T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ MİKRODALGA ORTAMINDA POLİLAKTİK ASİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET SERDAR ERGAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ MİKRODALGA ORTAMINDA POLİLAKTİK ASİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET SERDAR ERGAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

POLYLACTIC ACID SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION IN THE CONTINUOUSLY MICROWAVE MEDIUM

AHMET SERDAR ERGAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2016 tarih ve 2016/37 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ahmet Serdar ERGAN'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU	
ÜYE	: Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ	
ÜYE	: Yrd. Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI	

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Son yıllarda, çevresel sorunlar giderek ön plana çıkmaktadır. Doğada bozunma süreleri çok uzun olan plastik atıklar önemli bir kirlenme kaynağıdır. Buna bağlı ekolojik problemlerin çözümü için biyoplastikler, uygulanabilirlik bakımından büyük bir rol oynamaya hazırlanmaktadır. Poli(L-laktik asit) (PLLA) ise en yaygın olarak kullanılan biyobazlı plastiklerden biridir.

PLLA, L-laktik asitin çözücüsüz direkt polikondenzasyonu (DMP) yöntemi veya L-laktidin halka açılma polimerizasyonu (ROP) yöntemi ile sentezlenebilir. ROP yöntemi DMP yöntemine göre daha kolay ve molekül ağırlığındaki artışı daha yüksek olduğu için endüstriyel olarak kabul edilmiş ve uygulanan bir yöntemdir. Ancak, L-laktid'ten PLLA sentezinde çok fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. DMP yönteminde ise istenilen yüksek molekül ağırlığına ulaşılmamaktadır. Bu nedenle, Gerek DMP gerekse ROP metodu ile PLLA sentezinde, enerji ihtiyacını azaltarak istenilen molekül ağırlığında ulaşmak için Mikrodalga (MW) ısıtma metodu gibi etkili metodlar araştırılmaktadır. Son yıllarda birçok araştırmacı, yüksek etkinlik ve homojen ısıtma özelliğinden dolayı MW teknolojisi üzerine yoğunlaşmışlardır.

Bu tez çalışmasında; sabit ve sürekli MW gücü altında, izotermal şartlarda çalışabilen çok modlu (multimode) bir MW deney sistemi tasarlanarak, bu deney sisteminde DMP yöntemi ile PLLA'nın sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, enerji etkinliği, süre, ürün molekül ağırlığı ve ürünün özellikleri açısından geleneksel ısıtma (termal ısıtma, CH) yöntemiyle arasındaki farklar ortaya konulmuştur. Sonuç olarak; tez çalışmasıyla, MW destekli-polimerizasyon ile endüstriyel uygulanabilirliği olan PLLA sentezi hedeflenmiştir. Ayrıca, MW'nin kimyasal reaksiyonlar üzerinde var olduğu düşünülen "*spesifik MW etkisi*" nin de varlığı ve kaynağının ne olduğu üzerinde yeni yorumlar geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polilaktikasit (PLLA), Mikrodalga Isıtma, Direkt Polikondezasyon (DMP), Mikrodalga Etkisi.

SUMMARY

In recent years, environmental problems increasingly come to the fore. Plastic waste degradation times are very long in nature is the important source of contamination. Accordingly, for the solution of ecological problems, bioplastics are prepared to play a major role in terms of applicability. Poly(L-lactic acid) (PLLA) is one of the most commonly used bio-based plastics.

PLLA is synthesized by direct melt polycondensation (DMP) of L-lactic acid. Industrially, ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide is adopted because it is easier to increase the molecular weight with ring-opening polymerization than with direct polycondensation. However, a lot of energy is needed for the synthesis of PLLA from L,lactide, Thus, to reduce the energy required for the production of PLLA, efficient methods to synthesize PLLA by direct polycondensation (DMP) or by ROP method are investigated such as Microwave (MW) heating method. In recent years, many researchers are focusing on microwave technology because of its high efficiency and homogeneous heating.

In this Thesis, A multi-mode (multimode) MW reaction system which can work under constant, continuous MW power and isothermal conditions will be designed. Then, PLLA synthesis will be performed by direct DMP method in this MW system. In the final of reactions, Two methods will be compared in terms of energy efficiency, time, product molecular weight and properties of the product. In adddition that differences between conventional (thermal, CH) method and MW metods will be presented. Consequently, In this Thesis study, PLLA which was synthesized by MW-assisted polimerization is intended to be applicable industrial. Furthermore, new comments on the presence and source of "*spesific MW effect* " which is thought to be on chemical reactions will be improved.

Key Words: Poly Lactic Acid (PLLA), Microwave Heating, Direct Melt Polycondensation (DMP), Microwave Effect.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle beni her zaman destekleyen, yol gösteren, çalışma azmi ve başarısıyla bizlere ışık tutan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na,

Yüksek lisans eğitimim süresince hem tez çalışmamda hem de manevi olarak her zaman yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Dr. Başak TEMUR ERGAN'a ve biricik kızım Ezgi ERGAN'a,

Tez çalışmamın temelini oluşturan "Mikrodalga Destekli Polilaktikasit (PLLA) Sentezi, Enerji Analizi ve Endüstriyel Uygulanabilirliği" konulu 114M067 nolu proje çalışmasına, sağladığı maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a,

Sevgisini ve desteğini yanımda hissettiğim ve 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	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. MİKRODALGA TEORİSİ	4
2.1. Elektromanyetik Dalgaların Madde İle Etkileşimi	5
2.2. MW Cihazı	6
2.3. MW Reaktör Sistemleri	8
2.3.1. Çok Modlu MW Reaktör Sistemi	8
2.3.2. Tek Modlu MW Reaktör Sistemi	9
2.4. MW Sıcaklık Sensörleri	9
2.4.1. Fluoroptik Sensörler	9
2.4.2. Infrared Sensörler	10
3. MİKRODALGA KİMYASI	11
3.1. MW ile Maddenin Dielektrik Özellikleri Arasındaki İlişki	11
3.2. MW'nin Isıtma Mekanizmaları	12
4. KAYNAK ÇALIŞMALARI	14
5. MATERYAL ve METOT	22
5.1. PLLA Sentezinde Kullanılan Kimyasallar	22
5.2. PLLA Sentezinde ve Analizinde Kullanılan Cihazlar	22
5.2.1. MW Sentez Cihazı	22
5.2.2. Jel Geçirgenlik Kromotogrofi Cihazı	24
5.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı	24
6. DENEYSEL BÖLÜM	26

6.1. Genel İşlemler ve Sıcaklık Ölçümü 26
6.2. Reaksiyon Sistemi için Serpantinli Cam Reaktör Tasarımı 27
6.3. MW Reaksiyon Sisteminin Kurulumu 29
6.4. MW Deney Sisteminde Soğutucu Sıvı Seçimi 32
6.5. MW Cihazının Performansının Belirlenmesi 35
6.6. MW Deney Sisteminde İzotermal Deney Şartlarının Sağlanması 36
6.7. Geleneksel Deney Sisteminin Kurulumu 39
6.8. Deneysel Prosedür 40
6.9. Deneme Planı 41
6.10. Uygulanacak MW Gücünün Bir Soğutma Modeli ile Tahmini 44
7. BULGULAR ve TARTIŞMA 48
7.1. Etkin Katalizör Türünün Belirlenmesi (Seri-I) 48
7.2. Optimum Katalizör Miktarının Belirlenmesi (Seri-II) 49
7.3. Optimum Reaksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi (Seri-III) 50
7.4. MW gücünün Etkisi ve Optimum MW Gücünün Belirlenmesi (Seri-IV) 52
7.5. Optimum Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi (Seri-V) 54
7.6. Optimum Deney Şartlarında Yürütülen MW ve CH Denemeleri 58
8. SONUÇLAR 61

KAYNAKLAR
ÖZGEÇMİŞ
EKLER

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
ε'	:	Dielektrik sabiti
ε''	:	Dielektrik kayıp faktörü
$\tan \delta$	:	Tanjant kayıp faktörü
μ	:	Dipol moment
c_p	:	Özgül ısı
T_g	:	Camsı geçiş sıcaklığı
T_c	:	Kristalizasyon sıcaklığı
T_m	:	Erime noktası
T	:	Sıcaklık
T_R	:	Reaksiyon sıcaklığı
T_T	:	Soğutma banyosu sıcaklığı
q	:	Soğutma sıvısı debisi
t	:	Reaksiyon süresi
h	:	Planck sabiti
D_p	:	Mikrodalganın dalma derinliği (penetrasyonu)
k_n	:	Kaynama noktası
R^2	:	Doğrulama katsayısı
P_{nom}	:	Uygulanan mikrodalga güç miktarı
p	:	Mikrodalga gücü için düzeltme faktörü
P	:	Absorblanan Mikrodalga güç yoğunluğu
Q	:	Soğutucu sıvı ile çekilen güç yoğunluğu
f	:	Frekans
E	:	Enerji
λ	:	Dalga boyu
α	:	Termal genişleme katsayısı
kn	:	Kayanama noktası
cSt	:	Silikon yağın viskozite birim simgesi
M_w	:	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_z	:	Z- ortalama molekül ağırlığı

M_n	:	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
CH	:	Termal (Geleneksel) ısıtma yöntemi
DMP	:	Direkt polikondenzasyon yöntemi
DP	:	Polimerizasyon derecesi
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FO	:	Flouroptik sensör
GPC	:	Jel geçirgenlik kromotogrofisi
HI	:	Heterojenlik İndisi
IR	:	Infrared sensör
LA	:	Laktik asit
MW	:	Mikrodalga
PLLA	:	Poli(L-laktik asit)
PID	:	Oransal- Integral- Türevsel kontrol
ROP	:	Halka açılma polimerizasyon yöntemi
THF	:	Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Elektromanyetik spektrum.	4
2.2:	Elektromanyetik dalga.	4
2.3:	Elektromanyetik dalganın bileşenleri.	6
2.4:	Magnetron.	7
2.5:	Çok modlu MW reaktör sistemi.	8
2.6:	Tek modlu MW reaktör sistemi.	9
3.1:	CH ve MW ısıtma prosesleri.	12
4.1:	Laktik asitten PLLA sentez metotları (DMP ve ROP).	14
5.1:	MW sentez cihazı.	23
5.2:	Jel geçirgenlik kromotogrofi (GPC) cihazı.	24
5.3:	Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı.	25
6.1:	İzole edilmiş serpantinli cam reaktör.	26
6.2:	Serpantinli cam reaktörün şematik resmi.	27
6.3:	Teflon serpantin.	28
6.4:	MW deney sisteminin akış şeması.	31
6.5:	MW deney sisteminin fotoğrafı.	32
6.6:	MW sisteminden çekilen Q enerjisi ile verilen P enerjisi arasındaki ilişki.	38
6.7:	MW cihazının kaydettiği tipik sıcaklık ve güç eğrisi (S1-1).	38
6.8:	CH deney sistemi.	39
6.9:	Katalizör enjeksiyon işlemi.	41
6.10:	Model ve deneysel soğutma grafiği.	46
6.11:	Model denklemden hesaplanan P-T verisi.	46
6.12:	Soğutma modeli doğrulama blank denemesi.	47
6.13:	Soğutma modeli doğrulama PLLA denemesi.	47
7.1:	Seri-I denemeleri laktid birikimi.	49
7.2:	Kondenserdeki laktid birikimi (S3-5)	52
7.3:	150°C'de Ham polimerin P-Mn grafiği.	53
7.4:	180 ve 200°C'de karbonlaşmanın görüldüğü ham polimerler.	56
7.5:	Süreye bağlı saf polimer verimleri.	57

7.6: Süreyle P_{nom}-T değişimi (150°C). 58

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Dalga frekanslarına ilişkin sınıflama.	5
5.1:	Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları.	22
5.2:	PLLA Sentezinde kullanılan diğer cihazlar ve kullanım amacı.	23
6.1:	Teflon serpantinli cam reaktörün ölçüleri.	28
6.2:	Denenen soğutma yöntemleri ve soğutma etkinlikleri (T_1: reaksiyon sıcaklığı, T_2: soğutucu maddenin ilk sıcaklığı, T_2: soğutucu maddenin 20 dakika sonundaki ortalama sıcaklığı, t: uygulama süresi, $\Delta T dak^{-1}$: soğutma etkinliği).	33
6.3:	Araştırılan soğutucu sıvılar ve özellikleri	34
6.4:	o-ksilenin soğutma etkinliği (T_1: reaktör sıcaklığı,T_2: o-ksilenin ilk sıcaklığı, T_2: o-ksilenin 20 dakika sonundaki ortalama sıcaklığı, t: uygulama süresi, $\Delta T dak^{-1}$: soğutma etkinliği).	35
6.5:	Değişkenler ve değişkenlerin inceleme aralıkları.	42
6.6:	MW deneme planı.	43
6.7:	Optimum deney şartlarında MW-CH denemeleri.	44
7.1:	Seri-I denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör = 0.3 % mol M, T=120°C, t= 40 dak, P = 0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).	48
7.2:	Seri-II denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, T=120°C, t=40 dak, P=0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).	50
7.3:	Seri-III denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, t=40 dak, P = 0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).	51
7.4:	Seri-IV denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, t=40 dak, T = 150°C, Basınç = 30-50 mBar).	52
7.5:	Seri-IV denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, t=40 dak, T = 170°C, Basınç = 30-50 mBar).	53

7.6: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 150°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar). 54

7.7: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 180°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$,Basınç = 30-50 mBar). 55

7.8: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 200°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar). 55

7.9: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 170°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar). 55

7.10: Süre ve sıcaklık denemeleri ve elde edilen saf polimerlerin özellikleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, P =0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar). 56

7.11: Kurulan MW-PLLA deney sistemi için sistematik çalışma sonunda belirlenen optimum deney şartları. 58

7.12: Optimum deney şartlarında elde edilen saf polimerlerin özellikleri. 59

7.13: Optimum deney şartlarında MW-CH denemeleri enerji analizi. 59

1. GİRİŞ

Günümüzde Kimya Endüstrisinde, ürün kalitesini geliştirmek, reaksiyon süresini düşürmek ve enerji tüketimini azaltmak için geleneksel enerjilerin dışında Mikrodalga (MW) enerjisi gibi farklı enerji kaynaklarının kullanılması yoğun olarak araştırılmaktadır. Mikrodalgalar, frekansı 300 GHz ile 300 MHz arasında, dalga boyları ise 1 m ile 1 mm arasında olan elektromanyetik ışımalardır. Birçok endüstriyel ve ticari sistemler frekansı 2450 MHz (12.25 cm dalga boyu) olan MW üretirler. Bu iletişim ve sivil savunma cihazlarının frekansı ile karışmaması için yasal olarak izin verilen MW frekansıdır [Lou et al., 1997], [Lidstrom et al., 2001].

MW enerjisi evsel, bilimsel ve endüstriyel amaçlarla materyallerin ısıtılmasında yaygın bir şekilde uygulanmakta olup, geleneksel yönteme göre reaksiyon karışımının ani ve hızlı ısıtılması, yüksek ısı homojenliği, ısıtma seçiciliği (materyallerin dielektrik özelliklerine göre mikrodalga ışınını daha güçlü absorblamasından kaynaklanan etki) ve enerji tasarrufu gibi birçok avantaja sahiptir [Kappe et al., 2008], [Clark et al., 2000]. MW enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine bilinen ve kabul edilen dielektrik ısıtma etkisinin yanında spesifik bir etkisinin de olduğu yönündeki görüşler son zamanlarda en çok tartışılan konudur. Birçok çalışmada MW varlığında gözlenen yüksek reaksiyon hızları, mikrodalganın dielektrik ısıtma etkisi ile açıklanırken [Baghurst et al., 1992], [Laurent et al., 1992], [Clark et al., 2000], [Lidstrom et al., 2001], [Strauss, 2002], [Nuchter et al., 2004], [Hoz et al., 2005], [Kappe, 2008] bazı makalelerde ise MW enerjisi varlığında bazı reaksiyonların hızındaki önemli artışlar, MW' nin spesifik (non-termal) etkisi ile açıklanmaktadır [Perreux and Loupy, 2001], [Kuhnert, 2002], [Hoz et al., 2000].

Diğer taraftan, PLLA, yenilenebilir kaynaklardan (başlıca nişasta ve şekerden) türeyen biyobozunur bir polimerdir. Ayrıca geleceğin polimeri olarak da adlandırılır. PLLA eskiden yüksek fiyatı, sınırlı molekül ağırlık aralığı ve az bulunması nedeniyle kullanım alanı sadece medikal alanla sınırlı iken son yıllarda geliştirilen yeni tekniklerle daha farklı molekül ağırlıklarında ancak çok da ekonomik olmayan şartlarda üretilmiştir. Günümüzde biyoplastik sektörü sürekli büyüme kaydetmektedir. Nitekim bütün Avrupa'nın 2001 yılında biyolojik ayrışabilen plastik tüketimi 20.000 ton olmasına karşın, 2003 yılında bu değer 40.000 tona ulaşmıştır. Bu durum biyoplastik pazarının çok hızlı büyüdüğünü göstermektedir. Özellikle İngiltere,

Hollanda ve İtalya biyoambalajlar konusunda önde giden ülkelerdir. Ülkemiz çapında üretimi ise, diğer ülkelere oranla oldukça düşüktür. Bunun nedeni ekonomik ve çevresel faydalarının yeterince ortaya çıkarılamaması ve bununla ilgili ekonomik proses geliştirme çalışmalarının azlığıdır. Başka bir ifadeyle, yüksek araştırma-geliştirme maliyetleri ve düşük üretim kapasitesidir. Ancak gelecekte ham petrolün tükenmeye başlaması ve fiyatının hızla artması sonunda, yenilenebilir hammadde kaynaklarının yükselişe geçeceği doğal bir beklentidir.

Burada bahsedilen ve ülkemizdeki biyoplastik üretimindeki eksiklikler göz önüne alınarak, bu tez kapsamında öncelikle daha ekonomik ve reaksiyon hızı fazla, yeni bir üretim prosesi geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunun için, sabit sıcaklık şartının yanı sıra sürekli ve sabit MW gücünün reaksiyon ortamına verildiği bir MW reaksiyon sistemi kurulmuştur. Bugüne kadar rapor edilen literatür çalışmalarından faklı olarak tasarlanan bu reaksiyon sisteminde çözücüsüz direkt polikondezasyon yöntemi (DMP) ile laktik asitten PLLA, hem MW yöntemi hem de geleneksel ısıtma yöntemi (CH) uygulanarak sentezlenmiştir. Daha sonra bu iki farklı yöntem (MW ve CH) ile sentezlenen PLLA polimerlerinin; Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniği kullanılarak karakterizasyonu yapılmış ve çalışmanın son aşamasında ise her iki yöntemin (MW ve CH) enerji verimliliği ve ekonomik sonuçları detaylı olarak analiz edilerek, elde edilen polimerin endüstriyel uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

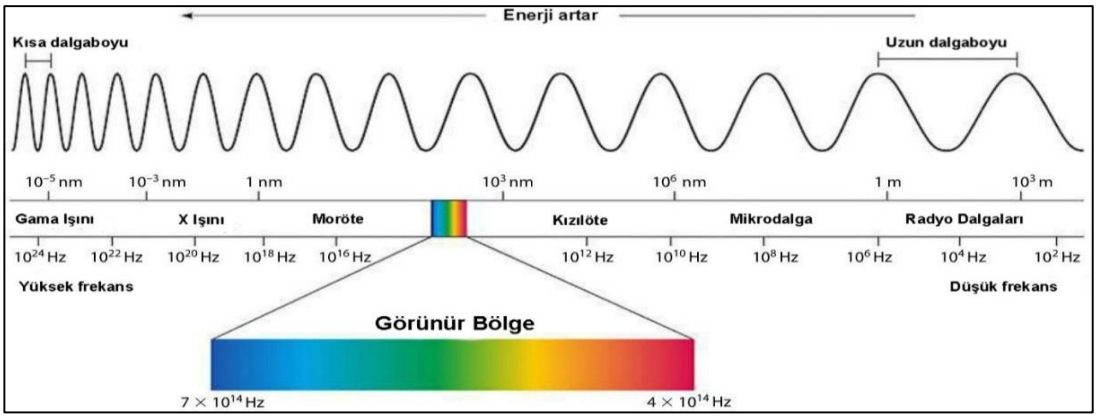
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Tez çalışmasında, tam sıcaklık ve güç kontrolünün olduğu ve MW gücünün reaksiyon ortamına sürekli verildiği çok modlu bir MW sisteminin kurulması ve değişik molekül ağırlıklı PLLA sentezinin yapılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, değişik reaksiyon şartları (sıcaklık, mikrodalga güc reaksiyon süresi, katalizör türü, monomer-katalizör mol yüzdesi) denenerek, MW-DMP yöntemi için optimum deney şartları saptanacak, MW yönteminde bulunan optimum deney şartlarındaki PLLA sentezi, birebir aynı şartlarda CH yöntemi ile tekrar edilerek ürün verimliliği -molekül ağırlığı- reaksiyon süresi- ürün ısıl özellikleri- enerji sarfiyatı gibi birçok yönden MW etkisi ortaya konulacaktır. Böylece, ülkemizde ve tüm dünya genelinde öncelikli konular kapsamında yer alan, yenilenebilir enerji, mikrodalga, çevre ve biyoteknolojik

uygulama alanları birleştirilerek çok disiplinli ve güncel bir konuda çalışma gerçekleştirilmiş olacaktır.

