T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ MİKRODALGA ORTAMINDA STİRENİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

SEVAL ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ MİKRODALGA ORTAMINDA STİRENİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

SEVAL ÖZCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE
2015

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

CONTINUOUSLY MICROWAVE ASSISTED EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

SEVAL ÖZCAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2015 tarih ve 2015/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/01/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Seval ÖZCAN'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE : Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN

ÜYE : Prof.Dr. Hüseyin DELİGÖZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Stirenin mikrodalga (MW) destekli emülsiyon polimerizasyonu'nun incelendiği bu çalışmada; su/monomer, surfaktan/monomer, başlatıcı/monomer ağırlık oranları, sıcaklık, zaman, MW gücü olmak üzere 6 proses değişkeninin polimerizasyon verimi ve spesifik MW enerji tüketimi üzerindeki etkileri araştırıldı. Denemeler birebir aynı şartlarda geleneksel (termal) yöntemle tekrar edilerek MW'nın etkisi karşılaştırılmalı olarak incelendi. Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak, uygun bir deney düzeneği ile reaksiyon boyunca MW ortamından dış ortama kontrollü ısı transferi gerçekleştirilerek sıcaklığın ve ortamda absorblanan MW gücünün sürekli ve sabit tutulması sağlandı.

Sistematik inceleme sonucunda; sıcaklık = 75 °C, surfaktan/monomer = 0,06, başlatıcı/monomer = 0,004 ve su/monomer = 6 değerlerinin optimum olduğutesbit edildi. MW gücüne bağlı olarak, verim başlangıçta nispeten daha hızlı artmakta, fakat daha sonra artış hızı düşerek verim sabit bir değere ulaşmaktadır. MW gücünün özellikle kısa reaksiyon sürelerinde etkin olduğu görülmektedir: *MW nin özel (atermal) etkisi* ile başlatıcının bozunma hızı artmakta, dolayısıyla polimerizasyonun 1. safhası (monomer-misel çekirdeklenmesi) hızlanmaktadır. Sulu ortamda serbest radikallerin tükenmesini takiben polimerizasyonun 2. safhasına (*lateks taneciklerinin gelişmesi*) geçilmesiyle, atermal etki yerini daha zayıf *termal etki*'ye bırakmaktadır.

MW destekli polimerizasyon yönteminin termal yönteme göre avantajlarını ortaya koymak amacıyla, aynı (optimum) şartlarda MW ve termal deneyler yürütüldü. % 95 verim sağlayan reaksiyon süresi karşılaştırma aracı olarak kullanıldı. Sonuçta; termal yöntem süresinin 95 dakika, 0.8 kW dm^{-3} seviyesinde MW gücü uygulandığında ise 40 dakika olduğu görüldü. Dolayısıyla, MW yöntemi ile (termal yönteme göre) 2,4 kat bir zaman tasarrufu sağlanmış oldu. Her iki yöntem ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları ve termal özelliklerinin de birbirine yakın değerlerde olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga, Emülsiyon Polimerizasyonu, Polistiren.

SUMMARY

In this study, MW-assisted emulsion polymerization of styrene is examined. Weight ratios of water/monomer, surfactant/monomer, initiator/monomer, temperature, time, MW power namely six process variables and their effects on polymerization yield and MW specific energy consumption were investigated. Experiments were applied under same conditions and compared by both traditional (thermal) method and the MW method. Unlike other studies in the literature, with a suitable experimental setup, heat transfer from the MW reaction medium to external environment was controlled, so temperature and the MW power absorbed in the medium were kept continuous and constant during reaction.

As a result of systematic examination; optimum temperature was 75 °C; surfactant/monomer ratio was 0,06; initiator/monomer ratio was 0,004; and water/monomer ratio was 6. Depending on the MW power, yield increases relatively quickly at first, but then growth rate decreased and yield reached a constant value. MW power seems to be especially effective in short reaction times: Under the effect of MW's private (athermal), decomposition rate of the initiator increases, thus the first stage of polymerization (monomer-micelle nucleation) is accelerated. Following the depletion of free radicals in aqueous medium, second phase of polymerization (development of latex particles) by passing, leaving athermal impact location through on the weaker thermal effects.

To demonstrate the advantages of MW-assisted polymerization method based on the thermal method, MW and thermal experiments were conducted under the same conditions. Reaction time was used as the comparison tool that providing 95 % yield. As a result; thermal process time was found to be 95 minutes and applied power was 0.8 $kwdm^{-3}$ while with MW method process time was 40 minutes. Thus, by applying MW method, reaction time was saved by 2.4 times (according to the thermal method). The molecular weights and thermal properties of the polymers which were synthesized using both methods were also found to be in close proximity values.

Key Words: Microwave, Emulsion Polymerization, Polystyrene.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, çalışma azmi ve başarısıyla bizlere ışık tutan, bu çalışmayı yöneten çok değerli sayın hocam Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, Uzman Dr. Başak TEMUR ERGAN'a ve her zaman destek ve bilgilerini benden esirgemeyen tüm GTU Kimya Mühendisliği Bölümü akademik kadrosuna,

Hayatımın her döneminde maddi, manevi her türlü desteklerini ve sevgilerini benden esirgemeyen annem Ayten ÖZCAN, babam Halil ÖZCAN ve agabeyim Sertaç ÖZCAN'a,

Sevgisini ve desteğini yanımda hissettiğim, ismini yazamadığım tüm dostlarıma, arkadaşlarıma ve sevdiklerime teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. MİKRODALGA TEORİSİ	3
2.1. Elektromanyetik Dalgalar	3
2.2. Mikrodalga Cihaz ve Parçaları	5
2.2.1. Magnetron	6
2.2.2. Dalga Kılavuzu	7
2.2.3. Mod Karıştırıcısı	8
2.2.4. Fırın Boşluğu (Kavite)	8
2.2.5. Faraday Kafesi	8
2.3. Deneysel MW Reaktörleri	9
2.3.1 Çalışma Prensibine göre Reaktörler	9
2.3.1.1. Sürekli Reaktör	9
2.3.1.2. Kesikli Reaktör	10
2.3.2. Kavite İçinde MW Enerjisinin Dağılımına göre Reaktörler	11
2.3.2.1. Çok modlu Kaviteli Reaktör	11
2.3.2.2. Tek Modlu Kaviteli Reaktör	11
3. MİKRODALGA ISITMA MEKANİZMASI	13
4. MİKRODALGA UYGULAMA ALANLARI	17
4.1. Mikrodalganın Bilimsel Alanlarda Kullanımı	17
4.2. Mikrodalganın Endüstriyel Alanda Kullanımı	18

5. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU 21
5.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Bulunan Kimyasallar 22
5.1.1. Su 22
5.1.2. Monomer 23
5.1.3. Başlatıcı 23
5.1.4.Yüzey Aktif Maddeler 24
5.1.4.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (CMC) ve Misel Oluşumu 26
5.1.5. Diğer Kimyasallar 28
5.2. Emülsiyon Polimerizasyon Mekanizması 29
5.2.1. Monomer-Misel Çekirdeklenmesi (I) 30
5.2.2. Lateks Taneciklerin Gelişimi (II) 30
5.2.3. Kalan Monomerin Tüketimi (III) 31
6. KAYNAK ARAŞTIRMASI 32
7. MATERYAL ve METOT 36
7.1. Kullanılan Kimyasallar 36
7.2. Kullanılan Cihazlar 37
7.2.1. Mikrodalga Cihazı 37
7.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 37
7.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) 39
7.2.4. Parçacık Boyut Analizörü (Makrosizer 2000) 42
7.2.5. Sıcaklık Sensörleri 43
7.2.6. Diğer Cihazlar 45
8. DENEYSEL BÖLÜM 46
8.1. Genel İşlemler 46
8.1.1. Çözücü Kullanımı 46
8.1.2. Monomer Saflaştırma İşlemi 46
8.1.3. Sürfektanın ve Başlatıcının Hazırlanması 46
8.1.4. Ultrases Ön İşlemi 47
8.1.5. Azot Gazı Uygulama 48
8.2. Sürekli Mikrodalga Deney Sisteminin Kurulumu 48
8.3. Uygulanan Mikrodalga Gücünün Hesaplanması 50
8.4. İzotermal Deney Şartlarının Saglanması 52
8.5. Deneysel Yöntem 53

8.5.1. Ön İşlemler ve Polimerizasyon 54
8.5.2. Mikrodalga Denemeleri 54
8.5.3. Termal Denemeler 54
8.5.4. İnhibitör Kullanılarak Yapılan Denemeler 55
8.5.5. Kör Deneme 57
8.6. Analizler 58
8.6.1. Vizkozite ile Molekül Ağırlık Tayini 58
8.6.2. GPC ile Molekül Ağırlık Tayini ve HI Belirlenmesi 60
8.6.3. DSC ile Termal Özeliklerin Belirlenmesi 61
9. BULGULAR ve TARTIŞMA 62
9.1. SurfaktanEtkisi 62
9.2. Başlatıcı Etkisi 63
9.3. Sıcaklık Etkisi 64
9.4. Su /Monomer Oranı Etkisi 66
9.5. Mikrodalga Gücü ve Zaman Etkisi 67
9.6. Termal ile MW Denemelerinin Karşılaştırılması 71
10. SONUÇLAR 74

KAYNAKLAR 76
ÖZGEÇMİŞ 82
EKLER 83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
λ	:	Dalga boyu
t	:	Reaksiyon süresi (kalış süresi)
T	:	Sıcaklık
ε_1 , ε_2	:	Molar absorptivite
μ	:	Dipol moment
P	:	Absorplanan mikrodalga gücü
P_V	:	Volumetrik mikrodalga gücü
p	:	Mikrodalga gücü için düzeltme faktörü
ε^*	:	Kompleks permitivite
ε'	:	Dielektrik sabiti
ε''	:	Dielektrik kayıp faktörü
tan δ	:	Tanjant kayıp faktörü
C_p	:	Isı sığası
T_g	:	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	:	Erime noktası
D_p	:	Mikrodalganın dalma derinliği (penetrasyonu)
CMC	:	Kritik misel konsantrasyonu
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FO	:	Flouroptik sensör
GPC	:	Jel geçirgenlik kromotogrofisi
HI	:	Heterojenlik İndisi
IR	:	Infrared sensör
KPS	:	Potasyum persülfat
MW	:	Mikrodalga
PS	:	Polistiren
SDS	:	Sodyum dodesil sülfat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Elektromanyetik dalga.	3
2.2:	Elektromanyetik spektrum.	5
2.3:	MW fırını ve bölümleri.	6
2.4:	a) Kutusunda bir magnetron örneği, b) açık bir magnetron.	6
2.5:	Magnetron.	7
2.6:	Sürekli MW reaktörünün şematik diyagramı.	10
2.7:	Çok modlu (multimode) MW reaktör.	11
2.8:	Tek modlu MW reaktör a) resmi b) şematik gösterimi.	12
3.1:	a) MW ile ısıtma, b) geleneksel ısıtma.	13
5.1:	Surfaktan molekülünün şematik gösterimi.	24
5.2:	Surfaktan moleküllerinin a) suda b) hidrokarbon-su arayüzeyindeki davranışı.	25
5.3:	Miselin yapısı.	27
5.4:	CMC'dan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişiklikler.	27
5.5:	Küresel misel oluşumunun şematik gösterimi.	28
5.6:	Emülsiyon polimerizasyonu şematik gösterimi.	29
5.7:	Polimerizasyon prosesinin üç farklı basamağı.	30
6.1:	MW destekli polimerizasyon yayınların yıllara göre dağılımı.	32
7.1:	Çalışmalarda kullanılan MW cihazı.	37
7.2:	Çalışmalarda kullanılan DSC cihazı.	38
7.3:	Çalışmada kullanılan GPC cihazı.	41
7.4:	Parçacık ölçüm cihazı, Makrosizer 2000.	42
7.5:	Kapiler cam kılıflı FO sensör.	44
7.6:	Testo-915-1 termokupl.	44
7.7:	Hassasiyeti ayarlanan IR sensör.	45
8.1:	Ultrases ön işlemi.	48
8.2:	MW deney düzeneğinin fotoğrafı.	49
8.3:	Deneylerde kullanılan ceketli cam reaktör a) içi boş b) dolu resmi.	50
8.4:	Yük eğrisi.	52
8.5:	Düzeltme faktörünün (p) a) su miktarına b) P_{ap} değerine göre	52

	değişimi.	
8.6:	Polimerizasyonun durdurulması.	56
8.7:	a) Kurutmadan önce emülsiyon karışımı, b) Kurumuş polimer.	56
8.8:	a) Kurutma esnasında, b) Kurutmadan sonra.	57
8.9:	Örneklerin molekül ağırlığı belirleme grafikleri a) MW'da sentezlenen örnek b) termal yöntemle sentezlenen örnek.	59
9.1:	SDS/monomer oranı - polimerizasyon verimi grafiği.	62
9.2:	KPS/monomer oranı ile % polimerizasyon verimi grafiği.	64
9.3:	Sıcaklık - verim grafiği.	65
9.4:	Su/monomer oranı - verim grafiği.	66
9.5:	0,4 kw dm^{-3} MW gücü uygulanan denemelerin, zaman - % verim grafiği.	67
9.6:	0,6 kw dm^{-3} MW gücü uygulanan denemelerin, zaman - % verim grafiği.	67
9.7:	0,8 kw dm^{-3} MW gücü uygulanan denemelerin, zaman - % verim grafiği.	68
9.8:	3 farklı MW gücünde uygulanan polimerizasyonların, % verim - zaman grafiği.	68
9.9:	MW gücü – verim grafiği.	70
9.10:	Aynı şartlarda yapılan termal ve MW denemelerinin, zaman - verim grafiği.	71

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
5.1:	Surfaktanların sınıflandırılması.	26
6.1:	MW ortamında yapılan emülsiyon polimerizasyonu çalışmalarda kullanılan kimyasallar.	33
7.1:	Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.	36
7.2:	Tez çalışmasında kullanılan önemli kimyasal maddelerin moleküler yapıları.	36
7.3:	Yaklaşık HI değerleri.	42
7.4:	Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	45
8.1:	Oluşturulan emülsiyonların tanecik boyutu ölçüm sonuçları.	47
8.2:	İzotermal şartların sağlanmasında kullanılacak çözücülerin özellikleri.	50
8.3:	Değişkenlerin inceleme aralıkları.	53
8.4:	Aynı şartlarda MW ve termal yöntem ile elde edilen PS örneklerinin deney şartları ve elde edilen Mv değerleri.	60
8.5:	Örneklerin GPC'de belirlenen molekül ağırlıkları ve HI.	61
8.6:	Örneklerin DSC sonuçları.	61
9.1:	SDS/monomeroranı inceleme deney şartları ve sonuçları.	63
9.2:	KPS/monomer oranı inceleme deney şartları ve sonuçları.	64
9.3:	Sıcaklık inceleme deney şartları ve sonuçları.	65
9.4:	Su/monomer oranı inceleme deney şartları ve sonuçları.	66
9.5:	3 farklı MW gücünde uygulanan denemelerin, deney şartları ve sonuçları.	69
9.6:	MW güç ek denemeleri.	70
9.7:	Termal ve MW deney şartları ve sonuçları.	72
9.8:	Termal ve MW yöntemlerinin karşılaştırılması.	73

1.GİRİŞ

Mikrodalga (MW) enerjisi; evsel, bilimsel ve endüstriyel amaçlarla malzemelerin ısıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel ısıtma yöntemine göre, reaksiyon karışımının ani ve hızlı ısıtılması, yüksek ısı homojenliği, ısıtma seçiciliği (malzemelerin dielektrik özelliklerine göre mikrodalga ışınını daha güçlü absorplamasından kaynaklı etki) gibi pek çok avantaja sahiptir.

MW'nın temel ısıtma mekanizmasında, polar moleküllerin rolü büyüktür. Daha doğru bir yaklaşımla dipol momentleri (μ) yüksek olan moleküller salınımlı elektrik alanı varlığında kendi kendilerine oriente olmayı denerler. Bu sabit reorientasyon ile; sürtünme, moleküller arasında çarpışmalar meydana gelir ve böylece ısı üretimi gerçekleşir [Luo et al., 2008]. MW ile ısıtma aslında bir bakıma molekülün kendi kendini ısıtması anlamına da gelmektedir [Jaramillo-Soto et al., 2010].

MW destekli sentez;hızlı reaksiyon, yüksek dönüşüm veya seçicilik gibi avantajları dikkate alınarak çeşitli araştırma gruplarınca kullanılmaktadır [Luo et al., 2008]. MW enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine bilinen ve kabul edilen dielektrik ısıtma etkisinin yanında özel bir etkisinin de olduğu yönündeki görüşler son yıllarda en çok tartışılan konudur [Perreux and Loupy, 2001], [Hoz et al., 2005]. MW destekli sentezlerde kritik parametreler sıcaklık ve uygulanan MW gücü olup her iki parametrenin kimyasal reaksiyon üzerindeki gerçek etkilerinin hesaplanabilmesi için birbirinden bağımsız olarak ayarlanabilmesi ve deney boyunca sabit değerlerde tutulması önemlidir. Bununla birlikte, özellikle sabit ve sürekli (kesintisiz) uygulanan MW gücü altında sıcaklığın da sabit tutulması oldukça zordur. Geçmiş yılarda yapılan çalışmaların çoğunda bu husus önemsenmemiş ve MW enerjisi izotermal şartların sağlanması için kesikli olarak uygulanmıştır. Literatürlerde ancak son yıllardaki birkaç çalışmada bu şartlar sağlanabilmiştir [Ergan and Bayramoğlu, 2011], [Ergan and Bayramoğlu, 2013].

Emülsiyon polimerizasyonu; boya, kaplama, yapıştırıcı, cila, ilaç ve tıbbi biyokimyasal uygulama alanları gibi geniş bir çeşitlilik içinde endüstriyel uygulamalarda önemli bir yöntemdir [Wutzel and Samhabel, 2007].

Stiren emülsiyon polimerizasyonun kinetik araştırması ve moleküler ağırlık ile kompozisyon etkileri üzerinde çalışmalar yapılmıştır [Jaramillo-Soto et al., 2010], [Wiesbrock et al., 2004], [Hoogenboom and Schubert, 2007], [Kato et al., 1999].

Başka çalışmalarda ise sürfaktan olarak SDS (sodyum dodesil sülfat) ve sodyum PS (polistiren) sülfonat karışımı kullanılarak PS'in emülsiyon polimerizasyonu farklı reçetelerde gerçekleştirilip, SDS etkisi incelenmiştir [Chu et al., 2007], [Zhenxing et al., 2011], [Ma and Dai, 2009]. Ayrıca, PS-silika kompozitleri sentezlenerek, oluşan polimerlerin termal özellikleri (TGA), yüzey özellikleri ve tanecik boyutları SEM ile incelenmiştir. Buna ilave olarak, reverse iodine transfer polimerizasyonu (RITP) emülsiyon tekniği ile PS'in molekül ağırlığı kontrolü çalışılmıştır [Oh et al., 2011].

MW destekli polimerizasyon çalışmaları özellikle kütle ve emülsiyon polimerizasyonu üzerine odaklanmıştır [Zhu et al., 2003]. Geçmiş yıllarda yapılmış çalışmalarda, MW destekli emülsiyon polimerizasyon metodları ile PS sentezi ve polimerizasyon kinetiği yoğun olarak incelenerek, farklı tipte kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri raporlanmıştır. Yüzey aktif madde olarak SDS, suda çözünür başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS) gibi iyi bilinen bileşikler ile stiren, emülsiyon polimerizasyonu MW tekniği ile gerçekleştirilmiştir [Soto et al., 2010]. Başka bir çalışmada, emülgatör ve başlatıcı konsantrasyonları ve reaksiyon sıcaklığı geniş bir yelpazede değiştirilerek yöntemin sınırları incelenmiştir [Wutzel and Samhabel, 2007].

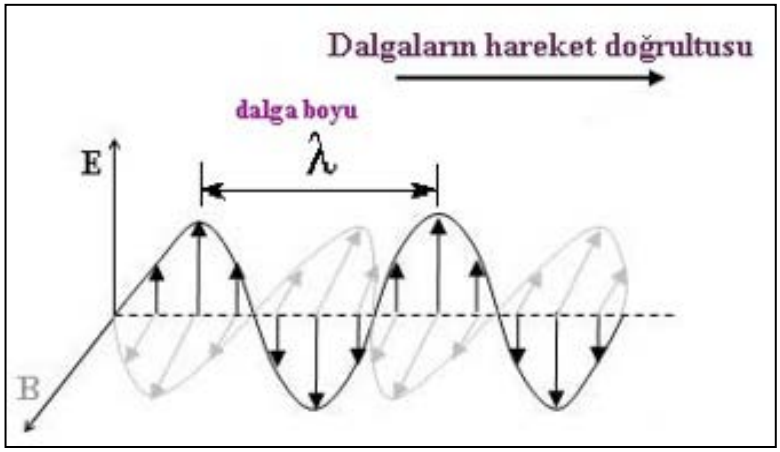
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Tez çalışmasının amacı; mikrodalga destekli kesikli çalışan emulsiyon polimerizasyon yöntemi ile PS üretiminde yüksek verim, yüksek üretim hızı ve düşük MW enerjisi tüketimi gibi proses hedeflerini optimize eden üretim şartlarını tespit etmek, ayrıca klasik (termal) polimerizasyon yöntemi ile karşılaştırarak MW uygulamasının olası avantajlarını ortaya koymaktır. Bu kapsamda; polimerizasyon ortamının kimyasal bileşimini belirleyen su/monomer, surfaktan/monomer, başlatıcı/monomer oranları yanında proses şartlarını belirleyen sıcaklık, zaman, MW gücü olmak üzere toplam altı değişkenin proses hedefleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi planlanmıştır. Bu çalışma sonucu elde edilecek bulgular, MW destekli kesikli çalışan emülsiyon polimerizasyon reaktörünün modellenmesi ve optimum tasarımı için kullanılacaktır.

2. MİKRODALGA TEORİSİ

2.1. Elektromanyetik Dalgalar

Elektromanyetik dalga kavramı ilk olarak James Clerk Maxwell tarafından ortaya atılmış ardından Heinrich Hertz tarafından doğrulanmıştır. Maxwell elektrik ve manyetik alanların dalga benzeri yapılarını ve simetrilerini açığa çıkaran alan dalga formu denklemleri elde etmiştir. Maxwell, ışığın ölçülen hızının, dalga denklemlerinden çıkan elektromanyetik dalgaların hızları ile çakışık olmasından dolayı ışığı da bir elektromanyetik dalga olarak kabul etmiştir. Maxwell'in denklemlerine göre, hareketsiz bir elektrik yükü etrafında bir elektrik alan oluşturur. İvmeli hareket eden bir elektrik yüküyse oluşturduğu elektrik alana ek olarak manyetik alan oluşturur. Bu alanlar birbirlerine dik olarak salınırlar ve elektromanyetik alan oluşur [Web 1, 2014].



Şekil 2.1: Elektromanyetik dalga.

Şekil 2.1'de, elektrik alan vektörü (E), manyetik alan vektörü (B)'ye diktir ve her biri zamanla sinüzoidal olarak değişir [Web 2, 2014]. Elektromanyetik dalgalar, yüklü bir parçacığın ivmeli hareketi sonucu oluşan, birbirine dik elektrik ve manyetik alan bileşeni bulunan ve bu iki alanın oluşturduğu düzleme dik doğrultuda yayılan, yayılmaları için ortam gerekmeyen, boşlukta c ışık hızı ($c= 3.10^8\ ms^{-1}$) ile yayılan enine dalgalardır. Dalgaların hızı geçtikleri ortama göre değişirken, frekansı ortama göre değişmemektedir.

Elektromanyetik dalgalar, frekansına göresırasıyla, radyo dalgaları, MW'lar, terahertz ışınımı, kızılötesi ışınım, görünür ışık, morötesi ışınım, x-ışınları ve gama ışınları olarak sınıflandırılmıştır [Web 1, 2014]. Elektromanyetik dalgaların ortak özellikleri aşağıdaki gibidir.

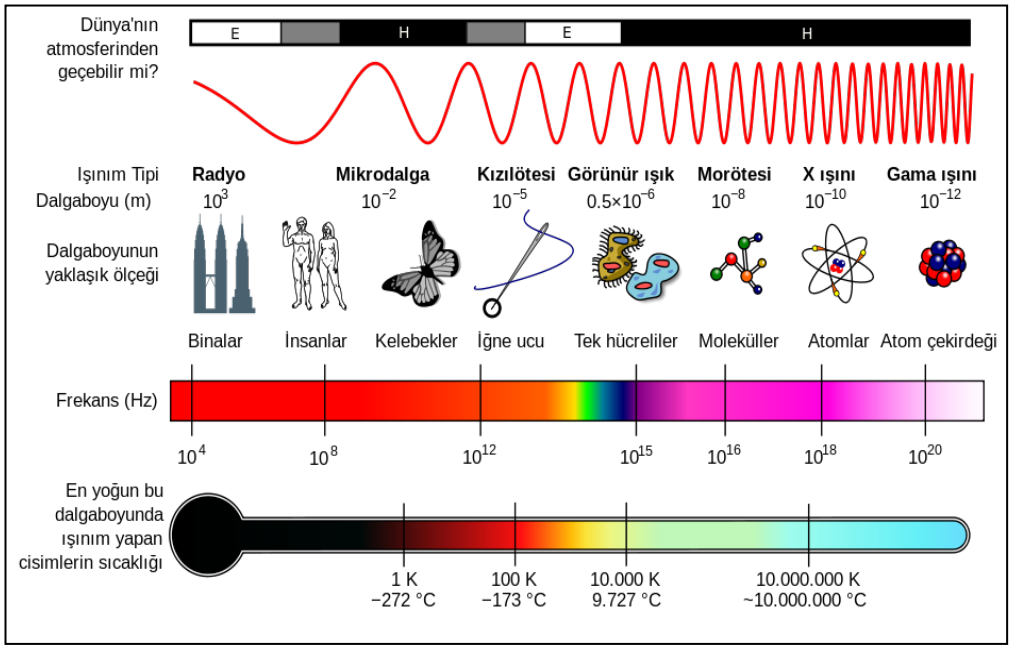
- Yüklerin ivmeli hareketlerinden meydana gelirler. Dolayısıyla bir elektromanyetik dalgayı oluşturmak için enerji harcanması gereklidir.
- Elektrik ve manyetik alanlar birbirini doğurarak ışık hızıyla yayılır. Dolayısıyla bütün elektromanyetik dalgalar ışık hızıyla yayılır.
- Işığın da bir elektromanyetik dalga olduğu hatırlanırsa, elektromanyetik dalgalar yansımaya ve kırılmaya uğrar.
- Yüklü parçacık olmadıkları için elektrik ve manyetik alanda sapmazlar.
- Enerji taşırlar ve elektromanyetik dalgayı soğuran cisimler ısınır.
- Fotonlardan meydana gelmişlerdir.
- Hızları ortamdan etkilenir.
- Elektrik ve manyetik alan bileşenleri aynı fazdadır [Web 2, 2014].

