

**SICAKLIK KONTROLÜ İLE ELDE EDİLEN POLİSTİREN
NANOKOMPOZİTLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Elif SEZER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2011
ANKARA**

Elif SEZER tarafından hazırlanan “Sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistiren nanokompozitlerinin araştırılması” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Ahmet BİÇER

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Süleyman KARACAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A.Ü.

Tarih: 11/02/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Elif SEZER

**SICAKLIK KONTROLÜ İLE ELDE EDİLEN POLİSTİREN
NANOKOMPOZİTLERİNİN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Elif SEZER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2011

ÖZET

Polimerler yüksek molekül ağırlıklı, modern toplumda çeşitli uygulamaları bulunan malzemelerdir. Polimerler monomer olarak adlandırılan küçük moleküler bileşiklerin kimyasal reaksiyonları sonucu elde edilirler. Polimerler genellikle yüksek sertliğe ve camsı geçiş sıcaklığına sahip, kauçuk elastikliği gösteren malzemelerdir. Polimer malzemeler çözelti ve eriyikler gibi yüksek viskoziteye sahiptirler. 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. Nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Organik-inorganik kompozitler, hem polimerlerin hem de inorganik malzemelerin özelliklerinin birleşimine sahip oldukları için son yıllarda birçok alanda ilgi uyandırmaktadırlar. Çok iyi dağılmış nanometre boyutundaki parçacıklar ile hazırlanmış klasik polimer kompozitlere göre üstün fiziksel özelliklere (termal, mekanik ve gaz bariyeri gibi) sahiptirler. Polimer nonokompozit hazırlanmasında inorganik parçacık olarak kil, SiO₂ ve TiO₂ sıklıkla kullanılır. Bu çalışmada, polistiren/silika nanokompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmış, nanokompozit malzemelerin elde edilmesinde iki farklı üretim metodu kullanılmıştır, eriyikle harmanlama ve eş zamanlı üretim metodu. Polimerizasyon reaksiyonu radikal katılma polimerizasyonu ile yarı

kesikli polimerizasyon reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon süresince kendinden ayarlamalı PID denetleyici ile sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, sıcaklık visiDAQ programı ile takip edilmiştir. PID denetleyicinin ayar parametrelerinin bulunmasında genetik algoritma kullanılmıştır. Proses süresince belirlenen zamanlarda alınan numunelerin karakterizasyonunun incelenmesinin yanı sıra numunelerin % monomer dönüşümleri ve sayıca molekül ağırlıkları da hesaplanmıştır. Nanokompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, yapısal, termal, mekanik ve yüzey karakterizasyon özellikleri incelenmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde termogravimetrik analiz (TGA), yüzey karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yapısal analiz için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Sertlik ölçümlerinden de mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde yararlanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda silika oranına bağlı olarak ısı ve mekanik özelliklerin arttığı görülmüştür. Yüzey karakterizasyonunda silika partiküllerinin dağılımının homojen olmadığı ve topaklaşmalar olduğu belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları da incelenerek nanokompozit üretim metodları karşılaştırılmış ve eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitlerin özelliklerinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.118

Anahtar Kelimeler : Nanokompozit, polistiren, sıcaklık kontrolü

Sayfa Adedi : 126

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

**THE INVESTIGATION OF NANOCOMPOSITES OF POLYSTYRENE
OBTAINED WITH TEMPERATURE CONTROL
(M.Sc. Thesis)**

Elif SEZER

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2011**

ABSTRACT

Polymers are materials of very high molecular weight that are found to have multifarious applications in modern society. Polymers are obtained through the chemical reaction of small molecular compounds called monomers. Polymeric materials usually have high strength, possess a glass transition temperature, exhibit rubber elasticity and have high viscosity as melts and solutions. In our contemporary, polymer technology has become an important part of the industry. To obtain a product with desired properties, system variables and ambient conditions need controlling. Nanocomposites are materials that are created by introducing nanoparticulates into a microscopic sample material. Organic-inorganic nanocomposites have attracted a lot of interests in recent years since they usually occupy the combined properties of organic polymers and inorganic materials. They show better physical properties such as thermal, mechanical and barrier properties because of the much stronger interfacial force between the well dispersed nanometer-sized domain than the conventional polymer/filler composites. Inorganic particles such as clay, SiO₂ and TiO₂ are widely used for preparation of polymer nanocomposites. In this project, the objective was to synthesis and characterization polystyrene (PS)/silica nanocomposites. Polymer/silica nanocomposites were prepared by two methods as in situ polymerization and melt intercalation. Polymerization reaction occurred in the semi-batch polymerization reactor by free radical polymerization

method. During the polymerization, system temperature was kept under control with self-tuning PID controller and was followed by VisiDAQ program. To find optimal tuning parameter of controller, genetic algorithm was used. In this study, samples were taken at specific intervals, monomer conversion and molecular weight were calculated. The molecular weight of polystyrene were determined by viscosity method. Characterization phase of nanocomposite materials structural, thermal, mechanical and surface characterization properties were examined. For the defining of thermal properties thermogravimetric analysis (TGA), for surface characterization properties scanning electron microscopy (SEM) and for structural analysis fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used. Hardness measurements were used in determining the mechanical properties. Characterization results showed, the thermal and mechanical properties changed depending on silica ratio. Mechanical and thermal resistance increase with the amount of silica increases. In surface characterization it was determined that distribution of silica particles were not homogeneous and there was aggregations. Nanocomposite production methods were compared in the light of characterization works and it is determined that specification of nanocomposites which are produced with melt intercalation method are better than the other.

Science Code : 912.1.118
Key Words : Nanocomposite, polystyrene, temperature control
Page Number : 126
Adviser : Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her zaman yol gösteren, değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalanmama fırsat tanıyan değerli hocam Prof. Dr. Sebahat ERDOĞAN'a, çalışmalarımda yardımlarını benden esirgemeyen ve bana destek olan hocam Doç. Dr. Ayla ALTINTEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Deneylerim süresince hep yanımda olan ve beni yalnız bırakmayan kardeşim Mehmet SEZER'e, çalışmalarına başladığım ilk günden itibaren bana güç ve moral veren arkadaşım Mehmet SARI'ya her zaman yanımda olduğu için teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi bu süreçte de hep yanımda olup desteklerini benden esirgemeyen annem ve babama da sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmaya destek veren Gazi Üniversitesi BAP Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
3. POLİMERLER.....	11
3.1. Polimerlerin Genel Tanımı.....	11
3.2. Polimerlerin Sentezi.....	11
3.2.1. Basamaklı polimerizasyon.....	12
3.2.2. Katılma polimerizasyonu.....	12
3.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı.....	15
3.3.1. Ortalama molekül ağırlığı.....	16
3.3.2. Molekül ağırlığı türlerinin karşılaştırılması.....	17
3.3.3. Molekül ağırlığının bulunmasında kullanılan yöntemler.....	18
3.4. Polimerizasyon Yöntemleri.....	24
4. POLİMERİZASYON KİNETİĞİ VE MODELLENMESİ.....	25
4.1. Sürekli Başlatıcı İçin Stirenin Serbest Polimerleşme Kinetiği.....	25

	Sayfa
4.2. Reaktör sıcaklığı koşullarının optimizasyonu.....	27
4.2.1. Hamiltonian yöntemi ile optimizasyon.....	27
4.3. Stiren Polimerizasyonunun Gerçekleştiği Soğutma Ceketli Yarı Kesikli Bir Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli.....	33
5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL VE GENETİK ALGORİTMA.....	37
5.1. PID Kontrol Genel Tanımı.....	37
5.2. Kendinden Ayarlamalı Kontrol.....	38
5.3. Genetik Algoritma.....	39
5.3.1. Genetik algoritma parametreleri.....	40
5.4. Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Tasarımı.....	42
6. KOMPOZİT MALZEMELER.....	45
6.1. Kompozit Malzemenin Genel Özellikleri.....	45
6.2. Kompozit Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları.....	46
6.3. Kompozitlerin Gruplandırılması.....	48
6.4. Polimer Matrisli Kompozit Malzemeler.....	49
6.5. Takviye Malzemeleri.....	49
6.6. Polistiren.....	50
6.7. Silika.....	51
6.8. Nanokompozitler.....	51
6.8.1. Polimer nanokompozitler ve kullanım alanları.....	52
6.8.2. Polimer nanokompozitlerin kullanım alanları.....	54
6.8.3. Polimer nanokompozitlerin malzeme özellikleri.....	55

	Sayfa
6.8.4. Polimer nanokompozit sentezi.....	56
7. KOMPOZİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU.....	60
7.1. Mikroskopi ile Yüzey Karakterizasyonu.....	60
7.1.1. Taramalı elektron mikroskop.....	60
7.2. Spektroskopik Yöntemler.....	60
7.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	60
7.3. Termal Analizler.....	61
7.3.1. Termogravimetrik yöntemler.....	61
7.4. Mekanik Analizler.....	61
7.4.1. Sertlik.....	61
8. MATERYAL VE METOD.....	64
8.1. Deney Düzeneği.....	64
8.1.1. Polimer reaktörü.....	65
8.1.2. Peristaltik pompalar.....	66
8.1.3. Karıştırıcı.....	66
8.1.4. Dalgıç ısıtıcı.....	66
8.1.5. Geri soğutucu.....	67
8.1.6. Termoçiftler.....	67
8.1.7. Azot gazı.....	67
8.1.8. Triyak modülü.....	67
8.2. Deneysel Çalışmalarda Yapılan Hazırlıklar ve Hesaplamalar.....	68
8.2.1. Başlatıcının hazırlanması.....	68
8.2.2. Stiren dönüşüm hesabı.....	68

	Sayfa
8.2.3. Sayıca ortalama molekül ağırlık hesabı.....	69
8.3. Nanokompozit Malzeme ile İlgili Deneysel Çalışmalar.....	71
8.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	72
8.3.2. Termogravimetrik analiz ve FTIR spektrometre sistemi (TGA-FTIR).....	72
8.3.3. Sertlik.....	73
9. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARI.....	74
9.1. Eş zamanlı üretim metoduyla nanokompozit elde edilmesi.....	76
9.2. Polistiren üretimi ve eriyikle harmanlama metoduyla nanokompozit eldesi.....	77
10. YORUM VE ÖNERİLER.....	102
KAYNAKLAR.....	106
EKLER.....	110
EK-1. Deney Sisteminin Fotoğrafları.....	111
EK-2. Sıcaklık – Zaman Grafikleri.....	112
EK-3. Besleme Pompalarının Kalibrasyon Eğrileri.....	114
EK-4. Eriyikle Harmanlama Metoduyla Elde Edilecek Nanokompozit İçin Eklenmesi Gereken Silika Miktarları Hesap Tablosu.....	115
EK-5. Monomer Dönüşümü İçin Örnek Hesaplama.....	116
EK-6. Molekül Ağırlığı Örnek Hesaplamaları.....	117
EK-7. Hesaplanan Viskozite ve Molekül Ağırlığı Değer Çizelgeleri.....	120
ÖZGEÇMİŞ.....	126

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. TiO ₂ ile kaplanmış polistirenin GPC, TGA ve elementel analizleri sonucu elde edilen karakteristikleri.....	5
Çizelge 3.1. Polimerlerin molekül ağırlıklarını belirlemede kullanılan yöntemler elde edilecek molekül ağırlığı türleri.....	19
Çizelge 4.1. Benzoil peroksit başlatıcısıyla stirenin serbest radikalik polimerizasyonu için kullanılan kinetik sabitler.....	33
Çizelge 9.1. Polistiren ve nanokompozit malzeme deneyleri için kullanılan optimum genetik parametre ve ayar parametre değerleri.....	75
Çizelge 9.2. Reaktör sıcaklığı için optimum işletim koşulları.....	76
Çizelge 9.3. Polistiren deneyi için teorik yatışkın hal koşulları.....	76
Çizelge 9.4. Eş zamanlı üretim metoduyla değişen silika miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerin verileri.....	77
Çizelge 9.5. Üretimi eriyikle harmanlama metoduyla gerçekleştirilen nanokompozitler için elde edilen polistirene eklenecek silika miktarları.....	78
Çizelge 9.6. Monomer dönüşüm sonuçları.....	79
Çizelge 9.7. Molekül ağırlığı tayini için alınan ilk numunenin seyreltilmesi için gereken toluen miktarları.....	80
Çizelge 9.8. Polistiren eldesi % dönüşüm ve ortalama molekül ağırlığı değerleri.....	81
Çizelge 9.9. Nanokompozitlerin TGA termogramlarından elde edilen sonuçlar..	94
Çizelge 9.10. Bazı organik grupların frekansları.....	98
Çizelge 9.11. Polistiren ve nanokompozitlerin shore sertlik değerleri.....	100

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Benzoil peroksit başlatıcısından benzoil oksid radikali oluşumu.....	13
Şekil 3.2. Polimerlerin özelliklerinin molekül ağırlığına bağımlılığı.....	15
Şekil 3.3. Molekül ağırlığı türlerinin büyüklük ilişkisinin molekül ağırlığı dağılımı eğrisi üzerinde gösterimi.....	18
Şekil 3.4. Ostwald ve Ubbelohde viskozimetreleri.....	20
Şekil 5.1. Kendinden Ayarlamalı Kontrol Yapısı.....	38
Şekil 6.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	48
Şekil 6.2. Stiren monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen polistiren zinciri.	50
Şekil 6.3. Kıl taneciklerle takviye edilmiş polimer kompozit yapı.....	53
Şekil 6.4. Polimer nanokompozitlerin çeşitli kullanım alanları.....	54
Şekil 6.5. Çözelti yaklaşımının şematik gösterimi.....	57
Şekil 6.6. Eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon methodunun şematik gösterimi...	58
Şekil 6.7. Eriyikle harmanlama methodunun şematik gösterimi.....	58
Şekil 7.1. Polimer ve polimer kompozitlerin karakterizasyonu.....	63
Şekil 8.1. Polistiren ve nanokompozit malzeme eldesinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	65
Şekil 8.2. Ubbelohde viskozimetresi.....	69
Şekil 8.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi.....	71
Şekil 9.1. Polistiren eldesi süresince kontrol edilen sıcaklığın zamanla değişimi.	74
Şekil 9.2. Eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozitin eldesi süresince kontrol edilen sıcaklığın zamanla değişimi.....	75
Şekil 9.3. Polistiren ve eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin TGA termogramları.....	91

Şekil	Sayfa
Şekil 9.4. Polistiren ve eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin TGA termogramları.....	91
Şekil 9.5. İki farklı üretim methoduyla elde edilmiş % 0,5 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları.....	92
Şekil 9.6. İki farklı üretim methoduyla elde edilmiş % 1 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları.....	92
Şekil 9.7. İki farklı üretim methoduyla elde edilmiş % 1,5 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları.....	93
Şekil 9.8. İki farklı üretim methoduyla elde edilmiş % 2 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları.....	93
Şekil 9.9. Elde edilen polistirenin FTIR spektrumu.....	95
Şekil 9.10 Eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	95
Şekil 9.11. Eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen % 1silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	96
Şekil 9.12. Eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen % 1,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	96
Şekil 9.13. Eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen % 2 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	97
Şekil 9.14. Eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	97
Şekil 9.15. Eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen % 1 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	98
Şekil 9.16. Eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen % 1,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	99
Şekil 9.17. Eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen % 2 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu.....	99
Şekil 9.18. Polistiren ve eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen nanokompozitlerin artan silika miktarına göre sertlik değerleri.....	101

Şekil	Sayfa
Şekil 9.19. Polistiren ve eriyikle harmanla metoduyla elde edilen nanokompozitlerin artan silika miktarına göre sertlik değerleri.....	101

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 8.1. Polimerizasyon reaktörü.....	66
Resim 8.2. Ubbelohde viskozimetre düzeneği.....	69
Resim 9.1. Elde edilen polistirenin SEM mikrografları a) 200 büyütme b) 1 000 büyütme.....	82
Resim 9.2. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 200 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika.....	83
Resim9.3. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 200 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika.....	84
Resim 9.4. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 1 000 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika.....	85
Resim 9.5. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 1 000 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika.....	86
Resim 9.6. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 10 000 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika.....	87
Resim 9.7. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 10 000 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika.....	88
Resim 9.8. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 100 000 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 1,5 silika b) % 2 silika.....	89
Resim 9.9. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 100 000 büyütmedeki SEM mikrografları a) % 0,5 silika b) % 1,5 silika c) % 2 silika.....	90

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Toplam ısı transfer alanı (m^2)
A_d	Radikal oluşum tepkime Arrhenius sabiti (s^{-1})
A_p	Büyüme basamağı tepkime Arrhenius sabiti (L/mol.s)
A_t	Sonlanma basamağı tepkime Arrhenius sabiti (L/mol.s)
c	Polimer çözeltisinin derişimi (g/l)
C_p	Reaktör içindeki sıvının ısı kapasitesi (J/ kg.K)
C_{pc}	Soğutma suyunun ısı kapasitesi (J/ kg.K)
D_i	Karıştırıcı çapı (m)
$\overline{D}_{LM}$	Logaritmik ortalama çap (m)
D_t	Reaktör iç çapı (m)
e(t)	Hata sinyali
E	Aktivasyon enerjisi (cal/g mol)
E_d	Radikal oluşum aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_p	Sonlanma basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
E_t	Büyüme basamağının aktivasyon enerjisi (J/mol)
f	Randıman faktörü
F_I	Başlatıcı besleme hızı (ml/s)
g	Jel etkisi faktörü
h_o	Soğutma suyu film ısı aktarım katsayısı ($W/m^2.K$)

I	Başlatıcı konsantrasyonu (mol/m^3)
I*	Aktif başlatıcı radikali
I₀	Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu (mol/m^3)
k'	Huggins sabiti
k_{Al}	Monomerin etkinleşme basamağındaki hız sabiti (L/mol.s)
k_c	Reaktör duvarının ısı iletkenlik katsayısı (W/m.K)
k_d	Radikal oluşum hız sabiti (s^{-1})
k_i	Başlama basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_p	Büyüme basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_r	Karışımın ısı iletkenlik katsayısı (W/m.K)
k_t	Sonlanma basamağında hız sabiti (L/mol.s)
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
k_{td}	Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti (L/mol.s)
K	Mark-Houwink sabiti
l	Kapiler boyu (m)
$\dot{m}$	Soğutma suyu hacimsel akış hızı (L/s)
M	Monomer konsantrasyonu (mol/m^3)
M₀	Monomerin başlangıç konsantrasyonu (mol/m^3)
MW	Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_n$	Sayica ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_{nd}$	İstenen sayica ortalama molekül ağırlığı (g/mol)

$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$\overline{M}_z$	Z-ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
$P_{i=1,2,3}$	Costate değişkenleri
$P^*_{i=1,2,3}$	Polimer radikalleri
P_w	Polimer (polistiren numunesi) ağırlığı (g)
Q	Isıtıcıdan verilen ısı miktarı (J/s)
R	Isıtıcı değeri
R^*	Başlatıcıdan oluşan radikal
r	Kapiler yarıçapı (m)
$r(t)$	Set noktası
t_f	Gerekli minimum reaksiyon süresi (s)
T_{ci}	Soğutma suyunun giriş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{co}	Soğutma suyunun çıkış sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
$\overline{T}_c$	Ceket soğutma suyu ortalama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
t_0	Saf toluenin akış süresi (s)
T_r	Reaktör içindeki sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Monomer sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_f	Besleme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
U	Toplam ısı transfer katsayısı ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
$u(t)$	Kontrol edici çıkışı
V	Reaktördeki sıvının hacmi (L)
V_0	İlk reaktör hacmi (L)
V_f	Son reaktör hacmi (L)

V_S	Stiren hacmi(L)
V_T	Toplam reaktör hacmi(L)
X	Dönüşüm (%)
X_d	İstenen dönüşüm (%)
$y(t)$	Kontrol edilen proses çıktısı
ΔH_R	Reaksiyon ısısı (J/mol)
λ_i	Adjoint değişkeni
α	Mark-Houwink sabiti
η	İntrinsik viskozite
η_r	Bağıl viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
ρ	Reaktör içindeki sıvının yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_c	Soğutma ceketindeki suyun yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_s	Stirenin yoğunluğu (kg/m ³)

Kısaltmalar	Açıklama
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GA	Genetik Algoritma
HI	Heterojenlik İndeksi
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
STPID	Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol
TGA	Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Polimerler çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Organik kimyacılar on dokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlemişlerdir. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar artmış ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır.

Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapı ve özelliklerde polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerden yapılan ürünler hızla metal ve seramik türü malzemelerin yerlerini almışlardır. Dünya toplam plastik tüketimi 1980’li yılların başında dünya toplam çelik tüketimini geçmiştir. Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır.

Hızla gelişen teknolojiyle kompozit malzemelerde polimerler gibi hızla gelişmektedir. Kompozit malzeme, istenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemenin istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak bir araya getirilmesiyle elde edilen malzemeye denir. İç yapıları çıplak gözle incelendiğinde (makroskobik muayene) yapı bileşenlerinin seçilip ayırt edilmesi mümkündür. Yapılarında birden fazla sayıda fazın yer aldığı klasik alaşımlar ise makro ölçüde homojen olmalarına rağmen mikro ölçüde (mikroskobik muayene ile seçilebilen) heterojen malzemelerdir.

Her kompozitte genellikle iki tip madde bulunur: *matris* ve *takviye* malzemesi. Bu malzemeler birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahiplerdir ve bir araya

getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden de farklı özelliklere kavuşur. Genel olarak takviye malzemesi taşıyıcı görev üstlenir, etrafında bulunan matris faz ise onu bir arada tutmaya ve desteklemeye yarar.

Kompozit malzeme olarak hemen her gün piyasaya yeni ürünler sunulmaktadır. Artan talep ve üretim doğrultusunda maliyeti düşen kompozitler, klasik endüstriyel malzemelere karşı sağladığı pek çok fiziksel ve keza kimyasal avantajlar sayesinde pek çok branşta ve bilhassa hafif yapıların ve konstrüksiyonların temel malzemesi olma yolunda, geleceğin malzemesi olmaya adaydırlar.

Polimer nanokompozit malzemeler ise en son geliştirilen kompozit malzemeler grubunu oluşturmaktadır. Nano boyutta takviye taneciklerine sahip bu tür kompozitlerin geliştirilmesi, üretimi, malzeme özelliklerinin belirlenmesi ve farklı alanlara uygulanması son zamanlarda oldukça önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Polimer kompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır.

Polimer nanokompozitleri üretebilmek için temelde üç farklı metod uygulanmaktadır. Bu metodlar: in-situ(yerinde) polimerizasyon, çözeltide harmanlama methodu ve eriyikle harmanlama methodu olarak belirtilir. In-situ polimerizasyon polimer nanokompozitleri eldesi için kullanılan ilk metod olmakla beraber şu an kompozit eldesi için dört yöntemden de yararlanılmaktadır.

Polimer üretiminin istenilen amaca yönelik gerçekleşebilmesi için fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyi bir şekilde denetlenmesi gerekmektedir, bu da ancak iyi bir kontrol sistemiyle mümkündür. Proses kontrolünün, polimer üretimine gerek işletim gerekse ekonomik olarak oldukça önemli etkileri vardır. İyi bir kontrol sisteminin kalite ve güvenlik olarak en uygun üretimin gerçekleşmesine çok büyük katkıları vardır. Tüm proses endüstrilerinde iyi bir kontrol için denetimciler yaygın olarak kullanılmaktadır. PID (Oransal-integral-türevsel) günümüzde çok kullanılan kontrol yöntemidir. Endüstrideki uygulamaların % 75'inde uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, yarı kesikli bir polimer reaktöründe serbest radikalik çözelti polimerizasyonu ile polistiren/silika nanokompozit sentezi üzerine deneyler yapılmıştır. Nanokompozit sentezinde iki farklı metod kullanılmıştır. Polimerizasyonun gerçekleştiği polimer reaktörü soğutma ceketli dökme camdan yapılmış kesikli bir reaktördür. Polimerizasyon süresince kendinden ayarlamalı PID kontrolü ile sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, sıcaklık visiDAQ programı ile takip edilmiştir. Optimum ayar parametreleri genetik algorithmadan yararlanılarak bulunmuştur. Proses süresince belirlenen zamanlarda alınan numunelerin karakterizasyonunun incelenmesinin yanı sıra numunelerin % monomer dönüşümleri hesaplanmış ve sayıca molekül ağırlıkları da ölçülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen nanokompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında ise, taramalı elektron mikroskop (SEM) ile yüzey karakterizasyonu, FTIR fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi ile malzemenin kimyasal yapısının tanımlanması, termogravimetrik analiz ile termal davranışı ve sertlik ölçümleriyle de mekanik analizi gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Liu ve Xue, silika nanopartikülünden elde edilmiş modifiye mercaptopropyl'in, zincir transfer etkeni olarak bulunduğu durumda, stirenin serbest radikal polimerleşmesini incelemişlerdir. Başlatıcı miktarı, polimerizasyonun sıcaklığı, zamanı ve aşılama yüzdesi incelenmiştir. Elementel analiz sonuçları IR, X-ışını fotoelektron spektrometresi ve geçirimli elektron mikroskopunda incelenmiştir. İstenilen polimer zincirlerinin silika nanopartikül yüzeyine bağlandığı görülmüştür. Optimum koşullarda, C'nun 42,56 % ve PG'nin 38,10 % olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen polimerin ayrılabilir ve polimerler için nanofiller olarakta kullanılabileceği belirtilmiştir [Liu ve Xue, 2004].

$$C \% = \text{Toplam PS(g)} / \text{Yüklü monomer(g)} \times 100 \%$$

$$PG \% = \text{Asılı PS(g)} / \text{Yüklü silika nanopartikülü} \times 100 \%$$

C % : Karbon dönüşümü, PG % : Aşılama yüzdesi

Özden'in yaptığı çalışmada, polistiren(PS)/montmorillonit(MMT) kompozitleri, eriyikle harmanlama methodu, eş zamanlı(yerinde) polimerleştirme ve yoğun bileşimli karışım kullanma metodlarından oluşan üç farklı yöntemle elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin yapısal, ısısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada % 0,73, 1,6, 2,4 ve 3,36 oranında modifiye edilmiş kil kullanılmıştır. Kilin eklenmesi üç yöntemde de Young modülünü saf stirene göre arttırmıştır. Elde edilen nanokompozitler SEM, XRD, DSC ve molekül ağırlıklarının bulunması yöntemleriyle analiz edilmiştir.

Polimer-kil nanokompozitlerinde, yüksek seviye yapışma ve kilin iyi dağılmasının termal ve mekanik özelliklerde önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Eş zamanlı polimerleştirmede düşük kil içeriğinde (<% 1) çekme, esneme, darbe dayanımı ve Young modülü gibi mekanik özelliklerde saf polimere kıyasla en iyi gelişme

gözlemlenmiştir. Mekanik özellik açısından yüksek kil içeriğinde verimli olmamıştır [Özden, 2004].

Lin, polimer-TiO₂ nanokompozit eldesini eş zamanlı (yerinde) polimerizasyon metoduyla gerçekleştirmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapmıştır. Stiren ile 3 farklı konsantrasyondaki modifiye edilmiş TiO₂'in sabit sıcaklık ve sabit başlatıcı konsantrasyonunda polimerleştirilmesi ile nanokompozitler elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozitleri DSC, TGA, SEM ve FTIR analizleriyle incelemiştir.

Sonuçta yüksek termal kararlılık, konsantrasyonla artan camsı geçiş sıcaklığı değerleri ve SEM ile yapılan analizde TiO₂ morfolojisi gözlemlenmiştir [Lin, 2006].

Rong ve ark., Polistiren/TiO₂ nanokompozit partikülünü, yüksek verimle, yerinde polimerizasyon metoduyla modifiye edilmiş TiO₂'ten sentezlemişlerdir. Deneyde stiren monomer ağırlığı (g) ve başlatıcı miktarı (g) değişken olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.1. TiO₂ ile kaplanmış polistirenin GPC, TGA ve elementel analizleri sonucu elde edilen karakteristikleri

	1	2	3	4
Başlangıç TiO ₂ /stiren oranı (wt %)	3,55	3,55	3,55	3,55
AIBN başlatıcı (g/50 g etanol)	1,5:4,5	1,5:4,5	1,5:4,5	1,5:3,0
Bağlanan PS, TiO ₂ üzerinde (wt %)	0,1	0,2	0,3	0,3
Mn	4 532	5 809	5 127	3 752
Mw	6 110	13 706	9 289	5 391
Mw/Mn	1,35	2,36	1,81	1,44

Elde edilen nanokompozit partikülleri FTIR, GPC ve TGA ile karakterize edilmiştir. FTIR açık ve net olarak nano TiO₂ üzerindeki polistiren kabuk varlığını, TGA kantitatif olarak nano TiO₂ üzerinde polistiren kabuk varlığını kanıtlamıştır. Ayrıca polistiren kabuğunun nano TiO₂ çekirdek yüzeyine kimyasal bağla yüksek kaplama verimliliğinde bağlandığı da görülmüştür [Rong ve ark., 2004].

Selvin ve ark., çalışmalarında değişik miktarlarda TiO_2 yüklenmiş mikrokompzit polistirenin, karıştırma ile eritilerek plastikleştirilmesini sağlamışlardır. Kompzit gerilim modülü, TiO_2 içeriğiyle artmıştır. İlk olarak gerilme dayanımının arttığı, daha sonra yüklemenin artmasıyla düştüğü gözlemlenmiştir.

Dolgu maddesiyle matris arasındaki yapışmayı geliştirmek için amino silane (bağlayıcı) kullanılmıştır. Kompzitin bağlayıcı ile mekanik özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Katkı maddesinin dağılımını ve katkı(dolgu)/matris etkileşimini anlayabilmek için SEM yöntemiyle yüzey kırılması incelenmiştir. Son olarak deneysel sonuçlar teorik tahminlerle karşılaştırılmıştır [Selvin ve ark., 2004].

Baoli ve Duxin, silika ile polimerleşebilen vinil gruplarının yüzey modifikasyonu yoluyla temel silika makromonomerlerini üretebilmek için iki aşamalı proses geliştirmişlerdir.

Silika yüzeyi aşırı 2,4 tolüen diizosiyanat ile işleme tabi tutulmuştur. Arta kalan izosiyanat gruplar, polimerleşebilen vinil grupların içindeki hidroksipropilakrilatla reaksiyonu sonucu dönüştürülmüştür. Böylece polistiren/silika nanokompzitetlerini stiren ile silika monomerinin bilinen radikal kopolimerizasyon yöntemiyle hazırlamışlardır. Asıl etki eden faktörler, stirenin makromonomere oranı gibi, ilaveten polimerizasyon süresi üzerinde de detaylıca çalışmışlardır. Nanokompzitetlerin karakterizasyonunda FTIR, DSC ve TGA dan yararlanılmıştır. Deneysel sonuçlar silika nanopartiküllerinin polistiren/silika nanokompzitetlerinin içinde çapraz bağlı noktalar olarak davrandığını ve nanokompzitetlerin camsı geçiş sıcaklıklarının saf polistirenin sıcaklığından yüksek olduğu gösterilmiştir. Nanokompzitetlerin camsı geçiş sıcaklıklarının silika oranı arttıkça arttığı da görülmüştür [Baoli ve Duxin, 2007].

Bağcı, epoksi reçinesi ile nanokompzit malzeme sentezlemiştir. Matris sistemi olarak epoksi reçine, takviye sistemi olarak silika ve modifiye edici olarak polieter poliol kullanılmıştır. Çalışma sırasında, bisfenol-A yapısındaki reçine, toplam matrisin ağırlıkça yüzde 1, 3, 5, 7 oranında silika ile karıştırılmıştır. Ayrıca bu

karışımların her birine ağırlıkça yüzde 1, 3, 5 oranında polieter poliol eklenerek nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini analiz ederek, malzemelerin kırılma yüzeylerini SEM ile incelemişlerdir. Eğilme dayanımı ve eğilme uzamasının silika miktarının artışına bağlı olarak arttığı, eğilme modül değerinin ise silika oranı artıkça azaldığı, yine artan silika miktarına bağlı olarak eğilme ve çekme uzaması değerlerinin arttığı görülmüştür. TGA ve DSC sonuçlarına göre silika miktarı artışıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığını gözlemlenmiştir [Bağcı, 2006].

Yasmin ve ark., gerçekleştirdikleri çalışmalarda, polimer nanokompozit malzemelerin elastik modülünün kompozit içerisindeki tanecik miktarına bağlı olarak artan bir değişim olduğunu ortaya koymuşlardır. Yaptıkları her iki çalışmada matris malzemesi olarak epoksi reçine kullanmışlardır. Fakat nano takviye tanecikleri olarak ilk çalışmada grafit ve kil kullanılarak üretilen iki farklı polimer kompozitin elastik modüllerini karşılaştırmışlardır. İkinci çalışmalarında ise matris farklı üreticiler tarafından üretilen iki farklı nanokil tanecikleri ile takviye edilmiştir. Her iki çalışmada da polimer nanokompozitin elastik modülünün artan tanecik içeriği ile arttığı açıkça görülmüştür [Yasmin ve ark., 2006].