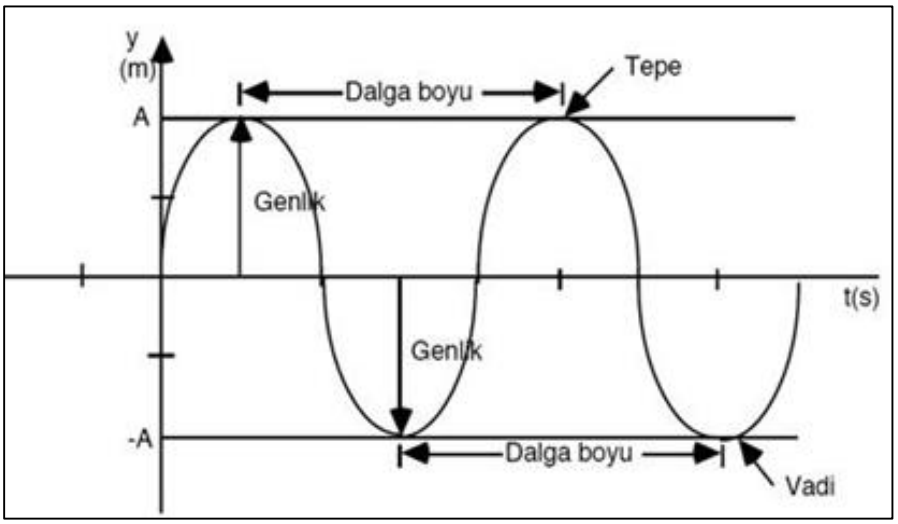
2. MİKRODALGA TEORİSİ

Mikrodalgalar, Şekil 2.1'de gösterilen elektromanyetik spektrumda radyo dalgaları ile kızıl ötesi (infrared) dalgaları arasındaki bölgede yer alırlar.



Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum.

Tüm elektromanyetik dalgalar belli bir frekansa sahiptir. Frekans, bir saniyede belli bir noktadan geçen dalgaların sayısıdır. Belirli bir noktayı bir saniyede geçen dalga sayısı artıkça, frekans da artar. Dalganın uzunluğu arttıkça, dalganın belirli bir noktadan geçiş süresi artar, dalga kısaldıkça, geçiş süresi azalır.



Şekil 2.2: Elektromanyetik dalga.

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, genlik, bir dalganın normal konumundan yükselme ve alçalma mesafesidir. Genlik, dalgayı ortaya çıkaran enerjinin miktarına bağlıdır. Dalganın enerjisi artarken, genlik de artar.

Sinüs dalgasının y ekseni üzerindeki uzunluğu bize dalganın genliğini verir, iki sinüs dalgasının tepe noktaları arasındaki mesafe ise frekans olarak adlandırılır. Tablo 2.1'de radyo frekanslarına ilişkin genel kabul görmüş bir sınıflama yer almaktadır. Birçok endüstriyel ve ticari olarak kullanılan mikrodalgalar bu tabloya göre aşırı yüksek frekans bandında yer alırlar.

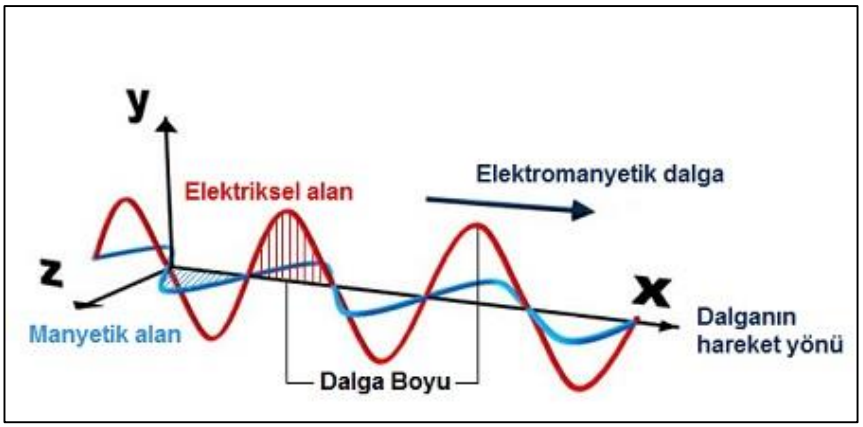
Tablo 2.1: Dalga frekanslarına ilişkin sınıflama.

Frekans	Band
10 kHz – 30 kHz	Çok Düşük Frekans
30 kHz – 300 kHz	Düşük Frekans
300 kHz – 3 MHz	Orta Frekans
3 MHz – 30 MHz	Yüksek Frekans
30 MHz – 328.6 MHz	Çok Yüksek Frekans
328.6 MHz – 2.9 GHz	Aşırı Yüksek Frekans
2.9 GHz – 30 GHz	Çok Aşırı Yüksek Frekans
30 GHz ve daha üstü	Olağanüstü Aşırı Yüksek Frekans

2.1. Elektromanyetik Dalgaların Madde İle Etkileşimi

Bilindiği gibi, elektromanyetik dalgaların hepsi boşlukta aynı hızla yayılırlar ($c = 3.10^8\ ms^{-1}$) ve yayılma doğrultusunda birbirine dik elektriksel ve manyetik olmak üzere iki bileşene sahiptir. Şekil 2.3'de bu bileşenler gösterilmiştir.

Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesinde elektrik bileşenin rolü daha önemli olup, manyetik bileşenin etkisi daha çok manyetik özelliği olan maddelerde zayıf bir etki halinde göz önüne alınmaktadır.



Şekil 2.3: Elektromanyetik dalganın bileşenleri.

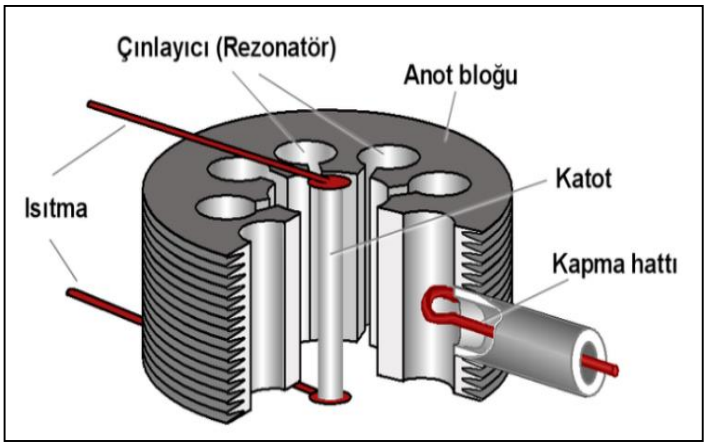
Elektromanyetik dalgaların enerjisi (E), frekans (f) ile doğru orantılıdır (E= h.f). Frekansı büyük yani enerjileri yüksek elektromanyetik dalgalar madde üzerinde elektronik geçişlere neden olurken, dalga boyları büyük enerjileri düşük mikrodalgalar, madde ile etkileştiğinde sadece moleküler geçişlerden bazılarına (dönme ve titreşme) neden olur. MW frekansında moleküldeki bu basit geçişler molekülün bir dipol momenti (μ) olması ya da molekülün iyonik olması halinde gerçekleşebilir. Mikrodalganın dipol veya iyonik maddelerle etkileşmesinde gözlenen bu basit geçişler (veya hareketler) maddenin dielektrik özellikleriyle (ε′, ε″) yakından ilgilidir. Bir reaksiyon ortamına enerji aktarımı açısından, MW enerjisi uygulamasının geleneksel uygulama yöntemine göre avantajlarını açıklama konusunda, madde üzerindeki bu basit geçişler çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle çalışmalarda kimyasal reaksiyonlardaki MW etkileri yoğun olarak araştırılmaktadır.

2.2. MW Cihazı

Bir MW cihazı; magnetron, dalga kılavuzu, mod karıştırıcısı, kavite (cavity) ve Faraday kafesi adı verilen kısımlardan oluşur.

Magnetron, Şekil 2.4’de görüldüğü gibi bir anot olarak adlandırılan büyük bir bakır bloktan meydana gelmiştir [Web 1, 2014]. Magnetronun MW üretme prosesi ise şöyledir: Bir anottan ve direkt ısınan bir katottan oluşan magnetron ısındığında, katottaki elektronlar serbest kalarak anoda doğru hareket ederler. Anot ise her biri ayarlı devrelerden oluşan çok sayıda küçük oyuktan meydana gelir. Bu oyukların her biri bir elektrik devresi (kapasitör) gibi rol oynar. Bu yüzden anot, belirli frekanslarda

osilasyon yapan devre serilerinden oluşmuştur. Böylece anot sayesinde çok güçlü bir manyetik alan meydana gelir. Bu manyetik alan, katottan anoda doğru gelen elektronların yönünü değiştirir. Yönü değişen (sapan) elektronlar oyuklardan geçerken oyuklar arasında mikrodalgalar oluştururlar. Oluşan elektromanyetik enerji, metalden yapılmış ve dikdörtgen şeklinde bir kanal olan dalga kılavuzuna gönderilir. Dalga kılavuzunun yansıtıcı duvarları sayesinde, magnetrondan gelen mikrodalgalar, ısınmanın gerçekleşeceği fırın boşluğuna (kaviteye) gönderilir. Dalga kılavuzunun MW kaviteye açılan bölümündeki döner pervane sistemi sayesinde mikrodalgaların fırın boşluğu içinde her yöne homojen şekilde dağıtılması sağlanır [Mingos and Baghurst, 1991].



Şekil 2.4: Magnetron.

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

Mod karıştırıcısı, genellikle fan biçiminde bir şekle sahip olup numuneye gönderilen farklı fazlardaki MW enerjisini kavite içerisine eşit dağıtmak amacıyla kullanılır. Mod karıştırıcıları genellikle metalden yapılmış fan biçimindedir.

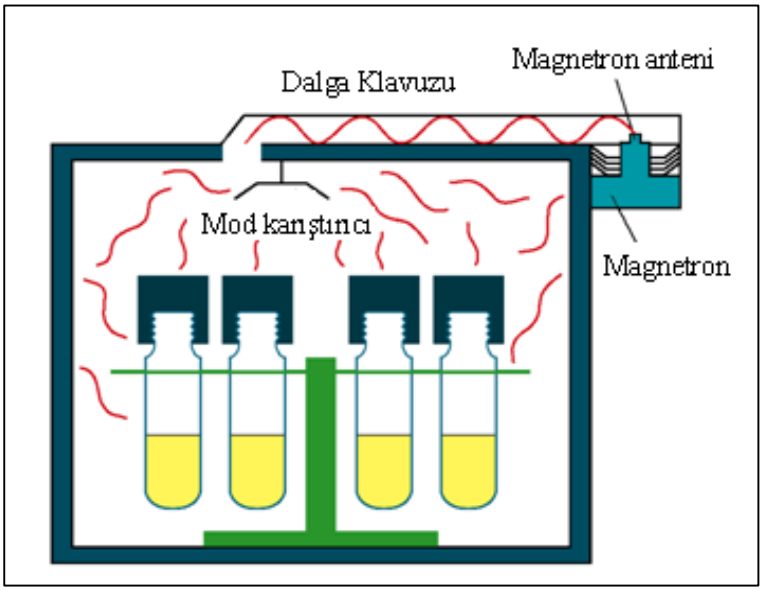
Fırın boşluğu (Kavite), magnetronda üretilen mikrodalgalar, dalga kılavuzundan geçerek mod karıştırıcı sayesinde düzgün enerji dağılımlarıyla işlem görecek numunenin yerleştirildiği fırın boşluğuna denir. Fırın boşluğu, içindeki her noktada MW enerji seviyesi eşit olacak şekilde tasarlanır.

Faraday kafesi, elektriksel iletken metal ile kaplanmış veya iletkenler ile ağ biçiminde örülmüş bir muhafazadır. Ağ gözü sıklığı ve topraklama kalitesi korumayı arttırır. Michael Faraday'a hitaben Faraday kafesi diye adlandırılmıştır [Web 2, 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 [Ergan, 2013].

2.3. MW Reaktör Sistemleri

2.3.1. Çok Modlu MW Reaktör Sistemi

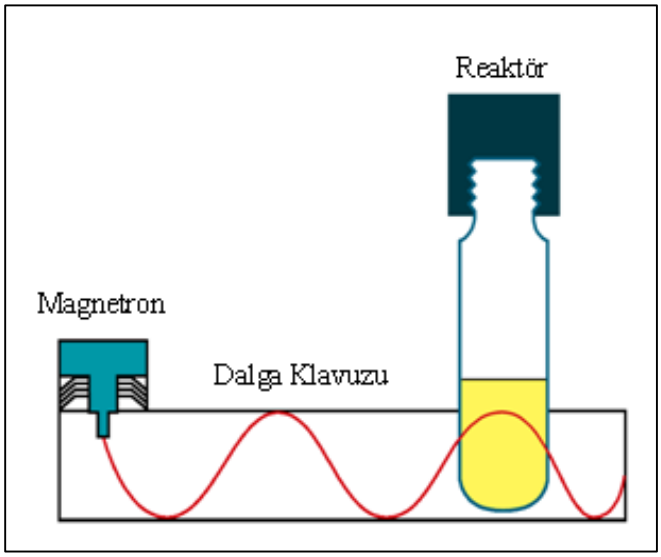
Kavitenin her tarafına MW enerjisinin homojen yayıldığı ve kavitenin boyunun dalga boyu ile orantılı olduğu sistemlere çok modlu MW sistemleri denir. Homojen dağıtılması sağlanan MW enerji nedeniyle bu tür reaktörlerde numune yükleme büyüklüğü sınırlı değildir ve tek numuneyi kavite içine özel olarak yerleştirmeye gerek yoktur. Şekil 2.5'de çok modlu MW reaktör sistemi şematik olarak gösterilmiştir [Ergan, 2013].



Şekil 2.5: Çok modlu MW reaktör sistemi.

2.3.2. Tek modlu MW Reaktör Sistemi

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 reaktör sistemlerinde kavite uzunluğu MW boyunun yarısı kadardır. Şekil 2.6'da tek modlu MW reaktör sistemi şematik olarak gösterilmiştir [Ergan, 2013].



Şekil 2.6: Tek modlu MW reaktör sistemi.

2.4. MW Sıcaklık Sensörleri

2.4.1. Fluoroptik Sensörler

Fluoroptik (FO) sensörler elektromanyetik alanla etkileşmezler. Bu nedenle son yıllarda MW ısıtma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır**.** Bu sensörler fosfor elementinin fluoresans olayı temel alınarak geliştirilmiştir. Fosfor elementi bir ışık kaynağı (Ksenon lamba, ışık yayan tüp) tarafından uyarıldığında ve ışık kaynağı kapatıldığında fluoresansdaki durulma olayı gerçekleşir. Durulma zamanının bitiş hızı, fosfor elementinin sıcaklığına bağlıdır. Durulma zamanı boyunca kaydedilen sinyaller fosfor elementinin sıcaklığına dönüştürülerek yansıtılır [Tang, 2010]. Buna ek olarak FO sensörler yüksek sıcaklıkların ölçümü için tasarlanmamıştır. Genellikle maksimum

140 °C'ye kadar ölçüm yapabilmektedirler. Oldukça kırılgan bir yapıda, hassas sensörler olup cevap süreleri (response time,τ) 0.05-2 saniye arasında değişmektedir.

2.4.2. İnfrared Sensörler

Sıcak cisimlerin yaydığı infrared (kızıl ötesi) ışık, bir sensör tarafından algılanır. Sıcaklık arttıkça cismin yaydığı ışık miktarı da artar. İnfrared (IR) sensörlerin hassasiyetleri ± 2 °C olup cevap süreleri FO sensörlerden daha fazladır. Ayrıca IR sensörler, yüzeyden transfer olan ısının sıcaklık karşılığını ölçtükleri için, sensörün yüzeye olan uzaklığı, yüzeyin geometrisi ve rengi (şeffaf ya da renkli olması) sensörün hassasiyeti ile yakından ilgilidir. Bu nedenle reaksiyonda kullanılacak her reaksiyon kabı için IR sensör kalibre edilmeli ve MW kavite içinde sensörün sıcaklığı hassas bir şekilde ölçebileceği bir mesafeye konmalıdır.

3. MİKRODALGA KİMYASI

3.1. MW ile Maddenin Dielektrik Özellikleri Arasındaki İlişki

MW ısıtma prosesi, büyük bir oranda maddenin dielektrik kayıp faktörüne (ε″) veya tanδ değerine bağlıdır. Bu nedenle sadece tanδ veya ε″ değeri yüksek olan maddeler MW enerjisini absorblar ve ısınırlar [Prosetya and Datta, 1991], [Hippel, 1995], [Gabriel et al.,1998], [Estel et al.,1991], [Horiskoshi et al., 2012]. Bazen bir maddenin dipol momenti (μ) yüksek olsa dahi eğer tanδ veya ε″ değeri düşükse MW enerjisini absorblayamaz (örneğin, Asetonitril).

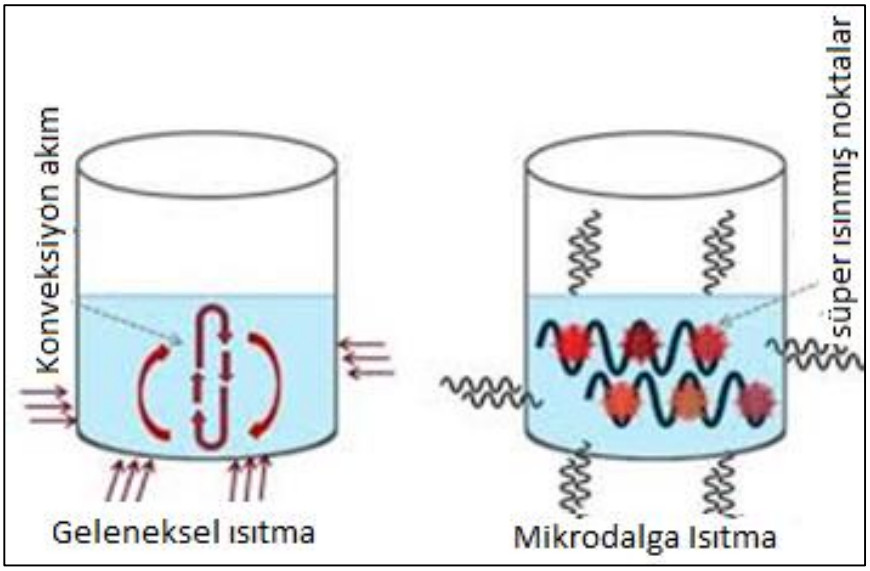
MW uygulamalarında enerji büyüklüğünün yanı sıra mikrodalganın taşıdığı enerjiyi madde içine vermesi için bir dalma derinliği (penetrasyon) tanımlanmıştır. Elektromanyetik dalgalar bir ortam içinde yayılırken ısıya dönüşerek zayıflarlar. Bunun için dalma derinliği tanımlanacak olursa bir maddenin yüzeyine gelen elektriksel alan şiddetinin 0.368'e (≈ % 37 sini kaybetmesi) kadar düşmesi için elde edilen derinlik diyebiliriz. λ, mikrodalganın dalga boyu (12.25 cm) olmak üzere bu derinlik (D_p) 3.1 nolu denklem ile ifade edilebilir [Nakamura et al, 2010].

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\varepsilon'}\tan\delta} \tag{3.1}$$

Bir cisim MW enerjisine maruz kaldığında, enerji o cismin tanδ faktörüne bağlı olarak tutulmaktadır. Nüfuz etme olayı, MW enerjisine karşı saydam olan malzemelerde sonsuz, metaller gibi yansıtıcı maddeler için ise, sıfır olarak tanımlanmaktadır. Bir cismin tanδ değeri ne kadar büyükse MW enerjisinin nüfuz etmesi o kadar zordur. Eğer bir cismin tanδ düşük ise, MW ısı üretimi olmadan (kaybolmadan) örneğin içine nüfuz eder ve bu durumda sıcaklık artışı örneğin spesifik ısısı (c_p) gibi karakteristik özelliklerine göre artış gösterir. Bununla birlikte, örneğin önceden ısıtılması ise mikrodalganın dalma derinliğini bir miktar düşürür [Nakamura et al, 2010].

3.2. MW'nin Isıtma Mekanizmaları

Bir ürünü ısıtmanın en bilinen yolu, termal yani dışarıdan içeriye yavaş yavaş hareket eden ısıyı uygulamaktır (kondüksiyonla ısıtma, CH). Bu tür geleneksel ısıtma dışında ısıtmanın başka bir yolu olan MW ısıtma, elektromanyetik dalga sinyallerinin enerjilerini kullanır. MW sisteminde ısı, maddenin dışından içeriye doğru ilerlemez. Mikrodalgalar maddenin içinden geçerken molekülleri, mıknatıs etkisi yaratıp mikrodalganın elektriksel alanına göre düzenlemeye çalışırlar. Bu alan, saniyede milyon kez tersine döndüğü için moleküller sıralı formdan rastgele dizili forma geçerken üretilen enerji, ısıya dönüşür. Şekil 3.1'de CH ile MW ısıtma prosesinin farkı gösterilmiştir.



Şekil 3.1: CH ve MW ısıtma prosesleri.

Mikrodalgalar ile maddenin ısınması iki mekanizmaya göre gerçekleşir. Bunlar dipol dönme ile dielektrik ısınma ve iyonik iletim ile ısınma mekanizmalarıdır.

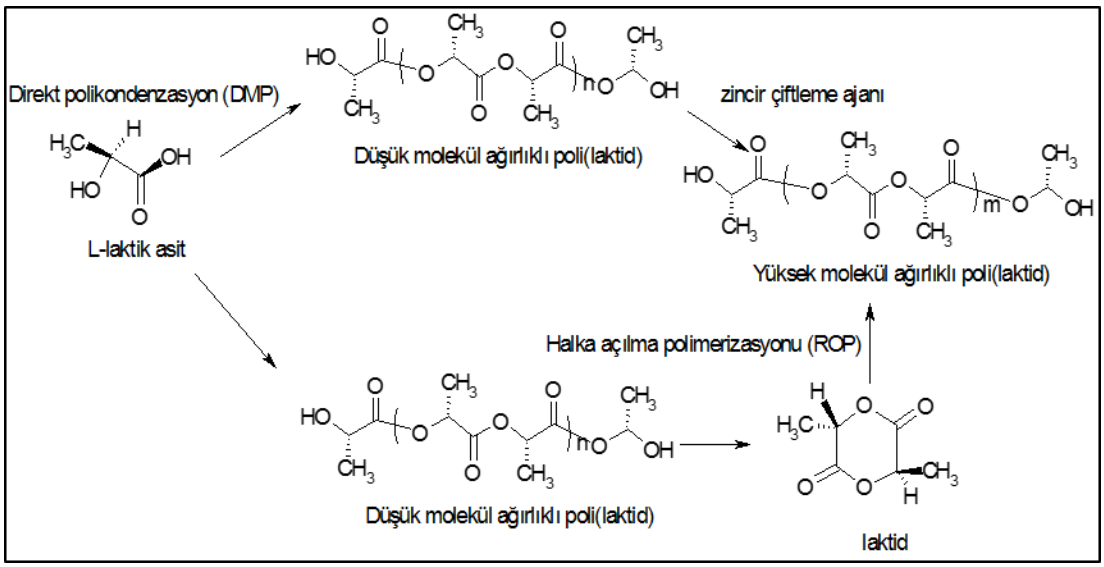
Dipol dönme ile dielektrik ısınmada dipoller rol oynamaktadır. Bir dipol, dış elektriksel alana karşı hassas ve duyarlıdır ve dönerek elektriksel alanla kendisini aynı hizada tutmaya çalışır. Bu dönme için gerekli enerji, uygulanan elektrik alan tarafından sağlanır. Dipoller elektrik alanla kendisini aynı düzene sokmak için yeniden yönlenerek alanı değiştirir ve böylece dipolün yönlendirmesiyle elektrik alanın yönlendirmesi arasında bir faz farkı oluşur. Bu faz farkı moleküler sürtünme ve

çarpışma vasıtasıyla enerjinin kaybolmasına ve dielektrik ısının yükselmesine neden olur. Bu da sıcaklıkta hızlı bir artışa yol açar.