Mikrodalgalar ise dalga boyu 1 cm'den 1 m'ye ve frekansı 30 GHz'den 300 MHz'e kadar değişebilen, iyonize olmayan elektromanyetik dalgalar olup, kızıl ötesi ve radyo frekansları arasında yer alır [Kuşlu ve Bayramoğlu, 2002].

Mikrodalgalar ışık hızında hareket eden, çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik bir enerjidir. Mikrodalgalar elektromanyetik dalga olarak yayılırlar, radarlarda, mikrodalga fırınlarında, cep telefonlarında, kablosuz internet erişiminde, bluetooth kulaklıklarda, mağaza güvenlik sistemlerinde, mikrodalga frekansları kullanılır. Mikrodalga sözü elektromanyetik dalganın dalga boyunun 1 metreden kısa olduğu frekansları tanımlar. Dalga boyunun 1 cm'den kısa olduğu frekanslara (30-300 GHz aralığı); milimetrik dalga ismi de verilir. Dalga boyunun 1 mm'den kısa olduğu frekanslara (300-3000 GHz); submilimetrik dalga ismi verilir [Web 3, 2010].

Elektromanyetik dalgaların, dalga boylarının büyüklüğüne göre sıralandığı cetvele elektromanyetik spektrum denir. Mikrodalgalar; şekil 2.2'de gösterilen elektromanyetik spektrumda kızılötesi dalgaları ve radyo dalgaları arasında kalan bölgede yer alırlar [Web 1, 2014]. Dalga boyu olarak radyo dalgaları kilometrelerle, televizyon dalgaları metrelerle, mikrodalgalar santimetrelerle ve kızıl ötesi dalgalar

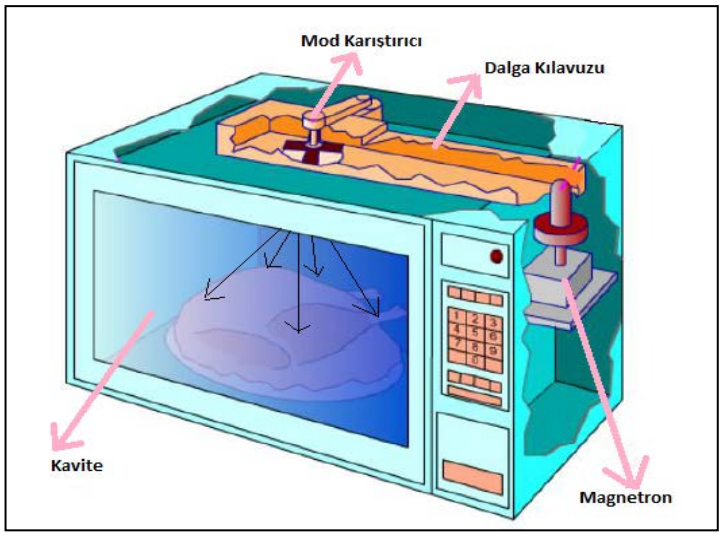
mikronlarla ölçülmektedir. Dalga boyu ve frekansın çarpımı ise ışık hızını vermektedir. Mikrodalgalar elektromanyetik dalga olduklarından dolayı birbirine dik yönde etkiyen elektrik ve manyetik alan bileşenlerine sahiptirler. İletişim sahasında kullanımları yanında endüstriyel ve akademik sahada da uygulamaları vardır. İletişim ve sivil savunma cihazlarının frekansı ile karışmaması için ticari ve endüstriyel alanda yasal olarak izin verilen frekans 2450 MHz'tir, bu frekans 12,25 cm dalga boyuna denk gelir. Ticari ve endüstriyel MW sistemleri bu aralıkta mikrodalgalar üretirler [Lou et al., 1997], [Lidstrom et al., 2001]. Mikrodalgalar, ultraviyole (UV), görünür ya da infrared ışık gibi diğer elektromanyetik dalgalardan daha düşük enerjiye ve daha yüksek dalga boyuna sahiptir [Kingston et al., 1997].



Şekil 2.2: Elektromanyatik spektrum.

2.2. Mikrodalga Cihaz ve Parçaları

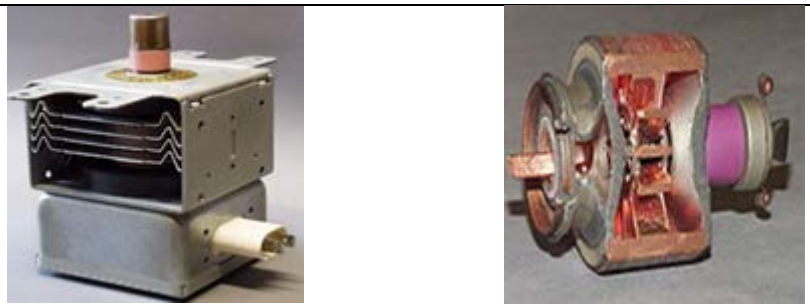
MW fırın temelde içinde dalgaların duvarlardan yansıdığı ve yankılı bir sistem oluşturduğu metal bir kutudur. MW cihazı kısımları; magnetron (MW üreten ana parça), dalga kılavuzu (wave guide), mod karıştırıcısı (mode stirrer), örnek koyulan fırın boşluğu (kavite, cavity), ve Faraday kafesi'dir. MW fırını bölümleri şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3: MW fırını ve bölümleri.

2.2.1. Magnetron

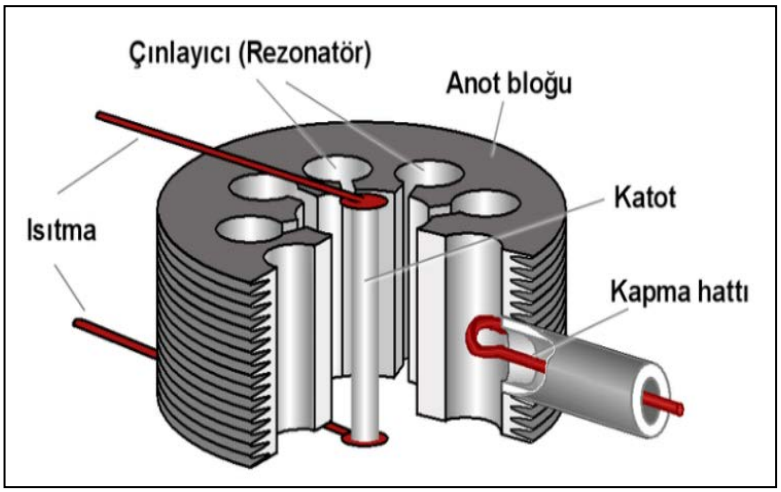
Magnetron 1921 yılında Albert Wallace tarafından güçlü bir MW gönderici tüpü olarak geliştirildi. İlk kullanımı ise 1940 yılında gerçekleştirildi [Web 4, 2014]. Magnetron, doğru akımlı 60 Hz'lik elektrik enerjisini MHz (megahertz) seviyesinde frakansa sahip elektromanyetik sinyallere dönüştüren bir elektronik düzenektir. Şekil 2.4'de, kutusunun içinde bir magnetron örneği ve açık bir magnetron gösterilmiştir [Web 5, 2014].



a) b)

Şekil 2.4: a) Kutusunda bir magnetron örneği, b) açık bir magnetron.

Magnetronda birbirine dik (çapraz biçimli) bir elektrik ve kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Bu nedenle, magnetron çapraz alan üreteci veya çapraz alan osilatörü olarak da adlandırılmaktadır [Web 6, 2014]. Magnetronun günümüzdeki en yaygın kullanım alanı MW fırınlardır [Web 4, 2014].



Şekil 2.5: Magnetron.

Şekil 2.5'de görüldüğü gibi magnetron bir anot olarak anahtarlanan büyük bir bakır bloktan meydana gelmiştir [Web 4, 2014]. Anot bloğunun orta deliğinde ısıtıcı flaman iletkenleri ile taşınan bir silindirik katot yer alır. Bu katot, yüksek salım yeteneği olan dolaylı olarak ısıtılan bir oksit katottur. Flaman iletkenlerini, flaman yapısını ve katodu istenen konumda tutabilecek kadar büyük ve sağlam olmalıdır. Anot bloğu çevresinde frekansı tayin edici 8 ila 20 adet kadar kovuk çınlayıcısı (cavity resonator) yer alır ve bunlar bir kapalı gecikme hattı gibi çalışır. Bu çınlayıcılarda anot ile katot arasında bağlantıyı sağlayan küçük bir oluk vardır. Anot ve katot arasında kalan bölge etkileşim bölgesi olarak adlandırılır. Burada elektrostatik ve manyetik alanlar elektronlar üzerinde kuvvet uygular. Katoda paralel olarak bir sabit mıknatısın kuvvetli manyetik alanı yer alır. Anot ve katottaki çekim kuvveti sonucu yüksek yüksek frekanslı yoğun elektron hareketi başlar. Yüksek frekanslı (2,45 GHz) elektron hücresi anoda bağlanmış antenle fırın içine gönderilir. Fırın içindeki metal yüzeylere çarpan mikrodalgalar yansıyarak fırın içine yayılır. Fırın içindeki yiyecekler yüksek frekans etkisinde kalması ile moleküllerin titreşmesi sonucu ısınırlar veya pişerler. Flaman terminalleri arasından magnetronun ölçümü yapılır.

2.2.2. Dalga Kılavuzu

Dalga kılavuzları, merkezi boş ve kesit alanları büyük olan iletken hatlardır ve elektromanyetik enerjiyi taşımak için en etkin yoldur.

Magnetronda üretilen MW dalgaları, etkin bir şekilde ısıtılacak maddeye yönlendirerek, sistemde oluşabilecek iletim kayıplarını önlemek için, dalga klavuzları kullanılmaktadır. MW dalga kılavuzlarında da optik dalga kılavuzlarındaki gibi yüksek yansıtma özelliği olan dalga kılavuzları kullanılmıştır [Schubert and Reigner, 2005].

2.2.3. Mod Karıştırıcısı

Dalga kılavuzunda ilerleyen elektromanyetik dalgalar arasında faz farkı olabilir. Çok modlu fırınlarda, fırın boşluğu (kavite) içerisine gönderilen farklı fazlardaki MW enerjisini fırının her noktasında eşit dağıtmak için karıştırıcılar kullanılır, bunlar genellikle metalden yapılmış fan biçimindedir.

2.2.4. Fırın Boşluğu (Kavite)

Magnetronda üretilen mikrodalgalar dalga kılavuzundan geçerek mod karıştırıcı sayesinde düzgün enerji dağılımlarıyla işlem görecek numunenin yerleştirildiği fırın boşluğuna gelir. Fırın boşluğu, içindeki her noktada mikrodalga enerji seviyesi eşit olacak şekilde tasarlanır.

2.2.5. Faraday Kafesi

Faraday kafesi, elektriksel iletken metal ile kaplanmış veya iletkenler ile ağ biçiminde örülmüş içteki hacmi dışarıdaki elektrik alanlardan koruyan bir muhafazadır. Ağ gözü sıklığı ve topraklama kalitesi korumayı arttırır. Michael Faraday'a atfen Faraday kafesi diye adlandırılmıştır [Web 7, 2014]. Faraday kafesi MW cihazının camında bulunur, dışarıya MW kaçağını önlemek için, petekli camın petek büyüklüğü kullanılan MW dalgaların dalga boyundan (12,25 cm’den) küçük olmalıdır.

Faraday kafesinin çalışma ilkesi şu şekildedir; iletken malzemeleri oluşturan atomların en dış yörüngelerindeki değerlik (valens) elektronları, atomlardan kolayca ayrılarak hareket etme yeteneğine sahiptir. Dolayısıyla kapalı bir yüzeye sahip olan iletken bir cisim elektrik alanı içerisine yerleştirildiğinde bu elektronlar, iletkenin

içersindeki elektrik alan sıfırlanıncaya kadar hareket eder ve bir ‘yeniden dağılım’a uğrarlar [Ergan, 2013]. Elektrik alanın sıfırlanmasıyla birlikte, hareket etmelerinin gerekçesi ortadan kalkmış olur [Web 7, 2014]. Faraday kafesi bu ilkeye göre çalışır ve içindeki nesneleri elektrik alanlarına karşı korur. MW reaktörlerinde ise Faraday kafesi, dışarıya elektromanyetik dalga kaçağını önlemek için kullanılmaktadır [Ergan, 2013].

2.3. Deneysel MW Reaktörleri

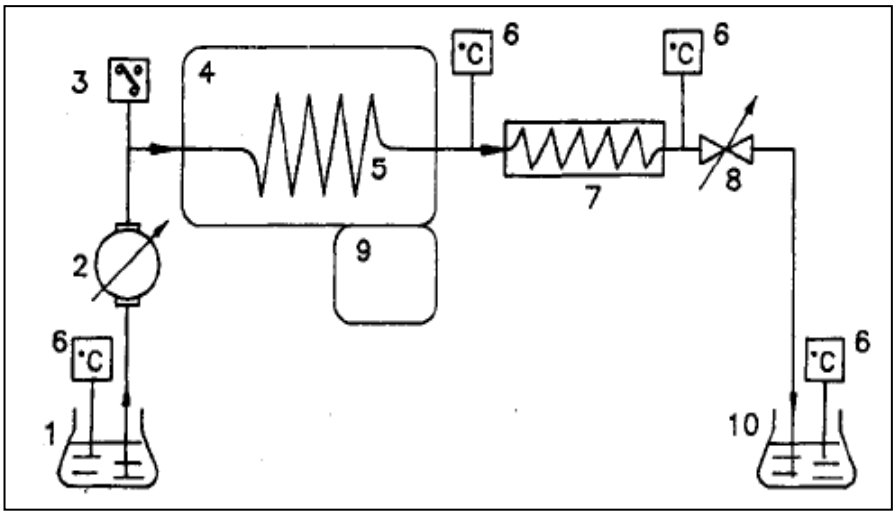
MW reaktörleri, çalışma prensibine göre ve kavite içinde MW enerjisinin dağılımına göre iki kısımda açıklanabilir.

2.3.1. Çalışma Prensibine göre Reaktörler

2.3.1.1. Sürekli Reaktör

Bu reaktörler, MW kavite bölmesi, bir reaksiyon kabı, bu kaviteye mikrodalga transfer eden ve inert materyalden oluşmuş bir transfer bölmesi, reaksiyon karışımının dolaştığı kanallar ve bu kanala karışımı pompalayan bir pompadan oluşur. Şekil 2.6.’de şematik olarak gösterilmiştir. Gedye ve Giguere tarafından 1986 yılında ilk örnek üretimi yapılanbu reaktör; organik çözücülerle çalışılması için tasarlanan ilk reaktör tipidir [Raner and Strauss, 1992], [Cablewski et al., 1994].

Şekil 2.6.’da gösterilen şematik diyagramda; 1: Reaksiyon karışımının olduğu reaksiyon kabı 2: Pompa 3: Basınç dönüştürücüsü 4: MW kavite 5: Reaksiyon kanalı 6: Sıcaklık sensörü 7: Isı değiştirici 8: Basınç kontrol valfi 9: Kontrol paneli 10: Ürün olarak gösterilmiştir [Ergan, 2013].



Şekil 2.6: Sürekli MW reaktörünün şematik diyagramı.

Şekil 2.6'da gösterilen sistemde feedback mikroişlemci proses kontrol sistemi bulunmaktadır. Sıcaklık kontrol sistemi, akış hızı ve soğutma kontrolü için güvenli ölçüm yaparak, sıcaklığın 10 °C kadar artması, sızıntı, kopma, durma, gibi durumlarda sistemin kendini kapatmasını sağlar. Bu reaktörde yapılan çalışmalarda genellikle akış hızı 100 ml dak^{-1} olup reaksiyon karışımının kavite içinde kalma zamanı (residence time) 2 ile 10 dakika arasındadır [Braun et al., 1998]. Akıştaki basınç değişimi, basınç kontrol paneli sayesinde okunarak akış hızı ile MW gücü arasında esnek proses sağlanır [Ergan, 2013].

2.3.1.2. Kesikli Reaktör

Bu reaktör tipi genellikle kinetik veya sentez çalışmaları için tasarlanmıştır [Raner et al., 1995]. Genellikle 200 ml kapasiteye sahip 260 °C sıcaklığa kadar çıkabilen bir vessel bulunduran ve 10 Mpa'a kadar basınçta çalışabilen reaktörlerdir. Reaktör içinde kontrol sistemi bilgisayarlı, absorbe edilen ve yansıyan MW gücünü kontrol eden, sıcaklık, basınç gibi parametrelerin direkt ölçümünü yapan ve bir karıştırma özelliği bulunduran sistemlerdir [Ergan, 2013].

Bu reaktörler atmosferik şartlarda çalışabildiği gibi düşük kapasitede çalışma imkânı sağlamaktadır. Burada soğutma, reaksiyon kabının dışında olur ve genellikle hızlı ilaç sentezi için tasarlanmış reaktörlerdir. Asidik ve bazik gibi korozif etkisi olan kimyasallarla çalışmak bu reaktörlerde kanal ve pompa gibi korozif maddelerden etkilenecek kısımları olmadığı için daha elverişlidir. Bu reaktörlerde

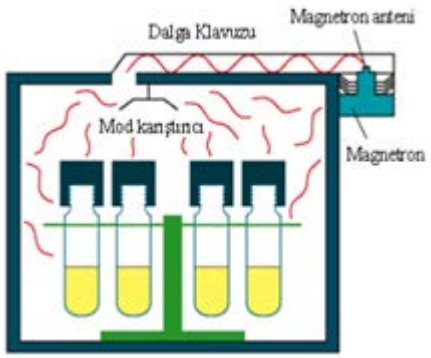
sentez çalışmalarının yanında yumuşatma çözündürme, sindirme (digestion) gibi işlemlerde yapılabilir [Ergan, 2013].

2.3.2. Kavite İçinde MW Enerjisinin Dağılımına göre Reaktörler

2.3.2.1. Çok Modlu Kaviteli Reaktör

Kavitenin her tarafına MW enerjisinin homojen yayıldığı ve kavitenin boyunun dalga boyu ile orantılı olduğu sistemlere çok modlu MW sistemleri denir. Her fazdaki mikrodalgalar bir mod karıştırıcısı yardımıyla kaviteye gönderilir. Homojen dağıtılması sağlanan mikrodalga enerji (alanı) nedeniyle bu tür reaktörlerde numune yükleme büyüklüğü sınırlı değildir ve tek numuneyi kavite içine özel olarak yerleştirmeye gerek yoktur. Şekil 2.7'de çok modlu MW reaktör sistemi şematik ve resim olarak gösterilmiştir [Ergan, 2013], [Web 8, 2014].

a)

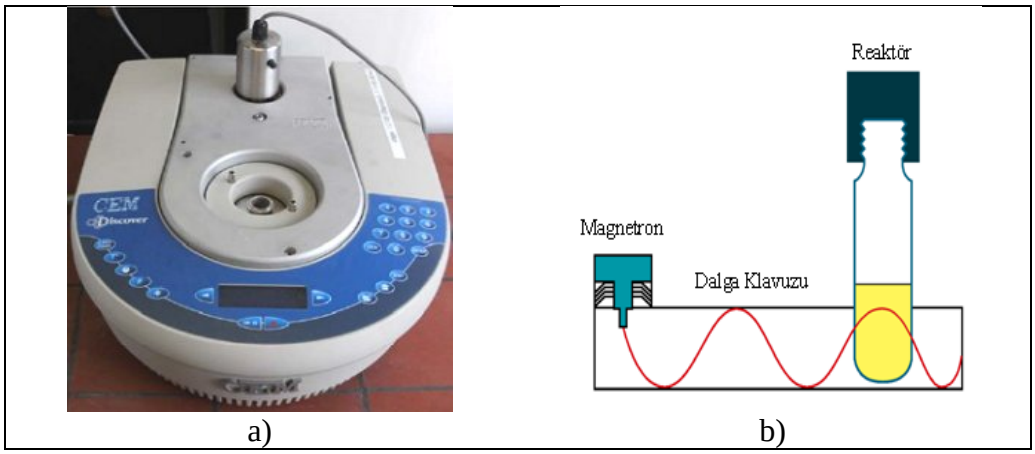


b)

Şekil 2.7: a) Çok modlu (multimode) MW reaktör cihaz, b) mekanizması.

2.3.2.2. Tek Modlu Kaviteli Reaktör

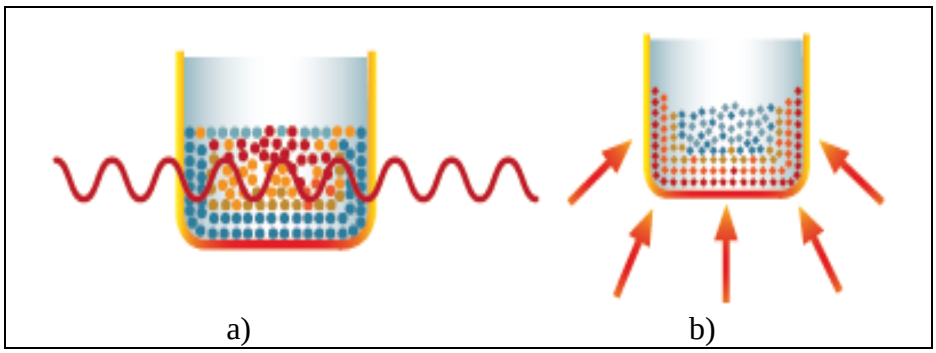
Bu tip reaktörün içinde bir mod karıştırıcısı yoktur. Bu nedenle numunenin reaktörün merkezine, maksimum enerji alacak şekilde yerleştirildiği sistemlerdir. Bu yerleşim şeklinde, bir sensör vasıtasıyla numune üzerine mikrodalganın tepe noktasının gelmesi sağlanır. Tek modlu MW reaktörlerde kavite uzunluğu MW boyunun yarısı kadardır. Şekil 2.8'da tek modlu MW reaktör sistemi ve resmi, şematik olarak gösterilmiştir [Ergan, 2013], [Web 9, 2014].



Şekil 2.8: Tek modlu MW reaktör a) resmi, b) şematik gösterimi.

3. MİKRODALGA ISITMA MEKANİZMASI

Ortamdan maddeye aktarılacak veya maddeden ortama aktarılacak ısı bilindiği üzere kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon olmak üzere üç farklı mekanizma ile gerçekleşebilir. Elektromanyetik dalgalar ile aktarılan enerjiye radyasyon denir [Cengel and Turner, 2001]. Mikrodalgalar temas ettikleri madde ile etkileşime girerler. Örneğin, absorbe edilir (soğrulur), yansıtılır veya hiçbir değişikliğe uğramadan yollarına devam ederler. Metaller dalgayı yansıtırken, su ve gıda maddeleri tarafından absorbe edilmekte, cam, kağıt, plastik ve tahtadan hiçbir değişikliğe uğramadan geçebilmektedir [Web 10, 2014]. Mikrodalgayı absorbe eden madde içeren çözeltiler, soğurma derecesine bağlı olarak ısınır. Maddelerin kimyasal veya fiziksel bağları da mikrodalgayı absorbe etme derecelerini değiştirir [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012].



Şekil 3.1: a) MW ile ısıtma, b) geleneksel ısıtma.

Şekil 3.1'de; MW ile geleneksel yöntemin ısıtma açısından karşılaştırılması gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, MW ile ısıtma termal ısıtmadan farklıdır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012]. Geleneksel ısıtmada, kaynaktan çıkan ısı, ısıtılacak maddenin dış çeperinden içine doğru molekülden moleküle aktarılarak uygulanır (kondüksiyonla ısıtma). Bu yöntemde ısıtma yavaş ve etkin değildir, sıcaklık maddenin çeperinden merkezine doğru aktarıldıkça azalır dolayısıyla, homojen bir ısınma olmaz. Bu da etkin bir karıştırmanın olmadığı sistemlerde istenmeyen durumların oluşmasına neden olabilir. MW ile ısıtma geleneksel yöntemlerden daha hızlıdır ve daha kısa sürede, daha düzenli ısıtma sağlar.

MW'nın ısıtma yöntemi her bölgeye eşit şekilde ve tüm atomları hareketlendirerek olmaktadır, MW iletim yoluyla ısıtma yapmamaktadır [Web 5, 2014]. Temas etmeden ısıtma (malzeme yüzeyi daha az ısınır), ısı aktarımı yerine enerji aktarımı (ışıma malzemeye nüfuz eder), malzeme seçiciliği, hızlı başlama, durdurma ve sonlandırma ve ters ısısal etki (ısınma malzemenin içinden başlar) MW'nin diğer üstünlükleridir [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012].