Katkisis ve ark., yaptıkları çalışmada PMMA'nın termal kararlılığı, SiO₂ partikülleriyle doldurarak reoloji testleriyle göstermişlerdir. Depolama modülündeki değişim ölçülmüştür. Uzun vadede kompozitin termal kararlılığının, erime sıcaklığına, silika partikülünün boyutuna ve katkı maddesinin hacim kesrine bağlı olduğu bulunmuştur. Yüksek sıcaklıktaki ve geniş yüzey alanlı silika partikül kompozitlerinin davranışlarının saf polimerde önemli ölçüde farklılık gösterdiği görülmüştür [Katkisis ve ark., 2007].

Erdoğan ve ark., çalışmalarında kesikli polistiren reaktörünün kendinden ayarlamalı kontrolü üzerinde çalışmışlar ve CARMA modeline göre Bierman algoritması yardımı ile kendinden ayarlamalı kontrol modellemesi yaptıktan sonra en iyi kontrol edici ayar parametrelerini bu modeli kullanarak bulmuşlardır. Bu parametre değerleri

kullanılarak yapılan çalışmalarda polimer reaktörünün istenilen optimum sıcaklık profilini iyi takip ettiği sonucuna ulaşılmıştır [Erdoğan ve ark., 1998].

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

Altınten ve ark., kesikli bir polimerizasyon reaktöründe gerçekleştirilen sıcaklık kontrolü için fuzzy kontrol metodunu kullanmışlardır. Kontrol değişkeni olarak reaktöre dalgıç ısıtıcıdan gönderilen ısı değeri seçilmiştir. Bu çalışmada optimizasyon problemlerine kolaylıkla uygulanabilen ve etkin bir yöntem olan genetik algoritma yöntemi fuzzy kontrol üyelik fonksiyonu ile ilişki matrislerinin ayarlanması için kullanılmıştır. Genetik algoritma için uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integrali seçilmiştir. Üç farklı optimal sıcaklık profili için elde edilen fuzzy parametrelerini kullanarak genetik algoritmanın fuzzy kontrol edici ile etkinliği teorik ve deneysel olarak incelenmiş olup, bu yöntemin sistemi oldukça iyi bir şekilde kontrol ettiği gözlenmiştir [Altınten ve ark., 2003].

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

Yenice, iki fonksiyonlu bir başlatıcı sentezleyerek atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemiyle polimer-kil nanokompozit elde etmiştir. Başlatıcı ile hem montmorillonitin modifikasyonu hem de polimerleşme reaksiyonunu gerçekleştirmiştir.

Stiren-kil nanokompoziti in-situ ATRP polimerleşme yöntemiyle, kil partiküllerinin silikat galerilerinin arasına tutturulan başlatıcı ile sentezlenmiştir. Polimerleşme reaksiyonu 110 °C'lik yağ banyosunda, sentezlenen ATRP başlatıcısı ile CuBr katalizörlüğünde ve 2,2-bipyridyl ligandı eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanokompozit maddeler FTIR, H ve C NMR, TEM, XRD ve TGA yardımıyla karakterize edilmiştir [Yenice, 2008].

Gojny ve ark., çalışmalarında ürettikleri polimer nanokompozit malzemelerin ısı iletim katsayılarının matris içindeki tanecik içeriğiyle değişimini göstermişlerdir. Bu çalışmada, epoksi reçine matris altı farklı tipte nano malzemeler ile takviye edilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen her bir polimer nanokompozit malzemenin ısı iletim katsayısının, matris içerisindeki taneciklerin hacimsel oranındaki artışa bağlı olarak önemli ölçüde arttığı görülmüştür [Gojny ve ark., 2006].

Çamkerten, kesikli bir polimerizasyon reaktöründe, minimum sürede istenilen dönüşüm ve molekül ağırlığına ulaşmak için gerekli optimum reaksiyon sıcaklığını kendinden ayarlamalı PID denetici ile kontrol etmiştir. Optimum ayar parametrelerinde genetik algoritma kullanılmıştır.

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

Hazırlanan kompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, termal özelliklerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), kırılma yüzeylerinin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Polistirenin molekül ağırlığı bulunmuş ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sertlik testleri uygulanmıştır. Yapılan mekanik karakterizasyon sonunda, artan silika oranının kompozit malzemelerin sertlik ve

mekanik dayanımlarını arttırıcı, polistirenin kırılmalık özelliğini arttırıcı yönde etkilediğı görölmüştür. Isıl dayanımlarının artışı TGA ve DSC temogramlarında alınan sonuçlar desteklemektedir [Çamkerten, 2008].

Karakurt, sınırlayıcı şartları ihlal etmeden, yarı-kesikli bir polimerizasyon reaktöründe, minimum süre içinde istenen dönüşüm ve molekül ağırlığına ulaşmak için gerekli optimum reaksiyon sıcaklığını, kendinden ayarlamalı PID denetici ile kontrol etmeye çalışmıştır. Kendinden ayarlamalı PID kontrolörün ayar parametrelerini genetik algoritma ile bulmuştur. Genetik algoritma, geleneksel yöntemlerle çözümü zor veya imkansız olan problemlerin çözümünde kullanılan bir optimizasyon yöntemidir. Genetik algoritmanın uygunluk fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerinin integralini (IAE) seçmiştir. Elde ettiğı sonuçlar, genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID kontrolün polimerizasyon reaktör sıcaklığını oldukça iyi kontrol ettiğini ortaya koymuştur [Karakurt, 2007].

3. POLİMERLER

3.1. Polimerlerin Genel Tanımı

Polimerler, iri moleküllü kimyasallardır. Bazı maddelerin (polimerlerin) moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920’de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Staudinger’in bu önerisi 10 yıl sonra 1930’da kabul edilmiş ve polimer kelimesi de 1930’lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır. Polimer kimyası ve polimer teknolojisi bilimleri zaman içerisinde hızla gelişerek ayrı ve önemli birer bilim dalı haline gelmişlerdir.

Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapı ve özelliklerde polimer sentezlenmiş ve bu polimerlerden yapılan ürünler hızla metal ve seramik türü malzemelerin yerlerini almışlardır. Dünya toplam plastik tüketimi 1980’li yılların başında dünya toplam çelik tüketimini geçmiştir.

Polimerlerden yapılmış farklı özelliklere sahip ürünler değişik alanlarda kullanılırlar ve insan yaşamını önemli oranda kolaylaştırırlar. Modern dünyanın vazgeçilmez malzemeleri haline gelen polimerlerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir [Saçak, 2005].

3.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- Basamaklı polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanır.

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiri ile tepkimeye girebilir. Polimer zincirleri adım adım yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonunun sonlarına doğru elde edilir. Katılma polimerizasyonunda ise monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler, polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü fazlaca değişmez.

3.2.1. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon; kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu gibi organik tepkimeler üzerinden ilerleyebilmektedir. Sözü edilen tepkimeler içerisinde en sık kullanılan ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir.

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar [Saçak, 2004].

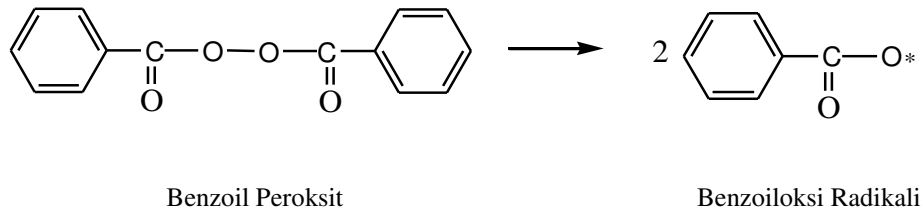
3.2.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktadır (radikalik katılma

polimerizasyonu). Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak veya ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilir [Saçak, 2005].

Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzeni toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltileri 70-80 °C dolayına ısıtıldığında aşağıdaki tepkimeyle parçalanarak yeterli sayıda benzoil oksi radikali üretir.

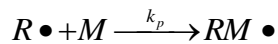
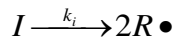


Şekil 3.1. Benzoil peroksit başlatıcısından benzoil oksi radikali oluşumu

Katılma polimerizasyonu başlıca üç basamakta gerçekleşir.

- *Başlama basamağı*

Radikal polimerleşmede başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir:



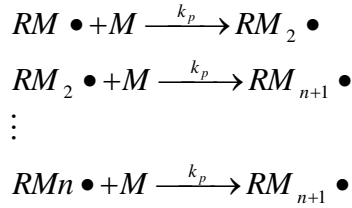
Burada I ve $R\bullet$: Sırasıyla başlatıcı ve radikali

M ve $RM\bullet$: Sırasıyla monomer ve radikali

k_i ve k_p : ilgili hız sabitleridir.

- *Büyüme basamağı*

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.

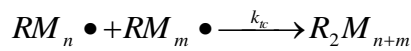


Yukarıda verilen seri tepkimelerde, her basamakta “ k_p ” eşit sayılabilir. Birçok radikal polimerleşmede k_p ’nin değeri 10^2 - 10^4 L/mol.s arasındadır.

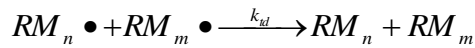
- *Sonlanma basamağı*

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

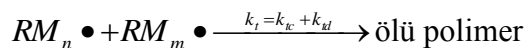
➤ Birleşmeyle sonlanma



➤ Orantısız sonlanma



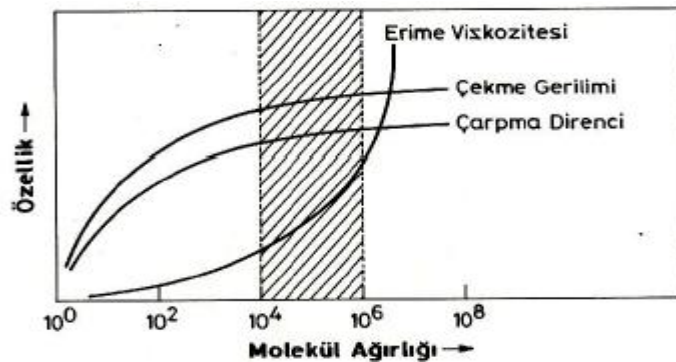
Bir radikal polimerleşmesinde her iki şekilde de sonlanma görülebilir. İki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma tepkimesi aşağıdaki gibi ifade edilir:



Sonlanma hız sabitleri k_{tc} ve k_{td} 'nin değerleri genellikle 10^6 – 10^8 L/mol.s aralığındadır. Büyüme tepkimelerine göre bu çok hızlı tepkimelerin polimer zincirlerinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal derişimi düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz [Pişkin, 1987].

3.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimer malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griflik ve moleküller arası çekim kuvvetleri artar. Bu artış polimer yapının mekanik ve ısıl özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliğini, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli oranda değiştirir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, molekül ağırlığının artışı ile polimer yapının özellikleri (çekme gerilimi, çarpma direnci, erime ve yumuşama sıcaklıkları vb) önce hızla artar, sonra değişmez olur. Buna karşılık erime viskozitesi önce yavaş, daha sonra hızlı bir artış gösterir. Başka bir ifadeyle, yüksel molekül ağırlıklı polimerler hazırlanarak yapının mekanik özelliklerinde önemli bir gelişme sağlanırken, işlenebilirlikleri son derece zorlaşmaktadır. Hem işlenebilir hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari polimer ürünlerde molekül ağırlığının 10^4 - 10^6 arasında olması istenir [Rauf, 2006].



Şekil 3.2. Polimerlerin özelliklerinin molekül ağırlığına bağımlılığı

3.3.1. Ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerini vermez.

Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmiştir.

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

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

Burada, N_i ve M_i : Sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır.

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.

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

Burada, W_i , “i” ile gösterilen fraksiyonun ağırlık kesridir.

iii) *Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı* ($\overline{M}_v$): Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi

gösteren, aşağıdaki verilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

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

Burada, $[\eta]$: Viskozite sayısı; M : Molekül ağırlığı; K ve α : Çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabitlerdir.

Bu bağıntı kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki ifade ile hesaplanır [Duran, 2008].

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

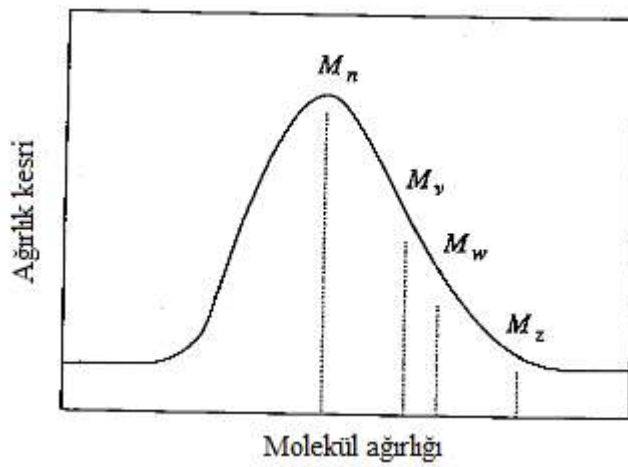
3.3.2. Molekül ağırlığı türlerinin karşılaştırılması

Polimerlerin molekül ağırlıklarını belirleme yöntemleri, ölçüm verilerinin duyarlılığına bağlı olarak belli molekül ağırlığı sınırlarında yararlıdır. Yüksek mol kütleli polimerlerin mol kütleleri ancak ozmotik basınç, ışık saçılma, ultrasantrifüj gibi yöntemlerle ölçülebilir.

Bir polimer örneği dörde bölünerek uygun yöntemlerle M_n , M_w , M_v ve M_z türü molekül ağırlıkları ölçülürse, birbirinden farklı sayısal sonuçlarla karşılaşılır (Şekil 3.3). Molekül ağırlığı dağılımının geniş ya da dar oluşu M_w/M_n oranıyla değerlendirilir. Heterojenlik indisi (HI) olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı polimer örneklerinde 1 değerini alır (ideal hal). Bu koşulda $M_n=M_v=M_w=M_z$ eşitliği sağlanır.

$$HI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.5)$$

Polimerlerin viskozite, vurma dayanımı türü çoğu özelliği iri moleküllerin varlığından daha fazla etkilenir. Bu nedenler M_n yerine M_w 'nin bilinmesi polimer özelliklerinin değerlendirilmesi açısından daha önemlidir. Şekil 3.3'den görülebileceği gibi M_v nin sayısal değeri M_w 'ye oldukça yakındır (yaklaşık %10-20 farkla). M_w 'nin büyüklüğüne yönelik ön bilgi, bir viskozimetre ile kolayca belirlenebilecek M_w 'den elde edilebilir.



Şekil 3.3. Molekül ağırlığı türlerinin büyüklük ilişkisinin molekül ağırlığı dağılımı eğrisi üzerinde gösterimi

HI nin sayısal değeri, uygulanan polimerizasyon yönteminden önemli oranda etkilenir ve ideal hal dışında değeri her zaman 1 den büyüktür [Saçak, 2004].

3.3.3. Molekül ağırlığının bulunmasında kullanılan yöntemler

Polimerlerin molekül ağırlıkları, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Mol kütesini bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütesi türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenler polimerlerde,

- i) Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n)
- ii) Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w)
- iii) Viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v)

iv) Z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)

şeklinde dört ayrı molekül ağırlığı tanımları yapılır. Çizelge 3.1’de polimerlerin molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılan yöntemle ilgili olarak elde edilecek molekül ağırlığı türleri sıralanmıştır [Saçak, 2004].

Çizelge 3.1. Polimerlerin molekül ağırlıklarını belirlemede kullanılan yöntemler elde edilecek molekül ağırlığı türleri

Yöntem	Molekül ağırlığı türü
Sayısal özellikler - buhar basıncı düşmesi - kaynama noktası yükselmesi - donma noktası alçalması - ozmotik basınç	M_n
Son grup analizleri	M_n
Işık saçılması ve sedmantasyon hızı	M_w
Sedimentasyon dengesi ve sedimentasyon hızı	M_z
Viskozite	M_v

Viskozite yöntemi

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı derişimde hazırlanan küçük mol kütleli maddelerin çözeltilerinin viskozitelerinden çok yüksektir. Özellikle iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde, polimer zincirleri uzamış hallerinde bulunmaya eğilimlidirler ve viskozite daha da artar. Bu yüksek viskozite özelliği, viskozite ölçümleriyle polimerlerin viskozite-ortalama mol kütlelerini bulma olanağı sağlar.

Viskozite

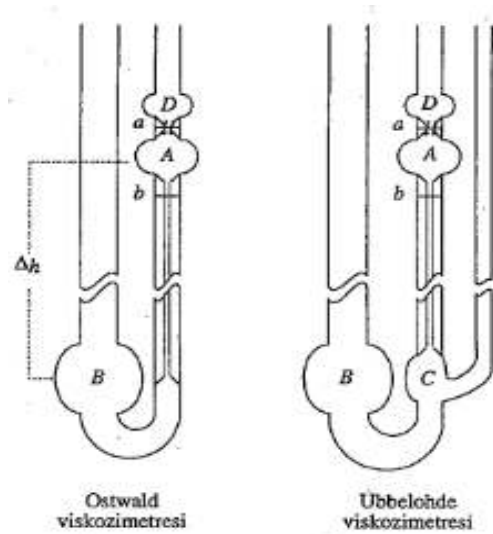
Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür. Viskozite değerleri büyüdükçe sıvıların akmaya karşı direnci ve viskozluğu artar. Sıvıların ve çözeltilerin bir tüp içerisindeki akış hızı Poiseuille tarafından,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta l} \quad (3.6)$$

İlişkisiyle sıvının viskozitesine (η) bağlı olarak verilmiştir.

Viskozimetre

Sıvıların viskozitesi farklı yöntemlerle bulunabilir. Sıvı ya da çözeltilerin bir tüpten akıtılması yönteminde genellikle bir parçası kılcal borudan oluşmuş viskozimetre adı verilen aletler kullanılır. Viskozimetrenin kılcal kısmından belli hacimdeki sıvı akıtılır ve akış süresi belirlenir. Şekil 3.4’de bu amaçla kullanılabilecek viskozimetre türlerinden Ostwald ve Ubbelohde viskozimetrelerinin şekli verilmiştir.



Şekil 3.4. Ostwald ve Ubbelohde viskozimetreleri

Polimer çözeltilerinin viskozitelerini polimer ve çözücü türü, polimerlerin mol kütlesi, polimer derişimi ve sıcaklık etkiler. Bu nedenler, viskozite ölçümleri iyi kontrol edilen sabit bir sıcaklıkta yapılmalıdır.

Viskozite terimleri

Sıvıların viskozitesi, viskozite yöntemine uygun olarak V hacmindeki sıvının akış süresi (t) viskozimetre yardımıyla belirlendikten sonra Poiseuille bağıntısında diğer terimler de yerlerine konarak hesaplanabilir. Ancak, bağıntı da yer alan kılcal yarıçapı (r), kılcal boyu (l), akan sıvının hacmi (V) gibi viskozimetre karakteristiklerini inceliyle ölçmek kolay değildir. Bu nedenle Poiseuille bağıntısı bir sıvının viskozitesini doğrudan belirlemede sık kullanılmaz. Yine de, Poiseuille bağıntısıyla polimer çözeltilerinin bağıl akış sürelerini dolayısıyla bağıl viskozitelerini bulmak olasıdır.

Poiseuille eşitliği çözücü ve polimer çözeltisi için ayrı ayrı yeniden,

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 l V} \quad \text{çözelti} \quad (3.7)$$

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p_0 t_0}{8 l V} \quad \text{çözücü} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılır. Eşitliklerde η ve t, çözeltinin viskozitesi ve akış süresini; η_0 ve t_0 , çözücünün viskozitesi ve akış süresini göstermektedir.

Yeterinde seyreltik polimer çözeltilerinde, çözelti ve çözücü yoğunluklarının birbirine yakın olduğu varsayılp $\Delta p \cong \Delta p_0$ alınarak yukarıdaki iki bağıntı oranlandığında,

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (3.9)$$

şeklinde polimer çözeltisi ve çözücü viskozitesi arasındaki ilişkiyi gösteren bağıl viskozite (η_r) değerine geçilir. Ölçümlerde aynı viskozimetre kullanıldığından viskozite karakteristikleri olan r , l ve V değerleri değişmez.

Polimer çözeltisinin viskozimetredeki akış süresi (t) aynı hacimdeki çözücüsünün akış süresinden (t_0) her zaman büyüktür. Dolayısıyla, η_r nin sayısal değeri de her zaman 1 den büyük olacaktır. Bağıl viskozite yerine bağıl viskoziteden 1 sayısı çıkarılarak elde edilen spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha uygundur. Spesifik viskozite, çözünen moleküllerinin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmi artışı vurgular.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (3.10)$$

Spesifik viskozite, çözelti derişiminden etkilenir ve derişimle değişimi Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k'[\eta]^2 c^2 + \quad (3.11)$$

Seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısı yeniden, üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılarak,

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (3.12)$$

şeklinde düzenlenebilir.

Eşitlikte; c , polimer çözeltisinin derişimi ve k' , genellikle 0,35-0,40 arası değışen Huggins sabitidir. η_{sp}/c oranı indirgenmiş spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite sayısı ya da viskozite sayısı olarak ayrıca adlandırılır.

Eşitlikte yer alan $[\eta]$, intrinsik viskozite ya da limit viskozite sayısı olarak bilinir. İntrinsik viskozite $c=0$ a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir viskozite türüdür. Bu anlamada intrinsik viskozite, moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediğı polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü viskozitesini arttırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir.

Çözeltideki polimer derişimi düştükçe η_{sp}/c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik) $[\eta]$ değeriine ulaşır.

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (3.13)$$

Yukarıda değinilen viskozite türlerinden hiçbirisi gerçek viskozite birimi olan poise (g/cm s) türünden değildir. Bağlı viskozite ve spesifik viskozite birimsiz, indirgenmiş viskozite ve intrinsik viskozite cm^3/g gibi birimler alır.

Intrinsik viskozite-molekül ağırlığı ilişkisi

Polimer çözeltilerinin intrinsik viskozitesi ile polimerlerin mol kütlesi Mark-Houwink eşitliğı olarak bilinen aşağıdaki ilişkiyle birbirine bağlanmıştır.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3.14)$$

Mark-Houwink sabitleri olan K ve α polimer-çözücü sistemine göre değışir. Bu sabitler polimer türünden, sıcaklıktan, çözücü türünden ve polimerin molekül ağırlığı dağılım sınırlarından etkilenir [Saçak, 2004].

3.4. Polimerizasyon Yöntemleri

Çözelti Polimerizasyonu: Monomer bir çözügen içine atılır ve bu ortamda polimerizasyona başlanır. Viskoz ortamda aktif monomer uçlarının birbirini bulma olasılığı azalır dolayısıyla sonlanma reaksiyonu güçleşir. Ortamda kullanılacak çözügenin ve karıştırma şartlarının çok iyi seçilmesi gerekir [Ezdeşir ve ark., 2006].

Avantaj

- Isı aktarım kolaylığı
- Viskozitenin düşüklüğü
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı
- Ürünün doğrudan kullanımı

Dezavantajları

- ✦ çözücüye zincir transfer
- ✦ çözücünün polimerden uzaklaştırılması
- ✦ çözücünden dolayı çevre kirliliği

Kütle (Yığın) polimerizasyonu: Monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın vb polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir.

Dezavantajları

- ✦ Isı kontrolü

Süspansiyon polimerizasyonu: Polimerizasyon monomerle karışmayan bir sıvı içinde monomerin dağıtılıp asılı tutulması sırasında yapılır. Sıvı olarak genellikle su kullanılır.

Avantaj

- Isı aktarım kolaylığı
- Ürün ayırma

Emülsiyon polimerizasyonu: Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde dağıtılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir.

Avantaj

- Isı kontrolü

Dezavantajları

- ✦ Safsızlıklar

4. POLİMERİZASYON KİNETİĞİ VE MODELLENMESİ

4.1. Sürekli Başlatıcı için Stirenin Serbest Polimerleşme Kinetiği

Polimer reaktöründe, başlatıcının sürekli eklenmesi durumunda, sistemi ifade eden matematiksel model denklikleri aşağıda verilmiştir.

$$R_i = 2fk_d I \quad (4.1)$$

Yarı kararlı hal yaklaşımına göre başlama reaksiyon hızı sonlanma reaksiyon hızına eşittir.

$$R_i = (k_{tc} + k_{td})[R^*]^2 \quad (4.2)$$

Eşitliklerde $[R^*]$ toplam radikal konsantrasyonu, f de başlatıcı etkinliğini göstermektedir. Bu iki eşitlikten R_i elimine edilerek $[R^*]$ için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$[R^*] = \left[\frac{2fk_d I}{k_t} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

Başlatıcı için aşağıdaki hız eşitliği yazılır. Burada başlatıcı akış hızının çok düşük olduğu ve reaktördeki hacmi değiştirmedığı kabul edilmiştir.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I + F \quad (4.4)$$

Burada F başlatıcı besleme akış hızıdır.

Monomer için:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M[R^*] - k_{fm} M[R^*] = -\frac{(k_1 + k_2)MI^{1/2}}{g} \quad (4.5)$$

Solvent için:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k_3 SI^{1/2}}{g} \quad (4.6)$$

Transfer ajanı için:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{k_4 XI^{1/2}}{g} \quad (4.7)$$

Toplam polimer miktarının zamanla değişimi aşağıda yazılmıştır.

$$\frac{dM_T}{dt} = -\frac{k_{tc}[R^*]^2}{2} + k_{id}[R^*]^2 + k_{fm}[R^*]M + k_{fs}[R^*]S + k_{fx}[R^*]X \quad (4.8)$$

$$\frac{dM_T}{dt} = 2f\left(1 - \frac{\nu}{2}\right)k_d I + \frac{k_2 MI^{1/2}}{g} + \frac{k_3 SI^{1/2}}{g} + \frac{k_4 XI^{1/2}}{g} \quad (4.9)$$

Başlangıç koşulları, $M=M_0$, $X=X_0$ ve $M_T=0$ olarak alınmıştır.

Hız sabitleri ise:

$$k_1 = \left(\frac{2fk_d}{k_t}\right)^{1/2} k_p = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$k_2 = \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} k_{fm} = A_2 \exp \left(\frac{-E_2}{RT} \right) \quad (4.11)$$

$$k_3 = \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} k_{fs} = A_3 \exp \left(\frac{-E_3}{RT} \right) \quad (4.12)$$

$$k_4 = \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} k_{fx} = A_4 \exp \left(\frac{-E_4}{RT} \right) \quad (4.13)$$

olarak verilmiştir.

Ortalama zincir uzunluğu sayısı (X_n) aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$\overline{X_n} = \frac{\sum r^* M_r}{\sum M_r} = \frac{M_0 - M}{M_T} \quad (4.14)$$

4.2. Reaktör sıcaklığı koşullarının optimizasyonu

Stirenin serbest radikalik polimerizasyonunda en önemli amaçlardan biri, önceden belirlenen son monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığına ulaşmak için yapılan optimal sıcaklık profili hesabıdır.

4.2.1. Hamiltonian yöntemi ile optimizasyon

İzotermal kesikli proses için amaç, optimal başlatıcı besleme hızını (F) bulmaktır. Bu yüzden aşağıda verilen performans indeksinin sağlanması gerekir [Chen ve Huang, 1981].

$$\text{Min} \left\{ t_f \int_0^{t_f} dt \right\} \quad (4.15)$$

verilen sıcaklıkta ortalama zincir uzunluk sayısı

$$X_n(t_f) = X_n^* \quad (4.16)$$

ve son dönüşüm

$$m(t_f) = m^* \quad (4.17)$$

olarak alınmıştır. Kontrol değişkeni F ya da I 'dir.

Hamiltonian Eş. 4.5 ve Eş. 4.9 denklemlerine uygulandığında aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$H = -\lambda_1 \frac{(k_1 + k_2)MI^{1/2}}{g} + \lambda_2 \left[2f \left(1 - \frac{\nu}{2} \right) k_d I + \frac{k_2 MI^{1/2}}{g} + \frac{k_3 SI^{1/2}}{g} \right] + \lambda_3 \frac{k_4 XI^{1/2}}{g} \quad (4.18)$$

Burada, λ_i 'ler adjoint değişkenleridir. Adjoint değişkenleri aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial X_i} \quad (4.19)$$

Burada X_i durum değişkenidir.

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial M_T} = 0 \quad (4.20)$$

olduğundan λ_2 sabittir.

Maksimize edilecek başlatıcı

$$H=0 \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial H}{\partial I} = 0 \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial I^2} < 0 \quad (4.23)$$

şartlarını sağlamalıdır. Bu yüzden $H=0$ uygulayarak Eş. 4.18 sıfıra eşitlenir.

$$0 = -\lambda_1 \frac{(k_1 + k_2)MI^{1/2}}{g} + \lambda_2 \left[2f \left(1 - \frac{v}{2} \right) k_d I + \frac{k_2 MI^{1/2}}{g} + \frac{k_3 SI^{1/2}}{g} \right] + \lambda_3 \frac{k_4 XI^{1/2}}{g} \quad (4.24)$$

Eş. 4.18'in I 'ya göre türevi alınıp sıfıra eşitlenip ve buradan I çekilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I = \frac{1}{\lambda_2 2f \left(1 - \frac{v}{2} \right) k_d} \quad (4.25)$$

Bu eşitlikte I sabittir. Çünkü λ_2 ve k_d verilen bir sıcaklıkta sabittir. Böylece Eş. 4.22 sağlanmış olur. Eş. 4.23 eşitliğinin sağlanıp sağlanamadığına bakmak için Eş. 4.18 eşitliğinin I 'ya göre iki kere türevi alınırsa:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial I^2} = -\frac{1}{2I^2} \quad (4.26)$$

elde edilir. Bu eşitlik her zaman negatiftir. Böylece Eş. 4.23'te sağlanmıştır.

Reaksiyon sırasında başlatıcı anında harcandığından ortamdaki başlatıcı miktarının sabit tutulabilmesi için sürekli ilavesi şarttır. Böylece başlatıcının zamanla değişimi sıfır ($dI/dt=0$) olur. Başlatıcı besleme hızı F , Eş. 4.4'ten aşağıdaki gibi elde edilir.

$$F_i = Ik_d \quad (4.27)$$

Eş. 4.27, Eş. 4.25'te yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$F = \frac{1}{\lambda_2 2f \left(1 - \frac{v}{2}\right)} \quad (4.28)$$

Monomer dönüşümünü veren Eş. 4.5 denkleminin integrali alınırsa:

$$W = - \int_{M_0}^M g \frac{dM}{M} = (k_1 + k_2) I^{1/2} t \quad (4.29)$$

$M_0 \geq M \geq M_1$ (ya da $0 \leq m \leq 0,3$), jel etkisi olmadığında ($g=1$):

$$W = \ln \frac{M_0}{M} = \ln \frac{1}{1-m} \cong \beta \quad (4.30)$$

Dönüşüm arttıkça, jel etkisi başlayacaktır.

$0,3 \leq m \leq 0,8$, jel etkisi olduğunda:

$$g = g(m) = 0,5093 + 2,43m - 3,7473m^2$$

$$W = - \int_{M_0}^{M_1} \frac{dM}{M} - \int_{M_1}^M g(m) \frac{dM}{M} \quad (4.31)$$

olacaktır.

Zincir transfer ajanı için; Eş. 4.7, Eş. 4.5'e bölünürse:

$$\frac{dX / dt}{dM / dt} = \frac{-k_4 X I^{1/2} / g}{-(k_1 + k_2) M I^{1/2} / g} \quad (4.32)$$

elde edilir.

Gerekli kısaltmalar yapılır ve integrali alınır aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{X}{X_0} = \left(\frac{M}{M_0} \right)^{k_4 / k_1 + k_2} \quad (4.33)$$

Eş. 4.9'un integrali alınır:

$$M_T = 2f \left(1 - \frac{v}{2} \right) k_d I t - \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} (M_0 - M) - (S_0 - S) - (X_0 - X) \quad (4.34)$$

ifadesi elde edilir.

Eş. 4.14, Eş. 4.29 ve Eş. 4.33; Eş. 4.34'te yerine konulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{M_0 - M}{X_n} = \frac{2f \left(1 - \frac{v}{2} \right) W^2 k_d / t}{(k_1 + k_2)^2 - (k_2 / (k_1 + k_2)) (M_0 - M) - S_0 (1 - (1 - m)^{k_3 / k_1 + k_2}) - X_0 (1 - (1 - m)^{k_4 / k_1 + k_2})} \quad (4.35)$$

Buradan t_f çekildiğinde:

$$t_f =$$

$$\frac{2f\left(1 - \frac{\nu}{2} W^{*2} k_d\right)}{(k_1 + k_2)^2 \left[M_0 m^* \left[1 / \overline{X}_n - (k_2 / (k_1 + k_2)) \right] - S_0 \left(1 - (1 - m)^{k_3 / k_1 + k_2} \right) - X_0 \left(1 - (1 - m)^{k_4 / k_1 + k_2} \right) \right]^2}$$

(4.36)

Minimum sonlanma zamanını veren eşitlik elde edilmiş olur.

W*: Minimum son zamandaki W değeridir.

