü çalıştırmışlar ve ölçümlerin reçetenin optimumluğunu doğruladığını bulmuşlardır.

Zavala ve ark., (2005); poliüretan kopolimerleşme reaktörünün dinamik optimizasyonunu çalışmışlardır. Dinamik optimizasyon formülasyonu, çok karmaşık ve doğrusal olmayan bir diferansiyel denklemlili sisteme dönüşmüştür. Doğrusal olmayan diferansiyel denklemlili optimizasyon problemi, eşzamanlı bir yaklaşım kullanılarak çözülmüştür. Esas proses kontrol hedefi, işletim kısıtlamaları dikkate alınarak ve polimer ağı (jel molekül) oluşmadan, istenen süre içinde molekül ağırlığı dağılımının maksimizasyonudur. Normalde, poliüretan üretimi kesikli reaktörlerde yapılmaktadır. Halbuki kesikli operasyon, düşük molekül ağırlığı dağılımına yol açmakta ve proses etkin bir şekilde gerçekleştirilmezse, polimer ağı elde etme olasılığı her zaman mevcut olmaktadır. Çalışmalarında, 1,4-bütadienol ve diamin eklenmesiyle ve reaktör sıcaklık profilinin manipülasyonu ile jel noktasının başlamasından kaçınılmasına dikkat edilerek, yarı kesikli proseste yüksek molekül ağırlığı elde etmenin mümkün olduğunu bulmuşlardır.

2. 2. Polimer Reaktörünün Kontrolü

Hicks J. A, ve ark., (1969); kontrol değişkeni olarak sıcaklık ve başlangıç derişimini kullanarak optimal kontrol probleminin çözümü üzerine çalışmışlar. Ama çeşitli hesaplama problemleri yüzünden başarısız olmuşlardır.

Scali C., ve ark., (1995); kontrol edilebilen sayıca molekül ağırlıklı ürünü ve istenen ortalama molekül ağırlığını garanti eden bir optimal sıcaklık profilini sağlamaya çalışmışlardır.

Akkaya E., (1996); soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörünün Self-tuning PID ile kontrolünü yapmıştır. %50 dönüşümde ve 500 zincir sayısında stiren üretimi gerçekleştirmeyi amaçlamıştır. Farklı başlatıcı derişimlerinde, sınırlamanın M_d ve X_{nd} ile yapıldığı optimum sıcaklık profillerini teorik olarak oluşturmuştur.

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.

Clarke-Pringle T. ve McGregor J. F., (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 ayarlamının gerektiğini bulmuşlardır.

Crowley T. J. ve Choi K. Y., (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 metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hedef polimer zincir uzunluk dağılımının kontrolü için, ilk olarak, 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 Kalman filtresi genişletilmiş 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. Simülasyonlar ve deneyler sonucunda, kesikli bir polimerleşme prosesinin tüm polimer zincir uzunluğu dağılımının kontrolünün mümkün olduğu ortaya konulmuştur.

Mezghani M. ve ark. (2001); baca kimyasal üretmek için kullanılan yarı kesikli bir kimyasal reaktörün sıcaklık kontrolünü çalışmışlardır. Reaktörlerini farklı akışkanlı ısıtma/soğutma sisteminden oluşturmuşlardır. İstenen sıcaklık profilini sağlamak için, kesikli model tahmini kontrol isimli bir yinelemeli bilgi kontrolü seçmişlerdir.

Özkan G. ve ark., (2001); ceketli bir kesikli reaktörde gerçekleşen serbest radikal çözültü polimerleşmesine doğrusal olmayan temelli kontrol uygulamışlar ve istenen monomer dönüşümü ve molekül ağırlığına ulaşmak için kontrolün performansını incelemişlerdir. Polimer kalite özellikleri için optimum sıcaklık profillerini, Hamiltonian optimizasyon metodu kullanarak değerlendirmişlerdir. Optimum yörünge için, ceketli polimerleşme reaktörünün kütle ve enerji denkliklerini içeren simülasyon programı kullanmışlardır. Simülasyon 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, 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 simülasyon sonuçlarını deneysel kontrol verileriyle karşılaştırmışlardır ve sonuçta kontrol simülasyon programının

kontrol edilen reaktör sıcaklığının davranışını ifade ettiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca, doğrusal olmayan model temelli kontrolün reaktör sıcaklığını optimum yörüngede başarıyla tuttuğunu gözlemlemişlerdir.

Zeaiter J. ve ark., (2002); yarı kesikli bir reaktörde, stirenin sıvı asıltı polimerleşmesinde, ürün parçacık boyut dağılımının ve molekül ağırlık dağılımının değişimini belirleyen detaylı bir dinamik model geliştirmişlerdir. Yeni bir kinetik gösteren bir sistem kullanılmış ve monomer dönüşümü, parçacık boyutu dağılımı ve molekül ağırlık dağılımını belirten denge denkliklerinden oluşan model oluşturulmuştur. Model denklikleri, sıfır bir rejimden psedo-yığın rejimine geçişteki yüksek monomer dönüşümlü difüzyonun kontrol ettiği kinetiği de içermektedir. Model tahminlerinin deneysel sonuçlarla uyum sağladığı bulmuşlardır. Parçacık büyümesinin ve parçacık boyut dağılımının monomer akış hızından büyük oranda etkilendiği bulmuşlardır. Reaktör sıcaklığının, monomer akış hızındaki değişikliklere karşı duyarsız olan molekül ağırlık dağılımı üzerinde büyük etkisi olmuştur. Bu bulgular deneysel olarak da doğrulanmıştır. Sonuç olarak, parçacık boyutu dağılımının kontrolü için monomer akış hızını kullanmanın, molekül ağırlık dağılımının kontrolü için de reaktör sıcaklığının kullanılmasının uygun olduğunu ortaya koymuşlardır.

Altınten A. 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 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.

Hanai T. ve ark., (2003); istenen fizikokimyasal özelliklerdeki polibütadienin hazırlanmasında başlangıç şartlarının belirlenmesi için, polimerin fizikokimyasal karakterini (cis formdaki polimer oranı, çoklu dağılımlılık indisi-PDI ve kesikli polimerleşme prosesinin başlangıç şartlarından dönüşüm oranı) tahmin etmek için fuzzy nöral ağ (FNN) modelini kurmuşlardır. FNN modelin dönüşüm oranının, cis formdaki polimer oranının ve PDI'nin ortalama mutlak hataları sırasıyla % 7.13, 0.23 ve 0.17 olmuştur. Kurulan FNN modeli ve genetik algoritmayı, güvenilirlik indisi ile birlikte kullanılarak, istenen fizikokimyasal karakteristikteki proses şartları ve dönüşüm oranını hesaplamışlardır. Hesaplanan ve gerçek proses şartları arasında %3,9'luk bir ortalama bağıl hata bulmuşlardır.

Ng C. W. ve Hussain M. A., (2004); doğrusal olmayan yarı kesikli bir polimerleşmenin doğrudan kontrolü için ters hibrit nöral ağ (HNN) kullanmışlardır. Bu hibrit modeller, nominal şartlarda ve farklı dış etkilerde, polimerleşme reaktörünü ayarlanan sıcaklıkta tutacak kontrol stratejisi kullanmaktadır. Karşılaştırma amacıyla, standart nöral ağları ve PID kontrol edicileri de uygulamışlar ve simülasyon sonuçları, özellikle adaptif bir algoritmanın uygulandığı durumlarda HNN'nin avantajını ve sağlamlığını ortaya koymuştur.

Mitra ve ark., (2004); çalışmalarında, yarı kesikli epoksi polimerleşme prosesinin optimal sonuçlarını, baskın olmayan sınıflandırma genetik algoritma II-NSGA II (nondominated sorting genetic algorithm) ile elde etmişleridir. Hedefleri, en az zamanda, belli bir çoklu dağılımlılık indisinde (PDI) mümkün olan en yüksek sayısal ortalama molekül ağırlık (M_n)'ta polimeri üretmek olarak seçmişlerdir. Dolayısıyla, M_n 'yi maksimize etmeyi ve tepkime süresini minimize etmeyi hedeflemişlerdir. Karar değişkenleri olarak farklı girdilerin ekleme profillerini ve tepkime süresinin kendisini alırken, çoklu dağılımlılık indisini de sınırlandırma değeri olarak almışlardır. Diğer bir optimizasyon çalışmalarında, optimum zaman çerçevesi için, zaman aralıkları, saat başı malzeme eklemek yerine, saat boyunca belli aralıklarla malzeme eklemeye dönüştürmüşlerdir.

3. POLİMERLER

3. 1. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk basamak doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddelerin kullanılmasıdır. Doğal polimerik maddelerin kullanımı çok eski tarihlere kadar uzanır. “Pre-Columbian” zamanlarında dahi, Güney ve Orta Amerika yerlilerinin bazı ağaçlardan elde ettikleri lateksi koagüle ederek doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir. Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddelerin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Bu ve diğer dezavantajları nedeniyle doğal polimerler yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş doğal polimerlere, başka bir ifade ile yarı sentetik polimere bırakmışlardır.

1770’de Priestly’in kâğıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (“rubber”) dediği doğal kauçuk, ancak 1939 yılında, İngiltere’de Macintosh ve Hancock, Amerika’da Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebilmiştir. Böylece, su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri, vb. gibi çeşitli ürünlerin üretimi başlamıştır. Doğal kauçuğun bu modifiye formlarının kullanımı, otomotiv endüstrisinde hızlı gelişime paralel olarak artmıştır.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin, ilk ürünü 1868’de Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloid’dir. Araştırmacı pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirerek, plastik teknolojinin ilk ürünü olan bu yarı sentetik polimeri hazırlamıştır. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi, gibi malzemelerin yapımında kullanılmıştır.

Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland, 1907’de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır. Bakalit adıyla

anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok plastik parçaların üretiminde değerlendirilmiştir.

Hermann Staudinger'in, 1924'de, "Makro Molekül Hipotezi"ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Doğal kauçuğun ve polistirenin, küçük birimlerin bir arada bulunduğu uzun zincirli moleküllerden oluştuğunu ileri sürerek polimer üretiminin deneme yanılma yaklaşımından kurtulmasına neden olan araştırmacı, bu çalışmalarıyla Nobel Ödülü almıştır.

Makromolekül hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetilmetakrilat, 1929'da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Aynı yıllarda üretilen polisülfid (Thiokol) kauçuğu ilgi ile karşılanmıştır.

1930'da ilk defa üretilen polistiren ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşı'nda önem kazanan stiren-butadien kopolimeri (SBR sentetik kauçuğu) polimer teknolojisinde önemli ürünler olmuşlardır. 1931'de yine bir sentetik kauçuk olan neopren (Dupren) üretimi başlamıştır.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon'dur. Wallace Carothers doğrusal zincir polimerleşmesi ile polyester ve poliamid üretimini başlatan ilk araştırmacıdır. Bu araştırmacı tarafından 1935'de sentez edilen Naylon 6,6 DuPont firması tarafından 1938'de üretim programına alınmıştır. Aynı yıllarda, Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka açılmasıyla Naylon 6'yı sentez etmiş, bu da 1939'da I. G. Farben tarafından, Perlon ticari adıyla üretilmeye başlanmıştır.

II. Dünya Savaşı'nın hemen öncesindeki yıllarda birçok önemli polimer sentez edilmiştir. 1936'da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinilasetat, 1937'de R. J. Plunkett tarafından poliüretan, 1938'de teflon ticari adı ile anılan politetrafloretilen, 1939'da melamin-formaldehit (formika) reçineleri üretilmiştir. 1940'da G. E. Rochow tarafından silikonların hammaddesi olan silanlar, aynı yılda Amerika'da butil kauçuğu, 1941'de İngiltere'de polietilen, aynı yılda J. R. Whinfield

ve J. T. Dickinson tarafından polietilentereftalat üretilmiştir. 1942’de doymamış polyesterler ve Orlon ticari adıyla poliakrilonitril fiber üretimleri gerçekleştirilmiştir.

II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde inanılmayacak kadar hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Örneğin 1941–1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğunun üretimi 0’dan 700 000 tonun üzerine çıkmıştır.

II. Dünya Savaşı sonrası yıllarda yeni polimerlerin sentezi daha da hız kazanarak devam etmiştir. 1947’de epoksi reçineleri, 1948’de akrilonitril-butadien-stiren terpolimeri (ABS) sentez edilmiştir. Gelişmenin sayısal olarak örneklendirilmesi için ABD’de 1930’da yalnızca yılda 23 000 ton olan plastik üretimi 1949’da 570 000 ton/yıl değerine ulaşmıştır.

1952’de, Almanya’da Max Planck Enstitüsü araştırmacılarından K. Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerleşmesini gerçekleştirmiştir. Ziegler ve İtalyan Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. 1953’de stereo-düzenli polipropilen sentez edilmiştir. Ziegler ve Natta bu çalışmaları ile 1963’te Nobel Ödülü almışlardır.

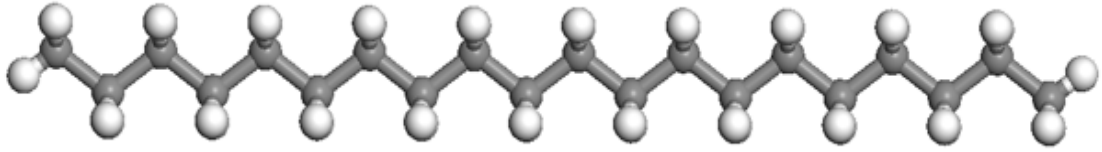
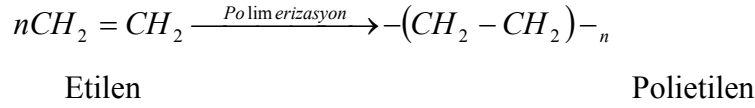
Sonraki yıllarda stiren-butadien kauçuğu, polivinilklorür ve polietilen kullanımı ve buna bağlı olarak üretimi hızla artmıştır.

3. 2. Tanımlar ve Polimerlerin Sınıflandırılması

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.

Sentetik polimerler genellikle, çok tekrarlanan,”mer” veya “monomer” denilen basit birimlerden oluşur. “Poli”, Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir ki “mer” sözcüğü ile birleştirilerek, bu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin

adlandırılmasında kullanılır. En basit sentetik polimer olan polietilen örneğinde bu tanım 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.

Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. “Biyopolimerler” olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili pek çok önemli faaliyetleri yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bu tür doğal polimerlere örneklerdir. Bu karmaşık yapıdaki, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler çoğu zaman, daha uygun bir sözcük olan “makromolekül” olarak ta adlandırılmaktadır.

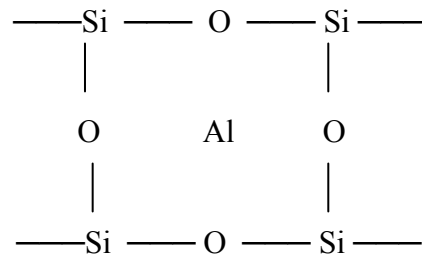
Polimerler doğal veya sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir ki, buna örnekler doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleridir.

Berlin ve Parini tarafından önerildiği gibi polimerler doğal veya sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılabilir ve dolayısıyla bu yaklaşım içinde adlandırılabilirler. Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını içerirler. Eğer, polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler “homozincir”, farklı atomlar ise “heterozincir” polimerler olarak adlandırılırlar. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin, hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamazlar.

Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda sınıflandırılabilir. Örneğin alifatik veya aromatik olabilirler. Genellikle, aşağıda örneklendiği gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne “poli” sözcüğü konularak, ilgili polimerin adı türetilir;

Eter	$\begin{array}{c} \\ -O-C-O \\ \end{array}$	Poli eter
Ester	$\begin{array}{c} -O-C- \\ \\ O \end{array}$	Polyester
Amid	$\begin{array}{c} -C-NH- \\ \\ O \end{array}$	Poliamid

Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan inorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya hetero zincir yapılar oluşturur. Aşağıda örneği verilen doğal ve sentetik zeolitler tipik inorganik polimerlerdir.



Şekil.3.2. Alümina Silikat

İnorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir. Örneğin B-O bağ enerjisi 119,3 kcal/mol ve Si-O için bu değer 89,3 kcal/mol'dür. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.

Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerinde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler “elemento-organik polimerler” olarak adlandırılır. Bu grupta sayılabilecek polisiloksanlar en yaygın olarak kullanılanıdır.

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler “homopolimer” adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eğer polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa “kopolimer” adını alırlar ve aşağıda örneklendiği gibi, (a) ardışık; (b) blok ve (c) gelişigüzel olabilirler.

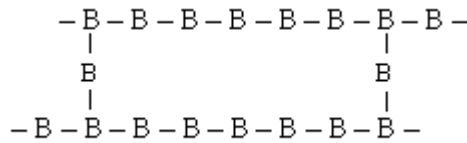
Ardışık

-A-B-A-B-A- (Örnek: Stiren-Maleikanhidrit)

Blok

-A-B-B-B-A- (Örnek: Stiren-İzopren)

Çapraz Bağlı



Polimerler, sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin, ester oluşumu gibi bir kondenzasyon tepkimesi ile sentez edilen polimerler “kondenzasyon polimeri” olarak adlandırılır. Eğer, sentez tepkimesi çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine, zincirlerin halkaları gibi, katılmasıyla oluşuyorsa polimerler “zincir” veya “katılma” polimerleridir.

Polimerler işleme şekillerine, başka bir ifadeyle ısıya ve/veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenebilirler.

- a. Termoplastikler
- b. Termosetler

Termoplastikler ısı veya basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek ve eritmekle şekillendirilemezler.

Polimerler son kullanış şekline göre, plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olmak üzere beş ayrı grupta incelenebilirler.

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin, “amorf”, “kristalin”, “yarı kristalin” polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer

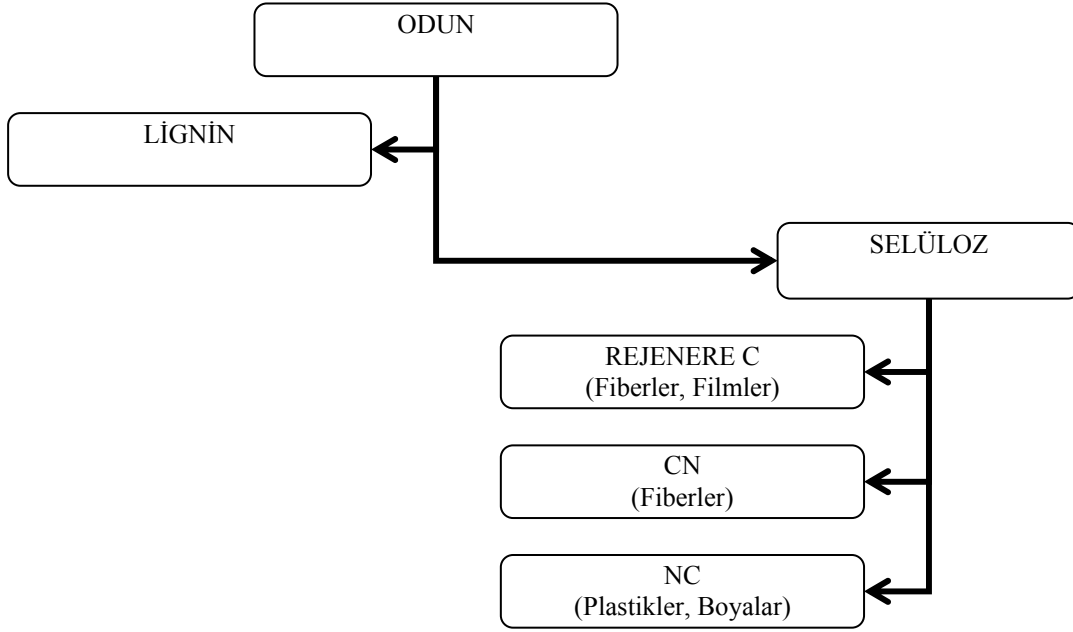
zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümleri amorf yapıdadır.

Polimerler yine polimerlere özgü bazı tanımlarla sınıflandırılabilirler. Bu tanımlar da yine polimerlerin fiziksel halleri ve geçişleriyle ilgilidir. Örneğin, “kauçuğumsu” polimerler, camsı geçiş sıcaklığının üstünde bulunan polimerlere verilen addır. Kauçuğumsu hal, çok sayıda canlı solucanın bir arada bulunduğu solucan yumağı göz önüne getirilerek kolayca açıklanabilir. Burada solucanın yumak içinde sürekli hareketine benzer olarak polimerik yapıda polimer zincir segmentleri sürekli ısı hareketleri yaparlar. Camsı sözcüğü ise camsı geçiş sıcaklığının altında bulunan polimerleri adlandırmak için kullanılır. Bu fiziksel durumda yine solucan yumağı göz önüne alınarak anlaşılabilir. Tamamı ölmüş solucanların karmaşık bir şekilde bulunduğu örnek gibi camsı polimerde zincir segmentlerinin ısı hareketleri tamamen durmuş ve yapı cam gibi kırılğan bir hal almıştır.

3. 3. Polimer Teknolojisinin Hammaddeleri

Günümüzde polimerlerin üretilmesinde kullanılan çeşitli girdiler başlıca iki tür kaynaktan elde edilmektedir. Bunlar: (1) Yenilenebilir; (2) Tükenen kaynaklardır.

Yenilenebilir kaynaklar arasında, doğal kauçuk ve selüloz, dekstran, aljinik asit, vb. sayılabilir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen endüstriyel boyutta en önemli girdi, selülozdur. Bu doğal polimer için birincil kaynak odundur. Odundan diğer önemli bir kimyasal modifikasyona uğratılmadan uzun yıllar kâğıt, fiber vb. yapımında, kullanılmıştır. Günümüzde ise selülozun modifiye edilmiş şekilleri fiber teknolojisinde, çeşitli şekillerde plastiklerin yapımında, boyaların üretiminde, patlayıcılarda kullanılmaktadır. Şekilde selülozun kimyasal modifikasyonu ve ilgili kullanım alanları şematik olarak verilmiştir.



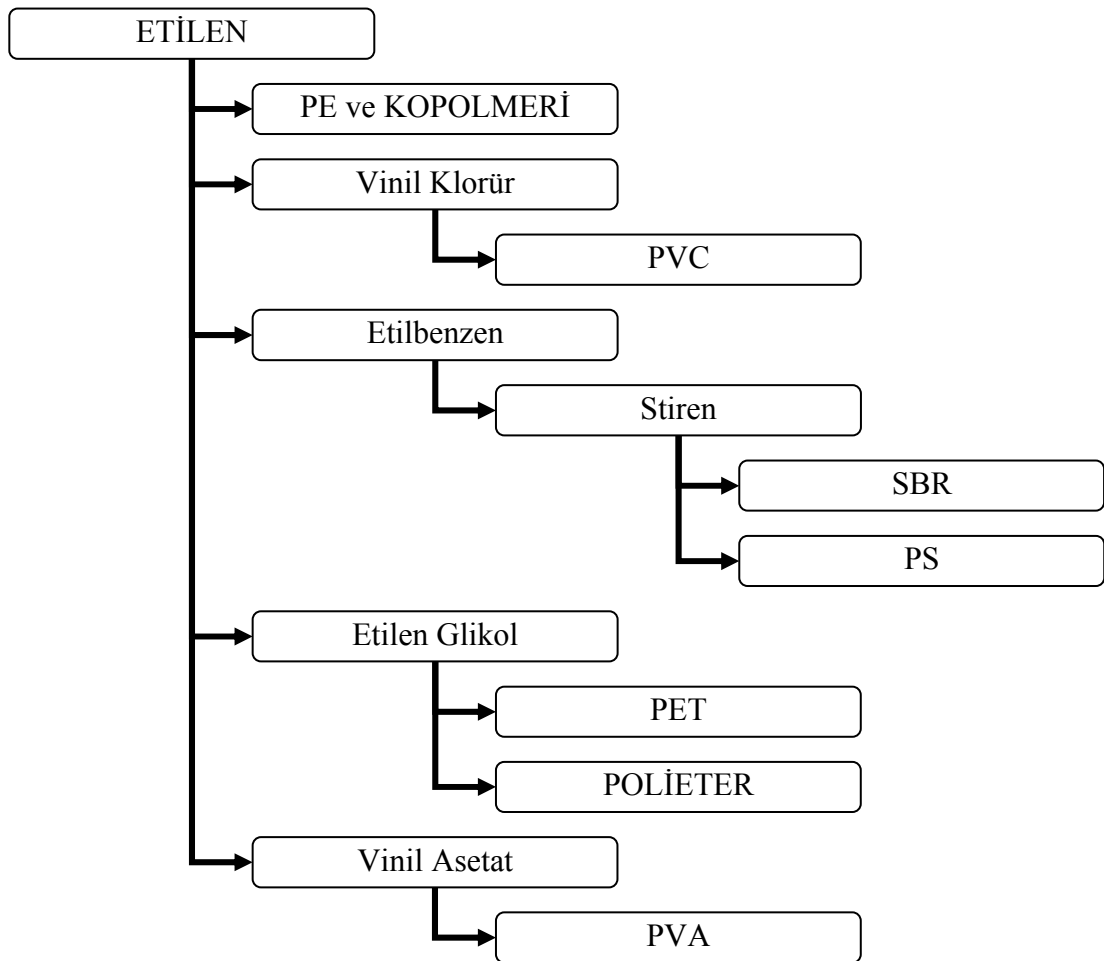
Şekil 3. 3. Selülozdan üretilen polimerler

Endüstriyel polimerler içinde en önemli yeri şüphesiz poliolefinler alır. Dünyada hacim olarak en fazla üretilen polimerlerin başında PE, PP, PVC, Naylon ve sentetik kauçuklar gelir. Bu ve benzeri birçok önemli polimerin elde edilmesinde kullanılan üç olefin etilen, propilen ve butadiendir.

Olefinler için doğal gaz, özellikle ABD’de önemli bir kaynak olmuştur. ABD’de toplam olefin üretiminin %48’i doğal gazdan sağlanır. Buna karşılık Avrupa ve Japonya’da olefin üretimi için hemen hemen tek kaynak petrol rafineri ürünleridir. Petrol rafinasyonu ürünlerden ağır nafta en yaygın olarak kullanılan olefin monomer kaynağıdır. Bu ve diğer petrol bazlı kaynakların parçalanması ile elde edilen etilen, propilen ve butadien Şekil 3.3-Şekil 3.5’te gösterildiği gibi çeşitli modifikasyonlarla polimerlerin üretiminde kullanılmaktadır.

Aromatikler (benzen, toluen, ksilen) de polimer üretiminde önemli girdiler arasında yer alır. Şekil 3. 3’te belirtildiği gibi benzen ve etilenden stiren monomeri elde edilir ki bu da polistiren ve SBR kauçuğunun üretiminde kullanılır. Benzen ve propilenin reaksiyonundan kümen elde edilir. Şekil 3.4’te örneklendiği gibi kümeden de fenolik reçineler ve çeşitli poliakrilatlar üretilir. Benzenin hidrojenasyonu

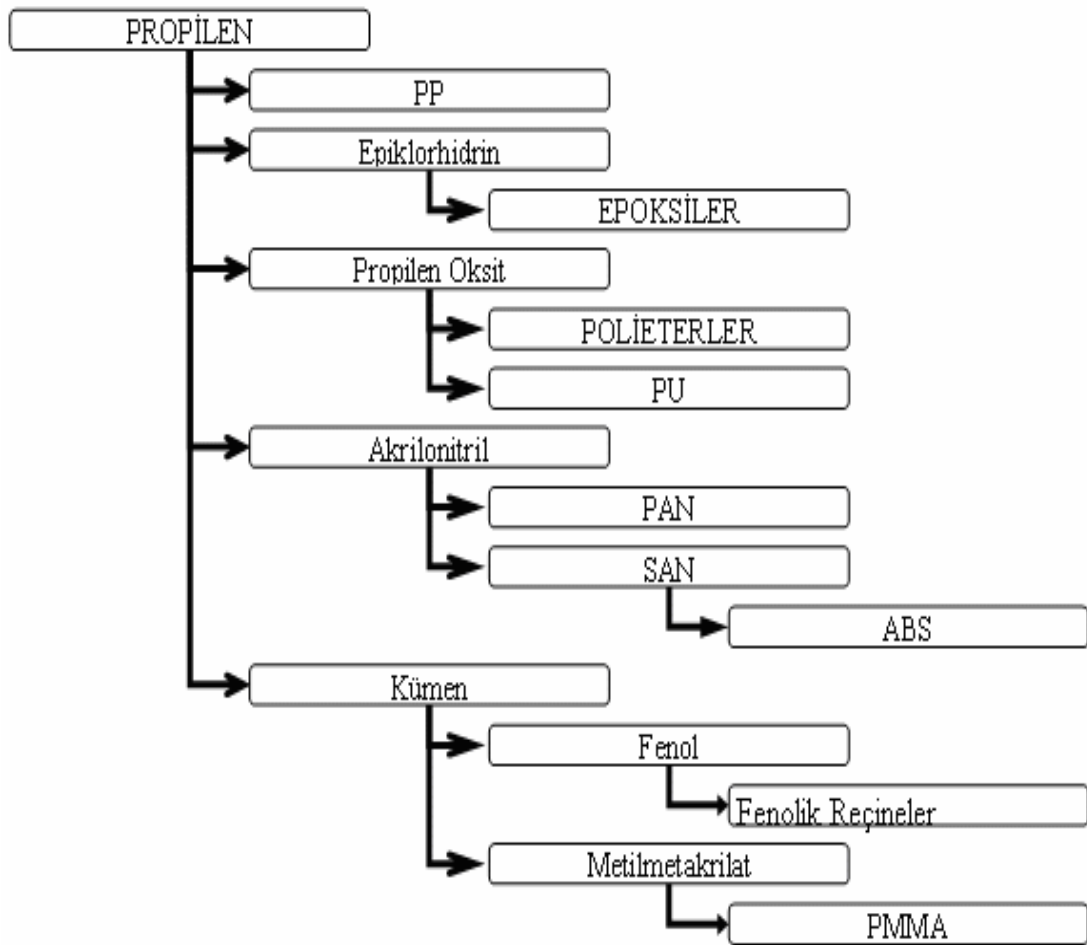
siklohegzanon ve siklohegzanol elde edilir. Bu arada ürünlerden halka açılmasıyla Naylon 6 üretilebileceği gibi, adipik asite geçirilip bunun polikondenzasyonu ile Naylon 6,6'da elde edilebilir.



Şekil 3. 4. Etilenden üretilen polimerler

Toluen poliüretanlar için önemli bir girdidir. Toluenin nitrolanması, indirgenmesi ve daha sonra fosgen tepkimesiyle, poliüretanların yapısında iki önemli bileşenden birisi olan toluen-izosiyanat elde edilir.

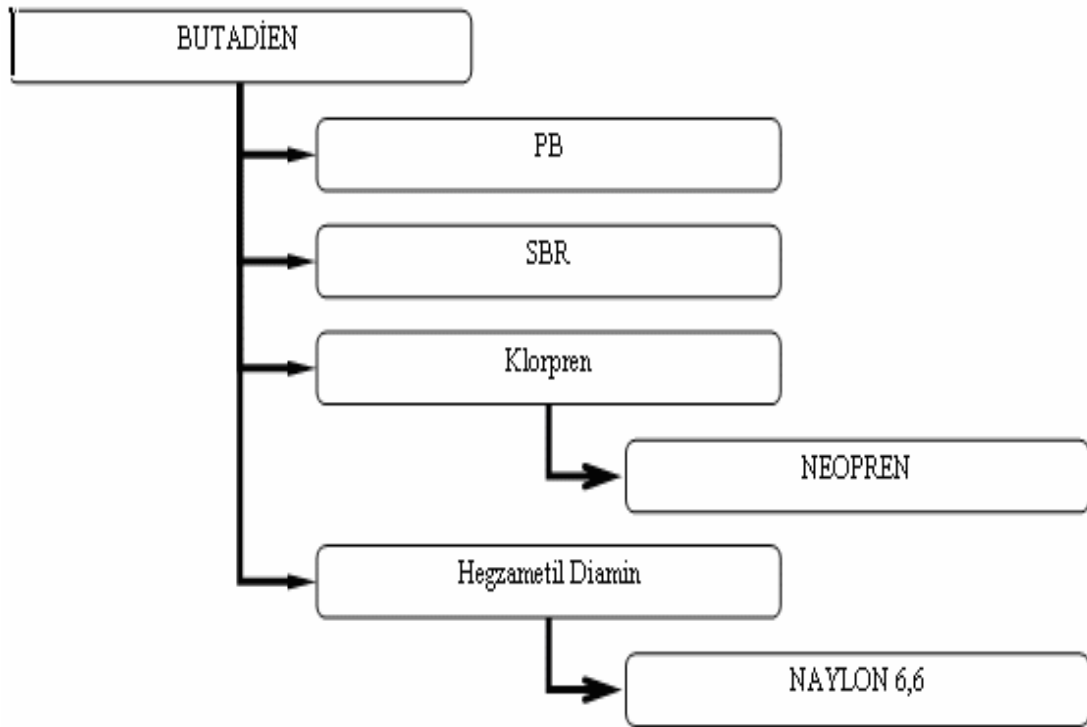
Toluen, ayrıca dehidroalkolizasyon ile benzene dönüştürülerek ilgili polimerin üretiminde kullanılır.



Şekil 3.5. Propilenden üretilen polimerler

Doğal gazdaki temel bileşen metan, bilindiği gibi dünyada üretilen kimyasal maddeler arasında hacim olarak en çok üretilenler arasında yer alan üre, metanol, formaldehit ve asetik asit için önemli bir girdidir. Bilindiği gibi bu maddeler polimer teknolojisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

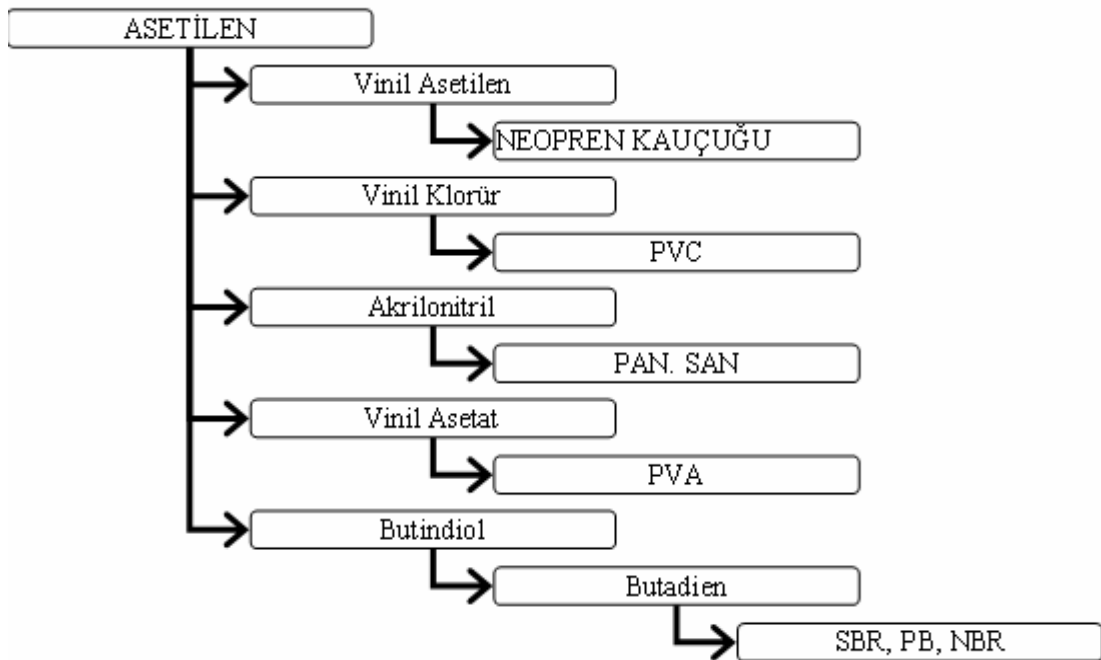
Ayrıca metanın, amonyak ve oksijenle reaksiyonu sonucu elde edilen hidrojen siyanür, poliakrilat ve polimetilmetakrilatın hammaddeleri akrilat ve metakrilatlar ile Naylon 6,6'nın temel bileşeni hegzametil diaminin üretiminde kullanılır.



Şekil 3.6. Butadienden üretilen polimerler

Ksilenlerin oksidasyonu ile elde edilen ara ürünlerden kondenzasyon polimerleri üretilmektedir. Orto-ksilen'in oksidasyonu ile elde edilen ftalik anhidrit doymamış poliesterin, metaksilenden elde edilen izoftalik asit yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerlerin, para ksilenden elde edilen tereftalik asit ise başlıca polietilen ve polibutiltereftalatların üretiminde kullanılır.

Kömür, tükenen kaynaklar arasında polimer teknolojisine önemli bir kaynak olma özelliğe sahiptir. Yukarıda da söz edildiği gibi kömürden elde edilen su gazı birçok kimyasalın, dolayısıyla polimerin üretiminde kullanılabilir. Kok'un kalsiyum karpit'e dönüştürülmesi ve daha sonra su ile etkileştirilmesiyle elde edilen asetilen de polimer teknolojisinin önemli bir girdisi olarak değerlendirilebilir. Henüz, bu yöntem ekonomik olmadığı için, asetileni polimer teknolojisinin önemli bir girdisi olarak değerlendirmek güçtür. Buna rağmen asetilenden polimer üretiminde mümkün yollar Şekil 3. 6'da verilmiştir.



Şekil 3.7. Asetilenden üretilen polimerler

3.4. Polimerlerin Yapısı

3. 4. 1. Bağlar

Kovalent bağlar

Bir polimer molekülü karbon, oksijen, azot hidrojen, halojenler, kükürt, fosfor, silisyum, vb. gibi atomların kovalent (birincil) bağlarla bağlandığı uzun bir zincirdir. Ana zincir üzerinde yalnızca iki veya daha fazla değerlikli atomlar bulunabilir. Bu nedenle hidrojen ve halojenürler ana zincir üzerinde yer alamazlar. Bu atomlar ve benzerleri ana zincir üzerindeki atomlara yine kovalent bağlarla süstantitüye olabilirler. İki veya daha fazla değerlikli her atom ana zincir üzerinde yer almaz. Kararlı bir polimer zincirinin oluşabilmesi için ana zincir üzerindeki atomlar arası bağın yeterli enerjide olması gerekir. Örneğin, düşük enerjili O-O veya N-N bağları bulunan kararlı polimer molekülleri oluşamaz.

Çizelge 3. 1’de örneklendiği gibi, kovalent bağlar genellikle yüksek enerjili (35-150 kcal/mol) bağlardır. Bu tür atomlar arasındaki uzaklık ta kısadır (1,1-1,6 Å) ve birbirlerini izleyen bağlar arasındaki açılar kakarakteristiktir. Polimer zincirinde yer

alan çeşitli atomlar arasındaki kovalent bağlara örnekler ve bu bağların bazı özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

Karbon Bağları

- “C-C” Bağı: Çok kararlı, nötral bir bağıdır. Isıl ve UV kararlılığı yüksektir. Süstitüte gruplar bağıın polatitesini değıştirir. Polarite kazanınca bağı zayıflar. Çift bağı özellikle α -pozisyonunda ise, çok reaktiftir. Aromatik halkada, rezonans nedeniyle çift bağlar sağlamdır. Çok çift bağı polimerik yapıyı renklendirir.
- “C-H” Bağı: Ana zincirde bulunmaz. “C-C” bağı kadar nötral ve kararlı değildir. Oksijen, ısı ve ışıkla bozunur. Alifatik yapılarda düşük yüzey enerjisi, yüzey gerilimi ve yapışmaya neden olur. Kolay süstitüsyon verir. Aromatiklerde daha sağlamdır. Aynı karbondan hidrojen dışında üç farklı grup varsa hidrojen üzerinden çapraz bağlanma oluşur.

Oksijen Bağları

- Hem ana zincirde hem de süstitüte şekilde bulunabilir.
- Bağları polardır.
- “-O-“ çiftleşmemiş elektronlar kuvvetli hidrojen bağı yapar.
- Eter bağı (-C-O-C-): alifatiklerde karbondan bağı hidrojeni çok reaktif hale getirir. Aromatiklerde çok sağlamdır.
- Karbonil bağı (-C=O): Polimerik malzemelerde UV abserber olarak kullanılır.
- Ester bağı ($\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ - O -): Kolay hidrolize olur.
- Polikarbonat Bağı ($\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ - OH -): Yan zincirde ise yapışma özelliğini arttırır.
- Peroksidaz (-O-O-): Çok kararsızdır. Radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılır.

Çizelge 3. 1. Kovalent bağların özellikleri

Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ Uzunluğu	Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ Uzunluğu
C-C	83	1,54	C-Si	69	1,87
C=C	147	1,34	Si-O	88	1,69
C≡C	194	1,20	C-S	62	1,81
C-H	99	1,09	C=S	114	1,71
C-O	84	1,43	C-Cl	79	1,77
C=O	171	1,23	S-S	51	2,04
C-N	70	1,47	N-H	93	1,01
C=N	147	1,27	S-H	81	1,35
C≡N	213	1,16	O-H	111	0,96

Azot Bağları

- Elektronegativitesi karbon ve oksijen arasındadır.
- “C-N” bağı oldukça kuvvetlidir.
- “-N-” çiftleşmemiş elektronlar hidrojen bağı yapar.
- Nitril bağı (-C≡N): Çok polardır. Çok kuvvetli hidrojen bağı yapar. Yüksek sıcaklıkta piroliz olunca HCN çıkar.
- “N-H” Bağı: Oldukça reaktiftir. Örneğin poliamidlerde bu “H” çıkarılıp yerine başka gruplar süstitüye edilir.
- Poliüretan Bağı ($\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} \text{---}$): Çok yüksek yüzey enerjisi ve yüzey gerilimine sahiptir.

sahiptir. Dolayısıyla iyi yapışma özelliği gösterir. Hidroliz olabilir.