MW ısıtma, bazı maddelerin (sıvı ve katı) elektromanyetik enerjiyi ısıya çevirebilme özelliğini kullanır [Kingston and Haswell, 1997]. Mikrodalgalar maddeler tarafından absorbe edildiği zaman mikrodalga ışının pozitif ve negatif merkezlerinin yön değiştirmelerine paralel olarak, üründe bulunan polar moleküller yön değiştirirler. Saniyede milyonlarca kez oluşan bu hareket sonucu moleküler sürtünme ısısı açığa çıkar ve madde ısınır. Yani MW enerjinin ısı enerjisine dönüşümü bu dalgaların bazı mikroskobik absorbe sistemleri tarafından absorbe edilmesi ve daha sonra absorbe edici madde moleküllerinin ısı titreşimlerine değişimi şeklindedir.

MW ısıtma, klasik ısıtmadaki yüzey ısıtması ve termal difüzyondan ziyade volumetrik ısıtma sağlar. Kullanılan MW güce bağlı olarak çok hızlı ısıtma hızları elde edilebilir. MW ısıtma süresince dipol momenti olan ve daha küçük moleküllere sahip maddeler, MW enerjiyi diğerlerinden daha fazla absorblar [Bellon et al., 2000]. MW ile enerji transferi aslında klasik ısıtmadaki gibi iletim yada taşınım ile değil de, dielektrik kaybı ile meydana gelir. Bu yüzden, MW ısıtma etkisindeki bir örneğin mikrodalgayı absorblama eğilimi, örneğin dielektrik özelliklerine bağlıdır. Diğer bir deyişle; MW alan içerisinde bulunan bir materyalin ne ölçüde ısınacağına materyalin dielektrik özellikleri, ε^{I} ve ε^{II} karar verir [Kuşlu ve Bayramoğlu, 2002].

Bir maddenin dielektrik kayıp faktörü (ε^{II}) ve dielektrik sabiti (ε^{I}) maddeye ısı geçişinin etkisinin iki belirleyici etkenidir. Bunların oranı ($\varepsilon^{II}/\varepsilon^{I}$) kayıp faktörüdür (tan δ). Kayıp faktörünün yüksek değerleri, örneğin MW enerjiye duyarlılığının bir göstergesidir. Bir materyalin tan δ değeri ne kadar büyük ise MW enerjisini alma kabiliyeti de o kadar yüksektir. Bir arada bulunan moleküllerin tan δ değeri elektromanyetik dalgaların frekansına, karışımın sıcaklığına, bileşimine ve fiziksel yapısına bağlıdır. Örneğin su için, relatif geçirgenlik, MW frekansının artması ile azalır, fakat dielektrik kayıp faktörü, $3x10^{8}$ ile $1x10^{10}$ Hz frekans aralığında frekansın artması ile artar. Elektrolit mevcudiyetinde relatif geçirgenlik pek değişikliğe

uğramaz, fakat dielektrik kayıp faktör değişir. Dielektrik ısınma hızı reaksiyon karışımının miktarına ve ortamın ısı kapasitesine bağlıdır. Reaksiyon karışımının hacminin artması neticesinde gelen mikrodalgalar absorblanır ve gelen ışımanın penetrasyon (dalma) derinliği 3.1 nolu denklemde gösterildiği gibi tan δ ile ilişkili olur [Kuşlu ve Bayramoğlu, 2002].

$$Dp = \lambda o(\varepsilon^{I} \ / \ \varepsilon^{II})^{1/2} \tag{3.1}$$

Maddeler MW enerjisini dipol rotasyon ve iyonik kondüksiyon olmak üzere başlıca iki ana mekanizma ile alırlar. Dipol rotasyon sürekli veya indüklenen dipollere sahip olan moleküllerin ışınımının elektrik alan bileşeni ile sıraya konmasını sağlar. 2450 MHz de bu alan saniyede 4,9 x 10^9 kez salınır (titreşir) ve moleküllerin ahenkli hareketleri ısı üretir. İyonik kondüksiyon ise, salınan (titreşen) elektrik alan ile çözünen iyonların hareketidir. Isı üretimi bu iyonların boyu, yükü ve kondüktivitesine bağlı olan ve çözücü ile oluşan sürtünme kayıplarından kaynaklanır. Reaksiyonların birçoğunun MW radyasyon ile oldukça hızlandığı bulunmuştur [Adamek and Hajek, 1992], [Gedye et al., 1991].

Tüm bu bilgiler ışığında; genel olarak MW'ların ısıtma özellikleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- MW'lar kimyasal maddeleri direkt olarak ısıtır ve proses hızı klasik metotlardan daha hızlıdır.
- Karışımlarda dielektrik özelliklerine bağlı olarak maddelerin seçici ısınmasını sağlarlar, buda sistemdeki cihazların değil sadece kimyasal maddelerin ısınmasını sağladığından, etkin bir karıştırma olamasa bile istenmeyen yanma olaylarını engeller.
- MW ısıtma prosesi klasik ısıtmanın aksine, sıcaklık gradyeni üretmeyen volumetrik bir prosestir.
- Kayıp faktörü, sıcaklık belirli bir kritik sıcaklığa ulaştığı zaman hızla yükselir ve bu durum MW ile ısıtılan maddenin sıcaklığında ani bir yükselme meydana getirir.

- Isıtma doğrudan ve merkezdendir, enerji elektromanyetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez.
- Enerji maddenin içine kadar nüfuz ederek işlemin daha aktif ve hızlı yapılmasını sağlar.
- Uzaktan etki yapar, enerjiyi malzemeye taşıyan doğrudan bir araç bulunmaz, kullanılan ortamda kirlenme olmadığından sistemin daha sağlıklı ve temiz olarak kullanılabilmesini ve sistemlerin kesikli ve sürekli olacak şekilde esnek olarak uygulanabilmesini sağlar [Strauss and Trainor, 1995], [Kuester, 1994].

4. MİKRODALGA UYGULAMA ALANLARI

Son zamanlarda, mikrodalgalar ve maddeler arasındaki etkileşim sonucu oluşan ısıdan dolayı MW ısıtma metodu maddelerin işlenmesi ve sentezinde oldukça geniş kullanım alanı bulmuştur [Ma et al., 1997]. MW cihazları otomatik sistemlere kolaylıkla uygulanabilir, hızlı bir şekilde başlatılıp durdurulabilir ve güç seviyeleri elektronik olarak ayarlanabilir [Kuslu and Bayramoğlu, 2002]. II. Dünya savaşından sonra radar olarak kullanım alanları hızla genişleyen MW'lar artık sadece radar olarak değil ısıtma ve iletişim araçlarında da kullanılmaktadır [Ergan, 2013]. 30 yıldan beri gıda endüstrisi, asfalt, kağıt ve selüloz, plastik, kauçuk, kimyasallar, ilaçlar, yapı malzemeleri, metalürji ile tehlikeli ve hastane atıklarının işlenmesi gibi proses endüstrisinin hemen hemen bütün uygulamalarında kullanılan MW'dan enerji kaynağı olarak yararlanılmaktadır [Ewans, 1993].

MW'ların çeşitli uygulama alanları, bilimsel ve endüstriyel alanlardaki kullanımları olmak üzere iki başlık altında kısaca açıklanmıştır.

4.1. Mikrodalganın Bilimsel Alanlarda Kullanımı

MW'ların bilimsel uygulama alanı olarak, hızlı ısıtma uygulamaları yanında değişik kimyasal sentezler ve kimysal analizler sayılabilir. MW ısıtma, bazı maddelerin (sıvı ve katı) elektromanyetik enerjiyi ısıya çevirebilme özelliğini kullanır ve bu enerji dönüşümü kimyasal uygulamalar için oldukça caziptir [Kingston and Hanswell, 1997]. MW ışınımın kimyasal tepkimelerde kullanılması için 1980'lerde başlayan çalışmalar 2000'li yıllarda hızla arttı. Yapılan ilk çalışmalarda ev tipi MW fırınlar kullanıldı. 1990'larda MW reaktörlerinin geliştirilmesi ile daha güvenilir sonuçlar alındı ve yüksek tekrarlanabilirlik sağlandı [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012]. MW ışıma; esterleşme, oksidasyon ve hidroliz gibi birçok organik reaksiyonlarda ve kalsinasyon, piroliz vb. gibi anorganik kimya uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [Kingston and Hanswell, 1997].

Kimya alanında, özellikle, son 20 yıldır yapılan yoğun çalışmalar sonucunda, uluslararası alanda ''Mikrodalga Kimyası''adı ile yeni bir bilimsel faaliyet ve çalışma alanı oluşturulmuştur. Mikrodalga Kimyası, uluslararası sahada önemi

giderek artan bir bilim dalı haline gelmiştir. Bu bilim dalında ele alınan temel konular şunlardır;

- Malzemelerin dielektrik özelliklerinin tespiti, anorganik kimya, organik kimya ve çözünme reaksiyonlarının MW enerjisi ile gerçekleştirilmesi ve klasik yöntemlere göre ortaya çıkan farklılıkların tartışılması,
- MW enerjisinin katalitik etkisi,
- Polimerler ve kompozitleri üzerine MW enerjisinin etkileri,
- Biyokimya, doğal ürünler ve çevre üzerine olan etkileri,
- Anorganik ve seramik bileşiklerinin MW enerjisi ile muamelesi [Kuşlu ve Çavuş, 2008].

MW aletinin teknolojik cihazlar alanında da bilimsel araştırmaları devam etmektedir. Bu cihazlardan haberleşme alanında; televizyon, radyo, telsiz, telefon ve uydu, askeri ve sivil güvenlik alanda; MW radarı, astronomi alanında; MW teleskopu, tıpta; MW osiloskopu, gıda ve çevre teknolojisi alanında; MW fırını ve diğer birçok gelişmiş MW aleti bilimsel araştırmalarda kullanmaktadır [Ergan, 2013].

4.2. Mikrodalganın Endüstriyel Alanda Kullanımı

MW'lar endüstriyel olarak; metalurji, gıda, tekstil, plastik ve lastik, beton, cam ve seramik gibi çok çeşitli endüstrilerde; ısıtma, kurutma, buharlaştırma, kızdırma, kalsinasyon, sinterleştirme, indirgeme, öğütme öncesi işleme, temperleme ve liçing gibi çok geniş amaçlarla kullanılmaktadır.

MW'lar boyaların, seramiklerin, polimerlerin ve selüloz ürünlerin kurutulmasında, kaynatılmasında, buharlaştırılmasında ve sinterlenmesinde (bir katının küçük parçalarını erime noktasına (T_m) kadar ısıtıp birbirine kaynatma işlemi) kullanılıyor. Ayrıca tekstilde boyanmış iplik çilelerinin kurutulmasında, selüloz atıkların işlenmesinde, kâğıt ve karton kurutma işlemlerinde, ahşapta oluşan mantarların yok edilmesinde, plastik ve kauçuk vulkanizasyonunda, seramiklerin sentezlenmesinde, kurutulmasında, kalsinasyonunda ve sinterlenmesinde kullanılıyor [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012].

● Gıda alanında

Gıda endüstrisi MW'nın en yaygın kullanıldığı alandır. Günümüzde MW dondurulmuş ürünlerin çözdürülmesinde, kurutma, kavurma ve pişirme işlemlerinde kullanılmaktadır. Pastörizasyon, sterilizasyon, dondurarak kurutma ve haşlama işlemlerinde, ayrıca küf mantarlarının azaltılmasında da MW'nın kullanım olanakları araştırılmaktadır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012].

● Biyomedikal uygulamalarda

Tıbbi atıkların sterilizasyonunda, alçı modellerin kurutulmasında ve protez kalıplarının oluşturulmasında, MW tomografi, MW radyometri ve MW tanı radarı gibi yeni tanı tekniklerinin yanı sıra, kemik dolgu malzemelerinin üretiminde de MW'dan yararlanılmaktadır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012].

● Asfaltların %100 geri kazanımı

MW ile eski asfaltlar yenilenebilir veya yenilerinin yapımında kullanılabilinir. Asfalt 20 cm derinliğe kadar kavrulmadan veya kaynayarak buharlaşmadan ısınır. Sonra tekrar karıştırılır, yayılır ve yenilenir. Yükleme ve taşıma gerekliliği, yeniden kullanım tesisinin masrafı, orijinal materyale yalnızca % 30-60 malzeme eklenerek elimine edilebilir [Ergan, 2013].

● Temperleme

Gıda işlenmesinde blok halinde donmuş et, çok rastlanan bir materyaldir. Et, buz kristallerinin hala var olduğu ancak blokların ayrılabildiği bir noktaya kadar ısıtılabilinir. Günde 90 kg. et işlendiğini varsayarsak, eski yöntemle, temperlemeye 3-4 gün önceden başlanır çünkü bu işlem 3-4 gün gerektirir. Gereken alan ve dondurucu ihtiyaçları büyüktür. Doğrama sırasında bile et 15-20 °C de soğutulmuş odalarda tutulmalıdır. Dolayısıyla bu süreç, çok masraflıdır. MW'lar aynı eti 6 dakikada ısıtma ile temperler ve yaklaşık 1 saat içinde de bir konveyör yardımıyla kullanıma hazırlar. Böylece zaman ve döküm masrafı azalır [Ergan, 2013].

● Sterilizasyon

Fazla ısınmaya gerek kalmadan sterilizasyon ve pastörizasyon ısılarına hızla erişilir. Klasik ısıtmada nemli ürünler saatlerce ılık ve nemli bir atmosferde

bekletilirken, bakteri üremesi sonucu oluşan toksinlerin yayılması önlenemez. Bir gıda işleme tesisi, klasik ısıtıcıdan MW'ya geçtikten sonra mikrobiyolojik sayımda bakterilerin % 99.9 oranında düştüğü belirtilmiştir. Bu durum, raf ömrünü de arttırır.

● Tank ısıtıcısı olarak

Son yıllarda sıvı tanklarını ısıtmak için tankları etrafında sarmal MW ısıtıcıları kullanılmaktadır. Bu, büyük boyutlardaki ısıtıcıların neden olabileceği, sıvının kalitesini bozan (kazanlarda çürüme, aşınma, paslanma gibi) oluşumları engeller. Diğer yararları ise enerji verimi, hızlı ısıtma, hassas kontrol, daha uzun ömür ve az bakımdır [Ergan, 2013].

● Metalurji Endüstrisinde

MW elyaf kurutulmasında, kereste içindeki kurtçukların yok edilmesinde, orman ürünlerinin kurutulmasında ve kömürün iyileştirilmesinde kullanılır [Gümüşderelioğlu ve Kaynak, 2012]. Mineral ve inorganik ürünlerin ısıtılarak mineral davranışlarının iyileştirilmesinde, karbotermik indirgeme, seramik ve kompozit maddelerin sinterleme proseslerinde MW ısıtmanın klasik ısıtmaya göre üstünlükleri oldukça fazladır. Örneğin, MW enerjisi ile aluminanın sinterleme işleminde işlem süresinin düştüğü ve aktivasyon enerjisinin % 70 oranında azaldığı rapor edilmiştir [Langa et al., 1996].

● Tekstil Endüstrisinde

Diğer endüstri dallarında olduğu gibi tekstil endüstrisinde de kullanılan kimyasalların, tüketilen suyun ve enerjinin oluşturduğu atıklar çevre kirliliğinin artmasında büyük bir rol oynamaktadır. Kimyasal ve enerji tüketiminde tasarruf imkânlarının değerlendirilmesi açısından MW büyük öneme sahiptir. Bu amaçla MW enerjisi tekstil endüstrisinde daha çok reaktif baskıların uygulanmasında kullanılmaktadır. Baskı sonrasında kurutma işleminin olmaması ve baskının kalitesinin artması MW uygulamasının tekstil endüstrisindeki avantajları arasındadır.

5. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Ticari polimerlerin önemli bir kısmı radikalik katılma polimerizasyonu üzerinden üretilmektedir. Büyük ölçeklerde üretim yapılan endüstriyel sistemlerde, yeterli ısı aktarımının sağlanması ve yüksek vizkozitenin olduğu durumlardaki zorluklar, polimerizasyon ortamının özellikleri değiştirilerek giderilir. Polimer üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, şöyle sıralanabilir:

- Kütle (yığın) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu
- Ara-yüzey polimerizasyonu
- Katı hal polimerizasyonu.

Serbest radikalik katılma polimerizasyonu mekanizmasıyla yürüyen emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen polimer üretimtekniklerden biridir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil, su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır.

Emülsiyon polimerizasyonun en önemli özelliği; farklı şişmiş polimer-monomer taneciklerin varlığında serbest radikallerin ayrılmasıdır. Bu serbest radikallerin bimoleküler sonlanması ihtimalini muazzam indirir, böylece hızlı polimerizasyon oranı ve yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesiyle sonuçlanır. Kısaca, emülsiyon polimerizasyonun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu iki nokta polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir. Bu avantajlara bulk ve çözelti polimerizasyonlarında ulaşılamaz [Chern, 2006]. Ayrıca;

- Isı aktarımının kolaylığı,
- Vizkozitenin düşüklüğü,
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
- Organik çözücü kullanılmaması,

- Ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi,
- Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması

gibi yararları da vardır. Ancak polimerden misel yapıcının uzaklaştırılması zordur ve bu özellik emülsiyon polimerizasyonu için önemli bir dezavantajdır.

Emülsiyon polimerizasyonunu, elde edilen taneciklerin büyüklüğüne göre; miniemülsiyon ve geleneksel emülsiyon polimerizasyonu olarak gruplandırabiliriz. Miniemülsiyon polimerizasyonunda, hem tanecik nükleasyonu hem de bunu takip eden büyüme reaksiyonu 50-500 nm çapında monomer damlalarından oluşur. Elde edilen lateksin tanecik boyut dağılımı çok geniş aralıktadır. Ayrıca miniemülsiyon polimerizasyonu kinetiği, geleneksel emülsiyon polimerizasyonu kinetiğinden farklıdır [Zhang, 2006]. Miniemülsiyon, endüstri için çok uygun bir emülsiyon polimerizasyonu tekniği değildir.

Emülsiyon polimerizasyonunun; yapıştırıcılar, boyalar, yün olmayan karışımlariçin bağlayıcılar, kağıt için katkı maddeleri, tekstiller ve yapı materyalleri, tanı testleri ve ilaç gönderi sistemleri gibi geniş yelpazede kullanım alanlarına sahip olması bu sektörün gelişmesine sebep olmuştur [Asua, 2004].

5.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Bulunan Kimyasallar

Emülsiyon ortamında bulunan temel maddeler; su, monomer, misel yapıcı (emülgatör, surfaktan) ve başlatıcıdır. Temel bileşenlerin dışında çeşitli maddeler de bulunur, aşağıda emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

5.1.1. Su

Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak genellikle su kullanılır, tez çalışmasında bu amaç için ultra safsu kullanılmıştır.

5.1.2. Monomer

Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile su ortamına dağılmıştır. Emülsiyonda kullanılan tipik monomerler; bütadien, stiren, akrilonitril, akrilat ester ve metakrilat ester monomerleridir [Chern, 2006]. Tez çalışmasında literatürlerde yaygın olarak incelenen stiren monomeri tercih edilmiştir.

5.1.3. Başlatıcı

Başlatıcı serbest radikalleri oluşturur, radikaller de monomerlerle reaksiyon vererek polimer zincirini meydana getirir. Ultrasonik metod da alternatif bir başlatıcıdır. Başlatıcıları; termal başlatıcılar ve redoks başlatıcılar olmak üzere temel olarak iki sınıfa ayırabiliriz.

- Redoks başlatıcılar

Düşük sıcaklıkta yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarına göre serbest radikaller oluşturan, en az iki farklı molekülden oluşan başlatıcılardır.

- Termal Başlatıcılar

Isı ile serbest radikallere ayrılabilen başlatıcılardır. Bu başlatıcılar kullanıldığında emülsiyon polimerizasyonu oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığı altında gerçekleşemez. Bu başlatıcıların bozunma sıcaklığı 50-70 °C'dir. Örneğin, 5.1 nolu denklemde bozunma denklemi verilen persülfatın bozunma ve radikal oluşturma sıcaklığı minumum 65-70 °C'dir [Ergan and Bayramoglu, 2011].

$$S_2O_8^{-2} \rightarrow SO_4^{-1} + SO_4^{-1} \tag{5.1}$$

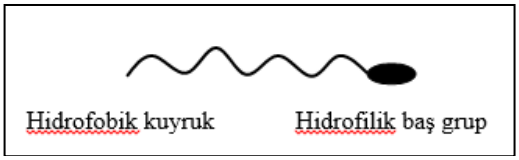
Tez çalışmasında da başlatıcı olarak, potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) kullanılmıştır. Persülfat tercih edilmesinin sebebi, suda çözünerek serbest radikal oluşturabilmesi ve radikal oluşturma sıcaklığının yüksek olmasıdır. Ayrıca dağıtıcı ortam olarak kullandığımız suda çözünürlükleri yüksektir. 5.1 nolu denklemde

gösterildiği gibi persülfat başlatıcılar, su ortamında termal olarak sülfat iyon radikalini verirler.

5.1.4. Yüzey Aktif Maddeler

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzey gerilimini azaltan maddelere; yüzey aktif maddeler, emülgatör veya surfaktan denir. Bu maddeler birbirileriyle karışım oluşturmayan iki sıvı arasındaki yüzey gerilimini de azaltarak, emülsiyon kararlılığını geliştirirler [Tadros, 1994].

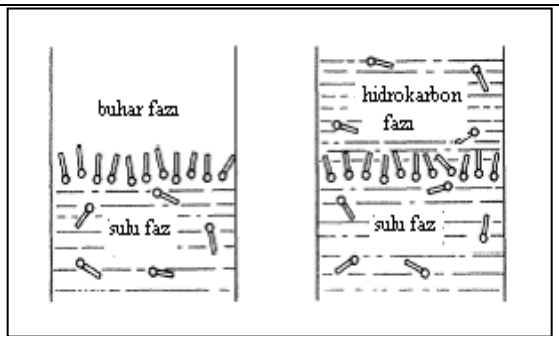
Surfaktan denince akla, daha çok alkil sülfat, alkil sülfonat, etoksillenmiş yağ asitleri, sodyum tuzları gibi organik bileşikler gelir. Surfaktan molekülleri şekil 5.1'de gösterildiği gibi hem hidrofilik (polar) hemde hidrofobik (apolar) grup içerirler. Hidrofilik (polar) kısım baş grup ve hidrofobik kısım kuyruk grubu olarak isimlendirilir. Surfaktanlar genellikle yapısal olarak uzun bir molekülün ucundaki hidrofilik (baş) grupla karakterize edilir ve bu grubun kimyasal olarak iyonik veya iyonik olmamasına (non-iyonik) göre, iki sınıfa ayrılırlar. Çok iyi çözünebilen surfaktanların örneğin, sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar vb. hidrofilik kısmı çoğunlukla iyonik gruptur. Bilindiği gibi, iyonlar, su dipolleri ile onların elektrostatik çekimi nedeniyle su için kuvvetli afiniteye sahiptir ve oldukça uzun hidrokarbon zincirlerini, su dipolleri ile çözelti içine çekebilir. Örneğin; tamamen iyonlaşan sodyum palmitat suda çözülebilirken, iyonlaşmayan palmitik asit suda çözünmez. Surfaktanlar, aynı zamanda suya kuvvetli afinite gösteren non-iyonik hidrofilik gruplara da sahip olabilir. Örneğin; polietilen oksit zincirinde her bir monomer birimi, su için çok az bir afinite gösterir ve polimer zincirinde bu birimlerin bir kaçının toplam etkisi, su için kuvvetli bir afinite oluşturur.



Şekil 5.1: Surfaktan molekülünün şematik gösterimi.

Sulu çözeltilerde surfaktanların davranışı şekil 5.2'de olduğu gibi hidrofobik kısmının çözeltiden ayrılma ve hidrofilik kısmının çözeltiye doğru yönelme eğilimi

ile tayin edilir. Surfaktan moleküllerinin hidrofobik grupları, sudan uzakta su/hava veya su-hidrokarbon arayüzeylerinde ve hidrofilik grupları da sulu çözelti içine adsorplanır. Bunun bir sonucu olarak, arayüzeydeki su moleküllerinin bazıları hidrokarbon veya polar olmayan gruplar ile yer değiştirir. Arayüzeyde surfaktan moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu su molekülleri arasındaki etkileşim kuvveti azalır ve çözeltinin yüzey geriliminde bir düşme meydana gelir. Surfaktan moleküllerinin yüzey ve ara yüzeyde monomoleküler tabaka oluşturmaları yüzey aktivitesini oluşturur. Yüzey aktif bir maddenin adsorbe edilmiş bir tabakasının ara genişletme basıncı π ise, yüzey veya ara yüzey gerilimi bu büyüklük kadar düşer ve absorblama sonunda$\gamma = \gamma_0 - \pi$ yüzey gerilimine sahip olur. Sıvılar arasındaki ara yüzey gerilimi, sürfaktantın katılmasıyla yeteri derecede düşerse, emülsiye olma kendiliğinden gerçekleşir. Ancak etkin emülsiye için etkin bir karıştırmada önemlidir.



a) b)

Şekil 5.2: Surfaktan moleküllerinin a) suda b) hidrokarbon-su arayüzeyindeki davranışı.

Kısaca yüzey aktif maddeler, monomer ve su fazları arasındaki arayüzey gerilimini düşürerek karıştırıcınında dağıtıcı etkisiyle emülsiyon polimerizasyonun gerçekleşmesini sağlar. Polimerizasyon reçetesindeki emülgatör miktarı, polimerizasyon hızını, tanecik miktarını ve tanecik boyutunu da etkiler. Emülgatör miktarı artarsa daha küçük polimerik tanecikler ve vizkoz lateks elde edilir.