Eş 4.36, Eş. 4.29’da yerine yazılır ve gerekli kısaltmalar yapılırsa aşağıdaki optimum başlatıcı derişimini veren eşitlik elde edilir.

$$I^* = \left[\frac{(k_1 + k_2) \left[M_0 m^* \left[1 / \overline{X}_n - (k_2 / (k_1 + k_2)) \right] - S_0 \left(1 - (1 - m)^{k_3 / k_1 + k_2} \right) - X_0 \left(1 - (1 - m)^{k_4 / k_1 + k_2} \right) \right]}{2f\left(1 - \frac{\nu}{2} W^*\right)} \right]^2$$

(4.37)

İstenen dönüşüm ve sayıca molekül ağırlığına ulaşmak için izlenmesi gereken optimal sıcaklık profili hesapları Çizelge 4.1’de verilen kinetik sabitler kullanılarak yapılmıştır.[Özkan, 1997]

Çizelge 4.1. Benzoil peroksit başlatıcısıyla stirenin serbest radikalik polimerizasyonu için kullanılan kinetik sabitler [Chen ve Huang, 1981]

Sabit	Değeri	Birimi
A_p	1.051×10^7	1/mol s
A_t	1.255×10^9	1/mol s
A_d	2.6×10^{16}	1/s
E_p	7060	cal/mol K
E_t	1680	cal/mol K
E_d	34200	cal/mol K
f	0.5	-
v	1	-
g	1	-

4.3. Stiren Polimerizasyonunun Gerçekleştiği Soğutma Ceketli Yarı Kesikli Bir Polimer Reaktörünün Matematiksel Modeli

Stiren polimerizasyonun ve nanokompozit malzeme üretiminin gerçekleştiği soğutma ceketli kesikli reaktörün modellenmesi için, kütle ve enerji denklilikleri kurulurken bazı varsayımlar yapılmıştır.

Monomer ve başlatıcı için kütle denklilikleri

Varsayımlar;

1. Reaktörde tam karıştırma olup, reaktör içindeki tüm bölgelerde sıcaklık ve konsantrasyon aynıdır.
2. Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değişimlerinin, reaksiyon kinetiğine etkisi yoktur.
3. Radikallerin, ortamdaki monomer, çözücü ve polimere zincir aktarımları ihmal edilmiştir.
4. Stirenin ısı polimerleşmesi göz önüne alınmamıştır.

5. Jel etkisinin olmadığı varsayılmıştır. $g(x)=1$ alınmıştır.
6. Başlatıcı pompayla reaksiyon boyunca sürekli verilecektir.
7. Başlatıcı besleme akış hızı çok düşük olduğundan reaktör hacminin artışı ihmal edilmiştir.

Başlatıcı için kütle denkliği:

$$-\frac{d(I)}{dt} = k_d(I) + F_I \quad (4.38)$$

Monomer için kütle denkliği:

$$-\frac{d(M)}{dt} = kp \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} (I)^{1/2} (M) \quad (4.39)$$

Reaktör ve ceket için enerji denklilikleri

Varsayımlar;

1. Reaktör içinde tam karıştırma vardır, karışımın ortalama ısı kapasitesi sıcaklık ve derişime bağılı değildir.
2. Soğutma suyu giriş sıcaklığı sabittir.
3. Monomer değışim hızı, polimer üretim hızına eşit alınmıştır.
4. Polimerizasyonun başlama ve sonlanma basamaklarında açığa çıkan ısı, çoğalma basamağındaki ısı yanında ihmal edilmiştir.

Reaktör için enerji denkliği:

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} = Q + (-\Delta H)R_m V - UA(T - \bar{T}_c) \quad (4.40)$$

$$-\frac{dM}{dt} = R_m = kMI^{1/2} \quad (4.41)$$

$$\overline{T_c} = \frac{T_{ci} + T_{co}}{2} \quad (4.42)$$

Ceket için enerji denkliği:

$$m_c C_{pc}(T_{ci} - T_{co}) + UA(T - T_c) = V_c \rho_c C_{pc} \frac{dT_{co}}{dt} \quad (4.43)$$

$$U: \text{Tüm ısı aktarım sayısı (W/m}^2\text{K)} = \frac{1}{S\mu^{0,33} + F} \quad (4.44)$$

Burada S ve F sabittir.

$$S = \frac{D_T^{1,25}}{1,01k_r^{0,67} \rho^{0,66} N^{0,66} D_i^{1,45} C_p^{0,33} H_i^{0,12}} \quad (4.45)$$

$$F = \frac{D_T x}{D_{LM} k_c} + \frac{D_T}{(D_T + 2x)} \frac{1}{h_0} \quad (4.46)$$

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

$$\mu_r = \mu_0 + 0,9615[(M_0 - M)MW]^{0,654}(I_0 - I)^{0,588} \quad (4.47)$$

μ_0 = (Başlangıç anındaki viskozite değeri)

$$\mu_0 = 3,727 \times 10^{-3} T_0 + 3,009 \times 10^{-3} M_0^2 - 327,6 I_0^3 \quad (4.48)$$

Enerji denklikleri viskozitenin ilavesi ile yeniden düzenlenirse;

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V\rho C_p} + \frac{(-\Delta H)R_M}{\rho C_p} - \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V\rho C_p(\mu^{0,33}S + F)} \quad (4.49)$$

$$\frac{dT_{co}}{dt} = \frac{m_c(T_{ci} - T_{co})}{V_c\rho_c} + \frac{A(T - \bar{T}_c)}{V_c\rho_c C_{pc}(\mu^{0,33}S + F)} \quad (4.50)$$

denklikleri elde edilir.

5. KENDİNDEN AYARLAMALI PID KONTROL VE GENETİK ALGORİTMA

5.1. PID Kontrol Genel Tanımı

Oransal-İntegral-Türevsel (PID) deneticiler endüstride yaygın olarak kullanılmakta ve endüstriyel kontrol sistemlerinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Bu yüzden PID tasarım ve uygulama metotlarında yapılacak herhangi bir gelişme endüstriyel kontrol sistemleri için önemli yer teşkil edecektir.

Bilgisayar teknolojilerindeki hızla artan gelişmeler sayesinde kendinden ayarlamalı kontrol algoritmalarındaki hesap karmaşası bir sınırlayıcı etmen olmaktan çıkmıştır. Bu durum sayesinde kendinden ayarlamalı PID kontrol diğer klasik PID kontrole göre önemli bir alternatif olmuştur.

Klasik kontrol sistem tasarımının yapılabilmesi için kontrol edilecek sistemin karakteristiğinin ve davranışlarının bilinmesi gerekmektedir. Sabit kontrol parametrelerinin de tüm çevresel ve işletme şartları için uygun olması gerekmektedir. Buna rağmen birçok sistem, değişen çevresel ve işletme şartlarında karakteristiklerinin çıkarılabilmesi için, sistemde bulunan tespit edilemeyen parametreler ve değişkenler yüzünden uygun değildir. Bu nedenden dolayı bir ayarlama ve kalibrasyon mekanizmasına ihtiyaç duyarlar.

Örneğin, PID denetici kullanılan kimyasal bir proseste değişen çevresel faktörlerden (sıcaklık, basınç, ...) dolayı sistem parametreleri değişmektedir. Bu parametrelerin değişmesinden dolayı, sistem tepkisinin değişmemesi için sistemde bulunan PID deneticinin parametrelerinin de (K_p , T_i , T_d) buna bağlı olarak değiştirilmesi gerekmektedir.

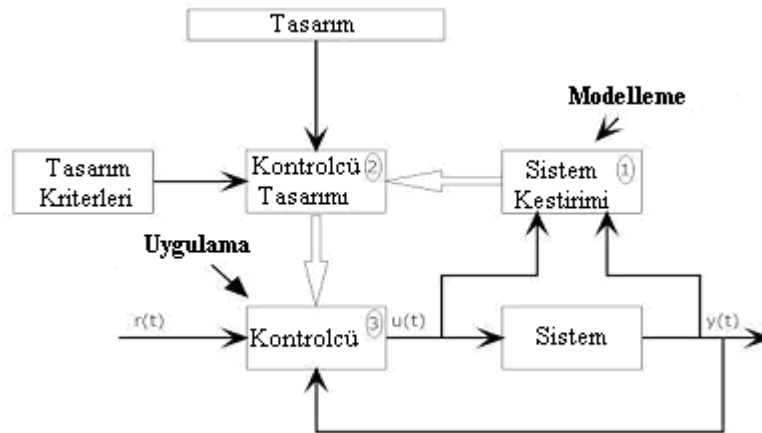
Kendinden ayarlamalı sistemlerdeki temel düşünce, ihtiyaç ve duruma göre kendi parametrelerini otomatik olarak değiştiren bir algoritma oluşturmaktır. Kendinden ayarlamalı sistem yapısı, otomatik ayar mekanizması oluşturmak için ölçülen giriş

ve çıkışları kullanarak sistem kestirimi yaparlar ve bu kestirilen sisteme uygun bir denetici kullanırlar. Bu yapı iki ana işlemten oluşur: sistemi kestirmek ve kestirilen sisteme uygun bir kontrolcü tasarlamak [Yurdakul, 2009].

5.2. Kendinden Ayarlamalı Kontrol

Kendinden ayarlamalı kontrolcü tasarımı genel olarak üç temel aşamadan oluşmaktadır. Bunlar:

- i. Sistem modelleme
- ii. Kontrolcü tasarımı
- iii. Tasarlanan kontrolcünün sisteme uygulanması



Şekil 5.1. Kendinden Ayarlamalı Kontrol Yapısı

Şekil 5.1’de kendinden ayarlamalı kontrol yapısı bu aşamalarla birlikte gösterilmektedir. Sistem modelleme kısmı sistemin matematiksel gösterimi ile ilgilidir. Matematiksel gösterimin ya da modellemenin yapılabilmesinin iki yolu vardır. Bunlardan ilki sisteme fiziksel ve kimyasal kanunların uygulanması ve buna bağlı olarak bir model oluşturulmasıdır. Diğerisi ise sistemin gözlemlenen davranışlarına bakılarak bir model oluşturulmasıdır. Gözlemlenen sistem giriş ve çıkış sinyallerinden bir model elde etme işlemi “sistem kestirimi” dir.

Kontrolcü tasarımı kısmında uygulanacak sisteme, kullanılan matematiksel modele ve diğer tasarım kriterlerine uygun bir kontrolcü tasarımı yapılır. Yapılan bu tasarım sonrasında elde edilen kontrol sinyali sisteme uygulanır. Sistem kestirimi sayesinde elde edilen sistem parametrelerine bağlı olarak, kontrolcünün parametreleri, istenilen çıkış cevabını sağlayacak şekilde değişir [Yurdakul, 2009].

5.3. Genetik Algoritma

Genetik algoritma rassal arama tekniklerini kullanarak çözüm bulmaya çalışan, parametre kodlama esasına dayalı bir arama tekniğidir. Genetik algoritma, pek çok problem türü için uygun parametreler ile çalışıldığı taktirde optimuma yakın çözümler verir. Genetik algoritmanın çalışma yöntemi Darwin'in "Doğal Seçim" prensibine dayanır. Genetik algoritma doğadaki canlıların geçirdiği evrim sürecini dikkate alır. Amaç doğal sistemlerin uyum sağlama özelliğini dikkate alarak yapay sistemleri tasarlamaktır. Bir problemin Genetik algoritma ile çözümünde takip edilecek işlem adımları aşağıda verilmektedir:

1. Arama uzayındaki bütün muhtemel çözümler, dizi olarak kodlanır. Bu diziyi (kromozomu) oluşturan her bir elemana gen denir. Her bir dizi, arama uzayında belirli bir bölgeye tekabül eder.
2. Genellikle rassal bir çözüm seti seçilir ve başlangıç popülasyonu olarak kabul edilir.
3. Her bir dizi için bir uygunluk değeri hesaplanır; bulunan uygunluk değerleri dizilerin çözüm kalitesini gösterir.
4. Bir grup dizi (kromozom) belirli bir olasılık değerine göre rassal olarak seçilip üreme işlemi gerçekleştirilir.
5. Üreme işleminde çeşitli genetik operatörler kullanılabilir.
6. Yeni bireylerin uygunluk değerleri hesaplanarak, çaprazlama ve mutasyon işlemlerine tabi tutulur.
7. Önceden belirlenen nesil sayısı boyunca yukarıdaki işlemler devam ettirilir.
8. İterasyon, nesil sayısına ulaşınca işlem bitirilir. Uygunluk değeri en yüksek olan dizi seçilir [Engin ve Fırlı, 2002].

Sayısal optimizasyon yöntemlerinden olan genetik algoritmalar, evrimsel hesaplama tekniğinin bir parçasını oluşturmakta ve geleneksel yöntemlerle, çözümü zor veya hemen hemen imkansız olan problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. Genetik algoritmalar, deneysel çalışmalarda optimizasyon aşamasında, endüstriyel uygulamalarda ve sınıflandırmalarda uygulama alanı bulunmaktadır. Mühendislik alanında en çok optimizasyon amaçlı olarak kullanılmakta ve diğer klasik yöntemlere göre daha iyi sonuç vermektedir.

Genetik algoritmalar, bazı doğal olayları modelleyen stokastik algoritmalarlardır. Bu algoritmalar biyolojik evrimin işleyiş biçimini taklit eder [Bolat ve ark., 2004].

5.3.1. Genetik algoritma parametreleri

GA tekniğinin çaprazlama olasılığı ve mutasyon olasılığı olmak üzere iki basit parametresi vardır.

Çaprazlama olasılığı: Çaprazlamanın hangi sıklıkta yapılacağını belirtir. Eğer hiç çaprazlama yapılmaz ise (çaprazlama olasılığı % 0) yeni bireyler eski bireylerin aynısı olur ama bu yeni kuşağın eskisiyle aynı olacağı anlamına gelmez. Eğer bu oran % 100 olursa yeni bireyler tamamıyla çaprazlama ile elde edilir. Çaprazlama eski bireylerden iyi taraflar alınarak elde edilen yeni bireylerin daha iyi olması umuduyla yapılır.

Mutasyon olasılığı: Mutasyonun hangi sıklıkta yapılacağını belirtir. Mutasyon olmaz ise yeni birey çaprazlama veya kopyalama sonrasında olduğu gibi kalır. Eğer mutasyon olur ise yeni bireyin bir kısmı değiştirilmiş olur. Eğer bu oran % 100 olursa kuşak içindeki bireyler tamamen değişir, %0 olursa hiç değişmeden kalır.

GA tekniği başka parametreler de içerir. Bunların en önemlilerinden birisi de popülasyon büyüklüğüdür. Bu parametre popülasyon içinde (yalnızca bir kuşakta) kaç adet kromozom yani birey olduğunu söyler. Eğer kromozom sayısı az olursa GA çözüm aranan uzayın ancak bir kısmını gezebilir ve çaprazlama için fazla bir

seçeneği yoktur. Kromozom sayısı çok fazla olursa GA çok yavaş çalışır. Araştırmalar belli bir noktadan sonra populasyon sayısını artırmanın bir yararı olmadığını göstermiştir.

Yeni bireyler uyumluluğa göre veya rasgele olarak seçilebilir. Yeni bireylerin tamamen rasgele seçilme durumunda yakınsama zorlaşabilir. Tüm bireyler uyumluluğa göre seçildiğinde ise yeni kuşak içinde bölgesel yakınsamalar olabilir. Bu sorunların üstesinden gelmek için belli bir oranda uyumluluk seçimi belli bir oranda da rasgele seçim yapılabilir. Bu oran Kuşak Farkı (Generation Gap) ile ifade edilir. Kuşak farkı % 100 olduğunda yeni bireylerin tamamı uyumluluğa göre seçilir.

Seçim: Ebeveynleri oluşturmak üzere bazı bireylerin seçilmesi gerekir. Teoriye göre iyi olan bireyler yaşamını sürdürmeli ve bu bireylerden yeni bireyler oluşmalıdır. Bu seçim çeşitli kriterlere göre yapılabilir. Rulet seçimi, turnuva seçimi, sıralama seçimi, sabit durum seçimi bunlardan bazılarıdır.

Rulet seçiminde kromozomlar uyumluluk fonksiyonuna göre bir rulet etrafına gruplanır. Uyumluluk fonksiyonu herhangi bir kritere uyan bireylerin seçilmesi için kullanılır. Bu rulet üzerinden rasgele bir birey seçilir. Daha büyük alana sahip bireyin seçilme şansı daha fazla olacaktır. Rulet seçimi eğer uyumluluk çok fazla değişiyorsa sorun çıkartabilir. Örneğin en iyi kromozomun uyumluluğu % 90 ise diğer kromozomların seçilme şansı azalacaktır.

Sıralama seçiminde ilk önce toplumu sıralar ve her kromozom uygunluk değeri olarak sırasını kullanır. En kötü uyumlulukta olan kromozoma 1 değeri sonrakine 2 değeri verilir ve böylelikle seçilmede bunlara öncelik tanınmış olur. Bu şekilde onların da seçilme şansı artar fakat bu çözümün daha geç yakınsamasına neden olabilir, çünkü en iyi kromozomlar birbirlerinden çok farklı değillerdir.

Sabit durum seçiminin ana fikri toplumun var olan kromozomlarının büyük bir kısmının yeni nesile aktarılmasıdır. Her yeni nesilde yüksek uygunluk değerine sahip kromozomlar yeni yavruları oluşturmak üzere seçilir ve düşük uygunluk değerine

sahip yavrular kaldırılarak yerlerine yeni oluşturulan yavrular koyulur [Kurt ve Semetay, 2001].

5.4. Genetik Algoritma Kullanılarak Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol Tasarımı

Kendinden ayarlamalı PID kontrol kolay anlaşılabilen ve kolay uygulanabilen esnek bir kontrol yöntemidir. Polimerizasyon reaktörünün sıcaklık kontrolü için genetik algoritma ile kendinden ayarlamalı PID denetleyici kullanılmıştır. Kendinden ayarlamalı PID denetleyicinin performansı tasarım parametrelerine bağlıdır. Genetik algorithmadan bu sistem parametrelerinin belirlenmesinde yararlanılmıştır. Kendinden ayarlamalı kontrol için temel fikir denetleyici yapısını, sistem dinamiğini belirterek ve denetleyici parametrelerini istenen proses çıktısına göre sabitlemektir. Kendinden ayarlamalı sistemler genelde mikro işlemci temel sistemlerdir. Şekil 5.1’de kendinden ayarlamalı kontrol yapısı gösterilmiştir. Sistem üç temel aşamadan oluşmaktadır: sistem modelleme, kontrolcü tasarımı ve tasarlanan kontrolcünün sisteme uygulanması.

Proses için verilen eşitlikler:

$$A(z^{-1})y(k) = B(z^{-1})u(k) \quad (5.1)$$

Burada, y çıktı, u kontrol girdisi, A ve B ileri değişim operatörü z içerisindeki polinomlardır.

Kontrol eşitliği:

$$u(t) = \frac{S}{R} [r(t) - y(t)] \quad (5.2)$$

Burada $r(t)$ set noktasıdır.

$$S = s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2} ; \quad R = 1 - z^{-1} \quad (5.3)$$

R ve S için ifadeleri elde etmek için, minimum derece kutup yerleştirme algoritması kullanılmıştır. S ve R nin dereceleri sırasıyla 1 ve 2 olarak alınmıştır. Böylece sistem transfer fonksiyonu:

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1}}{1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}} u(t) = \frac{B}{A} u(t-1) \quad (5.4)$$

Kendinden ayarlamalı PID denetleyicinin kapalı döngü transfer fonksiyonu Eş. 5.2'nin Eş.5.4'te yerine yazılmasıyla aşağıdaki denkleme dönüşür.

$$y(t) = \frac{b_0 z^{-1} [s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}]}{(1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2})}$$

$$r(t) = \frac{BS}{T} r(t-1) \quad (5.5)$$

Kapalı döngü T polinom aşağıdaki formda da verilebilir.

$$T = 1 + t_1 z^{-1} + t_2 z^{-2} + t_3 z^{-3} = (1 - z^{-1})(1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2}) + b_0 z^{-1} (s_0 + s_1 z^{-1} + s_2 z^{-2}) \quad (5.6)$$

Burada, t_1 , t_2 , t_3 , a_1 , a_2 ve b_0 kendinden ayarlamalı PID denetleyicinin ayar parametreleridir. Bu parametreler genetik algoritma kullanılarak belirlenirler.

PID kontrol algoritmasını özetlersek;

1. Ayar parametrelerine göre S (s_0, s_1, s_2) parametreleri hesaplanır.

$$s_0 = \frac{(t_1 - a_1 + 1)}{b_0} \quad (5.7)$$

$$s_1 = \frac{(t_2 - a_2 + 1)}{b_0} \quad (5.8)$$

$$s_2 = \frac{(t_3 + a_2)}{b_0} \quad (5.9)$$

2. Kendinden ayarlamalı PID kontrol parametreleri s_0 , s_1 ve s_2 değerlerinden bulunur.

$$K_c = \frac{(s_0 - s_1 - 3s_2)}{2} \quad (5.10)$$

$$\tau_i = \frac{K_c}{K_I} = \frac{[(s_0 - s_1 - 3s_2)/2]}{[(s_0 + s_1 + s_2)/\Delta T]} \quad (5.11)$$

$$\tau_d = \frac{K_d}{K_c} = \frac{[s_2 \Delta T]}{[(s_0 - s_1 - 3s_2)/2]} \quad (5.12)$$

3. Artan kontrol sinyal Δu_n hesaplanır.

4. Hesaplanan çıktı değeri set noktasıyla karşılaştırılır ve hata değeri bulunur.

5. Üçüncü basamağa geri dönülür [Altınten ve ark., 2010].

6. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzeme, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı maddenin biraraya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Üç boyutlu nitelikteki biraraya getirmede amaç, bileşenlerin hiçbirinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Diğer bir deyişle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi hedeflenmektedir.

Kompozit malzemeye, “Çok Bileşenli Malzeme”, “Çok Fazlı Malzeme”, “Donatılı Malzeme” ve “Pekiştirilmiş Malzeme” gibi adlar da verilmektedir.

Yukarıdaki tanıma göre, kompozit malzemede genelde dört koşul aranmaktadır:

- İnsan yapısı olması, dolayısıyla doğal bir malzeme olmaması,
- Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı ve belirli arayüzlerle ayrılmış en az iki malzemenin biraraya getirilmiş olması,
- Farklı malzemenin üç boyutlu olarak biraraya getirilmiş olması,
- Bileşenlerinin hiçbirinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması, dolayısıyla bu amaçla üretilmiş olması.

Yukarıdaki tanımlamalarda yer alan “malzemenin üç boyutlu olarak biraraya getirilmiş olması” ifadesi, burada fiziksel anlamda biraraya getirilmeyi vurgulamaktadır. Bu tanımlamalara göre malzeme, mikroskopik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte, ancak makroskopik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadır [Ersoy, 2001].

6.1. Kompozit Malzemenin Genel Özellikleri

Uygulamada, kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birinin veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu özelliklerden başlıca,

- Mekanik dayanım, basınç, çekme, eğilme, çarpma dayanımı,

- Yorulma dayanımı, aşınma direnci,
- Korozyon direnci,
- Kırılma tokluğu,
- Yüksek sıcaklığa dayanıklılık,
- Isı iletkenliği veya ısı direnci,
- Elektrik iletkenliği veya elektriksel direnci,
- Akustik iletkenlik, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu,
- Rijitlik,
- Ağırlık,
- Görünüm,

ve benzeri özellikler şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, böylelikle dolaylı olarak malzemenin birim maliyeti de düşürülebilmektedir.

Bu amaca yönelik olarak, kompozit malzeme üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden hemen hemen tamamı ilkel şekilde de olsa başlangıçtan beri kullanılagelen yöntemlerdir. Ancak hepsinde değişmeyen temel ilke, bileşenlerin zayıf yönlerinin amaç doğrultusunda iyileştirilerek daha nitelikli bir yapının elde edilmesidir. Bir kompozitin yapısı, genelde matris olarak kabul edilen sürekli faz ile onun içinde dağılıp değişik özelliklere sahip donatı fazından meydana gelmektedir. Bu yapı özellikle taneli ve lifli kompozit malzemeler için geçerlidir. Tabakalı kompozitlerde üretim ve malzemenin yapısı farklılık göstermektedir [Ersoy, 2001].

6.2. Kompozit Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları

Kompozit malzemelerin birçok özelliklerinin metallerinkine göre çok farklılıklar göstermesinden dolayı, metal malzemelere göre önem kazanmışlardır. Kompozitlerin özgül ağırlıklarının düşük oluşu hafif konstrüksiyonlarda kullanımda büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında, fiber takviyeli kompozit malzemelerin korozyona dayanımları, ısı, ses ve elektrik izolasyonu sağlamaları da ilgili kullanım alanları için bir üstünlük sağlamaktadır. Aşağıda bu malzemelerin avantajlı olan ve

olmayan yanları kısaca ele alınmıştır. Kompozit malzemelerin dezavantajlı yanlarını ortadan kaldırmaya yönelik teorik çalışmalar yapılmakta olup, bu çalışmaların olumlu sonuçlanması halinde kompozit malzemeler metalik malzemelerin yerini alabilecektir.

- *Yüksek Mukavemet:* Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir. Böylece malzemedan tasarruf yapılarak, daha hafif ve ucuz ürünler elde edilir.

- *Kolay Şekillendirebilme:* Büyük ve kompleks parçalar tek işlemle bir parça halinde kaplanabilir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlar.

- *Elektriksel Özellikler:* Uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir. Bugün büyük enerji nakil hatlarında kompozitler iyi bir iletken ve gerektiğinde de başka bir yapıda, iyi bir yalıtkan malzemesi olarak kullanılabilirler.

- *Korozyona ve Kimyasal Etkilere Karşı Mukavemet:* Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır. Özellikle korozyona karşı mukavemetli olması, endüstride birçok alanda avantaj sağlamaktadır.

- *Isıya ve Ateşe Dayanıklılığı:* Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bazı özel katkı maddeleri ile kompozitlerin ısıya dayanımı artırılabilir.

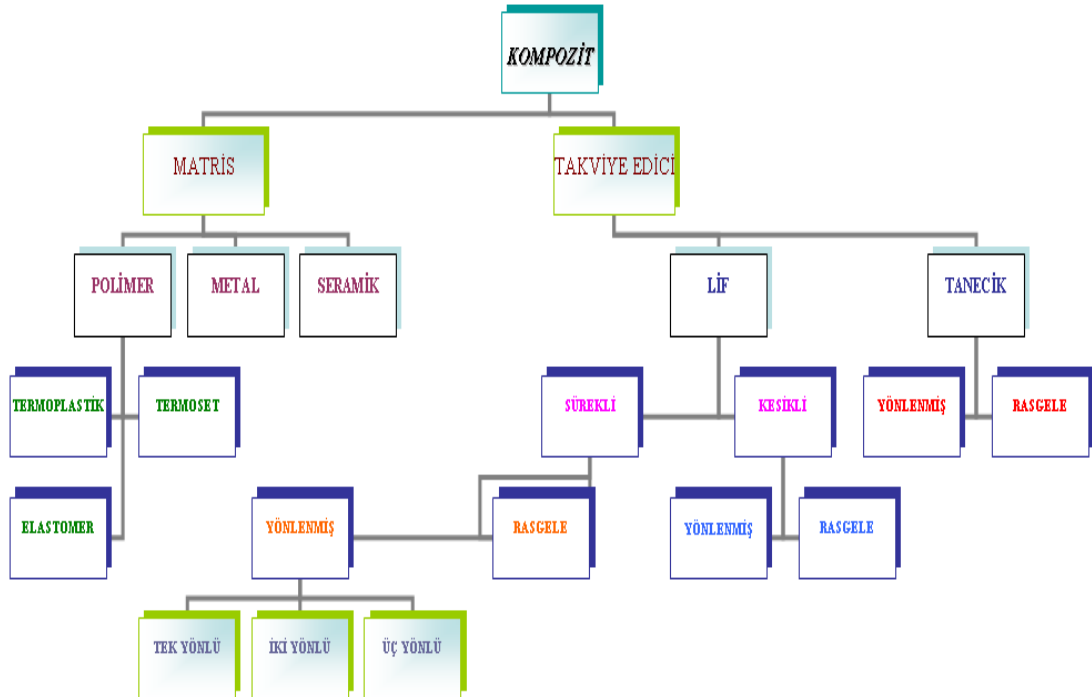
- *Kalıcı Renklendirme:* Kompozit malzemeye, kalıplama esnasında reçineye ilave edilen pigmentler sayesinde istenen renk verilebilir. Bu işlem ek bir masraf ve işçilik gerektirmez.

- *Titreşim Sönümlendirme* : Kompozit malzemelerde süneklik nedeniyle doğal bir titreşim sönümlendirme ve şok yutabilme özelliği vardır. Çatlak yürümesi olayı da böylece minimize edilmiş olmaktadır [Arıcasoy, 2006].

6.3. Kompozitlerin Gruplandırılması

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

Kompozitin matris bileşeni, takviye maddesini bir arada tutma yanında takviye ediciyi dış etkenlerden korur, ayrıca kompozitin şeklini belirler. Bir kompozitin kullanım sıcaklığı matrisin kullanım sıcaklığı ile sınırlıdır. Matris malzeme kompozit boyunca sürekli faz halindedir, takviye edici genellikle kompozitin kesikli fazıdır [Saçak, 2005].



Şekil 6.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

6.4. Polimer Matrisli Kompozit Malzemeler

Polimerler hafif olması ve kolay işlenebilmelerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Kompozit malzemelerde, polimer matris olarak kullanılan genelde üç tip polimer mevcut olup bunlar;

- *Termosetler:* Tekrar ısıtılarak yumuşatılamaz. Epoksi ve polyester elyaf takviyeli kompozitlerde yaygın olarak kullanılır. Bunların fiziksel ve mekanik özellikleri, molekül büyüklüğüne, yoğunluğuna ve çapraz bağın uzunluğuna bağlıdır.
- *Termoplastikler:* Oda sıcaklığında katı malzeme olarak adlandırılır. Isıtılırsa yumuşar, sıcaklık arttıkça viskozitesi düşer. Bu özelliklerinden dolayı bunlarla yapılan ürünler daha ekonomik ve daha kolay işlenebilir.
- *Elastomerler:* Termoset polimeri gibi çapraz bağlı olan uzun zincir moleküllerinden oluşur. Bunlar çok düşük gerilmelere maruz kaldığı zaman büyük elastik deformasyon yapma özelliği olan polimerler kompozitlerdir [Hull, 1984].

6.5. Takviye Malzemeleri

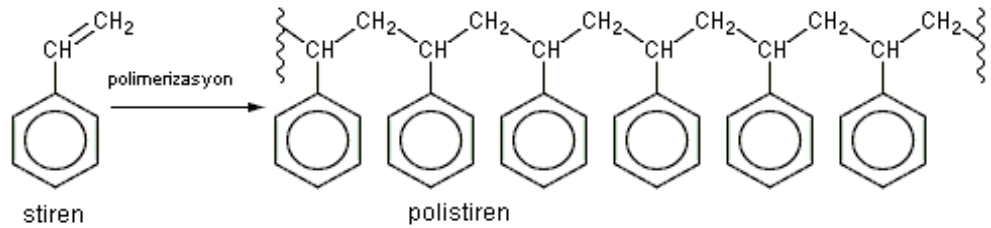
Kompozitlerde lifler ve farklı geometrilerde tanecikler takviye amacıyla kullanılırlar. Liflerin boyları, kesitlerinden belirgin olarak büyüktür. Tanecik takviye edicilerin ise üç yöndeki boyutları yakındır ve belirgin farklılık bulunmaz.

Kompozitlerin yaklaşık % 90'ı polimer liflerle takviye edilerek üretilmektedir. Lif takviyeli kompozitler, özellikle uzay ve havacılık alanlarında kullanılmak üzere geliştirilmiş malzemelerdir. Dıştan yapılan yüklemeleri (enerjileri) başlıca kompozitin lif bileşeni karşılar, polimer matris ise enerjiyi liflere aktarır.

Polimer kompozitlerin hazırlanmasında tanecikli malzemelerde kullanılmaktadır. Bunlar arasında karbonatlar, kil, mika, silikatlar, metal tozları veya parçaları sayılabilir. Tanecikli takviye ediciler ucuzdurlar, kompozitlerinin yapımı kolaydır ve karmaşık geometrili ürünlerde sorun yaratmazlar. Ancak kompozitlerin mekanik özellikleri zayıftır [Saçak, 2005].

6.6. Polistiren

Polistiren kırılkan, sert, şeffaf, pahalı olmayan, kokusuz ve işlenmesi kolay bir polimerdir. PS, 145 °C'de kaynayan ve bu sıcaklıkta başlatıcı olmadan hızla polimerleşen stiren monomerlerinin birleşerek oluşturduğu polimer zincir yapısıdır.



Şekil 6.2. Stiren monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen polistiren zinciri

Polistiren zinciri 750 ile 1300 monomer birimden meydana gelen, 100 °C'nin altında şeffaf ve katı, 100 °C'nin üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir.

Polistireni diğer termoplastiklerden avantajlı duruma geçiren özellik, onun amorf yapısıdır. Kristal yapıda olmadığından camsı halden eriyik hale geçerken az enerji harcanır. Kristalizasyon enerjisinin olmaması, hızlı ısıtılıp soğutulmasını, dolayısıyla hızlı kalıplanma avantajı sağlar.

Kullanım yerleri; gıda ambalajı, radyo ve televizyon kabinleri, teyp ve video kasetleri, buzdolabı parçaları, dekoratif yapı malzemeleri, masa, sandalye, mobilya, mutfak gereçleri, oyuncak sanayidir [Ezdeşir ve ark., 2006].