- İzosiyanat Bağı (-N=C=O): Çok reaktiftir. Yüksek yapışma özelliği gösterir.
- Nitro Bağı(-O-NO₂): Film yapımında kullanılır. Patlama özelliğine sahiptir.
- “N-N” Bağı: Çok kararsızdır.

Hidrojen Bağları

- Ana zincir üzerinde bulunmazlar.
- Bilinen en yüksek elektronegatif atomlardır(elektronegatiflik sırası, en yüksek F olmak üzere $F > Cl > Br > I$ şeklindedir.
- “C-F” Bağı: Çok düşük yüzey enerjisi ve gerilimi gösterir. Yapışmaz, dolayısıyla kaydırıcı olarak kullanılır. Çok kararsızdır. Yüksek sıcaklığa dayanır.
- “C-Cl” Bağı: Daha az elektronegatiftir. Bağ kuvvetlidir. HCl çıkabilir.
- “C-Br” Bağı: Kolay bozunur. Yüksek alev direncine sahiptir.
- “C-I” Bağı: Kararsız bir bağıdır.

Kükürt Bağları

- “C-S” Bağı: Elektronegatifliği oksijenden azdır. Atmosferik ve kimyasal oksidasyona uğrar.
- Sülfon Bağları ($-SO_2-$): Oldukça kararlıdır. Oksijen üzerinden hidrojen bağları yapar.

Silisyum Bağları

- Karbondan daha büyük ve elektropozitifdir. Si-Si bağı olmaz.
- Organosilan Bağı (Si-C): Yüksek sıcaklığa dayanıklı, yüksek yüzey enerjisi ve gerilimi gösterir.
- Silanon Bağı (Si-OH): Çok reaktiftir.
- Organosiloksan Bağı (Si-O-Si): Çok kuvvetli bir yapı sağlar.

Fosfor Bağları

- Azottan daha elektropozitifdir.
- “O₂” ile yüzeyde oksit tabakası (koruyucu tabaka) oluşturur.
- Alev direnci en yüksek yapıdadır.

İkincil bağlar

Bu tür bağlar, kimyasal olarak reaksiyona girmeyen polimer molekülleri arasında veya bir molekülün çeşitli bölümleri arasında oluşan bağlardır. İkincil kuvvetlerin oluşturduğu bağların enerjileri 1–20 kcal/mol ve uzunlukları 2–5 Å aralığındadır.

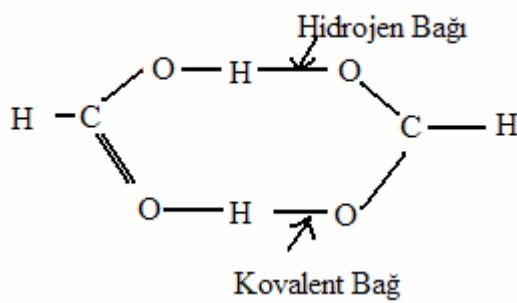
Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler genellikle kısa mesafede etkin kuvvetlerdir. Bu kuvvetler başlıca üç grupta değerlendirilir.

A. Dipol-Dipol Etkileşimleri: Bu etkileşimlerin gözlenebilmesi için moleküllerin kalıcı dipole sahip olmaları gerekir. Elektronegatiflikleri farklı atomların oluşturduğu kovalent bağların bulunduğu polimerik zincirler kuvvetli ve kalıcı dipol momenti gösterirler. Bu tür polar bağlar içeren moleküllerde elektronlar, elektron ilgisi yüksek olan atomun tarafına kaymış ve asimetric dolayısıyla polar bir yapı oluşmuştur. İşte yüksüz fakat dipol momentine sahip moleküller arası bu etkileşim ikincil bağların oluşmasına neden olur. Bu tür etkileşimlerde, enerji moleküllerin dipol momentlerinin kareleriyle doğru, sıcaklıkla ve moleküller arası uzaklığın altıncı kuvvetiyle ters orantılıdır.

Çok miktarda “OH” grubu bağlı zincirlerden oluşan selüloz, nişasta ve polivinilalkol, yüksek polariteye sahip “C≡N” içeren poliakrilamid, “COOH” grubu taşıyan poliakrilik ve metakrilik asitler ile “C-Cl” bağı bulunan polivinilklorür polar polimerlere örneklerdir. Eğer, polar bağlar yapıda simetrik ve düzenli olarak yerleşirse, zıt yüklerin birbirini nötralize etmesi sonucu polimerik yapı bir bütün olarak apolar bir özellik gösterir. Buna tipik bir örnek politetrafloroetilendir. Kuvvetli polariteye sahip C-F bağlarını içeren bu polimer bir bütün olarak nötrdür. Yüksek polarite, intermoleküler kuvvetlerin yüksek olmasına, dolayısıyla polimerik yapıda segmental hareketliliğin düşük olmasına neden olur. Polarite, çoğu zaman hidrojen bağlarının oluşumuna ve kristallenmeye yol açar. Böylece daha yüksek mekanik ve ısıl dayanıklılığa sahip polimerik ürünler elde edilir.

b. Dipol-Uyarlanmış Dipol Etkileşmeleri: Bu etkileşme polar moleküller ile apolar fakat diğer moleküllerin etkisiyle polarite kazanan (uyarılmış dipol) moleküller arasında gözlenen etkileşme türüdür. Bu etkileşim sonucu oluşan bağ enerjisi polar molekülün dipol momentinin karesi ve apolar molekülün polarize olabilme kabiliyeti (polarizibilitesi) ile doğru, moleküller arası uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılıdır. Bu etkileşim polimerlerde çok önemli değildir.

c. Dispersiyon Kuvvetleri: Polar olsun, apolar olsun bütün moleküller arasında gözlenen bu etkileşim de kısa mesafelidir. Tamamen simetrik, veya başka bir ifadeyle apolar moleküller arasında da gözlenen bu tür kuvvetler “ London Kuvvetleri” olarak ta anılır. Valens elektron bulutlarının akışkanlığı ve hareketliliğinden kaynaklanan bu bağların enerjileri 1-2 kcal/mol ve bağ uzunlukları 3-5 Å aralığında değişir. Etkileşim enerjisi moleküllerin izonizasyon potansiyelleri ve polarizibiliteleri ile doğru, aralarındaki uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılıdır. Bu kuvvetler, polietilen, polipropilen, polibutadien, poliizopren ve poliizobutilen gibi apolar polimerik hidrokarbonlarda gözlenir. Doğrusal polimerlerde bu etkileşim daha önemlidir. Benzen halkasında görüldüğü gibi, rezonans London kuvvetlerini artırır. Bu tür polimerik yapılar sert ve kristalin olup, yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.



Şekil 3.8. Hidrojen bağı

İkincil kuvvetlerin oluşturduğu, özel ve çok karşılaşılan bir bağ türü de hidrojen bağlarıdır. Bilindiği gibi hidrojen atomu küçük bir atom olup başka moleküllerdeki komşu atomlara kolaylıkla yanaşabilir. Şekil 3. 7’de görüldüğü gibi, bu yanaşma kovalent bağ uzunluğu civarında olursa, proton transferiyle hidrojen paylaşılmaya

başlar. Burada bağ, oksijen ve azot gibi elektronegatifliği yüksek atomlara kovalent bağlı hidrojenin, şekilde açıklandığı gibi başka bir moleküldeki oksijen ve azot gibi, çiftleşmemiş elektronlara sahip atomlarla etkileşerek bir hidrojen köprüsü oluşturması şeklinde ortaya çıkar.

Çizelge 3. 2’de örneklendiği gibi hidrojen bağ uzunluğu 2,4-3,1 Å bağ enerjisi 3-7 kcal/mol aralığındadır.

Çizelge 3. 2. Hidrojen bağlarının özellikleri

Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ Uzunluğu (Å)	Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ Uzunluğu (Å)
O-H- -O	3-6	2,7	O-H- -N	-	2,8
N-H- -O	4	2,9	N-H- -N	3-5	3,1
O-H- -Cl	-	3,1	N-H- -F	-	2,8
N-H- -Cl	-	3,2	F-H- -F	-	2,4

Hidrojen bağları “OH”, “COOH”, “NHCO”, vb. gibi gruplar içeren moleküller arasında gözlenir. Hidrojen bağları bazı durumlarda çok önem kazanır ve polimerin birçok özelliğini birinci derecede etkilemeye başlar. Örneğin selülozda kovalent bağlarla oluşan doğrusal yapı, hidrojen bağlarının varlığı ile üç boyutlu, kolay kolay çözülmeyen bir yapıya ulaşır. Özellikle enzimler, DNA, RNA gibi biyopolimerlerde hidrojen bağları moleküllerin üç boyutlu yapılarını oluşturur ki, bu da moleküllerin biyolojik aktivitelerini belirler.

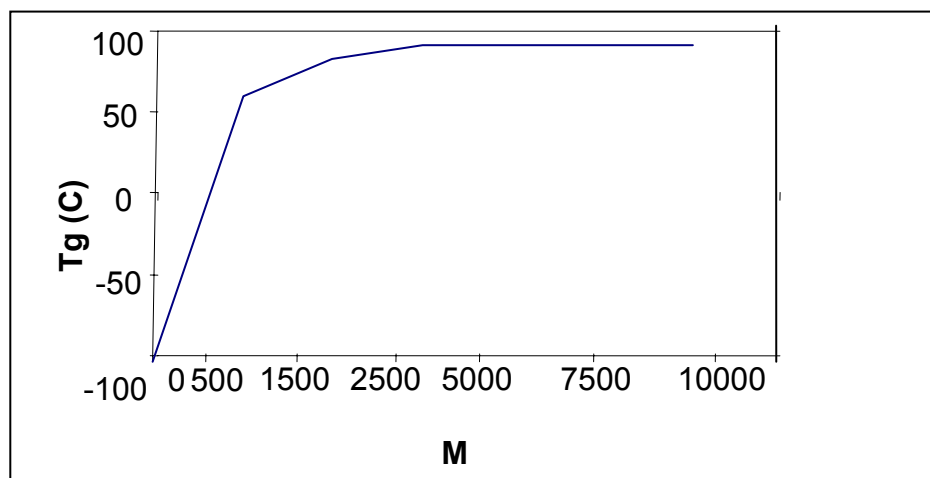
Polimer molekülleri veya segmentleri arasındaki ikincil etkileşmelere, iyonik etkileşmeleri de dahil etmek yerinde olur. Burada, polar bağların limit durumu olan elektronun bir atomdan diğerine tamamen verildiği durum söz konusudur. Bu alışveriş sonucu moleküller yüklü hale geçerler. Bu yüklü moleküller birbirlerini elektrostatik olarak çeker veya iterler. Uzun mesafeli olarak ortaya çıkan bu etkileşimde, bağ enerjisi moleküller arası uzaklığın karesinin tersiyle orantılıdır.

Sonuç olarak, polimerik yapıdaki bağların, polimerik malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilediği söylenebilir. Genel olarak, birincil bağlar olan kovalent bağlar, yapının ısı ve fotokimyasal kararlılığını belirler. Buna karşın, yukarıda belirtilen çeşitli türdeki bağlar ise, polimerin erime, çözünme, buharlaşma, adsorpsiyon, difüzyon, deformasyon vb. gibi birçok kimyasal ve fiziksel özelliğini kontrol eder.

3. 5. Polimerlerde Isıl Geçişler

Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı değerini etkileyen parametrelerin başında molekül ağırlığı denir. Şekil 3. 8’de polistiren örneğinde görüldüğü gibi molekül ağırlığının artmasıyla Tg önce hızla artmakta daha sonra artış yavaşlayarak, Tg sabit bir değere ulaşmaktadır. Genellikle tüm amorf polimerlerde bu tür davranış gözlenir. Camsı geçiş sıcaklığı molekül ağırlığı ile önce artar, daha sonra molekül ağırlığı 12 000-40 000’de veya daha büyük değerlerde sabit hale gelir. Tg’nin molekül ağırlığına bağlılığını veren çeşitli teorik ve ampirik ifadeler geliştirilmiştir. Bunlardan yaygın olarak kullanılan bir örnek aşağıda verilmiştir.

$$T_g = T_{g\infty} - (K/M) \quad (3.1)$$



Şekil 3.9. Polistirende Tg’nin molekül ağırlığı ile değişimi

Burada; T_g : Molekül ağırlığı M olan polimerin camsı geçiş sıcaklığı; $T_{g\infty}$: Sonsuz uzun polimer zinciri için camsı geçiş sıcaklığının limit değeri; ve K ise bir sabittir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Polimer zincirinin esnekliği ve moleküller arası etkileşme enerjisi (çekim kuvvetleri) T_g 'yi önemli oranda değiştirir. Moleküler esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler, polimerin T_g değerinin artmasına neden olur. Polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla da T_g değeri artar.

Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı plastikleştiricilerin ilavesi ile düşürülebilmektedir. Buna tipik bir örnek sert ve kırılgan polivinilklorür'ün (T_g :80) plastikleştiriciler etkisiyle yumuşatılmasıdır. PVC'ye yaklaşık %2-5 oranında dioktilftalat (DOP) gibi plastikleştiriciler ilave edilerek malzemenin T_g değeri 10-15⁰C'ye düşürülmektedir. Bu örnekte plastikleştirici polimer ile kimyasal bağ yapmaz, yalnızca zincir arasına girerek, zincirlerin hareketliliğini artırır. Böylece T_g 'yi düşürür. Bu tür plastikleştiricilere “dış plastikleştiriler” denir.

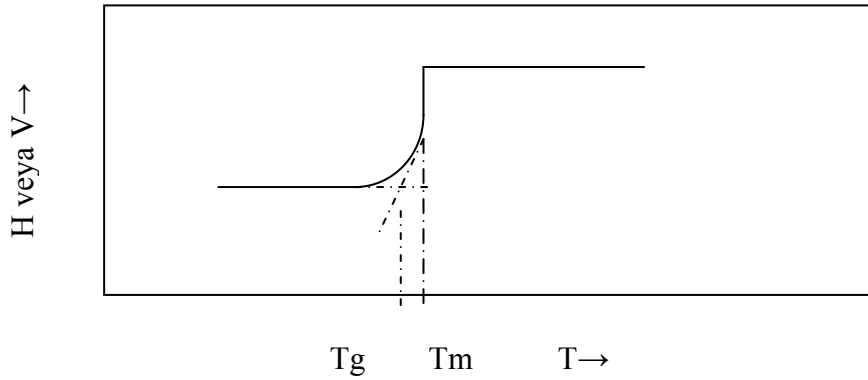
Bir polimerin T_g 'sinin düşürülmesi için yapıya T_g 'si düşük komonomerler de eklenebilir. Bu tür plastikleştiricilere “iç plastikleştiriciler” denir. Bir polimerin plastikleştirici ilavesiyle T_g 'sindeki değişme aşağıdaki ifadeyle, yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

$$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) \quad (3.2)$$

Burada, T_{g1} , T_{g2} ve T_g : sırasıyla polimerin, plastikleştiricinin ve son ürünün camsı geçiş sıcaklıkları, W_1 ve W_2 ise sırasıyla ürün içindeki polimer ve plastikleştiricinin ağırlık kesirleridir.

Yarı kristalin polimerde T_g sıcaklığında gözlenen ikinci dereceden geçişin yanı sıra, erime sıcaklığında (T_m) bir geçiş daha gözlenir. Şekil 3. 9'de görüldüğü gibi bu geçiş birinci dereceden faz değiştirme şeklinde bir geçiştir. Kristalizasyon derecesi ne olursa olsun bütün yarı kristalin polimerlerde bu iki geçiş sıcaklığı vardır. Yukarıda tabloda görüldüğü gibi T_m değeri her zaman T_g değerinden büyüktür.

Birçok homopolimerde T_m/T_g oranı 1,4 ile 2,0 arasındadır. Burada önemli bir hususun belirtilmesinde yarar vardır. Küçük molekül ağırlıklı bileşiklerden farklı olarak polimerlerde T_m sabit bir sıcaklık değildir. Polimerlerde bir erime sıcaklık aralığından söz edilir ki, bu yaklaşık $10-20^0\text{C}$ 'lik bir aralıktır. Yarı kristalin polimerlerin T_m değerlerine polimerik yapının etkisi de daha önce açıklanan kristaliniteye etki eden parametreler göz önüne alınarak açıklanabilir. Kristaliniteyi arttıran doğrusallık, yüksek moleküler arası kuvvetler, vb. polimerlerin erime sıcaklığını da artırır.



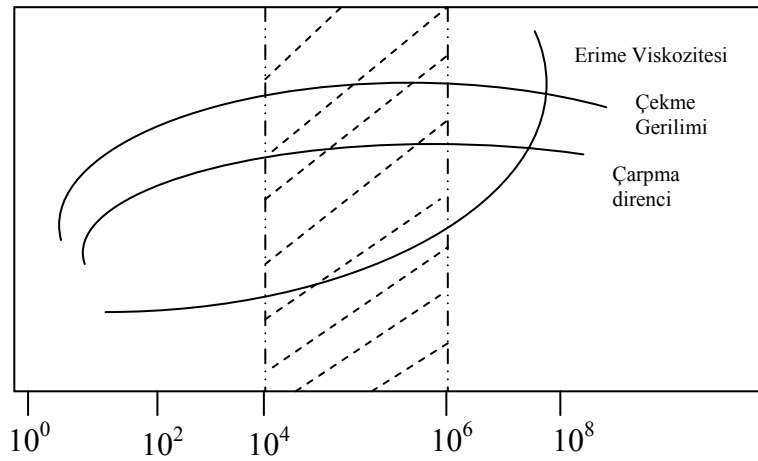
Şekil 3.10. Yarı kristalin polimerlerde ısı geçişler.

3. 6. 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 moleküller 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. 10'da 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. Hem işlenebilir hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari polimerik ürünlerde molekül ağırlığının 10^4 - 10^6 arasında olması istenir.

Bir polimerik yapının yeterli mekanik özelliklere sahip olabilmesi için, molekül ağırlığının 10 000'in üzerinde olması gerekir. Sentetik polimerlerde molekül ağırlığı on milyona kadar olan ürünler hazırlanabilir. Doğal polimerin ve biyopolimerlerin molekül ağırlıkları ise çok daha yüksek değerlerdedir.



Şekil 3.11. 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 polidispers sistemlerdir. Monodispers polimerlerin sentetik olarak elde edilmesi çok zordur. Buna karşılık biyopolimerlerde monodispers yapılar gözlenir. Yalnız molekül ağırlığı değil, polimerin bu heterojen yapısı, başka bir ifadeyle molekül ağırlığı dağılımı, sonuç ürünün tüm özelliklerini önemli oranda değiştirmektedir.

3.6. 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.

i. Sayıca 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.

$$\overline{M}_n = (\sum N_i M_i / \sum N_i) = \text{Toplam Ağırlığı} / \text{Toplam Sayı} \quad (3.3)$$

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 kolligatif özelliklerin (ozmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basıncı düşmesi gibi) değişiminin ölçülmesi esasına dayalı yöntemler kullanılır.

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

$$\overline{M}_w = (\sum W_i M_i / \sum W_i) = (\sum N_i M_i^2) / \sum N_i / M_i \quad (3.4)$$

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

iii. z-Ortalama Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_z$): Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki gibi tanımlanır ve yine ultrasantrifügasyon yöntemiyle ölçülür.

$$\overline{M}_z = (\sum N_i / M_i^3) / (\sum N_i M_i^2) \quad (3.5)$$

$\bar{M}_v$ Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_v$): 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.

$$[\eta] = KM^a \quad (3.6)$$

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

$$\bar{M}_v = \left(\sum N_i M_i^{a+1} \right) / \sum N_i M_i^a \quad (3.7)$$

3. 6. 2. Molekül ağırlığı dağılımı

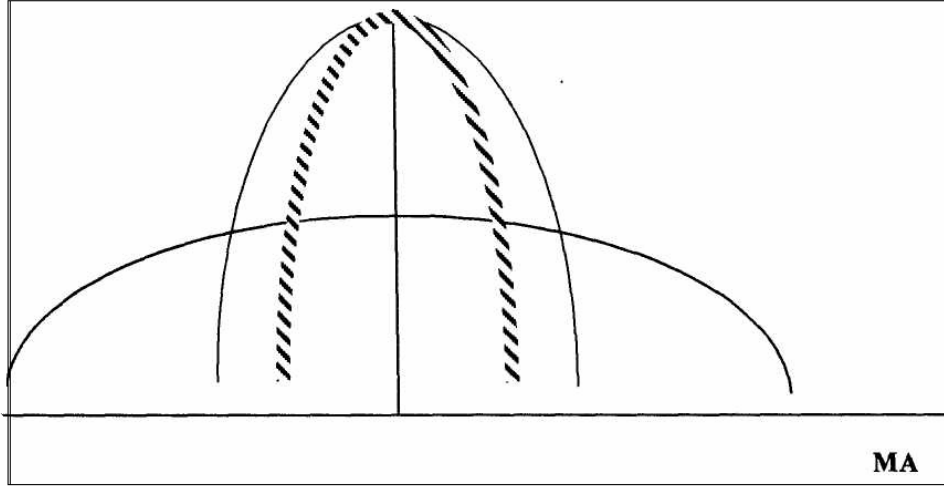
Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için aşağıdaki şekilde tanımlanan heterojenlik indeksi (H. I.) kullanılır.

$$H.I. = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (3.8)$$

Heterojenlik indeksi 1'e eşit, monodispers polimerik yapılara sentetik olarak ulaşamaz. Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde H.I., 2-5, geniş dağılımlılarda 5-100 arasında değişir.

Şekil 3. 11' de molekül ağırlığı dağılım eğrisi için bir örnek görülmektedir. Dikkat edileceği gibi çeşitli ortalama molekül ağırlıkları $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ şeklinde dizilmektedir.

Burada sayıca ortalamanın küçük molekül ağırlıklı fraksiyonlardan çok daha fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük molekül ağırlığı tarafına kaydığına dikkat edilmelidir.



Şekil 3.12. Molekül ağırlığı dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımının bulunması için, çöktürme, santrifüjleme, ultrafiltrasyon, özütme, çözücü buharlaştırma, büyüklükçe ayırma kromatografisi gibi yöntemler kullanılır. Eğri ne kadar dar olursa, MA'ların 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 (MWD) daraltılarak termik özellikler direnç, kuvvetlilik gibi geliştirilebilir. Zincir uzunluğu uzun olan polimerlerin mekanik özellikleri çok iyi olmasına rağmen işleme için elverişsizlerdir.

3. 7. Polimer Çözeltileri ve Jel Hali

3. 7. 1 Polimerin çözülmesi

Polimerlerin küçük molekül ağırlıklı sıvılarla etkileşmesi pratik yönden çok önemlidir. Polimerler hem üretim hem de işlenme aşamasında sıvılar ile etkileşir. Örneğin birçok polimer, çözücü polimerleşmesinde, çeşitli çözücülerin bulunduğu ortamlarda sentezlenir. Polimerik filmler, zarlar ve fiberler polimer çözeltilerin

işlendiği yöntemlerle hazırlanırlar. Naylon malzemenin su absorplaması ve şişmesi ve pratikte karşılaşılan polimer-çözücü etkileşmesine başka bir örnektir. Platikleştirme işlemi bir anlamda polimerlerin küçük molekül ağırlıklı maddelerle şişirilmesi şeklinde değerlendirilebilir. Boyalar ve yapıştırıcılar, polimer çözeltileri veya emülsiyonlarıdır. Polimerlerle küçük molekül ağırlıklı sıvıların etkileşmesinin önemini vurgulamak için bu örnekler daha da çoğaltılabilir.

Polimerler sıvılarla temas edince gerçek çözünme veya jel oluşumu gözlenir. Moleküller veya molekül segmentleri arasında yalnızca ikincil kuvvetlerin etkin olduğu bir polimer, bir çözücü içine konduğu zaman, küçük çözücü molekülleri polimer içine difüze olur ve polimeri şişirir. Bu durumda polimerik yapı, çözücü ile etkileşme şiddetine bağlı olarak belli miktarda çözücü absorbe eder. Polimer ile iyi uyuşan, başka bir ifade ile “iyi çözücü” durumunda şişme çok daha hızlı ve daha fazladır. Şişmiş durumdaki yapıda polimer molekülleri ve segmentleri arasına çözücü girmiş, yapı çözülmüş olmuştur. Ancak polimer zincirleri veya segmentleri bazı bölgelerde ikincil kuvvetlerle birbirine bağlı, assosiye durumdadır. İyi çözücü durumunda assosiyasyon çok azdır, buna karşılık şişme o derece fazladır. Polimerik yapının çözücü ile şişmiş haline ”jel hali” denir. Jel halinde hem moleküller arasında hem de molekül segmentleri arasında assosiyasyon olduğuna dikkat edilmelidir. Yalnızca ikincil kuvvetlerin bulunduğu polimerik jel, çözücü ile etkileşmenin devam etmesiyle çözelti haline geçer. Gerçek çözünmede polimer molekülleri teker teker ayrılmış, çözücü molekülleri tarafından çevrelenmiş ve serbest çözücü içinde yüzer durumdadır. Şekil 3. 11’de görüldüğü gibi, çözücü içinde yüzen bir polimer molekülü, genellikle gelişigüzel bükülmüş bir yumak halindedir. Her bir yumak kendi başına bir polimer jeli olarak değerlendirilebilir. Yumak, içine hapsettiği “bağlı çözücü” ile şişmiştir. Polimer zincirin bazı bölgeleri çözünmüş, bazı bölgeleri ise assosiye durumdadır. Jeldeki bağlı çözücü yapıya kuvvetle tutunmuştur, kolay kolay atılamaz. Çözücü içindeki polimer yumakların şişme kabiliyetleri polimer molekül ağırlığı ve çözücü türüne bağlıdır. Jel yumakların boyu, genellikle 100-1 000 Å arasında değişir, ki bu boyda moleküller içeren polimer çözeltileri “moleküler kolloidler” olarak ta anılır. Polimer yumaklarında çözücü hacmi zincir hacminin 20-700 katı olabilmektedir. Örneğin yüksek molekül ağırlıklı

polimetilmetakrilat ve selüloz nitratin aseton içindeki çözeltilerinde polimer yumaklarının hacminin % 90 - 99,8'i çözücüdür. Polimerlerin çözünme veya şişmelerini etkileyen çeşitli parametreler vardır. Bunlardan önemli olanları aşağıda ayrı ayrı ele alınarak açıklanmıştır.

a. Polimer ve Çözücünün Kimyasal Yapısı: Polimer ve çözücünün kimyasal yapılarındaki benzerlik iyi çözünme için değerlendirilmesi gerekli hususların başında gelir. Kısaca ifade etmek gerekirse "benzer benzeri çözer" denilebilir. Örneğin, polibutilen, poliizopren, vb. gibi polimerik hidrokarbonlar apolar yapıdadır. Bu polimerler hegzan ve heptan gibi alifatik veya benzen gibi aromatik fakat hidrofobik çözücülerde, beklendiği gibi, iyi çözünürler. Buna karşın, aseton gibi polar ve özellikle kuvvetli hidrojen bağı yapan su gibi çözücülerde çözünmez, biraz şişerler. Polivinilklorür, polietilenoksit ve poliakrilonitril gibi hidrofilik veya polar polimerler ise su, aseton, vb. gibi hidrofilik ve polar çözücülerde çözülür, apolar çözücülerde şişerler. Polimer-çözücü uygunluğunu belirtmek için Hildebrand çözünürlük parametresi, δ kullanılır. δ , aşağıdaki formülle ifade edildiği gibi polimerik yapıdaki ikincil kuvvetlerin şiddetini gösteren kohesiv enerji yoğunluğunun (KEY) kareköküne eşittir.

$$\delta = (\text{KEY})^{0,5} = (\Delta E_v / V_1)^{0,5} \quad (3.9)$$

Çeşitli çözücüler ve polimerler için çözünürlük parametreleri için değerleri, δ_1 ve δ_2 , çizelge 3. 3'de verilmiştir. Dikkat edileceği gibi δ değeri düşük olan yapılar apolar, yüksek olanlar ise, yüksek dipol momentine sahip ve hidrojen bağı yapmaya uygun polar yapılardır. Genel bir kural olarak δ değerleri birbirine yakın olan polimer-çözücü sistemlerinin uygun olduğu söylenebilir. Bir çözücünün bir polimeri çözebilmesi için $(\delta_1 - \delta_2)$ farkının 2'den daha küçük olması gerekir. Polimerlerin çözünürlük parametreleri, δ_2 , viskozite ölçümleri ile bulunabilir. Einstein viskozite kuramına göre bir polimer çözeltisinin viskozite sayısı çözeltideki polimer yumakların yoğunluğuna, şu şekilde bağlıdır:

$$[\eta] = 2,5 / \bar{\rho} \quad (3.10)$$

Burada, $[\eta]$: Viskozite sayısı, $\bar{\rho}$: Polimer yumaklarının yoğunluğudur.

Çizelge 3. 3. Bazı çözücü ve polimerler için çözünürlük parametreleri

Çözücü	$\delta_1 (\text{cal/cm}^3)^{0,5}$	Polimer	$\delta_2 (\text{cal/cm}^3)^{0,5}$
Aseton	10,0	Kauçuklar	
Anilin	11,8	Butadien-akrilonitril	9,4
Benzen	9,2	Butadien-stiren	8,1
n-Butanol	11,4	Poliizopren	8,3
n-Dekan	6,6	Polikloropren	9,2
Dietileter	7,4	Polibutadien	8,6
N-N-Diformalpiperazin	15,4	Poliizobutilen	8,1
N-N-Dimetilformamid	12,1	Etilen-propilen	8,0
N-N-Dimetilasetamid	10,8	Polidimetilsiloksan	7,3
Dimetilsülfoksit	13,0	Polisülfidler	9,4
1,4 Dioksan	9,9	Naylon 66	13,6
Etanol	12,8	Poliakrilonitril	15,4
Etilbenzen	8,8	Polietilen	7,9
Etilenglikol	14,6	Polipropilen	8,1
Etileter	9,9	Polietilentereftalat	10,7
Formamid	19,2	Polimetilmetakrilat	9,5
Furfurol	11,2	Polivinilasetat	9,4
Gliserin	16,5	Polivinilklorür	9,7
Hegzan	7,3	Polivinildiklorür	12,2
İzopropilalkol	11,5	Polistiren	9,1
Karbondisülfid	10,0	Politetrafloretilen	6,2
Karbontetraklorür	8,6	Selüloz türevleri:	
Klorbenzen	9,5	Selüloz dinitrat	10,6
Kloroform	9,3	Selüloz nitrat	11,5
Ksilen	8,8	Selüloz diasetat	10,0
Metanol	14,3	Etilselüloz	10,3
Metiletilketon	9,3		
Nitrobenzen	10,0		
Pentan	7,0		
Piridin	10,7		
Siklohegzan	8,2		
Su	23		
Toluen	8,9		
Tetrahidrofuran	9,1		

Bu bağıntıya göre iyi çözücü durumunda yumaklar daha çok şişer, yani $\bar{\rho}$ düşer, çözelti viskozitesi artar. İşte bu özellikten yararlanılarak polimerin δ_2 değerleri bulunabilir. Bunun için polimerin, δ_1 değerleri belli çözücülerde bir seri çözeltisi hazırlanır. Hepsi aynı konsantrasyonda olan bu çözeltilerin viskoziteleri ölçülür. Maksimum şişme, ki bu maksimum viskoziteye karşılık gelir, yapan çözücünün δ_1 değeri polimerin δ_2 değeri olarak alınır.

Burada, ΔE_v : Molar buharlaşma enerjisi; V_1 :Sıvının molar hacmidir. Çözünürlük parametresinin birimi, genellikle, $(\text{cal/cm}^3)^{0.5}$ olarak kullanılır.

b. Polimerin Molekül Ağırlığı: Bir homolog grupta moleküler kütle (zincir uzunluğu) arttıkça polimer çözünürlüğü azalır.

c. Polimer Zincirlerinin Esnekliği: Çözünme, daha önce de söz edildiği gibi polimer moleküllerin birbirinden uzaklaşması anlamına gelir. Esnek zincirlerin ayrılması az enerji ister, kolaydır. Polimer zincirlerinin esnekliğini kaybetmesine neden olabilecek tüm etkiler çözünmeyi zorlaştırır. Örneğin selüloz ana zincirindeki büyük hacimli aromatik halkalar, polimer zincirlerini sert ve bükülmez yapar. Dolayısıyla, bu polimeri çözmek için çok kuvvetli polimer-çözücü etkileşmesine gerek vardır.

d. Polimer İstifleme Yoğunluğu: Polimerler gevşek veya sıkı bir biçimde istiflenebilir. Yapıda polimer moleküllerini bir arada tutan ikincil kuvvetlerin şiddeti moleküller arasındaki uzaklığa bağlıdır. Polistiren örneğinde olduğu gibi gevşek istiflenmiş yapılarda çekim kuvvetlerinin etkisi düşük olup çözünme kolaydır.

e. Polimer Zincirinin Kimyasal Bileşiminin Heterojenliği: Polimerlerin bileşimi, hazırlanma koşullarına göre değişebilir. Örneğin selüloz asetat, triasetat veya %54-57 asetil grubu içeren asetat şeklinde hazırlanabilir. Selüloz triasetat asetik asit ve formik asitte çok, keton ve eterlerde çok az çözünür, hidrokarbonlarda çözünmez. Buna karşılık selüloz asetat, aseton ve diğer ketonlarda iyi çözünür.

f. Polimerlerin Amorf ve Kristalin Yapısı: Kristalin poliomerleri çözmek zordur, yüksek enerji gerektirir. Örneğin 20°C de yarı kristalin polietilen n-hegzanda çok az şişer, ancak ısıtılınca çözünür. Kristalin izotaktik polistiren, oda sıcaklığında amorf ataktik polistireni çözen çözücülerde çözünmez, ısıtılınca çözünür. Kristallik oranı yüksek olan politetrafloroetilen bilinen hiçbir çözücünde çözünmez.

g.Çapraz Bağlanma: Bir polimerik yapıda zincirler arasında kovalent bağlarla oluşan çapraz bağlar varsa, böyle polimerik yapılar hiçbir çözücünde ve hiçbir sıcaklıkta çözünmezler.

h.Sıcaklık: Genellikle sıcaklıkta çözünme artar. Ancak bunun tam tersi durumlarda da gözlenir.

3. 7.2. Jel hali

Polimerlerin çözünmelerinin tersi yönde gidilerek, yani çözeltiliden çözücü uzaklaştırılarak, seyreltik çözeltilerden konsantre çözeltilere, oradan da jel haline ulaşır. Jel yapının oluşum şekli ile ilgili olarak başlıca iki model ileri sürülmüştür. Birinci yaklaşım, ki bu Flory tarafından ileriye sürülen modeldir, “yumak penetrasyon modeli” olarak bilinir. Bu modelde, polimer yumaklarının girişi ile “spagetti” yapısına ulaşılır. Bu yapı birçok polimer jelde gözlenmiştir. Maron ve arkadaşları tarafından ileri sürülen ikinci model ise “hücre modeli” dir. Bu modelde polimer yumakları jel içinde ayrı hücreler halinde otururlar. Hücreler arasındaki ilişki polimer zincirleri üzerindeki fonksiyonel gruplar tarafından sağlanır. Hücre modeli de, polistiren ve poliakrilat gibi çeşitli polimer jellerinde gözlenmiştir. Jel hali canlı organizmalarda da karşılaşılan çok önemli bir halidir. Hayvan organizmasında bütün yumuşak kısımlar (hücre, doku, vb.) protein gibi makromoleküllerin jellerinden oluşur. Burada çözücü sudur. Jelatin, pektin, nişasta ve benzeri doğal makromoleküllerden sentetik olarak jeller hazırlanabilmektedir. İkincil kuvvetlerin etkin olduğu bu jeller ısı olarak tersinirdir, ısıtılınca tekrar sıvı hale geçerler. Jel halindeki polimerler, elastomerlerde olduğu gibi kauçuğumsu, elastik katı davranışı gösterirler. İkincil kuvvetlerle oluşturulan jeller mekanik olarak zayıftır. Mekaniksel

dayanıklılıkları yüksek, çözünmez jeller elde etmek için polimerik yapıda çapraz bağ oluşturmak gerekir. Bu amaçla divinilbenzen, divinileter, vb. gibi çift fonksiyonlu kimyasal çapraz bağlayıcılar kullanılabileceği gibi, çapraz bağlanma fotokimyasal (UV ışınları, vb.) olarak veya iyonizasyon radyasyonu (γ -ışınları, vb.) uygulanarak ta sağlanabilir. Çapraz bağ yoğunluğu jel esnekliğini kontrol eden en önemli parametreler arasındadır. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça jelin şişme kabiliyeti azalır, yapı sertleşir. Polistiren ve polimetilmetakrilat gibi amorf ve camsı polimerlerin jelleri sert ve kırılgan, polioakrilat-butadien kopolimerleri ve polivinileter gibi kauçuğumsu polimerlerin jelleri ise sert ve dayanıklıdır.

3. 7. 3. Polimer çözeltilerinin viskozitesi

Polimer çözeltilerinin viskozitesini ifade etmek üzere Çizelge 3. 4’de verilen çeşitli tanımlar ve semboller kullanılır.

Polimer çözeltilerinin viskozitelerini etkileyen birçok faktör vardır. Aşağıda polimer çözeltisi viskozitesi ile çeşitli parametreler arasındaki ilişkiler özet biçiminde sunulmuştur.

Çizelge 3. 4. Viskozite Tanımları ve İlgili Semboller

Çözelti viskozitesi	η'	(Poise)
Çözücü viskozitesi	η_s	(Poise)
Bağıl viskozite	$\eta_r = \eta / \eta_s$	(Boyutsuz)
Spesifik viskozite	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	(Boyutsuz)
İnherent viskozite	$(\ln \eta_r) / c$	(Desilitre/gram)
İndirgenmiş viskozite	η_{sp} / c	(Desilitre/gram)
Viskozite sayısı	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}$	(Desilitre/gram)

Konsantrasyon-viskozite ilişkisi

Polimer çözeltilerinde viskozite ile polimer konsantrasyonu arasındaki en basit ilişki Einstein viskozite kuramında görülmektedir. Bu kuramda çözeltideki polimer partikülleri düzgün küreler şeklinde kabul edilir ve çözelti viskozitesi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\eta = \eta_s (1 + 2,5\phi) \quad (3.11)$$

$$\eta - 1 = \eta_{sp} = 2,5\phi \quad (3.12)$$

Burada ϕ : Çözünen patiküllerin çözeltideki hacim kesridir. Eğer $\phi = c / \bar{\rho}$ şekilde tanımlanırsa, ki burada, c : Polimer konsantrasyonu; $\bar{\rho}$: Polimer yumağının ortalama yoğunluğudur, ifade aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = 2,5 / \bar{\rho} \quad (3.13)$$

Buradan viskozite sayısına geçilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = 2,5 / \bar{\rho} \quad (3.14)$$

Çözeltide polimer yumaklarının yoğunluğu polimer yapısı ve polimer-çözücü etkileşmesi ile yakından ilgilidir. Polimerler iyi çözücülerinde çözüldükleri zaman oluşan yumaklar çözücü ile çözülmüş durumdadır. Polimer yumakları çok daha fazla şişmiş olup, yumak yoğunluğu düşüktür. Dolayısıyla, polimerlerin iyi çözücülerdeki çözeltilerinin viskozite sayıları, aynı derişimde zayıf çözücülerle hazırlanmış olanlara göre daha yüksektir. Polimerin zincir yapısı da, yine polimerik zincir yapıları nedeniyle, yumak halinden çok farklı konfigürasyon ve konformasyonlarda bulunabilirler. Elipsoid, disk ve heliks oluşumu nedeniyle çubuk şeklinde polimer

molekülleri oluşabilir. Heliks konformasyon ve bunun sonucu oluşan çubuk şeklindeki moleküler yapı doğal ve sentetik polipeptitlerin çözeltilerinde de gözlenir. Bu tür moleküllerin varlığına yumak yoğunluğu değişmese de küreden sapma olduğu için Einstein formülündeki 2,5 değeri geçersiz olur, düzeltilmesi gerekir. Literatürde bu geometrik faktörleri değerlendiren çeşitli yaklaşımlar vardır.

Viskozitenin konsantrasyonla ilişkisini veren çeşitli ampirik bağlantılar geliştirilmiştir. Polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının tayininde kullanılan bu bağlantılardan, Huggins ve Kraemer eşitlikleri şöyledir:

Huggins Eşitliği

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot c \quad (3.15)$$

Kraemer Eşitliği

$$(\ln \eta_r / c) = [\eta] - k'' [\eta]^2 \cdot c \quad (3.16)$$

Bu bağıntılar η_r değerinin 2'den küçük olduğu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. k' ve k'' sabitlerinin değerleri bir çok polimerin iyi çözücülerdeki çözeltileri için, sırasıyla $0,4 \pm 0,1$ ve $0,05 \pm 0,05$ civarındadır.

Konsantre polimer çözeltilerinin viskoziteleri ile konsantrasyon arasındaki ilişkileri veren bağıntılar da geliştirilmiştir. Lyons ve Tobolsky tarafından ileri sürülen ampirik formül denklemden verildiği gibidir.