Surfaktanlar, hidrofilik baş grupların yapısına bağlı olarak sınıflandırılır. Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise surfaktan anyonik, baş grup pozitif olarak yüklenmiş ise surfaktan katyonikdir. Pozitif veya negatif yüklü bu tür surfaktanlara genel olarak iyonik surfaktanlar adı verilir. Baş grupları yüksüz olan surfaktanlar iyonik olmayan (non-iyonik) surfaktanlar, baş gruplarında hem negatif hem de

pozitif olarak yüklenmiş grup içeren surfaktanlara ise amfolitik surfaktanlar adı verilir. Ayrıca surfaktanlar oluşumları bakımından sentetik surfaktanlar ve doğal surfaktanlar olmak üzere iki grupta incelenebilir. Bunun yanında sürfaktantlar, sık sık teknolojik uygulamalarıyla ilişkili olarak da adlandırılır, bu yüzden deterjan, ıslatıcı ajan, emülsiye edici ve dağıtıcı gibi adları vardır. Bazı yaygın örnekleri tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Surfaktanların sınıflandırılması.

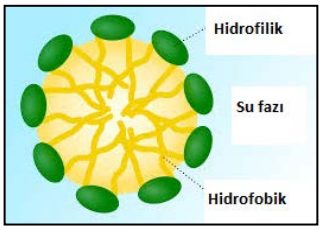
Anyonik	Sodyum stereat Sodyum oleat Sodyum dodesil sülfat Sodyum dodesil benzen sülfonat	$CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$ $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{16}COO^-$ $Na^+CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$ $CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3^-Na^+$
Katyonik	Dodesilamin hidroklorür Hekzadesiltrimetilamonyum bromür	$CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+Cl^-$ $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3^+)Br^-$
Non-iyonik	Polietilen oksit Sorbitan esterleri Polioksietilen sorbitan esterleri	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH$ $C_{24}H_{44}O_6$ $C_{58}H_{114}O_{26}$
Amfolitik	Dodesil betain	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$

Anyonikler fiyatı ve performansı nedeniyle en yaygın kullanılan sürfaktantlardır. Katyonikler pahalıdır, fakat mikrop öldürücü özellikte olmaları, onları bazı uygulamalar için kullanışlı yapar. Non-iyoniklerde beğenilen avantaj, hidrofilik ve hidrofobik grupların uzunluklarının değiştirilebilmesidir. Bu tez çalışmasında ise en yaygın olarak kullanılan anyonik sürfaktan olan SDS kullanılmıştır.

5.1.4.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (CMC) ve Misel Oluşumu

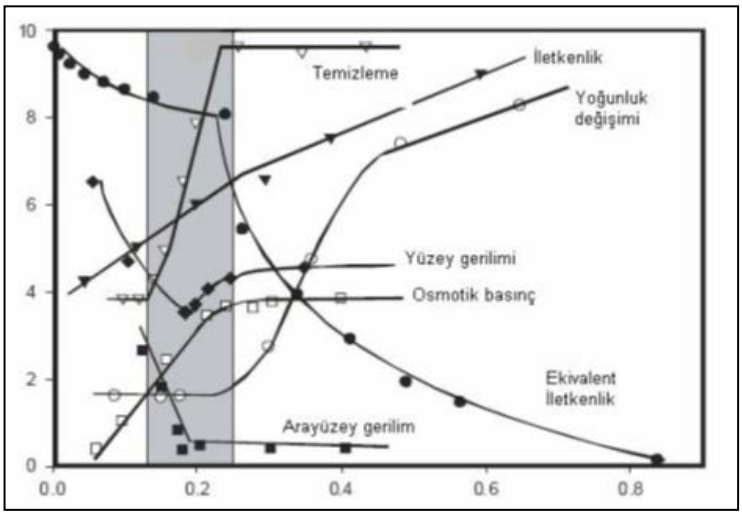
Surfaktanların en önemli özelliği, çözeltide belli bir konsantrasyonda arayüzeylerde surfaktanların adsorpsiyonu ile "misel" denilen yapıları

oluşturmalarıdır. Yüzey aktif maddelerin birleşerek küre şeklinde yapı oluşturmasına misel denir. Şekil 5.3'de su içindeki miselin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Miselin yapısı.

Miseller ancak bir kritik misel konsantrasyonu (CMC)'nun üzerinde surfaktan molekül ve iyonlarının biraraya gelmesiyle meydana gelir ayrıca şekil ve büyüklük bakımından değişebilen ve sürekli hareket halinde olan sistemlerdir [Anianson, 1976], [Atkins, 1990]. Bu yapılarının sayısı 10-100 arasında değişir ki bu sayıya ''agreasyon sayısı'' adı verilir. Bazı fiziksel özelliklerinin (yüzey gerilimi, viskozite, iletkenlik ve yoğunluk gibi) çözelti konsantrasyonu ile değişimi ölçülerek çözelti konsantrasyonuna karşı şekil 5.4'deki gibi grafik çizildiğinde çözeltilerin ideal davranışlarından sapmaya başladığı konsantrasyon; CMC yani miselin oluşmaya başladığı konsantrasyon olarak belirlenir. CMC'nun değeri birçok faktöre bağlıdır ama en önemlileri, çözelti sıcaklığı, çözeltiye ilave edilen elektrolit konsantrasyonu ve hidrokarbon zincirinin uzunluğudur.



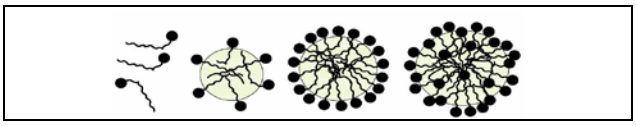
Şekil 5.4: CMC'dan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişiklikler.

Yüzey aktif maddede bulunan hidrofilik kısım polardır ve iyonik ya da non-iyonik olabilir. Aynı molekül üzerinde hem suyu seven hem de sevmeyen kısım olduğu için su yüzeyinde hem çekme hem de itme kuvvetine maruz kaldıkları için misel oluştururlar. Misel oluşumu CMC'na ulaştığı zaman başlar. Şekil 5.5'da, misel oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. Oluşan misel küre, çubuk, ya da silindir şeklinde olabilir. Bu şekil miselin kuyruk uzunluğunun baş kısmına oranına bağlıdır. Küresel misellerin dış çapları; 3-6 nm civarındadır. Her misel 50- 100 emülsiyon yapıcı molekülden oluşur. CMC'na ulaştıktan sonra yüzey gerilimi sabit kalır. CMC, bu nedenle genellikle deneysel olarak çözeltinin yüzey geriliminin ölçülmesiyle bulunabilir. Çoğu ticari yüzey aktif maddenin CMC'leri tablolarda verilir.

Shinoda'nın çalışmasının sonucu olarak çıkan denklem;

$$\log10\,[\mathrm{CMC}] = \mathrm{ABn} \tag{5.2}$$

[CMC]; mol/L cinsinden kritik misel konsantrasyonunu gösterir. Birçok anyonik ve katyonik emülgatör için, B sabitinin değeri 0,292'ye yakınken; A sabitinin değeri 1,70'e yakındır. Hidrokarbon zincirinde bulunan karbon atomu sayısı "n" ile gösterilir. Başarılı polimerizasyonlar, surfaktan konsantrasyonu CMC'nin 10 katı olduğu durumlarda gerçekleşir [Erbil, 2000].



Şekil 5.5: Küresel misel oluşumunun şematik gösterimi.

İçerisinde radikal bulunan ve polimerleşmenin başladığı misele, aktifleşmiş misel; radikal bulunmayana ise aktifleşmemiş misel denir.

5.1.5. Diğer Kimyasallar

Su bazlı kolloidal ve fizikokimyasal özellikli reçine üretiminde emülsiyon polimerizasyonu yaygın olarak kullanılan eşsiz bir yöntemdir. Tanecikler çekirdek halinden polimerizasyonla büyüdükleri için olağan dışı büyük yağ-su arayüzeyi oluşur. Bundan dolayı etkili stabilize ediciler örneğin iyonik ve iyonik olmayan

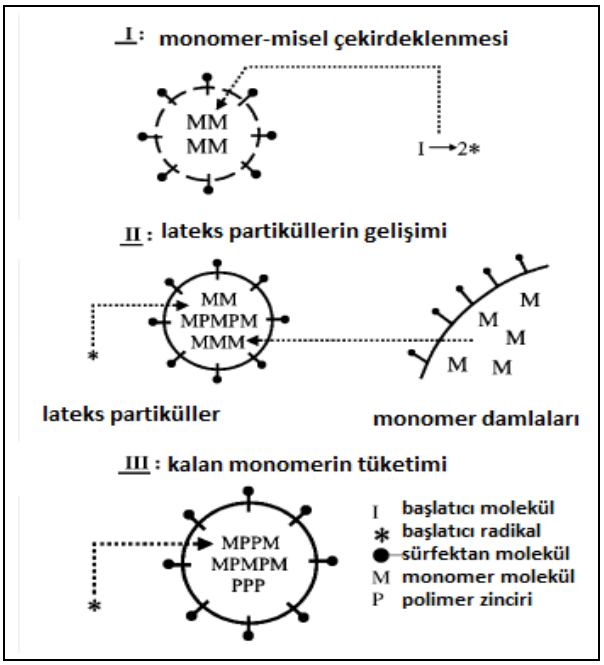
polivinil alkol, hidroksietil selüloz gibi fiziksel olarak adsorblanan ya da kimyasal olarak tanecik yüzeyine yerleşerek lateks taneciklerin çökmesini önleyen koruyucu kolloidler kullanılır [Chern, 2006].

Emülsiyon polimerizasyonunda yapılan her kimyasal ilaveyle son ürün safsızlaştırılır. Bu nedenle çok fazla kimyasal kullanılmaması tercih edilmelidir. Kullanılan temel kimyasal maddeler yanında kullanılan katkı maddeleri; koruyucu kolloidler, zincir transfer ajanları, geciktiriciler, köpük kesiciler, plastikleştiriciler, biyositler ve fungisitler, antioksidanlar ve UV emicilerdir. Bu tez çalışmasında, ultrases enejisinin emülsiye edici katkısından faydalanarak emülgatör mümkün olduğu kadar az kullanılırken diğer katkı maddeleri ise kullanılmamıştır.

5.2. Emülsiyon Polimerizasyon Mekanizması

Emülisyon polimerizasyonunda parçacık oluşumuyla ilgili pek çok mekanizma önerilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu, 3 basamaklı mekanizmayla açıklanabilir. Miniemülsiyon, mikroemülsiyon ve klasik emülsiyon polimerizasyonları oldukça farklı tanecik çekirdeklenmesi ve gelişim mekanizması gösterirler [Chern, 2006].

Emülsiyon polimerizasyonu basamakları; şekil 5.6'da, genel teori üzerinden gösterilmiştir. Bu basamaklar, bu bölümün alt başlıklarında kısaca açıklanmıştır.

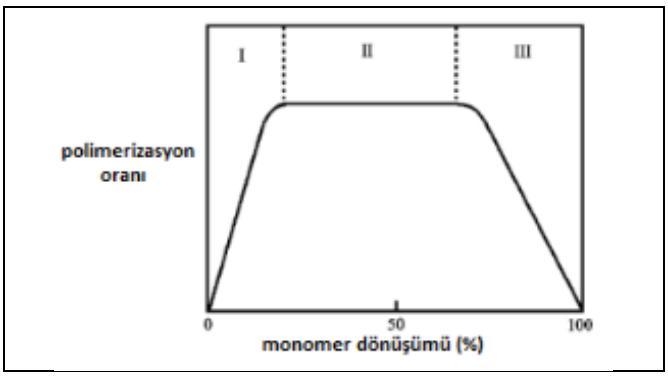


Şekil 5.6: Emülsiyon polimerizasyonu şematik gösterimi.

5.2.1. Monomer-Misel Çekirdeklenmesi (I)

Su ve sürfaktan içeren sisteme monomer eklendiğinde monomerlerin tamamı nerdeyse monomer damlaları halinde bulunur. Çok az bir kısmı misel içinde yer alır. Monomer damlaları birbiriyle birleşmek isterler ancak yüzey aktif maddenin hidrofobik kısımları birbirlerini iterek bu birleşmeyi engellerler [Web 11, 2014].

Sulu fazda, başlatıcı bozunmasıyla oluşan başlatıcı radikalleri, monomerlerle şişmiş misellere girer ve polimer parçacık oluşturmak üzere ilerleme reaksiyonları verir. Miselden biri, bir radikal kapar ve bir parçacık oluşur. Başlatıcının girmediği misel, emülgatörleri ve monomer moleküllerini parçacıkları büyütmek üzere bırakır. Ortamdaki emülgatör konsantrasyonu yeni bir parçacık oluşturamayacak kadar azaldığında yani, hepsi adsorbe edilip misellerin tükenmesiyle monomer-misel çekirdeklenmesi yani, Interval-I, hızlıca son bulur. Bu evre genellikle kısadır, % 10-20 monomer dönüşümüyle tamamlanır. Şekil 5.7'de; I, II, III basamaklarındaki monomer dönüşümleri gösterilmiştir [Chern, 2006].



Şekil 5.7: Polimerizasyon prosesinin üç farklı basamağı.

Bu evre daha kısa olmasına rağmen lateks ürünün tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı kontrol eder. Düşük sürfaktan konsantrasyonuyla, geniş tanecik boyutu ve dar bir tanecik boyut dağılımı elde edilir [Chern, 2006].

5.2.2. Lateks Taneciklerin Gelişimi (II)

Parçacık çekirdeklenme basamağı tamamlandıktan sonra, suyun birim hacmi başına düşen lateks parçacıklarının sayısı polimerizasyon sonuna doğru sabit kalır.

Bağımsız radikaller ile monomer moleküllerinin büyüme reaksiyonu monomerce şişmiş tanecikler içinde öncelikle yer alır. Monomer damlaları sadece,monomer ve sürfaktan türleriyle büyüyen taneciklere kaynak sağlayıcı olarak görev alır. Monomerin nerdeyse tamamı bu tanecik büyüme evresinde % 10-20 ile % 60 arasında değişen monomer dönüşümüyle tüketilir. Tanecik büyüme evresi olan II, polimerizasyon sistemindeki monomer damlaları gözden kaybolunca sona erer. Smith-Ewart 2. kinetik formülü yaygın olarak polimerizasyon oranı hesaplamada kullanılır;

$$R_p = k_p [M]_p (nN_p/N_A) \tag{5.3}$$

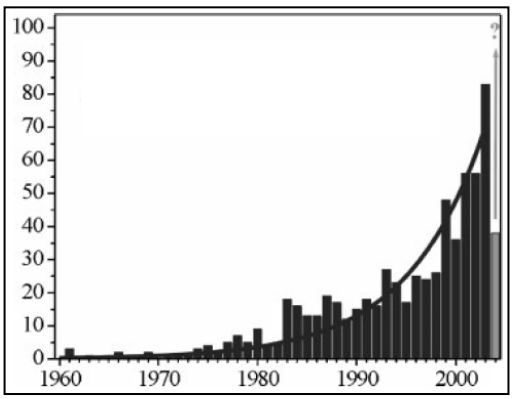
K_p; büyüme oranı sabiti, $[M]_p$; tanecik içindeki monomer konsantrasyonu, n; tanecik başına düşen bağımsız radikal ortalama sayısı, N_A; Avagadro sayısıdır. Bu kinetik yeni yaklaşımları geliştirmiştir. Bu yaklaşımlar herhangi bir anda monomerce şişmiş taneciklerin serbest radikal içerip (aktif), içermedikleri (boş) sorusunu doğurmuştur. Bu koşullar altında, n değeri; 0,5 alınarak polimerizasyon sistemi takip edilir. Sonuç olarak, polimerizasyon oranı II boyunca kararlı haldedir [Chern, 2006].

5.2.3. Kalan Monomerin Tüketimi (III)

Emülsiyon polimerizasyonu, tüm monomer damlaları kaybolduğunda; II'den III'e ilerler. Bu aşamada lateks tanecikler, monomeri tüketir ve reaksiyon içindeki monomer konsantrasyonu polimerizasyon sonuna doğru azalmaya devam etmektedir [Chern, 2006].

6. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İnorganik ve organik sentezlerde MW cihazının hızı kabul edildikten sonra, polimer bilimciler yeni MW reaktörleri keşfetmeye başlamıştır. Bu alanda yayınlanan pek çok yayın, MW cihazında gerçekleştirilen polimerizasyonlara olan ilgiyi arttırmıştır. Şekil 6.1'de verilen grafikte; MW cihazı destekli polimerizasyon çalışmalarının, 2005 yılına kadar olan hızlı artışı gösterilmektedir [Schubert et al., 2004], [Hoogenboom and Schubert, 2004]. Grafikten de anlaşılacağı üzere, 1960 yıllarında başlayan çalışmalar hala artarak devam etmektedir. Schubert ve arkadaşlarından sonra, Sinnwell ve Ritter da MW cihazında yapılan polimerizasyonları özetleyen bir çalışma yayınlamıştır [Sinnwell and Ritter, 2007].



Şekil 6.1: MW destekli polimerizasyon yayınların yıllara göre dağılımı.

Genel olarak radikalik polimerizasyonlar, kısa zamanda yüksek molekül ağırlığına ulaşan polimer sentezine izin veren reaksiyonlardır. Emülsiyon polimerizasyonun temel avantajı; organik çözücüler yerine su kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun MW tekniği ile uygulanması alanında stiren ve metilmetakrilat (MMA) monomerleri yaygın olarak çalışılmıştır [Sinnwell and Ritter, 2007].

Tablo 6.1'de, son yıllarda, MW ortamında yapılan çeşitli emülsiyon polimerizasyonu çalışmalarında kullanılan kimyasallar verilmiştir.

Tablo 6.1: MW ortamında yapılan emülsiyon polimerizasyonu çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

Yıl	Çalışma	Monomer	Başlatıcı	Diğer Kimyasallar
2004	Zhang and Bao	MMA	KPS	-
2005	Palacios and Garcia	Stiren	KPS	SD, PS ile besleme
2005	Wu and Gao	Stiren	KPS	SDS
2005	Vivaldo-Lima	Stiren	-	-
2006	Sierra and Palacios	MMA	KPS	-
2006	Holtze et al	Stiren	Hidrofobik ve hidrofilik başlatıcılar	-
2007	Zhu et al	Stiren	Potasyum peroksidisülfat	Nitroksit ortamı
2009	Sayer et al	MMA, BuA	KPS	Aniyonikve noniyonik emulsifierler
2010	Jaramillo-Soto and Vivaldo-Lima	Stiren	KPS	SDS
2013	Costa and Sayer	MMA	2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydroochloride	İyonik sıvılar

Wu ve Gao, MW cihazında SDS (sodyumdodesilsülfat) ve KPS (potasyumpersülfat) kullanarak stirenin mikroemülsiyon ve emülsiyon polimerizasyonuyla tanecik boyutlarını araştırmıştır. Son tanecik boyutunun sürfektan, başlatıcı ve stiren konsantrasyonlarına bağlı olduğunu araştırdıkları çalışmaları ile basitçe tanecik boyutu tahmin etme modeline ulaşılmıştır. Daha sonra bu araştırmalarını yine MW sisteminde, su/aseton karışımı altında stirenin emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu çalışarak genişletmiştirler [Wu and Gao, 2005]. Vivaldo-Lima ve arkadaşları, stirenin MW destekli ortamda, başlatıcısız

emülsiyon polimerizasyonu için kinetik model geliştirmiştir [Vivaldo-Lima, 2005]. Araştırmalar, MW gücünün kimyasal bir başlatıcı etkisi olduğunu gösterir. Tahmini polimerizasyon oranları, literatürdeki deney verileriyle iyi bir uyum gösterir [Sinnwell and Ritter, 2007]. Holtze ve arkadaşları stirenin emülsiyon polimerizasyonu çalışmalarında farklı hidrofobik ve hidrofilik başlatıcılar kullanarak, kısa süreli MW ısıtma (10s) ve daha uzun süreli soğutma periyodları uygulamıştır. Optimize şartlar altında bu strateji ile yüksek monomer dönüşümü ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir [Holtze et al., 2006]. Bu bulgu soğuk faz boyunca sonlanma reaksiyonunun olmadığını açıklar [Sinnwell and Ritter, 2007]. Zhu ve arkadaşları, tek modlu MW reaktör (135 °C'de) kullanarak, nitroksit ortamında stirenin free radikal miniemülsiyonunu potasyum peroksodisülfat başlatıcısı kullanarak gerçekleştirmiştir [Zhu et al., 2007].

MW ortamında gerçekleştirilen bu deneyler termal (klasik) yöntemler ile karşılaştırıldığında, artan başlatıcı bozunması ve dolayısıyla da, artan monomer dönüşümü gözlenmiştir. Elde edilen molekül ağırlıkları ise, yazılı teorik değerlere ve monomer dönüşümüne göre doğrusal (lineer) ilişkilidir [Sinnwell and Ritter, 2007].

Bao ve Zhang, ev tipi MW kullanarak, MMA'ın, surfaktansız emülsiyon polimerizasyonu üzerine çalışmıştır. Araştırmacılar, MW şartları altında yapılan deneylerde geleneksel ısıtmaya göre daha yüksek reaksiyon hızı elde etmiştir. Bu hızlanma, başlatıcının bozunmasına ve MMA polimerizasyonunun aktive edilmesine katkıda bulunmuştur. Ek olarak, monomer ve başlatıcı konsantrasyonunun tanecik boyutuna olan etkisi de çalışılmıştır [Bao and Zhang, 2004]. Benzer sonuçlar, çok modlu MW ortamında MMA'nın emülsiyon polimerizasyonu çalışan Palacios ve arkadaşları tarafından da bulunmuştur [Palacios et al., 2006]. Daha yüksek ortalama moleküler ağırlıklı ve daha düşük polidispersite oranına sahip polimer örneklerinin ve polimerizasyon hızının ivmelenmesi, MW koşulları altında elde edilebilir. Düşük dispertisite oranlı ve çapraz bağlı PMMA (polimetilmetakrilat) nanotanecikler, MW koşulları altında Hawker ve çalışma arkadaşları tarafından gösterilmiştir [Hawker et al., 2006]. Süper ısıtıcı aseton/su (ağırlıkça 25% aseton) solventi koşulları altında tanecik boyutunun önemli derecede düşürüldüğü görüldü. Ek olarak, çeşitli MW güçleri ile geniş yarıçaplar elde edilebilir. Zhang ve arkadaşları tarafından, MW ortamında emülsiyon polimerizasyonu ile poly (N-isopropylacrylamide) tanecikleri üzerine PMMA kaplamalar hazırlanmıştır [Zhang et al., 2006]. MW şartlarındaki

MMA'ın yüksek polimerizasyon hızı, taneciklerin iç kısmına doğru MMA monomerinin difüzyonunu önler, böylece polimerizasyon yüzeyde kalır [Sinnwell and Ritter, 2007].

Xu ve arkadaşları, MW destekli N-isopropylacrylamide ve stirenin sürfektansız emülsiyon kopolimerizasyonunu göstermiştir [Xu et al, 2005]. MW destekli polimerizasyonun sonunda, termal yöntemle elde edilenden daha küçük ve daha uniform tanecikler elde edilir [Sinnwell and Ritter, 2007].

Shi ve Liu, AIBN başlatıcısı ve N,N'-methylenebisacrylamide çapraz baglayıcısı varlığında N-isopropylacrylamide'in susuz iki fazlı bir örneğini gösterdi [Shi and Liu, 2006]. Bu çalışmada poly(ethylene oxide), reaksiyon ortamı ve gözenek oluşturucu madde olarak 600 kere kullanıldı. Elde edilen hidrojeller şişmiş davranışlarına göre araştırıldı [Sinnwell and Ritter, 2007].

Sayer ve arkadaşları da yine MW cihazında emülsiyon polimerizasyonu ve klasik su banyosu (termal) yöntemiyle elde ettikleri sonuçları karşılaştırarak MMA emülsiyon polimerizasyonunun kinetik avantajları incelemiştir. Sabit sıcaklıkta yaptıkları kısa süreli deneylerde, 0-1400 W arasında MW gücü uygulanmıştır [Sayer et al., 2009]. Sıcaklık ile beraber gücün de sabit tutulduğu bu tez çalışmasında polimerizasyon kinetiği üzerine çalışma yapılmamıştır.

Jaramillo-Soto ve Vivaldo-Lima, stirenin MW destekli emülsiyon polimerizasyonunda moleküler ağırlık geliştirme ve polimerizasyon kinetiğinin simülasyonunu üzerine çalışmıştır. Stirenin MW destekli emülsiyon polimerizasyonunda oluşturulan free radikaller, temel olarak iki kaynaktan gelir. Bunlar; kimyasal bir başlatıcı olan KPS ve teorik olarak ikinci bir başlatıcı olarak düşünülen MW ışımasıdır. Dört farklı parametrede inceleme yaptıkları simulasyon çalışmalarında, oluşan radikallerin toplam oranı olarak bu iki kaynağın toplamı kullanılmıştır [Jaramillo-Soto and Vivaldo-Lima, 2010].

Bunlara ek olarak Costa ve arkadaşları da çeşitli iyonik sıvıları sürfektan olarak kullanarak MW'da gerçekleştirdikleri emülsiyon polimerizasyonunun geleneksel ısıtmaya göre avantajlarını ortaya koymuştur [Costa et al., 2013].

Stirenin emülsiyon polimerizasyonun çalışıldığı tez çalışmasının literatürdeki yeri; kontrollü ısı transferi ile izotermal şartlarda uygulanan MW gücünün sürekli uygulanmasıdır.