İyonik iletim ile ısınma, enerjiyi depolayan parçacıkların (iyon ya da elektronların) kondüksiyonla neden olduğu ısıtma formudur. Bu parçacıklar mikrodalgaların değişen elektrik alanı ile etkileşerek, elektrik alan doğrultusunda çözeltide baştanbaşa hareket ederler. Sonuçta sürtünme kayıpları ile ısı oluşturulur.

4. KAYNAK ÇALIŞMALARI

Faklı molekül ağırlıklarındaki PLLA polimerleri endüstriyel ve bilimsel olarak genellikle iki metotla hazırlanır: Bu metotlar şekil 4.1'de görüldüğü gibi Laktik asitin direkt polikondenzasyonu (DMP) ve laktik asitten oluşan L-laktidin halka açılma (ROP) polimerizasyonudur. Her iki yöntemde PLLA kullanım alanına göre uygulanmaktadır. Günümüzde L-laktidin halka açılma metodu pahalı bir metottur. Ancak buna rağmen endüstriyel olarak yüksek molekül ağırlığı eldesi daha kolay olduğu için tercih edilmektedir.



Şekil 4.1: Laktik asitten PLLA sentez metotları (DMP ve ROP).

Diğer taraftan, geleneksel ısıtma yöntemi kullanılarak yapılan PLLA' nın direkt polikondenzasyonu (DMP) daha ucuz bir metottur. Bu nedenle DMP yöntemiyle PLLA sentezi için literatürlerde çok sayıda ve farklı katalizörler kullanılarak yüksek molekül ağırlığında PLLA sentezlenmeye çalışılmıştır. Ancak bu katalizörlerin çoğu yüksek molekül ağırlığında PLLA sentezini sağlamamıştır.

Bilindiği gibi, kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtların tükenmeye yüz tutması sebebiyle ve bu yüzyıldaki en büyük doğa problemimiz olan küresel ısınmadan dolayı enerji üretiminde alternatifler aranmaya başlanmıştır. Birçok ülkede fosil kökenli yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarını geliştirme konusundaki araştırmalar hızlandırılmakta ve ekonomik analizler yapılmaktadır. Bu konuda

özellikle kullanım alanı daha geniş olan PLLA ve PDLA polimerlerinin sentezi üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır.

İlk defa 1966 yılında Kulkarni ve çalışma arkadaşları [Kulkarni et al.,1966] PLLA polimerini çatlak veya kırılmış kemiklerin iyileştirilmesinde kullanmıştır. Bu çalışmadan sonra PLLA üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Özellikle endüstriyel plastik, ortopedi ve oral cerrahi alanlarında yüksek mekaniksel mukavemetinden dolayı yüksek molekül ağırlında (>300.000 $molg^{-1}$) PLLA'ya ihtiyaç duyulur. Diğer taraftan ilaç taşıma sistemlerinde, eczacılık uygulamalarında ise insan bedeninde daha çabuk bozunması nedeniyle düşük molekül ağırlıklı (<16.000 $molg^{-1}$) PLLA tercih edilmektedir. Buradan da anlaşıldığı gibi, sahip olduğu faklı kimyasal bileşimleri ve geniş molekül ağırlık aralığı ile PLLA, ticari ve tıbbi olarak yaygın kullanılmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar farklı metot ve katalizörler kullanarak, kullanım alanına uygun molekül aralığındaki PLLA sentezi için yoğun olarak çalışmaktadırlar.

Enomoto ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada, L-laktik asit, bir reflux çözücüsünde polikondense edilmiştir ve polikondenzasyonda açığa çıkan su, bir moleküler süzgeç vasıtasıyla uzaklaştırılmıştır. Çözücü tipini ve katalizör konsantrasyonunu ayarlama aşamalarından sonra 300.000 $gmol^{-1}$ (endüstriyel kullanım için yeterince uygun) moleküler ağırlığında PLLA sentezlenmiştir. Buna rağmen ortamdaki çözücünün ve arda kalan büyük miktardaki katalizörün ortamdan uzaklaştırılmasındaki güçlük, fazla enerji tüketimi ve fazla çözücü gereksinimi bu metodun pratik olarak değerlendirilmesini engellemiştir [Enomoto et al.,1995].

Çözücünün problem olduğu durumlarda ortaya çıkan bir diğer DMP metodu çözücüsüz (solid/melt state) polikondenzasyon metodudur. Bu metotta oligo (L-laktik asit) (düşük molekül ağırlıklı polilaktid, bkz. Şekil 4.1) başlangıçta vakum altında sentezlenir daha sonra bir katalizör eklenerek polikondenzasyona devam edilir. Bu işlem sonrasında örnek karışımı, T_g ve T_m arasındaki bir sıcaklıkta kristallendirilir ve amorf yapıya sahip olan örnek için daha sonra yine vakum altında polikondenzasyon sürdürülür. Bu yöntem molekül ağırlığı artışında etkili DMP yöntemi olmasına rağmen ROP metoduna kıyasla çok yüksek miktarda katalizör ister ve bunun ortamdan daha sonra uzaklaştırılması üretim maliyetini artırmaktadır. Buna ilaveten yüksek miktarda katalizör kullanımı PLLA polimerindeki laktat ünitelerinin rasemizasyonuna neden olur ki buda düşük PLLA verimine, düşük optiksel saflığa ve sınırlı mekaniksel

özellikli polimer eldesine neden olur [Moon et al., 2000], [Gruber and O'Brien, 2001] [Fan et al., 2004].

Kondenzasyon reaksiyonları bilindiği gibi denge reaksiyonlarıdır ve yüksek dönüşüm elde etmek için reaksiyon sırasında çıkan su moleküllerinin etkin olarak ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Ayrıca yüksek molekül ağırlıklı PLLA sentezi için zincir çiftleme ajanlarının (silan ve izosiyanat bileşikleri gibi) eklenmesi reaksiyon maliyetini artırarak ekonomik uygulanabilirliğini düşürmektedir. Bu nedenle ticari olarak kullanılabilecek yüksek molekül ağırlıklı ürün halka-açılma polimerizasyonu (ROP) ile üretilmiştir [Ikada and Tsuji, 2000], [Auras et al., 2004]. Ancak halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak genellikle metal kompleksleri, organik bileşikler ve enzimler kullanılır [Duda and Penczek, 2000]. Kullanılan bu katalizörlerin toksik etkisi tıbbi uygulama alanlarında önemli olmaktadır. Bazı metallerin alkoksileri (Ti, Al, Fe, Zn ve Sn) genellikle toksik değillerdir ve bu amaç için daha uygun katalizörlerdir. Metal kontaminasyonu istenmemesi durumunda ise organaokatalitik başlatıcı sistemleri uygun olmuştur. Ancak PLLA sentezi yaklaşık 20 yıldır $Sn(Oct)_2$ varlığında yapılmaktadır. Bu süre boyunca PLLA sentezi için birkaç mekanizma önerilmiştir. Katyonik, aktifleşmiş monomer ve koordinasyonlu-ekleme mekanizması bunlardan bazılarıdır [Nijenhuis et al.,1992], [Schwach et al.,1997], [Kricheldorf et al.,2000]. Farklı başlatıcı kullanımına göre polimerizasyon mekanizması değişmektedir. $Sn(Oct)_2$ varlığında yapılan polimerizasyonda koordinasyonlu-ekleme mekanizması daha baskın olmakla birlikte $Sn(Oct)_2$'nin su ile birleşip oktanoik asite dönüşme olasılığı vardır. Daha sonra bu maddenin ortamdan uzaklaştırılıp saf polimer eldesi zor olabilir. PLLA sentezinde meydana gelen tüm bu zorluklar çözücüsüz DMP yöntemiyle ve seçici ısıtma özelliği olan MW ortamında yapılan çalışmalarla üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. MW ortamında PLLA sentezi ile ilgili aşağıda özetlenen çalışmalar bu zorlukların giderilmesi için yapılmıştır.

Daha önce bahsedildiği gibi MW dielektrik kayıp faktörü (ε'') veya tanδ değeri yüksek olan maddeleri daha etkin ısıtır [Prosetya and Datta, 1991], [Hippel, 1995] Gabriel et al.,1998], [Estel et al.,1991], [Horiskoshi et al., 2012]. Bu özelliği sebebiyle DMP yönteminde reaksiyon ortamında oluşan suyun uzaklaştırılmasında aktif rol oynarken reaksiyon karışımındaki diğer bileşikler için daha az etkin olması istenen bir özellik olabilir. Ancak MW'nin bu özelliği etkin karıştırmanın olmadığı MW sistemlerinde yerel ısınmalara sebep olabilmekte ve birçok literatürde, özellikle tek

modlu (mono-mode) MW sistemlerinde bu problem ile karşılaşıldığı rapor edilmektedir.

Keki ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları laktik asitin MW ortamında direkt polikondenzasyonunda evsel çok modlu (multimode) bir mikrodalga reaktör kullanılmıştır. Çalışmada 10, 20, 30 dakika gibi sürelerde ve 100°C'de sentezlenen polimer, geleneksel yöntemle aynı şartlarda ancak 24 saatte elde edilmiştir. Bu çalışma MW enerjisinin polimerizasyon süresini oldukça kısalttığını gösteren ilk çalışmalardan biridir [Keki et al., 2001]. Bununla birlikte evsel MW reaktörü kullanılması nedeniyle MW ortamında sıcaklık, doğru ölçülememiş ve kontrol edilememiştir.

MW yönteminde, sıcaklık kontrolünün doğru olarak yapıldığı Nagahata ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, laktik asitten polikondenzasyon ile tek adımda $SnCl_2$ /p-TsOH katalizör karışımı varlığında 30 dakika gibi reaksiyon süresi sonunda molekül ağırlığı 16.000 g/mol olan (pellet ve film olabilecek dayanıklılıkta) PLLA sentezlenmiştir [Nagahata et al., 2007]. Çalışmada reaksiyon karışım sıcaklığının 200°C'ye çıkarılması için 300W MW gücü verilirken istenilen sıcaklığa gelindiğinde sıcaklığın sabit kalması için MW 40Watt gücünde kesikli olarak uygulanmıştır. Literatür, ayrıca bir katalizör çalışmasını da içermektedir. Denenen birçok katalizör içerisinde en yüksek molekül ağırlığına aynı oranda $SnCl_2$ / p-TsOH katalizör karışımı ile ulaşıldığı rapor edilmiştir. Bunu yanında $Sn(Oct)_2$ polimer verimini yükselten katalizörler arasındadır ancak tek başına kullanımı molekül ağırlığının düşük kalmasına (2100 $gmol^{-1}$) neden olmuştur. Çalışmada vurgulanan bir diğer nokta ise vakum altında çalışmanın yapılması ve optimum 30mmHg basınç seçilmesi gerekliliğidir. Daha düşük basınçlar, su ile birlikte oluşan oligomerlerin de ortamdan uzaklaşmasını ve böylece polimer veriminin düşmesine ve düşük molekül ağırlığında polimer elde edilmesine sebep olmaktadır. Buna ilaveten su ile azeotrop oluşturan bir çözücü (ksilen, dekalin, mesisitilen vb) varlığında yapılan ek çalışmaları ise polimerin molekül ağırlığının artmasını sağlamamıştır.

Nagahata ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada bizim projede yapacağımız çalışmaya göre eksik olan en önemli nokta MW'nin uygulama tekniğidir. Ortama kesikli olarak verilen mikrodalganın PLLA sentezi üzerine olan etkisinin net olarak gözlenemeyeceği düşüncesiyle proje çalışmasında, izotermal şartlarda çalışma yapmak isterken, aynı zamanda mikrodalganın PLLA sentezindeki etkisini tam olarak görebilmek için, reaksiyon ortamında sürekli olması istenmiştir. Aslında, sistemde

sabit sıcaklığa karşı sürekli ve sabit güç sağlanması birbirine ters iki durumdur. Sürekli MW enerjisi reaksiyon karışımının sıcaklığını non-lineer olarak artırmaktadır. Bu nedenle projede diğer çalışmalardan farklı olarak, bu iki parametrenin (MW gücü ve sıcaklık) sabit ve sürekli olduğu çok modlu bir MW sistemi tasarlanacaktır. Bunun yanında Nagahata ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında eksik olduğu düşünülen bir diğer nokta ise, su ile azeotrop oluşturan apolar bir çözücünün reaksiyon ortamındaki varlığıdır. MW'nin seçici ısıtma özelliği nedeniyle apolar çözücünün kullanımı ortamdan suyun uzaklaşmasının etkinliğini artırmadığı gibi reaksiyon ortamının dielektrik kayıp faktörünü düşürmektedir. Bu durum zaten kesikli verilen MW etkisinin daha da azalması anlamına gelmektedir.

MW yöntemiyle PLLA sentezinde bir başka örnek Hirao ve çalışma arkadaşlarının 2009 yılında laktik asitin MW ışığı altında katalizör kullanmadan 180°C'deki çözücüsüz polikondenzasyon çalışmasıdır [Hirao et al., 2009]. Bu çalışmaya göre, tek modlu MW yöntemi ve geleneksel yöntem ile yapılan PLLA sentez reaksiyonlarını kıyaslamak için uygulanan polikondenzasyon, ortalama molekül ağırlığı 1.380 $gmol^{-1}$ olan bir oligomer ile başlatılmıştır ve MW yönteminde aynı sürede, geleneksel yönteme göre daha yüksek molekül ağırlığında PLLA sentezlenmiştir. Mikrodalga ortamında, indirgenmiş basınç (25mmHg) sayesinde polimerdeki laktat ünitelerinin rasemizasyonu azaltılarak molekül ağırlığının geleneksel yöntemden daha büyük olması sağlanmıştır. Bununla birlikte çalışmada çözücüsüz polikondenzasyonunda polimerin örnek tüpünden alınmasının zorluğu vurgulanmıştır. Özellikle düşük MW güçlerinde bile tüplerin patlamasına çalışmada sıkça rastlanmıştır. Bu durum mikrodalganın reaksiyon ortamındaki reaktanları seçici ısıttığının bir göstergesi olarak rapor edilmiştir. Buna ilave olarak, bazen seçici ısıtma özelliği karbonizasyona neden olduğu için çalışmada, MW ortamında aynı nitelikte ticari PLLA üretmenin zorluğu rapor edilmiştir [Hirao et al., 2009]. Bu çalışma da eksik olan nokta ise polikondenzasyonun bir örnek tüpünde, küçük miktarda etkin bir karıştırma ve etkin bir sıcaklık kontrolü olmadan gerçekleştirilmiş olmasıdır. Çalışmada bu tarz tek modlu bir MW reaktörün kullanımının bazı dezavantajları olması mümkündür. Çünkü bu sistemler, MW enerjisinin yüksek enerjili tepe noktasının örnek üzerine düşürüldüğü ve yüklemenin sınırlı olduğu sistemlerdir. (bkz Şekil 2.6) Bu nedenle, tek modlu sistemler etkin karıştırmanın olduğu, daha kontrollü sistemler olmalıdır.

Katalizör olarak katı süper asit (Al_2O_3 / SO_4^{2-}, SSA) kullanılarak yapılan MW destekli bir başka DMP-PLLA sentez çalışmasında, çok modlu evsel bir MW fırın modifiye edilmiştir. Modifiye edilen bu MW reaktörde PLLA 260°C'de 60 dakika süre ile SSA varlığında 20.000 $gmol^{-1}$ molekül ağırlığında sentezlenebilmiştir. Bu çalışmada katalizör beş kez aktivitesini kaybetmeden kullanılmıştır. Ayrıca MW enerjisinin seçici ısıtma ve sıcak nokta etkisi, sentezde ciddi bir rol oynadığı ve enerji tüketiminin süre kısalmasına bağlı olarak azaldığı rapor edilmiştir. Çalışmada eksik olan yine sıcaklık ve güç kontrolünün tam olmadığı evsel bir MW reaktörün kullanılmasıdır ve buna bağlı olarak bazı dezavantajlarının gözlenmesidir [Cao et al., 2009].

DMP yöntemiyle yapılan en güncel çalışmalardan birisi Nakamura ve çalışma arkadaşlarının kesikli MW reaktörde, laktik asitin polikondenzasyonunun büyük ölçekli çalışmasıdır [Nakamura et al., 2010]. 0.2 L-20 L hacim aralığında $SnCl_2$ / p-TsOH katalizörlüğünde yapılan PLLA üretiminde 5 saat sonunda molekül ağırlığı 10.000 $gmol^{-1}$ olan PLLA sentezlemişlerdir. Çalışmada diğer literatür çalışmalarından farklı olarak, üç farklı ölçekte (0.07 L, 0.2 L, 20 L) MW reaktörü kullanılmış ve reaktör büyüklüğünün enerji tüketimine etkisi analiz edilmiştir. Bu çalışmada yine reaksiyon karışımını sabit sıcaklıkta tutmak için her reaktöre MW gücü kesikli olarak ancak ölçeğe göre farklı büyüklüklerde uygulanmıştır. Laktik asitin molü başına uygulanan MW güç miktarı en az 20 L büyüklüğündeki reaktörde gözlenmiştir. Elektrikli ceket kullanılarak yapılan geleneksel PLLA sentezi arasındaki enerji tüketimi kıyaslandığında ise MW'nin geleneksel yönteme göre % 70 enerji tasarrufu yaptığı rapor edilmiştir. Bu çalışma, büyük ölçekli olması ve enerji analizi bakımından farklı bir çalışma olmasına rağmen, çalışmada yine MW gücü reaksiyon ortamına kesikli verilmiştir. MW enerjisinin kesikli verildiği MW yöntemleri, enerji tasarrufu bakımından avantajlı olmakla birlikte reaksiyondaki MW etkisinin tam olarak gözlenmeyeceği sistemlerdir. MW ışığının kesildiği süre boyunca sistemin, geleneksel yöntemle aynı olması anlamına gelmektedir. MW'nin sürekli verildiği sistemlerde reaksiyon süresinin biraz daha kısalması enerji etkinliği bakımından farkı kapatmada etkili olacağı ve ürün kalitesi bakımından ise daha avantajlı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca sürekli MW etkisi altında yapılan çalışma ile geleneksel yöntemle MW yöntemin farkını tam olarak ortaya konulacaktır.

Özetle ekonomik bir yöntem olan DMP yöntemiyle düşük molekül ağırlıklı PLLA sentezi uzun reaksiyon süresi sonunda yapılmakta iken yüksek molekül ağırlıklı

PLLA sentezi ile ilgili çalışmalar yok denecek kadar azdır. Rapor edilen birkaç çalışmada ise istenilen molekül ağırlığına tam olarak ulaşılamamıştır. Buna ek olarak, yapılan çalışmalarda genellikle MW, reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için kesikli verilmiş ve kesikli verilen MW'nin PLLA sentezi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kesikli MW gücüyle yapılan bu tür çalışmalarda MW etkisinin tam görülemeyeceği düşünülmektedir.

Diğer taraftan ROP tekniği ile PLLA sentezi endüstriyel olarak kabul edilmiş ve uygulanan bir tekniktir. Ticari olarak uygulanabilir molekül ağırlığındaki (100.000 $molg^{-1}$'dan daha büyük) PLLA sentezi, 180-210 °C'de $Sn(Oct)_2$ katalizörlüğünde 2-5 saat gibi bir sürede % 95 oranında bir dönüşüme gerçekleştirilmektedir [Gruber and O'Brien, 2001]. Ancak yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi olması nedeniyle endüstriyel olarak enerji tüketimi oldukça fazladır. Bu nedenle, MW ortamında ROP tekniği ile PLLA sentezi veya öncelikle L-Laktik asitten L-laktid (halkalı oligomer yapının sentezi) son yıllarda, enerji tüketimi ve reaksiyon süresinin kısa olması gibi avantajları sebebiyle DMP tekniği kadar yoğun olarak araştırılmaktadır. Ancak literatürlerde rapor edilen ROP tekniğinde de DMP yönteminde olduğu gibi MW gücü kesikli olarak uygulanmıştır. Bununla ilgili dikkat çeken çalışmalardan biri Liu ve çalışma arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları D,L-laktidin ROP tekniği ile MW ortamında polimerizasyonudur [Liu et al,2001]. Çalışmada ortalama molekül ağırlığı 67.000 $gmol^{-1}$ olan polimer % 56.7 verimle ve % 0.1 katalizör kullanılarak 15 dakikada sentezlenirken aynı molekül ağırlığındaki PLLA geleneksel yöntemle 24 saatte elde edilmiştir. Bu sonuçlar reaksiyonun, MW ortamında daha hızlı olduğu göstermiştir. Buna ek olarak, 2004 yılında rapor ettiği diğer çalışmasında ise 170W değerine kadar artan MW gücüne bağlı olarak reaksiyon hızının artığını rapor etmiştir [Zhang et al., 2004]. Ancak 170 W'ın üstündeki MW güçlerinde hem reaksiyon hızı azalmış hem de polimerin ortalama molekül ağırlığı düşmüştür. Bu iki çalışmada eksik olan en önemli nokta örneklerin sıcaklıklarının tam olarak ölçülememesidir. Bu nedenle geleneksel yöntemle birebir kıyaslama yapılması zordur.

