

9871.

**STİRENİN POLİMERİZASYON REAKSİYONUNUN KESİKLİ
BİR REAKTÖRDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yahya GÖZEL
Bilim Uzmanı

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
KİMYA Anabilim Dalında Doktora
Tezi olarak sunulmuştur.

Temmuz - 1990

9871.

STİRENİN POLİMERİZASYON REAKSİYONUNUN KESİKLİ BİR

REAKTÖRDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yahya GÖZEL
Bilim uzmanı

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
KİMYA Anabilim Dalında Doktora
Tezi olarak sunulmuştur.

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

/ / 1990

BASKAN: Prof.Dr. Yunus AKÇAMUR

UYE: Prof.Dr. Mustafa ALPBAZ

UYE: Doç.Dr. Mehmet SAÇAK

ONAY :

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım

10 / 8 / 1990

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Tertile Rna Kök

Ö Z G E Ç M İ Ş

Adı ve soyadı : Yahya GÖZEL
Ana adı : Ayiŕe
Baba adı : Osman
Doğum yeri ve tarihi : Sivas - 1961

İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. Daha sonra Ankara Uni. Fen Fak. Kimya Mühendisliğinden 1983 'de mezun oldu. 1984' de Atatürk Uni.' de Araştırma Görevliliğini kazandı. Aynı yıl master programına başlayarak 1986 yılında bilim uzmanı oldu ve hemen arkasından doktora programına başladı. 1988' de Araştırma Görevliliğini ve doktora programını Erciyes Uni.' de devam ettirmek üzere yatay geçiş yaptı. Evli ve iki çocuk babası.

T E Ş E K K Ü R

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ' a ve çalışmalarında yardımlarını gördüğüm sayın Doç. Dr. Mehmet SAÇAK , Uzman A. Rıza KARAGÖZ ve A. Rıza HASSAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım için Ankara'ya gidiş gelişime müsaade eden ve her türlü kolaylığı sağlayan E.Ü. Fen-Edeb. Fak. Dekanı Prof.Dr. Mehmet DOĞAN'a ve temel ihtiyacımız olan stirenin temininde her türlü kolaylığı gösteren YAR-PET'in yetkililerine de ayrıca teşekkür ederim.

Ö Z E T

Literatür ve temel bilgiler ışığında polimerizasyon reaktörünün dinamik analizi incelenmiştir. Radikal polimerizasyon özelliği gösteren stirenin, toluen çözücüsünde benzoilperoksit başlatıcısı ile polimerizasyonu kesikli bir reaktörde incelenmiştir. Reaksiyon ilerledikçe viskozitede meydana gelen değişimler on-line bilgisayarda gözlenmiştir. Bilindiği üzere polimer reaksiyonunun gelişimini ölçen iyi bir algılayıcı olmadığından, bu gelişim rotari viskozimetriyle belirlenmiştir. Gerek viskozimetre özelliklerinden, gerekse reaktörün yapısal özelliklerinden dolayı çalışmalarda en iyi işletme şartları aranmıştır. Bu çalışmaların sonunda 90 °C sıcaklık, % 70 stiren ve % 0.5 benzoilperoksit en iyi işletme şartı olarak bulunmuştur.

On-line viskozite ölçümlerinin yanında bilya düşmeli viskozimetre yardımıyla viskozite ölçümleri yapılmış on-line olanın kalibrasyonu bulunmuştur. Reaktörden çeşitli zaman aralıklarında alınan numunelerle derişim ve moleküler ağırlık ölçümleri yapılmıştır. İstenen düzeyde stirenin polistirene dönüştüğü ve moleküler ağırlıklarının elde edildiği görülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda modele dayalı ölçme tekniklerinden viskozimetre ölçümleri yapılmıştır. Böylece kesikli ve izotermik şartlarda stiren reaktörünün matematiksel modeli geliştirilmiştir. Bu modelin sayısal bilgisayarda hesaplanan sonuçları deneysel olanı ile karşılaştırılmış ve birbirleriyle uygunlukta olduğu gösterilmiştir.

S U M M A R Y

The dynamic analyses of the polymerization reactor is examined in literature and within the limits of basic knowledge. Polymerization of the styrene which shows radical polymerization proper in the toluene solvent and with benzoylperoxide is examined in a non-continuous reactor. As there has been no sensor to measure development of polymer reaction, the development is measured by rotary viscosimeter. Taking into account both the property of the viscosimeter and the structural property of the reactor, the best working conditions are investigated in the study. As a result of this study, 90 °C temperature, 70 % styrene and 0.5 % benzoylperoxide are found to be the best working conditions. The viscosity measurements are made by means of both the falling ball viscosimeter and the on-line viscosimeter, and calibration of that of on-line viscosimeter is found. Measurements of concentration and molecular weight made by using samples taken off the reactor at various intervals. At the desired level, the conversion of styrene to polystyrene has been observed and molecular weight of the polystyrene has been obtained.