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \middle/ [\eta] \right) = \exp \left[\frac{(k_1' [\eta] c)}{1 - b} \right] \quad (3.17)$$

Burada k_1' ve b : Sabitlerdir.

Düşük molekül ağırlıklı polimerlerin tüm konsantrasyon aralığındaki çözeltileri için geçerli olduğu ileri sürülen bu ifadede, dikkat edileceği gibi seyreltik çözeltiler durumunda, $k_1' / (1-b)$ 'nin değeri Huggins sabiti, k' 'ya eşittir.

Yüksek konsantrasyonda çözeltiler için geçerli, çok kullanılan bağıntılardan birisi de Martin tarafından ileri sürülen aşağıdaki ifadedir.

$$\log\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \log[\eta] + K''[\eta]c \quad (3.18)$$

Burada, K'' bir sabittir.

Molekül ağırlığı-viskozite ilişkisi

Molekül ağırlığı ile viskozite arasındaki ilişki ilk defa Staudinger tarafından ileriye sürülmüş, bu daha sonra diğer araştırmacıların araştırmaları ile geliştirilerek aşağıdaki şekli almıştır.

$$[\eta] = K.M^a \quad (3.19)$$

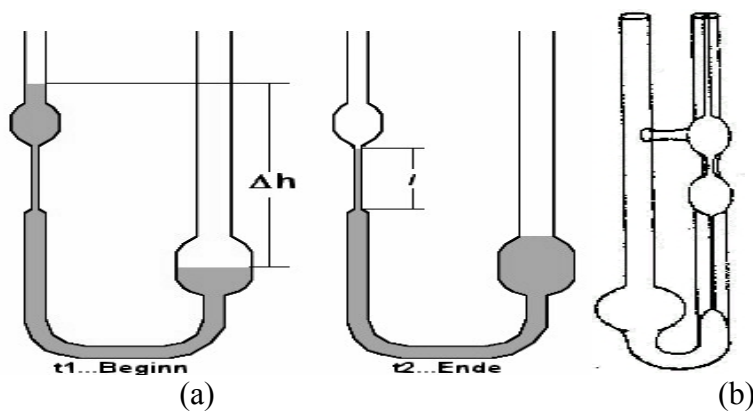
Günümüzde Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliği olarak anılan bu ifadede, K ve a : Sabitlerdir; M : Molekül ağırlığıdır.

Teorik olarak gelişigüzel yumak şeklide moleküllerin zayıf çözücülerdeki çözeltileri için $a = 0,5$; yüksek molekül ağırlıklı, gelişigüzel yumak şeklinde, iyi çözücüler için $a = 0,8$; düşük molekül ağırlıklı, gelişigüzel yumak için $a = 1,0$; sert, bükülmez, çubuk şeklinde moleüller için $a = 2,0$ 'dır. Çizelge 3. 5'te çeşitli polimerlerin değişik çözeltileri için K ve a sabitlerinin değerleri verilmiştir.

Tablodan dikkat edileceği gibi deneysel bulgulara göre a 'nın değeri genellikle 0,5 - 0,75 arasındadır.

Çizelge 3. 5. Bazı polimerlerde çözücü sistemlerinin Mark-Houwink sabitleri

Polimer	Çözücü	Sıcaklık	$K \times 10^5$	a
Doğal Kauçuk	Benzen	30	18,5	0,74
Poliarilamid	Su	30	68,0	0,66
PDMS	Toluen	20	20,0	0,66
Polietilen	Dekalin	135	62,0	0,70
Poliizobutilen	Benzen	24	107,0	0,50
	Siklohegzan	30	27,6	0,69
	Toluen	25	7,1	0,73
PMMA	Toluen	25	11,0	0,73
Polistiren(ataktik)	Toluen	30,0	11,0	0,73
Polistiren(izotaktik)	Toluen	30	10,6	0,73
Polivinilasetat	Benzen	30	3,6	0,92
Polivinilklorür	Aseton	25	9,0	0,90
SBR kauçuğu	Benzen	25	54,0	0,66



Şekil 3.13. Kapiler viskometreler: (a) Ostwald ; (b) Ubbelohde

Bu cihazlarda viskozite aşağıda verilen Poiseuille eşitliği ile hesaplanır.

$$\eta = \frac{(\pi \times \Delta P \times R^4 \times t)}{8 \times L \times V} \quad (3.20)$$

Burada, ΔP : Kapiler boru iki ucundaki basınç farkı; R ve L: Sırasıyla kapiler yarıçapı ve uzunluğu; t: Ölçülen akış süresidir.

Eğer, sıvı akışı yerçekimi ile oluyorsa, ΔP aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta P = \Delta h \cdot g \cdot \rho \quad (3.21)$$

Burada, Δh : Cihazda sıvı düzeyleri arasındaki fark; ρ : Sıvının bağıl yoğunluğu; g: Yerçekimi ivmesidir.

3. 21 yeniden düzenlenirse,

$$\eta = \frac{(\pi \times g \times \Delta h \times \rho \times R^4 \times t)}{8 \times L \times V} \quad (3.22)$$

elde edilir. Eğer, Δh , R, L ve V sabitse, Eş.3.23'te de görüldüğü gibi, bu terimler bir K_v terimi içinde toplanabilir.

$$\eta = K_v \cdot \rho \cdot t \quad (3.23)$$

Burada, K_v , viskozite sabiti olarak tanımlanır ve özellikleri bilinen bir sıvının aynı viskozimetrede, tamamen aynı koşullarda akıtıldığı durumlarda, aşağıdaki eşitlikle, hesaplanır.

$$K_v = \frac{\eta_0}{(\rho_0 \times t_0)} \quad (3.24)$$

Burada, η_0 , ρ_0 , t_0 : Sırasıyla kalibrasyon sıvısının viskozitesi, yoğunluğu ve ölçülen akış süresidir.

Polimer çözeltisi için akış süresi (t) ölçülürse, K_v viskozite sabiti kullanılarak, viskozite Eş.3. 23'ten hesaplanır.

Polimer çözeltilerinin bağıl viskozitelerinin bulunması için, K_v sabitinin hesaplanmasına gerek yoktur. Bunun için polimer çözeltisinin ve saf çözücünün, aynı viskozimetrede, tamamen aynı koşullarda akış süreleri ölçülür ve yoğunlukları da biliniyorsa aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak bağıl viskozite hesaplanır.

$$\eta = \left(\frac{\eta}{\eta_s} \right) = \frac{\left(\frac{t_1}{t_2} \right)}{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \quad (3.25)$$

Burada, t_1 ve t_2 : Sırasıyla polimer çözeltisi ve çözücünün ölçülen akış süreleri; ρ_1 ve ρ_2 : Sırasıyla polimer çözeltisi ve çözücünün yoğunluklarıdır. Polimer çözeltileri, yüksek molekül ağırlığı nedeniyle, yüksek viskozite gösterirler (çözücü viskozitesinin 10 – 20 katı). Viskozite ölçümlerinde, moleküller arası etkileşimleri azaltmak ve daha doğru ölçüm yapabilmek için 1g/100 mL ve daha düşük konsantrasyonda polimer çözeltileri ile çalışılır. Sıcaklık ta viskozite ölçümlerini etkileyen önemli bir parametredir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılmalıdır. Polimer çözeltileri denge haline yavaş ulaştıkları için, viskozite ölçümü yapılmadan önce, polimer çözeltilerinin sıcaklığı ölçüm sıcaklığına getirilmeli ve bu sıcaklıkta belli

3. 8. Polimerlerin Sentezi

Bir kimyasal reaksiyonun 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.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.26)$$

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

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 polimerizasyon oluşabilmesi için sistem yüksek enerjili durumdan alçak enerjili duruma geçmelidir. Başka bir ifade ile tüm polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir.

Polimerizasyon reaksiyonlarında ortaya çıkan ısı miktarı, polimerizasyona göre değişir. Örneğin doymamış gruplar içeren monomerlerin (etilen, stiren, akrilik esterleri, vb.) zincir polimerleşmesinde 20 kcal/mol olan ΔH değeri, etilenoksit, diizosiyanat ve formaldehit polimerleşmelerinde 30 kcal/mol, poliamid, poliester 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, 20⁰C'de bu iki değer birbirine eşittir. Dolayısıyla monomer $\rightarrow$ polimer dengesinin sağa, polimer yönünde kaydırılması için sıcaklık düşürülür. Teorik olarak bütün polimer sentez reaksiyonları tersinir denge tepkimeleridir. Ancak, ΔH o kadar büyüktür ki denge sürekli olarak polimer yönüne kayar. 200 – 300⁰C gibi yüksek sıcaklıklarda T. ΔS terimi önem kazanır ve depolimerizasyon başlar.

Polimer sentezi Carothers sınıflandırmasına göre; (a) Zincir (katılma) polimerleşmesi ve (b) Kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir.

3. 8. 1. Zincir polimerleşmesi

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

Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks 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.

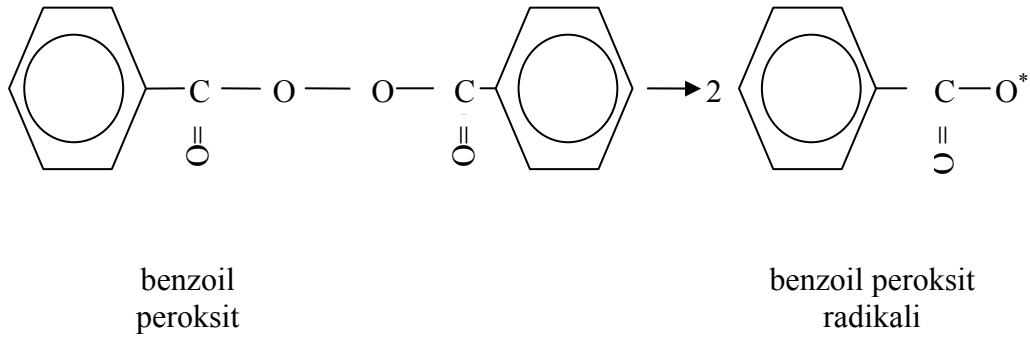
3. 8. 2. Radikal polimerleşme

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

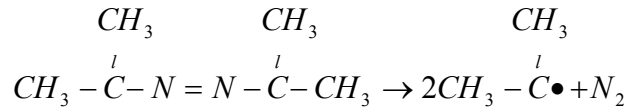
a.Başlama Basamağı: Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu (α -, β -, veya γ - ışınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir.

Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, vb. gibi) ve diazo bileşikler (azobisisobutirilonitril, trifenil azobenzen, vb. gibi) veya redoks başlatıcılar (alkil veya aril peroksit veya hidroperoksitler ile okside olabilen metal iyonları) kullanılır.

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

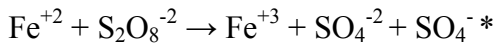


Alifatik azonitriller ve benzeri bileşikler ısı veya fotokimyasal yolla parçalanarak kolaylıkla radikal oluştururlar. Bu tür başlatıcılara tipik bir örnek, radikal polimerleşmede çok yaygın olarak kullanılan azobisisobitrilonitril'dir.



Kullanım sıcaklık aralığı: 30 – 100°C.

Redoks başlatıcıların en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir. Sulu ortamda polimerleşmesi için kullanılan persülfat ve Fe⁺² çifti buna tipik bir örnektir.



Kullanım sıcaklık aralığı: 40 – 60 °C.

Radikal polimerleşmede başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir.



Burada, I ve $R^\bullet$: Sırasıyla başlatıcı ve radikali; M ve $RM^\bullet$: 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.sn civarındadır.

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

Birleşmeyle sonlanma

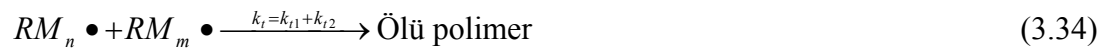


Orantısız sonlanma



Bir radikal polimerleşmesinde her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetilmetakrilat %58

orantısız, %42 birleşme ile sonlanır. Bu iki sonlanmanın beraberce gözlemlendiği örneklerde sonlanma tepkimesi aşağıdaki gibi ifade edilir.



Sonlanma hız sabitleri k_{t1} ve k_{t2} 'nin değerleri genellikle $10^6 - 10^8$ lt/mol.sn aralığındadır. Üreme tepkimelerine göre bu çok hızlı tepkimelerin polimer zincirlerinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz. Radikal polimerlemede zincir tepkimesinin temel mekanizmasının aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Çeşitli katalizörlerle başlatılan homojen polimerleşmelerde, tepkime kinetiğinin ifadesi için genellikle aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p (f \cdot k_i / k_t)^{0,5} [M][I]^{0,5} \quad (3.35)$$

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

Eş.3.37'deki hız sabitleri daha basit bir gösteriş için tek bir hız terimi, K , içinde toplanırsa ifade şu şekli alır:

$$\frac{-d[M]}{dt} = K \times [M] \times [I]^{0,5} \quad (3.36)$$

Burada başlatıcı konsantrasyonunun zamanla çok fazla değişmediği varsayılırsa ($[I]$ sabit alınıp) ifadenin integrasyonu aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = K \times [I]^{0,5} \times t \quad (3.37)$$

Bu ifadede $[M]_0$: Monomerin başlangıçtaki derişimidir. Dikkat edileceğı gibi bu 1. dereceden bir kinetik ifadedir.

Ancak, radikal polimerleşmede, difüzyon etkileri ve ısı transferi gibi birçok faktörün polimerleşme kinetiğini etkilediğı ve sıfırıncı dereceden ikinci dereceye kadar değışik kinetik mekanizmaların gözlenebildiğı not alınmalıdır.

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

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

$$\bar{V}_n = \frac{\text{Monomer Harcanma Hizi}}{-\text{Radikal Olusma Hizi}} \quad (3.38)$$

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

$$\bar{V}_n = -(d[M]/dt)/2k_i \times [I] \quad (3.39)$$

$$= k_p / 2(f \times k_i \times k_t)^{0.5} [M] \times [I]^{-0.5} \quad (3.40)$$

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

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Sistemde Re aksiyona Girmis Monomerlerin Toplam Sayısı}}{\text{Sistemdeki Molekullerin Toplam Sayısı}} \quad (3.41)$$

Eğer sonlanma orantısız sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = \bar{V}_n \quad (3.42)$$

Birleşme şeklinde sonlanma ise,

$$\bar{X}_n = 2\bar{V}_n \text{ 'dir.} \quad (3.43)$$

Radikal polimerleşmesinde polimerleşme derecesini kontrol etmek amacıyla tepkime ortamına “zincir transfer ajanı” denilen maddeler ilave edilir.

Bu maddeler aktif moleküllerle aynı hızla tepkimeye girdiklerinden polimerleşme hızını etkilemezler.

Ancak, bu ajanların varlığında, en basit ifadeyle bir radikale karşılık birden fazla ölü polimer oluştuğu için polimerin ortalama molekül ağırlığı düşer.

Başka bir ifade ile V_n değeri sabit kalırken, X_n değeri azalır. Örneğin stiren-butadien kauçuğunun üretiminde 200 kısım monomere 1 kısım merkaptan ilave edilince ortalama molekül ağırlığı birkaç kat azalır.

Zincir transfer ajanı olarak, dodesilmerkaptan ($C_{12}H_{25}SH$), karbontetraklorür (CCl_4), vb. gibi birçok ajan kullanılabilir.

Polimerleşme sırasında aktif moleküllerin, başlatıcı, çözücü ve ölü polimerle de tepkimeye girip aktifliklerini yitirebilecekleri, başka bir ifade ile bu tür zincir transfer tepkimelerinin de gözlenebileceği unutulmamalıdır.

4. STİREN POLİMERLEŞMESİNİN KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELİ

4.1. Stirenin Serbest Radikalik Polimerleşme Kinetiği

Polimerleşme, küçük monomer moleküllerinin, yapılarında bir değişiklik olmadan kovalent bağlarla birbirine eklenerek polimer molekülünü oluşturması olayıdır.

Stirenin toluen çözücüsü içerisinde benzoil peroksit başlatıcısı ile meydana gelen serbest radikalik polimerleşme tepkimesini başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç adım üzerinde gerçekleşir. Bu adımlar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

a. İlk Radikal Oluşumu: Benzoil peroksit ($C_6H_5O_2$) $60^\circ C$ üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak benzoil oksid radikalleri ve az oranda ikincil radikaller verir.



I : Başlatıcı, R: radikal

b. Başlama Reaksiyonu: Işınlama, sıcaklık ya da bir başlatıcı madde kullanılarak zincir tepkimesini başlatılır. Serbest radikaller monomerin çift bağının bir elektronunu çekerek bağ oluşturur. Diğer elektron ise monomerin ucuna kayar ve böylece ilk polimerik radikal oluşur.



M: Monomer

P_1^* : x zincir uzunluğuna sahip aktiflenmiş polimer

c.Büyüme Reaksiyonu: Başlama basamağında oluşan ilk polimerik radikaller monomer katarak zincirin uzamasını sağlar.



d. Sonlanma Reaksiyonu: İki aktif zincirin ayrı ayrı aktifliğini yitirerek veya iki aktif polimer zincirinin birleşerek ölü polimer zinciri haline geçmesi şeklinde gerçekleşir.



veya



Seklinde ifade edilir.

e. Zincir Transfer Basamağı: P_x^* radikali monomer, polimer molekülü veya başlatıcı ile de tepkimeye girebilir.



Araştırmalar sonucu, zincir transfer tepkimesinin ihmal edilebilir olduğu görülmüştür. Ayrıca kinetik sabitlerinde zincir uzunluğundan bağımsız olduğu kabul edilmiştir.

Yukarıda verilen reaksiyon mekanizmalarına göre, başlatıcı (I), monomer (M), x zincir uzunluğuna sahip ölü polimer (P_x) ve aktiflenmiş polimer (P_x^*) konsantrasyonları için kütle denklilikleri yazılırsa ;

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (4.11)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_i M R^* - k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n^* \quad (4.12)$$

$$\frac{dR^*}{dt} = 2fk_d I - K_i M R^* \quad (4.13)$$

$$\frac{dP_1^*}{dt} = k_i M R^* - k_p M P_1^* - (k_{td} + k_{tc}) P_1^* \sum_{n=1}^{\infty} P_n^* \quad (4.14)$$

$$\frac{dP_x^*}{dt} = k_p M (P_{x-1}^* - P_x^*) (k_{td} + k_{tc}) P_x^* \sum_{n=1}^{\infty} P_n^*; x \geq 2 \quad (4.15)$$

$$\frac{dP_x}{dt} = P_x^* \sum_{n=1}^{\infty} P_n + 1/2 k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} P_{x-1}^* P_n^*; x \geq 2 \quad (4.16)$$

Matematiksel basitleştirme için birtakım varsayımlar yapılmıştır;

- a. Polimerizasyon süresince karışım hacmi basittir.
- b. Uzun zincir yaklaşımı geçerlidir.
- c. Radikallerin aktivitesi zincir uzunluğundan bağımsızdır.
- d. Yarı kararlı hal yaklaşımı radikal konsantrasyonlar için geçerlidir ve zincir transfer tepkimeleri ihmal edilmiştir.
- e. Jel etkisi $g(x) = 1$ 'dir.

Yapılan işlemlerde $g(X) = 1$ olarak alınmıştır. Çünkü, hesaplamalar için seçilen monomer son dönüşümü $X_d = 0.5$ için jel etkisinin çok önemli olmadığı, yapılan kaynak araştırması sonunda görülmüştür. Sonlanma hız sabiti aşağıdaki ifadeyle dönüşümün bir fonksiyonu olarak gözönünde bulundurulmuştur. Buna göre sonlanma hız sabiti ;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} = k_{to}(y) g^2(X) = A_t \exp(-E_t \cdot y) g^2(X) \quad (4.17)$$

şeklinde ampirik bir bağıntıyla ifade edilir. Burada 'g' jel etkisini göstermekte olup, dönüşüme aşağıdaki şekilde bağlıdır.

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

Buna göre sonlanma hızı sabiti jel etkisi olmadığı durumda;

$$k_t = k_{to}(y) = k_{to}(1 / RT) \quad (4.18)$$

Şeklinde alınmıştır

4. 2. Soğutma Ceketli Kesikli Bir Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli

Varsayımlar;

- 1.Reaktör içinde tam karışma vardır, karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağlı değildir.
- 2.Polimerleşmenin başlama, sonlanma basamaklarındaki ısı, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir.
3. Soğutma suyunun giriş sıcaklığı sabittir.
4. Monomer değişim hızı, polimer üretim hızına eşit alınmıştır.

Reaktör için enerji eşitliği;

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = Q + (-\Delta H) R_m V - UA (T - \bar{T}_c) \quad (4.19)$$

R_m : Monomer reaksiyon hızı

$$-\frac{dM}{dt} = R_m = k M I^{0.5}$$

$$\bar{T}_c = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (4.20)$$

Ceket için enerji eşitliği;

$$V_c \rho_c C_{pc} \frac{dT_{co}}{dt} = m C_{pc}(T_{ci} - T_{co}) + U A (T - \bar{T}_c) \quad (4.21)$$

Tüm ısı aktarım katsayısı (U)

$$U = \frac{1}{S\mu_r^{0.33} + F} \quad (4.22)$$

Burada S ve F sabittir.

$$S = \frac{D_t^{1.25}}{1.01k_r^{0.67} \rho k^{0.66} D_i^{1.45} C_p^{0.33} H_i^{0.12}} \quad (4.23)$$

$$F = \frac{D_t}{D_t + 2x} \frac{1}{h_0} + \frac{D_t x}{D_{LM} k_c} \quad (4.24)$$

Viskozitenin teorik olarak hesaplanabilmesi için elde edilen ampirik denklem [Hasan, 1990]

$$\mu_r = \mu_0 + 0.9615 \frac{[(M_0 - M)MW]^{0.654}}{(I_0 - I)^{-0.588}} \quad (4.25)$$

μ_0 : başlangıç anındaki viskozite değeri

$$\mu_r = 3.727 \times 10^{-3} T_0 + 3.009 \times 10^{-3} M_0^2 - 327.6 I_0^3 \quad (4.26)$$

Enerji eşitliği viskozitenin ilavesi ile yeniden düzenlenirse;

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V\rho C_p} + \frac{(\Delta H)R_m}{\rho C_p} - \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V\rho(S\mu_r^{0.33} + F)} \quad (4.27)$$

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{m(T_{ci} - T_{co})}{V_c \rho_c} + \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V_c \rho_c C_{pc} (S\mu_r^{0,33} + F)} \quad (4.28)$$

4.3. 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 değişimler, tepkime esnasında oluşan değişimlere eşittir.
3. Tepkime ortamında meydana gelen viskozite değişimlerinin, tepkime kinetiğine etkisi yoktur.
4. Radikallerin, ortamdaki monomer, çözücü ve polimere zincir aktarımları ihmal edilmiştir.
5. Radikal taşıyan değişik uzunluktaki polimer zincirlerinin tepkime verme yetenekleri aynı alınmıştır.
6. Stirenin ısı polimerleşmesi gözönüne alınmamıştır.

Monomer için kütle eşlięi;

$$-\frac{d[M]}{dt} = k M I^{0.5} \quad (4.29)$$

Başlatıcı için kütle eşliği;

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (4.30)$$

5. KESİKLİ STİREN POLİMERLEŞME REAKTÖRÜNÜN OPTİMİZASYONU

Optimizasyon karar vermeye yardımcı bir araçtır 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 metod gereklidir.

5. 1. Kesikli Polimerleşme Reaktörlerinin Optimizasyonu Kontrolü

Daha önce polimerleşme reaktörlerinin açık çevrimli optimum kontrolüne dair yapılan çalışmaların çoğunluğu minimum zamanda arzu edilen ortalama molekül ağırlığına sahip bir polimerin üretilmesi için gereksinim duyulan zaman, optimum sıcaklık ve başlatıcı ilavesi şekillerinin teorik olarak belirlenmesi üzerinde yoğunlaşmaktaydı.

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) sağlamak için gereksinim duyulan bir tepkime sıcaklığı için optimal başlatıcı rejiminin hesaplanmasıdır.

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

$$dI/dt = -k_d * I \quad (5.1)$$

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

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

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

$$\lambda_2 = (2 * f * k_d * I / k_t)^{0.5}$$

$$\lambda_1 = \frac{2 * f * k_d * I + (k_p * M + k_m * M + k_s * S) \lambda_0}{k_m * M + k_s * S + k_t * \lambda_0} \quad (5.5)$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 + 2 * k_p * M * \lambda_1 / (k_m * M + k_s * S + k_t * \lambda_0) \quad (5.6)$$

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

$$(5.7) k_2 = k_m * (2 * f * k_d / k_t)^{0.5} = A_2 \exp (-E_2 / RT) \quad (5.9)$$

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

$$k_4 = (2 * f * (1 - v/2)) \quad v = k_{tc} / k_t \quad (5.11)$$

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

$$X = (M_0 - M) / M_0 \quad (5.12)$$

$$\overline{M}_n = (MW) * M_0 * X / \mu \quad M_w = (MW) * \mu_2 / (M_0 * X) \quad (5.13)$$

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

$$M(0) = M_0 \quad \mu_0(0) = 0$$

$$M_d(t_f) = M_0(1 - X_d) \quad (5.14)$$

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

5. 3. Minimum Dağılımlılık Sıcaklığı Rejimi

Bu problemin amacı minimum dağılımlılığa sahip ve hedeflenen X_d ve M_{nd} değerlerine sahip bir polimeri üretmek için başlatıcının verilen bir ilk derişimine göre sıcaklık rejimini hesaplamaktır.

Serbest radikal polimerleşme reaktörleri doğrusal olmayan diferansiyel denklem seti ile modellenenir. Stirenin kesikli reaktörlerde çözelti polimerleşmesi, başlatıcı derişimi, monomer dönüşümü molekül ağırlık dağılımının sıfırıncı momentim ikinci momentine ait kütle denklileri ile ifade edilebilir. Matematiksel işlemleri kolaylaştırmak amacıyla reaktörlerde sabit yoğunluk, monomere zincir transferi olmadığı, sonlanmanın sadece orantısız olduğu ve yarı yatışkın hal kabulleri yapılmıştır. Bu durumda model eşlikleri;

$$dI/dt = -k_d * I \quad (5.16)$$

$$dM/dt = -k_i * M * I^{0,5} \quad (5.17)$$

$$d\mu_0/dt = k_4 * k_d * I + k_2 * M * I^{0,5} + k_3 * S * I^{0,5} \quad (5.18)$$

$$d\mu_2/dt = k_6 * M^2 = (2 + \nu) (k_p^2 / k_t) * M^2 \quad (5.19)$$

Monomer dönüşümü ve ortalama molekül ağırlık sayısı aşağıdaki bağıntılarla verilmiştir:

$$X = (M_0 - M) / M_0 \quad (5.20)$$

$$M_n = (MW) * M_0 X / \mu \quad (5.21)$$

Başlangıç değerleri;

$$M(0) = M_0 \quad \mu_0(0) = 0$$

$$I(0) = I_0 \quad \mu_2(0) = 0$$

Verilen başlangıç başlatıcı derişimi için arzu edilen dönüşüme ve ortalama molekül ağırlığına ve minimum dağılıma sahip ürün eldesi için gerekli sıcaklık profilinin bulunması bu çalışmanın amacıdır. Bu nedenle maksimum prensibi, prosesin matematiksel modeline uygulanmıştır. Burada performans indeksi;

$$J = \mu_2 (t_f) \quad (5.22)$$

olarak seçilmiştir

Hamiltonaian şu şekilde ifade edilmiştir;

$$H = p_1 * k_d * I - p_2 * k_1 * M * I^{0,5} + p_3 * k_6 * M^2 \quad (5.23)$$

Costate diferansiyel eştlği ise;

$$dp_1 / dt = -\partial H / \partial I = p_1 * k_d + p_2 * k_1 * M / (2 * I^{0,5}) \quad (5.24)$$

$$dp_2 / dt = -\partial H / \partial M = p_2 * k_1 * I^{0,5} - 2 p_3 * k_6 * M \quad (5.25)$$

$$dp_3 / dt = -\partial H / \partial \mu_2 = 0 \quad (5.26)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu değişkenlerin başlangıç ve son değerleri çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sistem değişkenleri

Değişkenler	t = 0	t = t _f
I	I ₀	I ₀ – M ₀ *X _d (MW) / k ₄ *M _{nd}
M	M ₀	M ₀ (1-X _d)
μ ₂	0	-
p ₁	-	-
p ₂	-	-
p ₃	-1	-1

$$\partial H / \partial T = (1/RT^2) (-p_1 * E_d * k_d * I - p_2 * E_1 * k_1 * M * I^{0,5} + p_3 * E_6 * k_6 * M^2) = 0 \quad (5.27)$$

$$H = p_1 * E_d * k_d * I - p_2 * k_1 * M * I^{0,5} + p_3 * E_6 * k_6 * M^2 = 0 \quad (5.28)$$

Eş. 5.27. ve Eş. 5.28; den ve $p_3 = -1$ olması durumu için ;

$$p_2 * k_1 * M * I^{0,5} (E_d - E_1) - k_6 * M^2 (E_6 - E_d) = 0 \quad (5.29)$$

$$k_1 = k_p * (2 * f * k_d / k_t)^{0,5} = A_1 \exp (-E_1 / RT) \quad (5.30)$$

$$k_6 = (2 + v) k_p^2 / k_t = A_6 \exp (-E_6 / RT) \quad (5.31)$$

$f = 0,5$ kabul edildiği takdirde Eş. 5.31. ve Eş. 5.30;den

$$(E_6 - E_d) = -2 (E_d - E_1) \quad (5.32)$$

Eş. 5.32 ve Eş. 5.29. bölünmesi halinde;

$$k_1 / k_6 = -2M * I^{0,5} / p_2 \quad (5.33)$$

Son olarak Eş. 5.31, Eş. 5.30 ve Eş. 5.33 yardımıyla optimum sıcaklık (T) ifadesi elde edilebilir.

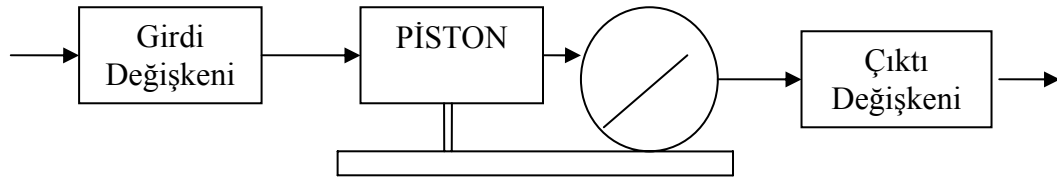
$$T = \frac{(E_6 - E_1)}{R * \ln \left[-2 * A_6 * M / (A_1 * p_2 * I^{0,5}) \right]} \quad (5.34)$$

Minimum dağılımlılığın optimum sıcaklık hesaplanmasıyla ilgili hazırlanan bilgisayar programı EK-5; te verilmiştir. Diferansiyel denklemlerin çözümünde Euler yöntemi kullanılmıştır.

6. POLİMERİZASYON REAKTÖRLERİNİN KONTROLÜ

6. 1. Proses Tanımı

Tarihte kontrol olaylarına çok sık rastlanmaktadır. Ancak teknolojiye bilimsel olarak ilk kontrol denemeleri ‘ James Watt’ın buhar makinesinde rastlanmaktadır. James Watt, buhar yardımıyla ısı enerjisini mekanik enerjiye çevirmiştir. Aşağıda James Watt’ın makinesinin bir şekli görülmektedir.



Şekil 6. 1. James Watt’ın makinesi

James Watt’ın makinesinde buhardan elde edilen basınç yardımıyla tekerlek döndürülmektedir. Tekerleğin döndürülmesi ile de hız oluşacak ve tekerlerin belli bir hız değeri olacaktır. Bu makineden elde edilen en önemli çıkış değişkeni tekerin hızıdır. Buharın bir takım özelliklerine göre tekerleğin dönme hızı değişmektedir. İşte bu tekerin dönme hızına çıkış değişkeni denmektedir. Buharın hızını belli bir değerden diğer bir değere geçirmek için buharın basıncını, niteliğini ve miktarını değiştirebiliriz. Bu gibi etkilere sistemin giriş değişkenleri adı verilir. İlgili giriş değişkenlerinin, çıkış değişkenleri üzerindeki etkilerini iyi bilmek gerekmektedir. Bu bilgiler çıkış değişkeni üzerinde yapacağımız bir değişiklik için hangi giriş değişkenini kullanacağımıza karar vermemize yardımcı olur. Ancak hız değişimleri için sistemin fiziksel yapısı üzerine hiçbir değişiklik yapılmaz (Tekerin çapını küçültmek gibi) [Alpbaz M. ,1993].

Yukarıdaki bilgilerin ışığı altında giriş ve çıkış değişkenleri belli olan bir sistem ‘PROSES’ olarak tanımlanabilir. James Watt, makinesinin buhar miktarı açısından aşırı yüklenmesinin sonucunda tekerleğin parçalandığını görmüştür. Bunu önlemek

için tekerleğin hızının artmasıyla tekeri yavaşlatacak bir fren tertibatı ilave etmiş ve bu fren tertibatı, teknolojiye kullanılan ilk kontrol denemelerinden biri olmuştur.

6. 2. PID Kontrol Algoritmasına Genel Bir Bakış

PID, modern kontrol teorisinin ortaya çıkışından bu yana en çok kullanılan kontrol algoritmalarının başında gelmiştir. Parametre ayarı iyi yapılmış bir PID denetçi rejim halindeki bir prosesin hassas kontrolünde oldukça başarılıdır. Ancak bu algoritma, endüstriyel uygulamalarda çok sık karşılaşılan, ayar noktasının (set point) değişimi, çalışma şartlarının değişimi, sistemin durdurulup tekrar çalıştırılması ve dış etkilerin olması gibi durumlarda prosesin değişik kriterlere göre optimum değerde kontrol edilmesine engel oluşturabilmektedir. Adını, Türkçeleri Oransal, İntegral, Türev olan Proportional, Integral, Derivative kelimelerinin baş harflerinden alan bu algoritmanın bileşenleri şunlardır:

- i.Oransal Kontrol: Herhangi bir geri besleme sisteminden alınan bilginin istenen değerle karşılaştırılması ve hata ile orantılı kontrol sinyali üretilmesi.
- ii.İşlemi: Proses hatasının zaman integralinin alınarak belli bir oranda kontrol sinyaline eklenmesi.
- iii.Türev İşlemi: Prosesin izlenmesi sonucu elde edilen birim zamandaki proses değişim bilgisinin belli bir oranda kontrol sinyaline katkıda bulunması.

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

$P(t)$, $I(t)$ ve $D(t)$ sırası ile aşağıda tanımları verilecek olan oransal, integral ve türev işlemlerini temsil ederse;

$\text{Çıkış}(t) = P(t) + I(t) + D(t)$ yazılabilir. [Gerişkovan, 1995]

$$P(t) = K_c e(t) \quad I(t) = K_i \int e(t) dt \quad \text{ve} \quad D(t) = \tau_d \frac{d e(t)}{d t}$$

$$e(t) = \text{ayar noktası}(t) - \text{proses değeri}(t)$$

PID denetleyici, üç temel denetleyici etkisinin üstünlüklerini tek bir birim içinde birleştiren bir denetim etkisidir. İntegral etki sisteminde ortaya çıkabilecek kalıcı durum hatasını sıfırlarken türev etkide, yalnızca PI denetleyici etkisi kullanılması haline göre sistemin aynı bağıl kararlılığı için cevap hızını artırır. Buna göre PID denetleyici organı sistemde sıfır kalıcı durum hatası olan hızlı bir cevap sağlar. Burada K_p , K_i ve τ_d parametrelerinin uygun bir ayarı ile uygun bir denetleyici sağlanabilir. Eğer bu katsayılar uygun bir şekilde ayarlanmayacak olursa, PID denetleyicinin sağlayacağı üstün özelliklerden yararlanılamaz [Alli H. ve Kaya M., 2001].

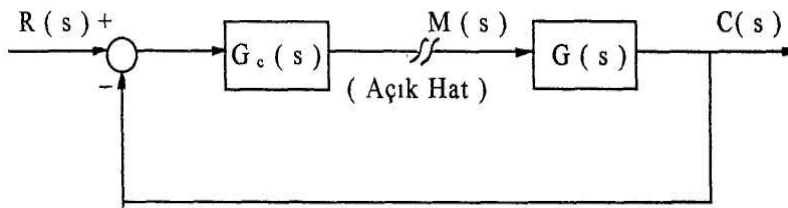
6. 3. Basamak Testi

Modele dayalı kontrol teknikleri son yıllarda uygulanmaya başlanmıştır. Model olarak Laplace temeline dayalı I. Mertebeden eşitlik kullanılmaktadır.

I. mertebeden ölü zamanlı model (FOPDT);

$$G(s) = \frac{Ke^{(-t_0s)}}{\tau s + 1} \quad (6.1)$$

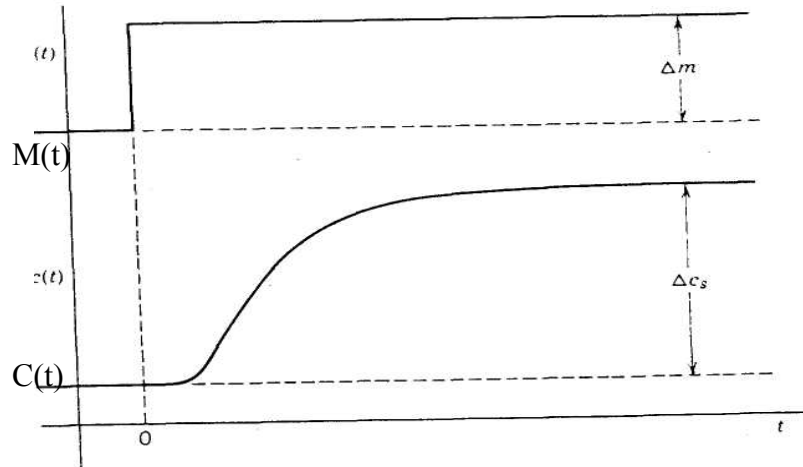
Basamak testi uygulaması, 1.Mertebeden modellerdeki parametrelerin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Şekilde bir açık hat basamak testi için blok diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 6. 2. Açık devre basamak testi için blok diyagramı

Burada kontrol edilen değişken yani çıkış değişkeni $CC(s)$ ile gösterilmiştir. Böyle bir sisteme basamak testi uygulamak için ayarlanabilen değişken olan $M(s)$ ' e bir basamak etkisi verilir ve çıkış değişkeni $C(t)$ ' nin zamana göre değişimi grafiğe geçirilerek tepkime eğrisi elde edilir. Reaksiyon eğrisinin çizimi aşağıda verilen basamaklara göre gerçekleştirilir;

- Proses önce yatışkın hale getirilir.
- Ayarlanabilen değişken üzerine istenilen değerde basamak etkisi verilir.
- Sistemin 1. yatışkın halden 2. yatışkın hale geçmesi gözlenir.
- Çıkış değişkeninin zamana göre değişimi 1. ve 2. yatışkın haller arasında grafiğe geçirilerek proses tepkime eğrisi (Şekil 6.3) elde edilir. Tepkime eğrisinden elde edilen parametreler 1. mertebeden ölü zamanlı sistem için kullanılır.



Şekil 6. 3. Proses reaksiyon eğrisi

Aşağıda ayarlanabilen değişkenle, çıkış değişkenleri arasındaki hesaplamalar sırasıyla verilmiştir.

$$C(s) = G(s) M(s) \quad (6.2)$$

Ayarlanabilen değişkene verilen Δm büyüklüğünde bir kademe etkisi ve 1. mertebe ölü zamanlı bir model için çıkış değişkeni;

$$C(s) = \frac{K e^{-t_0 s}}{\tau s + 1} \frac{\Delta m}{s} \quad (6.3)$$

Eş. 6.3; den kısmi parçalarına ayrılırsa;

$$C(s) = K \Delta m e^{-t_0 s} \left[\frac{1}{s} - \frac{\tau}{\tau s + 1} \right] \quad (6.4)$$

Bu ifadenin ters Laplace'ı alınır;

$$\Delta c(t) = K \Delta m u(t - t_0) [1 - e^{-(t-t_0)/\tau}] \quad (6.5)$$

Burada u (t – t₀) birim basamak fonksiyonudur.

$$\Delta c(t) = 0 \quad ; \quad t \leq t_0$$

Δc terimi sapma değişkenidir ve çıkış değişkeninin ilk yatışkın hal değerinden uzaklaşımının değişimini göstermektedir.

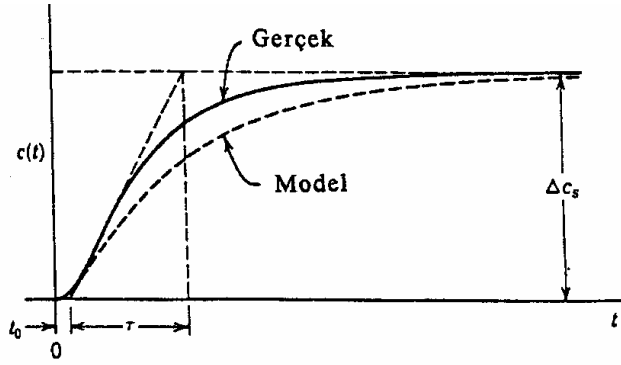
$$\Delta C(t) = c(t) - c(0) \quad (6.6)$$

Şekil 6.3 ve 6.4; de gösterilmiştir. Bu şekildeki Δc_s c(t)'deki yatışkın hal değişimini göstermektedir.

Eş. 6.5; ten

$$\Delta c_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \Delta c(T) = K \Delta m \quad (6.7)$$

olarak elde edilir. bu denklemden, prosesin model parametrelerinden biri olan yatışkın hal kazancı K hesaplanabilir.