Yine son yıllarda yapılan önemli bir çalışma, Ristic ve çalışma arkadaşlarının 2011 yılında PLLA sentezi için dört faklı metot kullandıkları çalışmadır [Ristic et al., 2011]. Çalışmada kullanılan metotlar 1) bulk polimerizasyonu 2) yüksek basınçlı reaktör 3) MW reaktör 4) çözelti polimerizasyonudur. Yapılan bu metotlar $Sn(Oct)_2$ varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen PLLA'nın molekül ağırlığı (Mn) MW yöntemiyle 100°C'de sadece 10.2 dakikada 43.000 $gmol^{-1}$ iken 30 dakikada

178.000 $gmol^{-1}$ seviyesine ulaşmıştır. Diğer yöntemlerle bu molekül ağırlığındaki polimer sentezi için reaksiyon süresi 4-150 saat arasında değişmekteyken MW çalışmasında daha az enerji harcayarak daha ekonomik bir üretim gerçekleştirilmiştir. Çalışma ayrıca hem ekonomik hem endüstriyel araştırma alanında başlatıcı kontrolünün önemini vurgulamıştır. Çalışmanın bizim çalışmamıza göre en önemli eksik yanı ise yine mikrodalganın reaksiyon ortamına kesikli verilmesidir. Sıcaklığın 100 °C'ye ulaşması için ilk önce 150 W verilen MW enerjisi istenilen sıcaklığa ulaşıldığında izotermal şartların sağlanması için kesilmiştir. Daha sonra ise sıcaklığın sabit tutulması için kesikli olarak 40 W uygulanmıştır ve kesikli verilen MW'nin polimerin molekül ağırlığına ve termal özelliklerine ($T_{bozunma}$, T_g, T_m, vb) olan etkisi araştırılmıştır.

Başka bir çalışmada 100 g, 2800 $gmol^{-1}$ viskozite-ortalama molekül ağırlığındaki (M_v) D,L-Laktid 150 W MW gücünde ve 225 °C sıcaklığında ROP tekniği ile polimerize edilmiştir. Düşük sıcaklık laktid konsantrasyonunu düşürdüğü için laktidden ROP tekniği ile PLLA sentezi, yüksek sıcaklıkta yürütülen bir tekniktir [Zhang et al., 2007]. Bilindiği gibi halkalı oligomer yapısında olan laktidler aslında kolay elde edilirler [Keki et al., 2001]. Ancak düşük sıcaklıklarda ve su ortamında kararlı değillerdir ve kolayca laktik asite dönüşebilirler. Bu nedenle, reaksiyonun düşük sıcaklık ve nemli bir ortamda yapılması polimerizasyon verimini düşürecektir.

Özetle; şimdiye kadar olan kaynak çalışmalarında, polimer verimi ve ortalama molekül ağırlığının yüksek olması için sıcaklığın 200 °C ve üstünde olması gerektiği rapor edilmiştir.

5. MATERYAL ve METOT

5.1. PLLA Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları.

Adı	Üretici Firma	Katalog no	Saflık	Kullanım amacı
L-Laktik asit	Purac	15030590	% 79.5-80.5	Monomer
$SnCl_2$	Sigma	208256	% 98.0	Katalizör
$Sn(Oct)_2$	Aldrich	S3252	% 92.5-100	Katalizör
p-TsOH	Sigma	402885	% 98.5	Katalizör
o-ksilen	Merck Ltd.	808697	% 98.0	Soğutucu sıvı
THF	Merck Ltd.	108101	% 99.9	Katalizör çözme, GPC
$CHCl_3$	Carlo Erba	438603	% 99.0	Polimer çözme
Dietileter	J. Baker	8254	% 99.5	Polimer çöktürme

5.2. PLLA Sentezinde ve Analizinde Kullanılan Cihazlar

5.2.1. MW Sentez Cihazı

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 kullanılmıştır. Cihazın magnetronu, 1000 W'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 5.1'de resmi verilmiştir.

Şekil 5.1: MW sentez cihazı.

PLLA Sentezinde kullanılan diğer cihazlar ve kullanım amaçları tablo 5.2'de listelenmiştir.

Tablo 5.2: PLLA Sentezinde kullanılan diğer cihazlar ve kullanım amacı.

Adı	Marka	Model	Kullanım amacı
Dişli pompa	Cole-Parmer	75211-30	o-ksilen devirdaimi
Vakum pompası	Heidolph	Rotavac Valve Control	Vakum ortamı için
Soğutma banyosu	Julabo	Vivo RT4	o-ksilenin soğutulmasında
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph	MR Hei-Tec	CH denemelerinde
Hassas terazi	Heidolph	Precisa XT 1220M	Monomer-polimer-katalizör tartımı
Priz Tipi Enerji ölçer	Logilight	Premium150-276V 16A,230VAC,50Hz	Enerji ölçümünde
Termocupl	DAQ	J Tipi NI USB6009	CH denemelerinde
Cam Reaktör	El yapımı	Teflon Serpantinli	Sentez için

5.2.2. Jel Geçirgenlik Kromotogrofisi

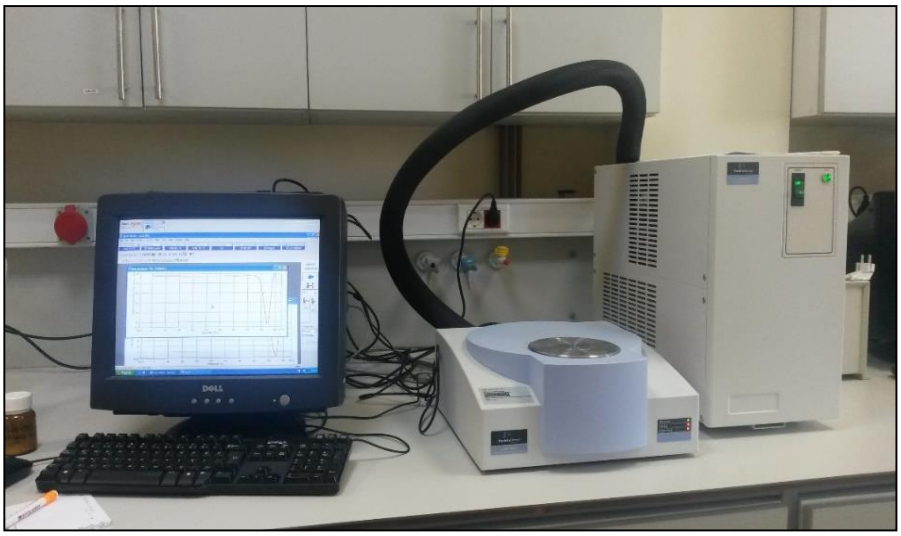
Şekil 5.2'de gösterilen Agilent GPC Instrument-Model 1100 cihazında, sentezlenen PLLA polimerlerinin analizleri Two Waters Styragel (HR 5E) kolonunda, akış hızı 0.4 mLdak^{-1} olan THF mobil fazında ve 23°C kolon sıcaklığında yapıldı. Buradan ortalama molekül ağırlık (M_n, M_w, M_z,) ve heterojenlik indisi ($HI = M_w / M_n$) değerleri ölçülerek sentezlenen polimer ürünler karşılaştırıldı.

Şekil 5.2: Jel geçirgenlik kromotogrofi (GPC) cihazı.

Polimerlerde mol kütlesi dağılımının geniş ya da dar oluşu M_w/M_n oranıyla değerlendirilir. HI olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı polimer örneklerinde 1 değerini alır (ideal hal).

5.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı

Tez çalışmasında Şekil 5.3'de gösterilen Perkin Elmer marka, Jade DSC model cihaz kullanılarak, Optimum şartlarda üretilen PLLA örneklerinin ısıl özellikleri (c_p, T_c, T_g ve T_m) değerleri 0-180°C sıcaklıklar arası 10°Cdak^{-1} ısıtma ve soğutma hızı ile ölçüldü. Çalışmada önce polimer numunesi 0°C'den 180°C kadar ısıtılarak içindeki olası nem ve safsızlıklar atıldı daha sonra soğutup tekrar ısıtılırak ısıl özellikler belirlendi.



Şekil 5.3: Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı.

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Genel İşlemler ve Sıcaklık Ölçümü

Çalışmaların ilk adımı olarak öncelikle denemelerde kullanılacak ana hammadde olan % 79.5-80.5 saflıkta, yoğunluğu 1.18-1.2 gcm^{-3} olan L-Laktik asit (LA, monomer, M), PURAC firmasından, aracı bir firma sayesinde temin edildi. Daha sonra MW deney sisteminde kullanılacak soğutmalı bir cam reaktör tasarımına geçildi Tez çalışmaları için serpantinli cam reaktör tasarımı düşünüldü. Tasarlanan bu cam reaktör, reaksiyon sistemindeki kontrolsüz ısı transferlerini önlemek için Şekil 6.1'de gösterildiği gibi, MW enerjisini absorlamayan seramik yünü ve teflon malzeme ile izole edildi ve tüm MW çalışmalarında tasarımı yapılan bu cam reaktör kullanıldı.

Şekil 6.1: İzole edilmiş serpantinli cam reaktör.

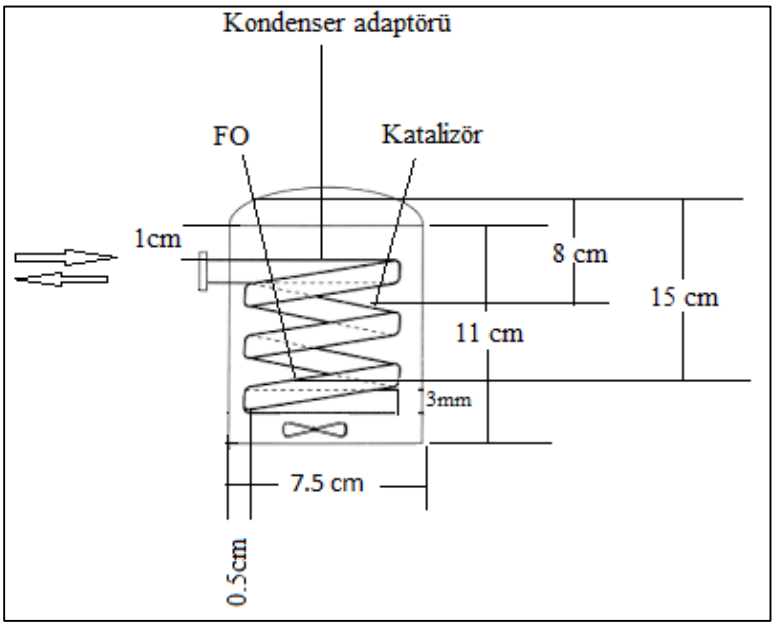
Tez çalışmasında sıcaklık, MW cihazındaki iki adet sıcaklık sensörü (FO ve IR) ile eş zamanlı olarak takip edildi. Fluoroptik (FO) sensör ile reaksiyon sıcaklığı ölçülürken, infrared (IR) sensör ile cam reaktörden transfer olan ısının sıcaklık karşılığı ölçüldü. Diğer taraftan, MW çalışmalarında, hassasiyeti ± 0.2°C cevap süresi 0.05-2 s olan FO sensör (Milestone marka ATC-300008 tip) kılıflı olarak kullanıldı. Kılıf, sensörü tamamen saran kapiler camdan yapıldı ve yapılan testlerle kılıfın, sensörün cevap süresini ve hassasiyetini etkilememesi sağlandı.

MW çalışmalarında kullanılan IR sensör ise, kullanılan cam reaktöre göre kalibre edildi. Hassasiyeti, yüzeyin rengine, geometrisine ve mesafesine göre değişen IR sensör (milestone marka IRTC-500 model), mesafe ve PID katsayıları ile hassasiyeti ± 2°C olarak ayarlandı. Hassasiyeti ayarlanan IR sensör ile reaktörün dış yüzey sıcaklığı ölçülerek reaksiyon süresi boyunca reaktör dış yüzeyinin ± 2°C hassasiyetle sabit kalması sağlandı.

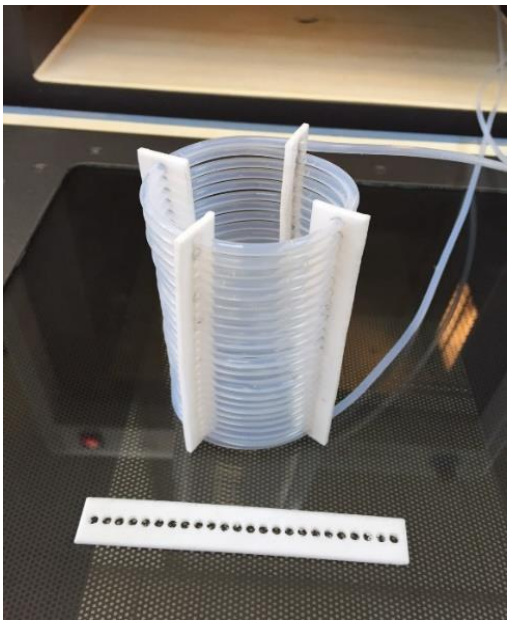
CH yönteminde ise hassasiyeti ± 0.2 °C olan J tipi termocupl (DAQ, model NI USB 6009) sıcaklık ölçümü için kullanıldı.

6.2. Reaksiyon Sistemi için Serpantinli Cam Reaktör Tasarımı

Tasarlanan serpantinli reaktörün hacmi yaklaşık 485 cm^3 hacminde, dört boyunlu ve yüksek ısı transfer yüzey alanına (A) sahip olması istendi. Bu amaçla şekil 6.2'de ölçüleriyle birlikte şematik resmi verilen içten serpantinli cam bir reaktör tasarlandı. Bunun için ilk önce; içinde camdan serpantin olan dört boyunlu cam bir reaktör düşünüldü. Ancak herhangi bir kırılma veya patlama halinde reaktör içindeki cam serpantinin, sıcaklık sensörüne (FO) zarar vermesi göz önüne alınarak serpantinin şekil 6.3'de gösterildiği gibi teflondan yapılmasına karar verildi.



Şekil 6.2: Serpantinli cam reaktörün şematik resmi.



Şekil 6.3: Teflon serpantin.

Bunların dışında, Teflon serpantinli cam reaktöre ait diğer özellikler ve ölçüler maddeler halinde Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Teflon serpantinli cam reaktörün ölçüleri.

Sabit reaktör ve serpantin özellikleri	Simge	Ölçüsü
Teflon borunun yarıçapı	r	0.15 cm
Sarımlar arası boşluk	S	0.1 cm
Toplam sarım boşluğu	St	1.9 cm
Sarım sayısı	N	21 adet
Serpantin yüksekliği	L	8.2 cm
Serpantin çapı	D_s	6.4 cm
Serpantin hacmi	Vs	263.6 cm^3
Bir sarımın uzunluğu	L_1	20.1 cm
21 sarımın uzunluğu	Lt	422 cm
Cam reaktör yüksekliği	H	11 cm
Reaktör et kalınlığı	S_r	1 mm
Reaktör iç çapı	D	7.5 cm
Reaktör hacmi	Vr	485.7 cm^3
Reaksiyon hacmi	V_{Reak}	450 cm^3

Tablo 6.1'deki bilgilerden faydalanarak ve 6.1 nolu eşitlik kullanılarak teflon serpantinin toplam ısı transfer yüzey alanı (A), 6.2 nolu eşiklik kullanılarak serpantinin ısı transfer miktarı (q) sıcaklığa (T) bağlı olarak hesaplandı.

$$A = 2\pi r L_t = 2(3.14)(0.15)(422) = 397.5\ cm^2 \tag{6.1}$$

$$q = \frac{k.\,dT.\,A}{s} = 0.25(397.5)\ dT = 99.4\ 10^{-5} dT \tag{6.2}$$

Burada k, serpantinin ısı transfer katsayısı = 0.25 $Wm^{-1}K^{-1}$ olarak alınmıştır.

Serpantin soğutmalı olarak düşünülen bu cam reaktör tasarlandığı boyutlarda temin edilmesinden sonra MW reaksiyon sisteminin kurulumuna geçildi.

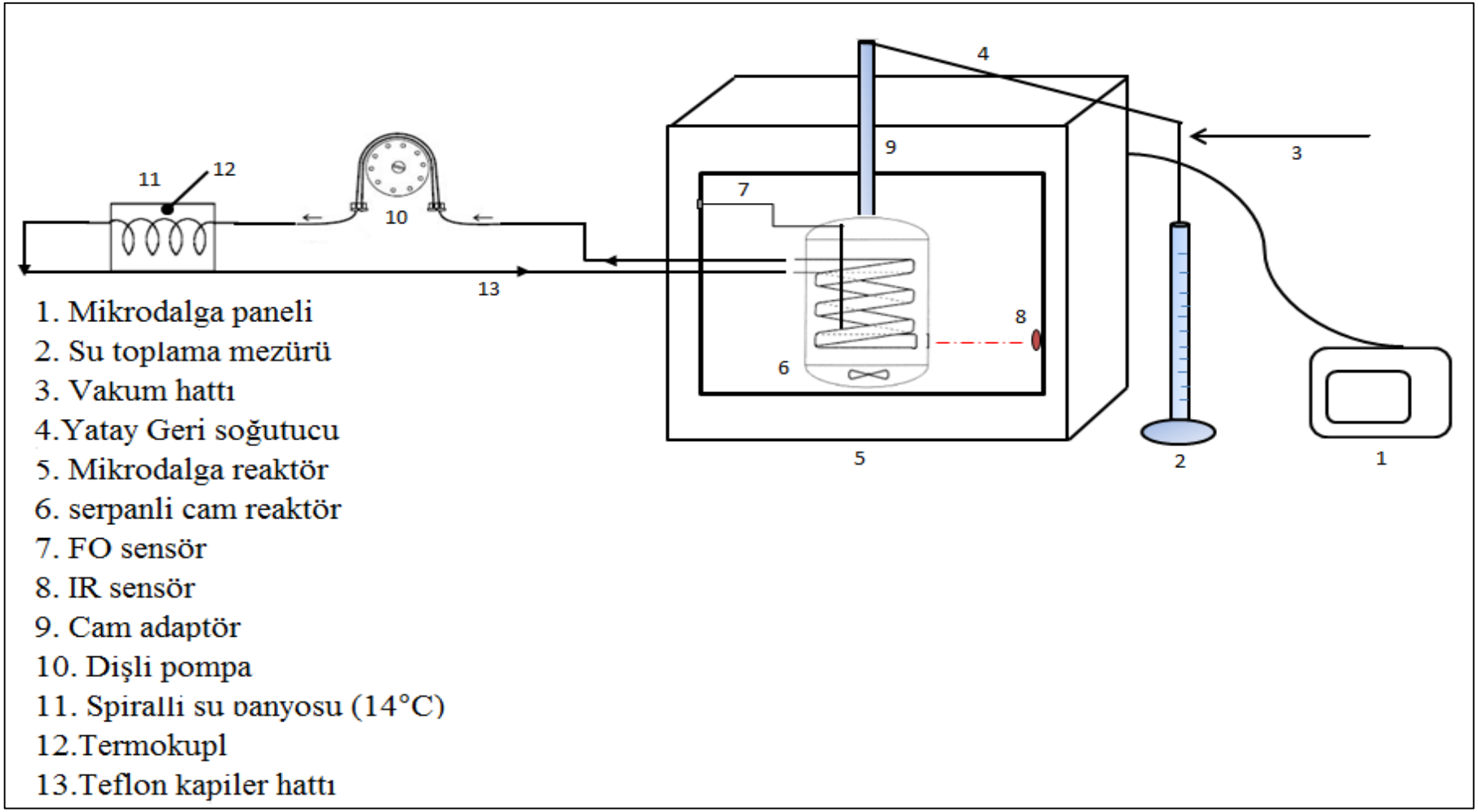
6.3. MW Reaksiyon Sisteminin Kurulumu

Tez kapsamında, PLLA sentezi için düşünülen, sabit-sürekli MW enerjisinin uygulandığı deney sistemi için kurulan MW deney sisteminin akış şeması ve sistem aparatları şekil 6.4'de, fotoğrafı ise şekil 6.5'de gösterilmiştir. Kurulan bu MW sistemi daha sonra geleneksel (CH) yöntem için revize edilerek sistemin kalibrasyonu tekrar yapıldı.

Kurulan MW deney sistemi için gerekli sistem aparatlarının özelliklerini ise ayrıntılı olarak şöyle sıralayabiliriz:

- MW reaktör (manyetik karıştırıcılı, FO ve IR sıcaklık sensörlü, Milestone marka Microsynth-Start-S modeli çok modlu MW reaktör)
- 400 cm^3 hacminde, 4 boyunlu serpantinli cam reaktör
- Serpantinli cam reaktör adaptörlerle takılmış yatay kondenser
- Yatay kondensere bağlı su toplama mezürü ve yine kondensere bağlı vakum pompası (Heidolph- Rotavac Valve Control-7 mbar.)
- Soğutucu sıvı devirdaimini sağlayan dişli Pompa (Cole-Parmer 75211-30 model)
- Soğutucu sıvıyı soğutup sisteme gönderen 14°C'de sabit sıcaklıkta soğutmalı su banyosu (Julabo, Vivo RT4)
- Soğutmalı su banyosu içinde bulunan el yapımı spiralli çelik serpantin

- İnce kapiler teflon hortumlardan yapılmış devirdaim hattı (pompa kısmında aynı çapta, kimyasal direnci fazla özel bir kapiler hortum kullanıldı.)



Şekil 6.4: MW deney sisteminin akış şeması

Şekil 6.5: MW deney sisteminin fotoğrafı.