As a result of the experiments, viscosimeter measurements, which is one of the model base measurement techniques, has been decided to be applied. Thus, the mathematical model of styrene reactor has been developed under non-continuous and conditions. The results obtained by the application of this model has been calculated at the digital computer and then compared with that of the results of the experiment, and both of them have been seen to match with each other.

İÇİNDEKİLER

ONAY	II
ÖZGEÇMİŞ	III
TEŞEKKÜR	IV
ÖZET	V
SUMMARY	VI
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
BÖLÜM II. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Stiren ve Polistirenin Kinetiği ve Fiziksel Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	3
2.2. Polimer Reaktorlerinin Dinamiği ve Kontrolü Üzerine Yapılan Çalışmalar	4
BÖLÜM III. POLİMERİZASYON KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELLEME	10
3.1. Polimerizasyon Kinetiği	10
3.2. Kesikli Bir Reaktor İçin Stiren Polimerizasyonunun Matematiksel Modeli	15
3.3. Matematiksel Modelin Sayısal Bilgisayarla Çözümü	16
3.4. Matematiksel Modelin Geliştirilmesinde Yapılan Varsayımlar	16

BÖLÜM IV. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE APARAT TANIMI	18
4.1. Deneysel Çalışmalarda Yapılan Temel Ölçüm Teknikleri	18
4.1.1. Bilya Düşmeli Viskozimetre	18
4.1.2. Polimer Derişim Ölçümü	20
4.1.3. Viskozimetre Yöntemi ile Ortalama Molekül Ağırlığı Ölçümü	21
4.1.4. Stiren Hazırlama Birimi	24
4.1.5. Benzoilperoksit Hazırlama Birimi	28
4.2. On-line Ölçümler için Kullanılan Teknikler	26
4.2.1. Rotari Viskozimetresi	26
4.2.2. A/D Çeviriciler	29
4.2.3. Sayısal Bilgisayar	29
4.2.4. On-line Ölçümler için Gelistirilen Bilgisayar Programı	29
4.3. Kesikli Reaktörün Özellikleri	29
4.4. Deneysel Çalışma Yöntemi	30
4.5. Toplam Deney Düzenesi	31
BÖLÜM V. SONUÇLAR	32
BÖLÜM VI. ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR	38
EKLER	

E.1	ON-LINE BİLGİSAYAR ÇÖZÜMLERİ İÇİN BİLGİSAYAR PROGRAMI	42
E.1.a	Viskozite Değerlerini Monitörde Grafik Olarak Gözlemek İçin Bilgisayar Programı	42
E.1.b	Viskozite Değerlerini Monitörde Numeriksel Olarak Gözlemek İçin Bilgisayar Programı	45
E.2	SAYISAL BİLGİSAYAR ÇÖZÜMLERİ İÇİN BİLGİSAYAR PROGRAMI	
E.3.	ROTARI VİSKOZİMETRESİ KALİBRASYON EĞRİLERİ VE BİLYA DÜŞMELİ VİSKOZİMETRE DENEY HESAPLARI	52
E.3.a	Rotari Viskozimetre Kalibrasyon Eğrileri	52
E.3.b	Bilya Düşmeli Viskozimetre ile İlgili Hesaplamalar	53
E.4.	DENEYSEL VERİLER VE TEORİK HESAPLAMA SONUÇLARI	58
SEMBOLLER	69

B Ö L Ü M - I

GİRİŞ

Bu çalışmada stirenin polimerizasyon kinetiği ve polimerin fiziksel özelliği yanında polimer reaktörlerinin dinamiği ile kontrolü incelenmiştir. Stirenin polimerizasyon kinetiği ve polimerin fiziksel özellikleriyle ilgili araştırmalar literatürde uzun senelerden beri bulunmakla beraber, daha sonraları polimerizasyon reaktörlerinin özellikle stirenin polimerleştiği reaktörlerin dinamiği ve kontrolü üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Sayısal bilgisayarın -PC olarak kullanımları ve bu PC'lerin hızlarının fazla olmasından dolayı son yıllarda modele dayalı ölçme teknikleri yöntemi geliştirilmiştir. Bu tip ölçme tekniğinin özelliği, ölçülemeyen bazı değişkenlerin değerlerinin başka değişkenlerin ölçülmesiyle bulunmasıdır. Polimer reaktörlerinde de reaksiyon gelişimini doğrudan ölçen bir algılayıcı mevcut değildir. Bu reaksiyon gelişimini gözlemek için bir takım fiziksel özelliklerden yararlanılır. Bunlar; refraktif indeks, enerji dengesi, yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerdir. Çalışmalarımızda, viskozite ölçümlerinden yararlanarak reaksiyon kinetiği incelenmiştir.