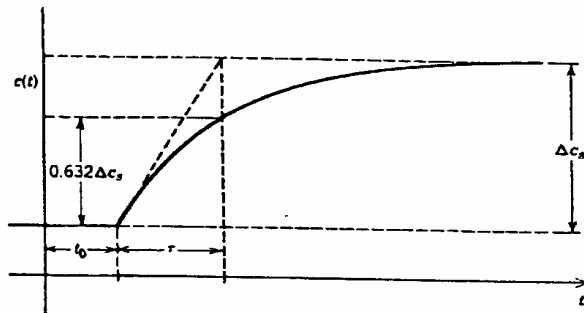
Şekil 6. 4. I.mertebeden bir sistemin basamak yanıtı

Ölü zaman t_0 ve zaman sabiti τ 'nin bulunabilmesi için iki farklı yöntem kullanılabilir.

1.Yaklaşım: Bu yöntemde proses reaksiyon eğrisinin maksimum tırmanma noktasında teğet çizilir. Teğetin apsisi kestiği nokta ölü zamandır (t_0). Teğetin eğimi de τ zaman sabitinin hesaplanabilmesi için kullanılır.

$$\left. \frac{d(\Delta c)}{dt} \right|_{t_0} = K \Delta m \left[\frac{1}{\tau} \right] = \frac{\Delta c_s}{\tau} \quad (6.8)$$

$$\frac{d(\Delta c)}{dt} = m \text{ (eğim)} \quad , \quad \tau = \frac{d(\Delta c)}{m} \quad (6.9)$$



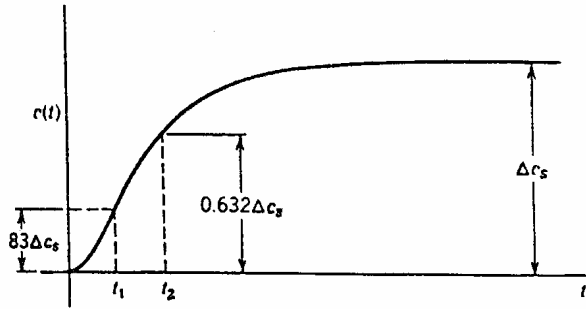
Şekil 6. 5. I.Yaklaşım için fopdt model parametreleri

Şekil 6.5.'de görüldüğü gibi 1. Yaklaşımına göre t_0 ve τ kullanılarak çizilen model yanıtını gerçek yanıtından uzaktır.

2. *Yaklaşım*: Bu yaklaşımda ölü zaman t_0 ve zaman sabiti τ değerlerinin hesaplanabilmesi için, tepkimesi eğrisinin değişiminin maksimum olduğu yerde iki nokta seçilir. (Smith, 1972). Bu iki nokta $(t_0 + 1/3 \tau)$ ve $(t_0 + \tau)$ olarak alınabilir. Bu noktaların yeri Eş. 6.5 kullanılarak tespit edilebilir.

$$\Delta c(t_0 + \tau) = K \Delta m [1 - e^{-1}] = 0.632 \Delta c_s \quad (6.10)$$

$$\Delta c(t_0 + \frac{1}{3} \tau) = K \Delta m [1 - e^{-1/3}] = 0.283 \Delta c_s \quad (6.11)$$



Şekil 6. 6. II. Yaklaşım için FOPDT model parametreleri

t_0 ve τ değerleri aşağıdaki denklemlerden kolayca elde edilebilir.

$$t_0 + \tau = t_2$$

$$t_0 + \frac{1}{3} \tau = t_1$$

$$\tau = \frac{3}{2} (t_2 - t_1) \quad (6.12)$$

$$t_0 = t_2 - \tau \quad (6.13)$$

6.4 Kontrol Yöntemleri

6. 4.1 Cohen - Coon parametre tayini

PID kontrol parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan Cohen-Coon Ayarlama Yöntemi, bilinen en eski yöntemlerdendir. Bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde

elde edilen proses tepkime eğrisinden yararlanılarak ölü zaman ($t_0 = \tau_{AD}$) ve zaman sabiti ($\tau = \tau_a$) değerleri belirlenebilir. Bu değerlerden yararlanılarak, PID için optimum kontrol parametreleri (K_c , μ_D , τ_D) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilir.

$$K_c = \frac{1}{U_s} \frac{\tau_s}{\tau_{AD}} \left[\frac{4}{3} + \frac{\tau_{AD}}{4\tau_a} \right] \quad (6.14)$$

$$\tau_t = \tau_{AD} \left[\frac{32 + 6\tau_{AD} / \tau_a}{13 + 8\tau_{AD} / \tau_s} \right] \quad (6.15)$$

$$\tau_D = \tau_{AD} = \left[\frac{4}{11 + 2\tau_{AD} / \tau_s} \right] \quad (6.16)$$

Bu yöntemde sistem tepkisinin, aşağıda verilen iletim fonksiyonuna uyduğu kabul edilir.

$$G(s) = \frac{U_s e^{-(\tau_{AD}s)}}{\tau_D s + 1} \quad (6.17)$$

6.4.2. İntegral ilişkisi ile ayarlama yöntemi

PID kontrolü için istenen en iyi koluş, hatanın sıfır olmasını gerektirir. Bu nedenle bazı kontrol kriterlerinde toplam hatanın minimum olması istenir. Cohen-Coon'un önermiş olduğu hesaplamaları [Murril,1969] daha ileri götürmüş ve optimum parametre değerleri için integral ilişkisi ile ayarlama yöntemini önermiştir. Buna göre üç farklı yöntem vermiştir.

I. Mutlak Hatanın İntegrali (IAE)

$$IAE = \int_0^{\infty} |e(t)| dt \quad (6.18)$$

E istenen değerle ölçülen değer arasındaki farklı göstermektedir

II. Hatanın Karesinin İntegrali (ISE)

$$ISE = \int_0^{\infty} e^2(t) dt \quad (2.19)$$

III. Hatanın mutlak Değeri İle zaman Çarpımının İntegrali (ITAE)

$$ITAE = \int_0^{\infty} t|e(t)| dt \quad (6.20)$$

Yukarıda verilen üç kriterin optimum kontrol parametrelerinin hesaplanmasında aşağıdaki denklemlerden yararlanılır.

$$Y = A \left(\frac{\tau_d}{\tau_p} \right)^B \quad (6.21)$$

Çizelge 6.1. İntegral ilişkisi ile ayarlama yönteminde PID kontrol parametreleri için A ve B sabitleri;

		A	B
IAE	Orasal	1.435	-0.921
	Integral	0.877	-0.749
	Türevsel	0.482	1.136
ISE	Oransal	1.495	-0.945
	Integral	1.101	-0.771
	Türevsel	0.560	1.006
ITAE	Oransal	1.357	-0.947
	Integral	0.842	-0.738
	Türevsel	0.381	0.995

Burada τ_p ve τ_d değerleri Cohen-Coon yönteminde verilen proses reaksiyon eğrisinden elde edilir. A ve B katsayıları ise kullanılan integral yöntemine göre Çizilge 6.1 den alınır. Eş. 6.21'da hesaplanan Y değerlerinden kontrol parametreleri K_c , τ_i ve τ_D belirlenir.

$$K_c = \frac{Y}{K_p} \quad (6.22)$$

$$\tau_i = \frac{\tau_p}{Y} \quad (6.23)$$

$$\tau_D = Y \cdot \tau_p \quad (6.24)$$

6.4.3. FOPTD (First order plus time delay) model için önerilen yöntem

Bu metodun amacı FOPTD model için PID kontrol edici parametre denklemlerini önermektir. Eş. 6.25;de gösterildiği gibi, PID parametrelerini model parametrelerine dayanarak tanımlamaktır.

$$\left. \begin{aligned} K_c &= f_1(K_p, \tau_d, \tau_p) \\ \tau_i &= f_2(K_p, \tau_d, \tau_p) \\ \tau_D &= f_3(K_p, \tau_d, \tau_p) \end{aligned} \right\} \quad (6.25)$$

Buradaki problem bu fonksiyonların açıklanmasının oldukça zor olmasıdır. Bu yüzden, parametre sayısını azaltmak için boyutsuz analiz kullanılması önerilir. Boyutsuz analiz fizikte ve mühendislikte problemleri basite indirmek için sık sık kullanılan bir matematiksel araçtır. Boyutsuz bir sayı hiç fiziksel birimi olmayan kuramsal bir sayıdır. Buckingham pi-theorem Örneğin fiziksel olarak anlamlı bir eşitlik;

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(R_1, R_2, \dots, R_n = 0) \\ R_j \neq 0 (j = 0, 1, \dots, n) \end{array} \right\} \text{ eşitliği}$$

$$\beta(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_k) = 0 \text{ eşitliğine eşittir.}$$

Burada $\pi_i (i = 0, 1, \dots, k)$ boyutsuz sayıdır. τ_d ve τ_p 'nin birimi zaman, K_p 'nin birimi ise giriş ve çıkış özelliklerine bağlıdır. FOTPD modeli iki farklı birimi olan üç değişkenden oluşmaktadır. Bu modelde sadece bir boyutsuz sayı vardır. Modeldeki ve kontrol edicideki boyutsuz sayılar:

$$\frac{\tau_d}{\tau_p}, \frac{\tau_i}{\tau_d} \text{ ya da } \frac{\tau_i}{\tau_p}, \frac{\tau_D}{\tau_p} \text{ ve } K_p \cdot K_c$$

Buckingham pi-teorisine dayanarak PID parametreleri ikinci, üçüncü ve dördüncü boyutsuz sayıları içeren model parametrelerinden bulunabilir. İkinci, üçüncü ve dördüncü boyutsuz sayılar aşağıda gösterilen birinci boyutsuz sayılardan elde edilebilir.

$$\left. \begin{array}{l} K_p \cdot K_c = g_1 \left(\frac{\tau_d}{\tau_p} \right) \\ \frac{\tau_i}{\tau_d} = g_2 \left(\frac{\tau_d}{\tau_p} \right) \\ \frac{\tau_D}{\tau_d} = g_3 \left(\frac{\tau_d}{\tau_p} \right) \end{array} \right\} \quad (6.26)$$

bu fonksiyonlar, genetik algoritma gibi sayısal analiz metodları ile ilerletilebilir. İlk

olarak $\frac{\tau_d}{\tau_p} = 0,1$ için K_c , τ_i , τ_D belirlenir. $\frac{\tau_d}{\tau_p} = 0,1$ için yapılan işlemler $\frac{\tau_d}{\tau_p} = 0,2$,

0,3,...,2 değerleri içinde yapılır. Dolayısıyla optimum $K_p \cdot K_c$, $\frac{\tau_i}{\tau_d}$ ve $\frac{\tau_D}{\tau_p}$ değerleri

0,1 ile 2 arasında uygun olan oranla belirlenir. sonuç olarak görülüyor ki Cohen-

Coon yönteminin önerdiği gibi $K_p.K_c$, $\frac{\tau_i}{\tau_d}$ ve $\frac{\tau_D}{\tau_p}$ değerleri $\frac{\tau_d}{\tau_p}$ değerinin doğrusal bir fonksiyonudur. Çizelge 6.2’de farklı performanslar için parametre denklemleri gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. Foptd İçin Önerilen kontrol parametre denklemleri

Boyutsuz Sayılar	IAE kriterleri	ISE kriterleri	ITAE kriterleri
$K_p K_c$	$\frac{1}{\frac{\tau_d}{\tau_p} + 0,2}$	$\frac{0,3 \frac{\tau_d}{\tau_p} + 0,75}{\frac{\tau_d}{\tau_p} + 0,05}$	$\frac{0,8}{\frac{\tau_d}{\tau_p} + 0,1}$
$\frac{\tau_i}{\tau_d}$	$\frac{0,3 \frac{\tau_d}{\tau_p} + 1,2}{\frac{\tau_d}{\tau_p} + 0,08}$	$\frac{2,4}{\frac{\tau_d}{\tau_p} + 0,4}$	$0,3 \frac{1}{\frac{\tau_d}{\tau_p}}$
$\frac{\tau_D}{\tau_d}$	$\frac{1}{90 \frac{\tau_d}{\tau_p}}$	$\frac{1}{90 \frac{\tau_d}{\tau_p}}$	$\frac{0,06}{\frac{\tau_d}{\tau_p} + 0,04}$

6.4.4. IMC (Internal model kontrol) yöntemi

IMC geniş kapsamlı bir parametre ayarlama yöntemidir. bu yöntemde PID kontrol parametreleri hesaplanmasında aşağıdaki eştikilerden yararlanılır.

$$K_c.K_p = \frac{2\left(\frac{\tau_p}{\tau_d}\right) + 1}{2\left(\frac{\tau_c}{\tau_d}\right) + 1} \quad (6.27)$$

$$\tau_1 = \frac{\tau_d}{2} + \tau_p \quad (6.28)$$

$$\tau_d = \frac{\tau_p}{2\left(\frac{\tau_p}{\tau_d} + 1\right)} \quad (6.29)$$

6.4.5. Ziegler – Nichols yöntemi

Ziegler-Nichols parametre hesaplama yöntemi proses kontrolde PID kontrol parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntem 1940’larda bulunmasına rağmen, hala geniş olarak kullanılmaktadır. Ziegler-Nichols yönteminde bilinen iki hesaplama metodu vardır. Bunlardan biri ve hesaplamalar sırasında kullanılacak olan proses reaksiyon eğrisi metodudur. Bu metotta PID parametrelerin hesaplanması için aşağıdaki denklemlerden yararlanılır.

$$K_c = \frac{1,2\tau_p}{K_p \tau_d} \quad (6.30)$$

$$\tau_1 = 2. \tau_d \quad (6.31)$$

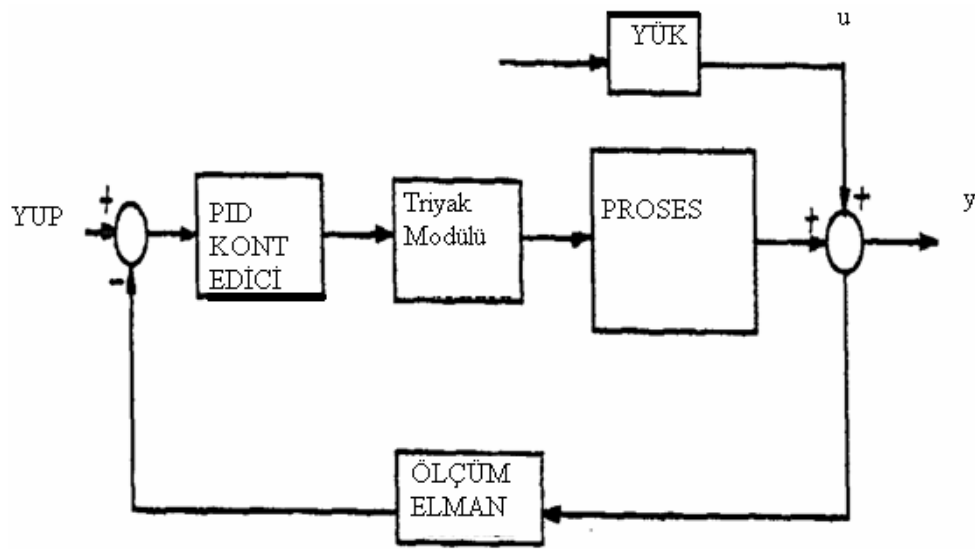
$$\tau_D = 0,5. \tau_d \quad (6.32)$$

Ziegler-Nichols yönteminin en büyük dezavantajı kapalı çevrimli sistemlerin sonuçlarının beklenenden daha sık salınımlı olmasıdır.

6. 5. PID Kontrol Algoritması

Geri beslemeli kontrol, kontrol edilecek çıkış değişkeninden alınan sinyalin kontrol edicide istenilen set noktası ile karşılaştırılıp hata sinyalinin üretilmesi ve prosesin giriş değişkenlerinden birinin ayarlanması işlemidir.

Şekil 6. 7'de geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 6. 7 Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı

Geri beslemeli kontrol sistemlerinde üç temel yapı vardır.

$$\text{Oransal kontrol: } m(t) = K_c e(t) \quad (6.33)$$

$$\text{Integral kontrol: } m(t) = \frac{K_c}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt \quad (6.34)$$

$$\text{Türevsel kontrol: } m(t) = K_c \tau_D \frac{de(t)}{dt} \quad (6.35)$$

Burada;

$m(t)$	= kontrol edici çıktısı
$e(t)$	= hata sinyali, $e(t) = r(t) - c(t)$
$r(t)$	= ses noktası
$c(t)$	= kontrol edilen değişken
K_c	= kontrol edici kazancı
τ_I	= integral zamanı
τ_D	= türev zamanı

Bu kontrol tipleri uygulamada oransal – integral (PI), oransal – türevsel (PD), oransal – integral – türevsel (PID) olarak kullanılmakta, yalnızca oransal kontrol edici tek başına kullanılabilmektedir.

PID kontrol edici için;

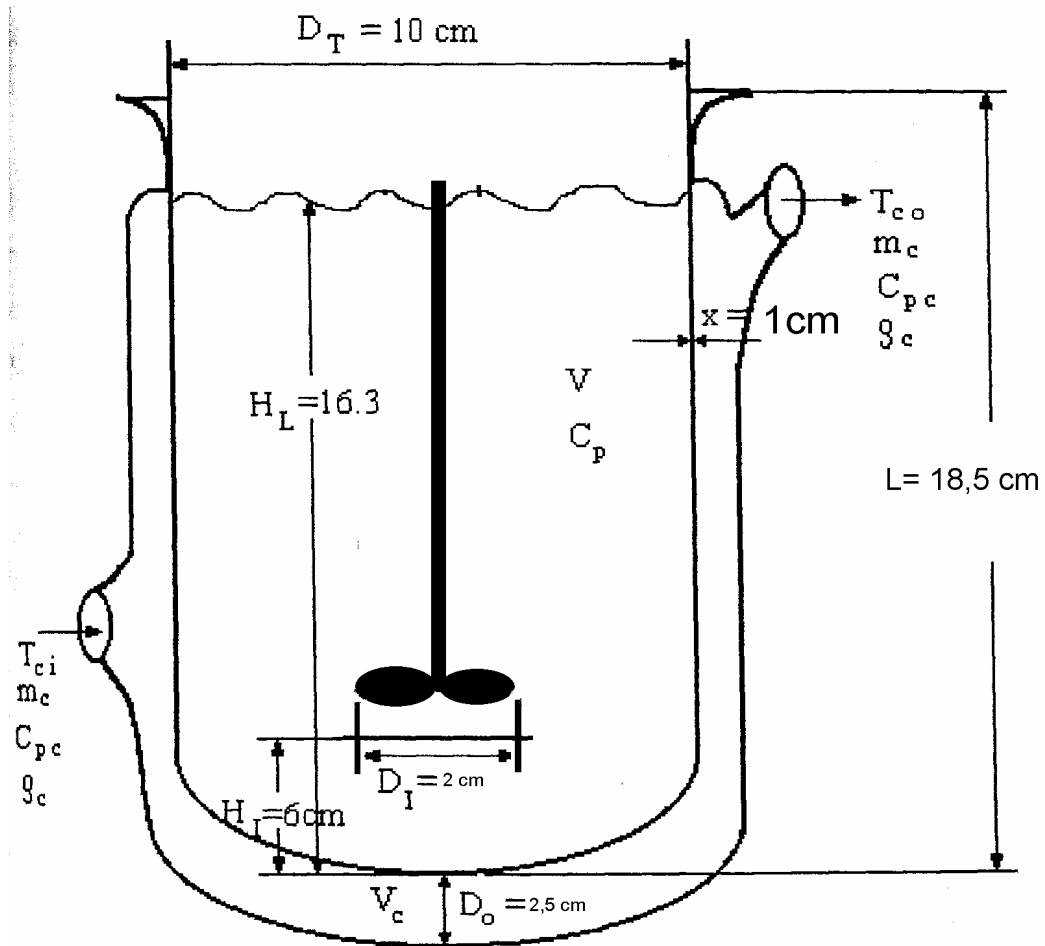
$$M(t) = K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (6.36)$$

ifadesi verilebilir.

7. DENEY YÖNTEMİ VE APARAT TANITIMI

7. 1. Deney Düzenegi

Stiren polimerleşmesinin gerçekleştirildiği soğutma ceketli reaktör, dökme camdan yapılmış bir karıştırma kabıdır. Şekil 7. 1'de reaktör ve boyutları gösterilmiştir. Reaktörün iç hacmi 1000 ml, soğutma ceketinin hacmi ise 570 ml'dir. Çalışmalardaki çözelti miktarı 700 ml stiren ve 300 ml toluen olmak üzere 1 000 ml'dir.



Şekil 7. 1. Kesikli polimer reaktörünün şekli ve boyutları

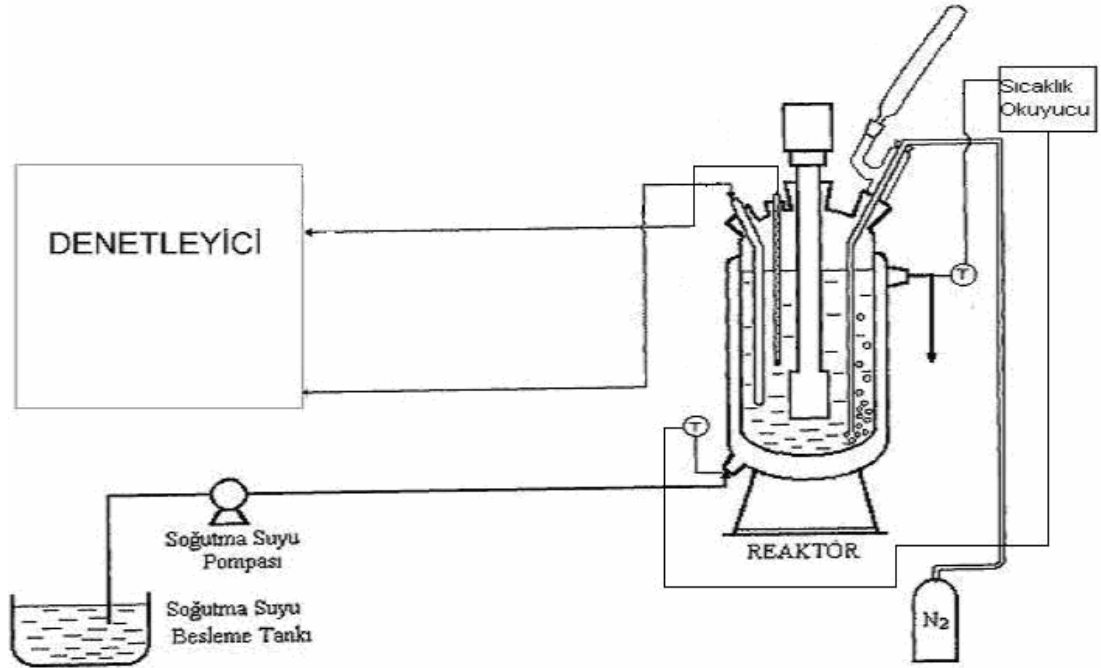
Reaktör kapağı beş rodajlı olup, kapağın ortasındaki rodaja karıştırıcı, diğerlerine de sırasıyla kontrollü dalgıç ısıtıcı, geri soğutucu termoçift azot gazı girişi ve

termometre yerleştirilmiştir. Diğer son rodaj ise, tepkimeyi başlatmak amacıyla benzoilperoksit ilavesi ve deney süresince dönüşüm ve viskozite ölçümleri için numune almak amacıyla kullanılmıştır. Reaktörün dibinden azot gazı gönderilmesi ve karıştırıcı ile yapılan karıştırmanın yeterli olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca tepkime oluşumunda meydana gelen radikaller hava içinde ve çözücüde 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 PID denetici 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. Kullanılan denetici Tactical 340 TC , 4 kanallı sıcaklık deneticisidir. Deney esnasında belirli zaman aralıklarında alınan numunelerle %50,%40,%30 monomerleri dönüşümü ve molekül ağırlık 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 termočiftler, deney sırasındaki sıcaklık değişimlerinin okunmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, Fe-constant termočiftler kullanılmıştır.

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

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve yukarıda ayrıntılı olarak anlatılan deney düzeneği Şekil 7.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 2. Stiren polimerizasyonunun olduğu ceketli bir kesikli reaktörün PID ile denetiminin yapıldığı deneysel sistem

7.2. Deneysel Çalışmalar için Gerekli Hazırlama Birimleri ve Temel Ölçümler

Bu kısımda deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hazırlama birimleri ve bazı temel ölçüm yöntemleri verilmiştir.

7. 2. 1. 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.

50g benzoil peroksit 200 ml kloroform içerisinde çözülür. Çözelti süzgeç kağıdından süzülür ve 500 ml metanol içine dökülerek buzlu ortamda soğutulmak suretiyle kristallendirilir. Kristaller bir süzgeç kağıdı yardımıyla süzülür ve desikatörde vakumlanarak metanol uzaklaştırılır. Böylece % 99 - 99.5 saflıkta benzoil peroksit elde edilir.

7. 2. 2. Stiren dönüşümünün hesaplanması:

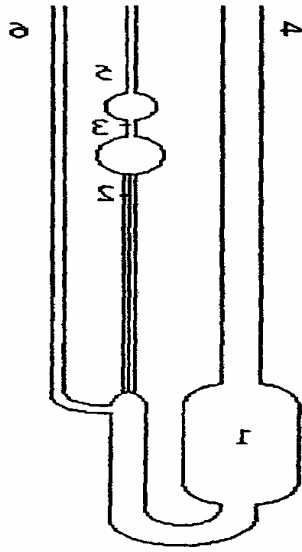
Belli zaman aralıklarında reaktör içerisindeki çözeltiden 5 ml alınır ve içerisinde 50 ml metanol bulunan beher içerisine dökülerek polistirenin çökmesi beklenir. Bir gün kadar bekletilen çözelti Goach krozesinde vakumla süzülür ve kurutulur. Bu süzüntü aşağıdaki denklem yardımıyla % dönüşüm hesaplanır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{PW V_T}{5 V_s \rho_s} 100 \quad (7.1)$$

7. 2. 3. 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 7. 3'de gösterilmiştir.

Deney sonunda alınan ve metanol içerisinde çöktürülen polistiren 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 7. 3. Ubbelohde viskozimetresi

Termostattı ve karıştırmak 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 kronometre yardımıyla belirlenir. Bu işlem önce çözücü olarak kullanılan toluen için yapılır, daha sonra seyreltik polimer çözeltilerine uygulanır. Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler hesaplanır

$$\mu_r = \frac{t}{t_0} \quad (7.2)$$

t_0 : çözücü toluen için akış süresi

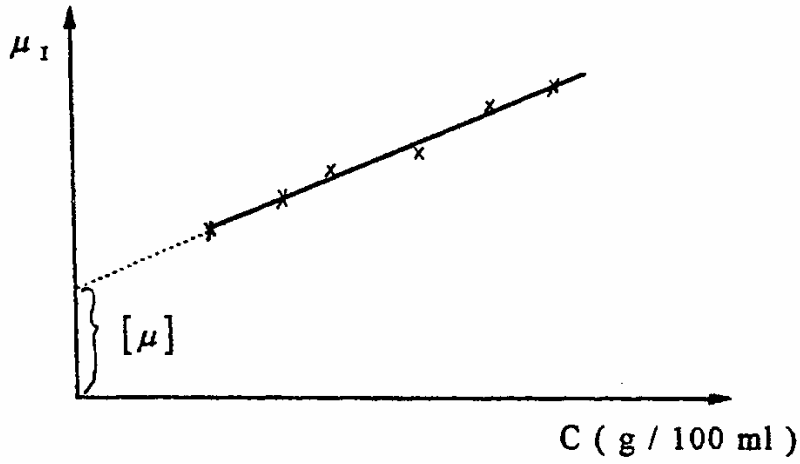
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye geçilir.

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (7.3)$$

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş (intrinsik) viskoziteler bulunur.

$$\mu_1 = \frac{\mu_{sp}}{C} \quad (7.4)$$

Bulanan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafeğe geçilir. Buradan da mutlak viskozite $[\mu]$ bulunur.



Şekil 7. 4. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

$$[\mu] = K \overline{M}_v^a \quad (7.5)$$

Eş. 7.5;den 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 [Pulat, 1985].

25 °C ve toluen çözücüsü için;

$$K = 7.5 \times 10^{-5}, \alpha = 0.758 \text{ den.}$$

8. TEORİK VE DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel ve teorik çalışmıştır.

8.1. Teorik Sonuçlar

8.1.1.Optimizasyon

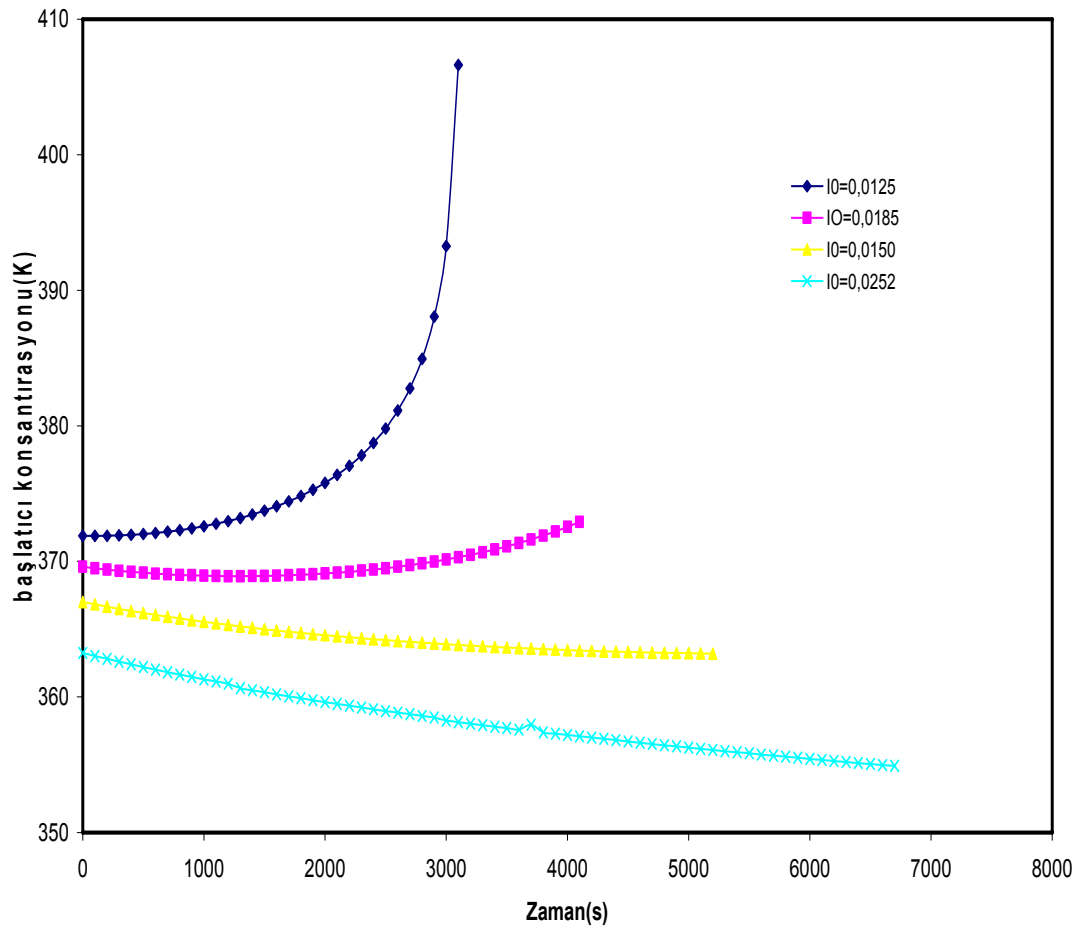
Bu bölümde teorik olarak elde edilen polimer ürünün molekül ağırlık dağılımının minimum olması için gerekli olan optimum koşullar elde edilmiştir. Bu amaçla ilgili matematiksel modelleri bilgisayarda çözülmüş farklı başlatıcı derişimleri optimum sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Ayrıca istenilen dönüşüm miktarı da değiştirilmiş, ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 52000 olarak alınmıştır. Matematiksel modelin çözümünde kullanılan kinetik sabitler ve parametreler çizelge 8.1 de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Matematiksel modelin çözümünde kullanılan kinetik sabitler

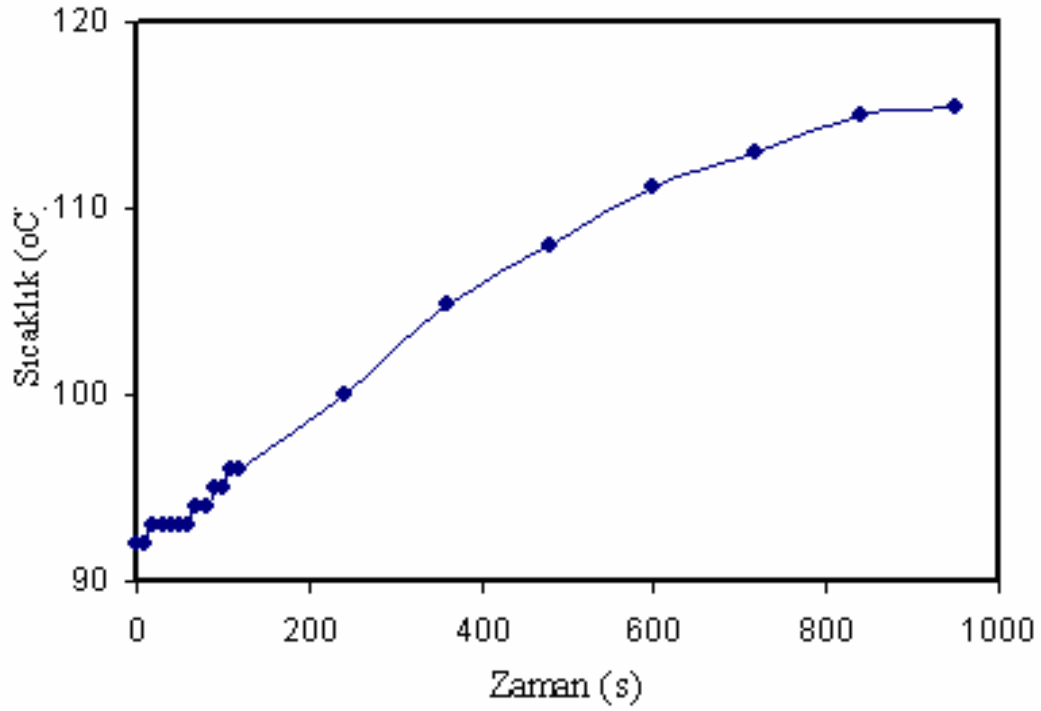
P_{20}	1500
I_0 (mol/l)	0,0185
M_0 (mol/l)	6,092
μ_1	0,0
X_d	0,50
MW (Kg/kg mol)	109,14
MND	52000
ED	$143,161 \cdot 10^{+3}$
EI (I/mol.k)	$97,617 \cdot 10^{+3}$
AD(s^{-1})	$2,64 \cdot 10^{+5}$
A_1	$4,786 \cdot 10^{+10}$
A_6	$2,64 \cdot 10^{+5}$
F	0,5
H	250

Farklı başlatıcı derişimleri ve %50 dönüşümler için elde edilen değerler çizelge 8.3;de gösterilmiştir.düşük başlatıcı derişimlerinde($I_0=0.0125$ ve 0.0150) sıcaklıkta zamanla artış olduğundan dolayı,deneysel çalışma için en uygun başlatıcı derişimi $I_0=0.0185$ olarak alınmıştır. Şekil 8.1’de farklı başlatıcı derişimlerinde elde edilen optimum sıcaklık derişimleri görölmektedir.

Bu başlatıcı derişiminde elde edilen teorik sıcaklık derişimi ile dönüşüm ve monomer, ortalama molekül ağırlığı derişimleri ile zaman derişimi Ek 1’de verilmiştir ,Ayrıca $I_0 = 0.0185$ ve %50 dönüşüm için sıcaklık derişimleri ile ortalama molekül ağırlıklarının zamanla derişimleri gösterilmiştir.



Şekil 8.1 Farklı başlatıcı derişimlerinde elde edilen optimum sıcaklık derişimleri



Şekil 8.2 Reaksiyon eğrisinin zamanla değişimi

8.1.2. PID kontrol

Polimerizasyon reaktörünün sıcaklığı PID geribeslemeli kontrol sistemi ile istenilen değerde tutulmaya çalışılmıştır. Bu nedenle ilk önce farklı yöntemler kullanılarak PID kontrol parametreleri elde edilmiştir. PID parametrelerinin bulunabilmesi için deneysel olarak reaksiyon eğrisi bulunmuştur.

Reaktör yatışkın haldeyken Q ısısına pozitif yönde bir basamak etkisi verilmiş, bu etki altında sıcaklıkların zamana karşı değişimleri gözlenmiştir. Şekil 8.2’de deneysel reaksiyon eğrisi verilmiştir.

Proses reaksiyon eğrisine maksimum tırmanma noktasından teğet çizilmiş, farklı yöntemlerle (Cohen-coon, integral ilişkisi, Ziegler-Nichols) optimum kontrol parametreleri bulunmuştur. Çizelge 8.2’de bu parametreler verilmiştir. Bu kontrol parametreleri ile sayısal bilgisayar programı [A. Rıza Karagöz, 1996] kullanılarak

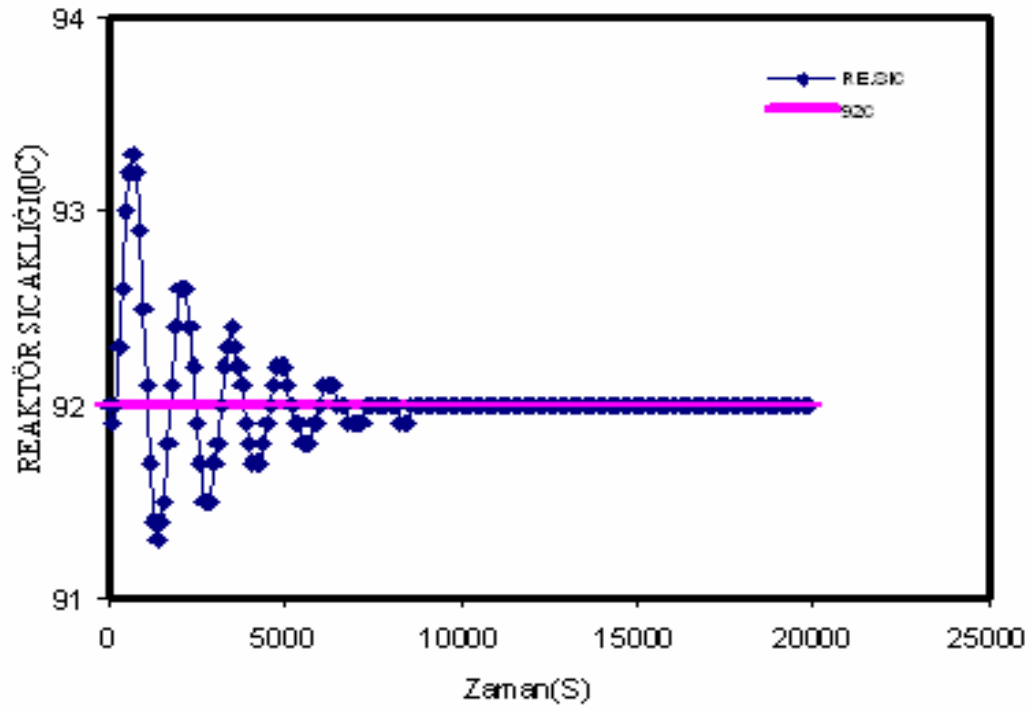
teorik olarak polimerizasyon reaktör sıcaklığının ve ayarlanan değişken olan ısı miktarının zamanla değişimleri bulunmuş ve şekil 8.3-8.28’de gösterilmiştir.

Bu şekillere göre teorik olarak sıcaklık değişmelerinde başlangıçta salınımlar görülmekte ancak 15-20 dakika içinde istenilen değerde sabitleşmektedir.