6.7. Silika

SİLİKA $\Rightarrow$ SİLİSYUM + OKSİJEN (SiO_2)

Silika kimyasal maddelere ve ısıya karşı oldukça dayanıklıdır. Isı genleşme katsayısı düşük olup ısı iletkenliği yüksektir. Çok iyi elektrik yalıtkanlığının yanında şeffaflığı da vardır. Yoğunluğu $2.65 - 2.70 \text{ g/cm}^3$ olup, Mohs skalasında sertliği 7.0'dır. Bu özelliğinden dolayı aşınmaya karşı büyük bir direnç gösterir [Savaşçı ve ark., 1998].

Silika nano tanecikler;

- Mükemmel optik
- Elektrik
- Termal özellikleri ile anılmaktadır.

Kullanıldığı alanlar

- Kozmetik
- Boyalar
- İlaçlar

6.8. Nanokompozitler

Kompozit malzeme hazırlanırken kullanılan takviye malzemesi nano boyutlarda ise oluşan kompozit nanokompozit olarak adlandırılır.

Nanokompozitlerin en önemli özelliği, üzerlerine uygulanan yükü çok iyi bir şekilde taşıyabilmeleri ve oluşabilecek deformasyonları engelleyebilmeleridir.

Nanokompozitler aynı zamanda, daha iyi ısı ve yanma özelliklerine sahiptir. Isıl özelliklerin artmasının sebebi, kompozite eklenen destek malzemesinin polimere bariyer özelliği katması ve böylece oksijen kompozit içine giremeyip, polimer yapıyı oksidasyona uğratamamasından kaynaklanmaktadır [Pattanayak and Jana, 2005].

6.8.1. Polimer nanokompozitler ve kullanım alanları

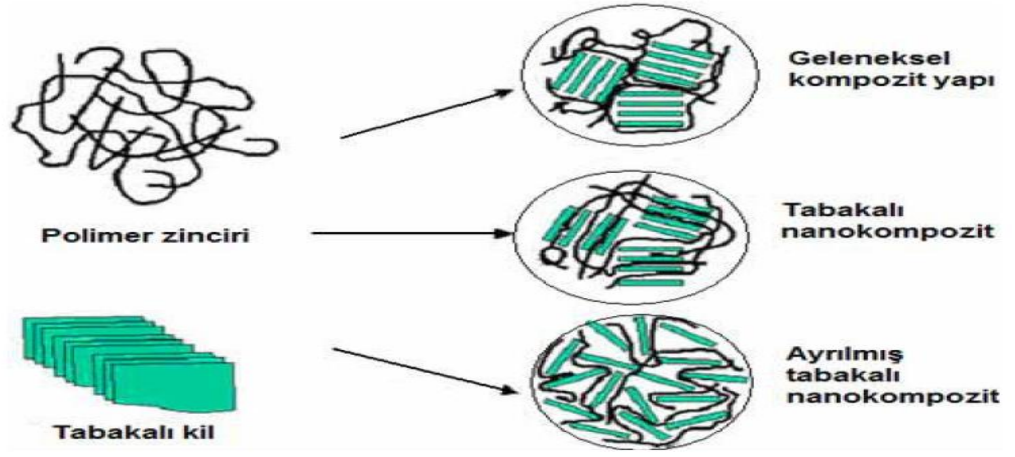
Yaygın olarak kullanılan yapı elemanları, metaller, polimerler, kompozitler ve seramikler olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Çeşitli kompozit malzemeler çok eski çağlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Fakat son yıllarda geliştirilen ileri kompozit malzemeler, malzeme uygulamalarında bir devrim meydana getirmiştir. Kompozit malzemeler genel olarak kullanılan takviye elemanına göre fiber takviyeli ve tanecik takviyeli olarak sınıflandırılırlar. Tanecik takviyeli kompozit malzemelerde matris malzemesi bir veya daha fazla farklı malzemeden oluşan tanecikler içermektedir. Bu tanecikler, metalik veya metalik olmayan malzemelerden olabilir. Aynı durum matris malzemesi içinde geçerlidir. Kısacası dört farklı bileşim tanımlanabilir,

- a. Metal olmayan matris içerisinde metal olmayan tanecikler,
- b. Metal olmayan matris içerisinde metalik tanecikler
- c. Metal matris içinde metal tanecikler
- d. Metal matris içinde metal olmayan taneciklerden meydana gelen kompozit malzemelerdir.

Tanecikli kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılan tanecikler çeşitli şekil ve boyutlarda olabilir.

Kompozit malzemelerde metal, seramik türevli malzemelerin matris olarak kullanılmasının yanında kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması dolayısıyla kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi ya da mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır. Polimerler genel olarak fiberler ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Fiber takviyeli polimer kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler ile takviye edilebilmektedir. Fakat günümüzde polimer matrisler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler

polimer nanokompozitler olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük kil yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir. Endüstriyel termoplastik ve termoset polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi için araştırma çalışmaları, hızla artarak devam etmektedir. Özellikle poliolefinler (PE, PP) gibi apolar yapılı polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında büyük zorluklar bulunmaktadır.



Şekil 6.3. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimer kompozit yapı

Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde önemli çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlar, eriyik harmanlama, yerinde polimerizasyon ve diğer tekniklerdir. Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir. Bir çok araştırmacı tarafından genellikle eriyik harmanlama, ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama yöntemlerinin birleşimi genel olarak tercih edilmektedir. İstenen özellikte polimer matrisli nanokompozit numune elde edebilmenin ön koşulu taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır. Polimer nanokompozit malzeme üretebilmek için, polimer matrisin nano boyuttaki çeşitli malzemeler ile takviye edilebileceğinden yukarıda bahsedilmiştir. Örneğin, doğal olarak tabakalı yapıda olan kilin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmıştır.

Böylece kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Kil taneciklerle takviye edilmiş polimer kompozit yapı Şekil 6.3'te gösterilmiştir. Geleneksel kompozitlerde polimer kilin birim hücre aralığına çok girmez. Tabakalanmış nanokompozit tipinde polimer matrisi içine eklenen organokiller kristalografik olarak görünür. Bu tür nanokompozitlerde polimerin bir veya birkaç moleküler tabakası kilin basal aralığına girer. Ayrılmış tabakalı nanokompozitlerde silikat tabakaları polimer matrisinde tek tek disperse olmuşlar, pul pul dağılmışlardır. Kilin kristal tabakaları tamamen polimer matrisi içinde dağılır [Şen ve ark., 2010].

6.8.2. Polimer nanokompozitlerin kullanım alanları

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır. Polimer nanokompozitlerin kullanıldığı çeşitli alanlar Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Polimer nanokompozitlerin çeşitli kullanım alanları

Polimer kompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen kil-polimer nanokompozitleri organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir. Yapılan birçok çalışma sonucunda, polimer nanokompozitler günümüzde otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır (dış şasi paneli, vs.). Çok düşük dolgu maddesi içerkli malzemelerde geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadır. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içersine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimer nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistör, kapasitör, sensör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır.

Sağlık sektöründe de yoğun bir şekilde polimer nanokompozit geliştirme ve kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır. N-İzopropil akril amid proteinler, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla da kullanılmaktadır. Ülkemizde nanoteknoloji en çok bu tür akıllı polimer olarak adlandırılabilen polimerleri geliştirme, akıllı moleküllerle tepkime türünü kontrol altında tutma şeklinde gelişmektedir. Bazı araştırmacılar da nano tanecik şeklinde polimerleri hazırlayarak gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler [Şen ve ark., 2010].

6.8.3. Polimer nanokompozitlerin malzeme özellikleri

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede geliştirilmiş mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedirler. Benzer şekilde nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla elde edilen ısı

kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır. İlk olarak Toyota araştırma geliştirme grubunun, poliamid-6 ve montmorillonit kullanarak oluşturduğu polimer nanokompozit malzemenin mekanik ve bariyer özelliklerinde çok önemli gelişmeler sağlanmıştır. Takviye fazının elastiklik, ısı genleşme gibi fiziksel özellikleri kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca ana yapı içerisindeki parçacık büyüklüğü de kompozitin mukavemetini etkiler. Parçacık takviyeli kompozitler ana yapıya göre oldukça yüksek mukavemet özelliği gösterirler.

Nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin ısı kararlılığını arttırmasıdır. Birçok uygulamada, polimer malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu değiştirmemesi, yani ısı kararlı olması arzu edilmektedir. Polimerlerin ısı iletkenliklerinin arttırılması amacıyla uygulanan farklı yöntemler vardır. Bunlardan birisi, üretim esnasında polimerlere ısı iletkenliği yüksek olan tanecik veya lifler katılmasıdır. Bu tanecik katkıları sayesinde polimerin ısı iletkenliği artmaktadır [Şen ve ark., 2010].

6.8.4. Polimer nanokompozit sentezi

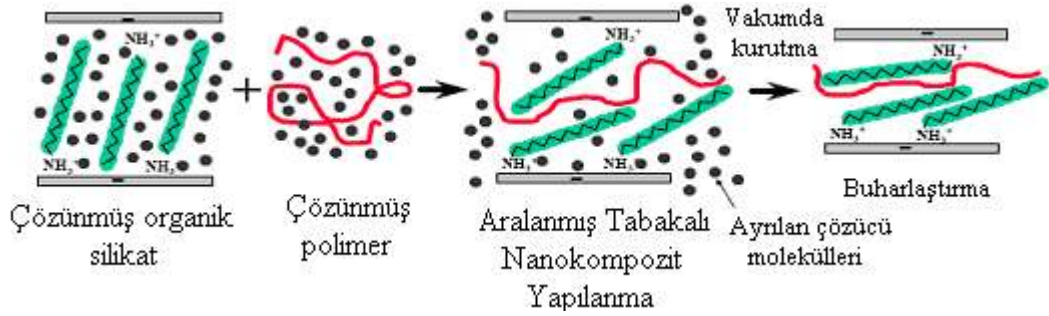
Polimer/silikat nanokompozitlerinin sentezi için temelde dört farklı metod bulunmaktadır:

- ✦ Çözelti yaklaşımı
- ✦ Eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon metodu
- ✦ Eriyikle harmanlama methodu
- ✦ Sol-jel teknoloji

Çözelti yaklaşımı

Çözelti yaklaşımı çözücü sistemi içerisindeki polimer ve şişebilir silikat tabakalarını temel alır. İlk önce silikat tabakaları su, kloroform ve toluen gibi bir çözücü içerisinde şişer. Polimer ve tabakalı silikat çözeltisi karıştırıldığında, polimer zincirleri silikatın ara katmanlarındaki çözelti ile yer değiştirir. Çözücünün uzaklaştırılması ile harmanlanmış yapı kalır ve polimer/silikat nanokompoziti elde edilir.

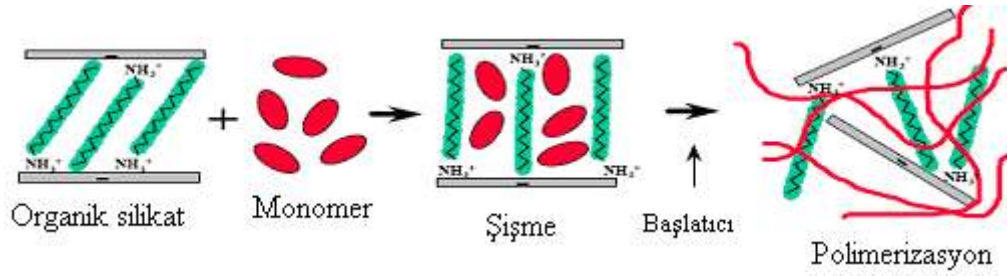
Bu metod birçok polimerin ticari olarak üretilmesinde, kullanılan çözücünün ve sentezlenen ürünün çözücünden ayrılması için gereken faz ayrımının yüksek maliyetinden dolayı tercih edilmemektedir.



Şekil 6.5. Çözelti yaklaşımının şematik gösterimi

Eş zamanlı (in situ) polimerizasyon metodu

In-situ polimerizasyon, polimer nanokompozitleri eldesi için kullanılan ilk methoddur ve termoset/silikat nanokompozitlerinin eldesi için uygundur. Bu methodla iyi dağılmış nanokompozitlerin eldesi gerçekleşir ve birçok polimer sisteminde uygulanır. Organik silikat sıvı monomer veya monomer çözeltisi içerisinde şişer ve daha sonra başlatıcı sisteme eklenir. Polimerizasyon süresince silikat nano tabakaları, yüzey aktif madde zincirleri vasıtasıyla uzun süre etkileşime girmemeye zorlanır. Böylece, dağılmış nanokompozitler elde edilir.

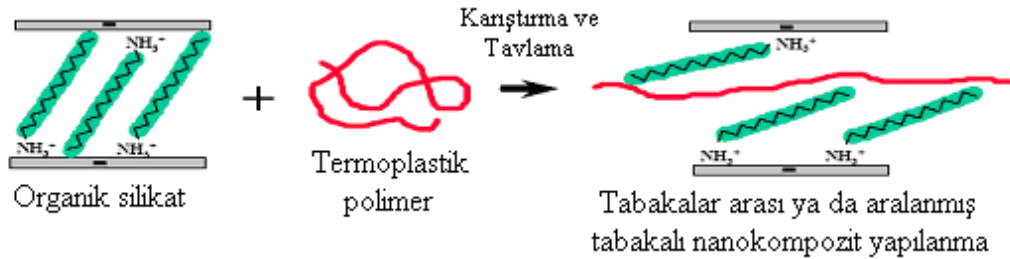


Şekil 6.6. Eş zamanlı (in-situ) polimerizasyon methodunun şematik gösterimi

Eriyikle harmanlama methodu

Bu metod, termoplastik polimer ve organofilik silikatın camsı geçiş veya erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta mekanik olarak karıştırılması prensibine dayanır. Polimer zincirleri oluşur ve daha sonra silikat tabakaları arasına karışır.

Eriyikle harmanlama prosesi endüstride uygulanabilirlik potansiyeli yüksek olduğundan artan bir popüleriteye sahiptir [Kaya, 2006].



Şekil 6.7. Eriyikle harmanlama methodunun şematik gösterimi [Kornmann, 2000]

Sol-jel teknolojisi

Sol-jel prosesi; bir sol hazırlanması, bu solün jelleşmesi ve çözücünün uçurulması şeklinde kullanılan bir yöntemdir. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, sol-jel prosesi, saf başlangıç maddeleri kullanıldığı takdirde çok saf malzemelerin sentezlenebildiği, çok iyi kontrol edilebilir bir prosestir.

İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğu ile başlangıç maddelerinin pahalılığı metodun başlıca dezavantajlarıdır [Türünç, 2007].

7. KOMPOZİT MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

7.1. Mikroskopi ile Yüzey Karakterizasyonu

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopidir. Ancak optik mikroskopinin ayırıcılığı ışık dalga boyuna kırımın etkisiyle sınırlıdır. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskopi (SEM), taramalı tünelleme mikroskopi (STM) ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM)'dir [Skoog ve ark., 1998].

7.1.1. Taramalı elektron mikroskop

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır.

Taramalı elektron mikroskopi, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlar. Bu genellikle yüzeylerin davranışlarının anlaşılması için gereklidir [Skoog ve ark., 1998].

7.2. Spektroskopik Yöntemler

7.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi hem organik hem de inorganik kimyasalların tanımlanmasında kullanılan en yararlı yöntemdir. Bilinmeyen karışımların içindeki bileşenlerin nitel ve nicel olarak belirlenmesinde bu yöntemden faydalanılır. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi çalışma prensibi, etkileşim

modelinden verilerin toplanması ve bu verilerin spektrumlara dönüştürülmesine dayanır. İlerleyen teknolojiyle FTIR cihazları bilgisayarlarla işletilir hale gelmiş, bu durum daha hassas ve çabuk sonuçlar almayı sağlamıştır [Hsu, 2008].

7.3. Termal Analizler

Polimerlerin ısı analizleri, basit cihazların hızla geliştirilmesiyle çok çalışılan bir konu olmuştur. Kalorimetrik ve diferansiyel termal analizlerin yanında, termogravimetrik, termomekanik, elektriksel termal ve akışkan gaz analizleri de uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle ısıtma, tavlama, kristallenme sırasındaki entalpi değişikliklerinden başka, sistemin ısıya karşı tepkileri de incelenebilmektedir.

7.3.1. Termogravimetrik yöntemler

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir [Skoog ve ark., 1998].

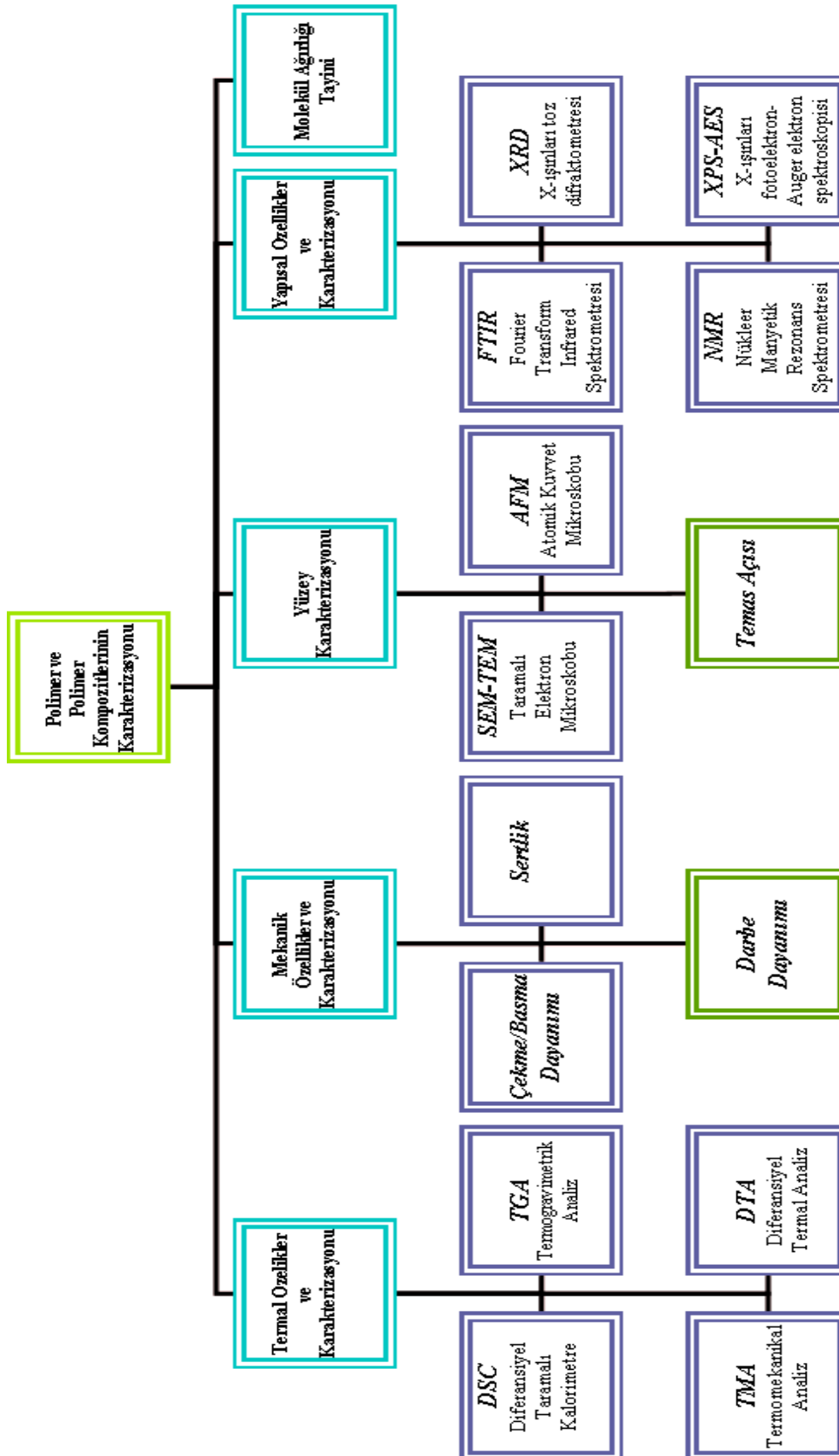
7.4. Mekanik Analizler

7.4.1. Sertlik

Sertlik, metaller ve seramikler için uzun yıllardır karakteristik belirleyici olarak görülmüş olmasına rağmen son zamanlarda polimerler içinde geniş çapta kullanılmaktadır. Metallerde, seramiklerde ve pek çok polimerde deformasyon, yüzeyin plastik deformasyonu olarak değerlendirilmektedir. Elastomerler ve bazı polimerler için ise sertlik yüzeyin elastik deformasyona direnci olarak tanımlanmaktadır [Pusz ve Michalik, 2007].

Elastik sertlik (Shore skleroskop sertliği)

Silindirik elmas uçlu bir çekic veya sert çelik bilya belirli bir yükseklikten kendi ağırlığı ile malzeme üzerine düşürölür. Düşme sonunda geri zıplama yüksekliği elastik sertliğin bir ölçüsü olarak kabul edilir. Yumuşak malzemenin esneklik sınırı düşüktür. Bu nedenle daha çok enerji emer ve geri zıplama yüksekliği daha az olur. Bu sertlik derecesi ile plastiklerin sertlikleri ve metallerin esnekliği mukayese edilir [Yalçın ve Gürü, 2002].



Şekil 7.1. Polimer ve polimer kompozitlerin karakterizasyonu

8. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, yarı kesikli bir polimer reaktöründe serbest radikalik çözelti polimerizasyonu ile polistiren-silika nanokompozit sentezi üzerine deneyler yapılmıştır. Nanokompozit sentezinde iki farklı yöntem kullanılmıştır. Nanokompozit malzemeler ilk olarak polistiren eldesi ve silika ilavesinin eş zamanlı gerçekleştirilmesiyle elde edilmiştir. Diğer yöntem olan eriyikle harmanlamada ise önce polistiren eldesi sağlanmış, sonrasında 100 °C’de silika ilave edilerek nanokompozit eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanokompozit malzemelerin karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve incelenmiştir.

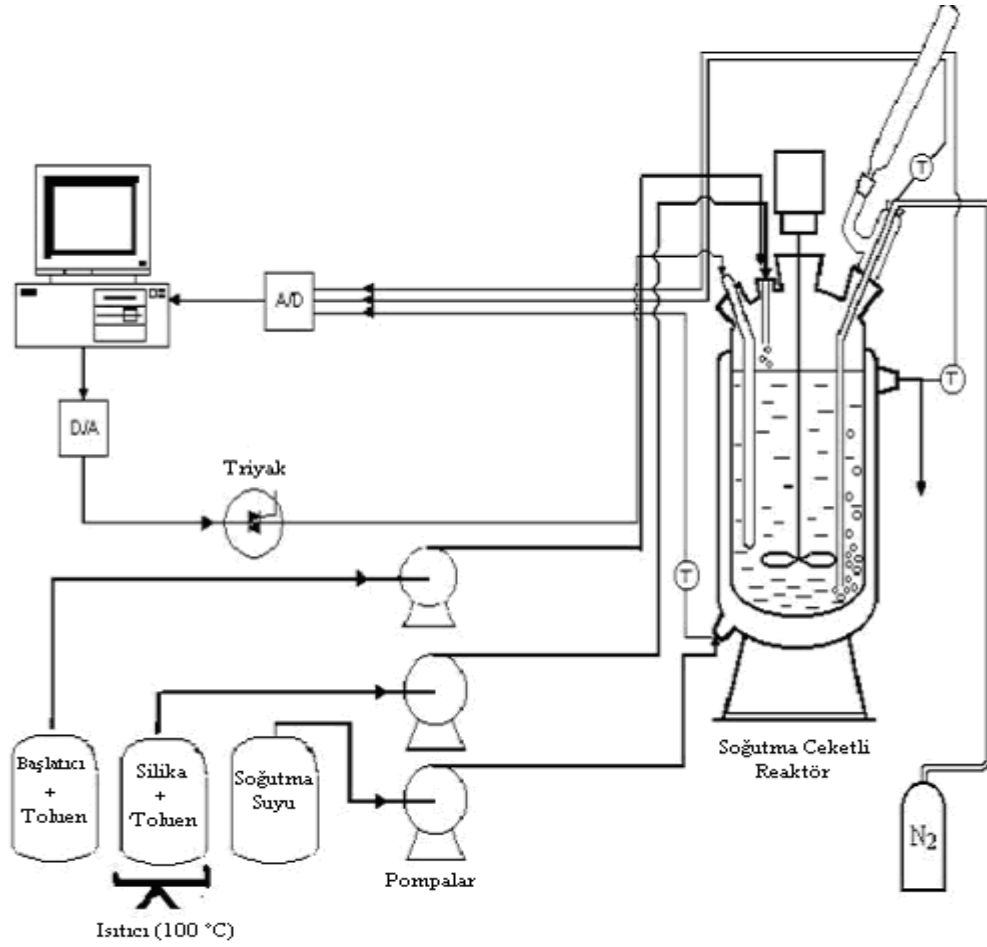
Polimerizasyonun gerçekleştiği polimer reaktörü soğutma ceketli dökme camdan yapılmış kesikli bir reaktördür. Polimerleşme reaksiyonu ekzotermik olduğundan dolayı, reaktörü soğutmak için ceketten soğutma suyu geçirilmiştir.

Polimerizasyon süresince kendinden ayarlamalı PID kontrolü ile sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, sıcaklık visiDAQ programı ile takip edilmiştir. Optimum parametrelerin belirlenmesinde genetik algoritma kullanılmıştır.

Proses süresince belirlenen zamanlarda alınan numunelerin karakterizasyonunun incelenmesinin yanı sıra numunelerin % monomer dönüşümleri ve sayıca molekül ağırlıkları da ölçülmüştür.

8.1. Deney Düzeneği

Polistiren-silika nanokompozit eldesi prosesinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 8.1’de gösterilmiş, kullanılan ekipmanlarda ayrı ayrı ele alınarak anlatılmıştır. Deney düzeneğine ait fotoğraflar ise EK-1’de verilmiştir.



Şekil 8.1. Polistiren ve nanokompozit malzeme eldesinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi

8.1.1. Polimer reaktörü

Reaktör 1,1 lt iç hacimli, 0,64 lt ceket hacimli cam bir karıştırma kabıdır. Reaktör ceketine peristaltik pompa ile alttan soğutma suyu gönderilmiş ve üstten alınmıştır. Reaktörün beş rodajlı kapağı, karıştırıcı, dalgıç ısıtıcı, azot gazı girişi ve besleme akımlarının girişi içindir. Besleme akımı tek olduğu zaman boşta kalan rodaj bir kapak ile kapatılmıştır. Bu rodajdan numune alımı yapılmıştır. Karıştırıcının yerleştirildiği rodajın bulunduğu kapağa aynı zamanda termoçift-geri soğutucu yerleştirilmiştir.



Resim 8.1. Polimerizasyon reaktörü

8.1.2. Peristaltik pompalar

Ceketten soğutma suyu geçirmek ve besleme akımlarının sisteme verilmesi için kullanılmışlardır. Düşük akış hızlarında çalışmalarından dolayı akış hızları elle ayarlanabilir. Soğutma suyu, başlatıcı ve silika beslenmesinde kullanılmışlardır.

8.1.3. Karıştırıcı

Reaktör içinde homojen dağılımı sağlamak için kullanılmış iki paletli bir cam karıştırıcıdır ve devri 300 devir/dk olarak seçilmiştir.

8.1.4. Dalgıç ısıtıcı

Kuvars camdan yapılmış ve içine rezistans yerleştirilmiş bir ısıtıcıdır. Reaktör içindeki karışımı ısıtmak için kullanılmıştır ve ısıtıcı değeri bilgisayardan triyak vasıtasıyla dalgıç ısıtıcıya gönderilmiştir.

8.1.5. Geri soğutucu

Sıcaklık etkisiyle reaktörden buharlaşan toluenin sisteme geri verilmesini sağlayan bol sarımlı cam bir malzemedir.

8.1.6. Termoçiftler

Soğutma suyu giriş-çıkış sıcaklığını ve reaktör içi sıcaklığı ölçmek için kullanılmıştır. Reaktör içine soğutma suyu girişine çıkışına yerleştirilen termoçiftler, deney sırasında sıcaklık değişimlerinin bilgisayar tarafından anında ve doğru olarak okunmasını sağlamaktadırlar. Termoçiftin değerlerini bilgisayar ekranına taşımak için kullanılan programsa, VisiDAQ yazılımıdır.

8.1.7. Azot gazı

Oluşan radikallerin aktifliklerini yitirmesine sebep olan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için kullanılır. Azot tüpünden alınan gaz, sisteme cam bir boru yardımıyla verilmiştir.

8.1.8. Triyak modülü

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

8.2. Deneysel Çalışmalarda Yapılan Hazırlıklar ve Hesaplamalar

Bu bölümde, deneylerde kullanılan başlatıcının hazırlanması, monomer dönüşüm hesabı, molekül ağırlığı tayini ve nanokompozit malzemelerin karakterizasyonu için yapılan analizler anlatılmıştır.

Gerçekleştirilen deneylerde, başlatıcı olarak Merck marka benzoil peroksit, çözücü olarak Merck marka toluen ve monomer olarak Merck marka stiren kullanılmıştır. Deney sırasında benzoil peroksitin hazırlanmasında kullanılan kloroform ve yine hem benzoil peroksitin hazırlanmasında hem de deney numunelerinin eldesinde kullanılan metanolde Merck markadır. Nanokompozit malzeme eldesinde ise Aldrich marka, 5-15 nm boyutunda yoğunluğu 2,2-2,6 g/ml (25 °C) olan nanosilika kullanılmıştır.

8.2.1. Başlatıcının hazırlanması

Polimerizasyon reaksiyonunun başlatıcısı benzoil peroksit, kullanımdan önce nem ve safsızlıktan arındırılmak için kristallendirilmiştir. Bunun için 50 g benzoil peroksit tartılarak 200 ml kloroform içinde çözülmüştür. Oluşan çözelti süzgeç kağıdında süzölmüş ve süzülen karışım 500 ml metanol içerisine dökölerek buzlu ortamda bekletilerek kristallendirilmiştir. Oluşan kristaller süzgeç kağıdında süzölmüş ve desikatörde kurutularak metanol uzaklaştırılmıştır. Böylece % 99- 99,5 saflıkta benzoil peroksit elde edilmiştir.

8.2.2. Stiren dönüşüm hesabı

Dönüşüm hesabı için belli aralıklarla reaktörden 5 ml numune alınmıştır. Alınan numuneler, içinde 50 ml metanol bulunan beherlere boşaltılmıştır. Birkaç gün sonra çökerek ayrılan polistiren, boş tartım değeri alınan filtre kağıtlarında süzölmüş ve desikatörde birkaç gün bekletilmiştir. Bu süre sonunda filtre kağıtlarının dolu tartım

değerleri alınmış ve aşağıdaki denklem kullanılarak monomerden polimere dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{P_W V_T}{V_N \rho_{ST} V_{ST}} \quad (8.1)$$

P_W = alınan numunedeki polistiren ağırlığı (g)

V_T = polimerleşme reaksiyonunun toplam hacmi (mL)

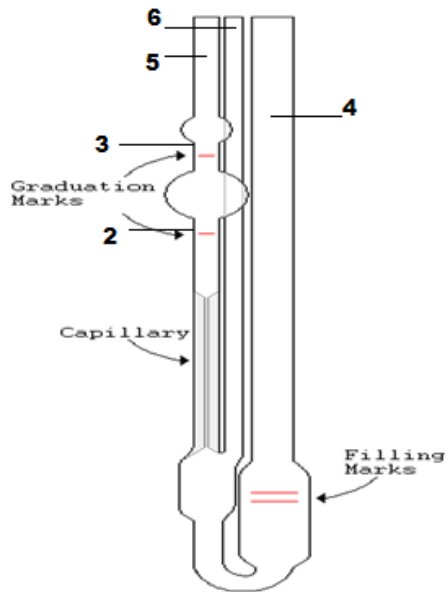
V_{ST} = stiren monomerinin başlangıç hacmi (mL)

ρ_{ST} = stiren monomerinin yoğunluğu (g/ mL)

V_N = alınan numunenin hacmi (mL)

8.2.3. Sayıca ortalama molekül ağırlık hesabı

Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını hesaplamak için Şekil 8.2'deki Ubbelohde viskozimetresi ve Resim 8.2'de gösterilen viskozimetre düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 8.2. Ubbelohde viskozimetresi Resim 8.2. Ubbelohde viskozimetre düzeneği

Deney sırasında belli aralıklarla alınan numuneler çöktürölüp kurutulduktan sonra polistiren nummesinden 0,1 g tartılarak 10 ml toluen içinde çözölür ve % 1'lik çözelti elde edilir. Daha sonra gerekli miktarlarda toluen ilavesiyle çözelti seyreltilir ve % 0,8, % 0,6, % 0,4, % 0,2'lik çözeltieler hazırlanır. İlk olarak, çözölücü olarak kullandığımız toluen 25 °C'deki su banyosunda tutulan viskozimetreye 4 numaralı borudan eklenerek hazneye doldurulur. Sonra, 6 numara ile gösterilen borunun ucu parmakla kapatılarak, 5 numaralı borudan puar yardımı ile çözölücü en üstteki balona doldurulur. Basınç kaldırılarak parmak çekildikten sonra, çözölücünün 3 noktası ile 2 noktası arasından akması için gereken süre (t_0), kronometre ile ölçölür.