7. MATERYAL ve METOT

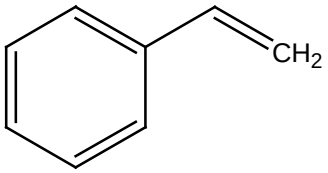
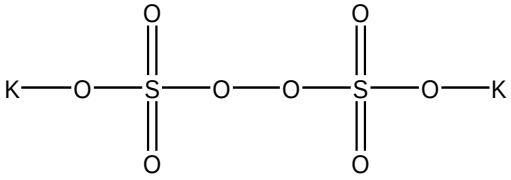
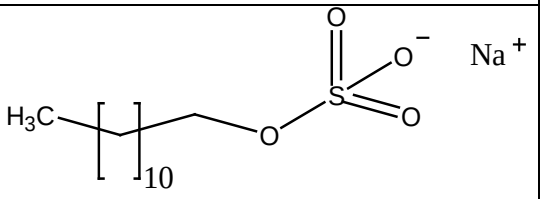
7.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar Tablo7.1'de, önemli kimyasalların moleküler yapıları da Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo7.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma
Stiren	Merck Ltd.
Potasyum Persülfat	Merck Ltd.
Sodyumdodesilsülfat	Merck Ltd.
Hidrokinon	Merck Ltd.
Sodyumhidroksit	Merck Ltd.
1,4-dioxan	Merck Ltd.
Methanol	Merck Ltd.
Toluen	Merck Ltd.
Azot gazı	Habas

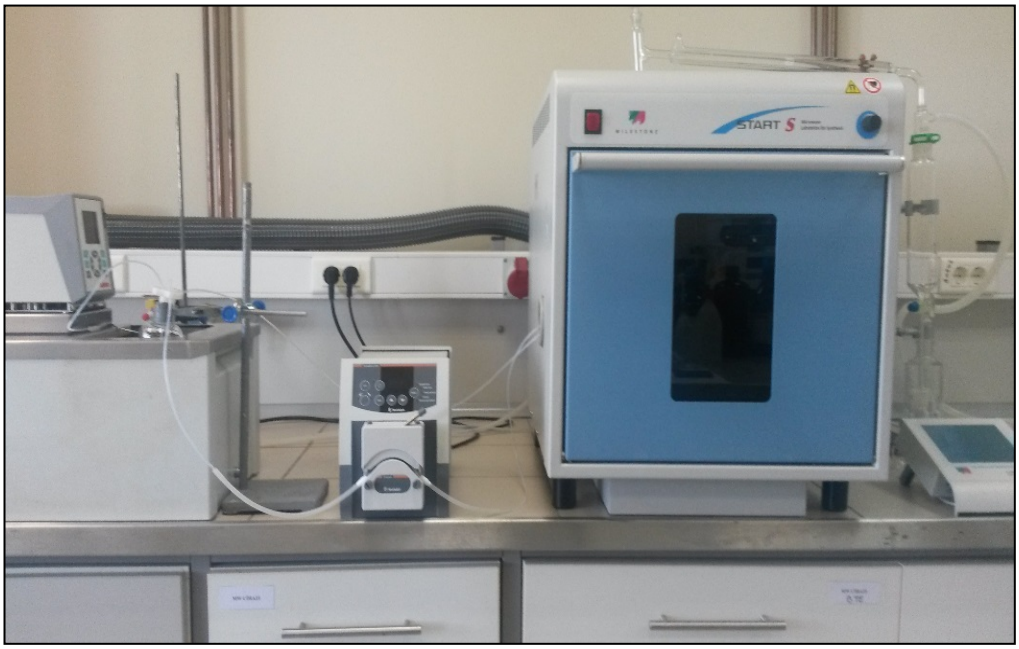
Tablo 7.2: Tez çalışmasında kullanılan önemli kimyasal maddelerin moleküler yapıları.

 Stiren ($C_6H_5CHCH_2$)	Hidrokinon ($C_6H_4(OH)_2$)
 Potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$)	 Sodyum dodesil sülfat ($C_{12}H_{25}NaO_4S$)

7.2. Kullanılan Cihazlar

7.2.1. Mikrodalga Cihazı

MW cihazı parçaları ve çalışma prensibi hakkında; ‘’2. Mikrodalga Teorisi’’ başlığı altında detaylı bilgiler verilmiştir. Tez çalışmasında; kavite hacmi 44,73 dm^3, kavite ölçüleri 3,5 x 3,3 x 3,7 dm olan özel olarak tasarlanmış, Milestone marka, multimode MW cihazı kullanılarak PS sentezlenmiştir. Cihazın magnetronu, 1000 watt’a kadar değişen miktarlarda güç üretir ve MW kaynağı 2450 MHz sabit frekanstadır. MW cihazına bağlı görüntü ve kontrol panelinin hafıza kartı ile elde edilen tüm veriler bilgisayar ortamına aktarılabilir. Çalışmada kullanılan MW cihazının şekil 7.1’de resmi verilmiştir.

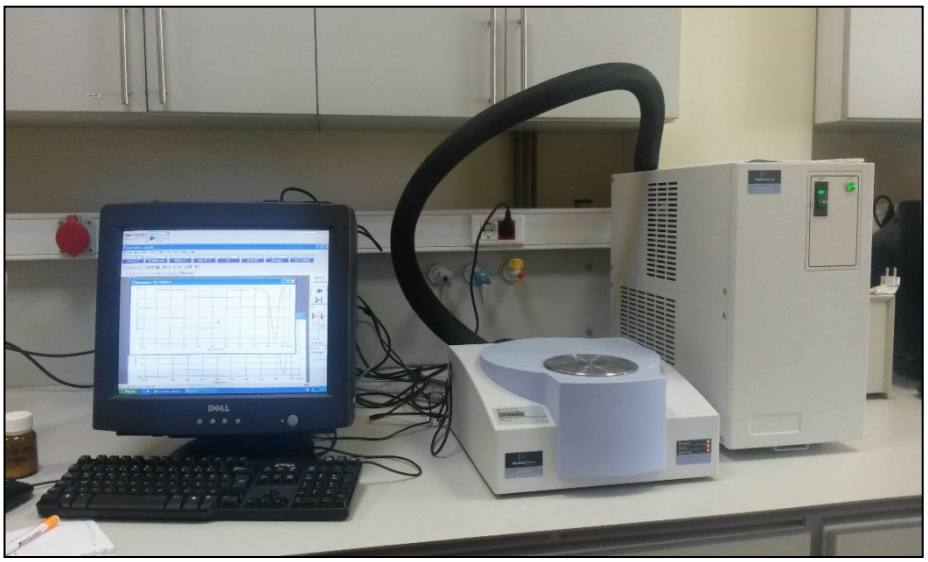


Şekil 7.1: Çalışmalarda kullanılan MW cihazı.

7.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, polimerleri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir cihazdır. Şekil 7.2’de gösterildiği gibi DSC, biri referans diğeri ise numunenin konduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin

ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır. DSC ölçümü sonunda sıcaklık-ısı akışı grafiği elde edilir [Web 12, 2014].



Şekil 7.2: Çalışmalarda kullanılan DSC cihazı.

DSC'nin temel uygulama alanları; ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından ölçülebilir [Web 12, 2014].

DSC deneylerinden ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen eğrisi elde edilir. Bu eğri hal değişimlerinin entalpilerini hesaplamak için kullanılabilir [Web 12, 2014]. Sıcaklık-Isı Akışı grafiği bize polimerler hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Bu grafikten, ısı sığasını (C_p) ve camsı geçiş sıcaklığını (T_g) elde edebiliriz. T_g değerinin üzerinde ısıtılan polimerlerde, eğer polimer kristal yapıya sahipse kristalleşme ve erime arka arkaya gözlemlenebilir. T_g değerinden daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında polimer moleküllerinin hareketliliği artar ve farklı konformasyonlara ulaşmak isterler. Moleküllerin bu hareketliliği sayesinde polimer

zincirleri belirli bir düzen kurmaya ve kristal yapı oluşturmaya başlar. T_g'den hemen sonra gözlemlenen kristalleşme her durumda gerçekleşmez [Web 12, 2014].

Tez çalışmasında Perkin Elmer marka, Jade DSC model cihaz kullanılarak, PS örneklerinin; C_p, T_g ve Tm değerleri hesaplandı.

7.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Büyüklükçe ayırma kromatografısi (SEC) olarak da bilinenjel geçirgenlik kromatografısi (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayrıştıran bir kromatografi yöntemdir. Bu cihaz, polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılır [Web 13, 2014]. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makromoleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. GPC'nin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır [Saçak, 2002].

GPC, en basit anlamda bir ayırma kolonundan oluşurve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (örneğin 1000 A° çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri (1000 A°dan küçük boyutlu), gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri (1000 A°dan büyük boyutlular) ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar Bu nedenle kolon altından önce iri polimer molekülleri ayrılır [Saçak, 2002].

Ayırma kolonları genelde 1 cm çapında ve uzunluğu dolgu maddesi türüne bağlı olarak 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış tüplerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 mm dolayında cam ya da çapraz bağlı PS küreler kullanılır [Saçak, 2002].

Ölçümler kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın olarak kullanılan bir dedektör sistemdir ve çözücü ile çözeltinin kırma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV-

spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir [Saçak, 2002].

GPC'inde kullanılan ayırma kolonları, önceden belirli bir polimer-çözücü sistemine karşı kalibre edilir. Alıkonma hacimleri mol kütlesine karşı grafiğe alınarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Mol kütlesi bulunacak örnek polimer kolondan geçirilir ve alıkonma hacmi bulunur. Daha sonra kalibrasyon eğrisi üzerinden alıkonma hacmine karşılık gelen mol kütlesi okunur [Saçak, 2002].

Sabit sıcaklık ve belli bir çözücüde log[η]M çarpımının polimer türünden etkilenmemesi ve polimerlerin alıkonma hacmine eşit olması, standart kullanılan polimer ve örnek polimer için,

$$\mathrm{Log}\ [\eta]_x \mathrm{M}_x = \log [\eta]_s \mathrm{M}_s \tag{7.1}$$

ilişkisini yazma olanağı sağlar. Bağıntıda; x, örnek polimer; s, standart polimer için kırılan indislerdir [Saçak, 2002].

$$[\eta] = \mathrm{K}\,(\mathrm{M}_v)^{\alpha} \tag{7.2}$$

ile verilen Mark-Houwink eşitliğindeki intristik vizkozitenin karşılığı 7.1 denkleminde örnek ve standart polimer için yerine konursa,

$$\log \mathrm{K}_x (\mathrm{M}_x)^{\alpha}{}_x \mathrm{M}_x = \log \mathrm{K}_s (\mathrm{M}_s)^{\alpha}{}_s \mathrm{M}_s \tag{7.3}$$

bağıntısına ve $\log M_x$'in çekilmesiyle de,

$$\log \mathrm{M}_x = [1/(1+\alpha_x)] \log (\mathrm{K}_s/\mathrm{K}_x) + [(\alpha_s + 1)/(\alpha_x + 1)] \log \mathrm{M}_s \tag{7.4}$$

ilişkisine geçilir [Saçak, 2002].

Mark-Houwink sabitleri olan K_x,K_s,α_x ve α_s çoğu zaman uygun kaynaklardan sağlanabilir. Bu sabitlerin sayısal değerleri yukarıdaki eşitlikte kullanıldığında,

$$\log M_x = a + b \log M_s \tag{7.5}$$

şeklinde bir bağıntı elde edilir. $LogM_s$ değeri, örnek polimerin GPC'de verdiği pikin yerine karşılık gelen alıkonma hacmi kullanılarak kalibrasyon eğrisinden okunur, 7.5 bağıntısı kullanılarak örnek polimerin mol kütlesi hesaplanır [Saçak, 2002].

Şekil 7.3: Çalışmada kullanılan GPC cihazı.

Deney çalışmasında, şekil 7.3'de resmi verilen Agilent marka 1100 model GPC ile PS örnekleri analiz edilerek, polimerlerin M_n, M_w, M_v, M_z, değerleri belirlenip heterojenlik indisi (HI) hesaplandı.

Mol kütlesi dağılımının geniş ya da dar oluşu Mw/Mn oranıyla değerlendirilir. İngilizce; ''poly dispersity index (PDI)''in, Türkçe karşılığı; (HI) olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı polimer örneklerinde 1 değerini alır (ideal hal). Bu koşulda; Mn = Mv = Mw = Mz eşitliği sağlanır [Saçak, 2002].

$$HI = M_w/M_s \tag{7.6}$$

HI, uygulanan polimerizasyon yönteminden önemli oranda etkilenir ve ideal hal dışında değeri her zaman 1'den büyüktür. Tablo 7.2'de polimerizasyon yöntemine bağlı olarak gözlenebilecek yaklaşık HI değerleri verilmiştir. HI'nin 5 olması, sayıca-ortalama mol kütlesi 100000 olan bir polimer örneğinin kütlece ortalama mol kütlesinin 500000 olacağı anlamına gelir [Saçak, 2002].

Tablo 7.3: Yaklaşık HI değerleri.

Polimerizasyon Yöntemi	HI
Tek dağılımlı (ideal)	1,00
Canlı polimer sistemleri	1,01-1,05
Katılma polimerizasyonu	1,5-2,0
Kondensasyon polimerizasyonu	2,0
Koordinasyon polimerizasyonu	8-30

7.2.4. Parçacık Boyut Analizörü (Makrosizer 2000)

Sağlamlık, kimyasal reaktiflik, opaklık, akışkanlık ve malzeme mukavemeti; içindeki tane boyu karakteristiklerine bağlı olduğundan tane boyu bilgisi önemlidir. Lazer ışık saçılması prensibiyle çalışan parçacık boyut analizörü, parçacık (tanecik) boyut ölçüm cihazıdır. Malzeme özelliklerine göre, tane ölçüm aralığı; 0.02 µm ile 2000 µm arasındadır. Tez çalışmasında, Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölüm'ünde bulunan Malvern marka Makrosizer 2000 model cihaz kullanılarak emülsiyon içindeki parçacık boyutu ölçümleri yapılmıştır. Bu cihazın resmi, şekil 7.4'de verilmiştir [Web 14, 2014].

Şekil 7.4: Parçacık ölçüm cihazı, Makrosizer 2000.

Parçacık boyut analizörü ile, sıvı içerisinde dağıtılmış katılar ve kolloidler, emülsiyonlar, kuru toz ve toz kütleleri içindeki partükül boyutu ölçümleri yapılır. Kuru metot için yaklaşık 10 g, yaş metot için ise 200 mg örnek gereklidir. Seramikler, toz metalürji, mineral prosesleri, toz yiyecek ürünleri, mürekkepler üzerinde uygulamaları vardır.

Bu cihazın çalışmasına dair tipik sistem; üç temel unsurdan oluşur.

● Optik kısım:

Analiz edilecek örnek, lazer ışınının parçacıkları aydınlattığı ölçüm yapılan optik alana geçer. Bir dizi dedektör, geniş açılar aralığında numune içindeki parçacıklar tarafından yayılan ışın yoğunluğunu doğru bir şekilde ölçerler.

● Örnek dağıtma üniteleri:

Örnek dağılımı ıslak ve kuru bir dizi dağılım ünitelerince kontrol edilir. Bu üniteler parçacıkların doğru konsantrasyonlarda ve uygun dağılımda optik ölçüm alanına iletilmesini sağlarlar.

● Yazılım:

Mastersizer 2000 yazılımı, ölçüm işlemi boyunca sistemi kontrol eder ve parçacık boyutu dağılımının hesaplanması için verileri analiz eder [Web 14, 2014].

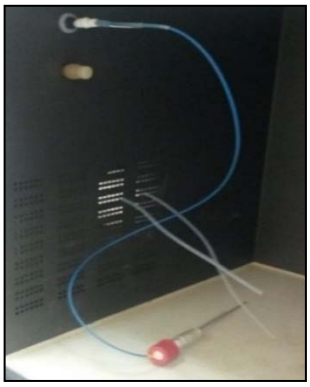
7.2.5. Sıcaklık Sensörleri

Sürekli MW uygulaması yapılan tez çalışmasında kullanılan sıcaklık sensörleri; fluoroptik (FO) sensör, infrared (IR) sensör ve Testo-915-1 Termokupl'dır. Deney sisteminde sıcaklığın sabit kalması ile sistemde kontrolsüz ısı transferi olmadığı anlaşılacağından sıcaklık ölçümleri önemlidir.

● FO Sensör:

MW çalışmalarda kullanılan; FO sensör, şekil 7.5'de gösterildiği gibi sensörü tamamen saran kapiler camdan yapılmış cam kılıf ile beraber kullanılmıştır. Milestone marka ATC-300008 tip FO sensörün hassasiyeti ± 0.2 °C ve cevap süresi 0.05-2 s'dir. FO sensörün kılıf ile beraber kullanılmasının sebebi, hassasiyetinin ve

cevap süresinin çalışmalardan etkilenmemesidir. Ölçümlerde FO sensörden alınan sıcaklık değerleri, kalibreli Testo-915-1 termokupl ile test edildi.



Şekil 7.5: Kapiler cam kılıflı FO sensör.

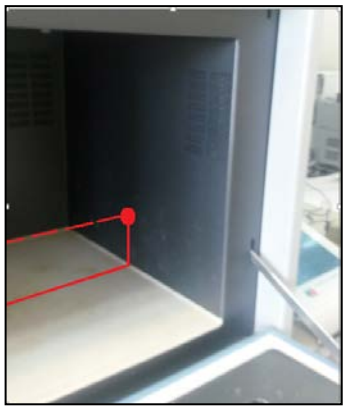
● Testo-915-1 Termokupl:

IR ile FO sensörün kalibrasyonunda ve termal denemelerde gerçekleştirilen reaksiyon karışımının sıcaklığı şekil 7.6'da gösterilen Tubitak tarafından kalibre edilmiş Testo-915-1 termokupl ile ölçüldü.

Şekil 7.6: Testo-915-1 termokupl.

● IR Sensör:

Milestone marka IRTC-500 tip IR sensör, hassasiyeti ± 1°C'dir ve yüzeyin rengine, geometrisine ve mesafesine göre değişir. Şekil 8.8'de gösterilmiştir. IR sensör ile reaktörün dış yüzey sıcaklığı ölçülerek reaksiyon boyunca sıcaklığının sabit kalması sağlandı.



Şekil 7.7: Hassasiyeti ayarlanan IR sensör.

7.2.6. Diğer Cihazlar

Tez çalışması boyunca kullanılan tüm cihazlar, modelleri ve üretici firmaları ile beraber çizelge 7.4'de özet olarak verilmiştir.

Tablo 7.4: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Üretici Firma, Ülke
MW Cihazı	Start-S	Milestone.S.r.l., Italya
Destile Su Cihazı	2008 model	GFL, Almanya
Cam Reaktör	Pyrex, ceketli	Borucam, Türkiye
Peristaltik Pompa	Pump drive 5201	Heidolph, Almanya
Soğutma Banyosu	Julabo	Labortechnik, Almanya
FO Sensör	ATC-FO-300008	MLS GmbH, Almanya
IR Sensör	IRTC-500	Milestone.S.r.l., Italy
Termocupl-1	Testo-915-1	Omni Instrument, Almanya
Ultrases	Sonopuls HD 2200	Bandelin, Almanya
Ultrasonik Banyo	Elmasonic E30 H	Elma, Almanya
Mekanik Karıştırıcı	Eurostar Digital	Ika, Almanya
Termal Isıtıcı	MR 3001 K	Heidolph, Almanya

8. DENEYSEL BÖLÜM

8.1. Genel İşlemler

MW ve termal şartlarda yapılan tüm deneylerde ortak olarak uygulanan genel işlemler aşağıdaki başlıklar altında kısaca özetlenmiştir.

8.1.1. Çözücü Kullanımı

Deneylerde kullanılan su, destile su cihazında destillenerek, diğer çözücüler ise herhangi bir saflandırma işlemi kullanılmadan alındığı gibi kullanıldı.

8.1.2. Monomer Saflandırma İşlemi

Stiren içerisinde mevcut olan inhibitörü gidermek amacıyla her polimerizasyon öncesinde 0,0025 M taze hazırlanan NaOH çözeltisi ile ayırma hunisinde muamele edilerek pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkandı.

8.1.3. Surfaktanın ve Başlatıcının Hazırlanması

Her polimerizasyon için emülsiyon oluşturmadan önce (ultrases uygulamadan önce), reçeteye göre kullanılacak belirli miktarlarda tartılan katı SDS ve su 100 ml'lik cam beherde, cam baget yardımıyla karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti, 100 ml'lik cam bir beher içindeki huniye yerleştirilen 125 mm'lik süzgeç kâğıdında süzülerek filtre edildi. Filtasyon işlemi ile emülsiyon dağılımını etkileyecek katı tanecik varlığı önlendi. Daha sonra süzülen SDS sulu çözeltisine tartımı alınan katı KPS eklenerek cam baget yardımıyla çözünmesi sağlandı. Bu reaktantlar, ultrases uygulamak üzere monomerin bulunduğu ceketli cam reaktöre ilave edildi.

8.1.4. Ultrases İşlemi

Tüm denemelerde, polimerizasyon işlemi öncesi iyi bir emülsiyon oluşturmak için gerekli ön işlem seçimi yapıldı. Bu amaçla, ultrasonik banyo, mekanik karıştırıcı ve ultrases prob olmak üzere 3 farklı ön işlem metodu, 2 dakika süreyle uygulanarak emülsiyon numuneleri oluşturuldu. Ultrases probu ile 30 W güç uygulanırken, mekanik karıştırıcı 400 rpm karıştırma hızı uygulandı. Oluşturulan emülsiyon örneklerinin, master sizer 2000 cihazı ile ölçülen tanecik boyutları tablo 8.1'de gösterilmiştir.

Tablo 8.1: Oluşturulan emülsiyonların tanecik boyutu ölçüm sonuçları.

	Tanecik Boyutu		
	d(0,1) µm	d(0,5) µm	d(0,9) (Ortalama) µm
Ultrases Prob	0,8	2,2	3,8
Mekanik Karıştırıcı	22,5	43,4	76,8
Ultrasonik Banyo	23,8	46,4	82,6

Tablo 8.1'e göre, mekanik karıştırıcı ve ultrasonik banyo ön işlemleri ile oluşturulan emülsiyonların tanecik boyutları; ultrases prob ile oluşturulan taneciklerin boyutlarından yaklaşık 25 kat daha büyüktür. Bu sonuçlardan hareketle, tüm çalışmalarda (MW destekli ve termal) başlangıçta 2 dakika boyunca ultrases probu ile dispersiyon işlemi uygulandı. Daha sonra, ultrases uygulamasına son verilerek polimerizasyon işlemine geçildi. Burada dikkat çekilebilecek bir konu şudur; ultrases uygulaması monomer damlalarını ancak mikron boyutuna kadar küçültmektedir, polimerizasyon prosesinde önemli bir görevi olan misellerin boyutları ise; nanometre (nm) mertebesindedir.

Şekil 8.1: Ultrases ön işlemi.

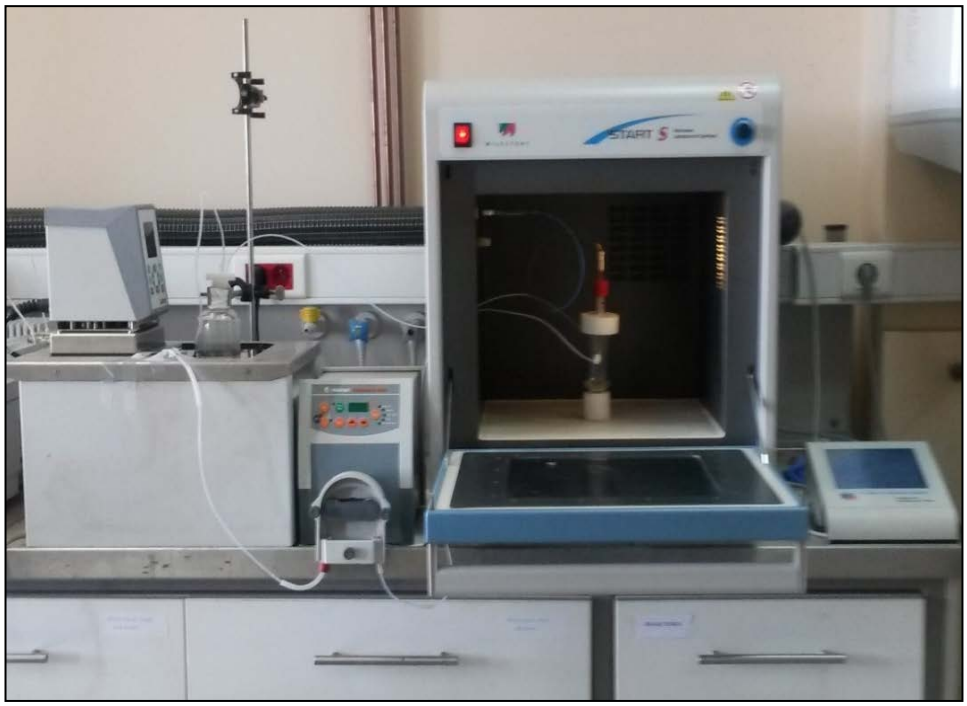
8.1.5. Azot Gazı Uygulama

Tüm denemelerde reaksiyonun havanın oksijen ve neminden etkilenerek yan reaksiyonlar oluşturmasını önlemek amacı ile polimerizasyon başlangıcında, reaktörden 1 dakika süreyle azot gazı geçirilerek inert ortam sağlandı.

8.2. Sürekli Mikrodalga Deney Sisteminin Kurulumu

Tez çalışmasında kurulan MW sisteminin fotoğrafı şekil 8.2'de gösterilmiştir. Sürekli MW deney sistemi; MW cihazı, ceketli cam reaktör, peristaltik pompa, su banyosu, ceket soğutma çözücüsü (1,4-dioxan), FO ve IR sensörlerden oluşur.

Şimdiye kadar olan MW çalışmalarında genellikle izotermal şartlarda sıcaklığın sabit kalması için MW enerjisi, aç-kapa kontrol sistemi ile ortama kesikli olarak verilmiştir. Bu tez çalışmasında diğer çalışmalardan farklı olarak, MW enerjisinin stirenin emülsiyon polimerizasyonu üzerindeki etkisi, izotermal ve sürekli MW gücü uygulanarak araştırıldı. Oluşturulan kapiler hat ile gerçekleştirilen kontrollü ısı transferleri sayesinde MW enerjisinin sistemde sürekliliği sağlandı.