El yapımı olarak temin edilen serpantinli cam reaktörün, iki adet 2 x 3 mm ölçülerindeki teflon kapiler hortum uçları, MW reaktörden dışarıya çıkartıldı. Daha sonra bu uçlar kapiler teflon hortumlar ile uzatılarak, soğutma su banyosu ile cam reaktör arasında bir devir daim hattı oluşturuldu. Oluşturulan bu kapiler hat boyunca, soğutucu su banyosu haznesinde bulunan çözücü şişesinden cam reaktörün serpantinine, dişli pompa yardımıyla belirli debilerde çözücü devridaimi yapıldı. Bu devridaim ile reaksiyon ortamındaki ısının bir kısmı dış ortama çekilerek uygulanan MW gücü kontrol edilmeye çalışıldı. Yani, sistemde kontrollü ısı transferi yapılarak MW enerjisinin sistemde sürekli ve sabit değerde var olması istendi. Bu noktada; ısı transferinin hızlı gerçekleşmesi için özgül ısısı (c_p) ve kaynama noktası (k_n) yüksek, MW enerjisini absorblayamayacak kadar düşük dielektrik özelliklere (tanδ veya ε″) sahip ve aynı zamanda teflon kapiler hat bağlantısında deformasyona neden olmayacak bir soğutucu sıvı araştırıldı.

6.4. MW Deney Sisteminde Soğutucu Sıvı Seçimi

Tez kapsamında, izotermal şartların ve sabit-sürekli MW gücünün sağlandığı bir MW deney sistemi kurulması için, polimerizasyon sırasında reaksiyon ortamındaki termal enerjinin bir miktarı, MW enerjisini absorblamayan bir sıvı ile dışarı çekilmesi amaçlandı. Bu amaç için, tanδ veya ε″ değeri düşük fakat özgül ısısı (c_p) ve kaynama noktası (k_n) yüksek sıvılar araştırılarak daha önce 1,4-dioksan'ın uygun olduğu saptanmıştı. Ancak tez kapsamında, soğutucu çözücü olarak düşünülen 1,4-dioksan,

daha önceki çalışmalarda [Ergan et al., 2015] ve 100°C'e kadar ki tüm ön çalışmalar da güvenle kullanılmasına rağmen 120°C ve daha yukarı sıcaklıklarda riskli kaldı. Bu nedenle, kaynama noktası daha yüksek ve termal genişleme katsayısı (α) daha düşük, yine tanδ veya ε″ değeri 0 değerine yakın olan başka bir soğutucu madde araştırılması gerektiğine karar verildi.

Bu amaçla ilk olarak, serpantin içinden basınçlı hava geçirilerek hem üretim maliyeti düşürülmeye hem de etkin bir soğutma yapılmaya çalışıldı. Ancak, son yıllarda MW sistemlerinde rapor edilen [Chen and Deshpande, 2003], [Katritzkyet al.,2003],[Bizzi et al.,2014], [Hayes and Collins, 2004] basınçlı hava soğutma sistemleri çok küçük hacimdeki çalışmalarda ve tek modlu MW sistemlerinde tercih edildiğinden, bizim çalışmadaki ana amacımız olan sabit-sürekli MW gücü altında izotermal şartları sağlamak için yeterli olmadı.

İkinci olarak, soğutucu sıvı olarak viskozitesi, 50 cSt teknik silikon yağ denendi. Ancak sıcaklıkla sürekli viskozitesi değişen yağın akış hızının kontrolü zor olmakla birlikte maliyeti de yüksek bulundu.

20 dakika süreyle denenen bu soğutma yöntemleri ile ilgili sonuçlar ve literatürlerden alınan ε″ (20°C, 2.45 GHz) değerleri [Gregory and Clarke, 2009] ile birlikte tablo 6.2'de verilmiştir. Tablo 6.2'de verilen maddelerin dakikadaki soğutma etkinlikleri, soğutucu sıvının başlangıç (T_2) ve son sıcaklıkları (T_2) arasındaki c_p ve yoğunluk (ρ) değerleri literatüre göre çok değişmediğinden [Wypych, 2001] sabit kabul edilerek sadece dakikadaki sıcaklık farkı olarak hesaplandı.

Tablo 6.2: Denenen soğutma yöntemleri ve soğutma etkinlikleri (T_1: reaksiyon sıcaklığı, T_2: soğutucu maddenin ilk sıcaklığı, T_2: soğutucu maddenin 20 dakika sonundaki ortalama sıcaklığı, t: uygulama süresi, $\Delta T dak^{-1}$: soğutma etkinliği).

Deneme	Yöntem	ε″ (20°C)	t (dak)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_2 (°C)	$\Delta T dak^{-1}$
1	hava	0	20	116.7	18.0	92.0	1.24
2	hava	0	20	117.0	18.0	93.0	1.20
3	1,4-dioksan	0.011	20	116.7	18.0	31.0	4.28
4	1,4-dioksan	0.011	20	118.3	18.0	36.7	4.08
5	silikon yağ	-	20	118.5	18.0	75.1	2.17
6	silikon yağ	-	20	117.0	18.0	76.0	2.05

Tablo 6.2'de dakikadaki soğutma etkinlikleri (ΔT) verilen soğutucu maddelerden olumlu sonuç alınmaması sebebiyle, daha önce tanδ veya ε″ değeri sıfıra yakın olmasına rağmen, peristaltik pompanın kapiler hatlarındaki korozif etkisinden dolayı göz ardı edilen çözücüler (toluen, o-ksilen, p-ksilen, m-ksilen) tekrar değerlendirildi. Ancak, bu çözücülerin kullanımı için sistemdeki peristaltik pompa (Heidolph pumpdrive-PD 5201) bir dişli pompa (Digital Gear Pump model No. 75211-30 Cole-Parmer) ile yer değiştirildi. Daha sonra, çözücülerin sıcaklıkla değişen termal genişleme katsayı (α) değerleri de, doğru soğutucu çözücüyü seçmek için bir parametre olarak kullanıldı.

Yapılan literatür araştırması sonucunda; Tablo 6.3'de farklı sıcaklıklardaki termal genişleme katsayıları (α), kaynama noktaları (k_n), 25°C'deki özgül ısıları (c_p), 20°C ve 2.45 GHz MW frekansındaki ε″ değerleri verilen çözücülerden [Gregory and Clarke, 2009], [Wypych, 2001], [Hoz and Loupy, 2012], [Coker, 2007], o-ksilen yüksek kaynama noktası ve özgül ısısının yanı sıra yüksek sıcaklıklardaki düşük termal genişleme katsayısından dolayı soğutucu sıvı olarak seçilerek ön denemelere başlandı.

Tablo 6.3: Araştırılan soğutucu sıvılar ve özellikleri.

				Termal genişleme katsayıları (α x 10^{-3})						
sıvı	c_p ($Jg^{-1}°C^{-1}$)	k_n(°C)	ε″	25°	40°	50°	70°	90°	100°	110°
1.4-dioksan	1.044	101	0.011	1.08	1.12	1.15	1.21	1.29	1.33	1.37
toluen	1.67	111	0.096	1.08	1.11	1.14	1.2	1.28	1.32	1.36
m-ksilen	1.737	139	0	0.96	0.97	1.00	1.05	1.10	1.14	1.17
p-ksilen	1.711	137	0	0.98	1.00	1.02	1.07	1.13	1.16	1.20
o-ksilen	1.782	144	0	0.93	0.94	0.96	1.01	1.06	1.09	1.12

Yapılan ön denemelerde o-ksilenin soğutma etkinliği yine başlangıç (T_2) ve son sıcaklıkları (T_2) arasındaki c_p ve yoğunluk (ρ) değerleri sabit alınarak [Wypych, 2001] hesaplandı. Hesaplanan o-ksilenin farklı sıcaklıklar arasındaki soğutma etkinlikleri tablo 6.4'de verilmiştir. Buna göre, o-ksilenin soğutma etkinliği ortalama 1.56 °C dak^{-1} olarak belirlendi. Bu değer 1,4-dioksan ve silikon yağdan daha düşük olmasına rağmen sistemin emniyeti ve maliyeti açısından soğutucu madde olarak o-ksilen tercih edildi.

Tablo 6.4: o-ksilenin soğutma etkinliği (T_1: reaktör sıcaklığı,T_2: o-ksilenin ilk sıcaklığı, T_2: o-ksilenin 20 dakika sonundaki ortalama sıcaklığı, t: uygulama süresi, $\Delta T dak^{-1}$: soğutma etkinliği).

Deneme no	t (dak)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_2 (°C)	$\Delta T dak^{-1}$
1	20	117.2	18.0	85.5	1.58
2	20	117.5	18.0	84.4	1.66
3	20	117.5	18.0	86.4	1.56
4	20	117.6	18.0	90.1	1.37
5	20	117.4	18.0	92.1	1.26
6	20	117.6	18.0	81.3	1.82
7	20	117.4	18.0	86.5	1.54
8	20	117.4	18.0	82.9	1.72

6.5. MW Cihazının Performansının Belirlenmesi

Çalışmalarda, MW cihazının performansını test etmek ve uygulanan MW gücünün hesabını yapmak için Uluslararası Elektroteknik Komisyonunun (International Electrotechnical Commission, IEC) EN 60705 nolu standartları kullanıldı [Household, 2006]. Buna göre, 400 cm^3 hacmindeki serpantinli cam reaktör boşken tartıldı. Daha sonra, reaktöre sıcaklığı 10 ± 0.5°C olan 100 g destile su dolduruldu. Reaktör MW kavite içine yerleştirilerek sabit nominal bir güç (P_{nom}) ile 60 saniye ısıtıldı. Uniform ısı dağılımı için ısıtma periyodu boyunca su, manyetik karıştırıcı ile 120 rpm hızında karıştırıldı. 60 saniye sonunda suyun sıcaklığı yaklaşık oda sıcaklığına (25°C) ulaştı. Oda sıcaklığına ulaşan suyun sıcaklığı FO sensör ile ölçüldü. Bu testi takiben yine başlangıç sıcaklığı 10 ± 0.5°C olan 100-350 g arasında, farklı miktarlardaki su ile aynı deneme tekrarlandı. Ancak IEC standartlarına göre suyun sıcaklığının oda sıcaklığı geçmemesi gerektiğinden, MW gücünün nominal değeri (P_{nom}) yani uygulanan güç miktarı kullanılan su miktarına göre ayarlandı. Örneğin, 350 g su için 350 W güç verildi. Tüm testlerde absorblanan MW gücü (P), 6.3 eşitliğine göre hesaplandı [Swain el al., 2006], [Soltysiak et al., 2008]. Daha sonra P ile P_{nom} arasındaki farkı hesaplamak için 6.4 eşitliği kullanılarak bir düzeltme faktörü (p) belirlendi.

$$P(\mathrm{W}) = \frac{m_w . c_{pw}(T_2 - T_1) + m_R . c_{pR}(T_2 - T_1) + m_m . c_{pm}(T_2 - T_1) + m_s . c_{ps}(T_2 - T_1)}{t} \quad (6.3)$$

Burada; m_w: su miktarı (g), c_{pw} : suyun özgül ısısı (4.187 $Jg^{-1}°C^{-1}$) , m_R : cam reaktör kütlesi (g), c_{pR}: cam reaktörün özgül ısısı (0.750 $Jg^{-1}°C^{-1}$) , m_m: manyetik balığın kütlesi (g), c_{pm}: manyetik balığın özgül ısısı (0.465 $Jg^{-1}°C^{-1}$), m_s : soğutucu çözücünün (o-ksilen) miktarı (g), c_{ps} : soğutucu çözücünün özgül ısısı (1.782 $Jg^{-1}°C^{-1}$), t: ısıtma zamanı (60s), T_1 : suyun başlangıç sıcaklığı (10 ± 0.5°C), T_2: suyun son sıcaklığı (yaklaşık oda sıcaklığı 25ºC) olarak gösterilmiştir.

$$\text{Düzeltme faktörü (p)} = \frac{\mathrm{P(W)}}{\mathrm{Pnom\ (W)}} \quad (6.4)$$

Yukarıda test sonucunda tez çalışmasında kullanılmak üzere kurulan MW sistemi için MW gücü düzeltme faktörü (p), 0.75 olarak belirlendi. Bu aynı zamanda "0.25 x P_{nom}" kadar MW enerjisinin kurulan sistem tarafından absorblanmadığını gösterdi.

Çalışmalar boyunca metotlar arası kıyaslamanın tam olarak yapılması için sistemin absorbladığı MW gücü (P), 6.5 eşitliği kullanılarak hesaplanan MW güç yoğunluğu cinsinden ($kWdm^{-3}$) verilmiştir.

$$\mathrm{P} = \mathrm{Pnom\ x} \frac{\mathrm{p(düzeltme\ faktörü)}}{\mathrm{V(reaksiyon\ hacmi)}}\ \mathrm{kWdm^{-3}} \quad (6.5)$$

6.6. MW Deney Sisteminde İzotermal Deney Şartlarının Sağlanması

Tezin ana amacı olarak, izotermal şartlarda çalışma yapmak isterken, aynı zamanda MW'in kimyasal reaksiyonlardaki spesifik etkisini de görebilmek için, reaksiyon ortamında sürekli MW gücünün var olması istendi. Aslında, sistemde sabit sıcaklığa karşı sürekli ve sabit MW gücü sağlanması birbirine ters iki durumdur. Sürekli MW enerjisi reaksiyon karışımının sıcaklığını non-lineer olarak artırmaktadır. Bu nedenle; reaksiyon ortamında sabit MW gücü altında izotermal şartların sağlanması amacıyla kurulan bu MW deney sisteminde, aynı zamanda reaksiyon ortamındaki enerjinin bir miktarının soğutucu çözücü ile dışarı çekilmesi amaçlandı

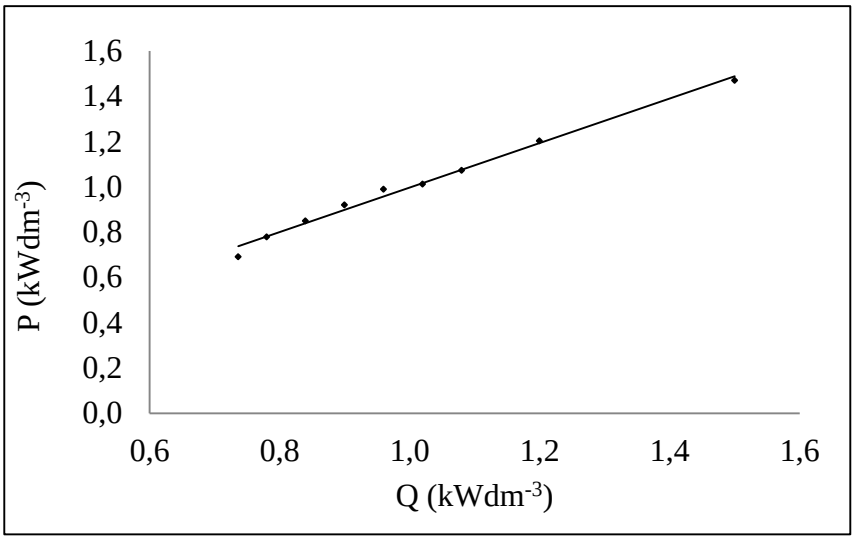
ve sistemden çekilen çözücünün soğuyarak tekrar sisteme gelmesi ile kaybolan enerji miktarı, MW enerjisi olarak sürekli sisteme geri verildi. Ayrıca farklı devretme debisi ile enerjinin dışarıya çekilim hızı (debi, akış hızı) değiştirilerek farklı miktarda MW enerjisinin reaksiyon ortamına verilmesi sağlandı. Akış hızına bağlı olarak sistemden çekilen enerji miktarı (Q), 6.6 nolu eşitlik kullanılarak "$kWdm^{-3}$" cinsinden hesaplanırken, diğer taraftan sistemin kullandığı MW enerjisi (P), 6.5 nolu eşitlik ile düzeltme faktörü kullanılarak hesaplandı.

Çalışmada ısı transferinin sadece kurulan soğutma sistemi ile kontrollü yapıldığının kanıtı, farklı debilerle çekilen ısı enerjisi (Q) ile verilen MW enerjisi (P) arasındaki lineer ilişkidir. Bu sebeple, yapılan MW sistem kalibrasyonunda P ve Q arasında lineer ilişki sağlanmaya çalışıldı ve ön denemeler sonunda P ile Q arasında çizilen şekil 6.6'deki lineer eğri bize % 5 hata içinde MW enerjisinin reaksiyon ortamında sabit kaldığını gösterdi. Sistemde ayrıca reaksiyon sıcaklığı ± 0.2°C sapma ile sabit tutuldu. Lineer ilişki gözlenmediği durumlarda istenmeyen kontrolsüz ısı transferi söz konusu olduğundan, P ve Q arasında lineer eğri elde edilinceye kadar kurulan MW sisteminde ön denemeler ile kalibrasyona devam edildi.

Ancak burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta; sistemdeki P ile Q arasındaki lineer ilişkinin, Polimerizasyonda su çıkışının durduğu ve ısının yalnızca soğutucu çözücü ile çekildiği süre boyunca gözlenmiş olduğudur (bkz. Şekil.6.7)

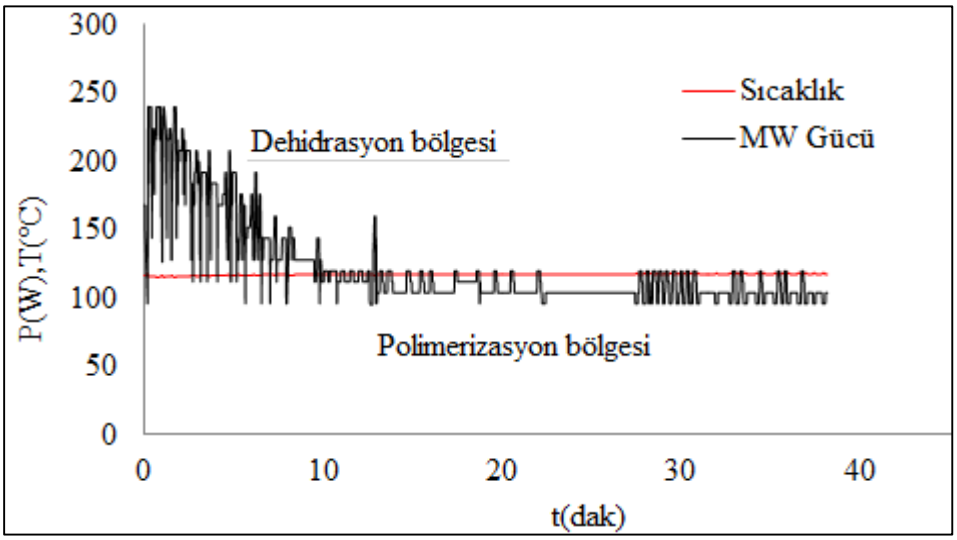
$$Q = \frac{q\,\rho\,c_p\,(T_R - T_T)}{V_{reak}}\ (kWdm^{-3}) \tag{6.6}$$

Burada; Q: polimerizasyon reaksiyonu sırasında soğutucu çözücü ile çekilen ısı miktarı ($kWdm^{-3}$), q: soğutucu çözücünün akış hızı, (cm^3dak^{-1}), ρ: soğutucu çözücünün yoğunluğu (gcm^{-3}), c_p: soğutucu çözücünün özgül ısısı ($Jg^{-1}K^{-1}$), V_{reak}: reaksiyon hacmi (cm^3) T_R: reaksiyon sıcaklığı (K), T_T : soğutma banyosu sıcaklığı (K) olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.6: MW sisteminden çekilen Q enerjisi ile verilen P enerjisi arasındaki ilişki.

Sistemin P ve Q arasındaki kalibrasyonundan sonra MW cihazının, bir MW polimerizasyon denemesinde kaydettiği tipik sıcaklık ve güç eğrisi, örnek olarak Şekil 6.7'de gösterildi. Şekil 6.7'deki grafikten de görüldüğü gibi, MW gücü, denemenin başladığı andaki (su çıkışının olduğu andaki) dalgalanma dışında reaksiyon süresi boyunca yaklaşık sabit ve sürekli uygulandı. Aynı zamanda reaksiyon sıcaklığının da bu süre boyunca sabit kalması sağlandı.



Şekil 6.7: MW cihazının kaydettiği tipik sıcaklık ve güç eğrisi (S1-1).

6.7. Geleneksel Deney Sisteminin Kurulumu

Tez kapsamında kurulan Geleneksel (CH) deney sistemi, MW sistemiyle birebir aynı olması gerektiğinden Şekil 6.8'daki fotoğrafda gösterildiği gibi CH deney sistemi, MW deney sisteminin MW cihazı dışında kurulmuş hali olarak tasarlandı.

CH sisteminde önemli olan bir parametre, ilk reaksiyon sıcaklığına gelme süresinin MW sisteminde olduğu kadar hızlı olmamasıdır. MW sisteminde belirlenen bu ısıtma süresinin CH sisteminde de aynı sıcaklık profili ile uygulanması için ikili yağ banyosu sistemi kullanıldı. Monomer önce daha yüksek sıcaklıktaki birinci yağ banyosunda kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklığa getirilip sonra hızla reaksiyon sıcaklığının 20°C üzerindeki ikinci yağ banyosuna daldırılarak monomerin MW sistemindeki gibi 3 dakikada kaynama sıcaklığına (111-112°C) getirilmesi sağlandı. Ancak daha sonra reaksiyon sıcaklığına gelmesi (120-200°C), MW ortamında olduğu kadar hızlı olmadı. Reaksiyon karışımının reaksiyon sıcaklığına gelmesi için geçen süre MW ortamında dakikalar ile ifade edilirken CH ortamında reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 1 saati buldu. CH yönteminde reaksiyon karışımını reaksiyon sıcaklığına mümkün olduğu kadar çabuk getirmek için birçok yöntem denendi ancak bu süre MW'de olduğu kadar kısa olması ısıtma mekanizması bakımından sağlanamadı. Bunun dışında diğer reaksiyon şartlarının MW yöntemiyle birebir aynı olması sağlandı. Buna ek olarak CH denemelerinde sıcaklık ölçümü ise FO sensör ile kalibre edilmiş ve hassasiyeti ± 0.2°C'e ayarlanmış online-J tipi termocupl kullanılarak salise de bir olarak ölçüldü.

Şekil 6.8: CH deney sistemi.