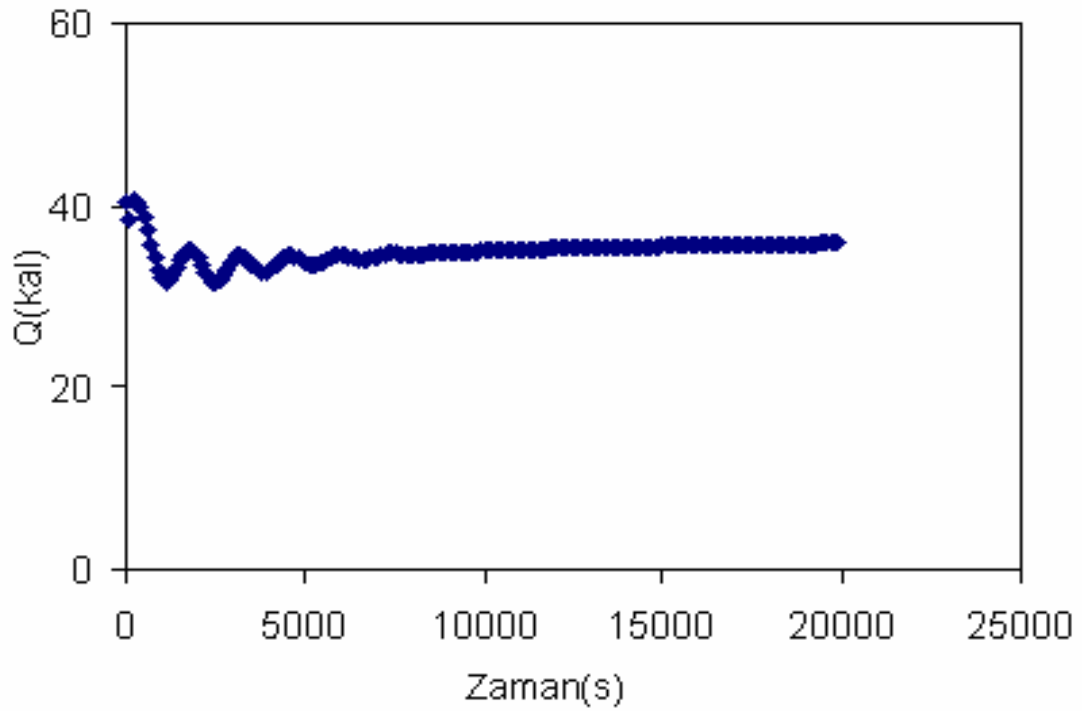
Bu değerler incelenerek en uygun (en az sapma ve salınım) veren kontrol parametrelerinin ISE yöntemine göre bulunan değerler olduğu görülmüştür. Bu parametreler kullanılarak deneysel kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir

Çizelge 8.2.PID ve PI kontrol parametrelili

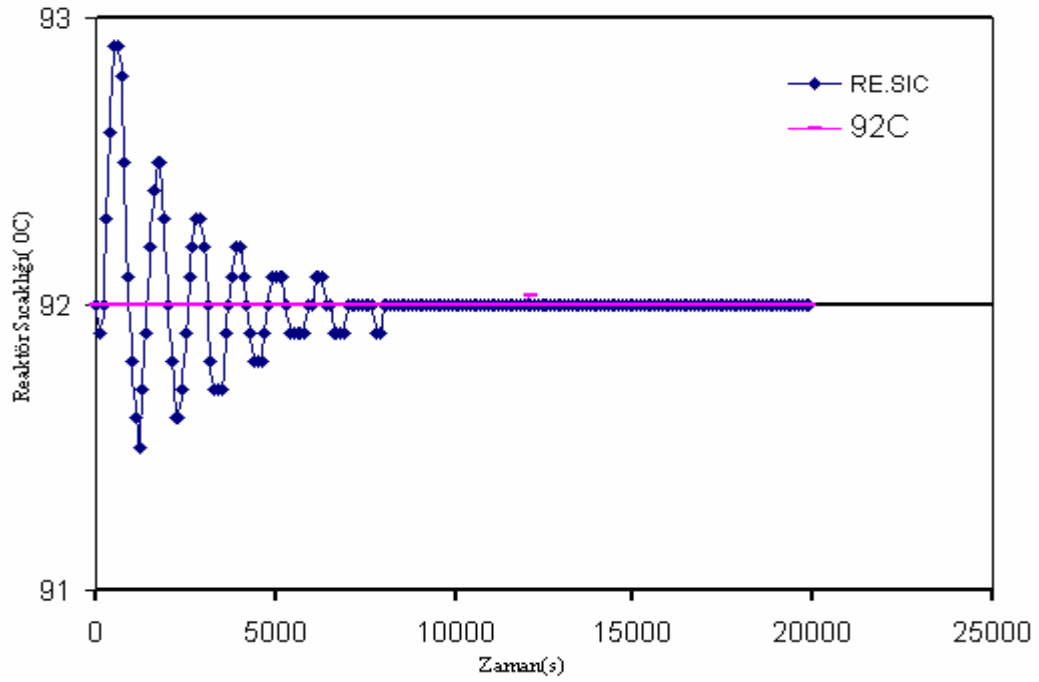
	Param- treler	Cohen- Coon	Integral İlişkisi		FOPTD Model için Öner				IMC			Ziegler- Nichos
			IAE ₁	ISE ₁	ITAE ₁	IAE ₂	ISE ₂	ITAE ₂	$\tau_c=0,2$	$\tau_c=0,3$	$\tau_c=0,4$	
	K _c	14,75	13,107	14,381	13,105	3,963	3,493	4,692	14,945	12,731	11,088	13
PID	τ_i	1,761	1,468	1,116	1,568	4,738	3,492	6,725	6,875	6,875	6,875	1,5
	τ_d	0,2671	0,2695	4,0625	0,288	0,672	0,072	0,289	0,0387	0,0387	0,0387	0,375
PI	K _c	9,850			8,854							97,500
	τ_i	2,012			2,220							2,497
	τ_D	-			-							



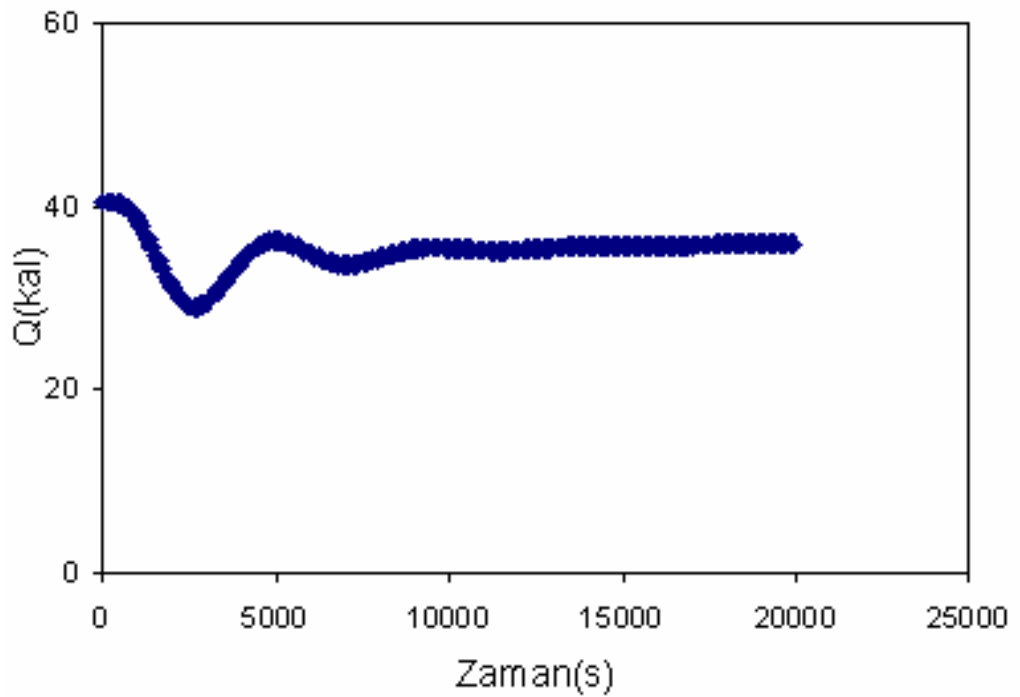
Şekil 8.3 Pıd kontrol (cohen-coon) reaktör sıcaklığı-zaman(s) grafiği($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.75$, $\tau_I=1.761$, $\tau_d=0.2671$)



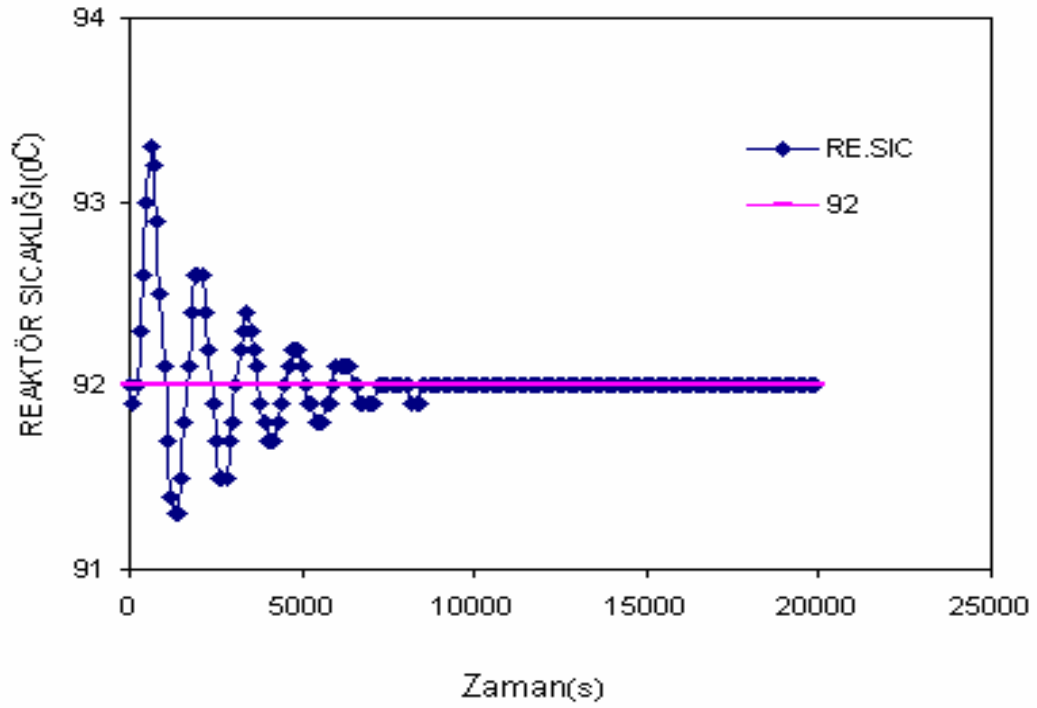
Şekil 8.4. Pıd kontrol (cohen-coon) sisteme verilen elektirk enerji miktarı-zaman(s) grafiği($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.75$, $\tau_I=1.761$, $\tau_d=0.2671$)



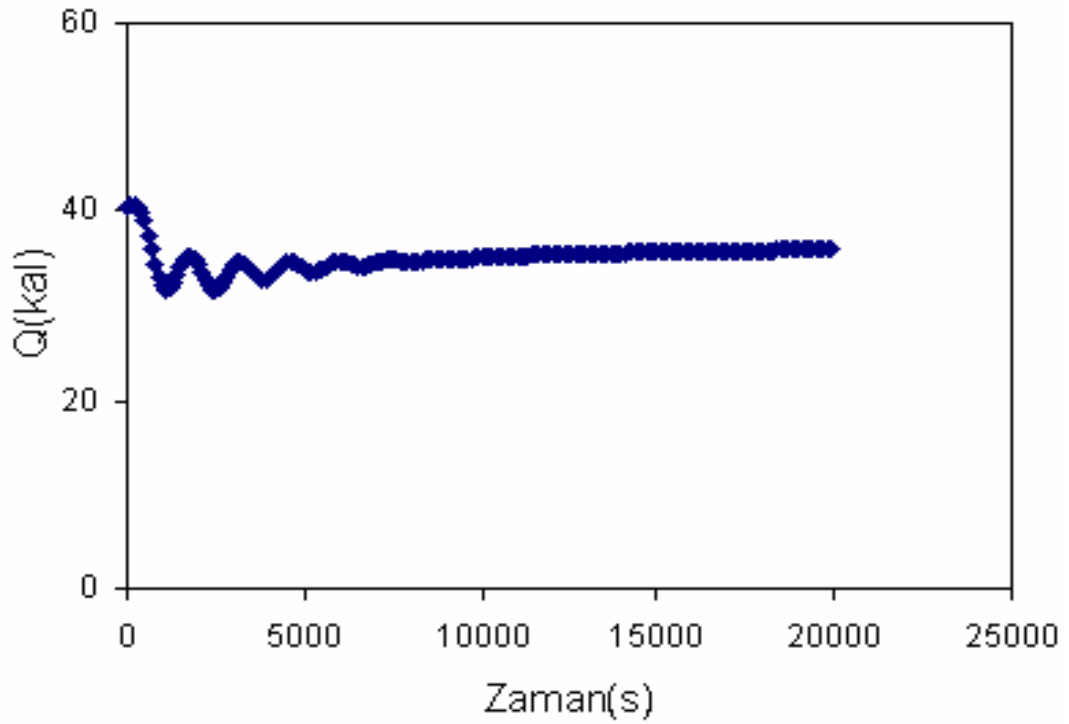
Şekil 8.5. Pıd kontrol foptd (ıse₁) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.381$, $\tau_i=1.116$, $\tau_d=4.062$)



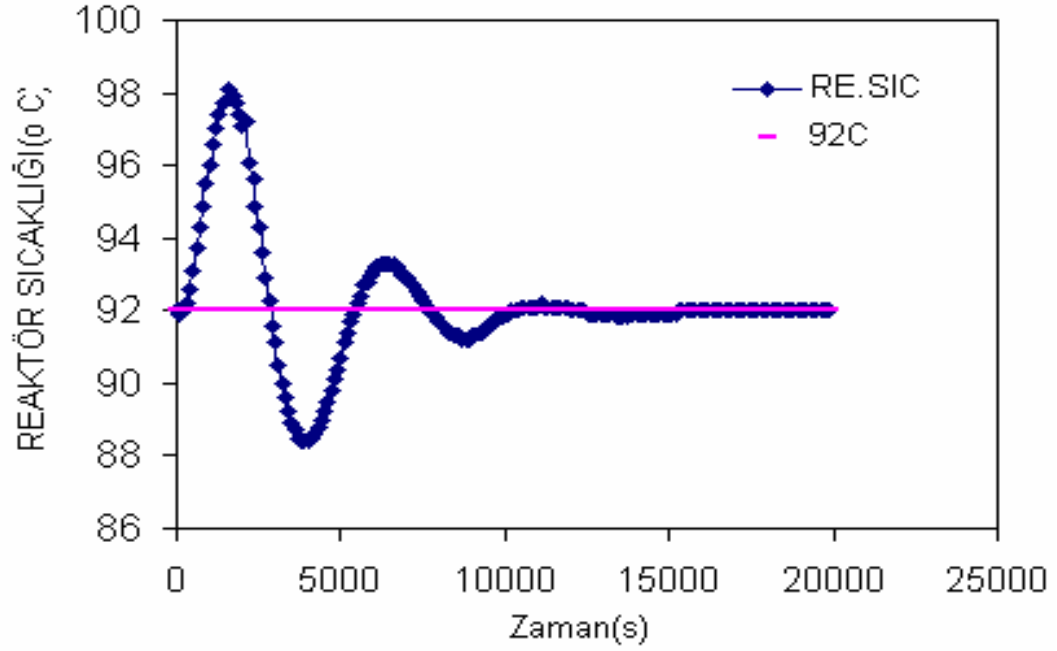
Şekil 8.6 Pıd foptd(ıse₁) sisteme verilen elektirk enerji miktarı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=14.381$, $\tau_i=1.116$, $\tau_d=4.06$)



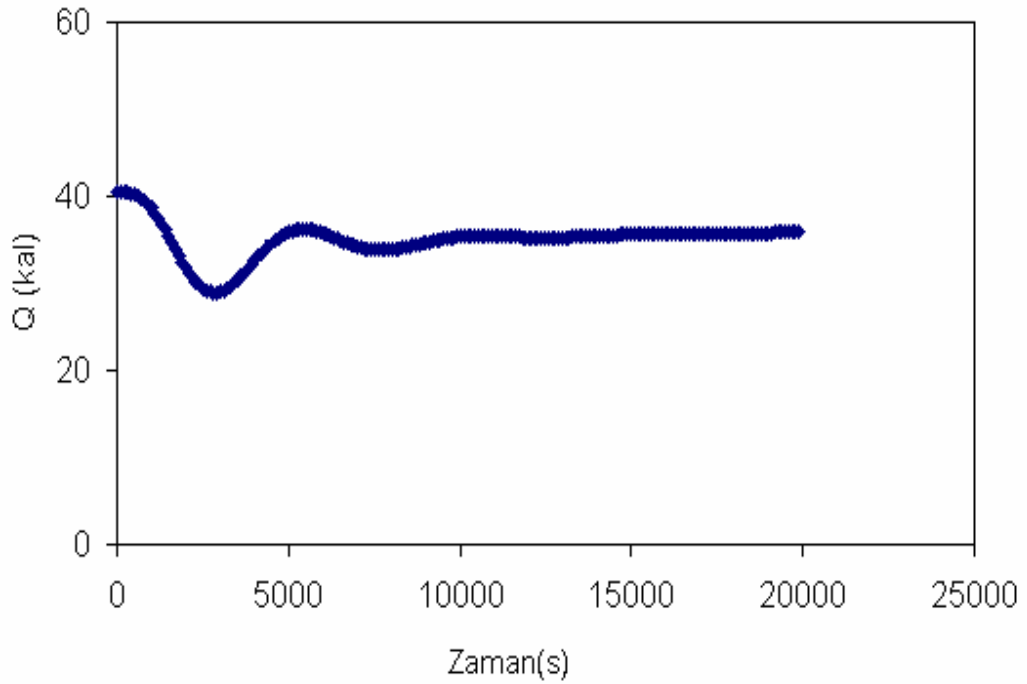
Şekil 8.7 Pid kontrol $foptd(itae_1)$ reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=13.105$, $\tau_I=1.568$, $\tau_d=0.288$)



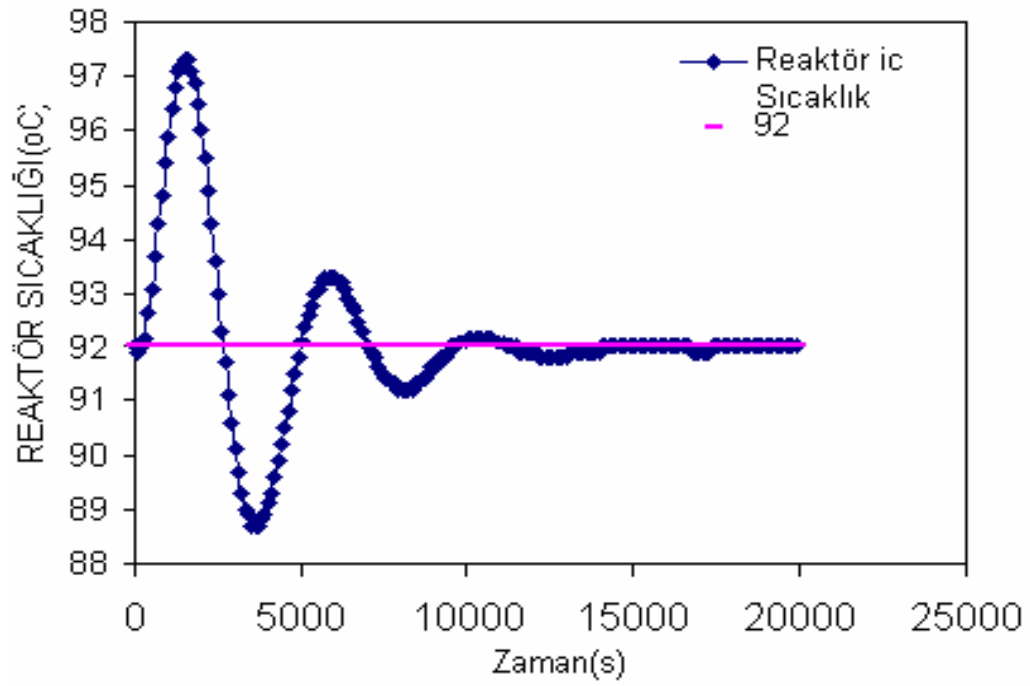
Şekil 8.8.Pid kontrol $foptd(itae_1)$ sisteme verilen elektirik enerji miktarı
zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=13.105$, $\tau_I=1.568$, $\tau_d=0.288$)



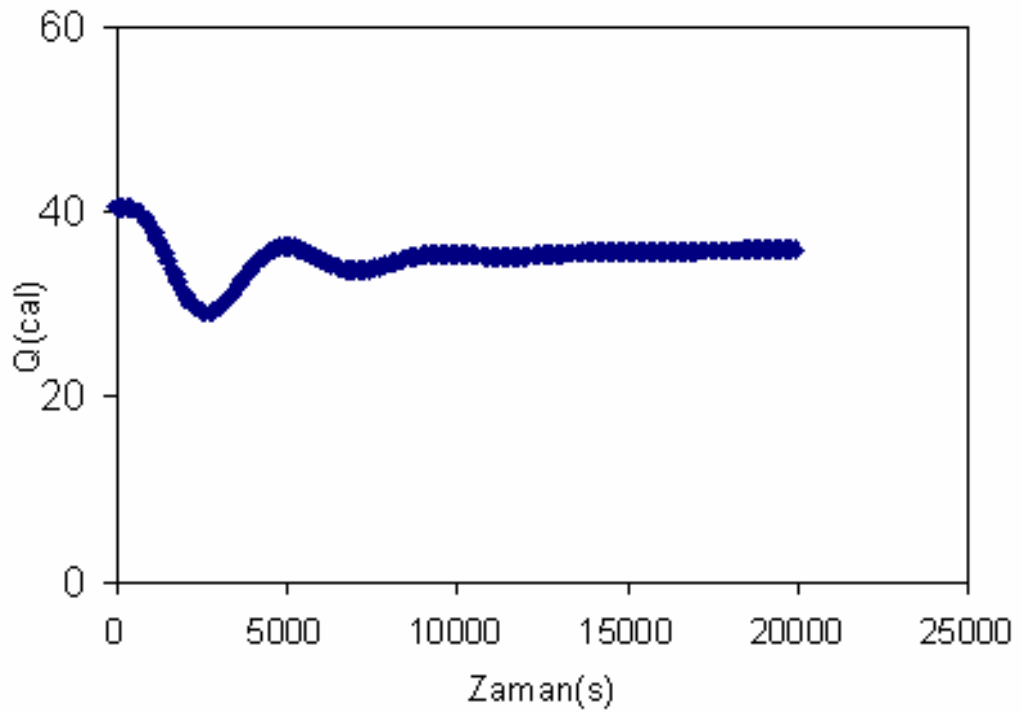
Şekil 8.9 P1d kontrol(1ae₂) reaktör sıcaklığı-zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=3.963$, $\tau_I=4.738$, $\tau_d=0.072$)



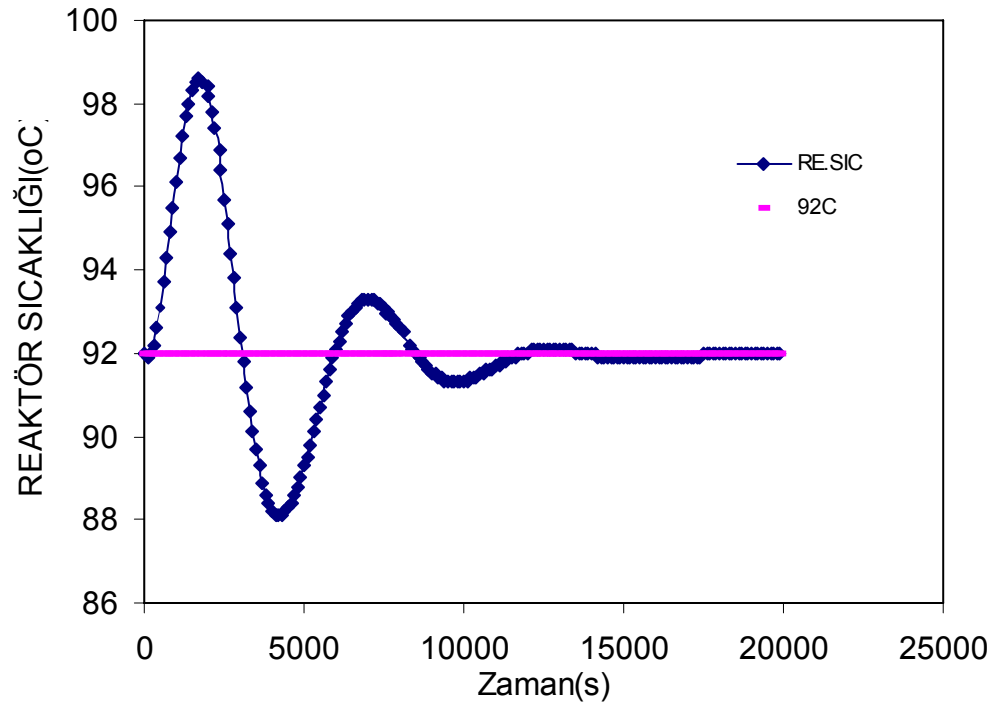
Şekil 8.10 P1d foptd (1ae₂) sisteme verilen elektirik enerji miktarı-zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=3.9634$, $\tau_I=4.738$, $\tau_d=0.072$)



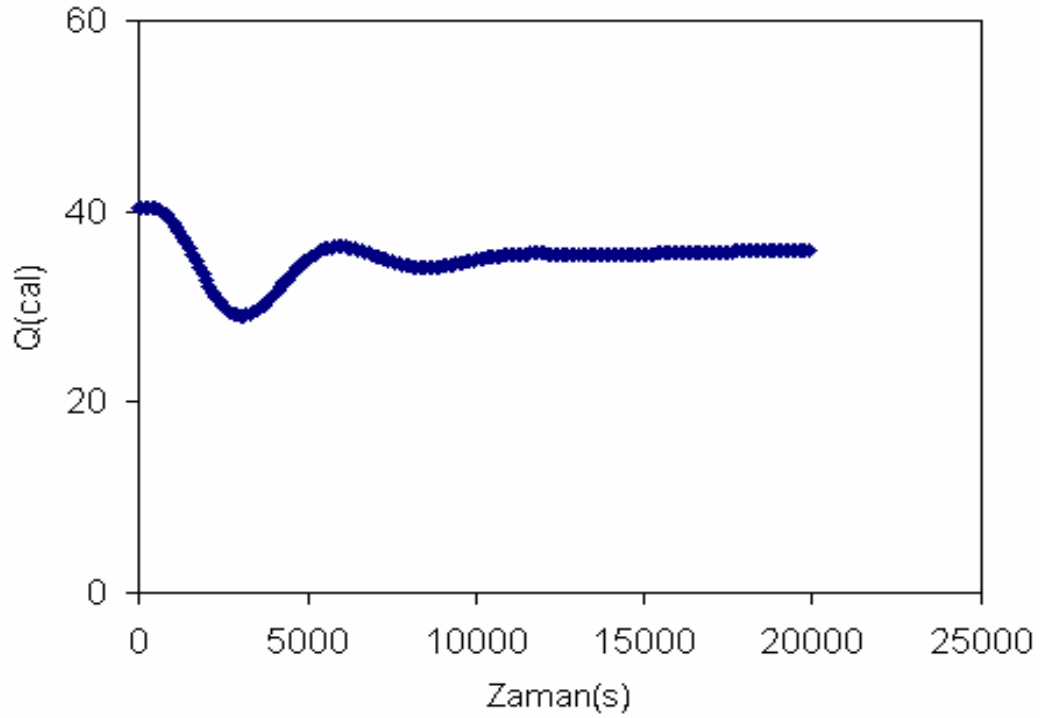
Şekil 8.11 P1d kontrol foptd(1se₂) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=3.493$, $\tau_l=3.492$, $\tau_d=0.072$)



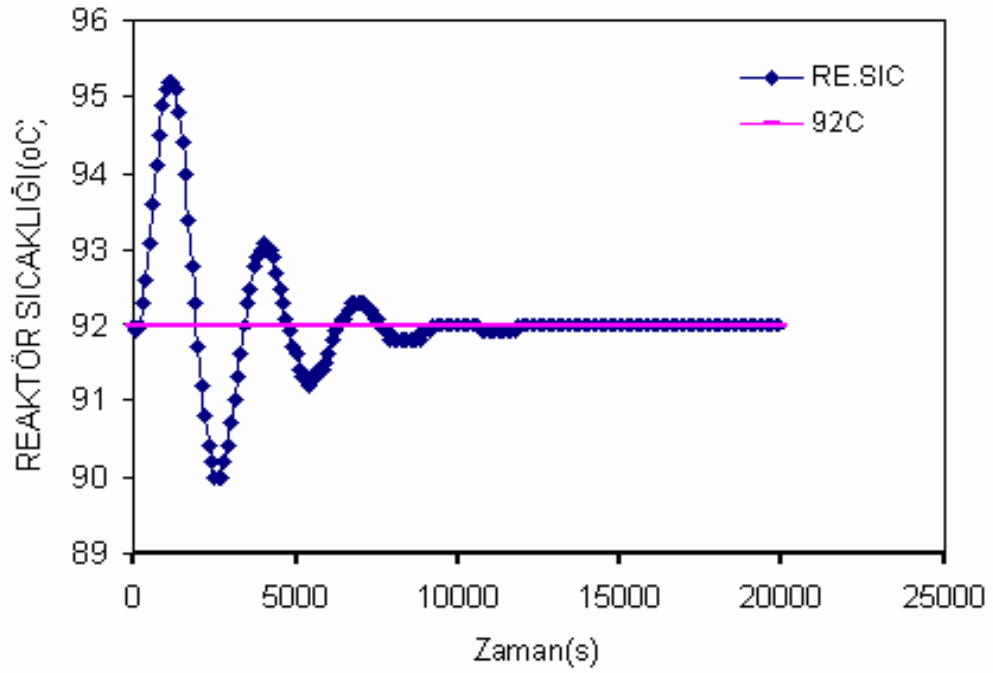
Şekil 8.12 P1d foptd(1se₂) sisteme verilen elektrik enerji miktarı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=3.493$, $\tau_l=3.492$, $\tau_d=0.072$)



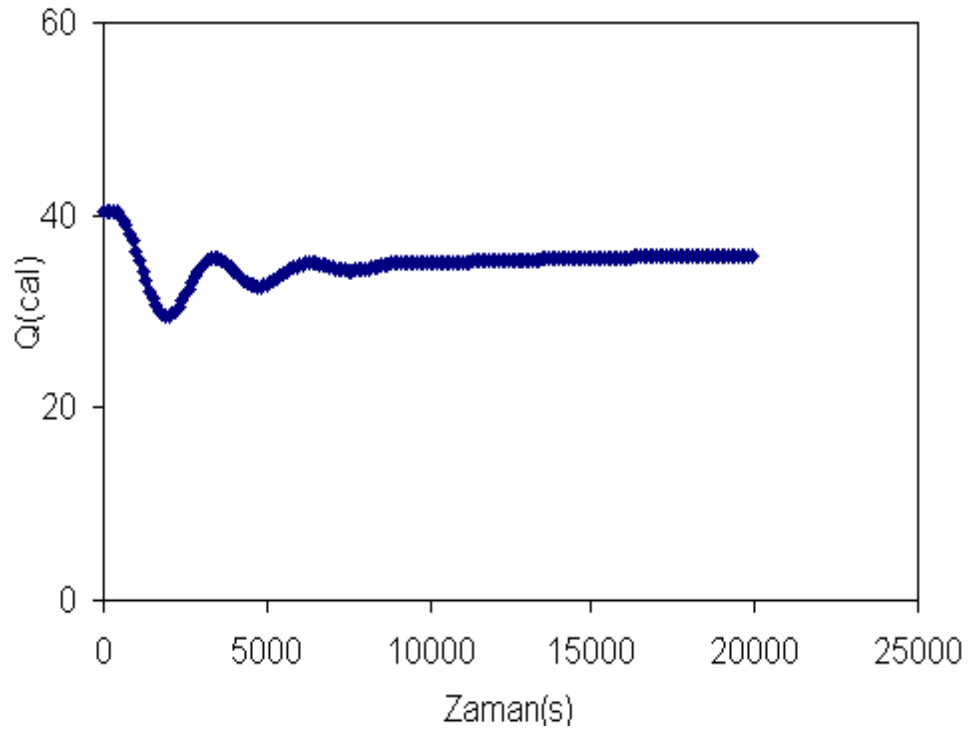
Şekil 8.13. Pıd kontrol foptd (ıtae₂) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
(T=92°C,Kc=4.642, $\tau_I=6.725$, $\tau_d=0.289$)



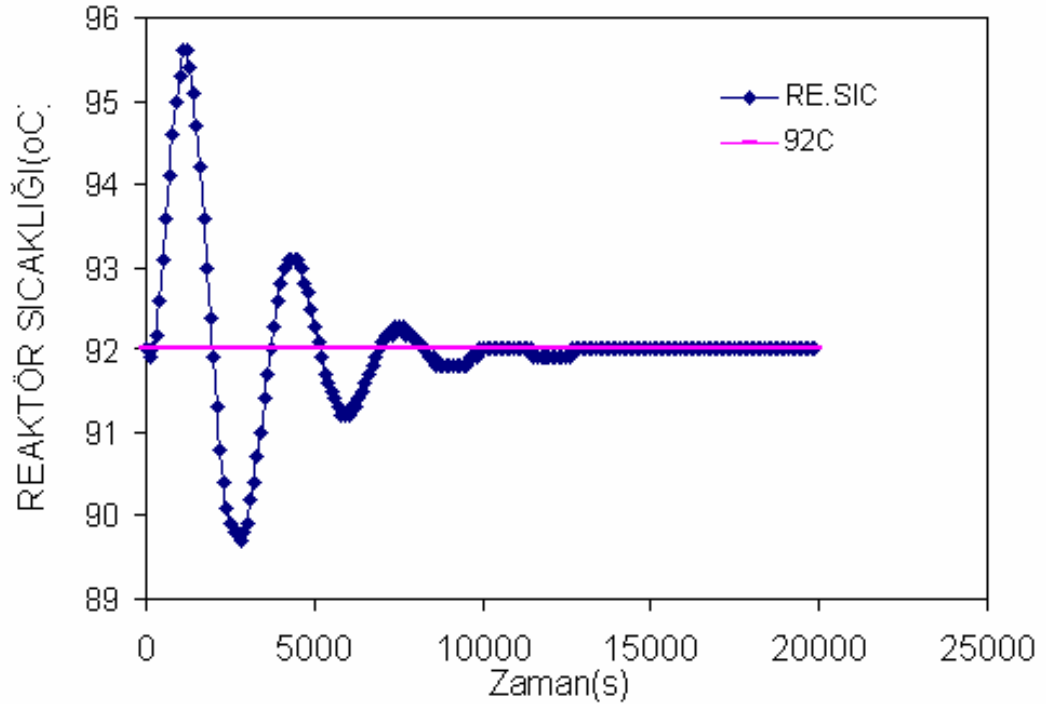
Şekil 8.14.Pıd foptd (ıtae₂) sisteme verilen elektirk enerji miktarı-
zaman(s)(T=92°C,Kc=4.642, $\tau_I=6.725$, $\tau_d=0.289$)



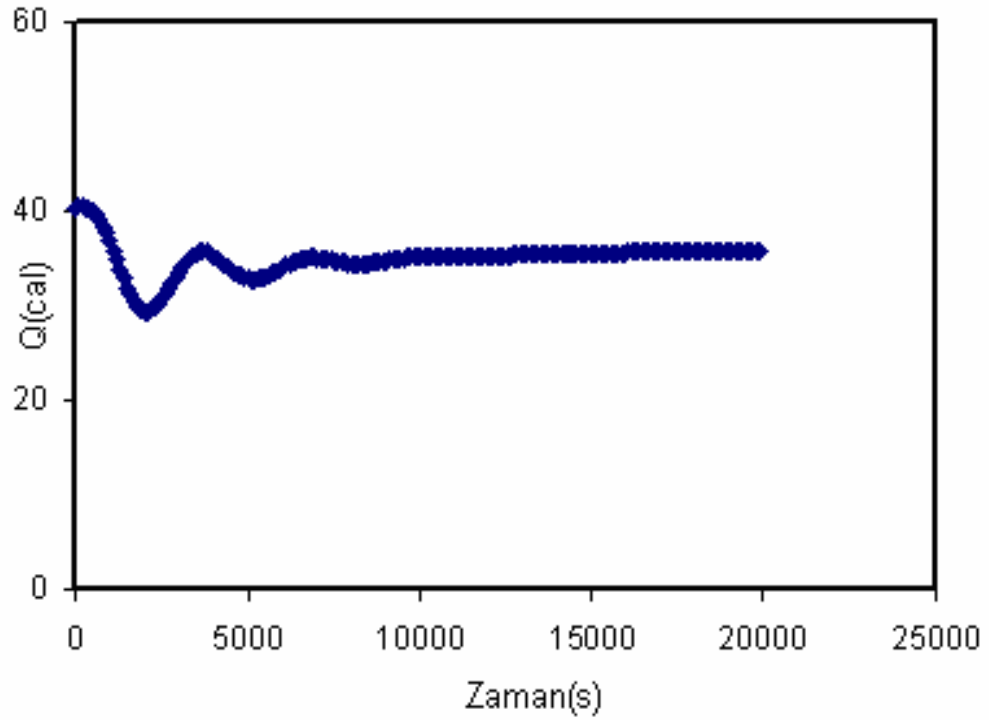
Şekil 8.15 Pıd kontrol(imc , $\text{tc}=0.2$) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
 $(T=92^{\circ}\text{C}, K_c=14.945, \tau_I=6.875, \tau_d=0.0387)$



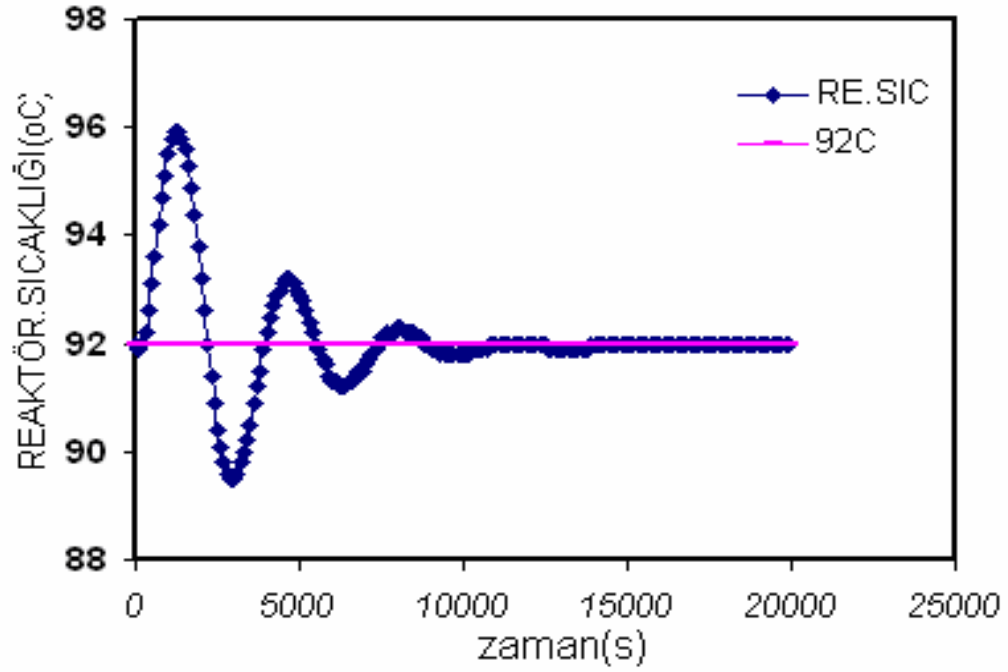
Şekil 8.16. Pıd (imc , $\text{tc}=0.2$) sisteme verilen elektirk enerji miktarı-
 zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}, K_c=14.945, \tau_I=6.875, \tau_d=0.0387$)



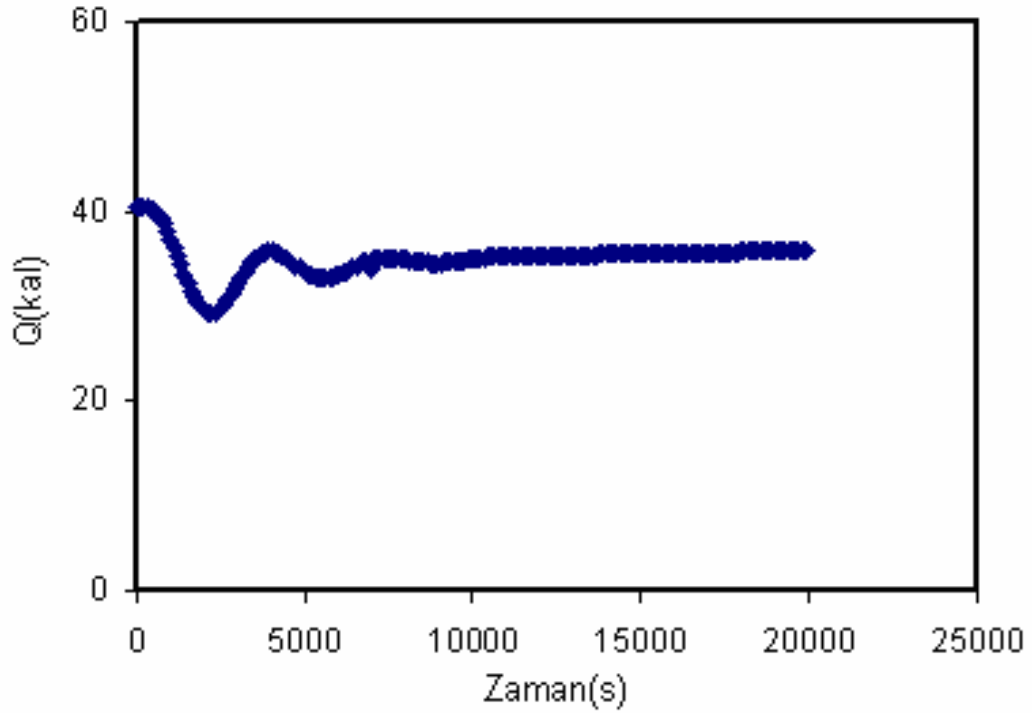
Şekil 8.17. Pıd kontrol(imc , $\text{tc}=0.3$) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=12.731$, $\tau_I=6.875$, $\tau_d=0.0387$)