Viskozimetre boşaltılıp tekrar su banyosuna yerleştirildikten sonra aynı işlem polimer çözeltieleri ile yapılır ve her bir çözeltinin ölçölülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskozite (η_r) değerleri hesaplanır.

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

t_0 : çözölücü için akış süresi

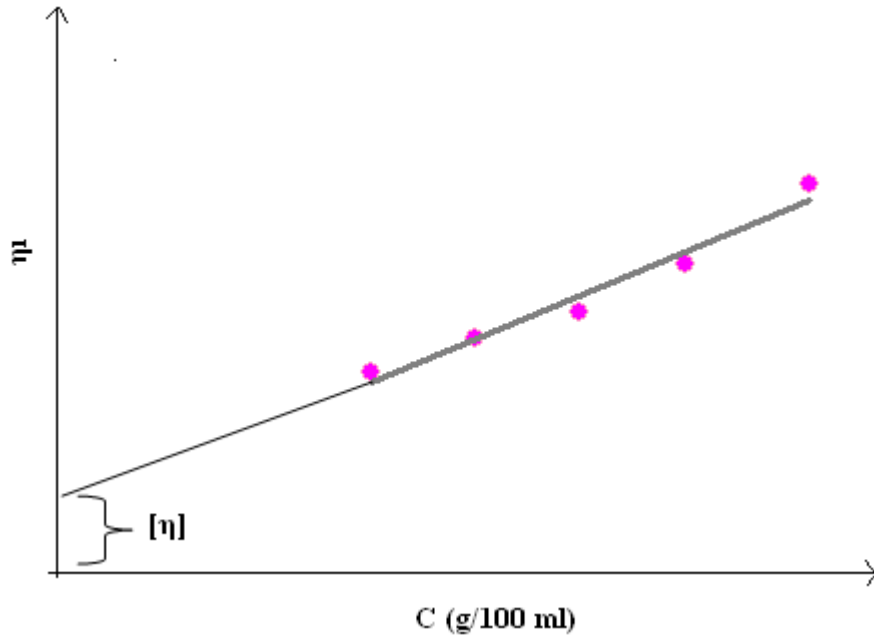
Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye (η_{sp}) geçilir.

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

Spesifik viskoziteler belirlendikten sonra her konsantrasyona karşılık gelen indirgenmiş viskoziteler (η_l) bulunur.

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

Hesaplanan indirgenmiş viskozite değerleri konsantrasyon değerlerine karşılık grafiğe geçirilerek buradan da mutlak viskozite değerleri (η) bulunur.



Şekil 8.3. İndirgenmiş viskozitenin polimer konsantrasyonu ile değişimi

Mark-Houwink Eşitliği

$$\eta = KM^{\alpha} \quad (8.5)$$

Bu eşitlikten, polimer zincirlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı (M) hesaplanır. Bu denklilerde K ve α polimerin cinsine, molekül ağırlığına, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olup, polistiren ve toluen çözücüsü için ve 25 °C sıcaklıkta $K=7,5 \times 10^{-5}$ ve $\alpha = 0,75$ 'tir. [Bandrup ve ark., 1998]

8.3. Nanokompozit Malzeme ile İlgili Deneysel Çalışmalar

Yapılan çalışmanın amacı olan nanokompozit eldesinde iki farklı yöntemden yararlanılmıştır. Bu yöntemlerden ilki nanokompozitin polimer ile eş zamanlı oluşmasıdır. Polimerleşme reaksiyonu sırasında takviye malzemesi olan silika da eklenmiş ve nanokompozit polimerle eş zamanlı olarak üretilmiştir. Silika stirenin ağırlıkça % 0,5, % 1, % 1,5 ve % 2 oranında ve 100 °C'ye ısıtılarak prosese ilave edilmiştir. Nanokompozit eldesinde kullanılan ikinci yöntem ise önce

polimerleşmenin gerçekleştirildiği daha sonra yine aynı oranlarda silikanın eklenerek elde edildiği eriyikle harmanlama methodudur. Polistirene ilave edilen nanosilika partikülleri yüksek hızda (300 rpm) ve 120 °C sıcaklıkta homojenliği sağlayabilmek için 10 dakika karıştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda oluşan nanokompozit malzemeler, petri kaplarına dökülerek 1 gün bekletilmiş ve daha sonra 120 °C'de ve vakum altında etüvde 3 saat bekletilerek toluenin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerin termal, mekanik, yapısal ve yüzey özellikleri incelenmiş farklı yöntemlerin karşılaştırılmasına da fırsat oluşmuştur.

8.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elde edilen polimer ve nanokompozitlerin petri kabına dökülen numunelerinden boyutu 1 mm'yi geçmeyecek şekilde numuneler alınarak analize gönderilmiştir. Numunelerin Au-Pd ile kaplanarak iletkenliği sağlanmış, daha sonra QUANTA 400F Field Emission SEM cihazıyla görüntüler alınmıştır.

8.3.2. Termogravimetrik analiz ve FTIR spektrometre sistemi (TGA-FTIR)

Üretilen polimer ve nanokompozit örnekleri yaklaşık 0,1 g ağırlığında tartılarak analize gönderilmiştir. Analizler azot atmosferinde ve Perkin Elmer Pyris 1 TGA&Spectrum 1 FT-IR Spectrometer Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda TGA ile FTIR'ın birleştirilmesiyle, termal ayrışma proseslerinin hem nitel hem de nicel özelliklerini elde etmek mümkündür. TG-IR ara yüzü, verimli gaz transferi için seramik ağzın pozisyonu örneğe ayarlanarak yüksek hassasiyette analiz yapılmasını sağlar. Ayrıca, sistem kirlenmeyi giderir ve gazın izlediği yolun tamamının ısıtılmasıyla soğuk noktalardan kaynaklanan örnekten örneğe taşınmayı da giderir.

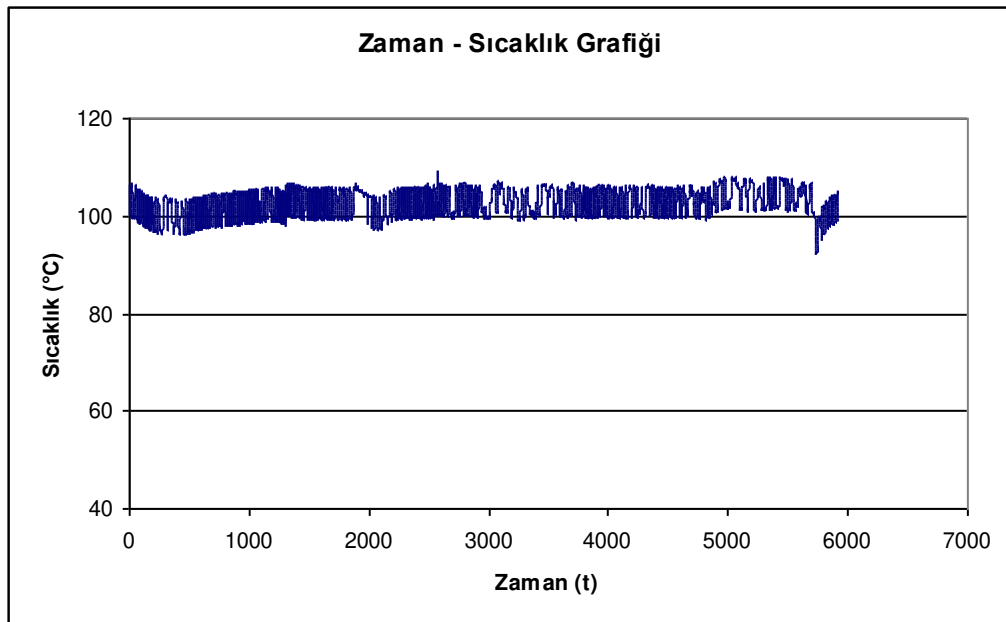
8.3.3. Sertlik

Petri kaplarına dökülerek hazırlanan numunelerin sertliği Bareiss marka HPE II Shore D cihazı ile ölçölmüştür. Shore sertlik deneyi polimerlerin sertliğinin ölçölmesinde kullanılan kolay ve ekonomik bir yöntem olarak bilinmektedir.

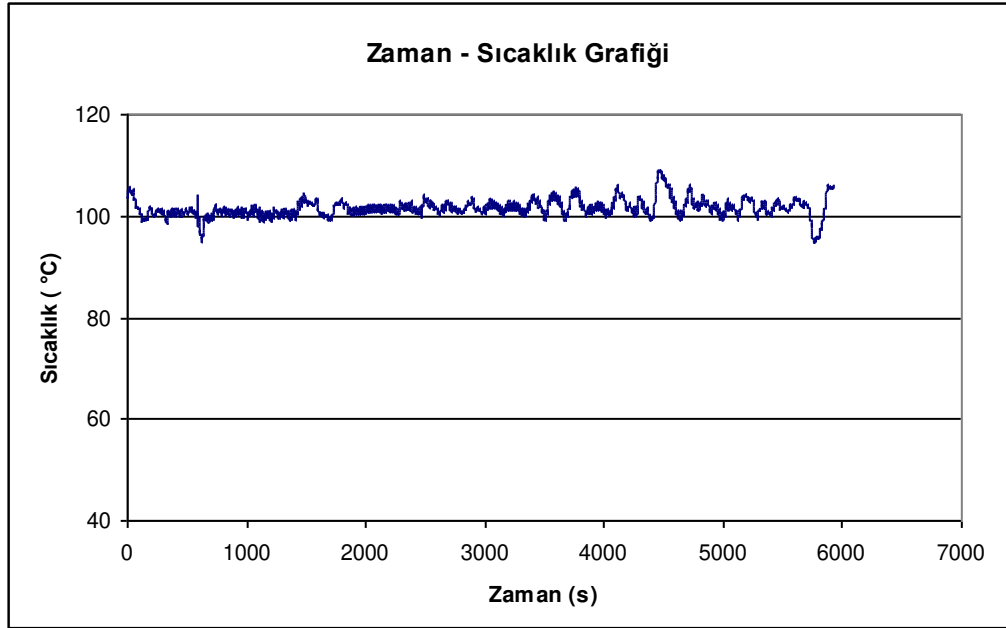
9. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARI

Deneysel çalışmalarda iki farklı üretim metoduyla polimer nanokompozit malzemeler elde edilmiştir. Bu yöntemlerden biri eş zamanlı üretim diğeri ise eriyikle harmanlama metodudur. Nanokompozitler elde edildikten sonra ilk önce % monomer dönüşümleri hesaplanmış ve molekül ağırlıkları ölçülmüş, sonrasında ise karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneysel 100 °C’de yatışkın halde gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu sıcaklıkta kalması için kendinden ayarlamalı PID kontrol yöntemi uygulanmış, visiDAQ programıyla sıcaklık kontrolü yapılmış ve reaktör bilgisayar ekranından takip edilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler süresince kaydedilen sıcaklık değerleri, deneyler sonrasında zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 9.1’de polistiren eldesi süresince, Şekil 9.2’de eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozit eldesi sırasında alınan sıcaklık değerlerinin zamana karşı grafikleri gösterilmiştir. (Diğer nanokompozit malzeme eldesi deneylerinde alınan verilere göre çizilen grafikler EK-2’de verilmiştir.)



Şekil 9.1. Polistiren eldesi süresince kontrol edilen sıcaklığın zamanla değişimi



Şekil 9.2. Eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozitin eldesi süresince kontrol edilen sıcaklığın zamanla değişimi

Polimerizasyon süresince kendinden ayarlamalı PID denetleyici ile sistem sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, PID denetleyicinin optimum ayar parametrelerinin bulunmasında genetik algoritma kullanılmıştır. Kullanılan optimum genetik parametre ve ayar parametre değerleri Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Polistiren ve nanokompozit malzeme deneyleri için kullanılan optimum genetik parametre ve ayar parametre değerleri

<i>Genetik parametre değerleri</i>	<i>Yığın genişliği</i>	<i>Çaprazlama olasılığı (p_c)</i>	<i>Mutasyon olasılığı (p_m)</i>	<i>Maksimum nesil sayısı (M)</i>
	30	% 60	% 2	100
<i>Kontrol parametreleri</i>	a_1	a_2	b_0	t_1
	-0,06559	0,25450	0,00088	-0,24588

Deney öncesinde son monomer dönüşümü ve sayıca ortalama molekül ağırlığı değerlerini elde etmek için optimal sıcaklık profili değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 9.2’de reaktör sıcaklığı için optimum işletim koşulları verilmiştir.

Çizelge 9.2. Reaktör sıcaklığı için optimum işletim koşulları

X_d (%)	M_{nd} (g/mol)	$T_{R,ilk}$ (°C)	t_f (s)	I_0 (mol/l)	V_t (l)
40	52 000	100	5915	0,00696	1

Polistiren deneylerinde önce yatışkın hal koşulları tespit edilmiştir. Bunun için 700 ml stiren ve 300 ml toluen kullanılmıştır. Reaktör ceketinden belli akış hızında (0,5 ml/s) ve belli soğutma suyu giriş sıcaklığında (20 °C) soğutma suyu geçirilmiştir. Reaktör dalgış ısıtıcı ile ısıtılmış ve yatışkın hal koşulları için soğuk su çıkış sıcaklığı ve dalgış ısıtıcıdan verilen ısı değeri okunmuştur. Çizelge 9.3’de polistiren deneyi için teorik yatışkın hal koşulları verilmiştir.

Çizelge 9.3. Polistiren deneyi için teorik yatışkın hal koşulları

$T_{reaktör}$ (°C)	T_{ssg} (°C)	$T_{ssç}$ (°C)	V_c' (ml/s)	Q (W)
100	20	79	0,5	149,8

9.1. Eş zamanlı üretim metoduyla nanokompozit elde edilmesi

Eş zamanlı üretim metoduyla nanokompozit elde edilmesinde soğutma ceketli camdan yapılmış olan reaktöre 700 ml stiren monomeri ve 160 ml çözücü toluen konulmuş, sistem 100 °C’de yatışkın hale gelinceye kadar beklenmiştir. Sistem yatışkın hale gelince belirlenen miktarda nanosilika 100 ml toluen içerisinde çözdürülerek 100 °C’de ve yine belirlenen akış hızında sisteme beslenmiştir. Akış hızları pompaların kalibrasyon eğrileri çizilerek ve beslemenin proses süresince devam etmesinin istenmesi üzerine hesaplanarak bulunmuştur. (Besleme pompalarının kalibrasyon eğrileri EK-3’te verilmiştir.) Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitte 40 ml toluen içerisinde çözdürülerek sisteme beslenmiştir. Deney süresi 5915 s olarak belirlenmiş ve deney süresince 1200, 2400, 3600, 4800 ve 5915.

saniyelerde olmak üzere 5'er ml numune alınıp 50 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Daha sonra bu numunelerden yararlanılarak dönüşüm değerleri hesaplanmış ve molekül ağırlıkları ölçülmüştür.

Bu deneysel çalışmalar nanosilikanın ağırlıkça 5 farklı oranlarda katılmasıyla yapılmıştır. Yapılan deneyler ve koşullar Çizelge 9.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 9.4. Eş zamanlı üretim metoduyla değişen silika miktarına bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerin verileri

Deney No	Nanosilika ağırlık yüzdesi	Nanosilika + toluen akımı			Benzoil peroksit (başlatıcı) + toluen akımı			Reaktör	
		Nanosilika miktarı (g)	Toluen miktarı (ml)	Akış hızı $\times 10^4$ (ml/s)	Benzoil peroksit miktarı (g)	Toluen miktarı (ml)	Akış hızı $\times 10^4$ (ml/s)	Stiren miktarı (ml)	Toluen miktarı (ml)
1	0,5	3,045	100	3,29	1,671	40	1,22	700	160
2	1	6,09	200	6,74	1,671	40	1,22	700	60
3	1,5	9,135	260	9,51	1,671	40	1,22	700	-
4	2	12,18	260	9,92	1,671	40	1,22	700	-

9.2. Polistiren üretimi ve eriyikle harmanlama metoduyla nanokompozit eldesi

Çalışmanın bu kısmında önce polimer edilmiş, daha sonra ağırlıkça istenen oranlarda silika eklenerek nanokompozit eldesi gerçekleştirilmiştir.

Polistiren eldesi için, 700 ml stiren ile 260 ml toluen polimer reaktörüne konulmuştur. Sistem 100^0 C'de yatışkın hale gelince sisteme, toluen içerisinde benzoil peroksit karışımı gönderilmesiyle deney başlatılmıştır. 5915 s olarak belirlenen deney süresinde 1200 saniye aralıklarla 5'er ml numune alınmıştır. Belirlenen süre dolduğunda deneye son verilmiş, elde edilen polimer numunesinden petri kabına dökülerek numuneler alınmıştır.

Polimerin eldesinden sonra nanokompozit elde etmek için polistirenden 175 ml alınarak eklenmesi gereken silika miktarları hesaplanmış, ortalama 10 nm çapındaki nanosilika ağırlıkça artan oranlarda ilave edilmiştir. Çizelge 9.5'te ilave edilecek silika miktarları, EK-4'te ise bu miktarların hesap tablosu verilmiştir. Belirlenen miktarlardaki nanosilika tenecikleri polimere eklenerek yüksek hızda (300 rpm) ve 120 °C sıcaklıkta homojenliği sağlayabilmek için 10 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra petri kaplarına dökülerek numuneler alınmıştır.

Çizelge 9.5. Üretimi eriyikle harmanlama metoduyla gerçekleştirilen nanokompozitler için elde edilen polistirene eklenecek silika miktarları

	<i>Eklenecek silika ağırlığı (g)</i>
% 0,5 silika	0,708
% 1 silika	1,438
% 1,5 silika	2,356
% 2 silika	2,789

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda 1 adet polistiren ve 8 adet nanokompozit numunesi elde edilmiştir. Bunlardan 4'ü, polimerleşme ve nanokompozitin eş zamanlı oluşmasıyla; 4'ü önce polimerizasyon, sonrasında silika ilave edilmesiyle elde edilen nanokompozitlerdir.

Elde edilen örneklerin ilk önce monomer dönüşümleri hesaplanmış ve molekül ağırlıkları ölçülmüş daha sonra çeşitli analizler yapılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Stirenin dönüşüm hesabı

Monomerden polimere dönüşüm hesabı, reaktörden belli aralıklarla alınan numuneler kullanılarak yapılmıştır. 5 ml'lik numuneler, içinde 50 ml metanol bulunan beherlere alınarak çöktürülmüştür. Birkaç gün bekletildikten sonra, boş tartımı alınan süzgeç kağıtlarından süzülerek desikatörde kurutulmuştur. Kurutulmuş süzgeç kağıtlarının dolu tartımı da alınarak, dönüşüm hesabı aşağıdaki denklem kullanılarak yapılmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{P_w V_T}{V_N \rho_{ST} V_{ST}} \quad (9.1)$$

Burada V_T son reaktör hacmi, V_{ST} stiren hacmi ve ρ_{ST} stirenin yoğunluk değeridir ($0,87 \text{ g/cm}^3$). P_w ise her bir numuneye ait süzgeç kağıtlarının dolu tartım ve boş tartımları arasındaki farkı göstermektedir.

Alınan numunelere göre hesaplanan % monomer dönüşümleri Çizelge 9.6'da gösterilmiş, örnek hesaplama EK-5'te verilmiştir.

Çizelge 9.6. Monomer dönüşüm sonuçları

		% 0 silika	% 0,5 silika	% 1 silika	% 1,5 silika	% 2 silika
$t=1200 \text{ sn}$	Numune Miktarı	0,125	0,434	0,351	0,622	0,185
	Dönüşüm (%)	4,11	14,25	11,53	20,43	6,08
$t=2400 \text{ sn}$	Numune Miktarı	0,501	0,886	0,423	0,771	0,457
	Dönüşüm (%)	16,45	29,1	13,89	25,32	15,01
$t=3600 \text{ sn}$	Numune Miktarı	0,860	1,271	0,651	0,850	0,936
	Dönüşüm (%)	28,24	41,74	21,38	27,91	30,74
$t=4800 \text{ sn}$	Numune Miktarı	0,926	1,285	0,720	1,061	1,27
	Dönüşüm (%)	33,69	42,20	23,65	34,84	41,71
$t=5915 \text{ sn}$	Numune Miktarı	1,511	1,598	1,207	1,065	1,659
	Dönüşüm (%)	49,62	52,48	39,64	34,98	54,48

Deneyler sonucu elde edilen % dönüşüm değerlerine bakıldığında, bu değerlerin 35 ile 55 arasında değiştiği görülmektedir.

Molekül ağırlığı tayini

Molekül ağırlığı tayini için, gerçekleştirilen 5 deneyden 1200, 2400, 3600, 4800 ve 5915. saniyelerde alınan numunelerden, polimer oluşturulduktan sonra içine katılan silika oranına bağlı olarak elde edilen nanokompozit malzemelerden ise deney sonunda alınan birer numune için bu analiz gerçekleştirilmiştir.

Tayin için öncelikle referans olarak kullandığımız toluenin geçiş süresi belirlenmiştir. Bu süre 76 s olarak tespit edilmiştir. Daha sonra numunelerden 0,2 g alınarak bu 20 ml toluen içerisine karıştırılmıştır. Böylece %1'lik derişim elde edilmiştir. Daha sonra bu karışım seyreltilerek istenen derişim oranları sağlanmış, numunelerin istenen derişimdeki çözeltilerinde geçiş süreleri belirlenmiş, bu doğrultuda hesaplamalar yapılmıştır. Çizelge 9.7'de seyreltme için eklenmesi gereken toluen miktarları gösterilmiştir.

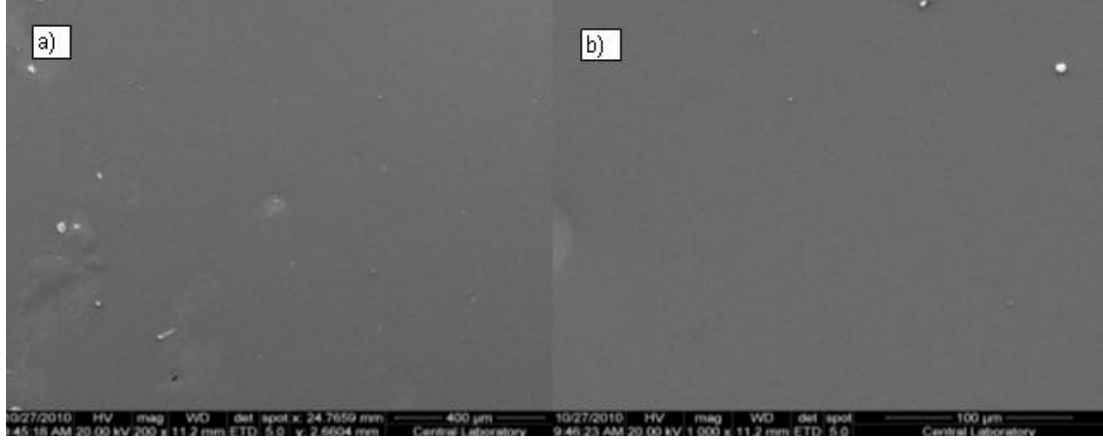
Çizelge 9.7. Molekül ağırlığı tayini için alınan ilk numunenin seyreltilmesi için gereken toluen miktarları

<i>Çözelti Derişimi</i>	<i>Eklenmesi Gereken Toluen Miktarı</i>
% 1	20
% 0,8	5
% 0,6	8,33
% 0,4	16,67
% 0,2	50

Molekül ağırlıklarının belirlenmesi için yapılan örnek hesaplama EK-6'da, diğer deneylerin hesaplanan değerleri ise tablo şeklinde EK-7'de verilmiştir. Tüm numuneler için elde edilen dönüşüm ve Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak viskozimetre yöntemiyle elde edilen molekül ağırlık değerleri Çizelge 9.8'de sunulmuştur.

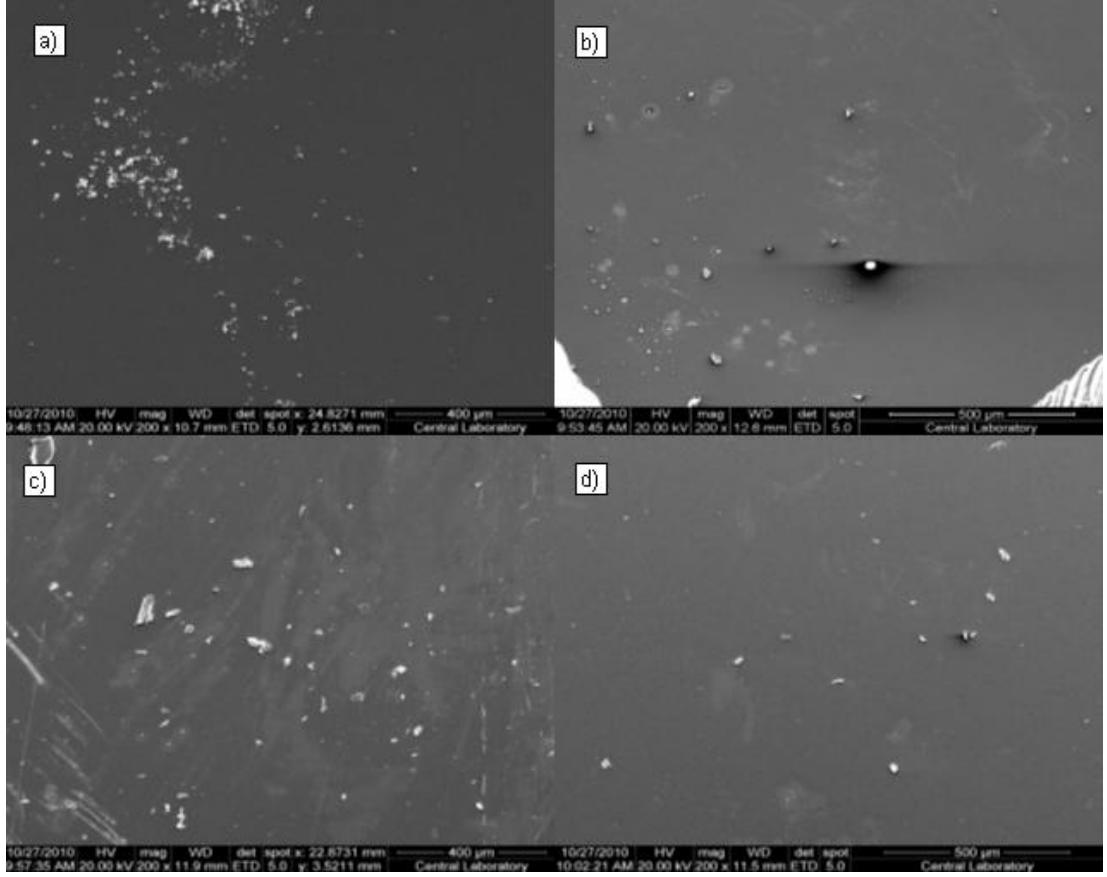
Çizelge 9.8. Polistiren eldesi % dönüşüm ve ortalama molekül ağırlığı değerleri

	<i>t</i>	<i>1200 sn</i>	<i>2400 sn</i>	<i>3600 sn</i>	<i>4800 sn</i>	<i>5915 sn</i>
% 0 silika (polistiren)	% Dönüşüm	4,11	16,45	28,24	33,69	49,62
	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)	114390	116421	90736	57888	55065
<i>Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozit malzemeler</i>						
% 0,5 silika	% Dönüşüm	14,25	29,1	41,74	42,20	52,48
	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)	136633	121639	86534	99382	86747
% 1 silika	% Dönüşüm	11,53	13,89	21,38	23,65	39,64
	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)	50112	49236	47051	44864	44839
% 1,5 silika	% Dönüşüm	20,43	25,32	27,91	34,84	34,98
	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)	37226	61949	41584	54304	51768
% 2 silika	% Dönüşüm	6,08	15,01	30,74	41,71	54,48
	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)	132241	143269	129637	116783	119948
<i>Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozit malzemeler</i>						
Polistiren + % 0,5 silika	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)					72800
Polistiren + % 1 silika	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)					113019
Polistiren + % 1,5 silika	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)					129705
Polistiren + %2 silika	Ortalama molekül ağırlığı (M_n)					131496

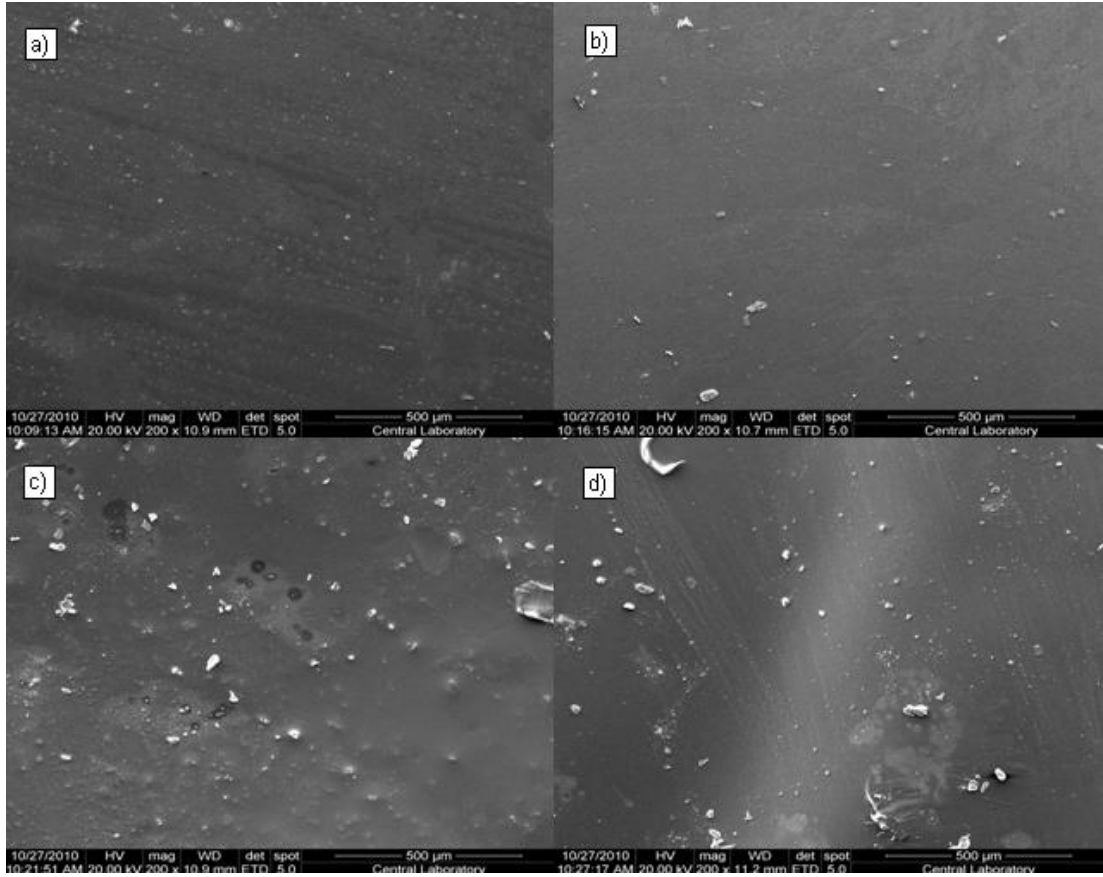
SEM mikrografları

Resim 9.1. Elde edilen polistirenin SEM mikrografları a) 200 büyütme
b) 1 000 büyütme

Üretilen polistirene ait Resim 9.1'deki SEM mikrografi incelendiğinde içerisinde herhangi bir takviye malzemesi olmadığı için her iki büyütme oranında da düz bir yüzey görüntüsü elde edilmiştir.