6.8. Deneysel Prosedür

Kurulan MW deney sisteminin kalibrasyonundan sonra, nihai deney planına geçmeden önce bir deneysel prosedür belirlendi. 120°C'de ve P = 0.7 $kWdm^{-3}$ sabit MW güç yoğunluğunda 40 dakika süre ile yapılan bazı ön denemeler ile belirlenen deneysel prosedürde, kullanılan monomerin (LA % 79.5-80.5 saflıktaki, M) içinde var olan suyun uzaklaştırılması için deneysel prosedüre bir dehidrasyon basamağı eklendi.

Tüm prosedür basamakları içinde literatürlerden farklı olan katalizörün bir THF'de çözülüp sisteme sonradan, sistem vakum halindeyken, dehidrasyon suyunun çıkmasından sonra verilmesidir. Buna göre MW yöntemi için oluşturulan deneysel basamaklar aşağıdaki gibi özetlenmiştir. CH sistemindeki denemelerde de bu prosedürler MW gücü olmadan birebir takip edilmiştir.

- P_{nom} = 800W ile 3 dakikada monomer (LA) kaynama sıcaklığına (k_n :111-112°C) getirildi.
- P_{nom} = 800 W ile 10 dakika bu sıcaklıkta dehidrasyon yapıldı.
- Dehidrasyon suyunun çıkmasıyla birlikte reaksiyon basıncı yavaş yavaş kademeli olarak düşürülüp 30-50 Mbar'a getirildi (vakum reaksiyon ortamı oluşturuldu). Vakum ortamının oluşması için geçen süre reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 5-20 dakika arasında değiştirildi.
- Sistem sabit vakum altında iken dehidrasyon suyunun çıkmasıyla katalizör 5ml THF'de çözülerek dışardan enjekte edildi (bkz şekil.6.9.Katalizör enjeksiyon işlemi).
- Vakum altında Pnom = 800W ile hızla LA istenilen reaksiyon sıcaklığına getirildi (120°C-200°C).
- Reaksiyon karışımının istenilen sıcaklığa gelmesi ile soğutma sistemi, reaksiyon sıcaklığına ve istenilen MW gücüne göre belirlenen akış hızında çalıştırıldı.
- Sabit sıcaklık, sabit-sürekli MW gücü altında istenilen süre boyunca polimerizasyonun yapıldı.
- Belirlenen süre sonunda reaktördeki katı reçine (ham polimer) hızla alındı, soğutuldu ve tartılarak miktarı belirlendi.
- Elde edilen ham polimerden 10 gram kadar alınarak bu polimer kloroform ($CHCl_3$)'da çözüldü ve dietileterin fazlasında çöktürüldü. Çöken saf polimerler

60°C etüvde 1 saat kurutularak sabit tartıma getirildi ve saf polimer verimi hesaplanarak elde edilen ürünler GPC'de analiz edildi.

Şekil 6.9: Katalizör enjeksiyon işlemi.

6.9. Deneme Planı

Tez çalışmasında; MW yöntemi ile, aşağıdaki gibi belirlenen proses ve reaksiyon değişkenlerinin tek seferde tek değişken (One variable at a time) inceleme yöntemine göre sistematik incelenmesi uygun görüldü.

Proses değişkenleri:

- Sıcaklık (T,°C)
- MW gücü (P, $kWdm^{-3}$)
- Reaksiyon süresi (t, dak)

Reaksiyon değişkenleri:

- Katalizör türü ($Sn(Oct)_2$, p-TsOH, $SnCl_2$ ve her katalizörün ikili karışımları)
- Katalizör miktarı (% mol M)

Belirlenen bu 5 değişkenin inceleme aralıkları, kurulan MW sisteminin teknik imkanları da göz önüne alınarak Tablo 6.5'de gösterildiği gibi belirlendi. Tablo 6.5'de

verilen deneysel plan tablosuna göre her bir değişken ayrı bir seri olarak incelendi ve o değişkenin optimum değeri her deneme serisi sonunda aşağıda listelenen kriterlere göre seçildi.

- Saf polimerin elde edilmesi ve elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı
- Düşük Heterojenlik indeksi
- Yüksek % saf Polimer verimi
- Depolimerizasyon ürünü Laktidin kondenserde birikim durumu
- Proses kontrol problemleri
- Cam reaktör ve kurulan reaksiyon sisteminin teknik kısıtlamaları

Her seri deneme sonunda belirlenen değişkenin optimum değeri, sonraki deneme serilerinde sabit olarak alındı. Belirlenen bu değişkenler ve değişkenlerin inceleme aralıklarına göre tablo 6.6'de ayrıntılı olarak gösterilen deneme planı çıkarıldı.

Tablo 6.5: Değişkenler ve değişkenlerin inceleme aralıkları.

Değişkenler	Değişken inceleme aralıkları					
Katalizör	p-TsOH	$Sn(Oct)_2$	$SnCl_2$	p-TsOH+ $Sn(Oct)_2$	p-TsOH+ $SnCl_2$	$SnCl_2$+ $Sn(Oct)_2$
Kat.(% mol M)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
T(°C)	120	135	150	170	180	200
P ($kWdm^{-3}$)	0.60	0.70	0.80	0.85	0.90	0.95
t (dak.)	40	60	80	90	120	150

Tablo 6.6'de MW deney sisteminde incelenmesi düşünülen deneme serileri Tablo 6.7'de ise değişkenlerin belirlenen optimum değerlerindeki CH ve MW denemeleri gösterilmiştir.

Tablo 6.6'de gösterilen deneme planına göre, her seri denemesine ait bir deneme, bir önceki seride yapıldığından tez çalışması sonunda, MW yöntemi için; 26 deneme, daha sonra belirlenen optimum deney şartlarında tam kıyaslamanın yapılabilmesi için MW ve CH yöntemiyle 2 deneme olmak üzere toplam minimum deney sayısı tekrar denemeleri hariç 28 adet olarak belirlendi. Ancak, Tablo 6.6'de verilen deneme planı, sisteminin sorunsuz çalışmasına göre belirlenmiş olup herhangi

bir aksaklıkta, incelenmesi özellikle istenen bir deneme olduğunda veya değişken serileri incelenirken gereksiz görülen bir deneme olduğunda verilen bu deneysel plan revize edildi. Bu nedenle, nihai denemelere ait olan tablolar "Bulgular ve Tartışma" bölümündeki tablolarda ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Tablo 6.6: MW deneme planı.

Etkin Katalizör Türünün Belirlenmesi (Seri-I)			
Sabit deney şartları		Katalizör türü	Deneme no
Katalizör (% mol M)	0.3	P-TsOH	S1-1
T (°C)	120	$Sn(Oct)_2$	S1-2
T (dak.)	40	$SnCl_2$	S1-3
P ($kWdm^{-3}$)	0.7	$Sn(Oct)_2$ + (P-TsOH)	S1-4
Basınç (mBar)	30-50	$SnCl_2$ + (p-TsOH)	S1-5
		$SnCl_2$ + $Sn(Oct)_2$	S1-6
Optimum Katalizör Miktarının Belirlenmesi (Seri-II)			
Sabit deney şartları		Katalizör (% mol M)	Deneme no
Katalizör türü	seri-I'e göre	0.1	S2-1
T (°C)	120	0.2	S2-2
t (dak.)	40	0.3	S2-3
P ($kWdm^{-3}$)	0.7	0.4	S2-4
Basınç (mBar)	30-50	0.5	S2-5
		0.6	S2-6
Optimum Reaksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi (Seri-III)			
Sabit deney şartları		T (°C)	Deneme no
Katalizör türü	seri-I'e göre	120	S3-1
Katalizör (% mol M)	seri-II'e göre	135	S3-2
t (dak.)	40	150	S3-3
P ($kWdm^{-3}$)	0.7	170	S3-4
Basınç (mBar)	30-50	180	S3-5
		200	S3-6

Tablo 6.6: (Devam) : MW deneme planı.

Optimum MW Gücünün Belirlenmesi (Seri-IV)			
Sabit deney şartları		P ($kWdm^{-3}$)	Deneme no
Katalizör türü	seri-I'e göre	0.60	S4-1
Katalizör (% mol M)	seri-II'e göre	0.70	S4-2
t (dak.)	40	0.80	S4-3
T (°C)	seri-III'e göre	0.85	S4-4
Basınç (mBar)	30-50	0.90	S4-5
		0.95	S4-6
Optimum Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi (Seri-V)			
Sabit deney şartları		t (dak.)	Deneme no
Katalizör türü	seri-I'e göre	40	S5-1
Katalizör (% mol M)	seri-II'e göre	60	S5-2
T (°C)	seri-III'e göre	80	S5-3
P ($kWdm^{-3}$)	seri-IV'e göre	90	S5-4
Basınç (mBar)	30-50	120	S5-5
		150	S5-6

Tablo 6.7: Optimum deney şartlarında MW-CH denemeleri.

Yöntem	Deney Şartları	Deneme adı
Katalizör türü	seri-I'e göre	MW-Opt
Katalizör (% mol M)	seri-II'e göre	
T (°C)	seri-III'e göre	
P ($kWdm^{-3}$)	seri-IV'e göre	CH-Opt
Basınç (mBar)	30-50	
t (süre)	seri-V'e göre	

6.10. Uygulanacak MW Gücünün Bir Soğutma Modeli ile Tahmini

MW destekli polirimerizasyon denemelerine geçmeden önce, istenilen sıcaklık değeri için uygulanması gereken MW gücünü belirlemek üzere teflon serpantinli cam reaktörün soğutma sistemine ait termodinamik/ısı transfer hızı modeli kuruldu. Bu model ile sistemde sabit sıcaklık ve sabit MW gücü şartlarını sağlamak üzere, sıcaklık-

güç bağıntısı elde edildi. Model denklemleri; 6.7, 6.8, 6.9'da verilen ön denklemlerle birlikte 6.10 eşitliğinde verilmiştir.

$$K = e^{\frac{UA}{W_{xy}.Cp_{xy}}} \tag{6.7}$$

Burada, cp_{xy}: o-ksilenin özgül ısısı (1.782 $Jg^{-1}K^{-1}$), W_{xy}: o-ksilenin debisi (130 cm^3dak^{-1} = 2.16 cm^3s^{-1} x 0.88 gcm^{-3} = 1.906 gs^{-1}), U: ısı transfer katsayısı (0.011 $Wcm^{-2}K^{-1}$), A: serpantin ısı transfer yüzey alanı (397.5 cm^2 bkz eşittlik 6.1.) olarak gösterilmiştir.

$$\alpha = e^{\frac{W_{xy}.Cp_{xy}(K-1).t}{M_G Cp_G.K}} \tag{6.8}$$

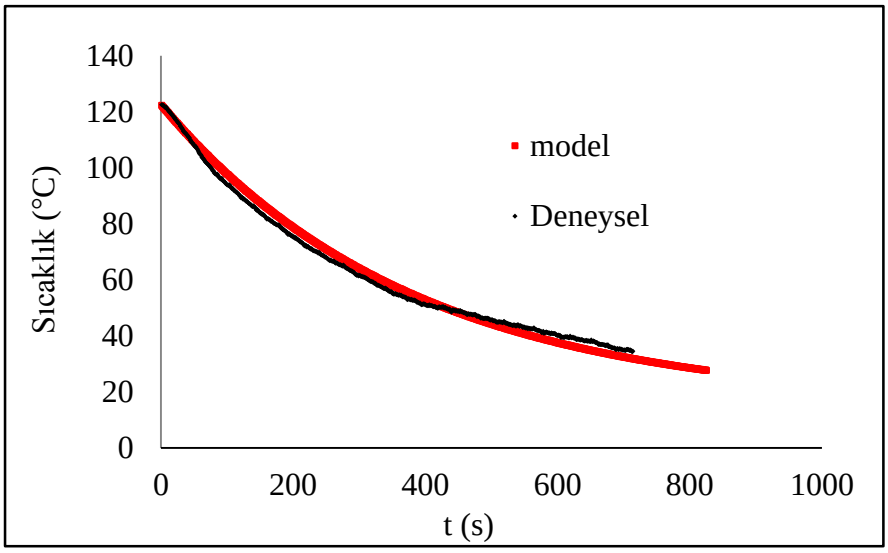
Burada, t: soğuma süresi (s), M_G: gliserin miktarı (320 g), c_{pG}: 30-120°C arasında gliserinin ortalama özgül ısısı (2.65 $Jg^{-1}K^{-1}$) olarak gösterilmiştir. Buna göre süreye bağlı son sıcaklık denklemi 6.9'da verilmiştir.

$$T_2 = T_{xy\ giriş} - \alpha\ T_{xy\ giriş} - T_1 \tag{6.9}$$

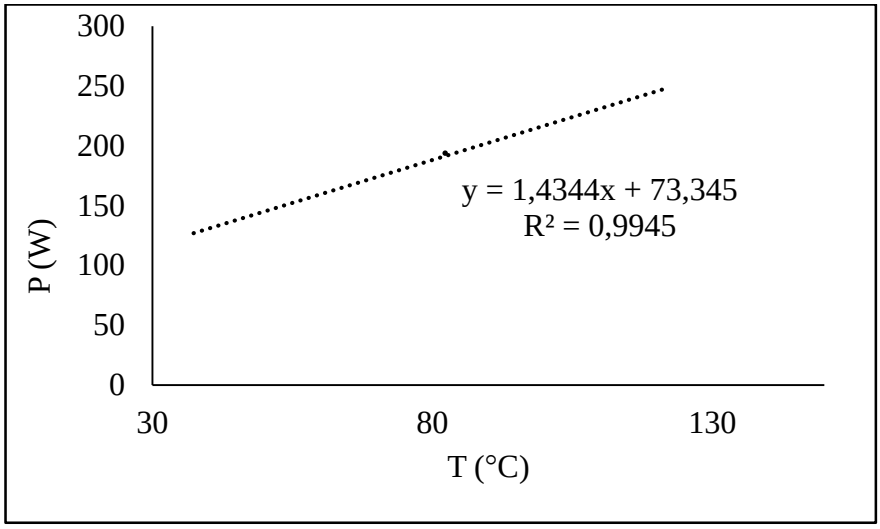
Burada, T_1: reaksiyon sıcaklığı (°C), $T_{xy\ giriş}$: o-ksilen giriş sıcaklığı ≈ 14°C olmak üzere MW güç değeri 6.10 eşitliği ile hesaplandı.

$$P(W) = \frac{M_G Cp_G (T_1 - T_2)}{t} \tag{6.10}$$

Modelin doğrulanması için, Teflon serpantinli cam reaktörde, LA monomeri gibi viskozitesi yüksek bır sıvı olan gliserin ile bazı denemeler yapılarak deneysel veri oluşturuldu. Öncelikle, MW gücü verilmeden zamanla azalan sıcaklık değerleri hem model ile hem de deneysel olarak kıyaslandı. Şekil 6.10'da gösterilen bu kıyaslamaya göre, model sonuçları ile deneysel soğutma verileri uyumlu bulundu. Daha sonra, Şekil 6.11'de gösterilen grafiğe göre modelden hangi sıcaklık için ne kadar MW gücü kullanılacağı hesaplandı.



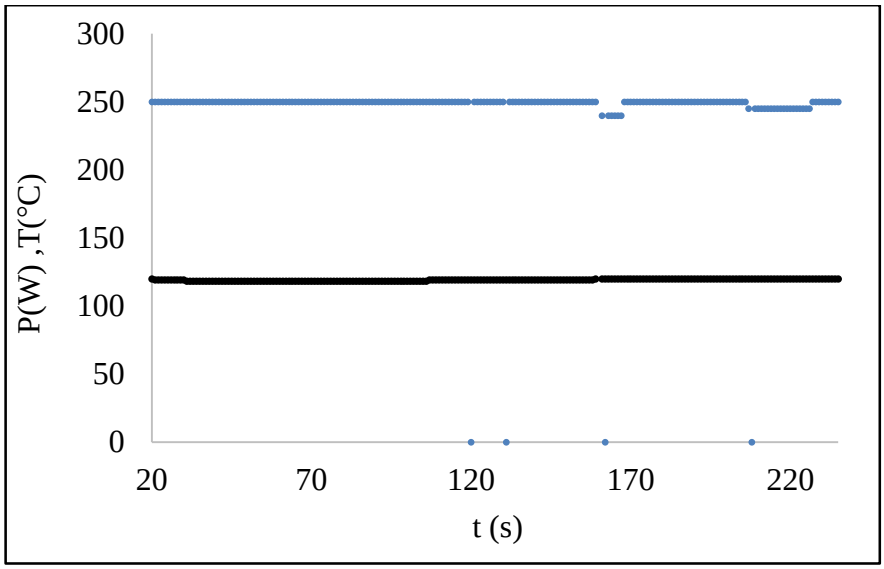
Şekil 6.10: Model ve deneysel soğutma grafiği.



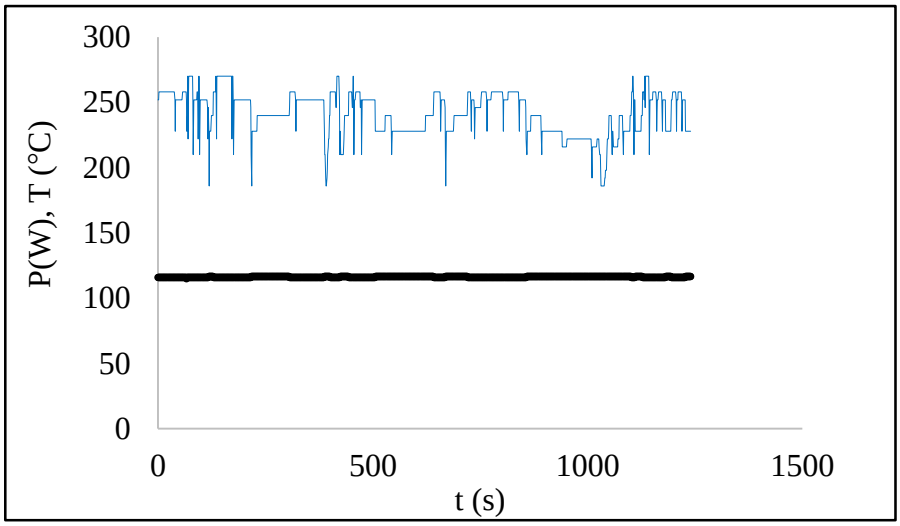
Şekil 6.11: Model denklemden hesaplanan P-T verisi.

Modelin doğrulanması için öncelikle gliserin ile Şekil 6.11'e göre 120°C sabit sıcaklık için belirlenen sabit 245 Watt MW gücünün, reaksiyon sıcaklığını maksimum soğutma debisinde (1.906 gs^{-1}), 120°C' de sabit tutup tutamayacağı test edildi. Gliserin ile yapılan blank deneme sonunda şekil 6.12'de görüldüğü gibi soğutma model ile tahmin edilen MW güç değerinin, sıcaklığı sabit tutmak için yeterli olduğu ve modelin deney sistemine uygun çalıştığı tespit edildi.

Daha sonra aynı doğrulama deneyi LA'in MW-DMP polimerizasyonu için yapıldı. Polimerizasyon sonucunda elde edilen grafik şekil 6.13'de gösterilmiştir.



Şekil 6.12: Soğutma modeli doğrulama blank denemesi.



Şekil 6.13: Soğutma modeli doğrulama PLLA denemesi.

Şekil 6.13'de görüldüğü gibi soğutma model denklemi, polimerizasyon için %5.7 hata ile uyum gösterdi. Bu hata ve grafikte P(W) eğrisindeki çizgisel hareketler polikondenzasyon reaksiyonundaki su çıkışından dolayı beklenen bir durumdur. Bu grafik, denemenin, aşırı salınımlar olmadan, ortalama 250 W civarında sürekli MW gücü altında yürütüldüğünü, sonuç olarak soğutma modelinin başarılı olduğunu göstermektedir.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

7.1. Etkin Katalizör Türünün Belirlenmesi (Seri-I)

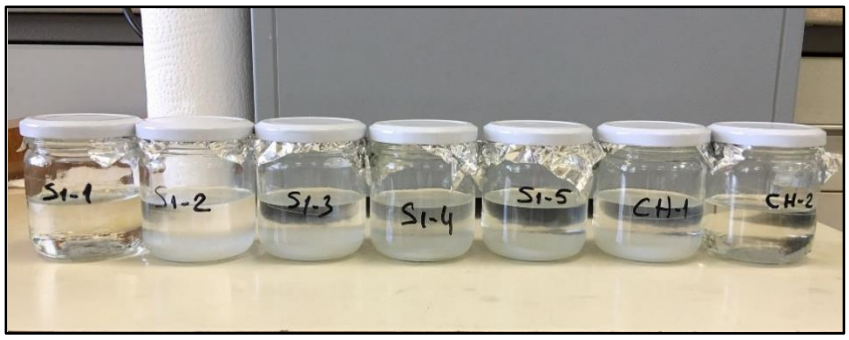
Kaynak taramasına göre, Laktik asit polimerizasyonunda $SnCl_2$, p-TsOH ve $Sn(Oct)_2$ ve bunların ikili karışımları katalizör olarak kullanılmaktadır. [Harshe el al., 2007], [Tektemur et al., 2010], [Zhang and Whang, 2008], [Moon et al.,2001], [Moon et al., 2000], Nagahata et al.,2007], [Hiltunen et al., 1997], [Cao et al., 2009]. MW deney sisteminde en yüksek aktiviteli katalizörün seçimi için, bu üç katalizör türü ($SnCl_2$, p-TsOH ve $Sn(Oct)_2$) ve bunların eşit oranlı ikili karışımları benzer reaksiyon şartlarında denendi. Elde edilen ham polimerin GPC'de analizleri yapılarak, katalizör türünün sentezlenen PLLA ham polimerlerinin ortalama molekül ağırlığına ve heterojenlik indeksine (HI) etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 7.1'de ayrıntılı olarak verildi. Ancak Seri-I çalışması sonunda elde edilen ham polimerden çözme ve çökme metodu ile saf PLLA polimerleri elde edilemedi.