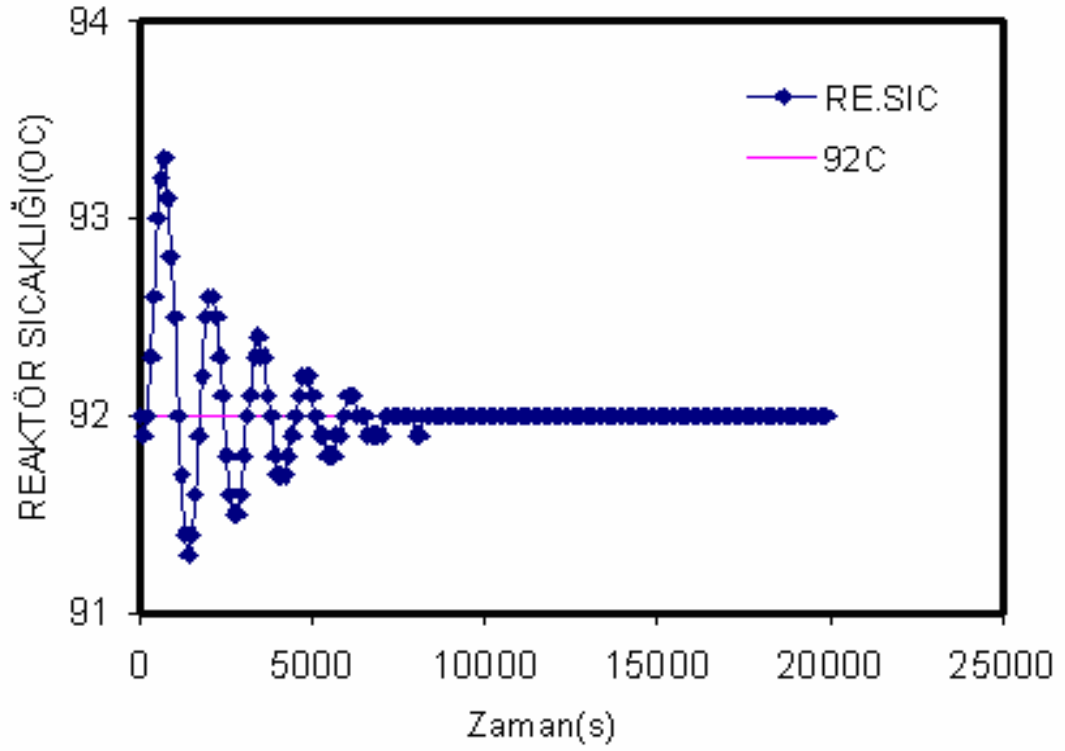
Şekil 8.18. Pıd (imc , $\text{tc}=0.3$) sisteme verilen elektirk enerji miktarı-
zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=12.731$, $\tau_I=6.875$, $\tau_d=0.0387$)



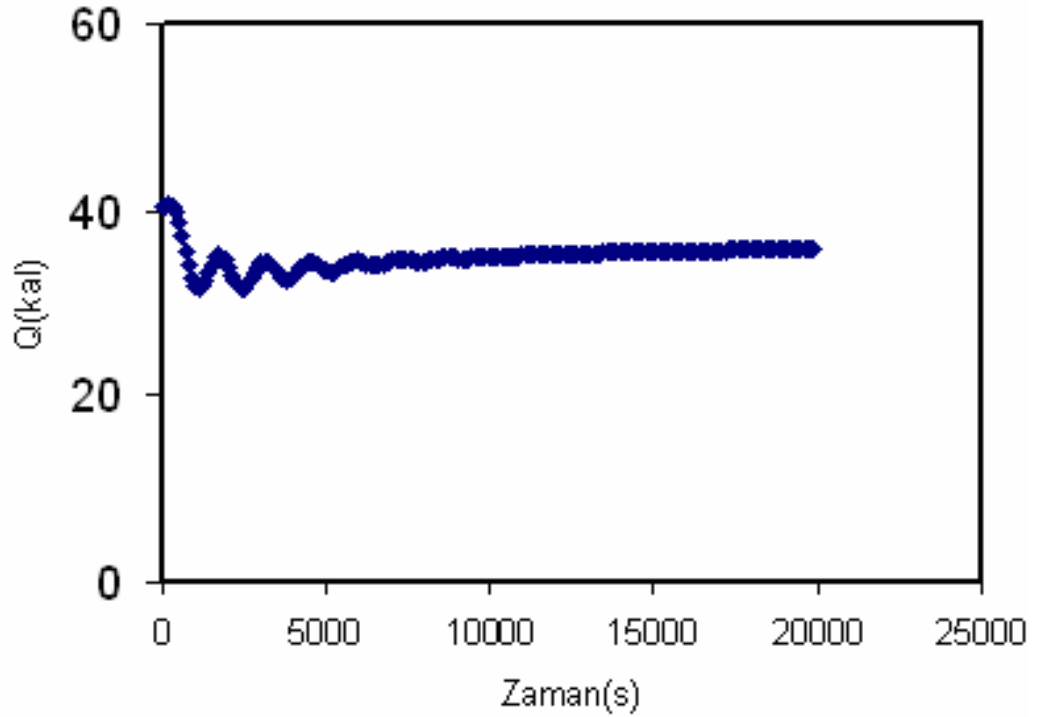
Şekil 8.19. Pıd kontrol(ımc , $t_c=0.4$) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=11.088$, $\tau_l=6.875$, $\tau_d=0.0387$)



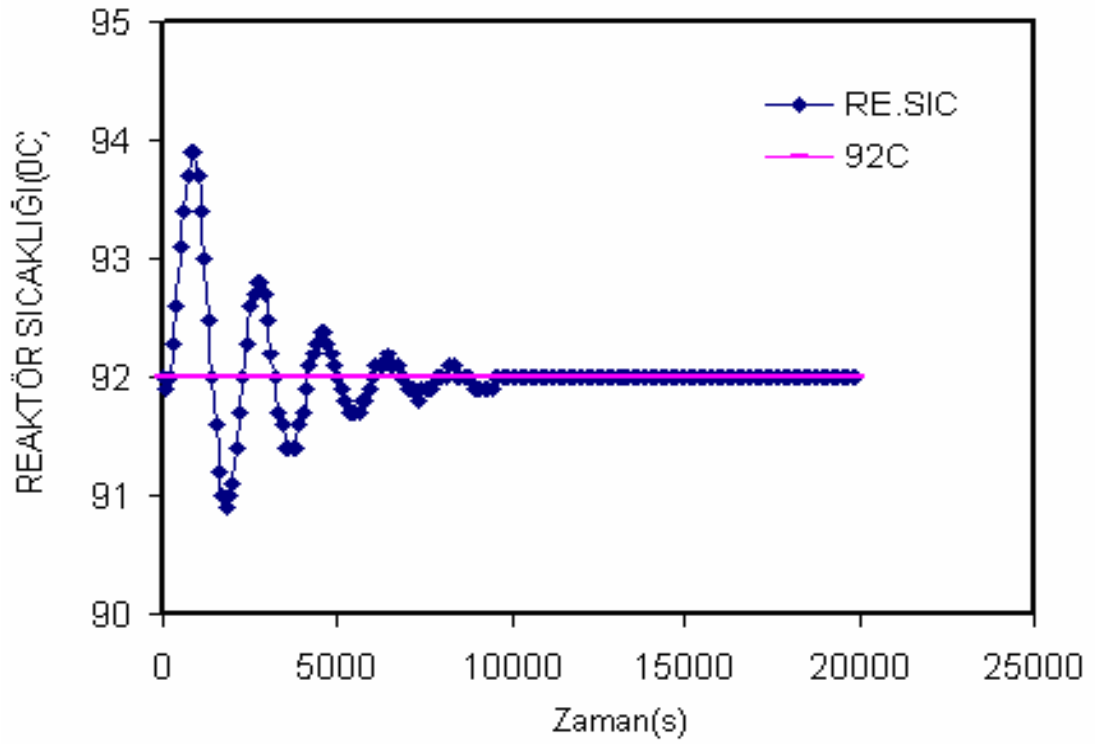
Şekil 8.20. Pıd (ımc , $t_c=0.4$) sisteme verilen elektirk enerji miktarı zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=11.088$, $\tau_l=6.875$, $\tau_d=0.0387$)



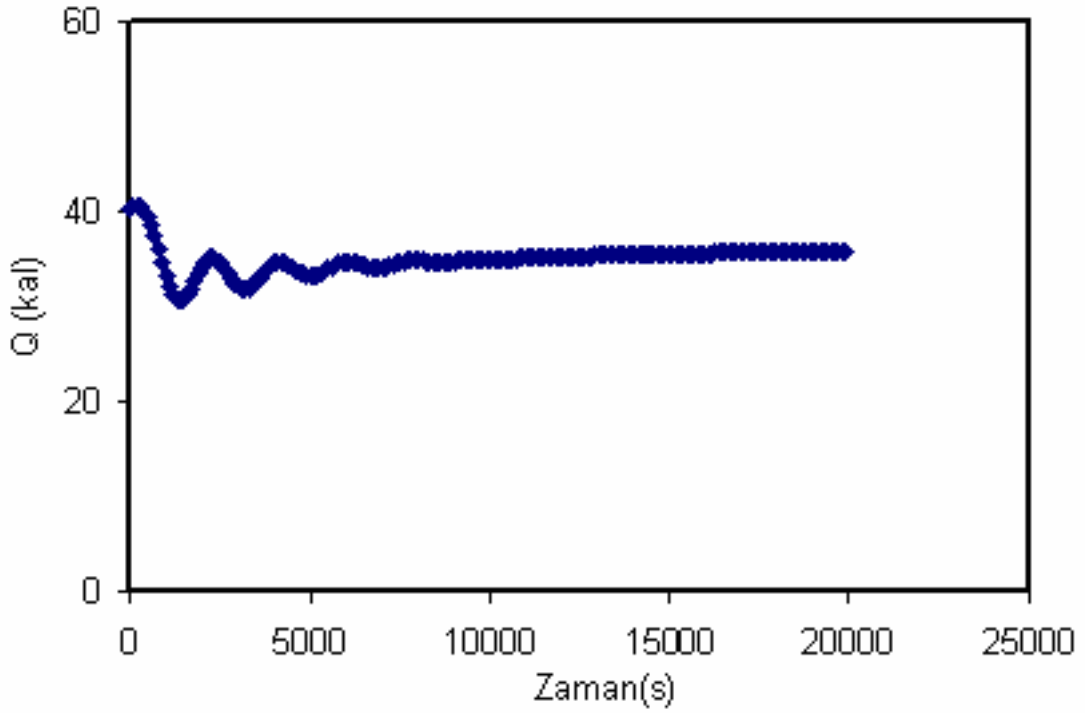
Şekil 8.21. Pıd kontrol(ziegler-nichols) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=13$, $\tau_I=1.5$, $\tau_d=0.0375$)



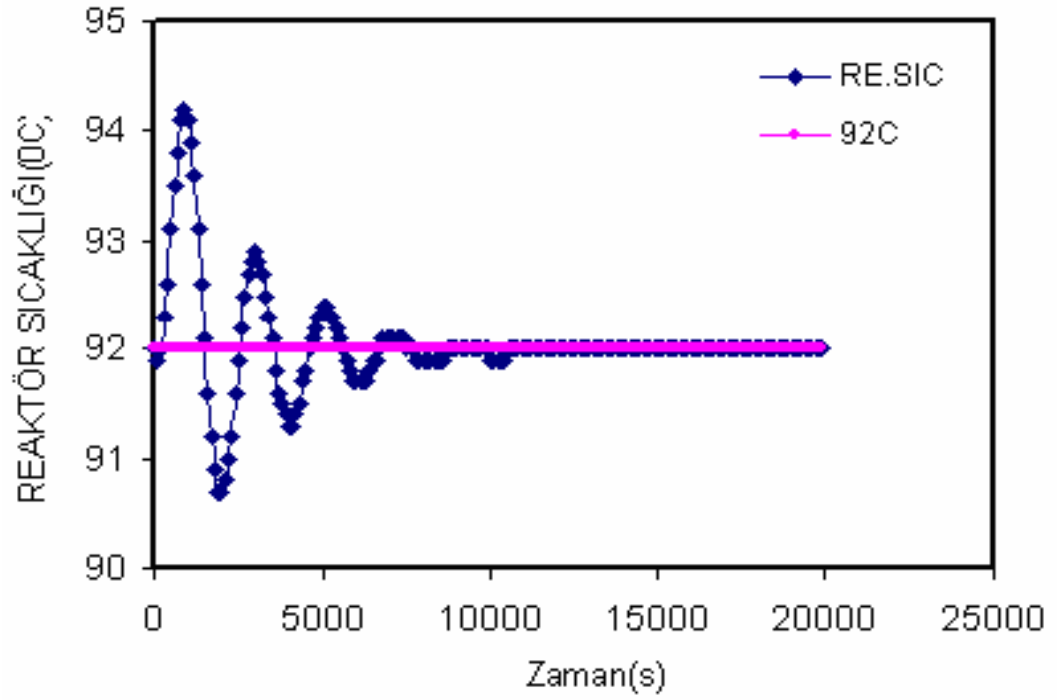
Şekil 8.22. Pıd (ziegler-nichols) sisteme verilen elektirk enerji
miktarı zaman(s) ($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=13$, $\tau_I=1.5$, $\tau_d=0.0375$)



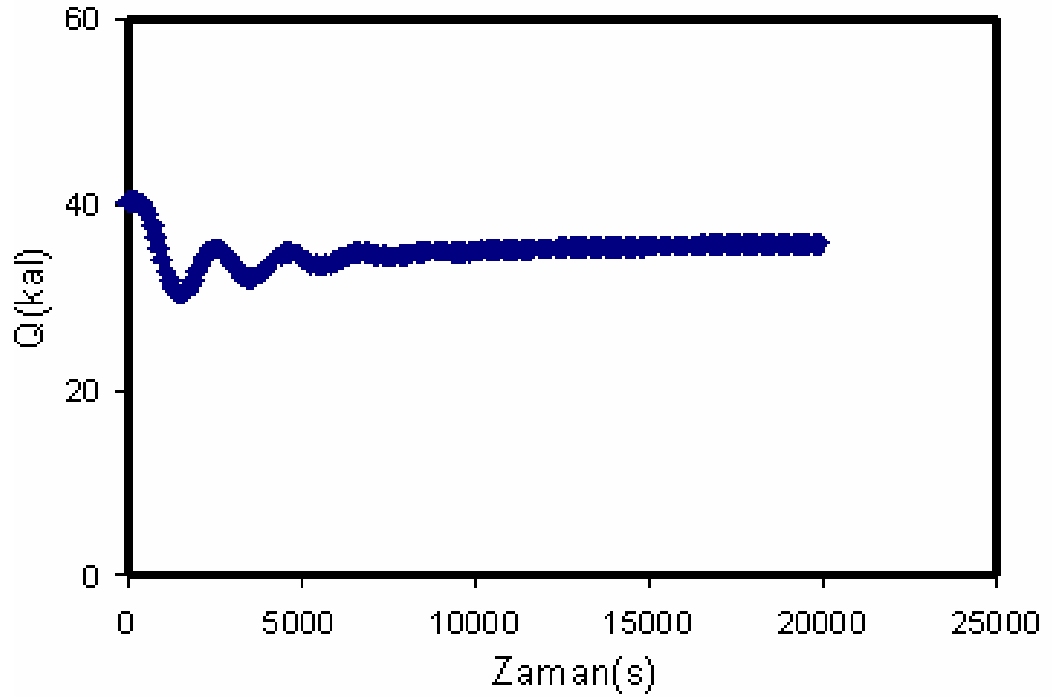
Şekil 8.23. P1 kontrol (cohen-coon) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=9.85$, $\tau_I=2.012$)



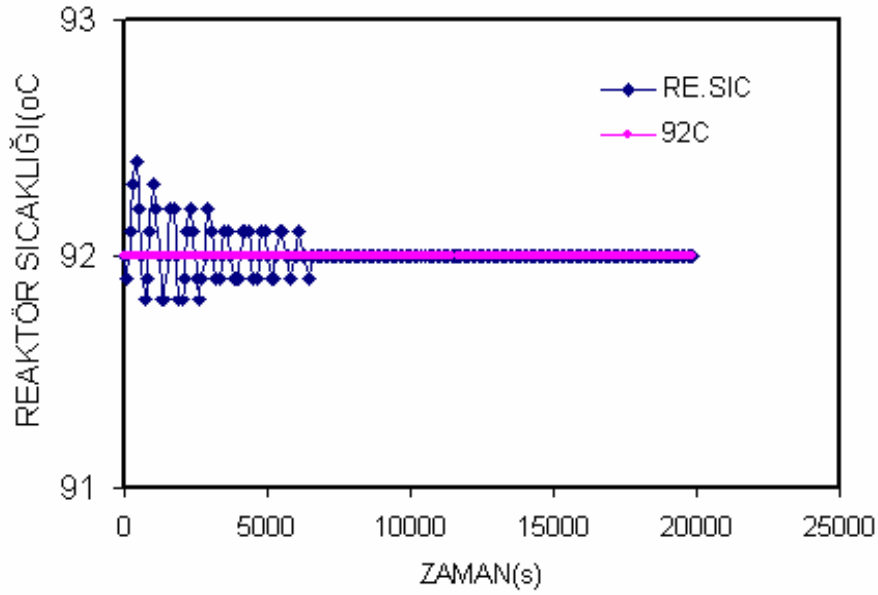
Şekil 8.24. P1 kontrol(cohen-coon) sisteme verilen elektirik enerji miktarı- zaman(s)($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=9.850$, $\tau_I=2.012$)



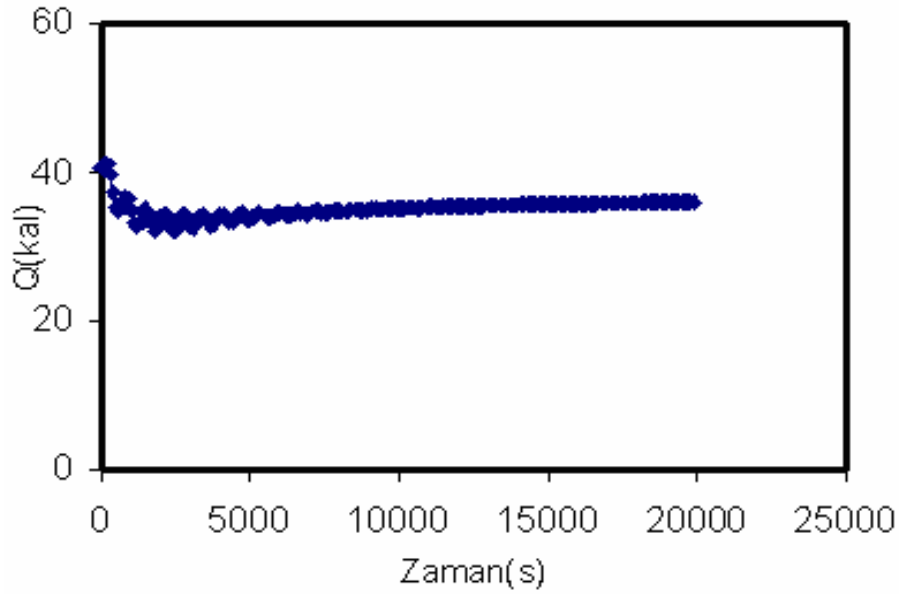
Şekil 8.25. P1 kontrol (ıtae) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=8.854$, $\tau_I=2.220$)



Şekil 8.26. P1 kontrol(ıtae) sisteme verilen elektirk enerji miktarı
zaman(s)($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=8.850$, $\tau_I=2.220$)



Şekil 8.27. P1 kontrol (ziegler-nichols) reaktör sıcaklığı-zaman(s)
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=97.500$, $\tau_1=2.497$)



Şekil 8.28. P1 kontrol(ziegler-nichols) sisteme verilen elektirik enerji
($T=92^{\circ}\text{C}$, $K_c=97.500$, $\tau_1=2.497$)

Bu şekillerden görüleceği gibi, sıcaklık profillerinin zamanla değişimi birbirinden farklılık göstermektedir. Kontrol amacıyla yapılan çalışmalar için tüm sıcaklık profillerini seçerek, zaman ve maddi açıdan mümkün olmadığından çalışmada en uygun olan PID ve PI parametreleri seçilerek deneyler yapılmıştır

8.2. Deneysel Sonuçlar

Optimizasyon sonucunda elde edilen 3 farklı optimum çalışma koşullarında (çizelge 8.3) de deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık PID denetici ile farklı parametre değerleri kullanılarak kontrol edilmiştir. Deneysel yöntem kısmında anlatıldığı gibi çizelge 8.3’de verilen, reaktör optimum koşullarda yatışkın hale getirilmiştir. Daha sonra benzoil peroksit atılarak, PID deneticiler de kontrol parametreleri ayarlanarak sıcaklık kontrolü altında polimerleşme deneyleri yapılmıştır. Deney esnasında reaktör ve soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklıkları gözlenmiştir. %50 dönüşüm için yapılan 1. Deneyde reaktör sıcaklığı 8.29 de, soğutma suyu çıkış sıcaklığı 8.30’da, dönüşüm ve molekül ağırlığı ise şekil 8.31’da ve şekil 8.32’de verilmiştir. Bu çalışmada deneticinin otomatik ayarlama sisteminden elde edilen parametreler ($K_c = 0.9$, $\tau_I = 0.39$, $\tau_d = 3.34$) kullanılmıştır.

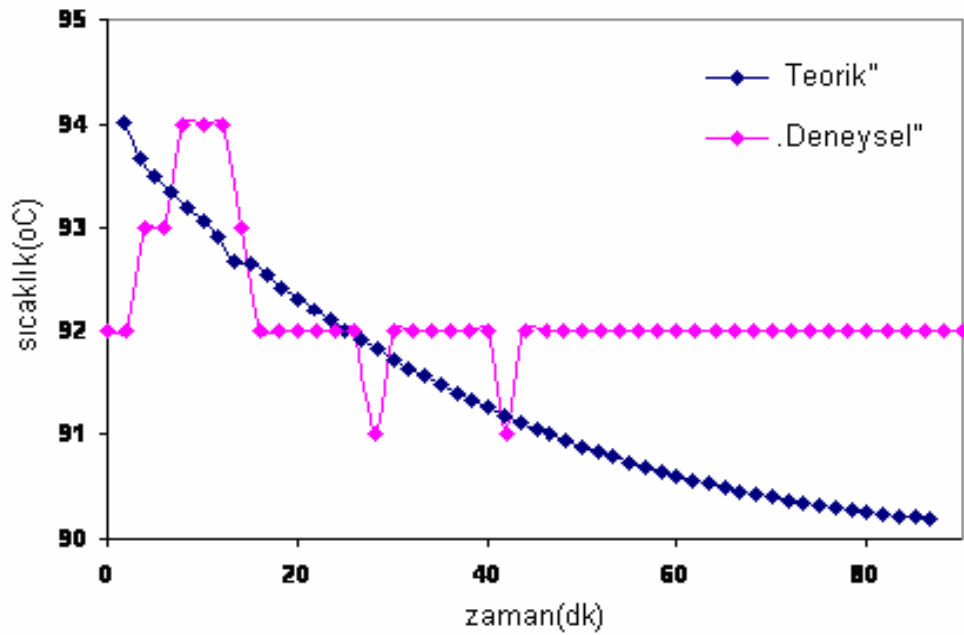
Optimizasyon ile bulunan reaktör sıcaklığı 90 dk içinde 94 °C’e inmekte, ancak cihazın yetersizliği nedeniyle yapılan çalışmada deneysel reaktör sıcaklığı ortalama sıcaklık 92 °C olarak alınmıştır. Benzoil peroksit atıldığında ani bir sıcaklık reaktör sıcaklığı artmış, 18 dk. sonra sabitlenmiştir. Numune alma esnalarında ise sıcaklıkta görülen sapmalar meydana gelmektedir. Şekil 8.31’de teorik ve deneysel elde edilen dönüşümler karşılaştırılmıştır. Deneysel dönüşüm değerleri daha düşük çıkmış 95 dk sonunda %50 dönüşüm elde edilmiştir. Molekül ağırlığının (Mv) ise zamanla arttığı görülmüştür.

%40 dönüşüm için elde edilen optimum koşullarda, aynı PID parametreleri ile yapılan deneysel çalışma sonuçları şekil 8.33, 8.34, 8.35 ve 8.36 da görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen sıcaklık da başlangıçta ani bir artışla birlikte, 10 dakika içinde istenilen sıcaklık (92 °C) değerine geldiği görülmektedir. Dönüşüm değerleri başlangıçta yaklaşmışken, 30 dakikadan sonra sapma ortmış ve %40 dönüşüme ulaşamamıştır. MA da ise zamanal artma görülmektedir. %30 dönüşüm için elde edilen optimum koşullarda yapılan deneylerde sıcaklık istenilen değere getirilememiştir. Dönüşüm ise 20 dakikadan sonra sapma göstermiş, 42 dakikada

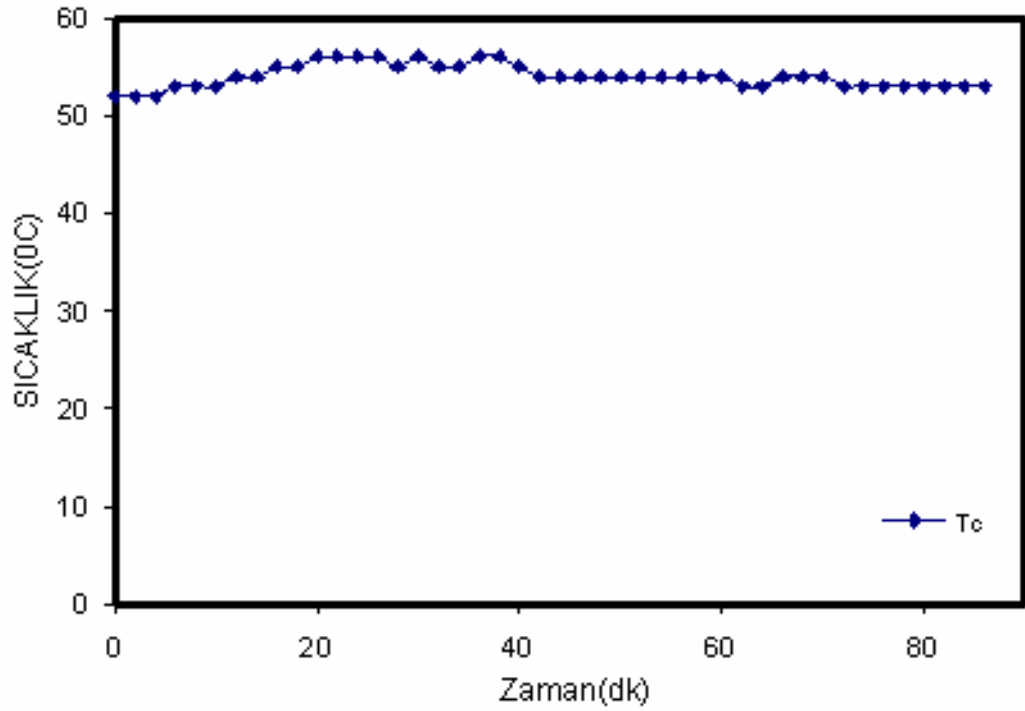
istenilen dönüşüme ulaşılmıştır. Deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığı 58390,96 g/mol olarak elde edilmiştir (Şekil 8.36) Bu sonuçlar, denetici optimum parametre değerlerinin uygun olmadığını göstermektedir. Teorik olarak elde edilen PID parametreleri kullanılarak, bu %50 dönüşümü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8.5’de PID ve PI ile yapılan çalışma koşulları verilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sıcaklık değişimlerinde sapmalar görülmekle birlikte istenilen dönüşüme ulaşılmıştır.

Çizelge 8.3. Optimizasyon sonucu elde edilen optimum çalışma koşulları

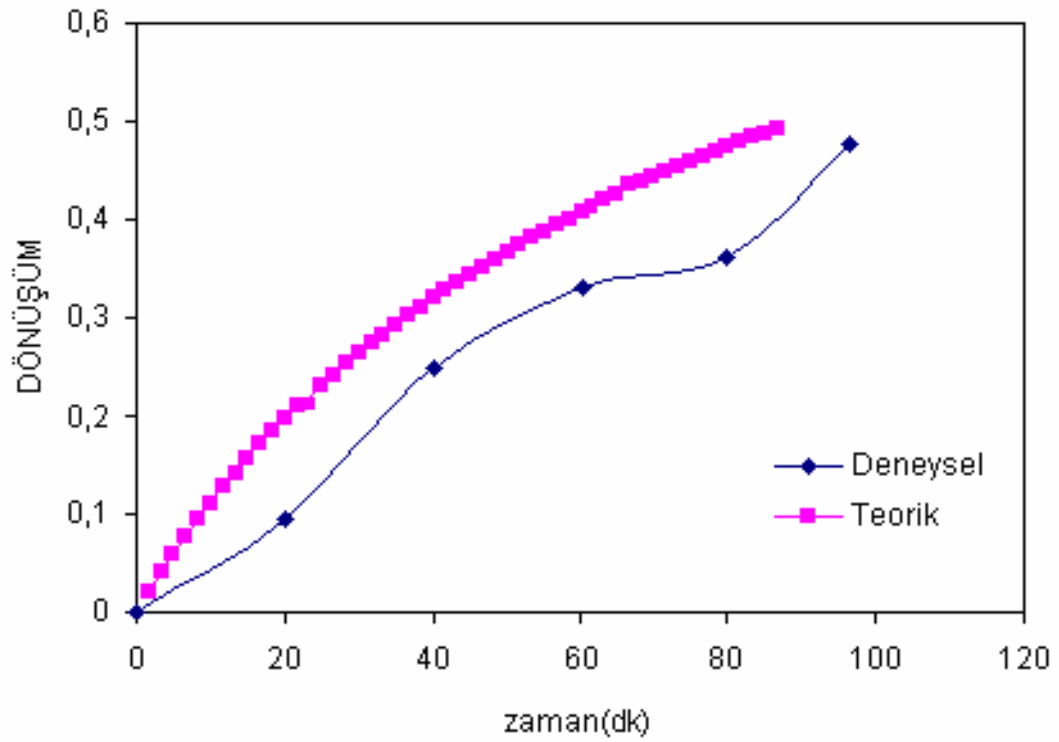
Dene y no	Dönüşü m	Başlatıcı a Değişimi Mol/l	Polimer -eşme Süresi (dak.)	Soğutma suyun akış hızı(ml/sn)	Soğutma suyungiriş sıcaklığı (°C)	Reaktör sıcaklığı (°C)	Ortalama Mv
1	0,30	0.0185	35	0,5	19	92,59	52000
2	0,40	0.0185	60	0,5	19	92,0	52000
3	0,50	0.0185	90	0,5	19	92,0	52000



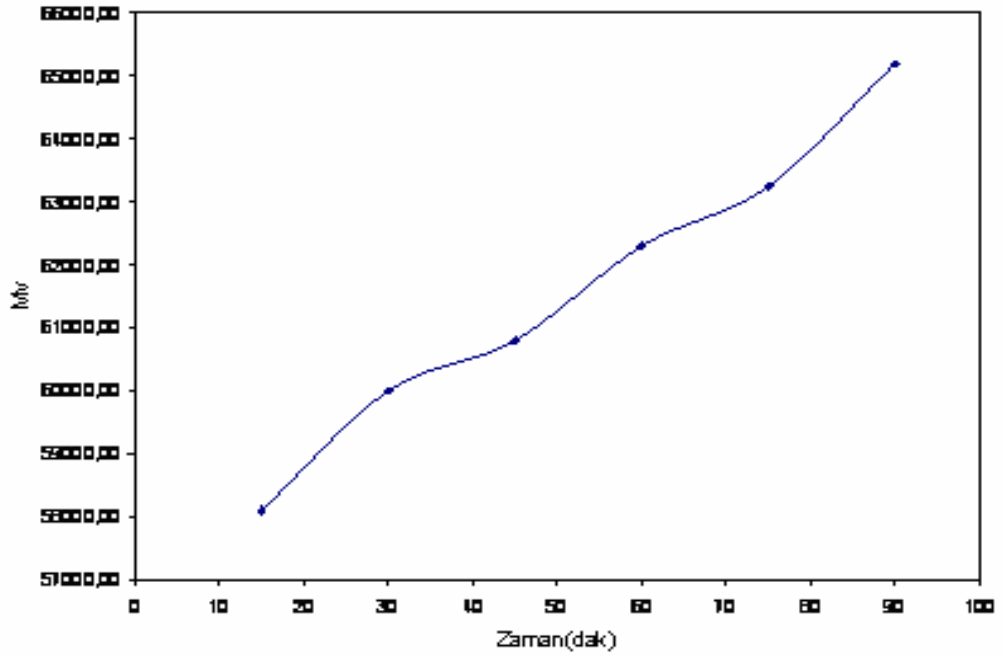
Şekil 8.29 Polimer reaktör sıcaklığının zamanla değişimi
($X_d = 0,50$, $I_0 = 0,0185$ Mol/Lt, $M_0 = 6,092$ Mol/Lt, $t_f = 90$ dak)



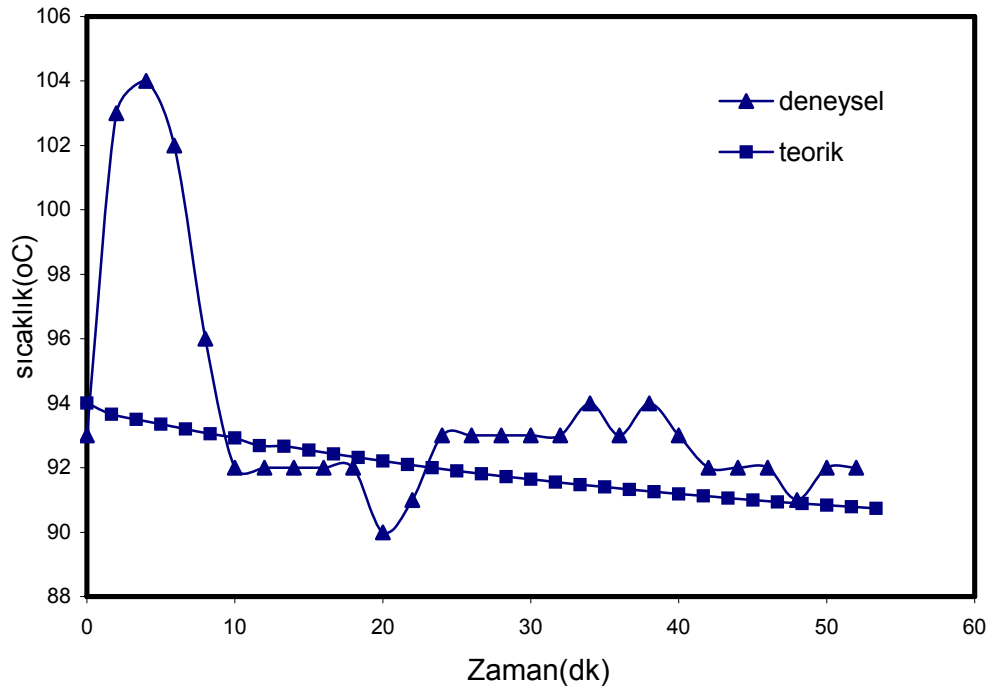
Şekil 8.30 Polimer reaktörünün soğutma suyu sıcaklığı zaman la değişimi ($X_d = 0,50$, $I_0 = 0,0185$ Mol/Lt, $M_0 = 6,092$ Mol/Lt, $t_f = 90$ dak)



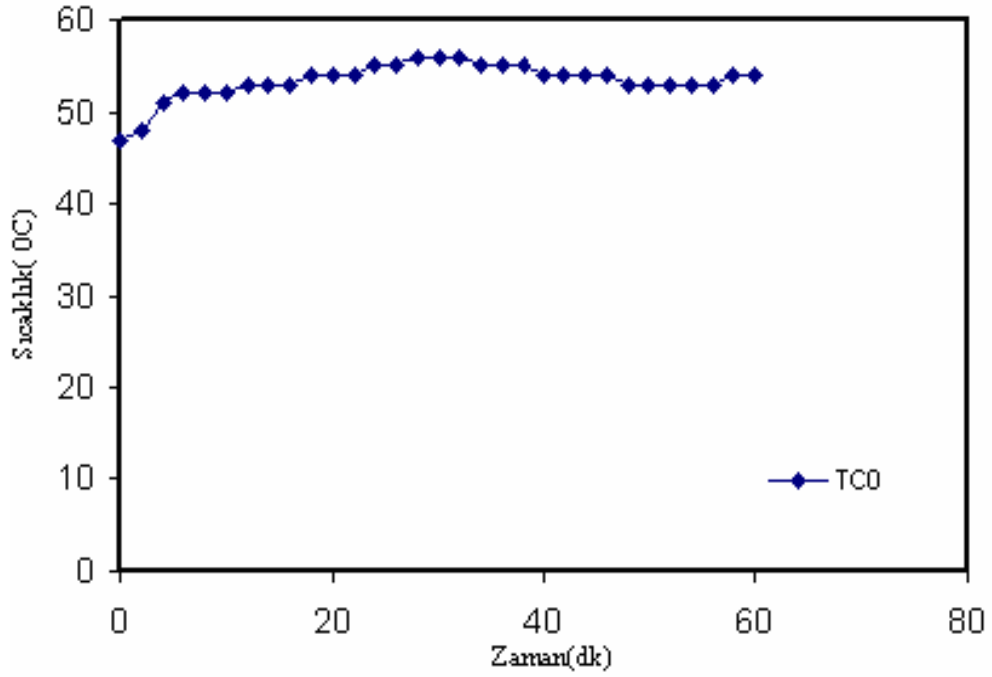
Şekil 8.31. Polimer reaktörünün dönüşümü zaman la değişimi teorik ve deneysel olarak ($X_d = 0.50$, $I_0 = 0.0185$ Mol/Lt, $M_0 = 6,092$ Mol/Lt, $t_f = 90$ dak)



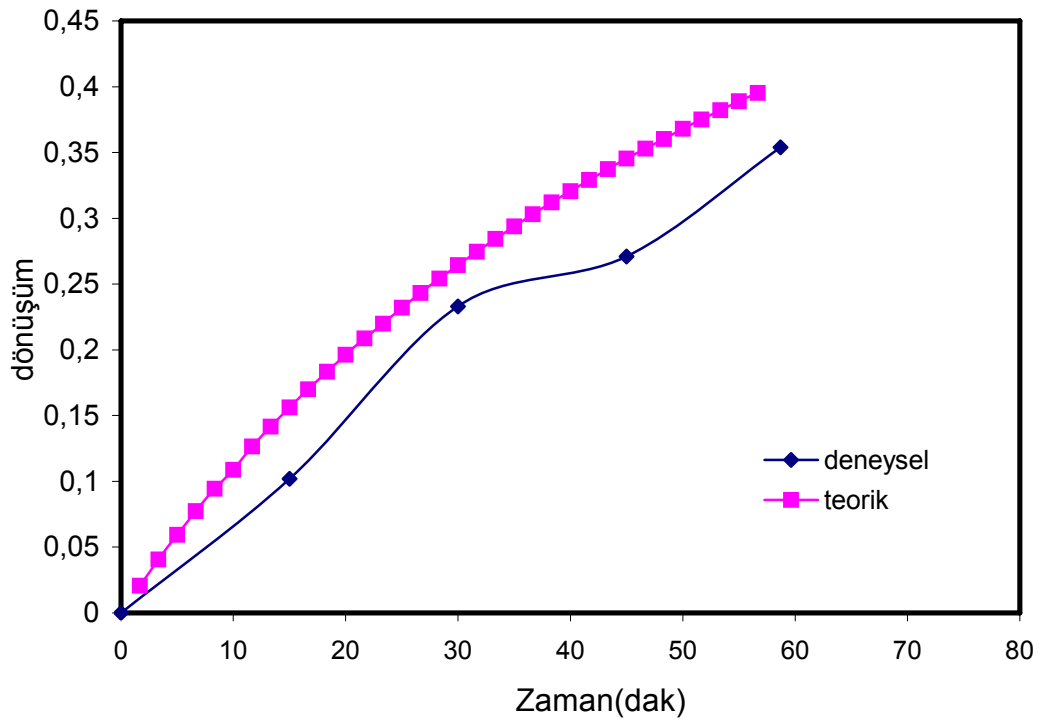
Şekil 8.32. Polimer reaktörünün deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığının zaman la değişimi($X_d= 0,50, I_0= 0,0185$ Mol/Lt, $M_0=6,092$ Mol/Lt, $t_f= 90$ dak)