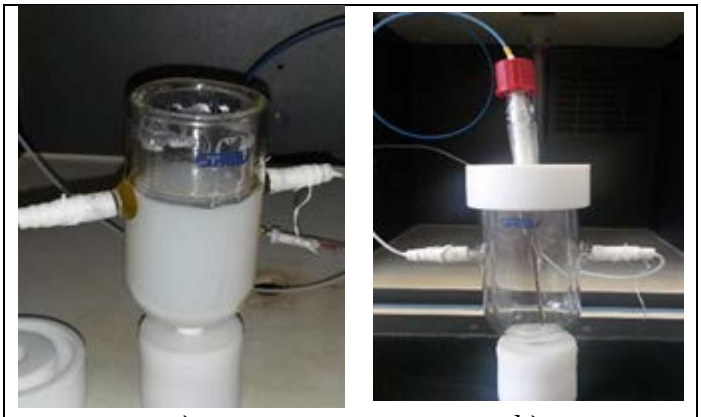
Şekil 8.2: MW deney düzeneğinin fotoğrafı.

Şekil 8.3'te ise kapiler hat bağlantıları ile beraber gösterilen 100 ml hacmindeki ceketli cam reaktöre, giriş ve çıkış olmak üzere teflon kapiler hortum bağlandı. Bağlantı noktalarından elastik conta geçirildikten sonra teflon bant ile sızdırmazlık sağlandı. Oluşturulan bu kapiler hat boyunca, su banyosu haznesinde bulunan çözücü (1,4-dioxan) şişesinden ceketli cam reaktörün ceket kısmına, peristaltik pompa yardımıyla belirli debilerde çözücü devridaimi yapıldı. Bu devridaim ile reaksiyon ortamındaki ısı, dış ortama çekilerek uygulanan MW gücü kontrol edildi. Yani, sistemde kontrollü ısı transferi yapılarak MW enerjisinin sürekliliği sağlandı. Bu noktada; ısı transferinin hızlı gerçekleşmesi için özgül ısısı (Cp) ve kaynama noktası değeri yüksek, MW enerjisini absorblayamayacak kadar düşük dielektrik özellilere (tanδ veya ε″) sahip ve aynı zamanda teflon kapiler hat bağlantısında en az deformasyona sebep olan bir çözücü kullanılması istenildi. Bu amaç için, tanδ veya ε″ değeri düşük fakat özgül ısısı ve kaynama noktası yüksek sıvılar araştırılarak asetonitril ve 1,4-dioksan'ın uygun olduğu saptandı. Bu sıvıların özellikleri tablo 8.2'de verilmiştir.

Tablo 8.2: İzotermal şartların sağlanmasında kullanılacak çözücülerin özellikleri.

Çözücü	K.N. (°C)	ε′ (20 °C)	tan δ	ε″ (20 °C)	C_p ($kJmol^{-1}K^{-1}$) (25 °C)
1,4-dioksan	101	2.25	<0.025	0.011 - 0.13	0.092
Asetonitril	82	37.5	0.062	2.33	0.056

Tablo 8.2'ye göre çalışmalarda C_p değeri ve kaynama noktası daha yüksek olan ve teflon kapiler hortumda diğer çözücülere göre daha az zarar veren 1,4-dioxan çözücüsü kullanılmasına karar verildi.



a) b)

Şekil 8.3: Deneylerde kullanılan ceketli cam reaktör, a) içi boş, b) dolu resmi.

Diğer taraftan tez çalışmasında sıcaklık takibi, MW cihazında bulunan iki adet sensör (FO ve IR) ile eş zamanlı olarak yapıldı. Sistemde reaksiyon sıcaklığı milestone marka ATC-300008 tip Fluoroptik (FO) sensör (hassasiyet ±0,2°C) ile hassas bir şekilde ölçülürken, ceketli reaktörün dış yüzeyinden transfer olan ısının sıcaklığı (ceket kısmından geçirilen çözücünün sıcaklığı) ise Milestone marka IRTC-500 tip IR sensör (hassasiyet ±1°C) ile kontrol edildi.

8.3. Uygulanan Mikrodalga Gücünün Hesaplanması

MW cihazının kavitesinin içinde, reaksiyon karışımının dışında MW gücünü absorblayan başka materyaller de olduğundan, Uluslararası Elektroteknik

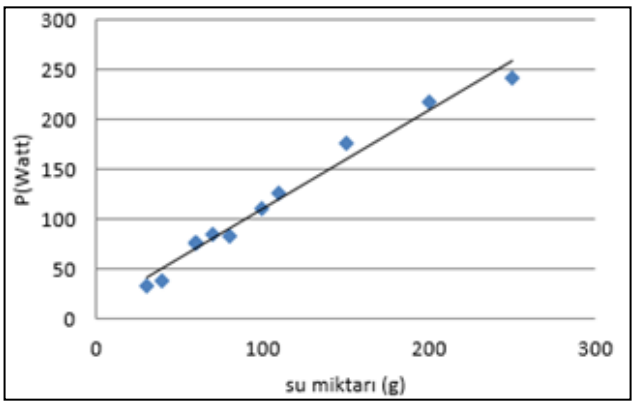
Komisyonunun (International Electrotechnical Commission, IEC) EN 60705 nolu standartlarına uygun olarak MW cihazı için rekasiyonun absorbladığı gücü bulmaya yönelik güç hesabı çalışmaları yapıldı.

IEC/EN 60705 standartlarına göre, tartımı alınan cam balon sıcaklığı 10 (± 0.5) °C olan 250 g destile su ile doldurulup sabit 250 watt ile 60 saniye MW cihazında ısıtıldı. Isı dağılımının uniform olması için, ısıtma süresince su manyetik karıştırıcı ile 160 rpm (% 40) hızında karıştırıldı. 60 saniye sonunda fluroptik (FO) sensör ile ölçülen suyun sıcaklığı yaklaşık oda sıcaklığına (25 °C) ulaştı, bu sıcaklık daha önceden kalibre edilmiş Testo–915–1 termokupl ile hızlı daldırma metodu kullanılarak doğrulandı. Aynı deneme, yine başlangıç sıcaklığı 10 (± 0.5) °C olan miktarı 50–250 g arasında tartılan su ile tekrarlandı. Ancak IEC standartlarına göre suyun sıcaklığının oda sıcaklığı geçmemesi gerektiğinden, MW gücünün uygulanan değeri (P_{ap}) kullanılan su miktarına göre ayarlandı. Örneğin, 60 g su için 60 W güç verildi. Tüm testlerde absorblanan güç miktarı (P), literatürlerde bahsi geçen 8.1 nolu eşitliğe göre hesaplandı [Swain et al., 2006; Soltysiak et al., 2008].

$$P = \frac{c_{psu} m_{su}(T_2 - T_1) + c_{pc} m_c (T_2 - T_1)}{t} + \frac{c_{pm} m_m (T_2 - T_1) + c_{pd} m_d (T_2 - T_1)}{t} \quad (8.1)$$

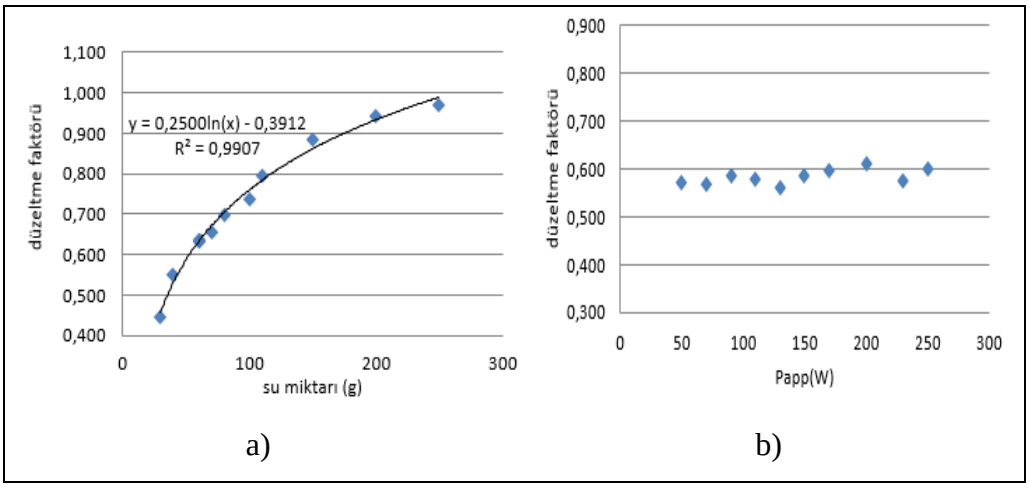
Eşitliğe göre; m_{su}: su miktarı (g), cp_{su}: suyun spesifik ısısı = 4.187 Jg^{-1} $°C^{-1}$, m_c: balon kabın kütlesi (g), c_{pc}: balon kabın spesifik ısısı = 0.75 Jg^{-1} $°C^{-1}$, m_m: manyetik balığın kütlesi (g), c_{pm}: manyetik balığın spesifik ısısı = 0.465 Jg^{-1} $°C^{-1}$, m_d: ceketteki dioksan miktarı (g), c_{pd}: dioksanın spesifik ısısı = 1.044 Jg^{-1} $°C^{-1}$, t: ısıtma zamanı = 60 s, T_1: suyun başlangıç sıcaklığı (10 ± 0.5 °C), T_2: suyun son sıcaklığı (yaklaşık oda sıcaklığı 25 ºC) olarak gösterilmiştir. Deneysel testler sonunda, hesaplanan MW gücü (P) ve su miktarı arasında şekil 8.4'de gösterilen ve literatürlerde yük eğrisi (load curves) adı verilen eğri çizildi [Soltysiak et al., 2008]. Bu eğriler, MW reaktörün performansının bir ölçüsü olarak bilinmektedir. Şekil 8.4'deki eğriye göre MW çalışmalarında, kullanılan çözücü miktarına göre bir güç düzeltme faktörünün kullanılması gerektiği saptanmıştır. Yapılan reaksiyonlarda, MW reaktörde beslenen güç değerleri (P_{ap}), 8.2 nolu denkleme göre bir düzelteme katsayısı (p) ile çarpılarak reaksiyon ortamında absorplanan güç miktarı (P) bulundu:

$$P \ / \ P_{ap} \tag{8.2}$$



Şekil 8.4: Yük eğrisi.

Yapılan MW performans testi sonunda p katsayısı, şekil 8.5'deki grafiklerde gözlendiği gibi, 60 g su için; 0,608 bulunmuştur. Buna ek olarak şekil 8.5a ve şekil 8.5b'de p katsayısının sadece su miktarının bir fonksiyonu olduğu, uygulanan P_{app} değerine bağlı olmadığı deneysel olarak gösterilmiştir. Bu durum, reaksiyonlardaki mevcut P gücünün çözücü miktarına göre düzeltilmesi ve yeniden hesaplanması gerektiğini göstermiştir.



Şekil 8.5: Düzeltme faktörünün (p) a) su miktarına, b) P_{ap} değerine göre değişimi.

8.4. İzotermal Deney Şartlarının Saglanması

Bu çalışmada, MW'nın spesifik etkisinin var olup olmadığını stirenin emülsiyon polimerizasyonu üzerinde görebilmek için, reaksiyon ortamına sürekli

MW gücünün uygulanması ve aynı zamanda reaksiyonun izotermal şartlarda yürütülmesi gerekli görüldü. MW uygulamalarında bu iki şartın bir arada sağlanmasının zorluğu iyi bilinmektedir: MW cihazı çalışma prensibine göre, FO sensör ile ölçülen reaksiyon sıcaklığının artması durumunda güç uygulamayı kesmekte, yani tepkime sıcaklığındaki artış, MW gücün sürekli olarak uygulanmasını engellemektedir. Ayrıca, stirenin emülsiyon polimerizasyonu da ekzotermik bir tepkimedir. Sonuçta, sürekli uygulanan MW enerjisi ve ekzotermik polimerizasyon sonucu açığa çıkan ısı enerjisi tepkime sıcaklığını hızla arttırmaktadır. Bu problemi gidermek üzere, kurulan deney sisteminde, 1,4-dioxan, peristaltik pompa yardımıyla reaktör ceketinde devrettirilerek termostatda soğutulup sisteme geri verildi. Böylece reaksiyon ortamında ortaya çıkan ısı enerjinin bir miktarı kontrollü bir şekilde dışarı çekilerek, sürekli ve sabit MW gücü uygulaması yanında izotermal şartlar da sağlanmış oldu. Diğer yandan, farklı devretme debisi ile enerjinin dışarıya çekilim hızı (debi) değiştirilerek farklı MW güçlerinde izotermal çalışma olanağı sağlandı.

8.5. Deneysel Yöntem

Çalışmalarda kullanılan her kimyasal, miktarları tablo 8.3'de, g/g olarak verilen oranlarda hassas tartımları alındıktan sonra ön işlemleri uygulandı ve ceketli cam reaktöre eklendi.

Tablo 8.3: Değişkenlerin inceleme aralıkları.

Değişkenler	İnceleme Aralığı
Su / Monomer (g/g)	3 - 9
SDS / Monomer (g/g)	0,06 – 0,1
KPS / Monomer (g/g)	0,002 – 0,005
Sıcaklık ($^{\circ}$C)	60 - 85
Zaman (dak.)	7,5 - 90
MW gücü (kWdm^{-3})	0,2 – 0,8

8.5.1. Ön İşlemler ve Polimerizasyon

Polimerizasyon işlemi öncesi, stiren'deki inhibitör, 0,0025 M taze NaOH çözeltisi ile muamele edilerek uzaklaştırıldı. Destile su ve SDS, 100 ml'lik cam erlende, cam baget ile karıştırılarak çözüldü. Oluşturulan SDS sulu çözeltisi, ıslatılarak cam huniye yerleştirilmiş 125 mm'lik süzgeç kâğıdından, 100 ml'lik başka bir beher içine süzüldü. Süzülen sulu SDS çözeltisi bulunan behere, KPS eklendi ve cam baget yardımıyla iyice karıştırılarak çözüldü. Stiren monomeri, SDS ve KPS içeren sulu çözelti, karıştırıcı manyet ile beraber ceketli cam reaktöre eklendi. Ceketli cam reaktör içindeki reaktanlar, önce manyetik karıştırıcı ile 270 rpm hızında 1 dakika karıştırılıp disperse edildikten sonra, 2 dakika süreyle 30 W gücünde ultrases prob ön işlemi uygulanarak emülsiyon haline getirildi. Ceketli cam reaktörde bulunan emülsiyon karışımına, 1 dakika süreyle azot gazı (N_2) uygulandı.

Emülsiyon haline getirilip, N_2 gazı uygulanan karışım, tablo 8.3'de belirtilen parametre şartlarında MW ve termal yöntemler ile ısı enerjisi uygulanarak polimerizasyonu başlatıldı. Her iki yöntemde de polimerizasyon süresi boyunca, uniform olmayan ısı dağılımını önlemek için emülsiyon karışımı manyetik karıştırıcı ile 100 rpm (% 25) standart hızda karıştırıldı ve deney sıcaklığına, 2 dakikalık ısıtma süresi sonunda ulaşıldı.

8.5.2. Mikrodalga Denemeleri

MW deneylerine başlamadan önce, kavite içinde bulunan 100 ml'lik ceketli cam reaktör ile su banyosu haznesinde sabitlenen 1,4 dioxan şişesi arasında teflon kapiler hat bağlantısı oluşturuldu. Uygulanan MW gücüne bağlı olarak, 1,4 dioxan debisi; 24 ml dak^{-1} - 60 ml dak^{-1} arasında ayarlandı. Diğer yandan, yüksek MW gücü çalışmalarında termostat banyo sıcaklığı 15 °C'ye ayarlandı, düşük MW gücü istenen durumlarda ise bu sıcaklık 30 °C'ye kadar yükseltildi.

8.5.3. Termal Denemeler

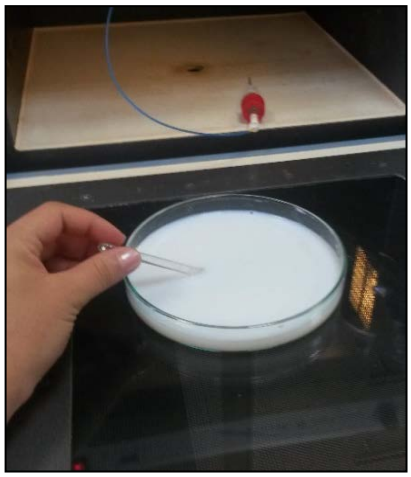
Sürekli MW'da ortamında yapılan denemelerde belirlenen optimum deney şartlarında termal denemeler gerçekleştirildi. Termal yöntem ile gerçekleştirilen

denemelerde, MW çalışmalarında kullanılan aynı cam reaktör, elektrikli ısıtıcı ile ısıtılan su banyosu içine daldırılarak sabitlendi. Termal denemelerde su banyosu sıcaklığı ısıtıcı sensörü tarafından kontrol edilirken, polimerizasyon sıcaklığı ise Tubitak tarafından kalibre edilmiş Testo-915-1 termokupl ile ölçüldü.

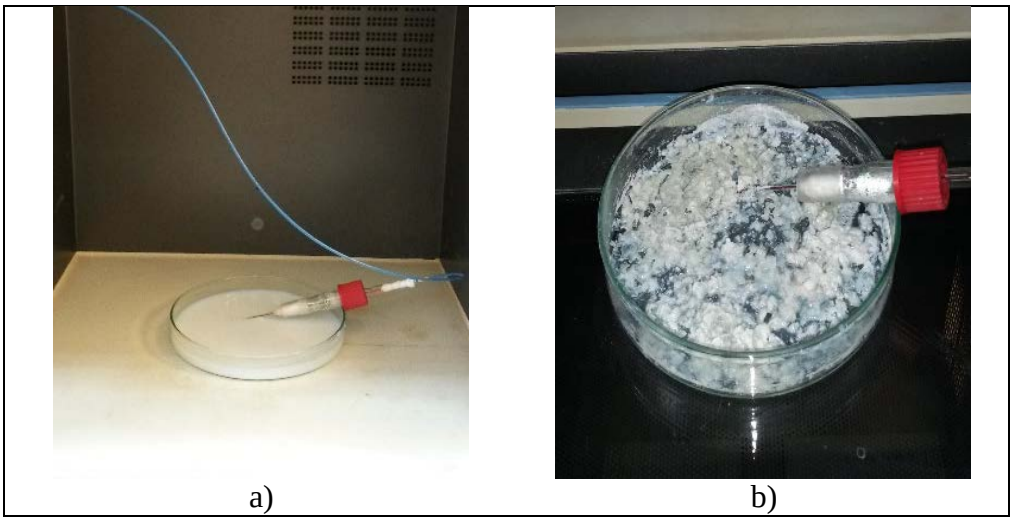
Hem termal hemde MW denemeleri sonunda, emülsiyon karışımının tamamı sıcak reaktörden 100 ml'lik cam behere boşaltıldı. Behere alınan emülsiyondan, buz banyosunda bulunan 250 ml soğuk methanol içine damlalar halinde damlatılarak PS çöktürüldü. Önceden 1 saat etüvde kurutularak darası alınmış 125 mm'lik süzgeç kâğıdından vakum altında çöken PS-methanol karışımı süzüldü. Süzgeç kâğıdında kalan PS ve süzgeç kâğıdı, önceden darası alınmış petri kabına alındıktan sonra etüvde 68 °C'de 3 saat süreyle kurutuldu, desikatörde soğutularak hassas tartımı alındı ve polimer verimi hesaplandı.

8.5.4. İnhibitör Kullanılarak Yapılan Denemeler

MW denemelerinde ve termal denemelerde gerçekleştirilen polimerizasyon süreleri bittiğinde ısı kaynağı durduruldu ve kısa süre içinde emülsiyon karışımı oda sıcaklığında bulunan önceden sabit tartımı alınmış cam petri kabına döküldü. Petri kabına alınan emülsiyon karışımına, ortamdaki serbest radikalleri uzaklaştırmak ve polimerizasyonu durdurmak amacıyla, başlatıcı miktarının %25 fazlasına denk gelecek miktarda hidrokinon eklendi. Şekil 8.6'de gösterildiği gibi cam baget yardımıyla 10 dakika süreyle karıştırılarak hidrokinon tamamen dağıtıldı. Elde edilen inhibitör eklenmiş emülsiyon karışımlarının hepsi; 68 °C'de yarım saat boyunca MW cihazında kurutularak içindeki su, PS'den uzaklaştırıldı. Şekil 8.7'da kurutma öncesi emülsiyon karışımı ve MW'da kurutma sonrası kurumuş polimer gösterilmiştir. MW'da yarım saatlik kurutma süresi, 10 dakikalık periyodlarda durdurularak karışım üzerinde oluşan katı tabaka cam baget ile karıştırılarak uygulandı. Bu sayede hem kurutma esansında kavite içinde oluşabilecek katı sıçramalar önlendi hem de daha hızlı kurutma sağlandı.



Şekil 8.6: Polimerizasyonun durdurulması.



Şekil 8.7: a) Kurutmadan önce emülsiyon karışımı, b) Kurumuş polimer.

MW'da yarım saat kurutulan polimerler, içindeki suyun tamamen uçtuğundan emin olmak için, MW'dan sonra etüvde 68 °C'de yarım saat kurutuldu. Kurutulan polimerler, tüm denemelerde 15 dakika desikatörde soğutulduktan sonra hassas terazide tartıldı. Polimerizasyonu durdurmak için hidrokinon eklenen denemelerde, kurutmayla su ortamdan uzaklaştırılır fakat petri kabı içerisinde PS ile beraber; SDS, KPS ve hidrokinon kütleleri kaldığından hassas tartımı alınan toplam katı kütlesinden; tepkimeye girmeyen SDS, KPS ve hidrokinon kütleleri çıkarılarak PS net kütlesi hesaplanmıştır. Çöktürme ile elde edilen polimerlerde ise sadece PS olarak elde edildiğinden süzgeç kâğıdının ağırlığı çıkarılarak elde edilen PS kütlesi hesaplanmıştır. Ayrıca çöktürme metodu inhibitör kullanmadan, methanolde soğuk

çöktürme-süzme işlemleri ile PS eldesi olduğu için daha saf polimer elde edilmesini sağlamıştır. Bu yöntemin uygulanmasının bir diğer amacı ise, inhibitör eklenip MW ile kurutularak elde edilen sonuçların güvenilirliğinden emin olmaktır.

8.5.5. Kör Deneme

İçinde başlatıcı ve diğer reaktanların bulunduğu petri kabına hidrokinon eklendikten sonra MW cihazında kurutulurken polimerizasyonun devam edip etmediğinden emin olmak için bir kör (blank) deneme yapıldı. Ön işlemler ile hazırlanan emülsiyon karışımı ultrases ve azot gazı uygulandıktan sonra önceden hassas tartımı alınan petri kabına döküldü, karışıma hidrokinon inhibitörü eklendi. MW veya termal olarak hiçbir yöntem ile ısı uygulanmayıp sadece MW cihazında 68 °C'de yarım saat kurutuldu. Şekil 8.8'de, blank denemede kullanılan petri kabı içindeki karışımın kurutma aşamalarının fotoğrafları gösterilmiştir. MW'da kurutularak su ve stirenin uzaklaştırıldığı blank deneme ile kurutma işlemi sonrasında petri kabı hassas tartıma alındı. Tartım sonucuna göre petri kabında bulunan kütlenin, başlangıçta tartımı alınarak eklenen SDS, KPS ve hidrokinon katılarının miktarı olduğu hesaplandı. Bu sonuca göre MW ile kurutma esnasında polimerizasyonun hiçbir şekilde gerçekleşmediği ortaya koyuldu.

a)

b)

Şekil 8.8: a) Kurutma esnasında, b) Kurutmadan sonra.

8.6. Analizler

8.6.1. Vizkozite ile Molekül Ağırlık Tayini

Ortalama viskozite molekül ağırlığı (M_v), intristik viskozite [η] metodu ile belirlendi. Bunun için, aynı şartlar altında hem MW hem de termal yöntem uygulanarak yapılan iki farklı PS örnekleri metanolde çöktürülüp süzüldü ve toluen kullanılarak belirli derişimlerdeki çözeltileri hazırlandı. Daha sonra toluende literatürdeki gibi 25 ± 0,5°C su banyosunda çözünen polimerin bağıl viskozitesi (ηr), 0,63 mm kapiler yarıçapı olan Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ölçüldü [Web 15, 2014].