Tablo 7.1: Seri-I denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör = 0.3 % mol M, T=120°C, t= 40 dak, P = 0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme no	Katalizör türü	Ham polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S1-1	**p-TsOH**	**79.4**	**735**	**1304**	**2374**	**1.8**
S1-2	$Sn(Oct)_2$	91.1	339	478	689	1.4
S1-3	$SnCl_2$	86.7	363	518	770	1.4
S1-4	p-TsOH+ $Sn(Oct)_2$	82.2	381	565	849	1.5
S1-5	p-TsOH+ $SnCl_2$	84.9	356	657	1165	1.8
S1-6	$Sn(Oct)_2$+ $SnCl_2$	87.4	343	463	636	1.4
CH-1	$SnCl_2$	84.1	333	438	580	1.3
CH-2	p-TsOH	78.8	437	632	915	1.5

Tablo 7.1'de görüldüğü gibi, ortalama molekül ağırlığına etkisinden dolayı p-TsOH en etkin katalizör olarak seçildi (Tablo 7.1'de (S1-1) denemesi). Ayrıca, şekil 7.1'de görüldüğü ve literatürde rapor edildiği gibi [Zhang et al, 2007],

depolimerizasyon ürünü olan laktid oluşumu en düşük seviyede p-TsOH katalizörü ile yapılan denemelerde gözlendi.



Şekil 7.1: Seri-I denemeleri laktid birikimi.

Diğer taraftan, literatürde konvansiyonel ısıtma (CH) şartlarda en etkin katalizör olarak saptanan $SnCl_2$ ve karışımlarının MW sisteminde yüksek aktivite göstermediği görüldü.

Daha sonra, p-TsOH ile aynı şartlarda bir adet CH denemesi yapıldı. Buna ilave olarak, $SnCl_2$ ile aynı şartlarda bir CH denemesi de yapıldı. Elde edilen ürünlerin % ham polimer verimi ve bu ham polimerin GPC sonuçları Tablo 7.1'de verildi. 40 dakika gibi kısa süreli olarak yapılan bu Seri-I çalışması sonunda elde edilen ham polimerlerin ortalama molekül ağırlığının, CH denemesindeki eşleniğinden daha yüksek olduğu sonucuna varıldı. Ancak her iki yöntem ile de saf PLLA polimerleri elde edilemedi.

7.2. Optimum Katalizör Miktarının Belirlenmesi (Seri-II)

En etkin katalizör olarak seçilen p-TsOH katalizörünün optimum miktarı seri-II denemeleri ile belirlendi. Tablo 7.2'de gösterilen deneme sonuçlarına göre, p-TsOH katalizörünün optimum miktarı, ham polimer verimlerinin çok yakın olmasından dolayı HI kriteri esas alınarak % 0.3 mol M olarak belirlendi. Seri–II denemelerinde elde edilen ham polimerlerden çözme ve çöktürme metodu ile saf polimerler elde edilemedi. Bu noktada, saf polimer elde edilmesinde sıcaklık (T) ve süre (t) gibi değişkenlerinin etkisinin önemli olduğu düşünülerek, Seri-III deneyleriyle değişkenlerin sistematik incelenmesine devam edildi.

Tablo 7.2: Seri-II denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü= p-TsOH, T=120°C, t=40 dak, P=0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme no	Katalizör (% mol M)	Ham polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S2-1	0.1	85.0	425	582	799	1.4
S2-2	0.2	84.9	608	1214	2559	2.0
S2-3	**0.3**	**79.4**	**735**	**1304**	**2374**	**1.8**
S2-4	0.4	83.8	661	1116	1953	1.7
S2-5	0.5	83.3	727	2027	5535	2.8
CH-2	0.3	78.8	437	632	915	1.5

Tablo 7.2'de p-TsOH'ın % 0.5 mol M değerinde yapılan denemesi sonucunda % 0.3 mol M ile yapılan deneme ile yaklaşık aynı sayısal ortalama molekül ağırlıklı ham polimer elde edilmesine rağmen, HI değeri çok yüksek olduğundan ve katalizörün fazlasının polimerde daha fazla safsızlığa neden olacağı düşüncesiyle % 0.5 mol M değeri optimum katalizör miktarı olarak seçilmedi. Bu nedenle, Tablo 7.2'de p-TsOH'ın optimum miktarının seçildiği seri denemesi (S2-3) koyu renkli olarak gösterilmiştir.

Ayrıca, Tablo 6.6'deki deneme planında belirtilen katalizörün % 0.6 mol M değerindeki denemesi (S2-6 denemesi) ise Tablo 7.2'deki diğer değerlere göre, gerek görülmediğinden yapılmadı.

7.3. Optimum Reaksiyon Sıcaklığının Belirlenmesi (Seri-III)

Seri-III denemelerindeki yüksek sıcaklıktaki deney koşulları sebebiyle yatay kondenserde depolimerizasyon ürünü olan laktidin birikimini önlemek için deneysel prosedürün özellikle basınç düşürme (vakum verme) basamağı Seri-III denemelerinde daha yavaş yapıldı. Yapılan Seri-III denemeleri ve sonuçları tablo 7.3'de verilmiştir.

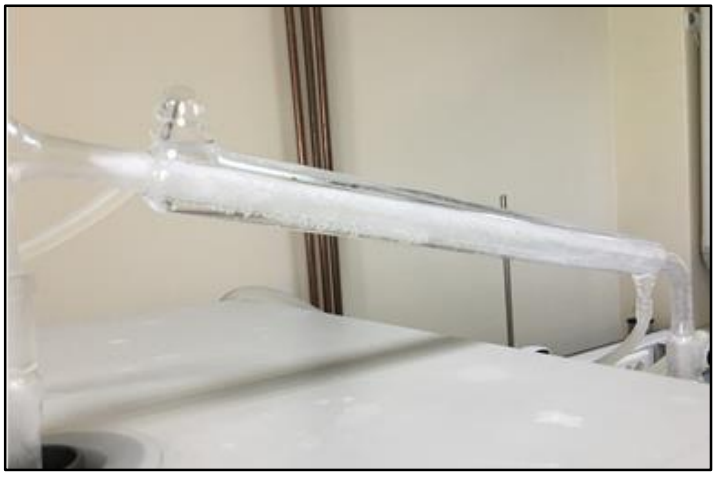
Tablo 7.3'de görüldüğü gibi, Seri-III denemelerinde çözme ve çöktürme metodu ile Seri-I ve II'de elde edilemeyen saf polimerler elde edilmiş ve elde edilen bu polimerlerin verimleri, ortalama molekül ağırlık değerleri ile HI indeksleride yine tablo 7.3'de gösterilmiştir. Buna göre en yüksek saf polimer verimi 170°C'de en düşük saf polimer verimi ise 150°C'de elde edilmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde elde edilen saf polimerlerin ortalama molekül ağılırlık ve HI indeks değerlerinde ise belirgin bir

fark gözlenmemiştir. Ancak burada önemli bir durum söz konudur: Sıcaklık artıkça özellikle 180°C ve 200°C arasında bir taraftan deney sisteminin kontrolü zorlaşırken bir taraftanda şekil 7.2'de gösterildiği gibi kondenserde depolimerizasyon ürünü olan laktidin birikimi artmaktadır. Laktid suda çözünen halkalı yapıda bir bileşik olduğu için polimerden veya oligomerlerden kolayca ayırt edilmektedir

Tablo 7.3: Seri-III denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, t=40 dak, P = 0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme No	T (°C)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-1	120	0	-	-	-	-
S3-2	**150**	**2.0**	**2023**	**3762**	**5818**	**1.7**
S3-3	**170**	**8.0**	**2041**	**3466**	**5094**	**1.7**
S3-4	135	0	-	-	-	-
S3-5	180	5.4	2911	5086	7667	1.7
S3-6	200	3.4	2613	4320	6307	1.7

Buna ek olarak, yüksek sıcaklıklarda (180°C ve 200°C) yapılan denemelerde sıcaklığın, MW gücünün polimerizasyon üzerine etkisini perdeleyeceği düşünüldü. Bu nedenle, kurulan MW sisteminin güvenilir çalışma sıcaklığı da göz önüne alınarak bir sonraki seri denemelerine (Seri-IV) öncelikle en düşük saf polimer veriminin elde edildiği 150°C ile daha sonra en yüksek saf polimer veriminin elde edildiği 170°C ile devam edildi. Bu nedenle, Tablo 7.3'de 150°C ve 170°C sıcaklıklarının seçildiği seri denemeleri (S3-2, S3-3) koyu renkli olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.2: Kondenserdeki laktid birikimi (S3-5).

7.4. MW Gücünün Etkisi ve Optimum MW Gücünün Belirlenmesi (Seri-IV)

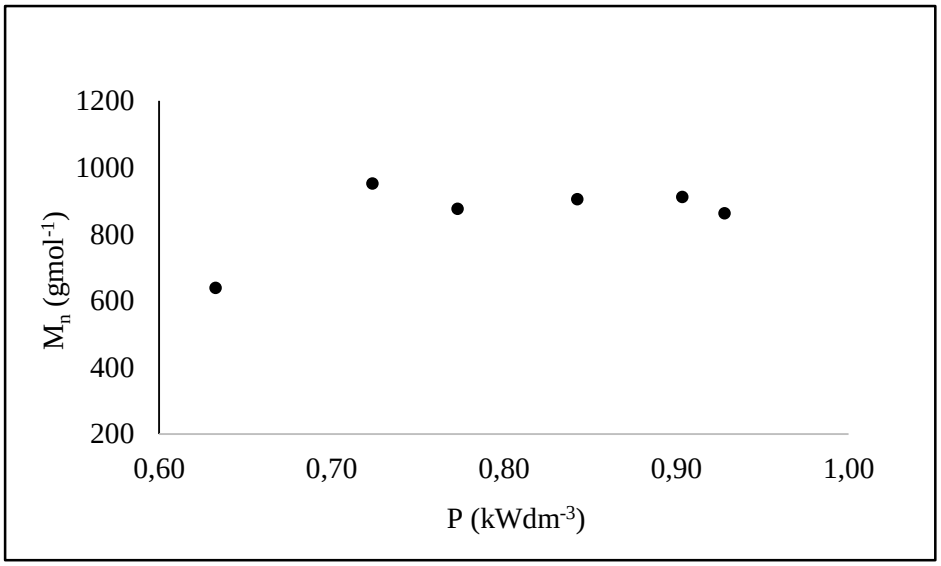
150°C'de yapılan Seri-IV denemelerinin sonuçları tablo 7.4'de verilmiştir. 150°C'de farklı MW güçlerinde yapılan bu denemelerde sadece 0.7 $kWdm^{-3}$ MW gücü için polimer ürünün saf olarak elde edildiği ve artan MW güçlerinde ise süzülmeyecek kadar eser miktarda saf polimerin çöktüğü gözlendi.

Tablo 7.4: Seri-IV denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, t=40 dak, T = 150°C, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme No	P ($kWdm^{-3}$)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-2t	0.60	Eser	-	-	-	-
S4-1	**0.70**	**2.0**	**2023**	**3762**	**5818**	**1.7**
S4-2	0.80	0	-	-	-	-
S4-3	0.85	0	-	-	-	-
S4-4	0.90	0	-	-	-	-
S4-5	0.95	0	-	-	-	-

Buna ek olarak; Şekil 7.3'de gösterildiği gibi, P=0.7 $kWdm^{-3}$ güç değerinin üzerindeki değerlerde artan MW gücünün, elde edilen ham polimerin sayısal ortalama molekül ağırlığına belirgin bir etkisi olmadığı gözlendi. Buradan yola çıkarak 150°C'deki Seri–IV denemeleri sonunda saf polimerin elde edildiği ve sisteminde en

rahat çalıştığı MW güç değeri olan P = 0.7 $kWdm^{-3}$ değeri, optimum MW güç değeri olarak seçildi.



Şekil 7.3: 150°C'de ham polimerin P-M_n grafiği.

Daha sonra, etkin MW gücü çalışmaları, tablo 7.3'e göre kısa sürede en yüksek saf polimer veriminin gözlendiği 170°C sıcaklıkta devam edildi. 170°C'de yapılan Seri-IV denemeleri ve sonuçları ise tablo 7.5'de verilmiştir.

Tablo 7.5: Seri-IV denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, t=40 dak, T = 170°C, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme No	P ($kWdm^{-3}$)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-3	**0.70**	**8.0**	**2041**	**3466**	**5094**	**1.7**
S4-6	0.80	5.2	2325	4221	6571	1.8
S4-7	0.90	4.0	2337	4238	6491	1.8
S4-8	0.95	7.0	1899	3670	5877	1.9

Tablo 7.5 incelendiğinde elde edilen saf polimerin sayısal ortalama molekül ağılık değerlerinde artan MW gücüne bağlı olarak çok belirgin bir fark gözlenmezken polimer verimlerinde artan MW gücü ile düşme gözlendi. Buradan yola çıkarak, 170°C'de yine sistemin en rahat ve kontrollü çalıştığı, polimer veriminin diğer seri

denemelerine kıyasla en yüksek olduğu P = 0.7 $kWdm^{-3}$ değeri optimum MW güç değeri olarak seçildi ve tablo 7.5'de koyu renkli olarak işaretlendi.

7.5. Optimum Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi (Seri-V)

Önceki seri çalışmalarında; ortaya çıkan optimum değişken değerlerinin yanısıra sıcaklığın, hem depolimerizasyon ürünü olan laktid oluşumunun kondenserde birikimini artırdığı hemde saf polimerin elde edilmesinde etkili olduğu gözlendi. Bu noktada çalışmamızda sıcaklık, hem olumlu hemde olumsuz etkisi olan bir reaksiyon değişkeni olarak ortaya çıktı. Bu nedenle seri-V denemelerinde öncelikle sürenin (t) düşük sıcaklıktaki (150°C) etkisinin araştırılmasına öncelik verildi. Bu amaçla yapılan Seri-V denemeleri ve deneme sonuçları tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 150°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme no	t (dak)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-2	40	2.0	2023	3762	5818	1.7
S5-2	60	4.2	1965	3417	5125	1.7
S5-3	80	5.4	1737	3192	5083	1.8
S5-4	90	15.3	1923	3774	6378	1.9
S5-5	120	4.0	2761	4519	6567	1.6
S5-6	150	5.0	3127	5845	9249	1.9

Tablo 7.6 incelendiğinde, elde edilen saf polimerin sayısal ortalama molekül ağırlıklarında süreye bağlı bir miktar artış gözlensede burada gözlenen en önemli sonuç; sabit ve sürekli P= 0.7 $kWdm^{-3}$ MW gücünde 150°C'de elde edilen saf polimerlerin verimlerinin 90 dakikaya kadar artmış olmasıdır. 120 ve 150 dakikada ise saf polimer verimlerinde hızla düşme gözlenmiştir. Bu nedenle Seri-V çalışmalarına 180, 200 ve 170°C ile devam edildi.

180°C'de yapılan Seri-V denemeleri ve deneme sonuçları tablo 7.7'de, 200°C'de yapılan Seri-V denemeleri ve deneme sonuçları tablo 7.8'de ve 170°C'de yapılan Seri-V denemeleri ve deneme sonuçları ise tablo 7.9'de verilmiştir.

Tablo 7.7: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 180°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$,Basınç = 30-50 mBar).

Deneme no	t (dak)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-5	40	5.4	2911	5086	7667	1.7
S5-8	60	25.0	2461	4818	7786	1.9
S5-9	90	20.1	2522	4947	7788	1.9
S5-10	120	0	-	-	-	-
S5-7	150	0	-	-	-	-

Tablo 7.8: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 200°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme no	t (dak)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-6	40	3.4	2613	4320	6307	1.7
S5-11	60	0	-	-		-

Tablo 7.9: Seri-V denemeleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, T = 170°C, P =0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme no	t (dak)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-3	40	8.0	2041	3466	5094	1.7
S5-12	60	13.4	2335	4195	6438	1.8
S5-13	90	24.5	2273	4523	7517	2.0

170°C, 180°C ve 200°C'deki çalışmalarda sürenin artmasıyla birlikte reaktörde ham polimerde karbonlaşma gözlendi. 170°C ve 180°C'de 90 dakikaya karbonlaşma olmadan güvenle çalışılması rağmen 200°C'de 60 dakikada karbonlaşma gerçekleştiğinden 200°C için daha yüksek sürelerde çalışma yapılmadı. 180 ve 200°C deki karbonlaşmanın görüldüğü ham polimer resimleri örnek olarak Şekil 7.4'de gösterilmiştir.

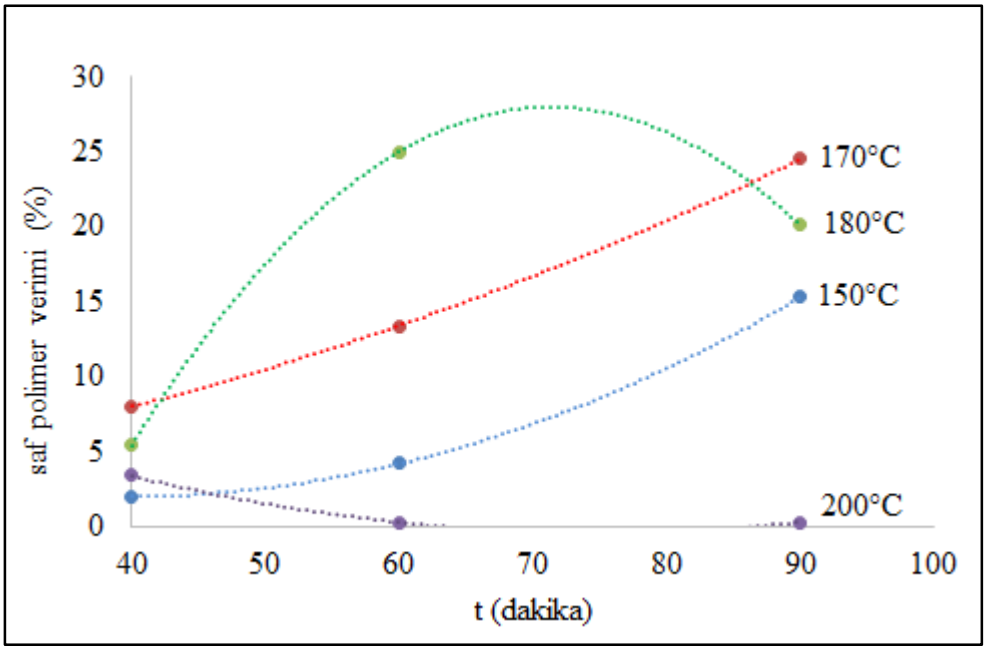
Şekil 7.4: 180 ve 200°C'de karbonlaşmanın görüldüğü ham polimerler.

Reaksiyon değişkenlerinden optimum sürenin (t) belirlenmesi için farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen saf polimerlerin verimleri ve diğer özellikleri toplu olarak Tablo 7.10'da, Süreye karşı elde edilen saf polimer verimlerine ait grafik ise tüm sıcaklıklar için Şekil 7.5'de gösterilmiştir. Bu polinomik eğrilere göre, en yüksek polimer veriminin elde edildiği optimum reaksiyon süresi ve sıcaklık, sırasıyla 60 dakika ve 180°C olarak seçildi.

Bunun yanında Tablo 7.10'da görüldüğü gibi elde edilen saf polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarında belirgin bir farklılık gözlenmedi. MW-destekli DMP yöntemi ile PLLA sentezi çalışmamızda, tüm sıcaklık ve sürelerde sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 2000-3000 $gmol^{-1}$, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) 3000-5000 $gmol^{-1}$ olan küçük molekül ağırlıklı saf polimerler elde edildi.

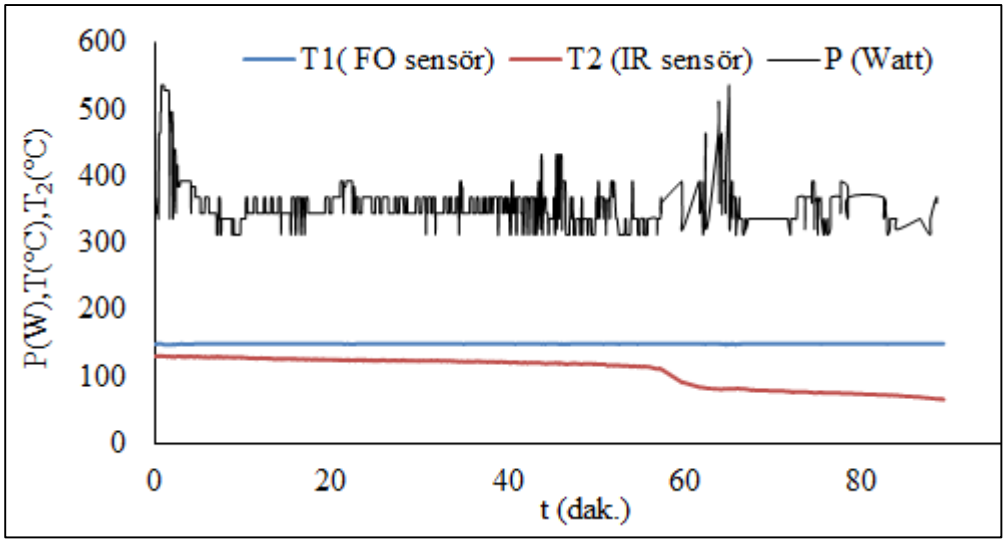
Tablo 7.10: Süre ve sıcaklık denemeleri ve elde edilen saf polimerlerin özellikleri (Reaksiyon şartları: katalizör türü = p-TsOH, katalizör miktarı = 0.3 % mol M, P = 0.7 $kWdm^{-3}$, Basınç = 30-50 mBar).

Deneme No	t (dak)	Sıcaklık (°C)	Saf polimer verimi (%)	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI
S3-2	40	150	2.0	2023	3762	5818	1.7
S5-2	60	150	4.2	1965	3417	5125	1.7
S5-4	90	150	15.3	1737	3192	5083	1.8
S3-3	40	170	8.0	2041	3466	5094	1.7
S5-12	60	170	13.4	2335	4195	6438	1.8
S5-13	90	170	24.5	2273	4523	7517	2.0
S3-5	40	180	5.4	2911	5086	7667	1.7
S5-8	**60**	**180**	**25.0**	**2461**	**4818**	**7786**	**1.9**
S5-9	90	180	20.1	2522	4947	7788	1.9
S3-6	40	200	3.4	2613	4320	6307	1.7



Şekil 7.5: Süreye bağlı saf polimer verimleri.