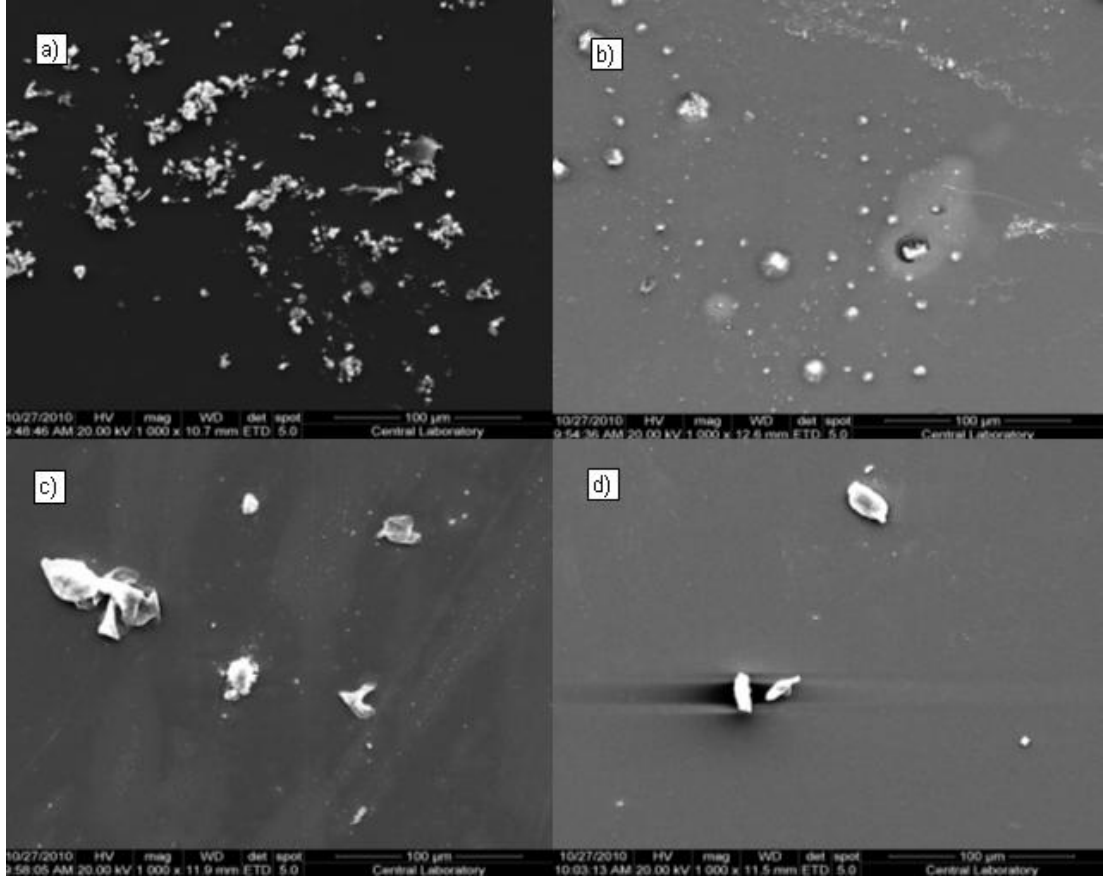


Resim 9.2. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 200 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika

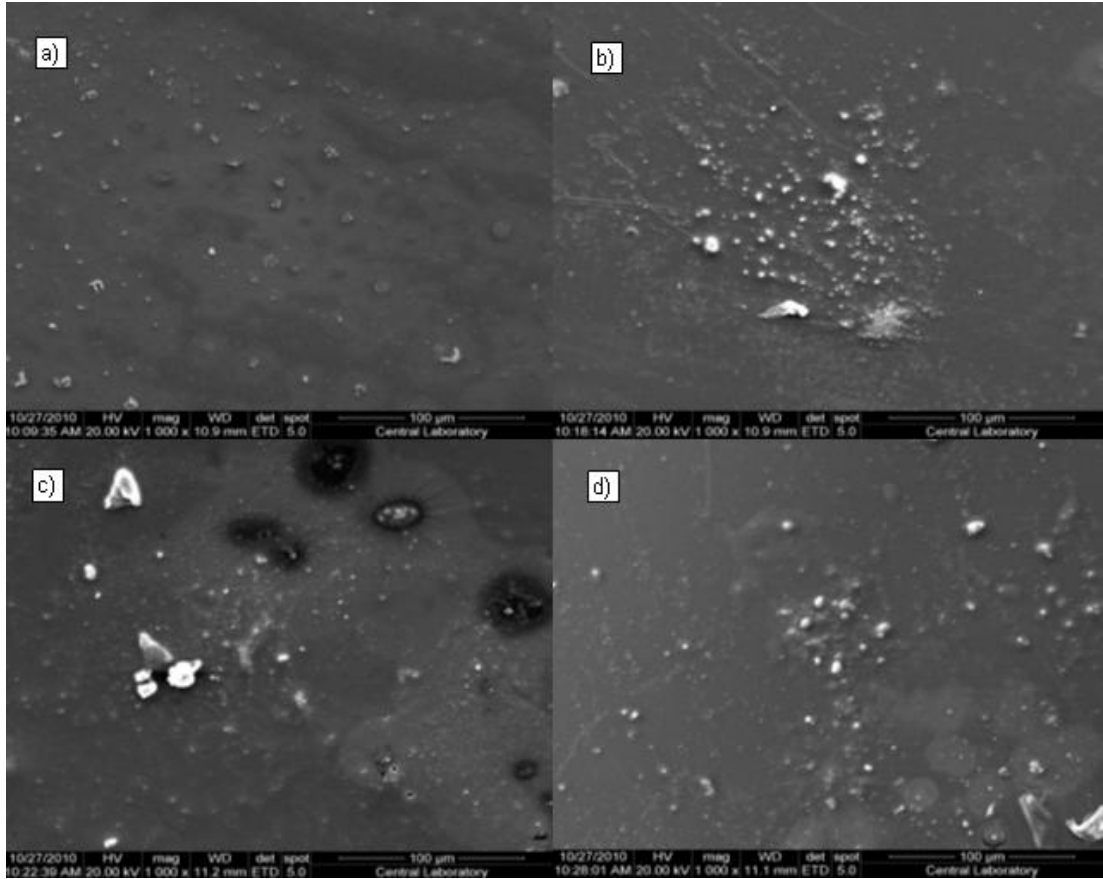


Resim9.3. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 200 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika

Resim 9.2 ve 9.3'te 200 büyütmede görüntü alınan SEM mikrografları verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde silika partiküllerinin varlığı belirgin olarak görülmüştür.

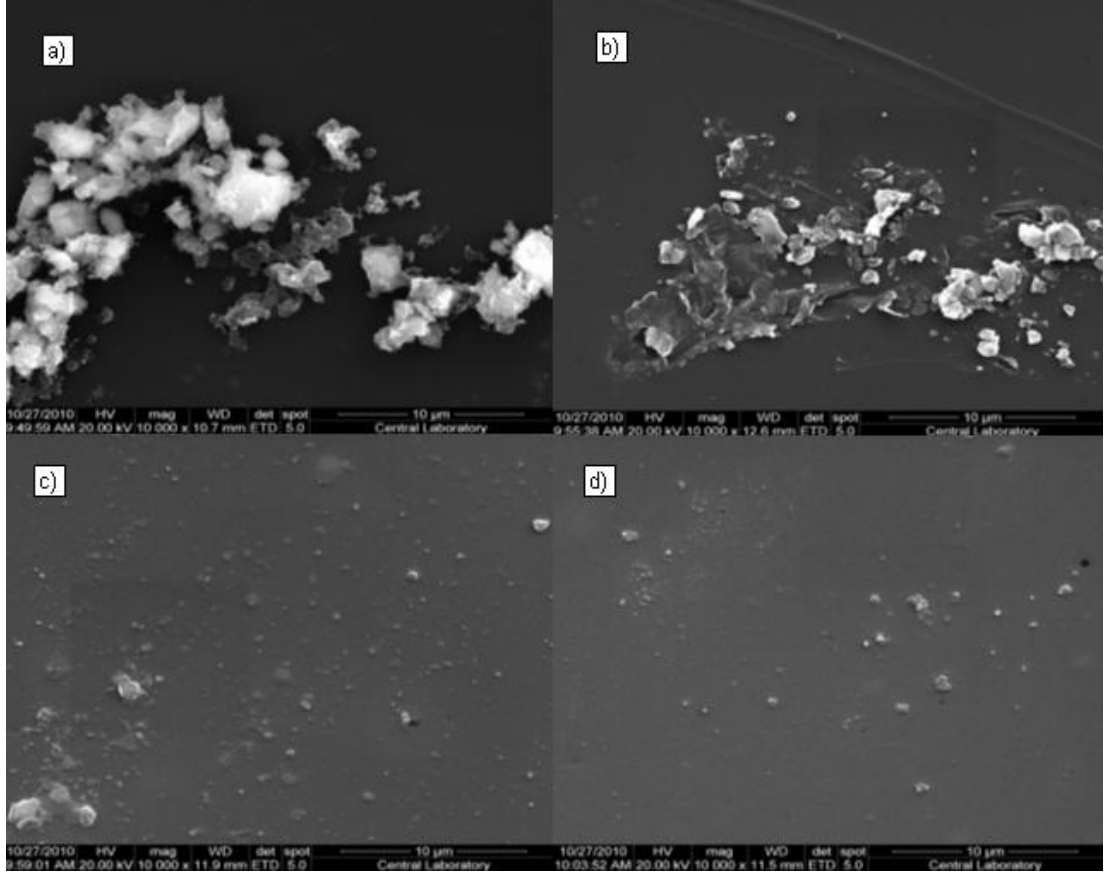


Resim 9.4. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 1 000 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika

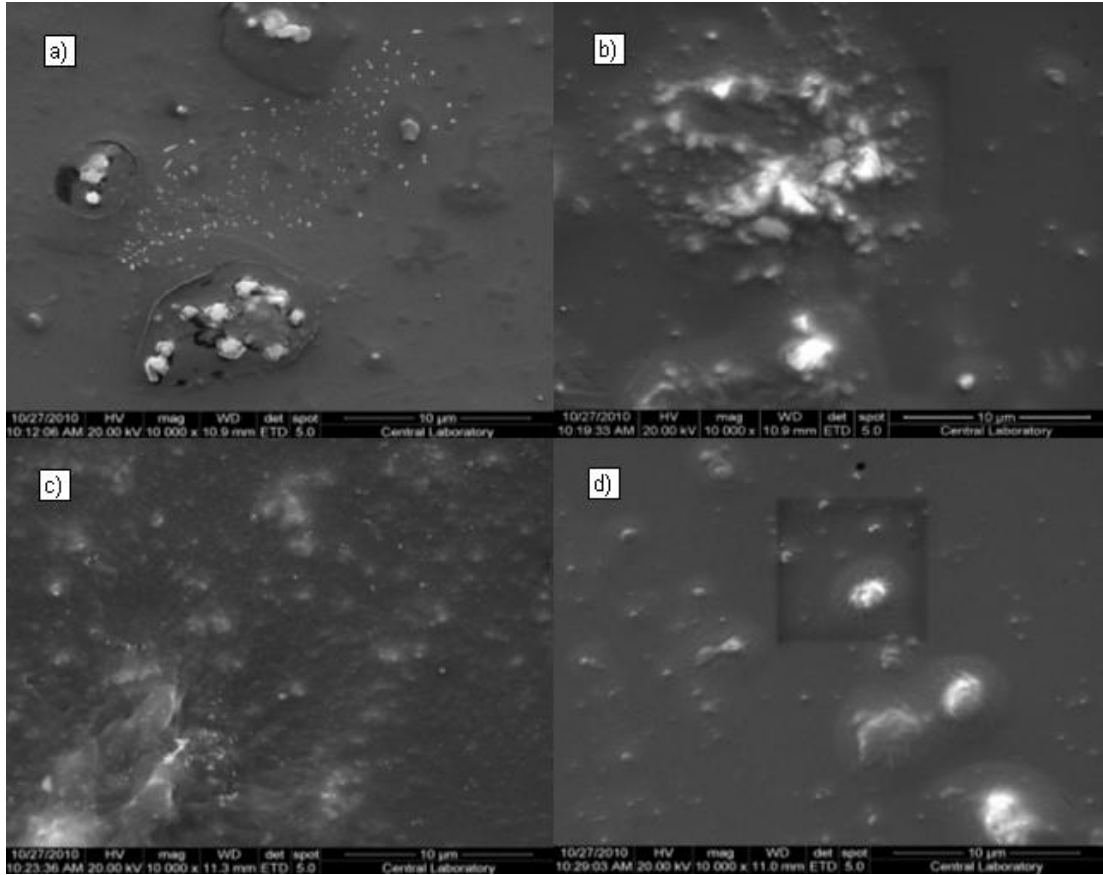


Resim 9.5. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 1 000 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika

Resim 9.4 ve Resim 9.5'te 1 000 büyütme oranında çekilen görüntülerde silika tanecikleri daha net görülmüş ve silika taneciklerinin polimer matris içerisinde düzgün olmayan bir dağılım sergilediği belirlenmiştir.

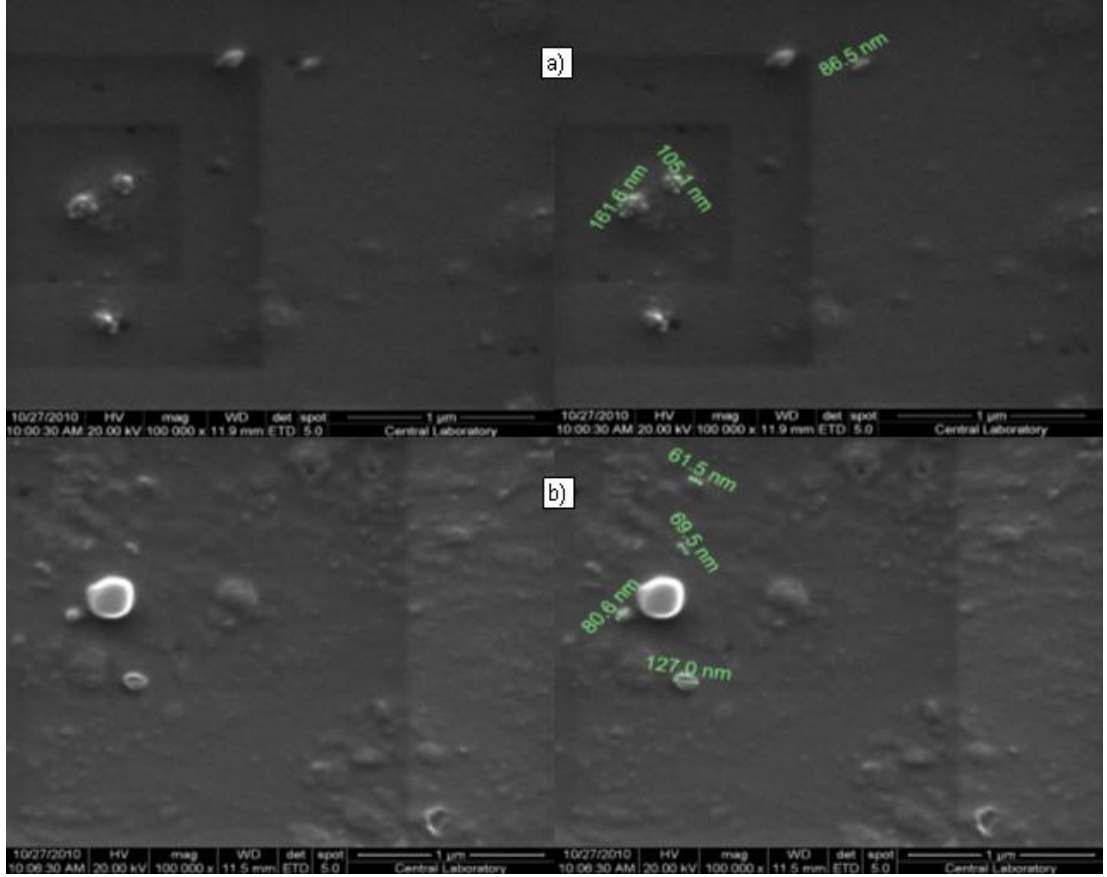


Resim 9.6. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 10 000 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika

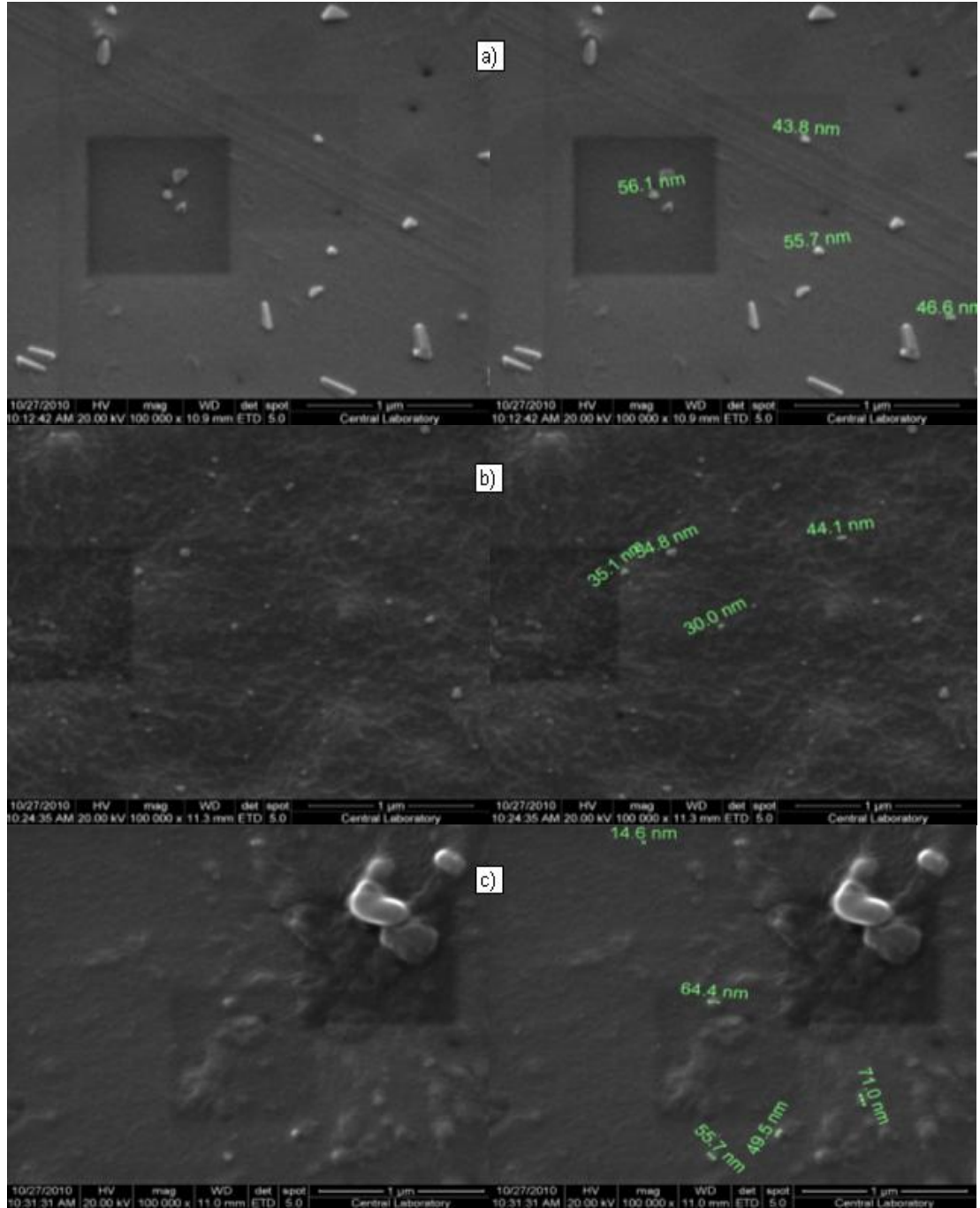


Resim 9.7. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 10 000 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 0,5 silika b) % 1 silika c) % 1,5 silika d) % 2 silika

10 000 büyütme oranında alınan SEM görüntülerine ait Resimler 9.6 ve 9.7’de verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde silika taneciklerinin polimer içerisinde yığılmalar oluşturduğu ve düzgün olmayan bir dağılım sergilediği diğer görüntülerde olduğu gibi görülmüştür.



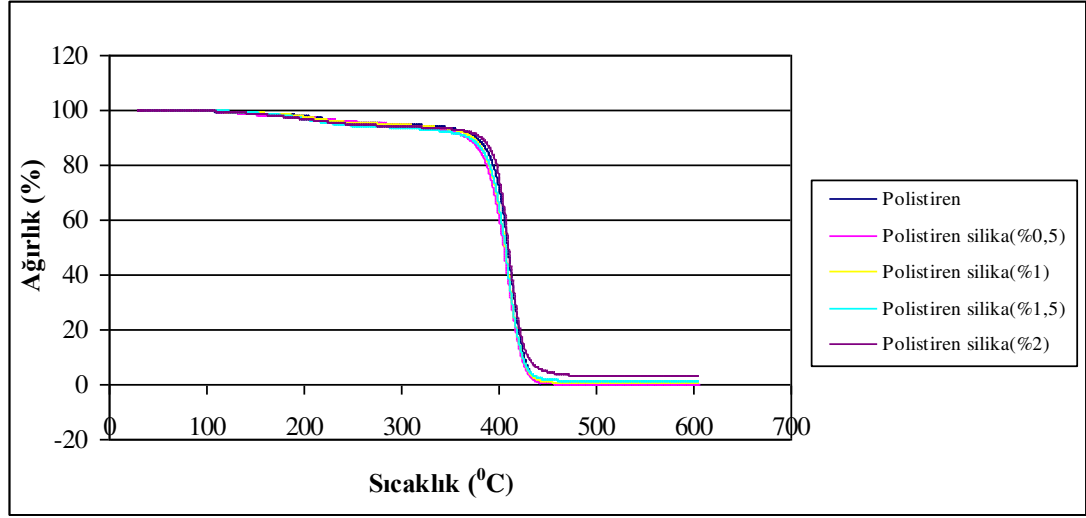
Resim 9.8. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 100 000 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 1,5 silika b) % 2 silika



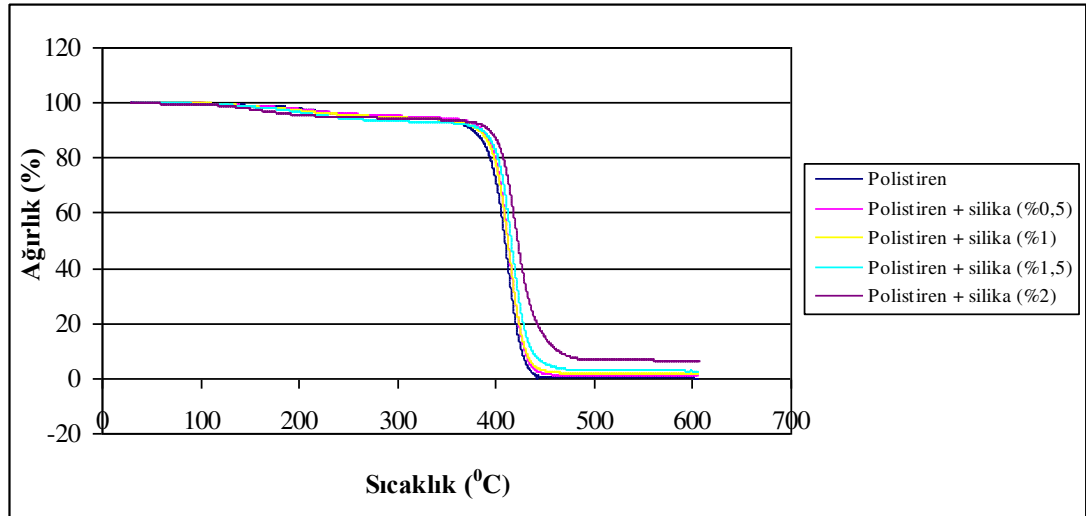
Resim 9.9. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin 100 000 büyütmedeki SEM mikrografları
a) % 0,5 silika b) % 1,5 silika c) % 2 silika

SEM görüntüleri alınırken boyut değerlendirmesi yapabilmek adına 100 000 büyütme oranında gözlenen taneciklerin ölçüleri alınmış ve değerlendirilmiştir.

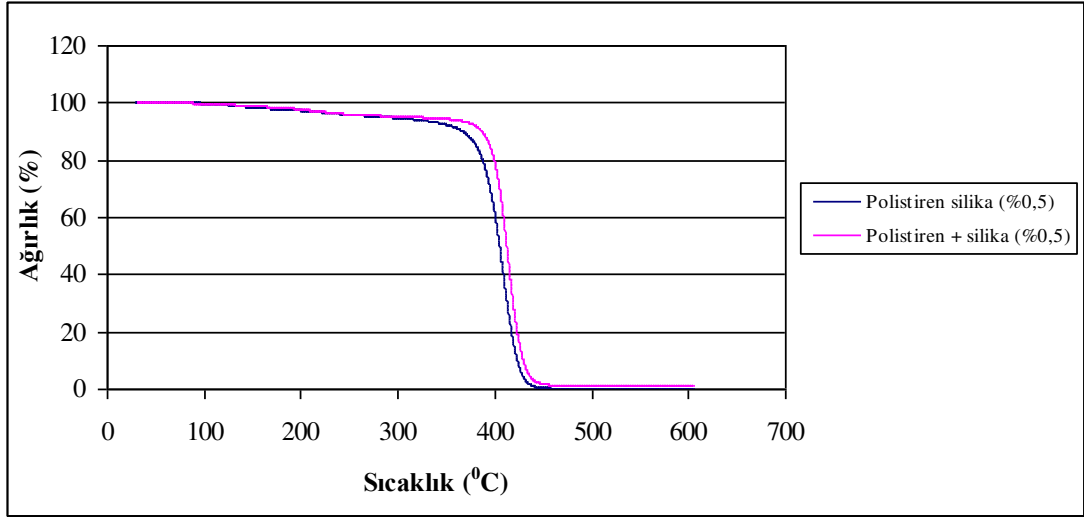
TGA termogramları



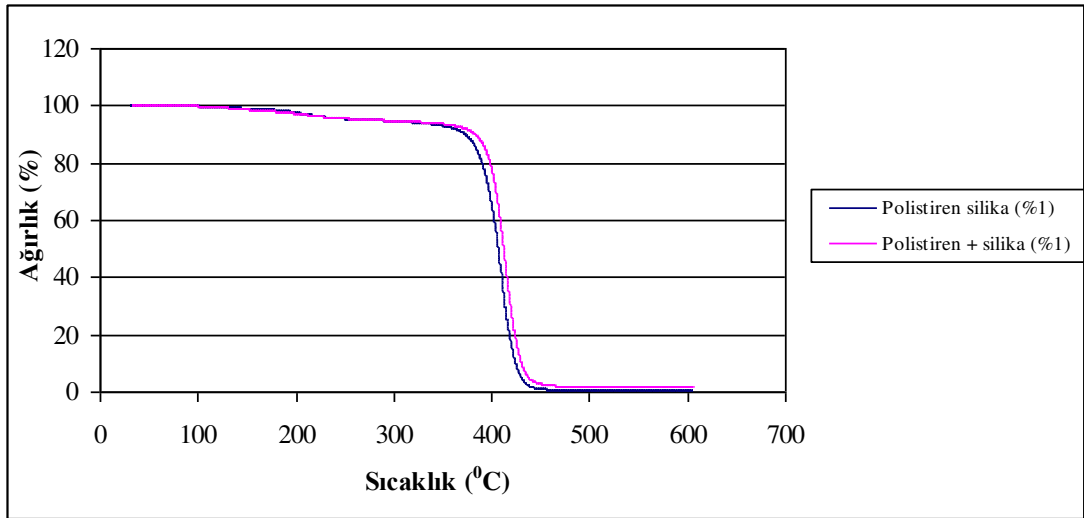
Şekil 9.3. Polistiren ve eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin TGA termogramları



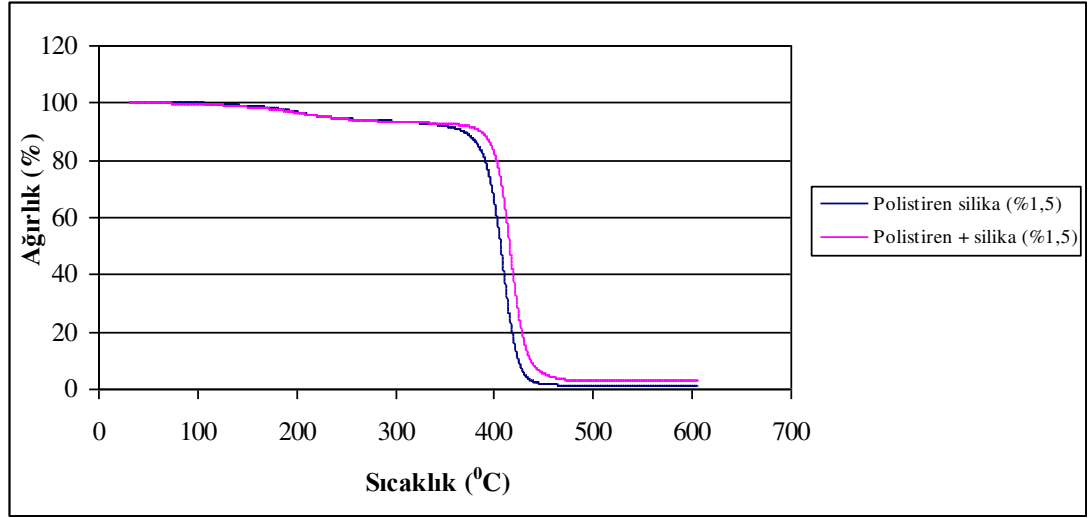
Şekil 9.4. Polistiren ve eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen farklı silika oranlarındaki nanokompozit malzemelerin TGA termogramları



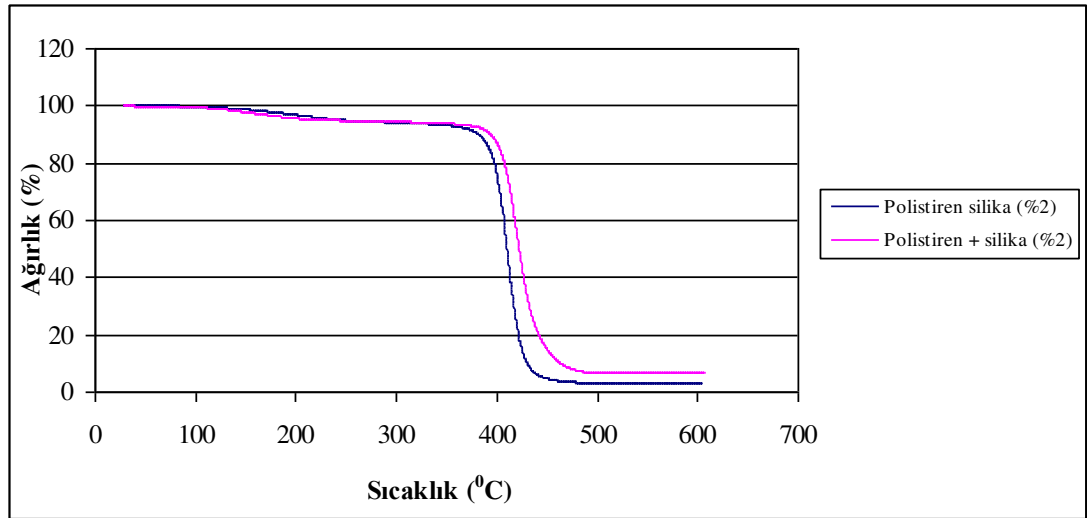
Şekil 9.5. İki farklı üretim metoduyla elde edilmiş % 0,5 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları



Şekil 9.6. İki farklı üretim metoduyla elde edilmiş % 1 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları



Şekil 9.7. İki farklı üretim metoduyla elde edilmiş % 1,5 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları



Şekil 9.8. İki farklı üretim metoduyla elde edilmiş % 2 silika içeren nanokompozit malzemelerin TGA termogramları

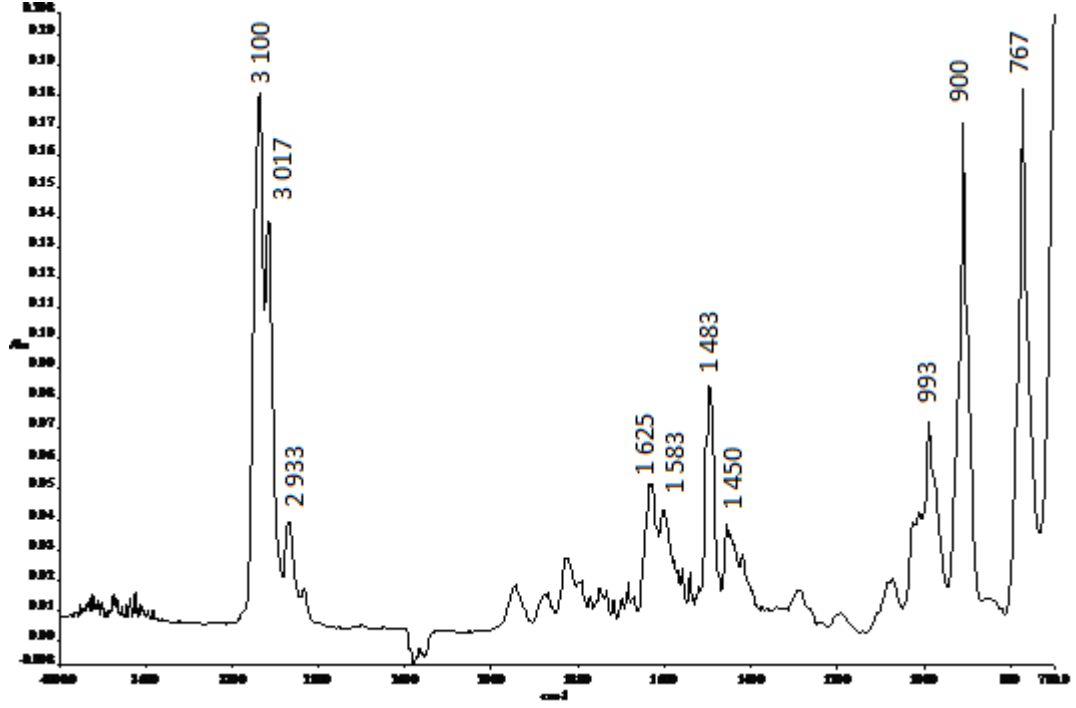
Polistiren silika eğrileri, eş zamanlı üretim metoduyla; polistiren+silika eğrileri ise eriyikle harmanlama methoduyla elde edilmiş nanokompozit malzemeleri göstermektedir.