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \tag{8.3}$$

Eşitlik 8.3'de verilen; t: polimer çözeltisinin akış süresi, t_0: çözücünün (toluen) akış süresi olmak üzere $\eta_r = t / t_0$ realtif viskozitedir. Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha yararlıdır. Spesifik viskozite, çözünen polimer moleküllerin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmi artış olarak tanımlanır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \tag{8.4}$$

Spesifik viskozite, çözelti konsantrasyonundan etkilenir ve konsantrasyonla değişimi Huggins bağıntısıyla (8.5) verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k[\eta]^2c^2 + \cdots \tag{8.5}$$

Seyreltik polimer çözeltisi için eşitlik 8.5 ile gösterilen Huggins bağıntısı, üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılarak eşitlik; 8.6'deki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c \qquad (8.6)$$

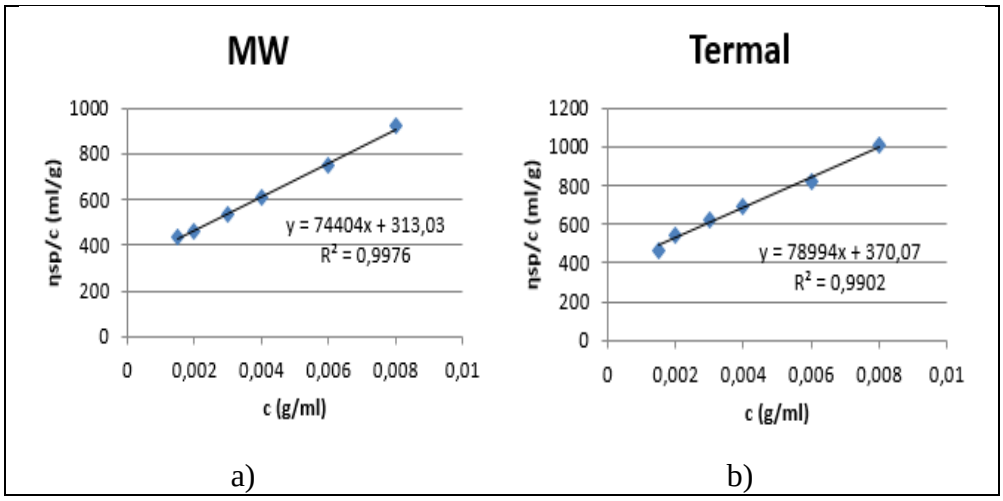
Burada; c = polimer çözeltisinin konsantrasyonudur (g/ml). 8.5 ve 8.6 nolu eşitlikte yer alan [η], intristik viskozitedir. k genellikle 0,35 ile 0,40 arasında değişen Huggins sabitidir. ηsp/c, indirgenmiş spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite sayısı ya da viskozite sayısı olarak adlandırılır. İntrinsik viskozite c=0' a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir viskozite türüdür. Bu anlamda intrinsik viskozite, moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediği polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü viskozitesini arttırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir. Çözeltideki polimer derişimi düştükçe nsp/c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik) [η] değerine ulaşılır.

PS polimerleri için bulunan [η] değerleri daha sonra 8.7 nolu *Mark Houwink eşitliği*nde yerine konularak viskozite ortalama molekül ağırlığı (Mv) hesaplandı:

$$\eta = 0{,}0075\, M_v^{\,0{,}75} \qquad (8.7)$$

Eşitlik 8.7 ile ifade edilen Mark Houwink eşitliğinde 0,0075 =K ve 0.75=α PS - Toluen sisteminin 25 ± 0,5°C'deki Mark Houwink Sabitleridir. Bu sabitler, polimer-çözücü sistemine ve sıcaklığa göre değişir.

Ölçülen örneklerin, şekil 8.9'de verilen grafiklerden hesaplanan ortalama viskozite molekül ağırlıkları (M_v) ve deney şartları değerleri tablo 8.4'de verilmiştir.



Şekil 8.9: Örneklerin molekül ağırlığı belirleme grafikleri. a) MW'da sentezlenen örnek, b) termal yöntemle sentezlenen örnek.

Tablo 8.4: Aynı şartlarda MW ve termal yöntem ile elde edilen PS örneklerinin deney şartları ve elde edilen M_v değerleri.

	MW	Termal
t (dakika)	45	45
T (°C)	75	75
SDS/monomer (g)/(g)	0,06	0,06
KPS/monomer (g)/(g)	0,004	0,004
Su/monomer (g)/(g)	6	6
P ($kwdm^{-3}$)	0.52	-
Verim (%)	93,0	93,7
M_v (g/mol)	1447770	1809798

8.6.2. GPC ile Molekül Ağırlık Tayini ve HI Belirlenmesi

Aynı şartlarda termal ve MW denemelerinde elde edilen PS örnekleri, GPC'de analiz edilerek, Mn, Mw, Mz moleküler ağırlıkları ve heterojenlik indisleri (HI) belirlendi. GPC cihazıyla yapılan bu analizlerin sonuçları tablo 8.5'de verilmiştir.

Aynı polimer örneğinin sayıca M_n, kütlece M_w, ve vizkozite M_v ortalama kütleleri ölçülürse birbirinden farklı sayısal değerlerle karşılaşılır, mol kütlesi dağılımı; M_w/M_n oranına karşılık gelen HI ile değerlendirilir. Uygulanan polimerizasyon yöntemine bağlı olarak elde edilen polimerler, farklı uzunluklarda polimer zincirlerinden oluşabilir. HI değeri; polimer zincirlerinin uzunluğu birbirine yaklaştıkça küçülür, tek dağılıma sahip polimerlerde 1 değerini alır. Bu durum ideal haldir ve monodisperse polimerik yapı yani doğal polimer olduğunu gösterir. HI değeri ideal hal dışında her zaman 1 değerinden büyüktür. Tablo 8.5'de verilen HI değerleri; 1,5-2,0 arasında degerlerdir, kaynaklara göre bu degerler, katılma polimerizasyonunda gözlenen HI değerini gösterir [Saçak, 2002]. Emülsiyon polimerizasyonu çalışmamız da, katılma polimerizasyonu yöntemlerindendir. Her iki yöntem uygulanarak elde edilen PS'lerin GPC analiz sonuçları; neredeyse birbiriyle aynı ve 1'e yakın (1,55 ve 1,72) sonuçlardır, böylece yapılan çalışmanın uygunluğu doğrulanmıştır. MW ve termal yöntem ile elde edilen polimerlerin HI değerlerinin birbirlerine yakın sonuçlar olmasına rağmen, iki yöntemi karşılaştıracak olursak;

termal yöntem ile elde edilen PS, MW ile elde edilene göre, daha yüksek molekül ağırlığına sahiptir.

Tablo 8.5: Örneklerin GPC'de belirlenen molekül ağırlıkları ve HI değerleri.

Ort. Molekül Ağırlığı	Termal (g/mol)	MW(g/mol)
M_n	1179000	969900
M_v	1809798	1447770
M_w	1829000	1665700
M_z	2523300	2447800
H.I.	1,55	1,72

8.6.3. DSC ile Termal Özeliklerin Belirlenmesi

Aynı şartlarda termal ve MW denemelerinde elde edilen PS örnekleri, DSC'de analiz edilerek, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime noktaları (T_m) ve özgül ısı değerleri (C_p) belirlendi. DSC cihazıyla yapılan bu örneklerin sonuçları, tablo 8.6'da verilmiştir. Bu tabloya göre; termal yöntem ve MW ile elde edilen PS örneklerinin, C_p, T_g ve T_m değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 8.6: Örneklerin DSC sonuçları.

	Termal	MW
C_p (J g^{-1}°C^{-1})	0.365	0,228
T_g (°C)	105.59	104,08
T_m (°C)	422.06	425,01

Termal yöntem ve MW ile elde edilen PS'lerin termal özelik değerleri birbrine yakın olsalar da, aralarında karşılaştırma yapıldığında; termal yöntem ile sentezlenen PS'in T_m değeri MW ile elde edilen PS'e göre daha düşük iken, T_g ve C_p değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

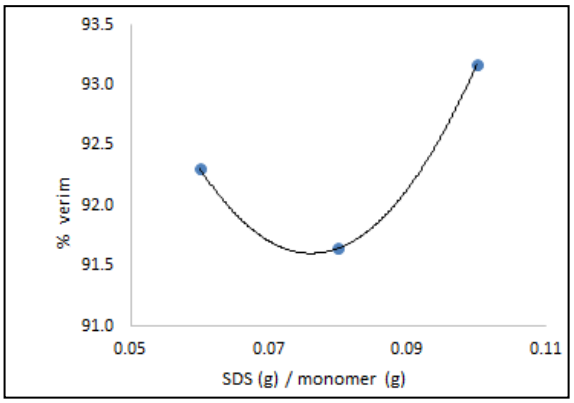
9. BULGULAR ve TARTIŞMA

Sürekli MW ışıması altında yapılan stirenin emülsiyon polimerizasyonu çalışmalarında amaçlanan yüksek verim (dönüşüm), yüksek üretim hızı ve düşük MW enerjisi ihtiyacı hedeflerine ulaşmak üzere, surfaktan/monomer, başlatıcı/monomer ve su/monomer oranları, sıcaklık, MW gücü ve zaman olmak üzere 6 adet proses değişkeninin etkilerinin incelendiği bir deneysel plan yürütüldü ve optimum şartlar belirlendi. Daha sonra, MW denemeleriyle kıyaslama yapabilmek amacıyla bu optimum şartlarda termal yöntem ile denemeler yapıldı. Termal denemelerde elde edilen sonuçlar ile MW denemelerde elde edilen sonuçlar; polimerizasyon verimleri bakımından karşılaştırıldı.

9.1. Surfaktan Etkisi

Çalışmalarda kullanılacak optimum surfaktan miktarını belirlemek için, zaman, sıcaklık, başlatıcı/monomer, su/monomer oranı ve MW gücü (P_1) parametreleri sabit tutulurken, SDS/monomer oranı; 0,06-0,1 değerleri arasında degiştirilerek, tablo 9.1'de verilen 3 deneme gerçekleştirildi.

Sonuçları şekil 9.1'de gösterilen bu çalışmalarda, SDS/monomer oranı 0,1 iken; % 93 üzerinde polimerizasyon dönüşümü sağlandı. Ancak, ürün saflığı ve üretim maliyeti açılarından,% 92 verim sağlayan; 0,06 SDS/monomer oranının yeterli olduğu kabul edildi, sonraki denemelerde uygun değer olarak sabit tutuldu.



Şekil 9.1: SDS/monomer oranı - polimerizasyon verimi grafiği.

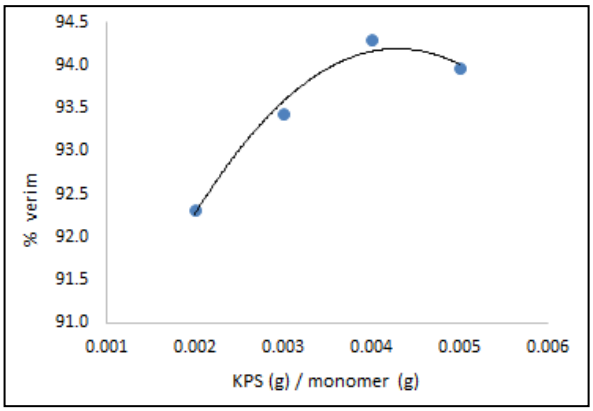
Tablo 9.1: SDS/monomeroranı inceleme deney şartları ve sonuçları.

SDS/monomer (g)/(g)	Verim %	MW Enerji Kullanımı (kWh/kgPS)	Polimer Üretim Hızı ($kgPS/m^3h$)
0,06	92,3	7,1	131,9
0,08	91,6	6,5	130,9
0,1	93,2	7,1	133,1
Sabit şartlar: t = 60 dakika; T = 70 °C; KPS/monomer = 0,06; Su/monomer = 6; P = 55 W (P_V = 0.6 $kWdm^{-3}$)			

9.2. Başlatıcı Etkisi

Optimum başlatıcı miktarını belirlemek için tablo 9.2'de belirtildiği üzere; zaman, sıcaklık, SDS/monomer, su/monomer oranı ve MW gücü parametreleri sabit tutulurken, KPS/monomer oranı; 0,002 - 0,005 değerleri arasında değişen 4 deney yapıldı. Deney şartları ve sonuçları tablo 9.2'de verilmiştir.

Başlatıcı miktarı arttıkça daha fazla serbest radikal oluşarak polimerizasyon veriminin artacağı bilinmektedir. Ön denemelerde, yüksek başlatıcı oranının tepkime hızında ani artışlara sebep oluşundan dolayı polimerizasyonun kontrolünü zorlaştırıcı etkisi fark edilmiştir. Bu nedenle, 0,005'ten daha yüksek KPS/monomer oranı değerleriyle çalışılmamıştır. Şekil 9.2'de verilen grafikten görüldüğü gibi, % 94 üzerinde verim sağlayan 0,004 KPS/monomer oranı, polimer üretim hızı ve enerji ihtiyacı gibi diğer göstergeler de dikkate alınarak uygun değer olarak belirlendi.



Şekil 9.2: KPS/monomer oranı ile % polimerizasyon verimi grafiği.

Tablo 9.2: KPS/monomer oranı inceleme deney şartları ve sonuçları.

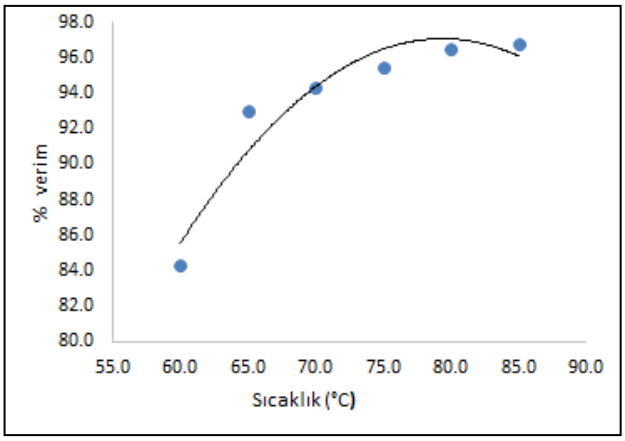
KPS/monomer (g)/(g)	Verim %	MW Enerji Kullanımı (kWh/kgPS)	Polimer Üretim Hızı ($kgPS/m^3h$)
0,002	92,3	7,1	131,9
0,003	93,4	6,8	133,5
0,004	94,3	6,5	134,7
0,005	94,0	6,9	134,2
Sabit şartlar: t = 60 dakika; T = 70 °C; SDS/monomer = 0,06; Su/monomer = 6; P = 55 W (P_V = 0.6 $kWdm^{-3}$)			

9.3. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın; 60 - 85 °C arasında değiştiği 6 deneme ile sıcaklığın etkisi incelendi. Düşük sıcaklıklarda başlatıcının bozunmadığı (dolayısıyla radikallerin oluşmadığı) göz önüne alınarak [Ergan and Bayramoglu, 2011], denemelerde sıcaklık alt sınırı 60 °C olarak alındı. Diğer yandan, ön denemelerde yüksek sıcaklıklara çıkıldığında tepkime hızında oluşan ani artış sebebiyle polimerizasyonun kontrolü zorlaştığından, çalışma koşullarında sıcaklık üst sınırı olarak 85 °C uygun görüldü.

Tablo 9.3'te deney sonuçları, şekil 9.3'te ise sıcaklık-verim grafiği gösterilmiştir. Şekil 9.3'te görüldüğü gibi, sıcaklık artışıyla beraber polimerizasyon

verimi belirli bir noktaya kadar hızlı artmakta ve ardından monomerin ve başlatıcının tükenmesiyle yavaşlayarak limit bir değere ulaşmaktadır. Deney sonuçlarına göre, 80 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda, % 96 üzerinde verimlerelde edilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklığın polimer üretim hızı ve MW enerji ihtiyacı açılarından daha uygun olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda yapılan polimerizasyon çalışmalarında reaksiyon kontrolünün zor olduğu dikkate alınarak; 75 °C daha sonraki deneylerde uygun sıcaklık değeri olarak seçildi.



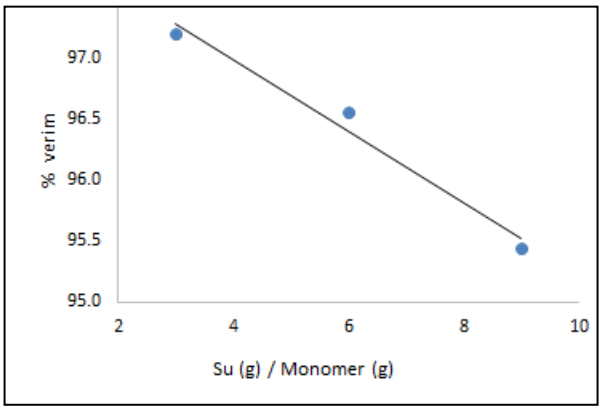
Şekil 9.3: Sıcaklık - verim grafiği.

Tablo 9.3: Sıcaklık inceleme deney şartları ve sonuçları.

T (°C)	Verim %	MW Enerji Kullanımı (kWh/kgPS)	Polimer Üretim Hızı (kgPS/m^3h)
60,0	84,3	7,5	120,4
65,0	93,0	6,9	132,8
70,0	94,3	6,5	134,7
75,0	95,4	6,8	136,3
80,0	96,5	6,7	137,8
85,0	96,8	6,4	138,2
Sabit şartlar: t = 60 dakika; SDS/monomer = 0,06; KPS/monomer = 0,004; Su/monomer = 6; P = 55 W (P_V = 0.6 $kWdm^{-3}$)			

9.4. Su/Monomer Oranı Etkisi

Tablo 9.4'de verilen deney koşullarında, su/monomer oranı; 3, 6 ve 9 olmak üzere 3 deney gerçekleştirildi.



Şekil 9.4: Su/monomer oranı - verim grafiği.

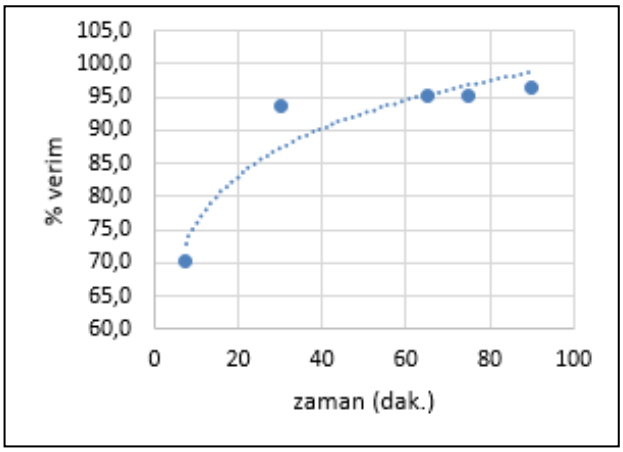
Şekil 9.4'te verilen grafikten anlaşılacağı üzere, düşük su/monomer oranı yüksek verim için daha uygun olup en yüksek verim (% 97,2) su/monomer oranının 3 olduğu denemede elde edildi. Ayrıca, polimer üretim hızı ve enerji tüketimi açılarından düşük su/monomer oranının çok uygun olduğu görülmektedir. Ancak yüksek monomer oranında gerçekleştirilen çalışmalarda polimerizasyon kontrolü zorlaştığından uygun su/monomer oranı; 6 olarak belirlendi.

Tablo 9.4: Su/monomer oranı inceleme deney şartları ve sonuçları.

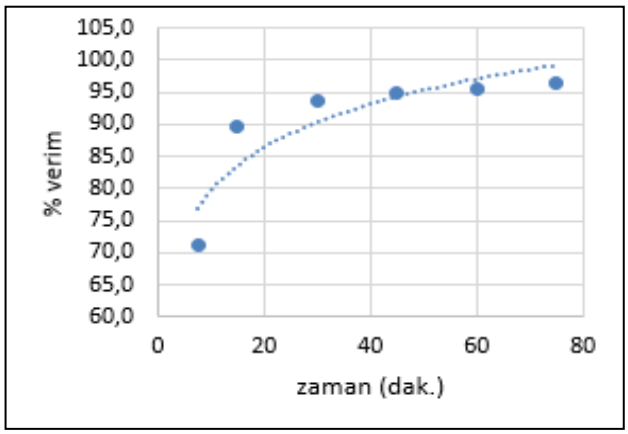
Su/monomer (g)/(g)	Verim %	MW Enerji Kullanımı (kWh/kgPS)	Polimer Üretim Hızı ($kgPS/m^3h$)
9	95,4	7,3	95,4
6	96,6	5,3	137,9
3	97,2	2,9	243,0
Sabit şartlar: t = 90 dakika; T = 75 °C; SDS/monomer = 0,06; KPS/monomer = 0,004; P = 43 W (P_V = 0.5 $kWdm^{-3}$)			

9.5. Mikrodalga Gücü ve Zaman Etkisi

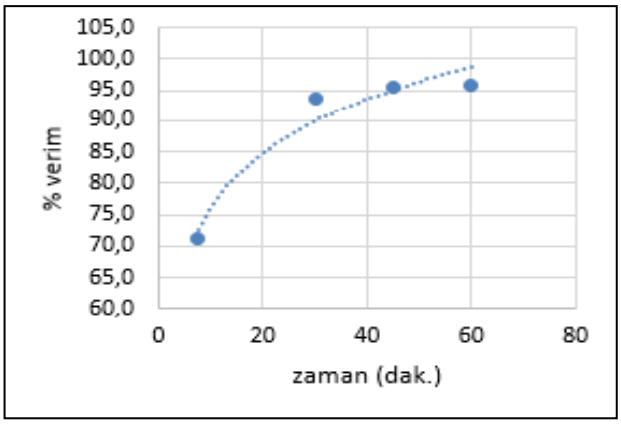
MW gücü ve zamanın birbirlerini etkileyen 2 önemli değişken oldukları bilindiğiden, etkileri aynı deneysel plan içinde incelendi. Bu amaçla, MW gücü; 0,4 kW dm^{-3}, 0,6 kW dm^{-3}, 0,8 kW dm^{-3} olmak üzere 3 farklı değerde, zaman ise 7,5 - 90 dakika arasında degişen değerlerde değiştirilerek toplam 15 deneme yapıldı. Deney şartları ve sonuçları tablo 9.5'de verilmiştir.



Şekil 9.5: 0,4 kw dm^{-3} MW gücü uygulanan denemelerin, zaman - % verim grafiği.



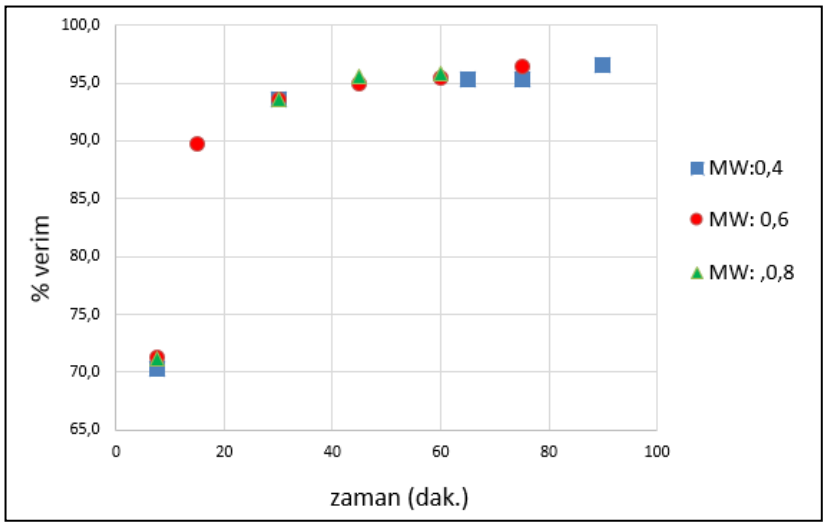
Şekil 9.6: 0,6 kw dm^{-3} MW gücü uygulanan denemelerin, zaman - % verim grafiği.



Şekil 9.7: 0,8 kw dm^{-3} MW gücü uygulanan denemelerin, zaman - % verim grafiği.

Bu sonuçlara göre elde edilen % verimlerin zamana karşı grafikleri; şekil 9.5 (MW: 0,4 kW dm^{-3}), şekil 9.6 (MW: 0,6 kW dm^{-3}) ve şekil 9.7 (MW: 0,8 kW dm^{-3})'de, gösterilmiştir. Şekil 9.8'de ise bu denemelerin; zaman-verim sonuçları toplu olarak gösterilmiştir.

Bu grafiklerden görüldüğü gibi, verim başlangıçta hızla artmakta daha sonra monotonik bir artış ile % 96 cıvarlarında kararlı bir değere ulaşmaktadır. MW gücüne bağlı olarak, başlangıçta verim artışı nispeten daha hızlı olmakta, fakat daha yüksek verimlerde MW gücünün etkisi oldukça azalmaktadır. % 95 verime ulaşma süreleri interpolasyon ile; MW: 0,4 kW dm^{-3} için 60 dakika, MW: 0,6 kW dm^{-3} için 45 dakika, MW: 0,8 kW dm^{-3} için 40 dakikadır.



Şekil 9.8: 3 farklı MW gücünde uygulanan polimerizasyonların, % verim - zaman grafiği.

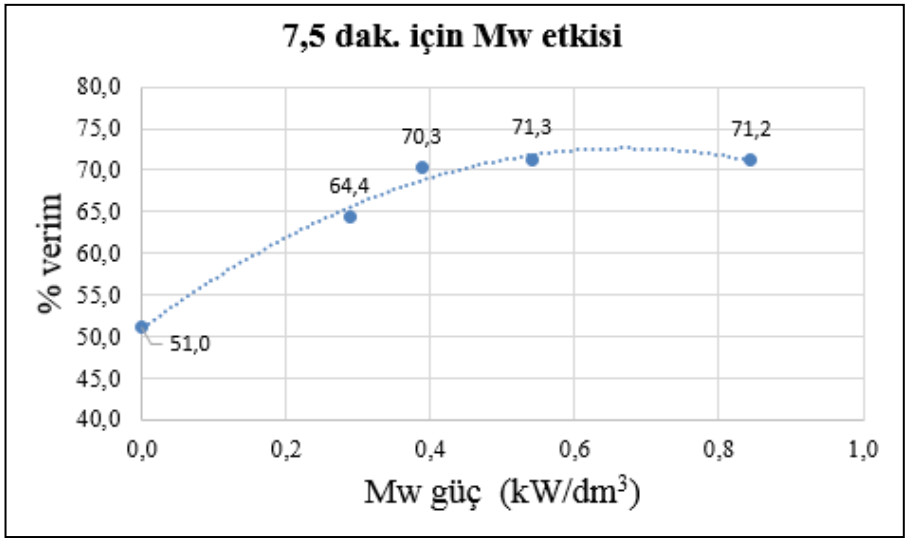
Tablo 9.5: 3 farklı MW gücünde uygulanan denemelerin, deney şartları ve sonuçları.