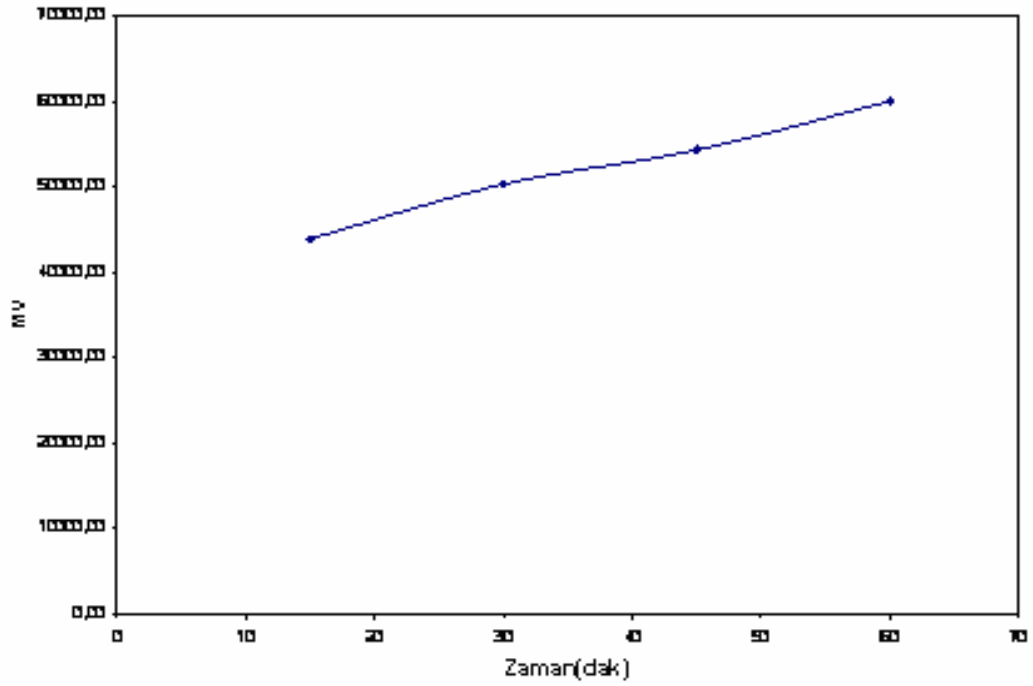
Şekil 8.33. Polimer reaktör sıcaklığının zaman la değişimi ($X_d= 0,40, I_0= 0, 0185$ Mol/Lt, $M_0=6,092$ Mol/Lt, $t_f= 60$ dak)



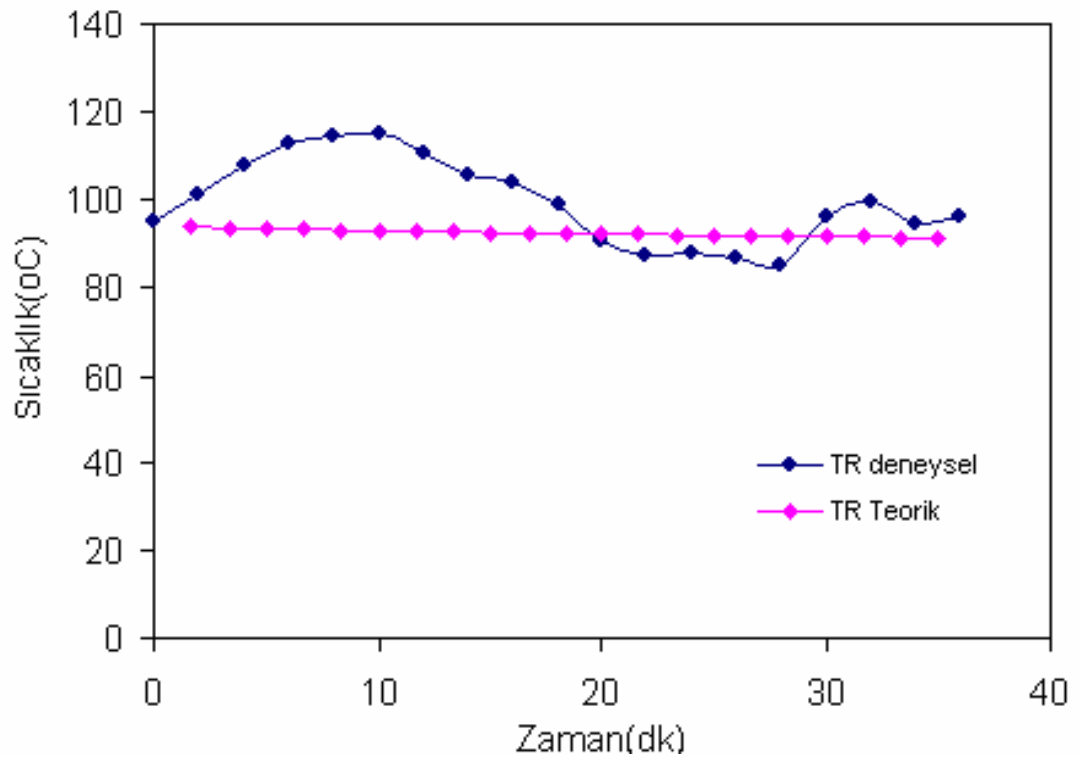
Şekil 8.34. Polimer reaktörünün soğutma suyun sıcaklığı zaman la değişimi ($X_d = 0,40$, $I_0 = 0,0185$ mol/lit, $M_0 = 6,092$ mol/lit, $t_f = 60$ dak)



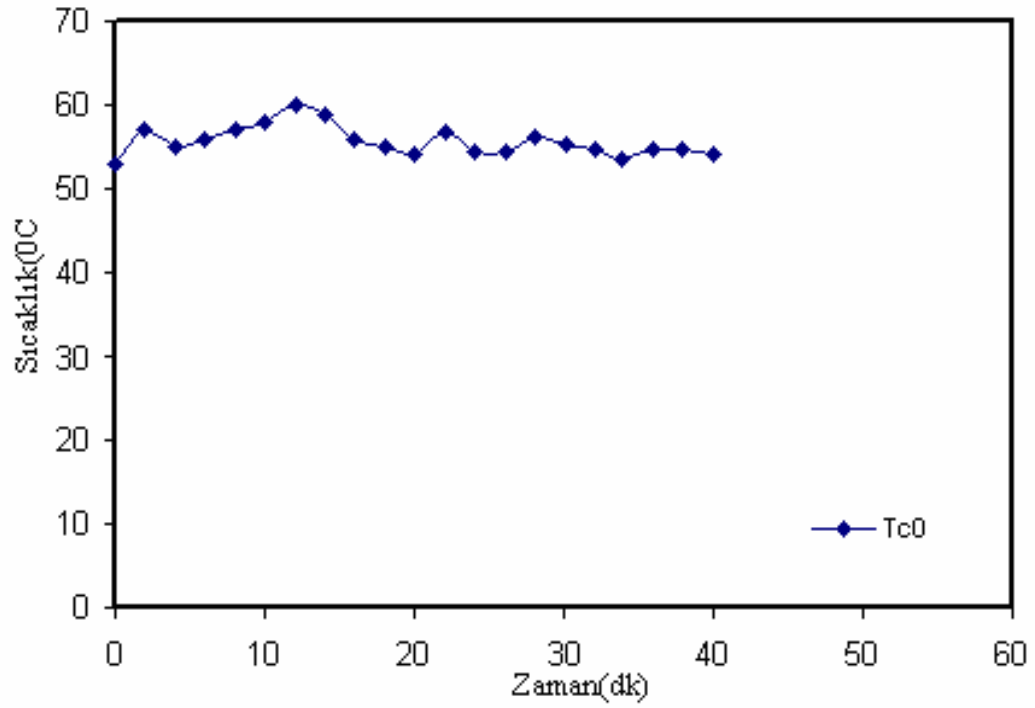
Şekil 8.35. Polimer reaktörünün dönüşümü zaman la değişimi teorik ve deneysel olarak ($X_d = 0,40$, $I_0 = 0,0185$ mol/lit, $M_0 = 6,092$ mol/lit, $t_f = 60$ dak)



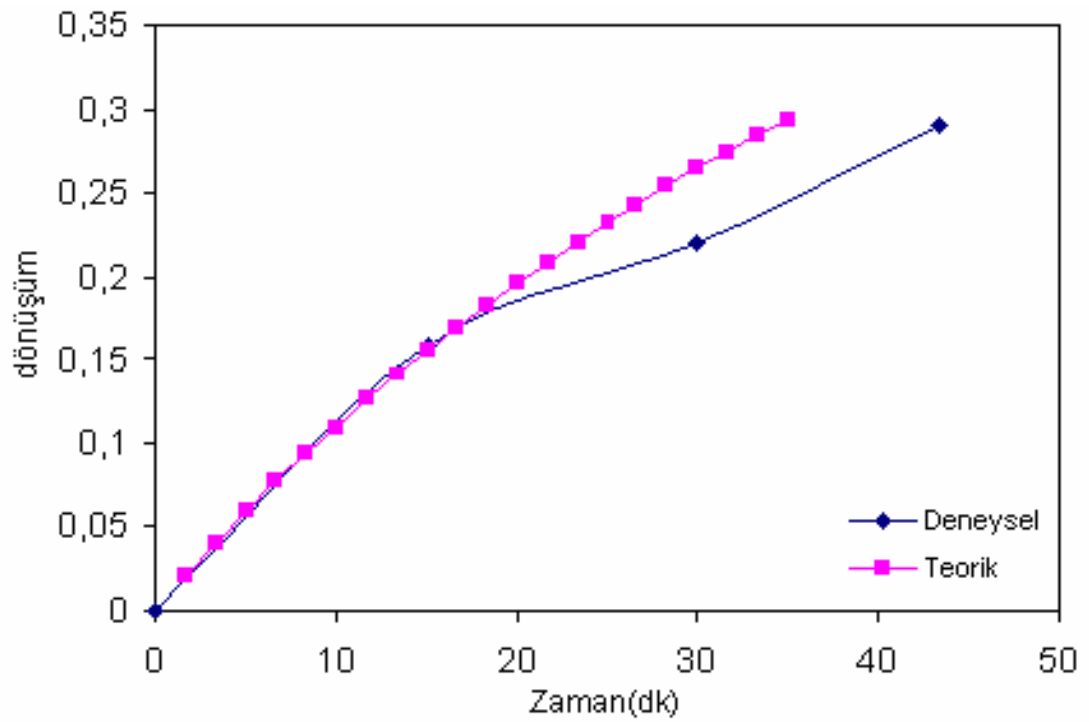
Şekil 8.36. Polimer reaktörünün deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığının zaman la değişimi ($X_d = 0,40$, $I_0 = 0,0185$ Mol/Lt, $M_0 = 6,092$ Mol/Lt, $t_f = 60$ dak)



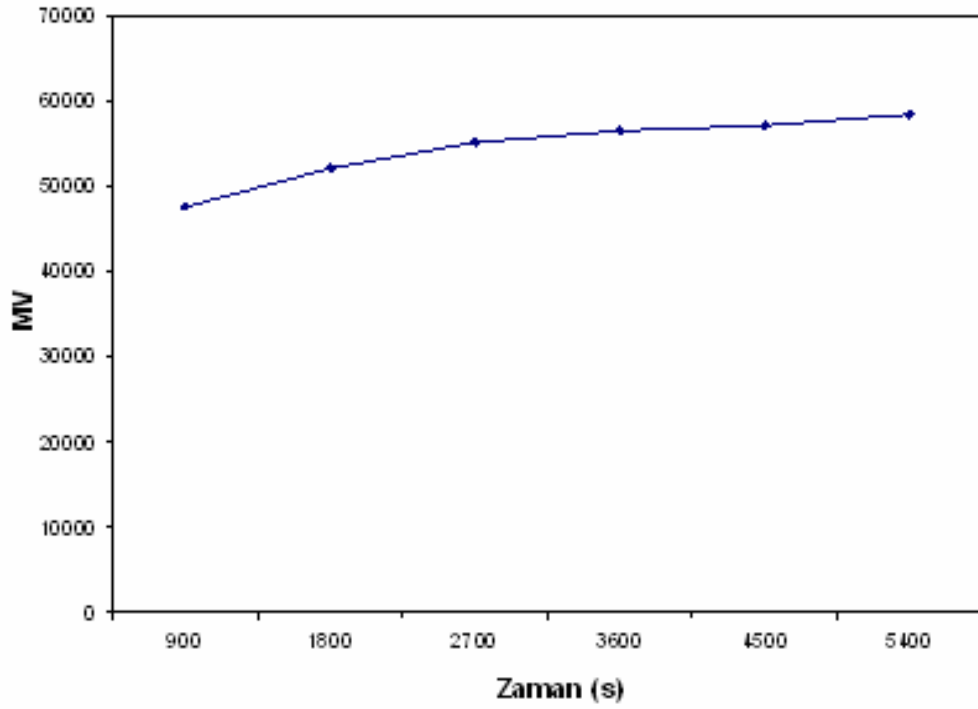
Şekil8.37. Polimer reaktör sıcaklığının zaman la değişimi ($X_d = 0,30$, $I_0 = 0,0185$ Mol/Lt, $M_0 = 6,092$ Mol/Lt, $t_f = 35$ dak)



Şekil 8.38. Polimer reaktörünün soğutma suyu sıcaklığı zaman la değişimi ($X_d=0,30, I_0=0,0185$ Mol/Lt, $M_0=6,092$ Mol/Lt, $t_r=35$ dak)



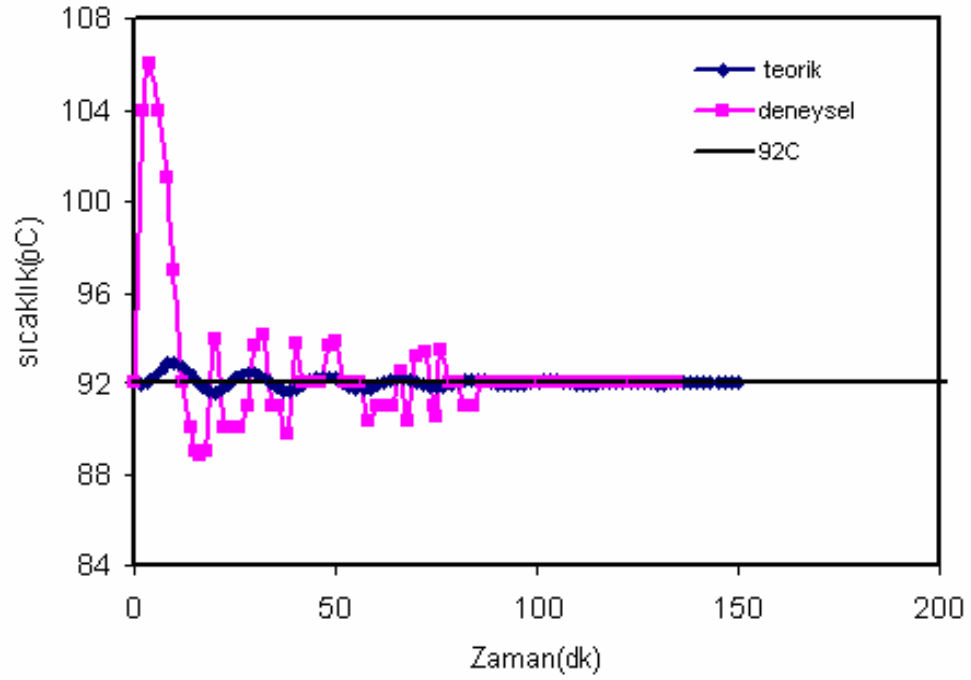
Şekil 8.39. Polimer reaktörünün dönüşümü zaman la değişimi teorik ve deneysel olarak ($X_d=0,30, I_0=0,0185$ Mol/Lt, $M_0=6,092$ Mol/Lt, $t_r=35$ dk)



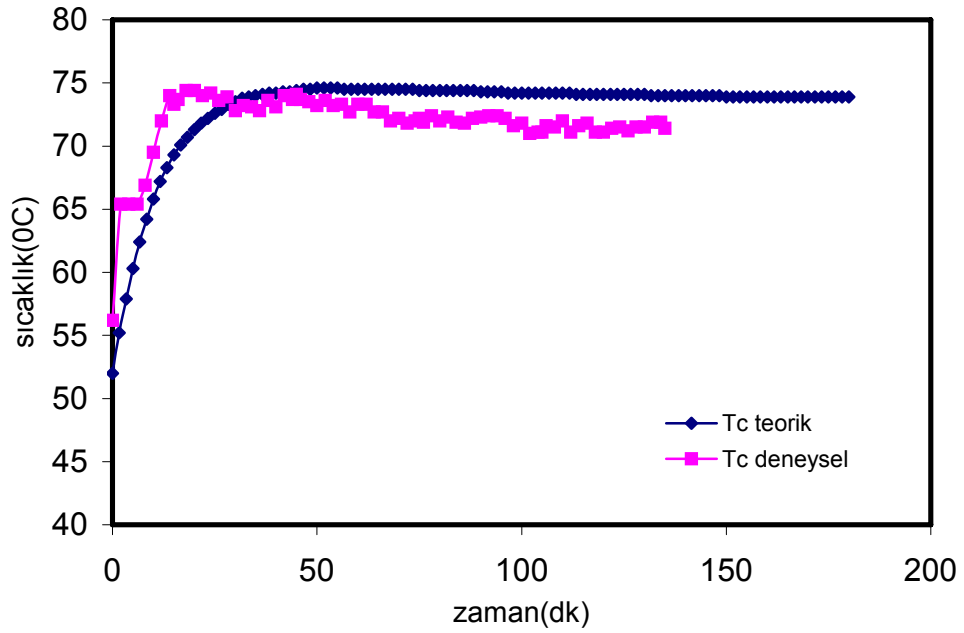
Şekil 8.40. Polimer reaktörünün deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığının zaman la değişimi ($X_d=0.30$, $I_0=0.0185\text{Mol/Lt}$, $M_0=6,092\text{Mol/Lt}$, $t_f=35\text{dak}$)

Çizelge 8.4. PID ve PI kontrolü için yapılan çalışma koşulları

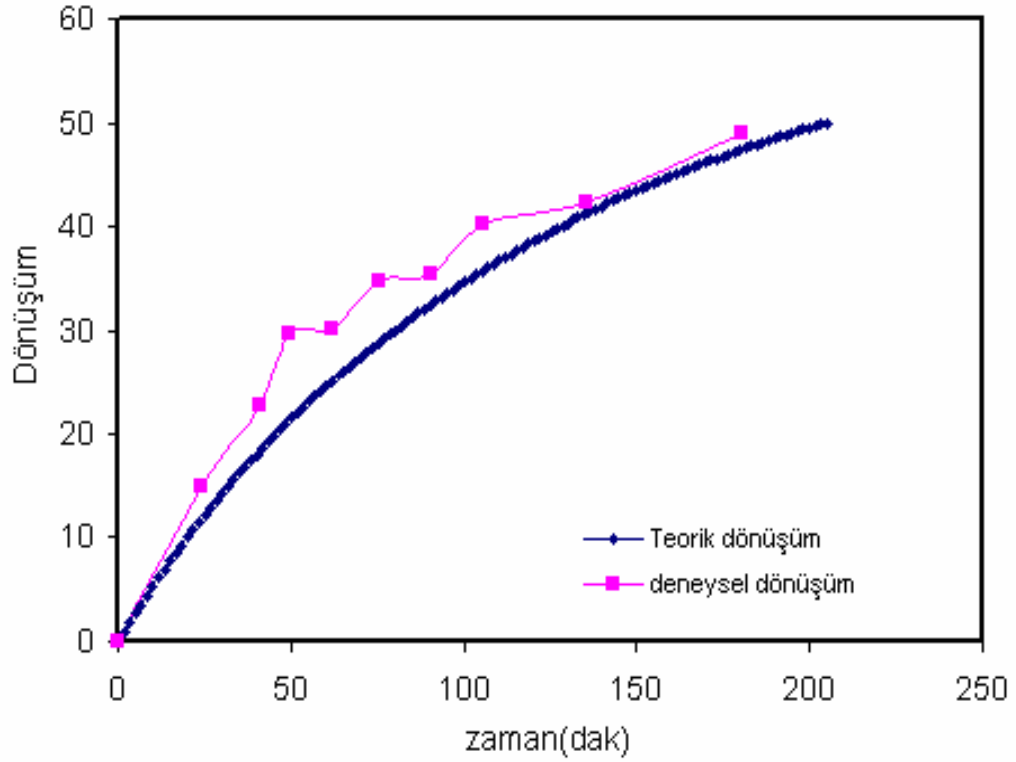
	Dönüşüm Başlatıcı Derişimi (mol/l)	Soğutma suyun akış hızı (ml/sn)	Soğutma suyun giriş sıcaklığı (°C)	Reaktör sıcaklığı 1 (°C)	Kontrol Parametreleri			
						K_c	τ_I	τ_d
PID	0,50	0,0185	0,5	19	92	14,381	1,116	4,0625
PI	0,50	0,0185	0,5	19	92	97,5	2,497	



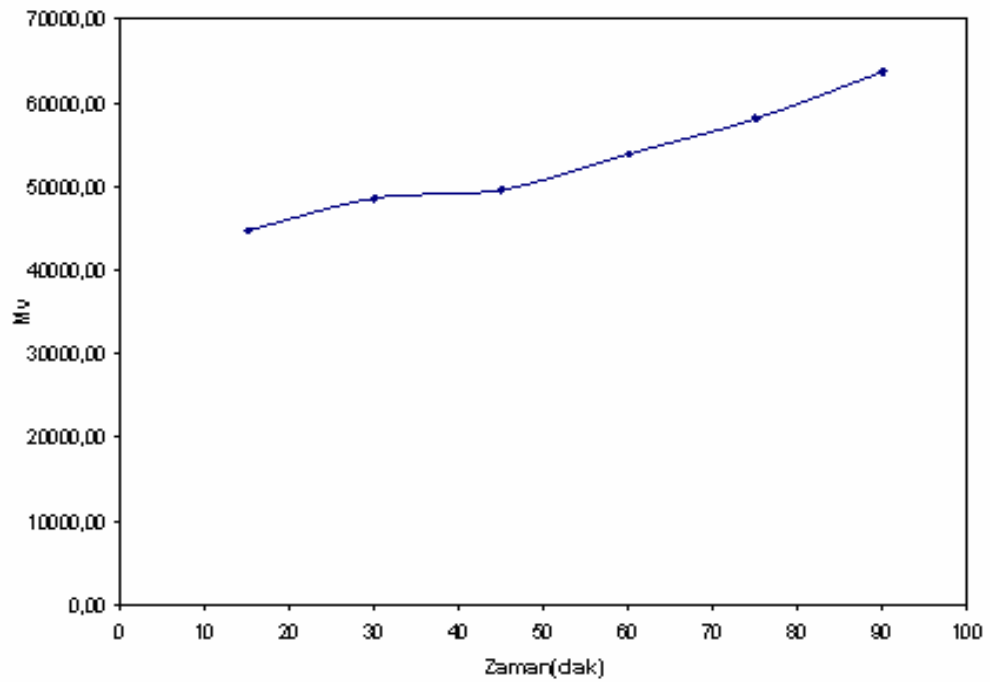
Şekil 8.41. Polimer reaktörünün sıcaklığı zamanla değişimi deneysel ve teorik PID sıcaklık kontrol ($X_d = 0,50$, $I_0 = 0,0185$ mol/l, $M_0 = 6,092$ mol/l, $t_f = 90$ dk)



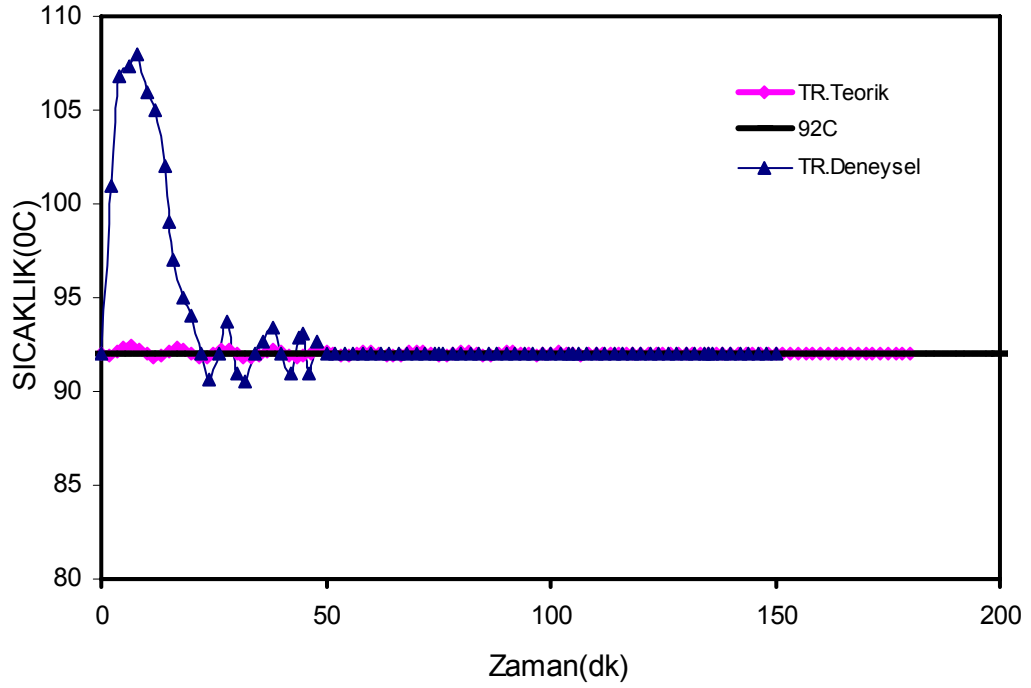
Şekil 8.42. Polimer reaktörünün soğutma suyu sıcaklığı zamanla değişimi, deneysel ve teorik PID sıcaklık kontrolü ($X_d = 0,50$, $I_0 = 0,0185$ Mol/L, $M_0 = 6,092$ Mol/L, $t_f = 90$ dk)



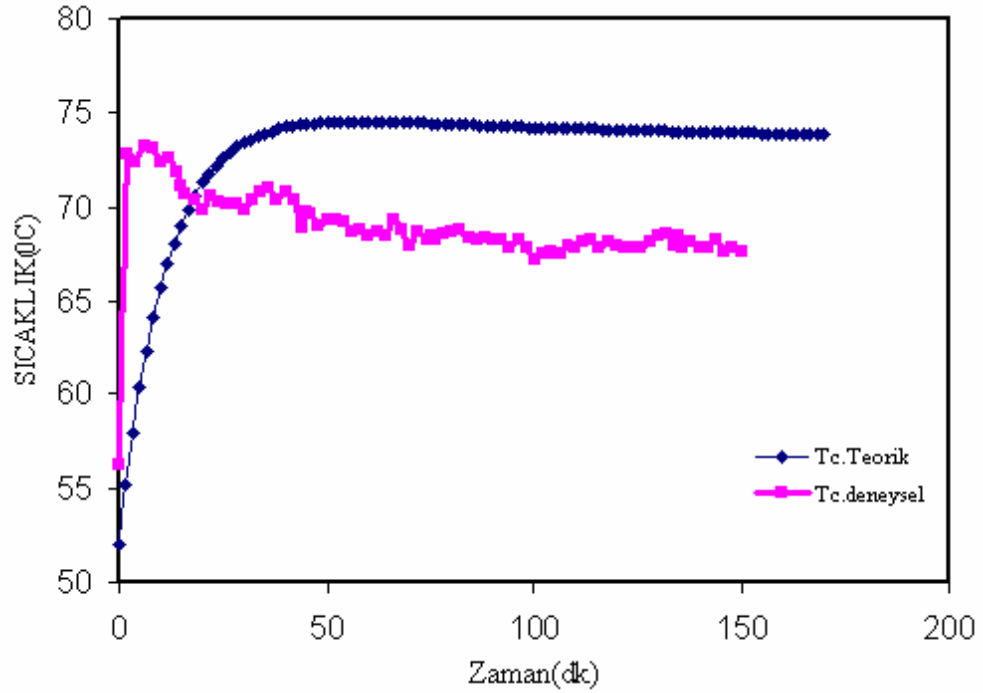
Şekil 8.43. Polimer reaktörünün monomer dönüşümü zamanla değişimi
Teorik ve Deneysel olarak ($X_d = 0.50$, $I_0 = 0.0185$ mol/lit,
 $M_0 = 6,092$ mol/lit, $t_f = 90$ dk)



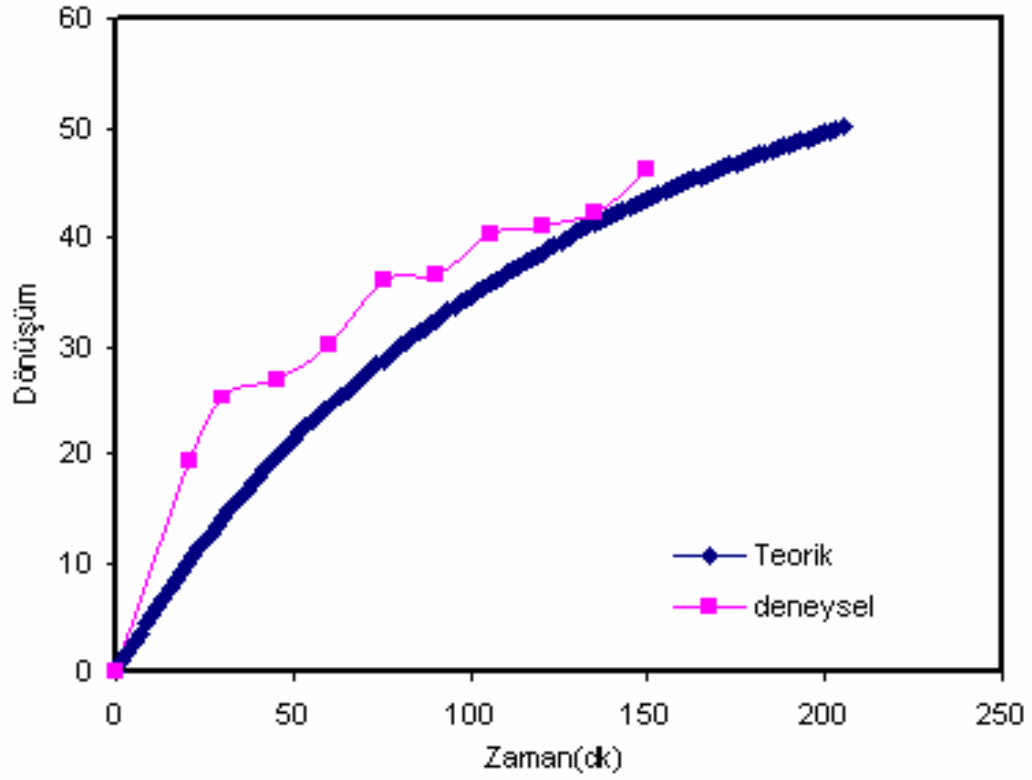
Şekil 8.44. Polimer reaktörünün deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığının
zaman la değişimi ($X_d = 0.50$, $I_0 = 0.0185$ mol/lit, $M_0 = 6,092$ mol/lit, $t_f = 90$ dk)



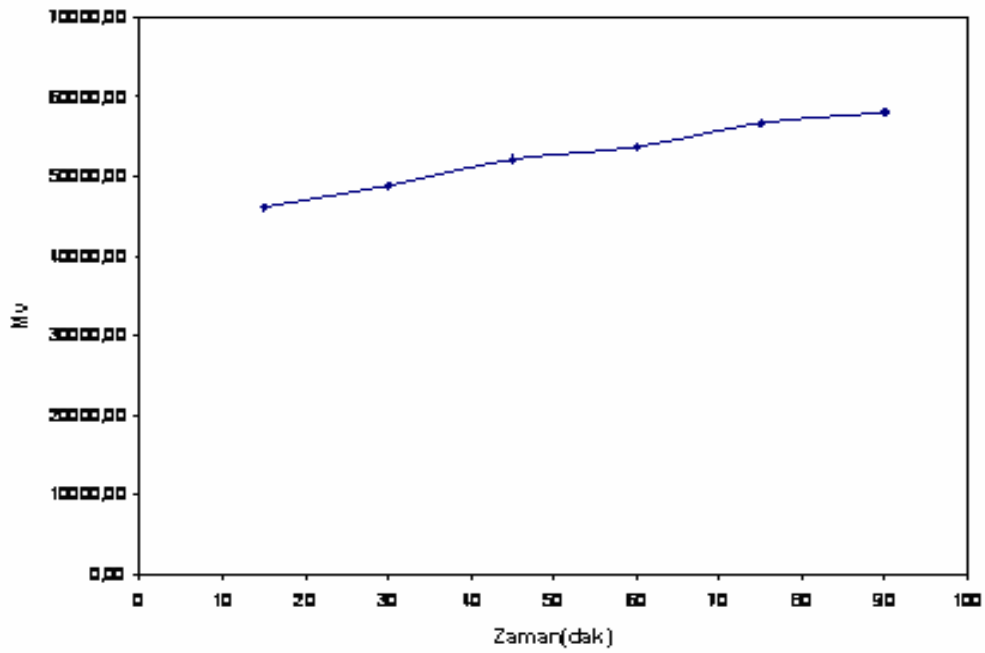
Şekil 8.45. Polimer reaktörünün sıcaklığı zaman la değişimi deneySEL ve teorik PI sıcaklık kontrolü ($X_d = 0,5$, $I_0 = 0,0185$ Mol/Lt, $M_0 = 6,092$ Mol/Lt, $t_f = 90$ dk)



Şekil 8.46. Polimer reaktörünün soğutma suyun sıcaklığı zamanla değişimi deneySEL ve teorik PI kontrolü ($X_d = 0,5$, $I_0 = 0,0185$ Mol/Lt, $M_0 = 6,092$ Mol/Lt, $t_f = 90$ dk)



Şekil 8.47. Polimer reaktörünün monomer dönüşümü zamanla değişimi teorik ve deneysel olarak ($X_d = 0.50$, $I_0 = 0.0185 \text{ mol/l}$, $M_0 = 6,092 \text{ mol/l}$, $t_f = 90 \text{ dk}$)



Şekil 8.48. Polimer reaktörünün deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığının zaman a değişimi ($X_d = 0,50$ $I_0 = 0.0185 \text{ Mol/Lt}$, $M_0 = 6,092 \text{ Mol/Lt}$, $t_f = 90 \text{ dk}$)

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışma deneysel ve teorik olarak iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların teorik kısımlarında polimer ürünün optimum koşulları elde edilmiştir. Matematiksel modelleri bilgisayarda çözülmüş farklı başlatıcı derişimler optimum sıcaklık değerleri elde edilmiştir. İstenilen dönüşüm miktarı de değiştirilmiş istenilen sayıca ortalama molekül ağırlığı 5200 olarak alınmıştır. Farklı başlatıcı derişimleri ve %50 dönüşüm için elde edilen değerler bulunmuştur. Düşük başlatıcı derişimlerin de ($I_0 = 0.0125$ ve $0,01501$) sıcaklıkta zamanla artış olduğundan dolayı çalışma için en uygun başlatıcı derişimi ($I_0=0,0185$) olarak alınmıştır. Bu başlatıcı derişimden elde edilen sıcaklık derişimi ile başlatıcı ve monomer derişimi zamanla derişimi ortalama molekül ağırlığı derişimi %50, %40, %30 dönüşüm için verilmiştir.

Teorik çalışmalardan ikinci kısımda PID parametresi reaksiyon eğrisinden bulunmuştur ve farklı yöntemlerle (Cohen-Coon, integral ilişkisi, Ziegler-Nicho's) optimum kontrol parametreleri bulunmuştur. Bu kontrol parametreleri ile sayısal bilgisayar programı [A. Rıza Karagöz.1996] kullanılarak polimerizasyon reaktör sıcaklığının ve ayarlanan derişken olan ısı miktarının zamanla derişimleri bulunmuştur. Bu şekillerin değerleri incelenerek en uygun (en az sapma ve salınım) veren kontrol parametrelerinin ISE_1 ve Ziegler-Nichols yöntemine göre bulunan değerler olduğu görülmüştür.

Deneysel çalışmalarda ise yapılan teorik çalışmaların sonucundan elde edilen optimizasyon sonucu 3 farklı optimum çalışma koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık PID denetici ile farklı parametreleri kullanılarak kontrol edilmiştir. Deneysel yöntem kısmında anlatıldığı gibi, reaktör optimum koşullarda yatışkın hale getirilmiştir. Daha sonra benzoil peroksit atılarak, PID denetici de kontrol parametreleri ayrılarak sıcaklık kontrolü altında polimerleşme deneyleri yapılmıştır. %50 dönüşüm için yapılan 1. deneyde çalışmada deneticinin otomatik ayırlama sisteminden elde edilen parametreler ($K_c=0.9$, $\tau_i=0.39$,

$\tau_D=2.34$) kullanılmıştır. Optimizasyon ile bulunan reaktör sıcaklığı 90 dk içinde 94 °C den 90°C inmekte ancak cihazın yetersizliği nedeniyle yapılan çalışmada deneysel reaktör sıcaklığı ortalama sıcaklık 92 °C olarak alınmıştır. Benzoil peroksit atıldığında ani bir artış sıcaklık ile reaktör sıcaklığı artmıştır. 18 dak sonra sabitlenmiştir. Numune alma esnaslarında ise sıcaklıkta görülen sapmalar meydana gelmektedir. Deneysel dönüşümler daha düşük çıkmış, 95 dk sonunda %50 dönüşüm elde edilmiştir.

%40 dönüşüm için elde edilen optimum koşullarda, aynı PID parametreleri ile yapılan deneysel çalışma sonuçları olarak elde edilen sıcaklık da başlangıçta ani bir artışla başlamakta, 10 dakika içinde istenilen sıcaklık (92°C) değerine geldiği görülmektedir. Dönüşüm değerleri başlangıçta yaklaşmışken, 30 dakikadan sonra sapma artmış ve %40 dönüşüme ulaşamamışken MA ise zamanla görülmektedir. %30 dönüşüm için elde edilen optimum koşullarda yapılan deneylerde sıcaklık istenilen değere getirilememiştir. Dönüşüm ise 20 dakikadan sonra sapma göstermiş, 42 dakikada istenilen dönüşüme ulaşılmıştır.

Deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığı ise istenilenin çok üstüne çıkmıştır. Bu sonuçlar denetici optimum parametre değerlerinin uygun olmadığını göstermektedir.

PID ve PI ile yapılan çalışma koşullarından elde edilen sıcaklık değişimlerinde sapmalar görülmektedir. Birlikte istenilen dönüşüme ulaşılmıştır.

Yapılan çalışmada deney esnasında numune alınırken sistemde soğumanın meydana geldiği, bunun da kontrolü etkilediği gözlenmiştir. Bunun için numune alımında oluşan problemleri çözmek için reaktörden numune alma yeri bulunması gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Chen S. A. ve Huang N. W., "Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization", *Chem. Eng. Sci.*, 36: 1295-1305 (1981).
2. Chen C. Y., Wang J. H., Kuo J. F. ve Lee D. Y., "The Performance of a Continuous Reactor of Styrene", *Journal of Chem, Eng. of Japan*, 3: 290-295 (1990).
3. 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).
4. Hasan A. R., 'Soğutma suyu ceketli bir polimer reaktörünün dinamik özellikleri', Yüksek Lisans Tezi, *G. Ü. F. B. E*, Ankara, 35-38 (1990).
5. 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).
6. Abel, O., Helbig, A., Marquardt, W., Zwick, H., And Daszkowski, T., "Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints", *Journal of Process Control*, 10: 351-362 (2000).
7. İnternet:Mathematical modeling and optimization of a semi-batch polymerization reactor.<http://www.physics.udel.edu> (2002).
8. Wang, K., Löhl, T., Stobbe, M., Engel, S., "A genetic algorithm for online-scheduling of a multiproduct polymer batch plant", *Computers and Chemical Engineering* 24: 393-400(2000).
9. Gao J. And Penlidis A., 'Mathematical modelling and computer simulator /database for emulsion polymerizations', *Progress in Polymer Science*, 27 : 403-535 (2002).
10. Qin J., Guo W. ve Zhang Z., 'Modelling of bulk free radikal polymerization up to high conversion', *Polymer*, 43:4859-4867 (2002).
11. İnternet: Real time optimization of semi batch reactors. <http://etd.lib.fsu.edu/theses/available/etd-05072004-210546/unrestricted/Thesis.pdf> (2004).
12. Rantow, F. S., M. Soroush, and M. C. Grady, "Optimal control of a high temperature semi batch solution polymerization reactor," *American Control Conference (ACC)*, Portland, OR. (2005).
13. Zavala, V.M., Tlacuahuac, A.F., Lima, E.V., " Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production", *Chemical Engineering Science* 60: 3061-3079 (2005).

14. Hicks J. A. And Mohan W. H., "The Optimal control of polymerization reactors", *Can. J. Chem. Eng.*, 47: 590-597 (1969).
15. 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).
16. Maschio G., Bello T., 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).
17. Akkaya E., 'Soğutma ceketli kesikli bir polimer reaktörünün self-tuning pid ile kontrolü', Yüksek Lisans Tezi, *G. Ü. F. B. E*, Ankara, 42-43 (1996).
18. Karagöz, A.R., Saçak, M., Erdoğan, S., Alpbaz, M., "Stiren polimer reaktörünün çevrimiçi bilgisayar ile kontrolü", *G.Ü.M.M, Dergisi*, 11 (1): 31-42 (1996).
19. Clarke-Pringle, T., MacGregor, J.F., "Nonlinear adaptive temperature control of multi-product, semi-batch polymerization reactors", *Computers Chemical Engineering*, 21 (12): 1395-1409 (1997).
20. Crowley, T.J., 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).
21. Mezghani, M., Roux, G., Cabassud, M., Dahhou, B., Le Lann, M.V., Casamatta, G., "Robust iterative learning control of an exothermic semi-batch chemical reactor", *Mathematics and computers in simulation* 57: 367-385 (2001).
22. Özkan, G., Özen, Ş., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., "Nonlinear control of polymerization reactor", *Computers and Chemical Engineering* 25: 757-763 (2001).
23. Zeaiter, J., Romagnoli, J.A., Barton, G.W., Gomes, V.G., Hawket, B.S., Gilbert, R.G., "Operation of semi-batch emulsion polymerisation reactors: modelling, validation and effect of operating conditions", *Chemical Engineering Science* 57: 2955-2969 (2002).
24. Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, M., "Control of a polymerization reactor by fuzzy control method with genetic algorithm", *Computers and Chemical Engineering*, 27: 1031-1040 (2003).
25. Hanai, T., Ohki, T., Honda, H., Kobayashi, T., "Analysis of initial conditions for polymerization reaction using fuzzy neural network and genetic algorithm", *Computers and Chemical Engineering*, 27: 1011-1019 (2003).