Çizelge 9.9. Nanokompozitlerin TGA termogramlarından elde edilen sonuçlar

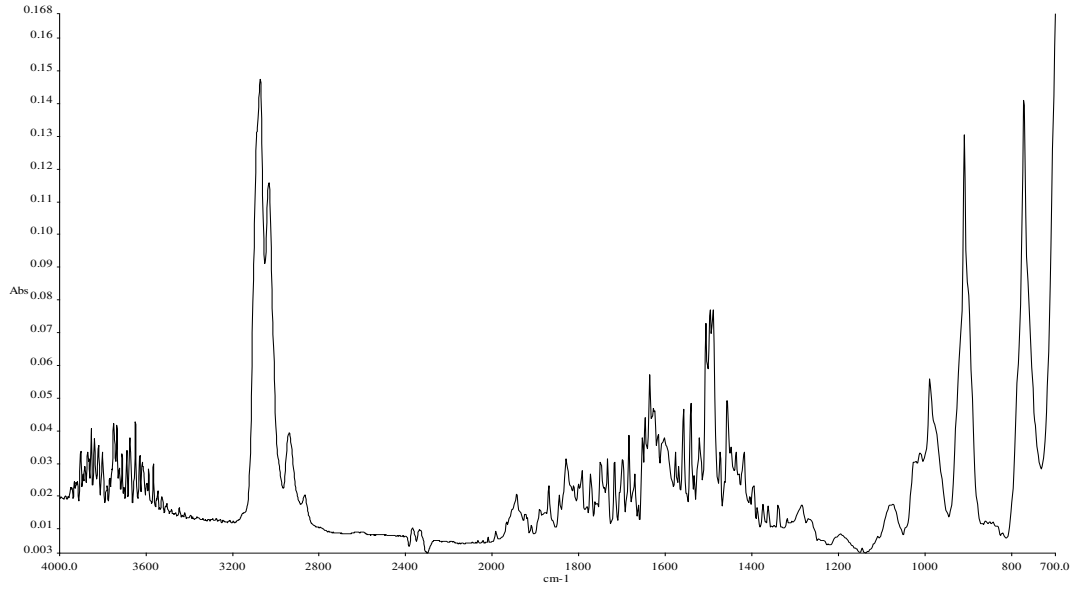
		<i>Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)</i>	<i>Bozunmanın bittiği sıcaklık (°C)</i>	<i>Bozunmadan kalan kütle miktarı (%)</i>
	Polistiren	355	480	0,225
<i>Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozitler</i>	% 0,5 silika	357	481	0,260
	% 1 silika	358	481	0,541
	% 1,5 silika	359	482	1,246
	% 2 silika	359	484	3,040
<i>Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitler</i>	% 0,5 silika	357	482	0,940
	% 1 silika	358	484	1,719
	% 1,5 silika	359	485	2,784
	% 2 silika	360	488	6,569

Gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen numunelerin TGA termogramları karşılaştırmalı olarak değerlendirilebilmesi için aynı üretim metoduna göre ve aynı silika oranı, farklı üretim metodlarına göre farklı grafiklerde gösterilmiş, bu grafiklerde Şekil 9.2'den Şekil 9.7'ye kadar olan aralıktaki grafiklerle verilmiştir. Grafiklerden ve deney verilerinden elde edilen bozunmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile bozunmadan kalan kütle miktarları Çizelge 9.9'da verilmiştir.

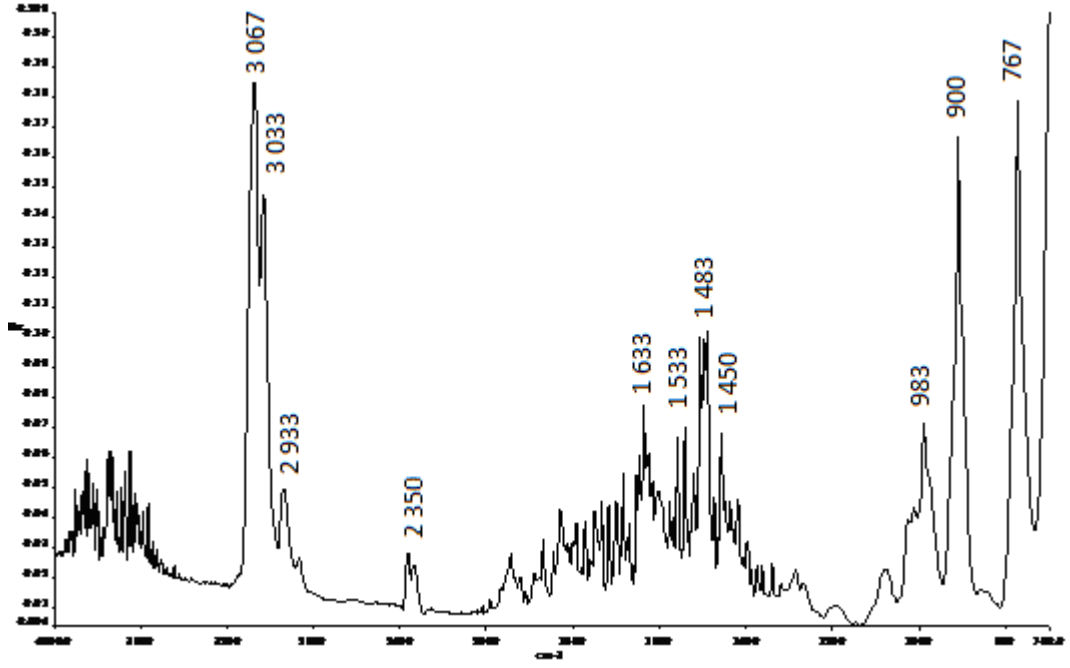
FTIR spektrumları



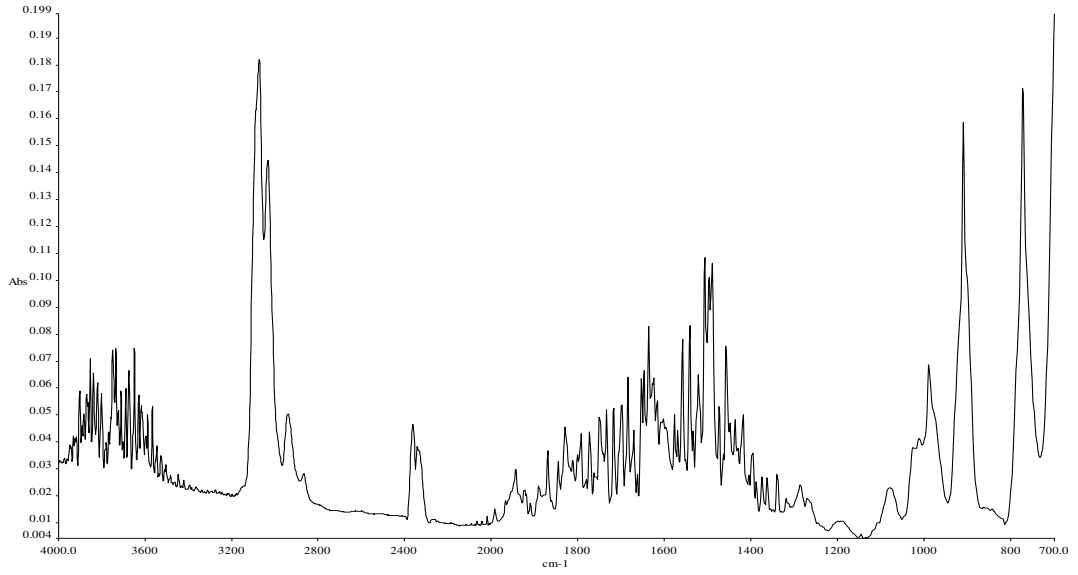
Şekil 9.9. Elde edilen polistirenin FTIR spektrumu



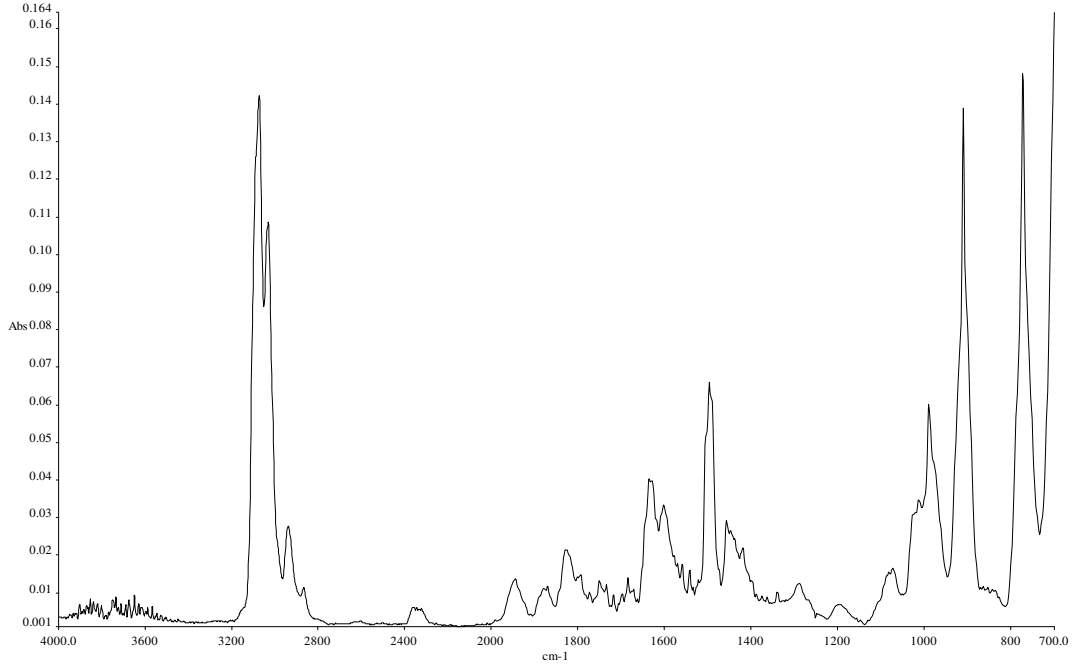
Şekil 9.10 Eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu



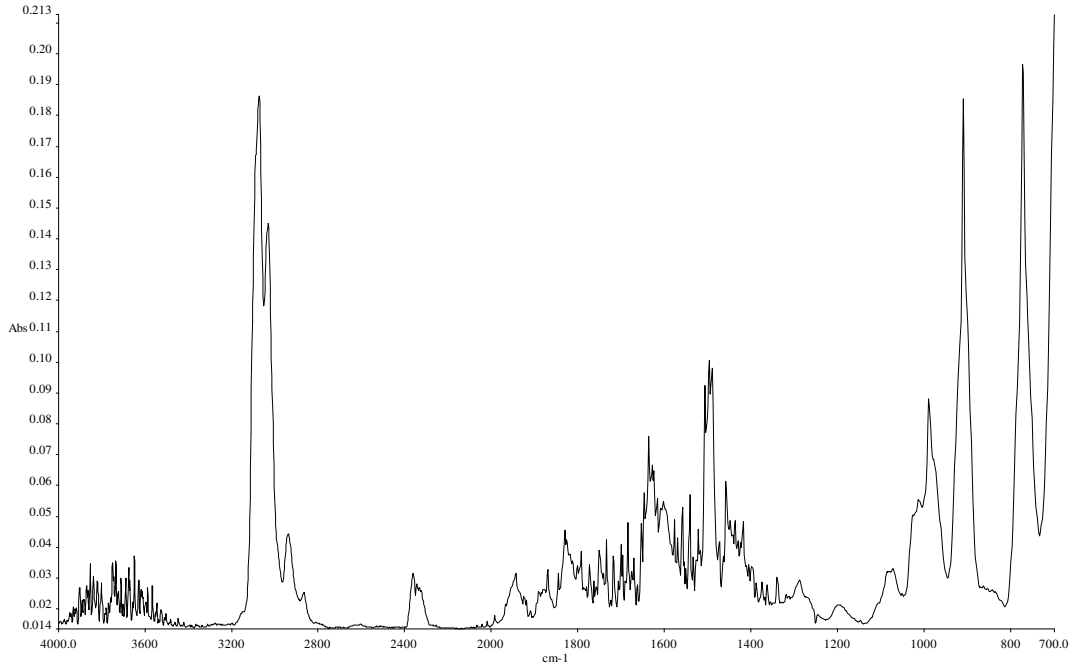
Şekil 9.11. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu



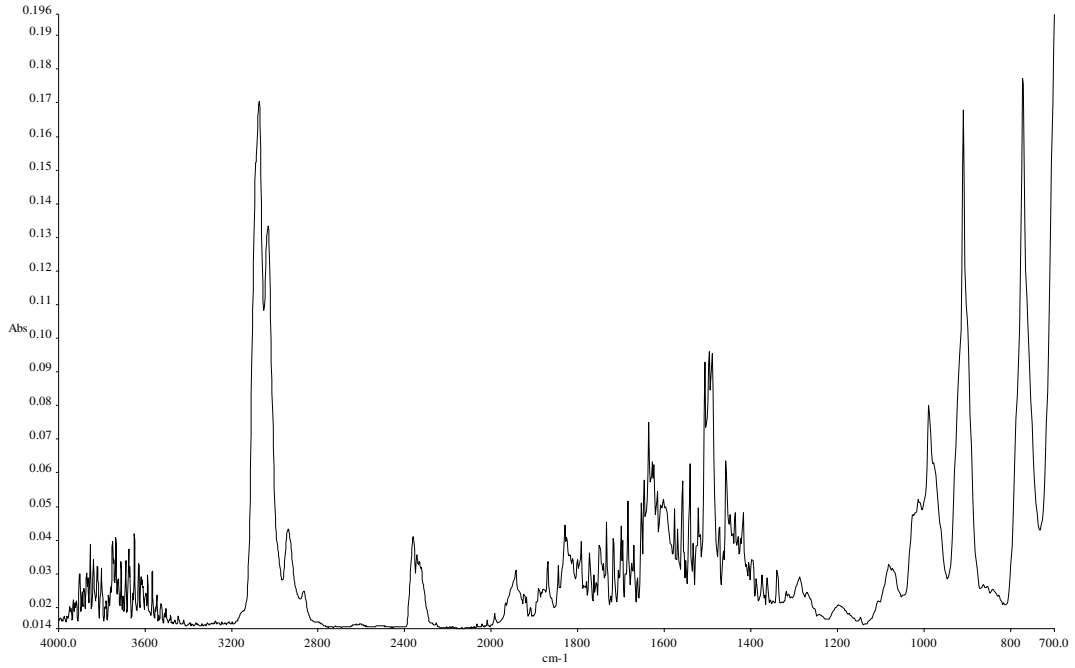
Şekil 9.12. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu



Şekil 9.13. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 2 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu



Şekil 9.14. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu



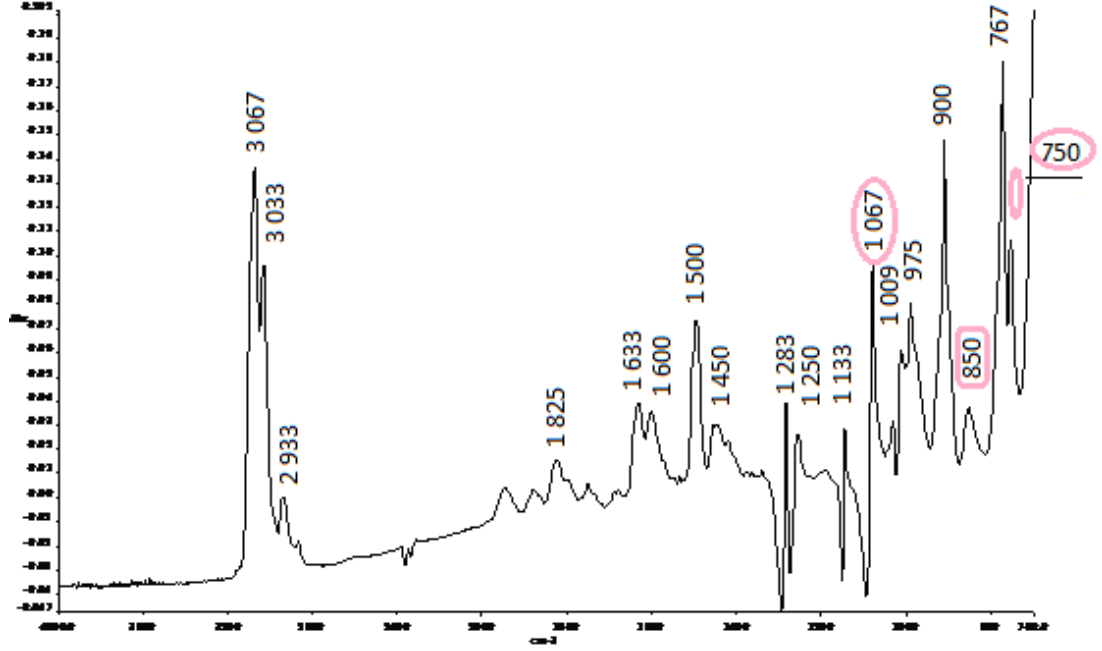
Şekil 9.15. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen % 1 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

Deneyler sonucu elde edilen polistiren, eş zamanlı üretim metoduyla üretilen nanokompozitler ve eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen % 0,5 ve % 1 silika içeren nanokompozitlere ait spektrumlarında birbiriyle hemen hemen aynı frekanslarda olan pikler görülmüştür. Örnek olarak Şekil 9.9’da polistirene ait FTIR spektrumu Şekil 9.11’de ise eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 silika içeren nanokompozite ait FTIR spektrumu üzerinde piklerin frekansları belirtilmiştir. Spektrumlarda görülen pikler frekans aralığına göre yorumlanmış, bağlar ve bileşik tipleri Çizelge 9.10’da verilmiştir.

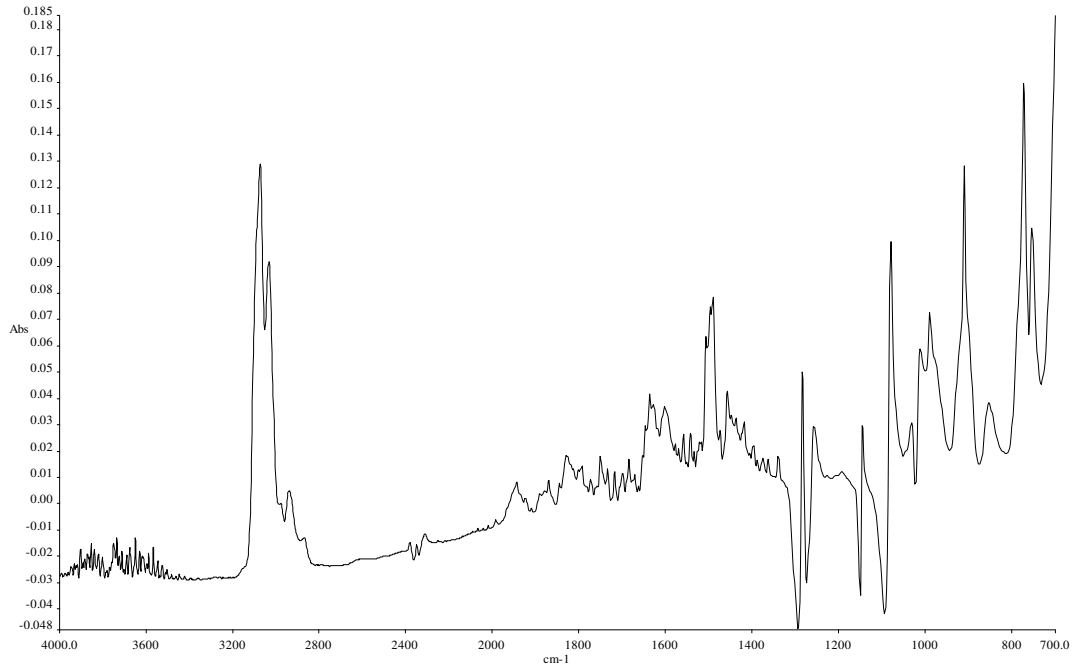
Çizelge 9.10. Bazı organik grupların frekansları [Skoog ve ark., 1998]

<i>Bağ</i>	<i>Bileşik Tipi</i>	<i>Frekans cm⁻¹</i>	<i>Şiddet</i>
C-H	Alkenler	3 010 - 3 100	Orta
C-H	Alkenler	675 - 995	Kuvvetli
C-H	Aromatik Halkalar	690 - 900	Kuvvetli
C=C	Aromatik Halkalar	1 500 – 1 600	Değişken
C-H	Alkanlar	1 340 – 1 480	Kuvvetli
		2 850 – 2 970	Kuvvetli

Yukarıda bahsedilen numunelere ait spektrumlarda silika yapısına ait bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 9.16. Eriyikle harmanlama yoluyla elde edilen % 1,5 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu



Şekil 9.17. Eriyikle harmanlama yoluyla elde edilen % 2 silika içeren nanokompozit malzemenin FTIR spektrumu

Silika son derece zayıf IR spektrumuna sahiptir. IR spektrumu iyi bilinmekle birlikte en kuvvetli piki 1100 cm^{-1} civarında gözlemlenir. Piklerin pozisyonlarının ve pik sayılarının çeşitlenmesi silikanın formuna, amorf ya da kuvars yapısına da bağlıdır.

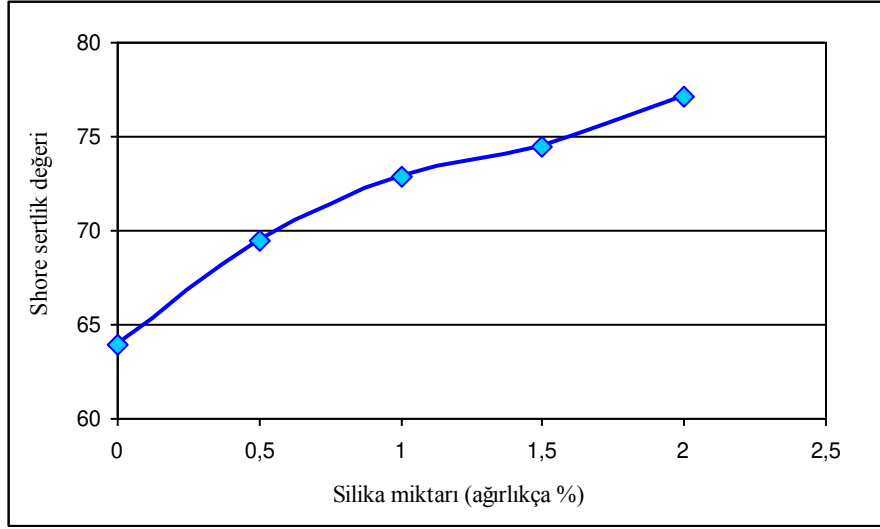
Eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen % 1,5 ve % 2 silika içeren nanokompozitlerin FTIR spektrumunda, polistirenin ve diğer nanokompozitlerin spektrumlarından farklı olarak silika pikleri gözlenmiştir. 1067 cm^{-1} de silikanın en güçlü piki olan Si-O-Si bağına ait pik, 850 ve 750 cm^{-1} de ise O-Si-O bağına ait olarak değerlendirilebilen pikler görülmüştür. [Waseem ve ark., 2009]

Sertlik deneyi sonuçları

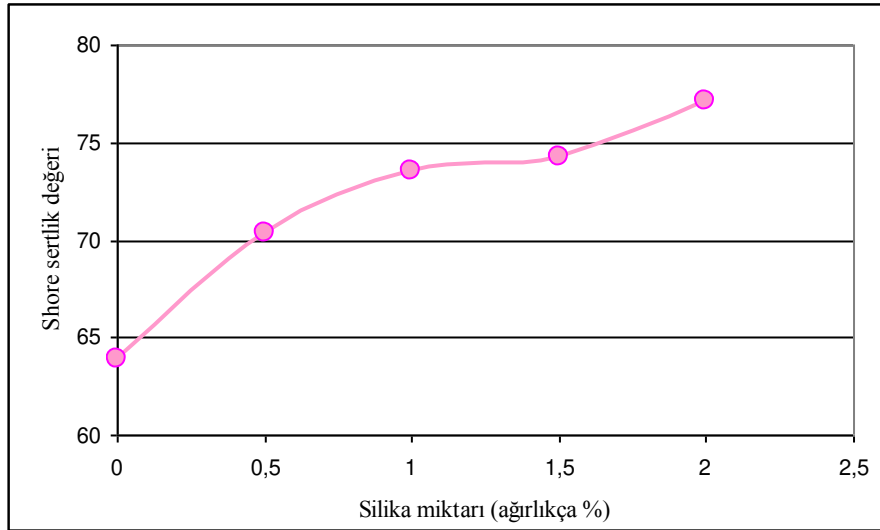
Bareiss HPE-II-Shore D sertlik ölçüm cihazıyla polistiren ve diğer 8 nanokompozit numunelerinin shore sertliğine bakılmıştır. Numunenin farklı yüzeylerinde 5 farklı sertlik değeri ölçülmüş ve bu değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Ölçülen değerler Çizelge 9.11’de verilmiş, Şekil 9.18 ve Şekil 9.19’da grafiğe dökülerek silika miktarına bağlı olarak meydana gelen değişimler değerlendirilmiştir.

Çizelge 9.11. Polistiren ve nanokompozitlerin shore sertlik değerleri

	Numune	Sertlik Ölçüm Değerleri (Shore D)					
		1	2	3	4	5	Ortalama
	Polistiren	64,9	62,5	59,7	63,3	62,8	63,9
<i>Eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen nanokompozitler</i>	% 0,5 silika	71,5	68,8	70,1	70,5	66,2	69,42
	% 1 silika	63,9	78,9	69,8	73,0	78,6	72,84
	% 1,5 silika	70,9	73,7	78,9	72,4	76,2	74,42
	% 2 silika	81,9	74,9	77,6	69,7	81,3	77,08
<i>Eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen nanokompozitler</i>	% 0,5 silika	70,2	69,8	68,5	73,1	70,0	70,32
	% 1 silika	72,3	75,8	70,8	72,9	76,1	73,58
	% 1,5 silika	75,8	72,8	69,3	76,2	77,2	74,26
	% 2 silika	79,7	76,6	74,7	78,8	75,9	77,14



Şekil 9.18. Polistiren ve eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozitlerin artan silika miktarına göre sertlik değerleri



Şekil 9.19. Polistiren ve eriyikle harmanla metoduyla elde edilen nanokompozitlerin artan silika miktarına göre sertlik değerleri

Shore sertlik grafiklerinde artan silika miktarına bağlı olarak malzemelerin sertliklerinin arttığı görülmüştür. Üretim metodları bazında değerlendirildiğinde artışların hemen hemen aynı oranlarda olduğu belirlenmiş, her iki üretim metoduyla elde edilen % 2 silika içeren nanokompozitlerin sertlik değeri 77 olarak ölçülmüştür.

10. YORUM VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada iki farklı üretim metoduyla polistiren/silika nanokompozitleri eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu arada reaktör sıcaklığı kendinden ayarlamalı PID (STPID) denetleyici ile kontrol edilmiş, optimum genetik parametre ve ayar parametre değerleri kullanılarak hedeflenen monomer dönüşüm ve molekül ağırlığı değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Daha sonra nanokompozitler için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneyler öncesinde optimum parametreler ile yapılan çalışmalarda, hedeflenen % monomer dönüşüm değeri 40, sayıca ortalama molekül ağırlığı değeri ise 52 000 g/mol olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda monomer dönüşüm değerlerine bakıldığında % 1,5 silika içeren nanokompozit malzeme de monomer dönüşümünün % 35 değerinde kaldığı, diğerlerinin hedef değere yakın olduğu belirlenmiştir (Çizelge 9.6). Polimerizasyon sırasındaki sıcaklık değişimleri incelendiğinde, % 1,5 silika içeren nanokompozit eldesi deneyinde prosesin sonlarında sıcaklık salınımların fazla olduğu ve bunun da dönüşümü olumsuz etkilediği ve hedeflenen değere ulaşamadığı görülmektedir. Sonuç olarak polimerizasyon prosesi sırasında sıcaklık kontrolünün hedef değerlere ulaşmada çok önemli olduğu ve meydana gelen kısa süreli sapmaların bile prosesi olumsuz etkilediği söylenebilir. Polimer reaktörlerinin kontrolü ve ölçümü polimer kinetiğinin ve fiziksel mekanizmanın karmaşık olmasından dolayı önemli bir problemdir. Polimerizasyon mekanizması ayrıca adsorbe edilen nanosilika partiküllerinden de etkilenebilir.

Deney sonuçlarında elde edilen molekül ağırlığı değerleri incelendiğinde ilk göze çarpan, nanokompozitlerin üretim metoduna bağlı olarak molekül ağırlıklarında açıkça görülen farktır (Çizelge 9.8). Eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen nanokompozitlerin molekül ağırlığında, eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen nanokompozitlerin molekül ağırlığına göre gözle görülen bir yükseklik mevcut olup içerdiği silika oranına bağlı olarakta bu ağırlıkta düzenli bir artışın söz konusu olduğu görülmüştür. Eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen nanokompozitlerde

ise molekül ağırlıkları belirli bir artış azalış göstermemekle birlikte farklı değerler elde edilmiştir. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen nanokompozitlerde molekül ağırlığının daha düşük çıkması, polimerleşme sırasında nanokompozit malzeme elde etmek amacıyla sisteme ilave edilen nanosilika partiküllerinin zincir büyümesini engellemesi ve yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesini zorlaştırdığı şeklinde değerlendirilmiştir.

Elde edilen nanokompozitlerin termal, mekanik, yapısal ve yüzey karakterizasyon özelliklerinin incelenmesinde farklı metodlardan yararlanılmıştır. Yüzey özelliklerinin incelenmesi ve polimer içerisinde silika dağılımının gözlenmesinde taramalı elektron mikroskopundan yararlanılmıştır. SEM mikrograflarında ortak olarak göze çarpan şey, silika taneciklerinin polimer içerisinde yığılmalar oluşturduğu ve düzgün olmayan bir dağılım sergilediği olmuştur (Resim 9.1-9.9). SEM görüntüleri alınırken boyut değerlendirmesi yapabilmek adına numunelerin görüntülerinde 100 000 büyütme oranında gözlenen taneciklerin ölçüleri alınmıştır (Resim 9.8-9.9). Alınan ölçülerde farklı boyutlarda silika taneciklerinin olduğu görülmüştür. Görülen silika taneciklerinden en küçüğünün boyutu 14,6 nm, en büyüğününkü ise 161,6 nm olarak ölçülmüştür. Proses sırasında kullanılan silika nanopartikül boyutunun ortalama 10 nm (5-15 nm) civarında olduğu göz önüne alındığında partiküllerin topaklaşarak büyüdüğü belirlenmiştir. Üretim yöntemlerine göre değerlendirme yapıldığında eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen nanokompozit görüntülerinde gözlemlenen silika partikül boyutlarının daha büyük olması düzgün dağılımın daha az topaklaşmanın daha fazla olduğu görülmüştür. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen görüntülerde de silikaların topaklaştığı ve çok düzgün bir dağılım olmadığı görülmekle birlikte diğer methodla elde edilen nanokompozit görüntülerine nazaran daha düzgün bir dağılım elde edilmiştir. Nanopartiküllerin polimer yapı ile kompozitleştirilmesinde karşılaşılan en büyük zorluk, nano partiküllerin polimer matris içerisinde homojen dağılımıdır. Bu çalışmada kullanılan nanopartikül çapı çok küçük olduğundan, partiküller yapı içinde zincir oluşturmakta ve yığılmalar görülmektedir. Daha sonra yapılacak çalışmalarda dağılımın daha iyi olabilmesi için önlem alınmalıdır.

Nanokompozitlerin termal özelliklerinin incelenmesinde termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Termogramların incelenmesi sonucu bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık değerleri ile bozunmadan kalan kütle miktarları belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklıklarda çok fazla artış görünmemekle birlikte, her iki üretim methodunda da silika miktarının artışına bağlı olarak sıcaklıklarda artış gözlenmiştir (Şekil 9.3-9.8). Sıcaklık değerlerinde çok dikkat çeken farklar gözlenmemekle birlikte bozunmadan kalan kütle miktarlarında her iki methodda da silika oranına bağlı olarak belirli artışlar göze çarpmaktadır.

TGA termogramlarında saf polistiren için bozunmanın başladığı sıcaklık 355 °C, bittiği sıcaklık 480 °C ve bozunmadan kalan kütle miktarı % 0,225 olarak belirlenmiştir (Çizelge 9.9). Eş zamanlı üretim methoduyla elde edilen ve % 2 silika ihtiva eden nanokompozit için bu değerler 359 °C, 484 °C ve % 3,040 olarak, eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen ve % 2 silika ihtiva eden nanokompozit için ise 360 °C, 488 °C ve % 6,569 olarak tespit edilmiştir (Şekil 9.8). Üretim yöntemleri bazında sıcaklıklardaki değişimler değerlendirildiğinde eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen nanokompozitlerde daha yüksek sıcaklıklarda bozunmanın başladığı ve sonlandığı görülmüştür. Bozunmadan kalan kütle miktarlarına bakıldığında ise, eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen nanokompozitlerdeki kütle miktarının eş zamanlı üretim yöntemiyle elde edilen nanokompozitlerdeki kalan miktara göre belirgin farklılıklar gösterdiği görülmüştür.