P_V (kW dm^{-3})	t (dakika)	Verim %	MW Enerji Kullanımı (kWh/kgPS)	Polimer Üretim Hızı (kgPS/m^3h)
0,4	7,5	70,3	6,3	100,4
	30	93,6	4,8	133,7
	65	95,3	5,0	136,2
	75	95,3	4,6	136,2
	90	96,6	5,3	137,9
0,6	7,5	71,3	8,7	101,9
	15	89,8	7,5	128,3
	30	93,6	6,5	133,8
	45	94,9	7,4	135,6
	60	95,4	6,8	136,3
	75	96,4	6,5	137,7
0,8	7,5	71,2	13,7	101,7
	30	93,6	9,6	133,6
	45	95,6	10,3	136,5
	60	95,8	8,9	136,8
Sabit şartlar: T = 75 °C; SDS/monomer = 0,06; KPS/monomer = 0,004; Su/monomer = 6				

MW gücünün polimerizasyonun verimine olan olası etkisini daha net ortaya koymak üzere kısa süreli (7,5 dakika) ek denemeler yapıldı. Bu deney seti, farklı MW gücündeki 4 deneme ve bir termal denemeden oluşmaktadır. Sonuçlar tablo 9.6'da verilmiştir.

Tablo 9.6: MW güç ek denemeleri.

Yöntem	P (W)	P_V (kw dm^{-3})	Verim %	MW Enerji Kullanımı (kWh/kgPS)	Polimer Üretim Hızı (kgPS/m^3h)
Termal	0	0	51,0	0	72,9
MW	28,4	0,3	64,4	5,1	91,9
	38,2	0,4	70,3	6,3	100,4
	53,3	0,5	71,3	8,7	101,9
	83,4	0,8	71,2	13,7	101,7
Sabit şartlar: t = 7,5 dakika; T = 75 °C; SDS/monomer = 0,06; KPS/monomer = 0,004; Su/monomer = 6					



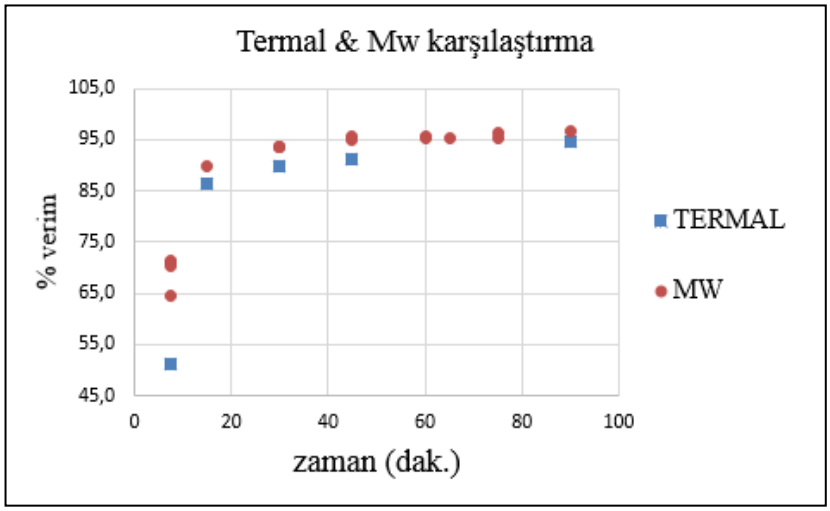
Şekil 9.9: MW gücü - verim grafiği.

Şekil 9.9'da görüldüğü gibi, termal yöntemde (MW: 0 $kWdm^{-3}$) verim % 51 olup MW gücü arttıkça polimerizasyon veriminin de arttığı, ancak 0,6 $kWdm^{-3}$ değerinden sonra artış hızının yavaşladığı ve verimin sabitlendiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, MW gücünün net etkisinin, özellikle emülsiyon polimerizasyonun başlama safhasına (Interval-1) tekabül eden kısa reaksiyon sürelerinde olduğu görülmektedir: "5.2. Emülsiyon polimerizasyon mekanizması" başlığı altında anlatıldığı gibi, bu adımda başlatıcı bozunarak polimerizasyonun gelişmesi için gerekli radikalleri oluşturmaktadır ve reaksiyon hızı *sulu ortamda* oluşan radikal

konsantrasyonu ile ilişkilidir. Burada elde edilen sonuçlar *MW nin özel (atermal) etkisi* ile açıklanabilir; daha evvelden yapılmış bir çalışmada da ortaya konulduğu gibi [Ergan ve Bayramoğlu, 2011], *MW özel etki*si ile KPS nin bozunma hızı artmakta, dolayısıyla polimerizasyonun başlama safhası hızlanmaktadır. Serbest radikallerin tükenmesi sonucu 2. safhaya geçilmesiyle MW etkisi zayıflamaktadır. Başka bir ifadeyle, *miseller* içinde yürüyen radikalik katılma polimerizasyon üzerinde MW nın fazla etkin olmadığı veya daha zayıf bir *termal etk*i'nin olduğu söylenebilir. Ek olarak, "*9.2 Başlatıcı etkisi*" başlığı altında verilen sonuçlarda "MW özel etkisinin" açık bir şekilde görülememesinin nedeni, reaksiyon süresinin 60 dakika olmasıdır.

9.6. Termal ile MW Denemelerinin Karşılaştırılması

MW denemeleriyle belirlenen optimum şartlarda (SDS/monomer: 0,06; KPS/monomer: 0,004; su/monomer: 6; sıcaklık: 75° C) 5 termal deneme gerçekleştirildi. Deney sonuçları, aynı şartlarda MW deney sonuçları ile karşılaştırmalı olarak, tablo 9.7'de verilmiş, şekil 9.10'daki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 9.10: Aynı şartlarda yapılan termal ve MW denemelerinin zaman - verim grafiği.

Tablo 9.7: Termal ve MW deney şartları ve sonuçları.

Yöntem	t (dakika)	P (W)	P_V (kw dm^{-3})	Verim %	MW Enerji Kullanımı (kWh/kgPS)	Polimer Üretim Hızı (kgPS/m^3h)
Termal	7,5	-	-	51,0	-	72,9
	15	-	-	86,4	-	123,4
	30	-	-	89,7	-	128,2
	45	-	-	91,2	-	130,4
	90	-	-	94,6	-	135,3
MW	7,5	28,4	0,3	64,4	5,1	91,9
	7,5	38,2	0,4	70,3	6,3	100,4
	7,5	53,3	0,5	71,3	8,7	101,9
	7,5	83,4	0,8	71,2	13,7	101,7
	15	57,6	0,6	89,8	7,5	128,3
	30	38,8	0,4	93,6	4,8	133,7
	30	52,6	0,5	93,6	6,5	133,8
	30	77,3	0,8	93,6	9,6	133,6
	45	60,3	0,6	94,9	7,4	135,6
	45	84,6	0,9	95,6	10,3	136,5
	60	55,7	0,6	95,4	6,8	136,3
	60	72,7	0,7	95,8	8,9	136,8
	65	40,6	0,4	95,3	5,0	136,2
	75	37,3	0,4	95,3	4,6	136,2
	75	53,3	0,5	96,4	6,5	137,7
	90	44,2	0,4	96,6	5,3	137,9
Sabit şartlar: T = 75 °C; SDS/monomer = 0,06; KPS/monomer = 0,004; Su/monomer = 6						

MW destekli polimerizasyon yönteminin termal yönteme göre avantajlarını ortaya koymak amacıyla, belirli bir verimi (örneğin % 95) sağlayan reaksiyon süresi veya eşdeğer olarak polimer üretim hızı kullanıldı (termal yöntemin enerji tüketimi hesaplanmadığıdan, karşılaştırma amacıyla kullanılması mümkün değildir). Tablo

9.7'deki verilerden interpolasyon/ekstrapolasyon ile tablo 9.8 verilen (yaklaşık) sonuçlar elde edildi.

Tablo 9.8: Termal ve MW yöntemlerinin karşılaştırılması.

Yöntem	P_V MW gücü (kW dm^{-3})	t (dakika)
Termal	-	95
MW	0,4	60
	0,6	45
	0,8	40
Sabit şartlar: verim % 95; T = 75 °C; SDS/monomer = 0,06; KPS/monomer = 0,004; Su/monomer = 6		

Bu tabloya göre; 0.8 kWdm^{-3} seviyesinde MW gücü uygulandığında polimerizasyon süresinde termal metoda göre 2.4 kat bir tasarruf sağlanmaktadır. Tam bir proses karşılaştırması için, daha ileri çalışma safhalarda (reaktör tasarımı, proses optimazsyon çalışmaları) önemli bir maliyet kalemi olan enerji tüketimi de dikkate alınmalıdır.

10. SONUÇLAR

MW destekli emülsiyon polimerizasyonu ile PS üretimi üzerinde yürütülen bu çalışmada, polimerizasyon ortamına ait değişkenler (su/monomer, emülgatör/monomer, başlatıcı/monomer oranları) ve proses değişkenleri (sıcaklık, zaman, MW gücü) olmak üzere 6 adet değişkenin etkisi sistematik olarak incelendi. Polimer verimi, polimer üretim hızı, MW enerjisi tüketimi gibi kriterler dikkate alınarak optimum üretim şartları tespit edildi. Ayrıca, benzer şartlarda klasik (termal) yöntem ile deneyler gerçekleştirilerek, iki yöntem arasındaki fark ve benzerlikler ortaya kondu. Sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Mikron seviyesinde dispers monomer faz damlaları (iyi emülsiyon) elde etmek amacıyla, tüm çalışmalarda (MW destekli ve termal) başlangıçta 2 dakika boyunca ultrases probu ile dispersiyon işleminin yapılması uygun görüldü.
- Sistematik inceleme sonucunda; yüksek sıcaklık, SDS/monomer ve KPS/monomer değerlerinin, fakat düşük Su/monomer değerinin verim lehine olduğu bulundu. Başka hususlarda göz önüne alınarak, T = 75 °C, SDS/monomer = 0,06, KPS/monomer = 0,004 ve Su/monomer = 6 değerlerinin optimum olduğuna karar verildi.
- MW gücüne bağlı olarak, başlangıçta verim nispeten daha hızlı artmakta, fakat daha sonra artış hızı düşerek verim sabit bir değere ulaşmaktadır. MW gücünün etkisinin özellikle kısa reaksiyon sürelerinde, emülsiyon polimerizasyonun başlama safhasında, kuvvetli olduğu görülmektedir. Bu sonuç, MW nin özel (atermal) etkisi ile açıklanabilmektedir [Ergan ve Bayramoğlu, 2011]: Bu etki sonucu KPS nin bozunma hızı artmakta, dolayısıyla polimerizasyonun başlama safhası hızlanmaktadır. Sulu ortamda serbest radikallerin tükenmesini takiben polimerizasyon prosesinin 2. safhasına (lateks taneciklerinin gelişmesi) geçilmekte, atermal etki yerini daha zayıf MW termal etki'sine bırakmaktadır.
- MW desteki polimerizasyon yönteminin termal yönteme göre avantajlarını ortaya koymak amacıyla, aynı (optimum) şartlarda MW ve termal deneyler yürütüldü. % 95 verim sağlayan reaksiyon süresi karşılaştırma aracı olarak kullanıldı. Sonuçta; termal yöntem süresinin 95 dakika, 0.8 $kWdm^{-3}$ seviyesinde MW gücü uygulandığında ise 40 dakika olduğu görüldü. Dolayısıyla, MW

yöntemi ile (termal yönteme göre) 2,4 kat bir zaman tasarrufu (eşdeğer olarak aynı oranda üretim hızında artış) sağlanmış oldu. Tam bir proses karşılaştırması için, reaktör tasarımı ve proses optimizasyonu safhalarında, önemli bir maliyet kalemi olan enerji tüketimi de dikkate alınmalıdır.

Termal yöntem ve MW yöntemiyle elde edilen PS örneklerinin ortalama mol tartısı değerleri birbirine yakın (termal yöntem ile elde edilen değer MW'ye göre biraz daha daha yüksek) bulundu. Örneklerin heterojenlik indisleri ise; her iki yöntemde de 1'e yakın (1,55 termal; 1,72 MW) bulunmuş olup, molekül ağırlığı dağılımının yani içerdikleri zincir uzunluklarının birbirine benzer olduğu sonucuna varıldı. Termal yöntem ve MW yöntemiyle elde edilen PS örneklerinin ısıl özeliklerinin (C_p, T_g ve T_m değerleri) de birbirine çok yakın olduğu görüldü. Sonuç olarak her iki yöntemde, benzer özelliklere sahip polimerlerin üretildiği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

Adamek F., Hajek M., (1992), “Microwave assisted catalytic addition of to alkenes halocompounds”, Tetrahedron Letters, 33, 20-39.

Aldana-Garcia M., Palacious J., Vivaldo-Lima E., (2005), “Modeling of the microwave initiated emulsion polymerization of styrene”, Macromolecular Science, 42, 2-7.

An Z., Tang W., Hawker C., Stucky G., (2006), “One-step microwave preparation of well-defined and functionalized polymeric nanoparticles”, Journal of the American Chemical Society, 47, 154–155.

Asua J., (2004), “Emulsion polymerization: from fundamental mechanisms to process developments”, Journalof Polymer Science, 45, 10-25.

Bao J., Zhang A., (2004), “Poly(methacrylate) nanoparticles prepared through microwave emulsion polymerization”, Journal of Applied Polymer Science, 93, 20-28.

Bellon K., Caillot T., Pourroy G., Stuerga D., (2000), “How to take advantage of microwave core heating in nanoparticles growing?”, International Conference on Microwave Chemistry, 347, France, 18-20 August.

Braun I., Schulz-Ekloff G., Wöhrle D., Lautenschlager W., (1998), “Synthesis of AlPO4-5 in a microwave-heated, continuous-flow, high-pressure tube reactor”, Microporous and Mesoporous Materials, 23, 79.

Cablewski T., Faux A., Strauss C., (1994), “Development and application of a continuous microwave reactor for organic synthesis”, Journal of Organic Chemistry, 34, 59.

Cengel Y., Turner R., (2001), “Fundamentals of thermal-fluid sciences’’, 5th Edition, Mc.Grow Hill.

Chern C., (2006), “Emulsion polymerization mechanism and kinetics”, Progress in Polymer Science, 31, 443-486.

Chu H-H., Yeo Y-S., Chuang K., (2007), “Entry in emulsion polymerization using a mixture of sodium polystyrene sulfonate and sodium dodecyl sulfate as the surfactant”, Polymer, 48, 22-28.

Costa C., Santos V., Dariva C., Santos A., Fortuny M., Araujo P., Sayer C., (2013), “Ionic liquid surfactant in microwave-assisted emulsion polymerization”, Journal of Applied Polymer Science, 27, 448-455.

De-La-Hoz A., Diaz-Ortiz A., Moreno A., (2005), “Microwaves in organic sytnehsis thermal and non-thermal microwave effects”, Chemical Society Reviews, 34, 64-78.

Erbil Y., (2000), “Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers”, 4th Edition, CRC Press 2000.

Ergan B., (2013), “Mikrodalga Destekli Proseslerin Kinetik-Mekanistik-Termodinamik Modellenmesi ve Analizi”, Doktora tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Ergan B., Bayramoğlu M., (2011), “Kinetic approach for investigating the microwave effect: Decomposition of aqueous potassium persulfate”, Industrial Engineering Chemistry Research, 29, 50.

Ergan B., Bayramoğlu M., (2013), “The effects of microwave power and dielectric properties on the microwave-assisted decomposition kinetics of AIBN in n-butanol”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29, 19.

Evans J., Evans D., (1993), “Calcination of temperatures in microwave-heated two-dimensional ceramic bodies”, Journal of American Ceramic Society, 36 (8), 15-19.

Gao J., Wu C., (2005), “Modified structural model for predicting particle size in the microemulsion and emulsion polymerization of styrene under microwave irradiation”, Langmuir, 78, 18-21.

Gedye R., Rank W., Westaway K., (1991), “The rapid synthesis of organic incompounds microwave ovens”, Canadian Journal of Chemistry, 19, 9-12.

Gümüşderelioğlu M., Kaynak G., (2012), “Mikrodalgalar ve Uygulamaları”, Bilim ve Teknik Dergisi, 10 (8), 5-7.

Holtze C., Antonietti M., Tauer K., (2006), “Ultrafast conversion and molecular weight control through temperature programming in microwave-induced miniemulsion polymerization”, Macromolecules, 57, 39.

Jaramillo-Soto G., Ramírez-Cupido M., Vivaldo-LimaE., Penlidis A., (2010), “Simulation of polymerization kinetics and moleculer weight development in the microwave-activeted emulsion polymerization of styrene using emulpoly”, Chemical Engineering Technology, 18, 11-33.

Kato S., Sato K., Maeda D., Nomura M., (1999), “A kinetic investigation of styrene emulsion polymerization with surface active polyelectrolytes as the emulsifier. II: effects of molecular weight and composition”, Colloids and Surfaces, 17 (3), 13-27.

Kingston H., Haswell J., (1997), “Microwave-enhanced chemistry, fundamentals, sample preperation and applications”, American Chemical Society, 44, 15.

Kuester J., (1994), “Design, operation and analysis of microwave heated chemical reactors”, Research Chemical Intermediates, 21, 51-59.

Kuslu S., Bayramoglu M., (2002), “Microwave-assisted dissolution of pyrite in acidic ferric sulfate solutions”, Industrial Engineering Chemistry Research, 41 (21), 45-51.

Kuslu S., Bayramoğlu M., (2002), “Mikrodalgalar ile materyaller arasında termal ve termal olmayan etkileşimlerin incelenmesi ve mikrodalga kimyası”, Journal of Engineering Science, 8 (3), 395-405.

Kuşlu S., Çavuş F., (2008), “Mikrodalga enerjisinin analitik kimya sahasında ve katalizör hazırlamada kullanımı”, Journal of Engineering, 14 (3), 267-277.

Langa F., Cruz P., Hoz A., Ortiz A., Barra E., (1996), “Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions”, Contemporary Organic Synthesis, 4, 373.

Li J., Zhu X., Zhu J., Cheng Z., (2006), “Microwave-assisted nitroxide-mediated miniemulsion polymerization of styrene”, Radiation Physics and Chemistry, 76, 23.

Lidstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J., (2001), “Microwave-assisted organic synthesis-a review”, Tetrahedron Letters, 25, 7.

Lou J., Hatton T., Laibinis P., (1997), “Effective dielectric properties of solvent mixtures at microwave frequencies”, Journal of Physical Chemistry, 62, 11.

Luo H., Sheng J., Wan Y., (2008), “Preparation and characterization of TiO2/polystyrene core–shell nanospheres via microwave-assisted emulsion polymerization”, Materials Letters, 62, 37.

Ma H., Dai L., (2009), “Synthesis of polystyrene–silica composite particles via one-step nanoparticle-stabilized emulsion polymerization”, Journal of Colloid and Interface Science, 33 (3), 807.

Ma Y., Vileno E., Suib S., Dutta P., (1997), “Synthesis of tetragonal $BaTiO_3$ by microwave heating and conventional heating”, Chemical Materials, 23, 9.

Xu Z., Deng Z., Hu X., Li L., Yi C., (2005), “Monodisperse polystyrene microspheres prepared by dispersion polymerization with microwave irradiation”, Journal of Polymer Science, 43, 2-3.

Oh H., Shin H., Jung H., Lee B., Choe S., (2011), “Control of molecular weight of polystyrene using the reverse iodine transfer polymerization (RITP) - Emulsion technique”, Journal of Colloid and Interface Science, 33, 4-5.

Perreux L., Loupy A., (2001), “A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations”, Tetrahedron Letters, 57, 919-922.

Raner K., Strauss C., (1992), “Influence of microwave on the rate of esterification of 2,4,6 trimethylbenzoic acid with 2-propanol”, Journal of Organic Chemistry, 57, 6.

Raner K., Strauss C., Trainor R., Thorn J., (1995), “A new microwave reactor for batchwise organic synthesis”, Journal of Organic Chemistry, 15, 6.

Saçak M., 2002, “Polimer Kimyası”, 5. Baskı, Gazi Kitabevi.

Schubert U., Hoogenboom R., (2007), “Microwave-assisted polymer synthesis: recent developments in a rapidly expanding field of research”, Macromolecular Rapid Communations, 28, 36.

Schubert U., Wiesbrock F., Hoogenboom R., (2004), “Microwave-assisted polymer synthesis: State-of-the-art and future perspectives”, Macromolecular Rapid Communations, 25, 9-14.

Schubert H., Reiger M., (2005), “The microwave processing of foods”, 6th Edition, Woodhead publishing limited.

Sierra J., Palacios J., Vivaldo-Lima E., (2006), “Effect of microwave activation polymerization rate and molecular weight development in emulsion polymerization of methyl methacrylate”, Macromolecular Science, 43, 9-16.

Santos A., Costa C., Fortuny M., Araujo P., Sayer C., (2009), “Kinetic advantages of using microwaves in the emulsion polymerization of MMA”, Journal of Chemistry, 41, 19.

Sinnwell S., Ritter H., (2007), “Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis”, Journal of Chemistry, 60, 29-43.

Soltysiak M., Erle U., Celuch M., (2008), “Load curve estimation for microwave ovens: experiments and electromagnetic modelling”, Microwaves, Radar and Wireless Communications MIKON, 17th International Conference on IEEE, 311, Lithuania, 12 June.

Strauss C., Trainor R., (1995), “Invited rewiev developments in microwave-assisted organic chemistry”, Australian Journal of Chemistry, 48, 65.

Swain M., Ferron S., Coelho A., Swain M., (2006), “Effect of continuous (intermittent) use on the power output of domestic microwave ovens”, International Journal of Food Science & Technology, 41, 62.

Tadros T., (1994), “Surfactants in Agrochemicals”, 9th Edition, CRC Press.

Wutzel H., Samhaber W., (2007), “Exploring the limits of emulsion polymerization of styrene for the synthesis of polymer nanoparticles”, Monatshefte fu r Chemie, 13, 37.

Yi C., Deng Z., Xu Z., (2005), “Monodisperse thermosensitive particles prepared by emulsifier-free emulsion polymerization with microwave irradiation”, Colloid Polymer Science, 28, 19.

Zhang J., Gao G., Zhang M., Zhang D., Wang C., Zhao D., Liu F., (2006), “ZnO/PS core–shell hybrid microspheres prepared with miniemulsion polymerization”, Journal of Colloid and Interface Science, 31, 18–24.

Zhao H., Chen H., Li Z. C., Su W., Zhang Q., (2006), “The synthesis of temperature-sensitive PMMA-coating PNIPAM particles via a rapid microwave-assisted polymerization”, European Polymer Journal, 42, 21.

Zhenxing H., Xiaowei Y., Junliang L., Yuping Y., Ling W., Yanwei Z., (2011), “An investigation of the effect of sodium dodecyl sulfate on quasi-emulsifier-free emulsion polymerization for highly monodisperse polystyrene nanospheres”, 11, 24-30.

Zhu X., Chen J., Cheng Z., Lu J., Zhu J., (2003), “Emulsion polymerization of styrene under pulsed microwave irradiation”, Journal of Applied Polymer Science, 9, 8.

Web 1, (2014), http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_radyasyon, (Erişim Tarihi: 02/11/2014).

Web 2, (2014),http://www.webders.net/elektromanyetik_dalgalar-ders-18-278p2.html, (Erişim Tarihi:21/11/2014).

Web 3, (2010), http://tr.wikipedia.org/wiki/Mikrodalga, (Erişim Tarihi: 01/11/2014).

Web 4, (2014), http://tr.wikipedia.org/wiki/Magnetron, (Erişim Tarihi:15/11/2014)

Web 5, (2014), http://tr.wikipedia.org/wiki/Mikrodalga_f%C4%B1r%C4%B1n, (Erişim Tarihi: 15/11/2014).

Web 6, (2014),http://www.radartutorial.eu/08.transmitters/Magnetron.tr.html, (Erişim Tarihi:15/11/2014).

Web 7, (2014),http://tr.wikipedia.org/wiki/Faraday_kafesi, (Erişim Tarihi 15/11 /2014).

Web 8, (2014), http://www.pharmaasia.com/cmsimages/pg15feb06pic1.jpg, (Erişim Tarihi: 15/11/2014).

Web 9, (2014), https://portal.uni-freiburg.de/instmeth/methods/ioc/wb/m-microwave-react.html, (Erişim Tarihi:15/11/2014).

Web 10, (2014), http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0AFA4D30516C5690F#md08, (Erişim Tarihi:15/11/2014).

Web 11, (2014), http://kimyabilim.com/polimerizasyon-sistemleri.html/, (Erişim Tarihi:15/11/2014).

Web 12, (2014),http://polimernedir.com/?page_id=1459, (Erişim Tarihi:24/11/2014).

Web 13, (2014), http://kimyaturk.net/index.php?topic=4243.0;wap2, (Erişim Tarihi: 25/11/2014).

Web 14, (2014), http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/, (Erişim Tarihi:25/11/2014).

Web 15, (2014), http://www.sartorom.ro/sites/default/files/produse/documente/73232_Lab_Products_No-6_Capillary-Viscometry_2-MB_English-pdf.pdf, (Erişim Tarihi: 30/12/2014).

ÖZGEÇMİŞ

Seval ÖZCAN, 1986 yılında İstanbul'da doğdu. Lise eğitimini Maltepe Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında başladığı Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2009 yılında başarıyla tamamladıktan sonra başladığı özel sektördeki görevinden ayrılarak, 2012 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2013 yılında, Erasmus öğrenci değişim programına katılarak, Eindhoven Universty of Technology (Tu/e, Hollanda), Kimya Mühendisliği Bölümü'nde 6 ay süreyle başarıyla sonuçlanan ögrenim gördükten sonra ülkesine dönerek yüksek lisans eğitimi bitirdi (2015). 2014 yılında Eskişehir'de düzenlenen 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'ne yüksek lisans tez çalışmasının sözlü sunumu ile katıldı.