26. Ng, C.W., Hussain, M.A., “Hybrid neural network-prior knowledge model in temperature control of a semi-batch polymerization process”, *Chemical Engineering and Processing* 43: 559-570 (2004).
27. Mitra, K., Majumdar, S., Raha, S., “ Multiobjective dynamic optimization of a semi-batch epoxy polymerization process”, *Computers and Chemical Engineering*, 28: 2583-2594 (2004).
28. Alpbaz M., Proses Kontrol, *Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Beşevler, Ankara*,25-103 (1993).
29. Haris, C.J., Billings, S.A., Self-tuning and Adaptive Control: theory and applications, *Peter Peregrinus Ltd.*, London, UK, 340 (1985).
30. Alli, H., Kaya, M., “Genetik algoritma kullanılarak pıd kontrol parametrelerinin bulunması”, *F.Ü.Fen ve Müh. Dergisi* 13(2):1-8 (2001).

EKLER

EK-1. Optimizasyon sonucu elde edilen %50 dönüşüm için sıcaklık, başlatıcı ve monomer derişimi ile ortalama molekül ağırlıkları

Farklı başlatıcı derişimleri için %0.50 dönüşüm için elde edilen optimum sıcaklık(ilk ve son değerler) sayıca ortalama molekül ağırlığı çizelge 1;de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1 Optimizasyon sonucu elde edilen değerler (%50 dönüşüm)

I_0 (mol/l)	X	T_{ilk} (K)	T_{son} (K)	Mn
0,0125	5,033951 E-01	371,891100	406,616400	52137,120000
0,0150	4,960126 E-01	369,603700	373,546400	52137,260000
0,0185	4,932743 E-01	367,007100	363,211900	52137,380000
0,0252	4,913416 E-01	363,246200	354,908600	52137,380000

EK-2. Pıd kontrol parametrelerinin hesaplanması

PID kontrol parametreleri Bölüm 4’de anlatılan Cohen-Coon, integral ilişkisi, IMC, Ziegler-Nichols yöntemlerine göre şekil 8.2’de verilen proses reaksiyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır.

Proses reaksiyon eğrisine göre, ölü zaman $\tau_0 = \tau_d = 0,75$ dk ve zaman sabiti $\tau = \tau_p = 65$ dk olarak belirlenmiştir.

Yatışkın hal kazancı

$$K_p = \frac{\Delta C_s}{\Delta M} = \frac{(116 - 92)^\circ C}{(180 - 150) cal / dk} = 0,8$$

Cohen-Coon yöntemine göre PID kontrol parametreleri;

$$K_c = \frac{1}{0,8} \frac{6,5}{0,75} \left[\frac{16(6,5) + 3(0,75)}{12(6,5)} \right] = 14,75$$

$$\tau_i = \frac{0,75[32,6(0,75/6,5)]}{13 + 8(0,75/6,5)} = 1,76$$

$$\tau_D = \frac{4(0,75)}{11 + 2(0,75/6,5)} = 0,26$$

(IAE₁) Mutlak hatanın integraline göre

$$Y = 1.435 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{-0,921} = 4,425$$

$$K_c = \frac{10,48}{0,8} = 13,107$$

EK-2.(Devam) Pıd kontrol parametrelerinin hesaplanması

$$Y = 0,878 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{-0,749} = 4,425$$

$$\tau_i = \frac{6,5}{4,425} = 1,468$$

$$Y = 0,482 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{1,136} = 0,041$$

$$\tau_D = (0,041) (6,5) = 0,270$$

ISE₁ Hatanın karesinin integraline göre

$$Y = 1,495 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{-0,945} = 11,505$$

$$K_c = \frac{11,505}{0,8} = 14,381$$

$$Y = 1,101 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{-0,771} = 5,819$$

$$\tau_i = \frac{6,5}{5,819} = 1,116$$

$$Y = 0,560 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{1,006} = 0,624$$

$$\tau_D = 0,625 * 6,5 = 4,062$$

ITAE₁ Hatının mutlak değeri ile zaman çarpımının integraline göre

$$Y = 1,357 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{-0,947} = 10,488$$

$$K_c = \frac{10,488}{0,8} = 13,105$$

EK-2.(Devam) Pıd kontrol parametrelerinin hesaplanması

$$Y = 0,842 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{-0,738} = 4,144$$

$$\tau_1 = \frac{6,5}{4,44} = 1,568$$

$$Y = 0,38 \left[\frac{0,75}{6,5} \right]^{-0,995} = ,044$$

$$\tau_D = 0,44 * 6,5 = 0,,288$$

IAE₂'ye göre

$$0,8 K_c = \frac{1}{\frac{0,75}{6,5} + 0,2}$$

$$K_c = \frac{1}{0,2523} = 3,963$$

$$\frac{\tau_i}{0,75} = \frac{0,3 * \frac{0,75}{6,5} + 1,2}{\frac{0,75}{6,5} + 0,08}$$

$$\tau_1 = \frac{0,9259}{0,19538} = 4,738$$

$$\frac{\tau_D}{0,75} = \frac{1}{90 \frac{0,75}{6,5}}$$

$$\tau_D = 0,072$$

ISER'ye göre

$$0,8.K_c = \frac{0,3 * \frac{0,75}{6,5} + 0,75}{\frac{0,75}{6,5} + 0,05}$$

EK-2.(Devam) Pıd kontrol parametrelerinin hesaplanması

$$K_c = 3,493$$

$$\frac{\tau_i}{0,75} = \frac{2,4}{\frac{0,75}{6,5} + 0,4}$$

$$\tau_i = 3,492$$

$$\frac{\tau_D}{0,75} = \frac{1}{90 \frac{0,75}{6,5}}$$

$$\tau_D = 0,072$$

ITAE₂'ye göre;

$$0,8.K_c = \frac{1}{\frac{0,75}{6,5} + 0,1}$$

$$K_c = 4,642$$

$$\frac{\tau_i}{0,75} = 0,3 + \frac{1}{\frac{0,75}{6,5}}$$

$$\tau_i = 6,725$$

$$\frac{\tau_D}{0,75} = \frac{0,06}{\frac{0,75}{6,5} + 0,04}$$

$$\tau_D = 0,287$$

IMC Yöntemi, $\tau_c = 0,2$ için;

$$K_c.8 = \frac{2 \left[\frac{6,5}{0,75} \right] + 1}{2 \left[\frac{6,2}{0,75} \right] + 1}$$

EK-2.(Devam) Pıd kontrol parametrelerinin hesaplanması

$$K_c = 14,945$$

$$\tau_1 = \frac{0,75}{2} + 6,5 = 6,875$$

$$\tau_D = \frac{0,75}{2 \left[\frac{6,2}{0,75} \right]} = 0,0387$$

IMC Yöntemi $\tau_c = 0,3$ için;

$$K_{c.0,8} = \frac{2 \left[\frac{6,5}{0,75} \right] + 1}{2 \left[\frac{6,2}{0,75} \right] + 1}$$

$$\tau_1 = \frac{0,75}{2} + 6,5 = 6,875$$

$$\tau_D = \frac{0,75}{2 \left[\frac{6,2}{0,75} \right] + 1} = 0,0387$$

IMC Yöntemi, $\tau_c = 0,4$ için;

$$K_{c.0,8} = \frac{2 \left[\frac{6,5}{0,75} \right] + 1}{2 \left[\frac{0,4}{0,75} \right] + 1}$$

$$K_c = 11,088$$

$$\tau_D = 0,0387$$

EK-2.(Devam) Pıd kontrol parametrelerinin hesaplanması

Ziegler – Nichols Yöntemine göre;

$$K_c = \frac{1,2 \times 6,5}{0,8 \times 0,75} = 13$$

$$\tau_i = 2 \times 0,75 = 1,5$$

$$\tau_D = 0,5 \times 0,75 = 0,375$$

Cohen-Coon yöntemine göre PI kontrol parametreleri

$$K_c = \frac{1}{0,8} \left(\frac{6,5}{0,75} \right) \left[0,9 + \frac{1}{12} \left(\frac{0,75}{6,5} \right) \right] = 9,85$$

$$\tau_i = 0,75 \left[\frac{30 + 3 \left(\frac{0,75}{6,5} \right)}{9 + 20 \left(\frac{0,75}{6,5} \right)} \right] = 2,014$$

ITAE yöntemine göre;

$$K_c = \frac{0,859}{0,8} \left(\frac{6,5}{0,75} \right)^{0,977}$$

$$K_c = 8,854$$

$$\tau_i = \frac{6,5}{0,674} \left(\frac{0,75}{6,5} \right)^{0,680}$$

$$\tau_i = 2,220$$

Ziegler-Nichols yöntemine göre;

$$K_c = \frac{9}{0,8} \left(\frac{6,5}{0,75} \right) = 97,5$$

$$\tau_i = 3,33 \times 0,75 = 2,497$$

EK -3. Monomer dönüşümü için örnek hesaplama

Reaksiyon sırasında stirenin polistirene dönüşen yüzdesini hesaplamak için reaksiyon esnasında belli zaman aralıklarında alınan numuneler önce metanol içerisinde çöktürülmüş goach krozesinde süzülüp kurutulduktan sonra tartılmış ve polimer ağırlığı belirlenmiştir. % Dönüşüm değerleri Denklem 2’de görüldüğü gibi polimer ağırlığı kullanılarak hesaplanabilir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{PW}{5V_s} \frac{V_T}{P_s} 100$$

Burada toplam karışım (stiren + toluen) hacmi $V_T = 1000 \text{ mL}$, stiren hacmi $V_s = 700 \text{ mL}$ ve stiren yoğunluğu $P_s = 0,879/\text{cm}^3$ olarak alınmıştır. PW, alınan her numune için hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. Monomer dönüşüm için örnek hesaplama sonuçları

t(dk)	15	30	45	60	75	90
PW(q)	1,03	1,09	1,20	1,23	1,37	1,43
%Dönüşüm	33,97	35,98	39,40	40,39	44,99	46,96

EK-4. Viskozite ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama

Viskozite ortalama molekül ağırlıklarının tespitinde her deneyde alınan en son numune için %1, %0,8, %0,6, %0,5 ve %0,4'lük seyreltik polimer çözeltileri hazırlanmıştır.

Bu çözeltilerin 25°C'deki su banyosu içerisinde Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri ölçülmüştür. Ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler denklem 3 ile hesaplanmıştır.

$$\mu_r = \frac{t}{t_0} \quad (4.1)$$

Toluen için akış süresi $t_0 = 23.3$ olarak ölçülmüştür.

Daha sonra bağıl viskoziteler kullanılarak spesifik viskoziteler hesaplanmıştır.

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 \quad (4.2)$$

Her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler denklem 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

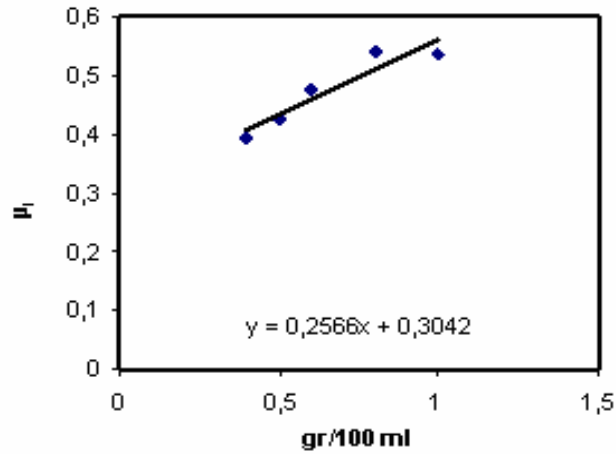
$$\mu_i = \frac{\mu_{sp}}{C} \quad (4.3)$$

Çizelge 3'de yapılan deneysel çalışma hesaplama sonuçları verilmiştir.

EK-4.(Devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama

Çizelge 4.1. Deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama sonuçları(Bir numune için)

	gr/10ml	ortalama, t_k (s)	$\mu_r = t_k/t_0$	$\mu_{sp} = \mu_r - 1$	$\mu_l = \mu_{sp}/(\text{gr}/100 \text{ ml})$	Mv
numune	0,04	269,5	1,156652	0,156652	3,916309013	64684,06
	0,05	282,5	1,212446	0,212446	4,248927039	
	0,06	299,5	1,285408	0,285408	4,756795422	
	0,08	333,5	1,43133	0,43133	5,391630901	
	0,1	358,0	1,536481	0,536481	5,364806867	



Şekil.4.1. Viskozite konsantrasyonu zamanla değişimi.

Bulunan indirgenmiş viskoziteler polimer konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek mutlak viskozite $[\mu]$ değerleri okunmuştur. Mutlak viskozite değerleri kullanılarak denklem 4'ten polimer zincirlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları herbir deneysel çalışma için hesaplanmıştır.

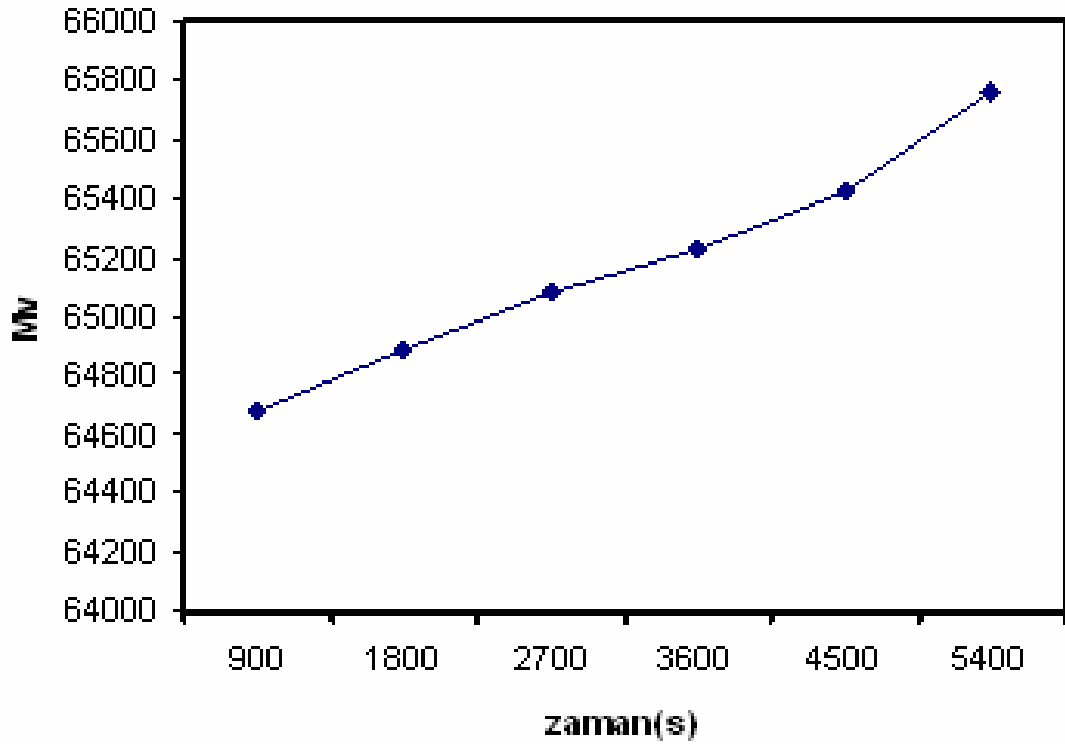
$$[\mu] = K\mu_v^{-a} \quad (4.4)$$

İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişim grafikleri şekil 1'de gösterilmiştir.

EK-4. (Devam) Viskozite ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama

Çizelge 4.2. Deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığı örnek hesaplama sonuçları(Bir deney için)

Num. no	Mv	zaman (s)
1	64684,06	900
2	64882,60	1800
3	65081,28	2700
4	65223,30	3600
5	65422,25	4500
6	65763,65	5400



Şekil.4.2. Polimer reaktörünün deneysel viskozite ortalama molekül ağırlığının Zaman la değişimi

EK- 5. Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

Program optima

```

*****
THIS PROGRAM NUMERICALLY CALCULATES THE OPTIMUM
TEMPERATURE GIVEN BY THE MINIMUM POLYDISPERSITY
APPROXIMATE TEMPERATURE POLICY WHICH IS FORMULATED WITH
THE EQUATION
TEMP=(E6-E1)/(R*LN(-2*A6*M/(A1*P2*SQRT(I) ) )) WHERE
TEMP = "OPTIMAL TEMPERATURE"
I = "BASLATICI KONSANTRASYON" AND GIVEN BY THE DIFFERENTIAL
EQUATION:
DI/DT=-KD*I WITH INITIAL VALUE I0=0.0126;0,0252 M = "MONOMER
KONSANTRASYONU" AND GIVEN BY THE DIFFERENTIAL
EQUATION:
DM/DT=-K1*M*SQRT(I) WITH M0=6.699 MU0 = "POLYMER
DISTRIBUTION" AND GIVEN BY THE DIFFERENTIAL
EQUATION:
DMU0/DT=K6*KD*I WITH MU0=0
DMI/DT= K6*(M**2)
R = WEIGHTING MATRIX OF CONTROL VARIABLES, R=8.314 P =
CONSTANT VARIABLE, P2(0)=-1500 MN = NUMBER-AVERAGE
MOLECULAR WEIGHT M0=6.699 AN = ARRHENIUS FACTOR FOR THE
RATE CONSTANT KN
A1=4.786E+10
A6=2.64E+5 EN = ACTIVATION ENERGY FOR THE RATE CONSTANT KN
E1=97.617E+3
E6=52.0735E+3
MW = MOLECULAR WEIGHT OF THE MONOMER = 104,14 XD =
DESIREDCONVERSION = 0 .50;0,30;0,70 MND = DESIRED NUMBER-
AVERAGE MOLECULAR WEIGHT = 52000 X = CONVERSION
*****
*****
STOPPING CRITERIA
X=(M0-M)/M0
IF X.GT.XD THEN GOTO STEP2
ELSE
MN=MW*M0*X/MU0
IF MN.LT.MND THEN GOTO STEP2
ELSE TERMINATE ITERATION
*****
*****

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

THE BASIC ALGORITHM IS AS FOLLOWS:

STEP 1. ASSUME $P\{0\}$

STEP 2. CALCULATE TEMP FROM ABOVE EQUATION

STEP 3. INTEGRATE EQ. 1.1-1.3 UNTIL THE DESIRED CONVERSION (XD) IS REACHED. FOR THIS PURPOSE EULER'S METHOD IS USED.

SEE BELOW FOR A DETAILED EXPLANATION OF EULER'S METHOD

FOR SOLVING ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS. STEP 4. CHECK IF MN HAS REACHED THE DESIRED VALUE, MND. IF

THESE VALUES ARE WITHIN A MAXIMUM ALLOWABLE ERROR, ERR, TERMINATE THE ITERATIVE SOLUTION. STEP 5. OTHERWISE ADJUST THE VALUE OF $P_2(0)$ AND RETURN TO STEP 2.

FINAL VALUES:

XD: DESIRED CONVERSION

MND : DESIRED NUMBER-AVERAGE MOLECULAR WEIGHT

TEMP: OPTIMAL TEMPERATURE

T: TIME

MAV:WEIGHT-AVERAGE MOLECULAR WEIGHT

EULER'S METHOD

THE INITIAL VALUE PROBLEM $Y'=F(X,Y)$, $Y(X_0)=Y_0$

PROVIDES US WITH A STARTING POINT $P(X_0,Y_0)$ AND A SLOPE

$F(X_0,Y_0)$. WE KNOW THAT THE GRAPH OF THE SOLUTION MUST BE

A CURVE THROUGH P WITH THAT SLOPE. IF WE USE THE TANGENT

THROUGH P TO APPROXIMATE THE ACTUAL SOLUTION CURVE, THE

APPROXIMATION MAY BE FAIRLY GOOD FROM X_0-H TO X_0+H FOR SMALL

VALUES OF H.

BY LETTING, $X(N+1)=X(N)+H$ AND $Y(N+1)=Y(N)+H*F(X(N),Y(N))$

FUNCTION'S VALUE AT POINT $X(N+1)$ CAN BE APPROXIMATED FAIRLY WELL.

REAL

K1,K6,K4,KD,I0,I,MUO,MO,XD,MW,MND,E1,E6,ED,AD,A1,A6,R,P2,TEMP

REAL H,B,M,MU,MN,J,Z,TO,T,ME,IE,MUE,P20,MI0,MI,MIE,MAV

INTEGER K

DIMENSION T(0:10000),I(0:10000),M(0:10000),MU(0:10000),MI(0:10000)

INITIALIZATIONS

P20=-1500

5 10=0.0252

M0=6.092

MU0=0.0

MI0=0.0

XD=0.50

MW=104.14

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

MND=52000.0
ED=143.161*1000
AD=2.6E+16
E1=97.617*1000
E6=52.0735*1000
A1=4.786E+10
A6=2.64*100000
K4=0.5
R=8.314
T0=0.0
H=250.0
P2=P20
*****
TEMPO=(E6-E1)/(R*(ALOG(-2*A6*M0/(A1*P2*(10**0.5))))))
WRITE(6,*)'TEMPO:',TEMPO
I(0)=I0
M(0)=M0
MU(0)=MU0
MI(0)=MI0
T(0)=T0
TEMP=TEMPO
DO 10 K=0,274
I(0)=I(K)
M(0)=M(K)
MU(0)=MU(K)
MI(0)=MI(K)
T(0)=T(K)
K1=A1*EXP(-E1/(R*TEMP))
K6=A6*EXP(-E6/(R*TEMP))
KD=AD*EXP(-ED/(R*TEMP))
P2=(-2*M(K)*K6)/(K1*(I(K))**0.5)
WRITE(6,*)'K:',K,'KI:',K1,'K6:',K6
WRITE(6,*)'K:',K,'TEMP:',TEMP
WRITE(6,*)'K:',K,'KD:',KD
WRITE(6,*)'K:',K,'P2:',P2
F1=-KD*I(K)
F2=-K1*M(K)*((I(K))**(0.5))
F3=K4*KD*I(K)
F4=K6*((M(K))**2)
WRITE(6,*)'K:',K,'F1:',F1,'F2:',F2
WRITE(6,*)'K:',K,'F3:',F3,'F4:',F4
I(K+1)=I(K)+H*F1,M(K+1)=M(K)+H*F2
MU(K+1)=MU(K)+H*F3
MI(K+1)=MI(K)+H*F4

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

T(K+1)=T(K)+H
WRITE(6,*)'K:',K,'I(K):',I(K), 'M(K):',M(K)
WRITE(6,*) 'K:',K,'MU(K):',MU(K), 'MI(K):',MI(K)
WRITE(6,*)'K:',K,'I(K+1):',I(K+1),'M(K+1):',M(K+1)
WRITE(6,*)'K:',K,'MU(K+1):',MU(K+1),'MI(K+1):',MI(K+1)
WRITE(6,*) 'K:',K,'T(K+1):',T(K+1), 'H:',H
IE=I(K+1)
ME=M(K+1)
MUE=MU(K+1)
MIE=MI(K+1)
TE=T(K+1)
WRITE(6,*) 'K:',K, 'ME:',ME
TEMP=(E6-E1)/(R*(ALOG(-2*A6*ME/(A1*P2*(IE**0.5)))))
X=(MO-ME)/MO
MN=MW*MO*X/MUE
MAV= (MW*MIE) / (MO*X)
WRITE(6,*)'K:',K,'MAV:',MAV
WRITE(6,*)'K:',K,'IE:',IE,'ME:',ME
WRITE(6,*) 'K:',K, 'MUE:',MUE, 'TE:',TE
WRITE(6,*) 'K:',K, 'TEMP:',TEMP, 'MIE:',MIE
WRITE(6,*) 'K:',K, 'X:',X, 'MN:',MN
Z=ABS(X-XD)
WRITE(6,*) 'K:',K,'Z:',Z, 'X:',X
IF (Z.LT..01) GOTO 90
I(K)=IE
M(K)=ME
MU(K)=MUE
MI(K)=MIE
T(K)=TE
10 CONTINUE
90 B=52000-MN
J=ABS(B)
WRITE(6,*) 'B:',B, 'MN:',MN
IF(J.LT.2000) GOTO 100
P20=P20+350.0 WRITE(6,*)'P20:',P20 GOTO 5
100 WRITE(6,*) 'TEMP:',TEMP, 'MN:',MN, 'X:',X, 'MAV:',MAV
STOP
END

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

BLOCK DATA

```

COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
DATAT,DT,JS,JN,JS4,JS1,IOD,DXA,XA/0,100.,0,0,0,1,1,100*0.0/
DATA X(1),X(2),X(3),X(4)/365,325.,6.092E+3,0.0185E+3/ END
PROGRAM KARAGO INTEGER TIME,PRINT,STEP
C          COHEN-COON YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN PID
C          PARAMETRELERİ C          SEMBOLLER
C          SPNT:SETNOKTASI(AYAR NOKTASI)
C          KC :ORANSAL KONTROL AYAR PARAMETRESİ
C          TD :TUREVSEL KONTROL AYAR PARAMETRESİ
C          TR :INTEGRAL KONTROL AYAR PARAMETRESİ
C          SPNTF: İLERİ BESLEME KONTROL AYAR NOKTASI
C          KCF :ELERİ BESLEME KONTROL SABİTİ
C          KV :TRİYAK SABİTİ
C          MSIG: OLCUM SİNYALİ
C          CSIG :KONTROL SİNYALİ
C          LAGM :OLCUM GECİKMESİ
C          LAGV :TRİYAK GECİKMESİ
C          Q=40.5:REAKTÖREVERİLENELEKTRİK
C          ENERJİSİMİKTARI(cal/s)
C          X(1) :REAKTOR SICAKLIĞI(K)
C          X(2) :SOGUTMA SUYU ÇIKIŞ SICAKLIĞI(K)
C          X(3) :MONOMER KONSANTRASYONU(gmol/m**3)
C          X(4): BASLATICI KONSANTRASYONU(gmol/m**3)
C          VOLI=1.1E-3:REAKTORUNHACMI(m**3)
C          DENI=984/72:REAKTORDEKİKARIŞIMIN
C          YOGUNLUGU(kg/m**3)
C          OZISI=548.35 : REAKTÖRDEKİ KARIŞIMIN OZGUL ISISI
C          AKHIZ=5E-4: SOĞUTMA SUYUNUN AKIŞ HIZI (kg/s)
C          REISI= 11500: REAKSİYONUN ISISI(cal/gmol)
C          ALANI=0.0611: REAKTÖRÜN ALANI(m* *2)
C          VOL0=0.98E-3 : SOĞUTMA ÇEKETİNİN HACMI(m**3)
C          DENO=994.586:SOGUTMA SUYUNUN YOGUNLUGU(kg/m**3)
C          OZISI=997.95 :SOGUTMA SUYUNUN OZGUL ISISI(cal/kg.K)
C          MPC1=1/(VOLI*DENI*OZISI)
C          MPC2=REISI/(DENI*OZISI)
C          MPC3=ALANI/(VOL0*DENI*OZISI)
C          MPC4=AKHIZ/(VOL0*DENO)
C          MPC5=ALANF(VOL0*DENO*OZISI)
C          A(1)=Q*MPC1
C          A(2)=MPC2
C          A(3)=MPC3
C          A(4)=MPC4
C          A(5)=MPC5

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

REALMPC1,MPC2,MPC3,MPC4,MPC5,KC,MSIG,KV,KCF,L,M,Q
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/BLOCK4/LAGM,LAGV
COMMON/BLOCK5/SPNT,KC,TR,TD
COMMON/BLOCK6/KV,QO,F1,VSI
COMMON/BLOCK7/MPC1,MPC5,Q
COMMON/BLOCK8/TEMP(10,10)
COMMON/BLOCK9/V(100)
COMMON/BLOCK3/STEP
COMMON/BLOCK4/L,M
COMMON/BLOCK5/MPC0,SPNTF,KCF
OPEN (UNIT=2, FILE="K.OUT")
Q=40.5
QO=0.0
VOLI=1.1E-3
DENI=984.72
OZISI=548.35
AKHE=5E-4
REISI=11500
ALANI=0.0594
VOL0=0.57E-3
DEN0=994.586
OZISI0=997.95
MPC1=1/(VOLI*DENPOZISI)
MPC2=REISI/(DENPOZISI)
MPC3=ALANF(VOLI*DENPOZISI)
MPC4=AKHIZ/(VOL0*DEN0)
MPC5=ALANF(VOL0*DEN0*OZISI0)
A(1)=Q*MPC1
A(2)=MPC2
A(3)=MPC3
A(4)=MPC4
A(5)=MPC5
N=4
X(1)=365
X(1)=REAKTOR SICAKLIGI(K)
X(2)=325
X(2)=SOGUTMA SUYUN SICAKLIGI(K)
X(3)=6.092E+3
X(3)=MONOMER KONSANTRASYONU(gmol/m**3)
X(4)=0.0185E+3
X(4)=BASLATICI KONSANTRASYONU(gmol/m**3)

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

RESIC=X(1)-273
RESIC=REAKTOR SICAKLIĞI(C)
TME=20000MW0=104.
MWO=MONOMERIN MOLEKÜL AĞIRLIĞI
CA0=6.092 C  CAO=MONOMER KONSANTRASYONU(gmol/l)
(VIS.DENK.ICIN)
CBO=0.0185C  CBO=BASLATICININ KONSANTRASYONU (gmol/l)
(VIS.DENK.ICIN)
VISS=3.7266E-3*RESIC+3.009E-3fCA0**2-327.56*CB0**3 C  VISS=BASLANGIC
VISKOSITESI
V(1)=VISS*1E-3 C  V(1)=VIZKOSITENIN ZAMANA GÖRE DEĞİŞİMİ
(kg/m.(sn))
LAGM=0
LAGV=0
STEP=10.0
PRINT=100
SPNT=365
KV=0.0015
KC= 14.75
WRITTE(*,*)"TR^?"
READ(*,*) TR
WRITTE(*,*)"TD=?"
READ(*,*) TD
KCF=0.0
N=4
MPCO=MPC1
SPNTF=0.
L=FLOAT(STEP)
H=10
K=0
J=0
IF(KCF.LE.0.001)GO TO 58
WRITE(2,59)
59 FORMAT(10X,'USING FEED FORWARD PROPORTIONAL
CONTROL')
WRITTE(2,*)
58 IF(TR.LE.0.001.AND.TD.LE.0.001)GOTO 68
IF(TD.LE.0.001)GOTO 66
IF(TR.LE.0.001)GOTO 64
WRITTE(2,63)
63 FORMAT(10X,'USING PROPORTIONAL+INTEGRAL+DERIVATIVE
ACTION) GOTO 70
68 IF(KC.GE.0.001)GOTO 78
WRITE(2,77)

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

77 FORMAT(10X,'USING FEED FORWARD CONTROL ONLY')
GOTO 70
78 WRITE(2,69)
69 FORMAT(10X,'USING FEEDBACK PROPORTIONAL ACTION ONLY')
GOTO 70
66 WRITE(2,67)
67 FORMAT(10X,'USING FEEDBACK PROPORTIONAL+INTEGRAL ACTION
ONLY')
GOTO 70
64 WRITE(2,65)
65 FORMAT(10X,'USING PROPORTIONAL+DERIVATIVE ACTION')
70WRITE(2,71)KC
71 FORMAT(10X,'PROPORTIONAL ACTION FACTOR VALUE -\F7.2)
WRITE(2,72)TR
72 FORMAT(10X,'INTEGRAL ACTION TIME -T7.2)
WRITE(2,73)TD
72 FORMAT(10X,'DERIVATIVE ACTION TIME -\F7.2)
WRITE(2,76)KCF
76 FORMAT(10X,'FEEDFORWARD PROPORTIONAL ACTION-',F7.2)
WRITE(2,*)
WRITE(2,725)SPNT
725 FORMAT(10X,'SPNT=',F10.4)
WRITE(2,727)L 727
FORMAT(10X,'L=',F10.4)
WRITE(2,723)TR
723 FORMAT(10X,'TR=',F10.4)
WRITE(2,7000)TD 7000
FORMAT(10X,'TD=',F10.4)
WRITE(2,*)'
WRITE(2,*)'
WRITE(2,*)'ZAM,VI,POLDON,VA,VIS,RESIC,SSUSIC,Q,RESP,VSIG,Ar
WRITE(2,*) ZAM,VI,POLDON,VA,VIS,RESIC,SSUSIC,Q,RESP,VSIG,A135
ALI=X(1)-273
ALI1= REAKTÖR SICAKLIĞININ ZAMANA GÖRE DEGİSMİ(C)
ALI2=X(2)-273
ALI2=SOGUTMA SUYU SICAKLIĞININ ZAMANA GÖRE DEGİSMİ (C)
YAY=((6.Q92E+3-X(3))/6.092E+3)*100
YAY=MONOMERİN ZAMANA GÖRE DEGİSMİ(%)
XAL=V(1)*1E+3
XAL=VİZKOZİTENİN ZAMANA GÖRE DEGİSMİ(Cp)
F(J.EQ.TIME) THEN
CLOSE (2)
STOP

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

ENDIF
J=J+100
J4=STEP
T=J-100
CALL PRNTF( 10.,400.,NF,T,X(4),YAY,X(3),XAL,ALI1 ,ALI2,Q,MSIG,
*VSL,A(1))
49 CALL FULM(H)
K=K+STEP
CALL MEAA(K,MSIG)
CALL CNTRLA (MSIG,CSIG,K)
CALL FFCB(AMSIG)
CALL VALVEA(CSIG,AMSIG)
VIS1=.9615*(((CA0-(X(3)*1E-3))*MW0)**0.6539)
VIS2=((CB0-(X(4)*1E-3))*0.589)
V(1)=(VISS+VIS 1 * VIS2)* 1E-3
V(1)=VIZKOZFTENIN ZAMANA GÖRE DEGİSİMİ (kg/m.s)
IF(J4.EQ.PRINT) GOTO 35
J4=J4+STEP
GOTO 49
END
SUBROUTINE FULM(H)
REAL K
DMENSION K(4,100),Y(100)
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)
COMMON/BLQCK9/V(100)
Y(1)=X(1)
Y(2)=X(2)
Y(3)=X(3)
Y(4)=X(4)
DO 101 I=1,4
CALL EQNS
K(I,1)=H*FUN(1)
K(I,2)=H*FUN(2)
K(I,3)=H*FUN(3)
K(I,4)=H*FUN(4)
GOTO(103,103,104,105),I
103 X(1)=Y(1)+K(I,1)/2
X(2)=Y(2)+K(I,2)/2
X(3)=Y(3)+K(I,3)/2
X(4)=Y(4)+K(I,4)/2
GO TO 101 104 X(1)=Y(1)+K(I,1)
X(2)=Y(2)+K(I,2)
X(3)=Y(3)+K(I,3)
X(4)=Y(4)+K(I,4)
GO TO 101 105 X(1)=Y(1)+(K(I,1)+2.*K(2,1)+2.*K(3,1)+K(4,1))/6.

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

X(2)=Y(2)+(K(1,2)+2.*K(2,2)+2.*K(3,2)+K(4,2))/6.
X(3)=Y(3)+(K(1,3)+2.*K(2,3)+2.*K(3,3)+K(4,3))/6.
X(4)=Y(4)+(K(1,4)+2.*K(2,4)+2.*K(3,4)+K(4,4))/6. 101
CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE EQNS
COMMON/BLOCK1/X(100)/BLOCK2/FUN(100)/BLOCK3/A(100)
COMMON/BLOCK9A^(100)
Z1=(72.5E-3*10**((1617.11)*((X(1)-303)/(X(1)*303))))*X(3)
Z2=((4.94E-8*10**((6293.62)*((X(1)-303)/(X(1)*303))))*X(4))**.5
Z3=(66.5E+3*10**((517.91)*((X(1)-303)/(X(1)*303))))**.5
Z4=((0.062345*(V(1)**0.33))+0.06415)
Z5=((0.062345*(V(1)**0.33))+0.08866)
Z6=(X(1)-((291.5+X(2))/2))
FUN(1)=A(1)*(A(2)*Z1*(Z2/Z3))-(A(3)*(Z6/Z4))
FUN(1)=REAKTORICI ENERJİ DENKLİĞİ
FUN(2)=A(4)*(291.5-X(2))+A(5)*(Z6/Z5)
FUN(2)=SOGUTMA SUYU ENERJİ DENKLİĞİ
FUN(3)=(-Z1)*(Z2/Z3)
FUN(3)=MONOMER İÇİN KÜTLE DENKLİĞİ
FUN(4)=(-Z2**2)
FUN(4)=BASLATICI İÇİN KÜTLE DENKLİĞİ
RETURN
END

SUBROUTINE MEAA(JA,MSIG)
REALMSIG,KC
INTEGER STEP
COMMON/BLOCK1/X(100)
COMMON/BLOCK4/LAGM,LAGV
COMMON/BLOCK5/SPNT,KC,TR,TD
COMMON/BLOCK8/TEMP(10,10)
COMMON/BLOCK3/STEP
LAG=(LAGV+LAGM)/STEP
J=JA/STEP
IF(J.GT.1)GOTO31
N=0
TEMP(1,1)=X(1)
31 IF(J.LE.9)GOTO40
N=10
GOTO 41
40 N=N+1
IF(J.EQ.1)GOTO600

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

41 TEMP(1,N)=X(1)
IF(J.LE.LAG)GOTO 600
MSIG=TEMP( 1,N-LAG)
IF(J.LE.9)RETURN
DO84K=2,10
84 TEMP(1,K-1)=TEMP(1,K)RETURN 600 MSIG=SPNTRETURN
END

SUBROUTINE CNTRLA(MSIG,CSIG,JA) REAL MSIG,KC,L,M,INT INTEGER
STEP DMENSION ERROR(IO) COMMON/BLOCK5/SPNT,KC,TR,TD
COMMON/BLOK3/STEP COMMON/BLOK4/L,M J=(JA/STEP)+1 IF(J.EQ.2)
ERROR(1)=0.0 IF(J.LE.10)GOTO705 J=10
705 ERROR(J)=SPNT-MSIG IF(TR.LE..001)GOTO 701
IF(J.EQ.S)MT=0.0 IF(J.EQ.3) GOTO 703 IF(J.LT.4) GOTO 700
IF(KOUNT.EQ.2) GOTO 702
INT=INT+L*(ERROR(J)+ERROR(J-1))/2.0
KOUNT=2
GO TO 700
703 INT=L*(ERROR(1)+ERROR(2)*4.0+ERROR(3))/3.0
KOUNT=1
GOTO 700 702INT=INT4*(ERROR(J)+2.5*ERROR(J-1)-0.5*ERROR(J-2))/3.0
KOUNT=1 700CSIG=KC*(ERROR(JMINT/TR)+(TD/L)*(ERROR(J)-ERROR(J-1)))
IF(J.EQ.10)GOTO707
RETURN 701CSIG=KC*(ERROR(J)+(TD/L)*(ERROR(J)-ERROR(J-1)))
EF(J.EQ.10) GOTO 707
RETURN
707 DO 708 K=2,10
708 ERROR(K-1)=ERROR(K)RETURN
END

SUBROUTME FFCB(AMSIG)
REAL KCF,MPC0
COMMON/BLOK5/MPC0,SPNTF,KCF
ERROR=SPNTF-MPC0
AMSIG=KCF*ERROR
RETURN
END

SUBROUTME VALVEA(CSIG,AMSIG) REAL KV,L,M,MPC1,MPC5,Q
COMMON/BLOCK6/KV,QO,F1,VSI COMMON/BLOCK7/MPC1 ,MPC5,Q
COMMON/BLOCK3/A(100) VSI=(CSIG*KV) VSI=VSI
IF(VSI.GT.(196-QO)) VSI=(196-QO) Q=VSI+40.5
IF(Q.GT.0.0) GOTO 710 Q=0.0

```

EK- 5. (Devam) Polimer deneyleri için kullanılan bilgisayar programı

```

710 A(1)=Q*MPC1 RETURN
END
SUBROUTINEPRNTF(PRI,FNR,NF,A,B,C,D,E,F,G,O,P,Q,Z)
C
-----
COMMON/CINT/T,DT,JS,JN,DXA(50),XA(50),IO,JS4
COMMON/CPR/NPR
100FORMAT(F6.0,1X,D9.2,1X,F6.2,1X,D9.2,1X,F6.3,1X,F6.1,1X,F5.1, *
1X,F6.2,1X,F5.1,1X,F5.1,1X,F5.3)
TPRNT=0.
NPR=0
IF(TPRNT.LT.PRI) GOTO 4
IF((T.GE.FNR-DT/2.0).AND.((JS.EQ.2).OR.(JS4.EQ.4))) GOTO 6
EF((T.GE.TPRNT-DT/2.).AND.((JS.EQ.2).OR.(JS4.EQ.4))) GOTO 5
RETURN 4NF=1
TPRNT=TPRNT+PRI
WRITE(2,100)A,B,C,D,E,F,G,O,P,Q,Z
NPR=1
RETURN 6T=0.
TPRNT=0.
NF=2
DO 7 J= 1,500 7 XA(J)=0.
GOTO 8
END

```

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : RAUF Çetin
 Uyruğu : IRAK
 Doğum tarihi ve yeri : 04.09.1977 Kerkük
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (546) 277 46 59
 Faks : -
 e-mail : cetinrauf@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Bölümü	2006
Lisans	Musul Üniversitesi/ Kimya Bölümü.	1999
Lise	Kerkük Velid Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-	-	-

Yabancı Dil

İngilizce
 Arapça

Yayınlar

Hobiler Futbol, Yüzme, Basketbol, Tenis