Diğer taraftan yapılan Seri-V çalışmalarında reaksiyon süresi artıkça reaksiyon karışım miktarındaki azalma ile birlikte viskozite artışının çok yüksek olması reaksiyonda, güç ve sıcaklık kontrolünün dışardan eş zamanla soğutma yöntemi ile yapılmasını zorlaştırdı. Şekil 7.6'de görüldüğü gibi 150-200°C arası tüm sıcaklıklarda 60 dakika sonrasında özellikle cihazın kaydettiği nominal MW gücünde (P_{nom}) çok fazla salınımlar gözlendi. Ayrıca Şekil 7.6 incelendiğinde soğutucu sıvının (o-ksilen) sıcaklığında (T_2), 60 dakikadan sonra hızla düşüş gözlenmektedir. Bu sıcaklık düşüşü polimerizasyon ortamının viskozitesinin artmasından dolayı soğutma etkinliğinin düşmesinin bir kanıtı olarak gösterilebilir. 60 dakikadan sonra o-ksilen soğutucu sıvısının reçineden ısıyı transfer etme etkinliği düşmektedir. Bu durum kurulan MW-PLLA sistemi için optimum sürenin zaten 60 dakikadan daha fazla olamayacağını gösterdi. Bu nedenle MW-DMP çalışmasında en yüksek saf polimer veriminin elde edildiği 180°C, 60 dakika sırasıyla optimum sıcaklık ve süre olarak kabul edildi.



Şekil 7.6: Süreyle P_{nom}-T değişimi (150°C).

7.6. Optimum Deney Şartlarında Yürütülen MW ve CH Denemeleri

Tez çalışmasında, değişkenlerin sistematik incelenmesi sonunda optimum deney şartları tablo 7.11'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Belirlenen bu değişken değerlerinde bir MW denemesi ile birebir aynı şartlarda CH denemesi yapılarak elde edilen iki metot, saf polimer verimi, saf polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları, HI değerleri, ısıl özellikleri (T_g,T_c,C_p,T_m), sentezi için kullanılan enerji tüketimleri ve üretim hızları bakımından kıyaslandı. Bu kıyaslamalara ilişkin sonuçlar tablo 7.12 ve 7.13'de verilmiştir.

Tablo 7.11: Kurulan MW-PLLA deney sistemi için sistematik çalışma sonunda belirlenen optimum deney şartları.

Değişkenler	Değerler
Katalizör Türü	p-TsOH
Katalizör Miktarı (% mol M)	0.3
Sıcaklık (°C)	180
MW güç yoğunluğu (P,kWdm^{-3})	0.7
Süre (t,dakika)	60
Basınç (mBar)	30-50

Tablo 7.12: Optimum deney şartlarında üretilen saf polimerlerin özellikleri.

Metot	M_n ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	HI	Polimer verimi (%)	T_g (°C)	c_p ($kJmol^{-1}$ K^{-1})	T_c (°C)	T_m (°C)
MW	2461	4818	7786	1.9	25.0	43.2	0.652	90.2	130.3
CH	1599	2941	4667	2.0	18.2	38.9	0.543	100.4	111.6

Tablo 7.12 incelendiğinde, CH ve MW metotları ile elde edilen saf polimerlerin termal özelliklerinde farklılıklar görüldüğü gibi molekül ağırlıklarında da çok büyük olmamakla birlikte belirgin bir fark görülmektedir.

Burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta; CH denemelerinde L-laktik asidin kaynama sıcaklığı olan 111-112°C sıcaklığına MW prosesinde olduğu gibi 3 dakika gibi bir sürede ulaşıldıktan sonra istenilen optimum sıcaklığa (180°C) ulaşması için geçen süre ve harcadığı enerji farkıdır. CH denemelerinde kaynama başladıktan sonra istenilen optimum sıcaklığa (180°C) ulaşması için harcadığı elektrik enerjisi, MW çalışmalarında harcanan elektrik enerjisinin yaklaşık 60 katıdır. Bu harcanan fazla enerji Tablo 7.13'de verilen "kullanılan elektrik enerjisi miktarına" da yansımıştır. Tablo 7.13 incelendiğinde MW'nin etkin ısıtma prosesi ile hem yaklaşık % 65.3 oranında enerji tasarrufu yapılırken hem de polimer üretim hızının % 37.6 oranında artığı görülmektedir.

Tablo 7.13: Optimum deney şartlarında MW-CH denemeleri enerji analizi

Metot	Aşama	Kullanılan Elektrik Enerjisi (kWh / kg PLLA)	Polimer Üretim Hızı (kg PLLA / m^3h)
MW	Isıtma+polimerizasyon	42662	208.3
CH	Isıtma+polimerizasyon	123027	151.3

Kıyaslama tabloları incelendiğinde MW metodu ile elde edilen saf polimer veriminin düşük olmasının başlıca sebebi, MW'in termal etkisiyle sıcaklıkla birlikte polimerizasyon hızının artması kadar depolimerizasyon hızının artmasıdır ve polimerizasyon sırasında çıkan suyun çözücü kullanılmadan etkin olarak MW cavitiden uzaklaştırlamamasıdır. Ayrıca geleneksel yöntemle % 90'lık verim için 200-250°C'de 4-5 gün süren PLLA polimerizasyon süresine karşılık 180°C'de 60 dakikada elde edilen % 25'lik saf polimer verimi MW enerjisinin dielektrik ısıtma etkisinin bir sonucu olarak düşünülebilir. Bu noktada, MW enerjisi, dielektrik özelliklerinden

dolayı polimerizasyondan çıkan su tarafından daha çok absorlanıp suyun daha fazla ısınırak buharlaşması sağlanmıştır. MW nin bu özelliği saf polimer verimini CH yöntemine göre % 39.2 oranında artırmıştır.

8. SONUÇLAR

MW destekli DMP polimerizasyonu ile PLLA üretimi üzerinde yürütülen bu tez çalışmasında, polimerizasyon ortamına ait değişkenler (katalizör türü, katalizör miktarı) ve proses değişkenleri (sıcaklık, zaman, MW gücü) olmak üzere 5 adet değişkenin etkisi sistematik olarak incelendi. Saf polimer verimi ve özellikleri, kurulan MW sisteminin çalışma kapasitesi gibi kriterler dikkate alınarak optimum üretim şartları tespit edildi. Ayrıca, optimum şartlarda geleneksel (CH) yöntem ile deneyler gerçekleştirilerek, iki yöntem arasındaki fark ve benzerlikler ortaya konuldu. Tez çalışması kapsamında bulunan sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Literaturlerdeki MW-PLLA çalışmalarından faklı bir deneysel sistem tasarlandı. Bu sistemde reaksiyon ortamındaki enerjinin bir miktarı, soğutucu sıvı olan o-ksilen ile dışarı çekilerek kontrollü ısı transferi yapıldı. Bu şekilde sıcaklığın, sabit ve sürekli verilen MW gücünden etkilenmesi önlendi. Tez çalışması için tasarlanan bu deneysel sistem sayesinde sabit ve sürekli MW gücü altında sağlanması zor olan tam izotermal şartlar sağlanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Buna ek olarak tasarlanan deney sisteminde, reaksiyon sıcaklığı, hassasiyeti yüksek FO ve IR sensör kullanılarak on-line izlendi ve kontrol edildi.
- Değişkenlerin sistematik incelenmesi sonucunda; yüksek sıcaklığın saf polimer verimini artırması yanında depolimerizasyon ürünü olan laktid oluşumunuda artırdığı gözlendi. Bu nedenle, optimum sıcaklık seçilirken 150-180°C arası sıcaklıklarda çalışmalar yapıldı. Sıcaklık aynı zamanda reaksiyon süresi ile birlikte incelenerek ve kurulan MW sistemin çalışma şartlarıda göz önüne alınarak optimum sıcaklık olarak 180°C, optimum süre olarak 60 dakika seçildi.
- Katalizör türü, literatürle uyumlu olarak laktid oluşumuna en az sebep olan p-TsOH katalizörünün, katalizör miktarı olarak ise % 0.3 mol M miktarının optimum değer olduğuna karar verildi
- MW gücünün etkisi için uygulanan 0.6-0.95 $kWdm^{-3}$ aralığında artan MW güçlerinin polimer verimini ve polimerin özelliklerini değiştirmediği ancak polimerizasyonu hızlandırdığı görüldü. Bu nedenle bu güç aralığı içinde sistemin en kontrollü çalıştığı 0.7 $kWdm^{-3}$ değeri optimum değer olarak seçildi. Bu sonuç,

MW'nin bu çalışmada sadece dielektrik ısıtma veya termal etkisinin ön planda olduğunu gösterdi.

- MW desteki polimerizasyon yönteminin CH yöntemine göre avantajlarını ortaya koymak amacıyla, aynı optimum şartlarda MW ve CH deneyleri yürütüldü. Yapılan çalışmada, MW'nin etkin ısıtma prosesi ile hem yaklaşık % 65.3 oranında enerji tasarrufu yapılırken hem de polimer üretim hızının % 37.6 oranında artığı görüldü. Diğer taraftan, elde edilen saf polimer verimi MW metodu ile % 39.2 oranında artarken, polimerlerin molekül ağırlıkları ve ısıl özelliklerinde de farklılıklar gözlendi. MW yöntemi ile elde edilen değer CH yöntemine göre kristallenme sıcaklığı (T_c) hariç biraz daha yüksek bulundu.
- Polimer örneklerinin heterojenlik indisleri ise; her iki yöntemde de 2'e yakın (1,9 MW; 2.0 CH) bulunmuş olup, molekül ağırlığı dağılımının yani içerdikleri zincir uzunluklarının birbirine benzer olduğu sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

Auras R., Harte B., Selke S., (2004), “An overview of polylactides as packaging materials”, Macromolecular Bioscience, 4, 835-864.

Baghurst D. R., Mingos D. M. P., (1992), “Superheating effect associated with microwave dielectric heating”, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications., 674-677.

Bizzi C. A., Nóbrega J. A., Barin J. S., Oliveira J. S. S., Schmidt L., Mello P. A., Flores E. M. M., (2014), “Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O_2 pressure”, Analytica Chimica Acta, 837, 16-22.

Cao H. L., Wang P., Yuan W. B., (2009), “Microwave-Assisted synthesis of poly(l-lactic acid) via direct melt polycondensation using solid super-acids”, Macromolecular Chemistry Physics, 210, 2058–2062.

Chen J. J., Deshpande S. V., (2003), “Rapid synthesis of α-ketoamides using microwave irradiation–simultaneous cooling method”, Tetrahedron Lett. 44, 8873-8876.

Clark D. E., Folz D. C., West J. K., (2000), “Processing materials with microwave energy”, Materials Science and Engineering: A, 287, 153-158.

Coker A. K., (2007), “Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants”, Appendix C: Physical Properties of Liquids and Gases, Elsevier Inc. Burlington, USA.

Duda A., Penczek S., (2000), “Thermodynamics, Kinetics and Mechanisms of Cyclic Esters Polymerization” In: C. Scholz, R. A. Gross, Editors, “Polymers from Renewable Resources: Biopolyesters And Biocatalysis” ACS symposium series, 764, Oxford University Press USA, Washington.

Enomoto K., Ajioka M., Yamaguchi A., (1995), “Polyhydroxycarboxylic Acid and Preparation Process”, US Patent , 5, 310, 865.

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

Ergan B. T., Bayramoğlu M., (2011), “Kinetic approach for investigating the microwave effect: Decomposition of aqueous potassium persulfate”, Industrial Engineering Chemistry Research, 50, 6629-6637.

Ergan B. T., 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, 19, 299-304.

Ergan B. T., Bayramoğlu M., (2014), “Investigation of the microwave effect: a new approach for the solvent effect on the microwave-assisted decomposition reaction of 2,2'-azobis(isobutyronitrile)”, Industrial Engineering Chemistry Research, 53, 13016-13022.

Ergan B. T., Bayramoğlu M., Özcan S., (2015), “Emulsion polymerization of styrene under continuous microwave ırradiation”, European Polymer Journal, 69, 374-384.

Ergan B. T., Bayramoğlu M., Özcan S., (2015), “Experimental data in support of continuous microwave effect on emulsion polymerization of styrene”, Data in Brief, 4, 454-460.

Estel L., Bonnet C., Delmotte M., Cosmao J. M., (1991), “Kinetic analysis via microwave dielectric measurements”, Institution of Chemical Engineers, 81, 1212-1216.

Fan Y., Nishida H., Shirai Y., Endo T., (2004), “Thermal stability of poly(l-lactide): influence of end protection by acetyl group”, Polymer Degradation and Stability, 84, 143-149.

Gabriel C., Gabriel S., Grant E. H., Halstead B. S. J., Mingos D. M. P., (1998), “Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating”, Chemical Society Reviews, 27, 213-223.

Gregory A. P., Clarke R. N., (2009), “Tables of the complex permittivity of dielectric reference liquids at frequencies up to 5 GHz”, National Physical Laboratory Report No: CETM-33 MAT 23, 1754. United Kingdom.

Gruber P., O’Brien M., (2001), “Polylactides Natureworks PLA in Biopolymers, Polyesters Application and Commercial Products”. In: Y. Doi, A. Steinbuchel, Editors, 4th Edition, Wiley-VCH: Weinheim.

Harshe Y. M., Storti G., Morbidelli M., Gelosa S., Moscatelli D., (2007), “Polycondensation kinetics of lactic acid”, Macromolecular Reaction Engineering, 1, 611–621.

Hayes B. L., Collins M. J. Jr. (2004), World Patent WO, 04002617.

Hiltunen K., Seppala J. V., Harkonen M., (1997), “Effect of catalyst and polymerization conditions on the preparation of low molecular weight lactic acid polymers”, Macromolecules, 30, 373–379.

Hippel A.V., (1995), “Dielectric Materials and Applications” New Edition, Artech House, Boston.

Hirao K., Masutani K., Ohara H., (2009), “Noncatalytic polycondensation of l-lactic acid under microwave irrariation”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 42, 417–419.

Household Microwave Ovens-Methods for Measuring Performance. International Electrotechnical Commission, Standard Nr.60705, 2006.

Horikoshi S., Matsuzaki S., Mitani T., Serpone N., (2012), “Microwave frequency effects on dielectric properties of some common solvents and on microwave-assisted syntheses: 2-Allylphenol and the C12–C2–C12 Gemini surfactant”, Radiation Physics and Chemistry, 81, 1885-1895.

Hoz A., Diaz-Ortiz A., Moreno A., (2005), “Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects”, Chemical Society Reviews, 34 (2), 164-178.

Hoz A., Diaz-Ortiz A., Moreno A., Langa F., (2000), “Cycloadditions under microwave ırradiation conditions: methods and applications”, European Journal of Organic Chemistry, 22, 3659-3673.

Hoz A., Loupy A., (2012), “Microwaves in Organic Synthesis”, 9.Chapter: Wiley-VHC Verlag & Co. KGaA Boschstr, Weinheim, Germany.

Ikada Y., Tsuji H., (2000), “Biodegradable polyestersfor medical and ecological applications”, Macromolecular Rapid Communications, 21, 117-132.

Kaitian X., Kozluca A., Denkbaş E.B., Pişkin E., (1996), “ Poly(d,l-lactic acid) homopolymers: synthesis and characterization”, Turkish Journal of Chemistry, 20, 43-53.

Kappe C.O., (2008), “Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry”, Chemical Society Reviews, 37, 1127-1139.

Katritzky A. R., Zhang Y., Singh S.K., Steel P.J., (2003), “1,3-Dipolar cycloadditions of organic azides to ester or benzotriazolylcarbonyl activated acetylenic amides”, Arkivoc Online, (xv), 47-64.

Keki S., Bodnar I., Borda J., Deak G., Zsuga M., (2001), “Fast microwave-mediated bulk polycondensation of d,l-lactic acid”, Macromolecular Rapid Communications, 22, 1063-1065.

Kuhnert N., (2002), “Microwave-assisted reactions in organic synthesis–are there any nonthermal microwave effects?”, Angewandte Chemie International Edition, 41 (11), 1863-1866.

Kulkami R. K., Pani K. C., Neuman C., Leonard F., (1966), “Polylactic acid for surgical implants, Arch. Surg.,93, 839-843.

Kricheldorf H.R., Kreiser-Saunders I., Stricker A., (2000) “Polylactones $SnOct_2$-Initiated Polymerizations of Lactide: A Mechanistic Study” Macromolecules, 33, 702-709.

Laurent R., Laporterie A., Dubac J., Berlan J., Lefeuvre S., Audhuy M., (1992), “Specific activation by microwaves: myth or reality?” The Journal of Organic Chemistry, 57 (26), 7099-7102.

Lidstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J., (2001), “Microwave-assisted organic synthesis-a review”, Tetrahedron, 57, 9225-9283.

Liu L. J., Zhang C., Liao L. Q., Wang X.L., Zhuo R.X., (2001), “Microwave-assisted polymerization of d,l-lactide with stannous octanoate as catalyst”, Chinese Chemical Letters, 12, 663–664.

Lou J., Hatton T. A., Laibinis P. E., (1997), “Effective dielectric properties of solvent mixtures at microwave frequencies”, The Journal of Physical Chemistry A, 101 (29), 5262-5268.

Mingos D. M. P., Baghurst D. R., (1991), “Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry”, Chemical Society Reviews, 20, 1-47.

Moon S. I., Lee C. W., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y., (2000), “Melt polycondensation of l-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight poly(l-lactic acid)”, Journal of Applied Polymer Science, A38, 1673–1679.

Moon S. I., Lee C. W., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y., (2001), “ Melt/solid polycondensation of l-lactic acid: an alternative route to poly(l-lactic acid) with high molecular weight”, Polymer 42, 5059-5062.

Nagahata R., Sano D., Suzuki H., Takeuchi K., (2007), “Microwave-assisted single-step synthesis of poly (lactic acid) by direct polycondensation of lactic acid”, Macromolecular Rapid Communications, 28, 437- 442.

Nakamura T., Nagahata R., Suemitsu S., Takeuchi K., (2010) “In-situ measurement of microwave absorption properties at 2.45 GHz for the polycondensation of lactic acid”, Polymer, 51 (2), 329-333.

Nakamura T., Nagahata R., Kunii K., Soga H., Sugimoto S., Takeuchi K., (2010), “Large-scale polycondensation of lactic acid using microwave batch reactors”, Organic Process Research & Development, 14 (4), 781–786.

Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., (1992), “Lewis acid-catalyzed polymerization of L-lactide-kinetics and mechanism of the bulk-polymerization”, Macromolecules, 25, 6419-6424.

Nuchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A., (2004) “Microwave assisted synthesis–a critical technology overview”, Green Chemistry, 6, 128-141.

Perreux L., Loupy A., (2001), “A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations”, Tetrahedron, 57 (45), 9199-9223.

Prosetya H., Datta A. K., (1991), “Batch microwave heating of liquids: An experimental study”, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 26 (4), 215-226

Ristic I. S., Tanasic L., Nikolic L., Cakic S. M., Ilic O. Z., Radicevic R. Z., Budinski-Simendic J. K., (2011), “The properties of poly(l-lactide) prepared by different synthesis procedure”, Journal of Polymers and the Environment, 19, 419–430.

Schubert H., Reiger M., (2005), “The microwave processing of foods”, First Edition, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall.

Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M., (1997), “More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 35, 3431-3440.

Soltysiak M., Erle U., Celuch M., (2008), “ Load curve estimation for microwave ovens: experiments and electromagnetic modelling”, 17th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications MIKON, Wroclaw, May, 873-876.

Strauss C. R., (2002), “Microwave-assisted reactions in organic synthesis–are there any nonthermal microwave effects?”, Angewandte Chemie International Edition, 41 (19), 3589-3591.

Swain M. J., Ferron S., Coelho A. I. P., Swain M. V. L., (2006), “Effect of continuous (intermittent) use on the power output of domestic microwave ovens”, International Journal of Food Science and Technology, 41, 652-656.

Tang, J. (2010), “Fiber-Optic Measurement Systems: Microwave and Radio Frequency Heating Applications Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering” CRC: Newyork.

Tektemur E., Bayraktar E., Mehmetoğlu Ü., Saçak M., (2010), “Melt polcondensation of lactic acid”, 19 th International Congress Of Chemical And Process Engineering ve 7th European Congress of Chemical Engineering, Prague, Czech Republic, 28 Ağustos- 1 Eylül.

Web 1, (2014), http://tr.wikipedia.org/wiki/Magnetron,
(Erişim Tarihi:15/11/2015).

Web 2, (2014), http://tr.wikipedia.org/wiki/Faradaykafesi,
(Erişim Tarihi: 15/11/2014).

Wypych G., (2001), “Handbook of Solvents, Solvent Properties” Chemtec. Publishing: Toronto-Scarborough, Canada.

Zhang C., Liao L., Liu L., (2004), “Rapid ring-opening polymerization of d,l-lactide by microwaves”, Macromolecular Rapid Communications, 25, 1402–1405.

Zhang Y. M., Wang P., Han N., Lei H. F., (2007), “Microwave irradiation: A novel method for rapid synthesis of d,l-lactide”, Macromolecular Rapid Communications, 28, 417–421.

Zhang W-X., Wang Y-Z., (2008), “Synthesis and properties of high molecular weight poly(lactic acid) and its resultant fibers”, Chinese Journal of Polymer Science, 26, 425−432.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Serdar ERGAN, 1980 yılında Manisa Salihli'de doğdu. Lise öğrenimini 1997 yılında Salihli Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2002 yılında lisans programından mezun oldu. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı. 2004 yılında çalışmaya başladığı Unilever San.Tic. Türk A.Ş.'de görevine Üretim Mühendisi olarak devam etmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ergan B.T., Bayramoğlu M., Ergan A.S., Doğancı E., (2015), "Effect of Catalysts on Solvent free-polycondensation of L-lactic acid under Continuous Microwave Irradiation", International Green Chemistry and Sustainable Technologies Conference (GCSTI), 43, Çeşme, Turkey, 30 September-3 October.

Ergan B.T., Bayramoğlu M., Ergan A.S., (2016), "Determination of Optimal Reaction Conditions in the Polycondensation of L-lactic acid Under the Frame of "Enhanced Microwave Synthesis", 2nd International Conference on Engineering and Natural Science (ICENS), XX, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 24-28 May.