Nanokompozitlerin yapılarındaki kimsayasalların tanımlanmasında kullanılan yöntem Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisidir. Elde edilen numunelere ait FTIR spektrumlarına bakıldığında, hepsinde polistirene ait karakteristik pikler görülmüştür. Silika piklerine ise sadece eriyikle harmanlama methoduyla elde edilen % 1,5 ve % 2 silika içeren nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında rastlanmıştır (Şekil 9.16-9.17). Silika partüküllerinin genelde zayıf IR spektrumlarına sahip olduğu ve kullandığımız miktarların kompozit malzeme içerisinde düşük oranlarda olmasının silika piklerine rastlanmamış olmasına neden olabildiği belirlenmiştir.

Mekanik özellikler hakkında bilgi edinebilmek için sertlik ölçümlerinden yararlanılmıştır. Sertlik polimerler için son zamanlarda geniş çapta kullanılmakta ve karakteristik belirleyici olarak görülmektedir. Polistirene ait Shore-D sertlik ölçüm değeri 63,9 olarak belirlenmiştir (Çizelge 9.11). Üretim metodlarındaki ölçüm değerleri incelendiğinde içerdiği silika miktarına bağlı olarak sertlik değerlerinin arttığı ve iki metodda da % 2 silika ihtiva eden nanokompozit için bu değerin 77 olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak her iki üretim metoduyla da elde edilen polistiren nanosilika kompozit malzemelerde silika minerallerinin, polistirenin ısı ve mekanik dayanımını arttırdığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Arıcasoy, O., “Kompozit Sektör Raporu”, *İstanbul Ticaret Odası, Ankara*, 21-22 (2006).
- Altınten, A., Erdoğan, S., Hapoğlu, H., Albaz, M., “Control of a polymerization reactor by fuzzy control method with genetic algorithm”, *Computers and Chemical Engineering*, 64: 134-146 (2003).
- Bağcı, İ., “Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 75, 76 (2006).
- Baoli, O., Duxin, L., “Preparation of polystyrene/silica nanocomposites by radical copolymerization of styrene with silica macromonomer”, *Science in China Series B: Chemistry*, 50(3): 385-391 (2007).
- Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., “Polymer Handbook”, *John Wiley & Sons*, USA, VII/23 (1998).
- Bolat, B., Erol, K. O., İmrak, C. E., “Genetic algorithms in engineering applications and the function of operators”, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 4: 264 (2004).
- Çamkerten, R., “Polimer reaktörlerinde sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistirenin nanosilika ile oluşturduğu kompozit kalitesinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-5, 102 (2008).
- Chen, S.A., Huang, N.W., “Minimum end time policies for batchwise radical chain polymerization”, *Chemical Engineering Science*, 36: 1295-1305 (1981).
- Duran, F., “Yarı kesikli polimer reaktörünün optimizasyonu ve kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 21-23 (2008).
- Engin, O., Fırlı, A., “Akış tipi çizelgeleme problemlerinin genetik algoritma yardımı ile çözümünde uygun çaprazlama operatörünün belirlenmesi”, *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 6: 28-29 (2002).
- Ersoy, H.Y., “Kompozit Malzeme”, *Literatür Yayıncılık*, İstanbul, 11-13, 182-184 (2001).
- Erdoğan, S., Özkan, G., Albaz, M., “Self tuning control of batch polymerization reactor”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(4): 499-505 (1998).
- Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkiran, İ., “Polimerler”, *Pagev Yayınları*, İstanbul, 138-143, 204-206 (2006).

Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., Kinloch, I.A., Bauhofer, W., Windle, A.H., Schulte, K., “Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites”, *Polymer*, 47: 2036-2045 (2006).

Hull, D., “An Introduction to Composite Materials”, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1-4 (1984).

Hsu, P.S., “Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry”, *Prentice Hall*, New York, 249 (2008).

Karakurt, S., “Yarı kesikli polimer reaktörlerinde genetik algoritma kullanılarak kendinden ayarlamalı PID kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1, 2 (2007).

Katkisis, N., Zahradnik, F., Helmschrott, A., Münstedt, H., Vital, A., “Thermal stability of poly(methyl methacrylate)/silica nano and microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments”, *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1966-1976 (2007).

Kaya, E.D., “Development of layered silicate/epoxy nanocomposites”, Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 13-16 (2006).

Ketevanlioğlu, F., “Soğutma ceketli kesikli bir polistiren reaktörünün genetik algoritma kullanarak kendinden ayarlamalı PID ile kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 79-82 (2004).

Kornmann, X., “Synthesis and characterization of termoset-clay nanocomposites”, *Lulea University of Technology*, Lulea, 13-17 (2000).

Lin, F., “Preparation and characterization of polymer TiO₂ nanocomposites via in-situ polymerization”, *Waterloo University*, Ontario, 143-145 (2006).

Liu, P., Xue, Q.J., “In situ radical transfer addition polymerization of styrene from silica nanoparticles”, *European Polymer Journal*, 40: 267-271 (2004).

Özden, G., “Synthesis and characterization of polystyrene clay nanocomposites”, Yüksek Lisans Tezi, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 35-37, 65 (2004).

Özkan, G., “Polistiren reaktörünün optimum sıcaklık profiline adaptif genelleştirilmiş prediktif kontrolün uygulanması”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-42 (1997).

Pattanayak, A., Jana, S.C., “Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods”, *Polymer*, 46: 3277-78 (2005).

Pişkin, E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, *İnkılap Kitabevi*, Ankara, 1-17, 83-108 (1987).

Pusz, A., Michalik, K., “Examining the hardness of the high density polyethylene with method of the cone”, *Archives of Materials Science and Engineering*, 28: 467-468 (2007).

Rauf, Ç., “Polimer reaktörlerinin optimizasyonu ve polimer molekül ağırlığının PID kontrol ile kontrolünün incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 32, 33 (2006).

Rong, Y., Chen, H., Wu, G., Wang, M., “Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization”, *Materials Chemistry and Physics*, 91: 370-374 (2004).

Saçak, M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 126, 127, 164-168, 179, 180, 181 (2004).

Saçak, M., “Polimer Teknolojisi”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 1, 2, 7, 8, 29-35, 276, 277, 280-297 (2005).

Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G., “Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, *Çantay Kitabevi*, İstanbul, 66-68 (1998).

Selvin, T., Kuruvilla, J., Sabu, T., “Mechanical properties of titanium dioxide-filled polystyrene microcomposites”, *Materials Letters*, 58: 281-289 (2004).

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Enstrümantal Analiz İlkeleri”, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 549, 550-553, 756, 760, 798 (1998).

Şahin, Y., “Kompozit Malzemelere Giriş”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 275 (2000).

Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K., “Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları”, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7 (1): 111-114 (2010).

Türünç, O., “Poliüretan/silika nanokompozitler ve kaplama performansının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 19, 23 (2007).

Üntürk, A.E., “Kesikli PMMA reaktörlerinin dinamik analizi ve kendinden ayarlamalı PID kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 71-73 (2007).

Yenice, Z., “Synthesis of polymer-clay nanocomposite and characterization”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-6 (2008).

Yalçın, H., Gürü, M., “Malzeme Bilgisi”, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 27, 28 (2002).

Yasmin, A., Luo, J.J., Daniel, I.M., “Processing of expanded graphite reinforced polymer Nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, 66: 1182-1189 (2006).

Yasmin, A., Luo, J.J., Daniel, I.M., “Mechanical and thermal behaviour of clay/epoxy nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, 66: 2415-2422 (2006).

Yurdakul, S. S., “Self tuning PID control with experimental applications”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 2, 3, 16, 17 (2009).

EKLER

EK-1. Deney Sisteminin Fotoğrafları

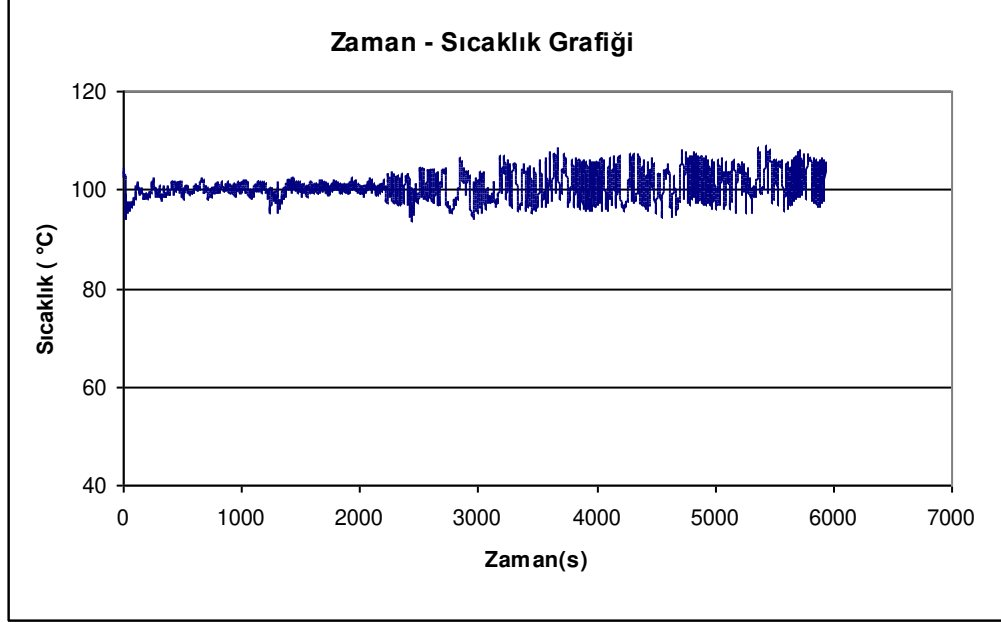


Resim 1.1. Deney düzeneğinin resmi

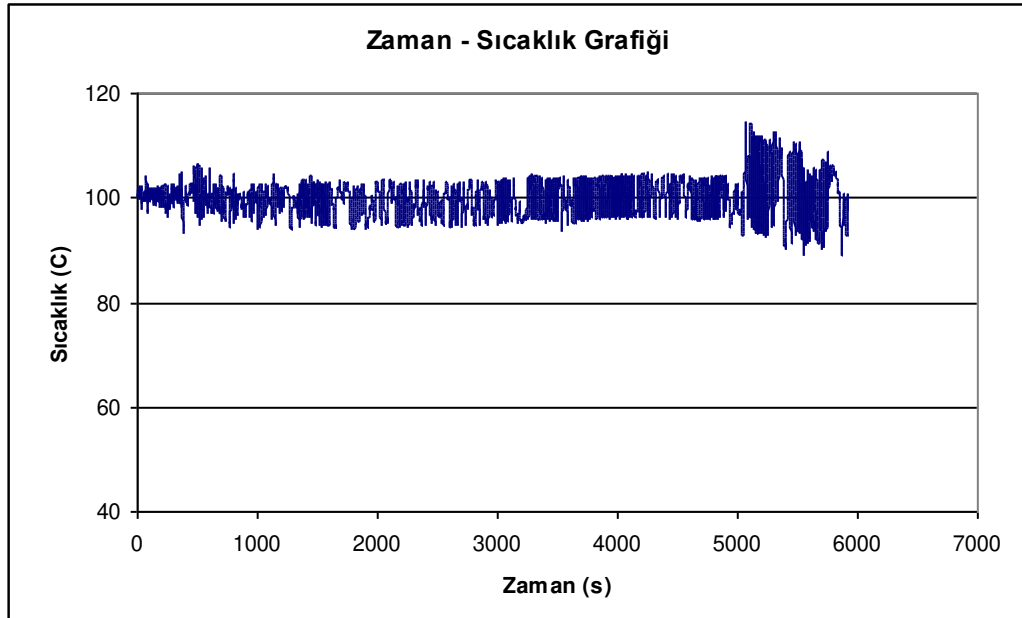


Resim 1.2. Deney düzeneğinin bilgisayar denetleyicisi ile resmi

EK-2. Sıcaklık – Zaman Grafikleri

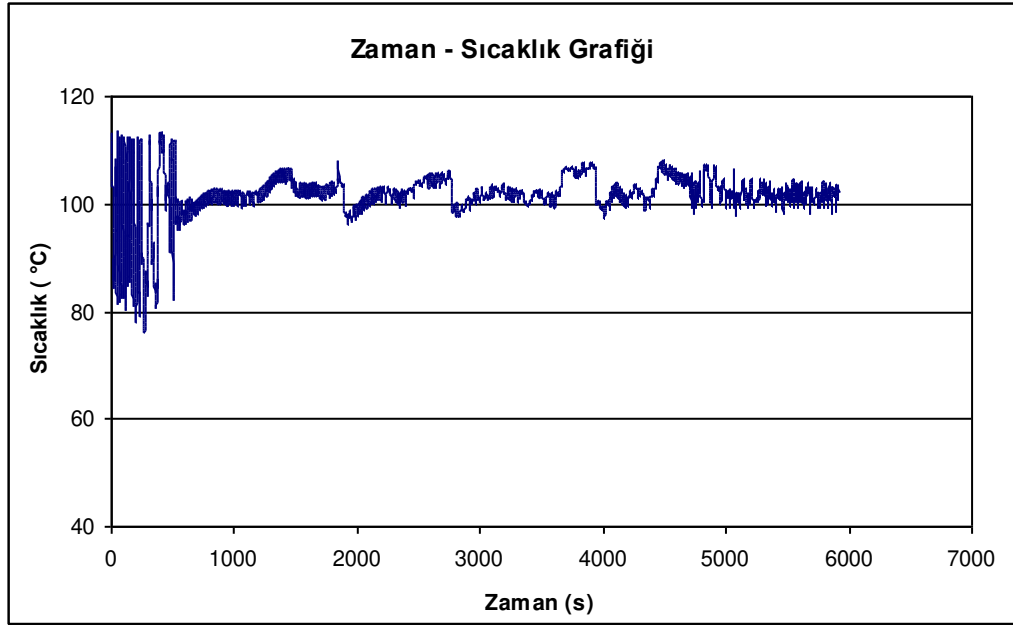


Şekil 2.1. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 silika içeren nanokompozitin eldesi süresince kontrol edilen sıcaklığın zamanla değişimi



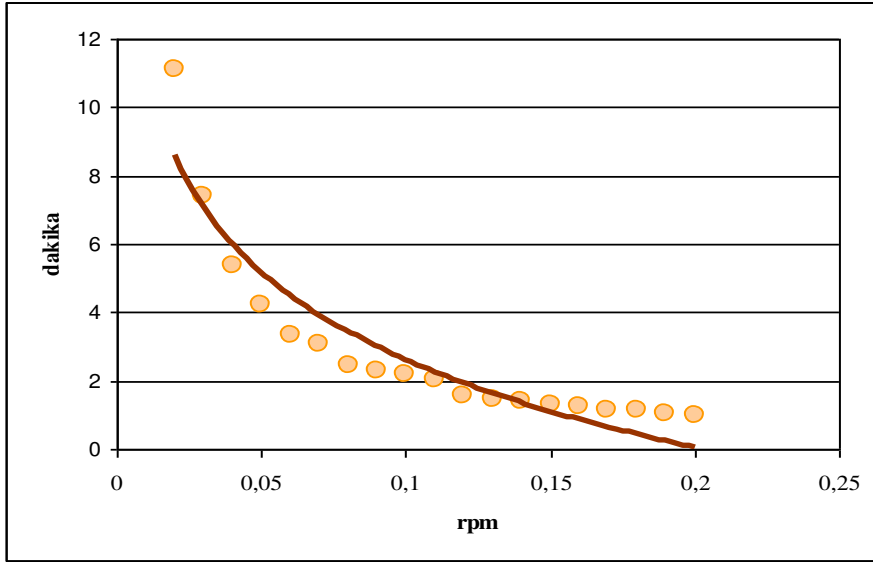
Şekil 2.2. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1,5 silika içeren nanokompozitin eldesi süresince kontrol edilen sıcaklığın zamanla değişimi

EK-2. (Devam) Sıcaklık – Zaman grafikleri

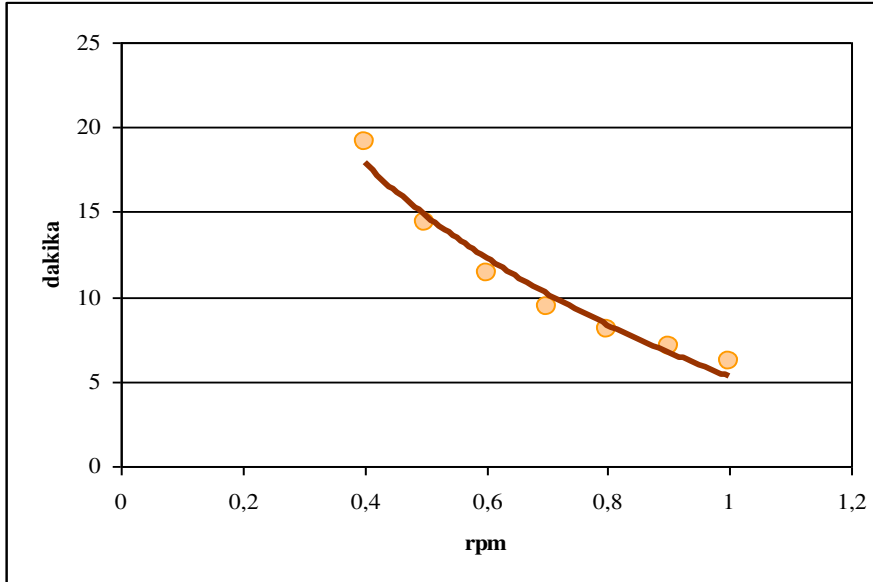


Şekil 2.3. Eş zamanlı üretim metoduyla yöntemiyle elde edilen % 2 silika içeren nanokompozitin eldesi süresince kontrol edilen sıcaklığın zamanla değişimi

EK-3. Besleme Pompalarının Kalibrasyon Eğrileri



Şekil 3.1. Toluen çözücüsü içine koyulan nanosilikanın polimer reaktörüne beslenmesini sağlayan pompanın çalışma rpm'nin zamana karşı grafiği



Şekil 3.2. Toluen ile başlatıcı benzoil peroksitin polimer reaktörüne beslenmesini sağlayan pompanın çalışma rpm'nin zamana karşı grafiği

EK-4. Eriyikle Harmanlama Metoduyla Elde Edilecek Nanokompozit İçin Eklenmesi
Gereken Silika Miktarları Hesap Tablosu

Çizelge 4.1. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilecek nanokompozit için elde edilen polistirene eklenecek silika miktarları

	Ağırlıklar (g)				
	Polistiren+beher	Boş beher	Polistiren	Alınan polistiren hacmi (ml)	Eklenecek silika ağırlığı (g)
% 0,5 silika	257,347	115,649	141,697	175	0,708
% 1 silika	256,841	113,008	143,833		1,438
% 1,5 silika	275,144	118,089	157,055		2,356
% 2 silika	254,651	115,648	139,003		2,789

EK-5. Monomer Dönüşümü İçin Örnek Hesaplama

Monomerden polimere dönüşüm hesabı, reaktörden belli aralıklarla alınan numuneler kullanılarak yapılmıştır. Alınan bu 5 ml'lik numuneler, tekrardan içinde 50 ml metanol bulunan beherlere alınarak çöktürülmüştür. Birkaç gün bekletildikten sonra, önceden boş tartımı alınan süzgeç kağıtlarından süzülerek desikatörde kurutulmuştur. Kurutulmuş süzgeç kağıtlarının dolu tartımı da alınarak, dönüşüm hesabı aşağıdaki denklem kullanılarak yapılmıştır.

$$\%Dönüşüm = \frac{P_w V_T}{V_N \rho_s V_s} * 100$$

Burada; V_T son reaktör hacmi (1000 ml), V_N alınan numune hacmi (5 ml) ve ρ_s stirenin yoğunluk değeri (0,87 g/cm³), V_s stirenin hacmidir. P_w ise her bir numuneye ait süzgeç kağıtlarının dolu ve boş tartımları arasındaki farkı göstermektedir.

Çizelge 5.1. Eş zamanlı üretim metoduyla % 0,5 silika içeren nanokompozit eldesi deneyi için, gerçekleşen monomer dönüşümü hesabı

Zaman (s)	Boş tartım (g)	Dolu tartım (g)	Tartım farkı, P_w (g)	Dönüşüm, %
1200	0,116	0,550	0,434	14,25
2400	0,116	1,002	0,886	29,1
3600	0,116	1,387	1,271	41,74
4800	0,116	1,401	1,285	42,20
5915	0,116	1,714	1,598	52,48

EK-6. Molekül Ağırlığı Örnek Hesaplamaları

1. Deney: Eş zamanlı üretim metoduyla % 0,5 silika içeren nanokompozit malzeme için molekül ağırlıklarının hesaplanması

Viskozimetre ile yapılan molekül ağırlığı tayininde ilk önce örneklerin viskozimetre kılcal borusundan akış süreleri tayin edilmiştir.

1200. sn de alınan numune için molekül ağırlığının hesaplanması

Çizelge 6.1. Polistiren deneyi için farklı konsantrasyonlardaki numunelerin geçiş süreleri

t (s)	C (g/100mL)
129	1
121	0,8
107	0,6
96	0,4
84	0,2

t =129 s için

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{129}{76} = 1,6974$$

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

$$\eta_{sp} = 1,6974 - 1$$

$$\eta_{sp} = 0,6974$$

$$\eta_l = \frac{n_{sp}}{C} = \frac{0,6974}{1} = 0,6974$$

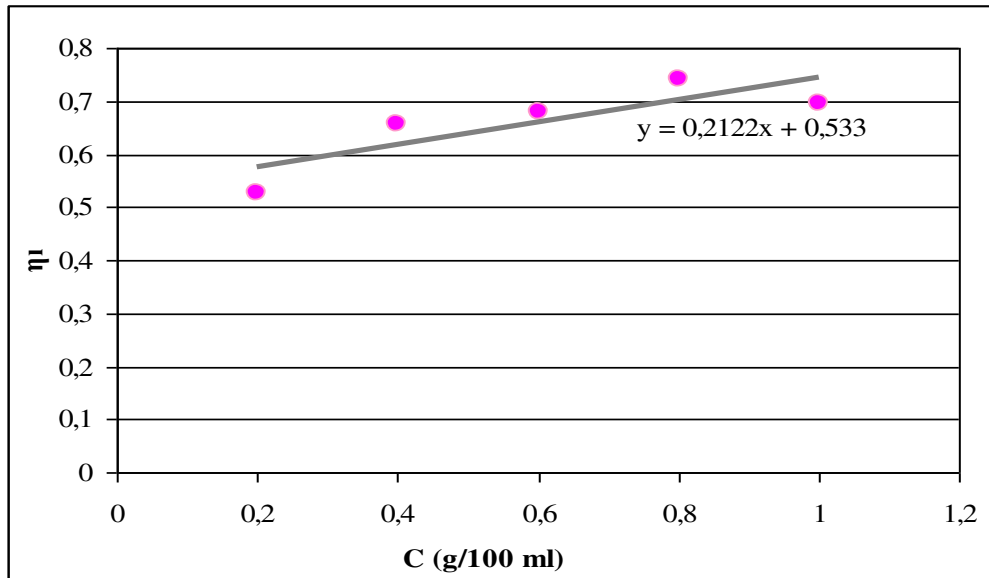
EK-6. (Devam) Molekül Ağırlığı Örnek Hesaplamaları

1. deney, 1200. s de alınan numune için belirlenen diğer sürelerde alınan örnekler için indirgenmiş viskozite (η_r) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen %0,5 silika içeren nanokompozit malzemeden 1200. saniyede alınmış numune için hesaplanan viskozite değerleri

t (s)	C (g/100mL)	η_r	η_{sp}	η_l
129	1	1,6974	0,6974	0,6974
121	0,8	1,5921	0,5921	0,7401
107	0,6	1,4079	0,4079	0,6798
96	0,4	1,2632	0,2632	0,6579
84	0,2	1,1053	0,1053	0,5263

Bulunan indirgenmiş viskoziteler konsantrasyona karşı grafiği Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozit malzemeden 1200. saniyede alınmış numune için indirgenmiş viskozitenin konsantrasyon ile değişimi

EK-6. (Devam) Molekül Ağırlığı Örnek Hesaplamaları

Şekil 6.1'den mutlak viskozite değeri $[\eta]=0,533$

$$\eta = KM^\alpha$$

K değeri = $7,5 \times 10^{-5}$ ve α değeri = 0,75'tir.

$$0,533 = 7,5 \times 10^{-5} \times M^{0,75}$$

$$M = 136633 \text{ g/mol}$$

EK-7. Hesaplanan Viskozite ve Molekül Ağırlığı Değer Çizelgeleri

Çizelge 7.1. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 0,5 silika içeren nanokompozit malzeme için hesaplanan viskozite ve molekül ağırlığı değerleri

t = 1200 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	129	1,6974	0,6974	0,533	136 633
0,8	121	1,5921	0,5921		
0,6	107	1,4079	0,4079		
0,4	96	1,2632	0,2632		
0,2	84	1,1053	0,1053		
t = 2400 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	121	1,5921	0,5921	0,4885	121 639
0,8	113	1,4868	0,6086		
0,6	103	1,3553	0,5921		
0,4	91	1,1974	0,4934		
0,2	84	1,1053	0,5263		
t = 3600 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	109	1,4342	0,4342	0,3784	86 534
0,8	103	1,3553	0,4441		
0,6	95	1,2500	0,4167		
0,4	88	1,1579	0,3947		
0,2	82	1,0789	0,3947		
t = 4800 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	108	1,4211	0,4211	0,4198	99 382
0,8	103	1,3553	0,4441		
0,6	95	1,2500	0,4167		
0,4	87	1,1447	0,3618		
0,2	83	1,0921	0,4605		
t = 5915 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	105	1,3816	0,3816	0,3791	86 747
0,8	100	1,3158	0,3948		
0,6	93	1,2237	0,3728		
0,4	87	1,1447	0,3618		
0,2	82	1,0789	0,3947		

EK-7. (Devam) Hesaplanan Viskozite ve Molekül Ağırlığı Değer Çizelgeleri

Çizelge 7.2. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1 silika içeren nanokompozit malzeme için hesaplanan viskozite ve molekül ağırlığı değerleri

t =1200 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	99	1,3026	0,3026	0,2513	50 138
0,8	95	1,25	0,3125		
0,6	90	1,1842	0,307		
0,4	84	1,1053	0,2632		
0,2	80	1,0526	0,2632		
t = 2400 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	99	1,3026	0,3026	0,248	49 263
0,8	97	1,2763	0,3454		
0,6	90	1,1842	0,307		
0,4	84	1,1053	0,2632		
0,2	80	1,0526	0,2632		
t = 3600 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	96	1,2632	0,2632	0,2396	47 051
0,8	91	1,1974	0,2467		
0,6	86	1,1316	0,2193		
0,4	83	1,0921	0,2303		
0,2	80	1,0526	0,2632		
t = 4800 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	95	1,25	0,25	0,2312	44 864
0,8	92	1,2105	0,2632		
0,6	87	1,1447	0,2412		
0,4	82	1,0789	0,1974		
0,2	80	1,0526	0,2632		
t = 5915 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	97	1,2763	0,2763	0,2311	44 839
0,8	93	1,2237	0,2796		
0,6	86	1,1316	0,2193		
0,4	83	1,0921	0,2303		
0,2	80	1,0526	0,2632		

EK-7. (Devam) Hesaplanan Viskozite ve Molekül Ağırlığı Değer Çizelgeleri

Çizelge 7.3. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 1,5 silika içeren nanokompozit malzeme için hesaplanan viskozite ve molekül ağırlığı değerleri

t = 1200 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	95	1,25	0,25	0,201	37 226
0,8	91	1,1974	0,2467		
0,6	88	1,1579	0,2632		
0,4	83	1,0921	0,2303		
0,2	79	1,0375	0,1974		
t = 2400 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	99	1,3026	0,3026	0,2945	61 949
0,8	94	1,2368	0,2961		
0,6	92	1,2105	0,3509		
0,4	86	1,1316	0,3289		
0,2	80	1,0526	0,2632		
t = 3600 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	99	1,3026	0,3026	0,2184	41 584
0,8	93	1,2237	0,2796		
0,6	90	1,1842	0,307		
0,4	85	1,1184	0,2961		
0,2	79	1,0375	0,1974		
t = 4800 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	100	1,3158	0,3158	0,2668	54 304
0,8	95	1,25	0,3125		
0,6	91	1,1974	0,3289		
0,4	85	1,1184	0,2961		
0,2	80	1,0526	0,2632		
t = 5915 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	102	1,3421	0,3421	0,2574	51 768
0,8	97	1,2763	0,3454		
0,6	92	1,2105	0,3509		
0,4	85	1,1184	0,2961		
0,2	80	1,0526	0,2632		

EK-7. (Devam) Hesaplanan Viskozite ve Molekül Ağırlığı Değer Çizelgeleri

Çizelge 7.4. Eş zamanlı üretim metoduyla elde edilen % 2 silika içeren nanokompozit malzeme için hesaplanan viskozite ve molekül ağırlığı değerleri

t = 1200 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	150	1,9737	0,9737	0,5201	132 241
0,8	133	1,75	0,9375		
0,6	115	1,5132	0,8553		
0,4	101	1,3289	0,8224		
0,2	84	1,1053	0,5263		
t = 2400 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	137	1,8026	0,8026	0,5523	143 269
0,8	121	1,5921	0,7401		
0,6	109	1,4342	0,7237		
0,4	96	1,2632	0,6579		
0,2	85	1,1184	0,5921		
t = 3600 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	125	1,6447	0,6447	0,5124	129 637
0,8	113	1,4868	0,6086		
0,6	102	1,3421	0,5702		
0,4	94	1,2368	0,5921		
0,2	84	1,1053	0,5263		
t = 4800 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	124	1,6316	0,6316	0,4738	116 783
0,8	113	1,4868	0,6086		
0,6	104	1,3816	0,614		
0,4	94	1,2368	0,5921		
0,2	83	1,0921	0,4605		
t = 5915 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	118	1,5526	0,5526	0,4834	119 948
0,8	109	1,4342	0,5428		
0,6	105	1,3816	0,636		
0,4	92	1,2105	0,5263		
0,2	83	1,0921	0,4605		

EK-7. (Devam) Hesaplanan Viskozite ve Molekül Ağırlığı Değer Çizelgeleri

Çizelge 7.5. Elde edilen polistiren için hesaplanan viskozite ve molekül ağırlığı değerleri

t =1200 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	116	1,5263	0,5263	0,4665	114 390
0,8	107	1,4079	0,5099		
0,6	98	1,2895	0,4825		
0,4	92	1,2105	0,5263		
0,2	83	1,0921	0,4605		
t = 2400 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	114	1,5	0,5	0,4727	116 421
0,8	105	1,4342	0,477		
0,6	100	1,3158	0,5263		
0,4	91	1,1974	0,4934		
0,2	83	1,0921	0,4605		
t = 3600 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	109	1,4342	0,4342	0,3921	90 736
0,8	102	1,3421	0,4276		
0,6	94	1,2368	0,3947		
0,4	89	1,1711	0,4276		
0,2	82	1,0789	0,3947		
t = 4800 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	105	1,3816	0,3816	0,2799	57 888
0,8	99	1,3026	0,3783		
0,6	94	1,2368	0,3947		
0,4	87	1,1447	0,3618		
0,2	80	1,0526	0,2632		
t = 5915 s					
C (g/100mL)	t (s)	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	103	1,3553	0,3553	0,2696	55 065
0,8	99	1,3026	0,3783		
0,6	93	1,2237	0,3728		
0,4	86	1,1316	0,3289		
0,2	80	1,0526	0,2632		

EK-7. (Devam) Hesaplanan Viskozite ve Molekül Ağırlığı Değer Çizelgeleri

Çizelge 7.6. Eriyikle harmanlama metoduyla elde edilen nanokompozitler için hesaplanan viskozite ve molekül ağırlığı değerleri.

Polistiren + % 0,5 silika					
C (g/100mL)	$t\ (s)$	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı (g/mol)
1	107	1,4079	0,4079	0,3324	72 800
0,8	100	1,3158	0,3947		
0,6	93	1,2237	0,3728		
0,4	88	1,1579	0,3947		
0,2	81	1,0658	0,3289		
Polistiren + % 1 silika					
C (g/100mL)	$t\ (s)$	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	114	1,5	0,5	0,4623	113 019
0,8	106	1,3947	0,4934		
0,6	98	1,2895	0,4825		
0,4	91	1,1974	0,4934		
0,2	83	1,0921	0,4605		
Polistiren + % 1,5 silika					
C (g/100mL)	$t\ (s)$	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	126	1,6579	0,6579	0,5126	129 705
0,8	115	1,5132	0,6414		
0,6	104	1,3684	0,614		
0,4	94	1,2368	0,5921		
0,2	84	1,1053	0,5263		
Polistiren + % 2 silika					
C (g/100mL)	$t\ (s)$	η_r	η_l	η	Molekül ağırlığı
1	135	1,7763	0,7763	0,5179	131 496
0,8	119	1,5658	0,7072		
0,6	110	1,4474	0,7456		
0,4	96	1,2632	0,6579		
0,2	84	1,1053	0,5263		

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SEZER, Elif
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi/yeri : 28.11.1984/Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (506) 3119808
 e-mail : elif_sezer82@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2007
Lise	Ankara Anadolu Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-...	Başöz Enerji A.Ş.	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Fotoğraf, Müzik, Sinema, Gezi