Teorik çalışmalarda, toluen çözücüsünde benzoilperoksit başlatıcısıyla gerçekleştirilen stirenin polimeri-

zasyon kinetiği ile ilgili araştırmalar yapılarak gerekli hız denklemleri gösterilmiştir. Ayrıca kesikli bir reaktörde oluşan stiren polimerizasyonunun matematiksel modeli geliştirilmiş ve bu modelin sayısal bilgisayarla çözümü yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda temel ölçümler için bazı analitik ölçme teknikleri kullanılmıştır. Burada ayrıca benzoilperoksit ve stirenin saflaştırma birimleri kurulmuştur. Tüm deney sisteminde reaksiyon esnasında meydana gelen sıcaklık artması, reaktörün soğutma ceketinden su geçirerek önlenir. Reaktör, ısıtıcı bir varyak yardımıyla ısıtılır. Varyanın çeşitli konumlarında istenilen ısı miktarları elde edilir. Bir azot tüpünden sistemin dip tarafına azot gazı gönderilmiş ve kaçan toluenin geri kazanılması için geri soğutucu sisteme takılmıştır. Reaktörün üst tarafından rodajlı olarak rotari viskozimetre takılmış ve bir hatla sayısal bilgisayara baēlanmıřtır.

Bu araştırmada önce polimerizasyon reaksiyonunun en uygun işletme şartları araştırılmış ve bunun için rotari viskozimetrenin reaksiyon esnasında deēiřen viskozitelere karşı hassasiyeti incelenmiştir. Teorik viskozite, analitik viskozite ve rotari viskozimetresinden alınan viskozitelerin uyum içinde çıkmasının yanısıra, bu ölçümlere yardımcı olarak ayrıca analitik ve teorik yüzde dönüşümlerin de uyum içinde çıkması çalışmaların yeterli olduğunu göstermiştir.

B Ö L Ü M II

LİTERATUR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde stiren polimerizasyon kinetiği ve polimerin fiziksel özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar ve ayrıca polimer reaktörlerinin dinamiği ve kontrolü üzerine yapılan çalışmalar verilmiştir.

2.1. Stiren polimerizasyon kinetiği ve polimerin fiziksel özellikleri üzerine yapılan çalışmalar

Stirenin polimerizasyon kinetiği ve polimerin fiziksel özellikleri hakkında literatürde çok araştırmaya rastlanmaktadır. Bunlardan en uygun olanı ve yapılan çalışmalarda kullanılanları alınmıştır.

Horikx ve arkadaşları [1] toluen içinde benzoil peroksit başlatıcısıyla stirenin polimerizasyonunu incelemiş ve reaksiyon hızının monomer ve başlatıcıya üstel olarak bağılılıklarını göstermişlerdir.

Kapur [2] 60°C de benzoil peroksitle stirenin radikalik polimerizasyonunu incelemiş, çeşitli çözücüler içinde polimerin zincir dallanmalarını ve radikallerin çözücülere olan transfer katsayılarını göstermişlerdir.

2.2. Polimer Reaktörlerinin Dinamiği Ve Kontrolü Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Polimerizasyon reaktörlerinin bilhassa stirenin polimerleştiği reaktörlerin dinamiği ve kontrolü üzerinde bir çok araştırmaya rastlanmaktadır. Bu kısımda konu ile ilgili araştırmalar, araştırma konuları üzerinde sınıflandırılmış ve ilgili açıklamalarla belirlenmiştir.

Sürekli ve kesikli polimer reaktörlerinin dinamik özellikleri üzerinde araştırmalara rastlanmaktadır. Bunlardan Ray ve arkadaşları [3] etilasetat çözücünde metakrilat polimerizasyonunu incelemişlerdir. Reaksiyonun sürekli akan bir polimerizasyon reaktöründe gerçekleştiğini kabul etmişlerdir. Deneysel çalışmalarında, kullanılan reaktörün düşük çözücü derişimlerinde ve çeşitli yatışkın hallerde histeristik özellikleri göstermişlerdir. Bu yapı için bir matematiksel model geliştirmişler ve yatışkın olmayan hale yakın hallerde denemişlerdir. Yaptığımız araştırmalarda kullanılan model denklemleri de bu literatürden alınmıştır. Deneysel çalışmalarındaki derişim ölçümlerini refraktometre ile gerçekleştirmişlerdir.

Harriod ve arkadaşları [4] sürekli akan bir tank reaktörde potasyum persülfat ile oluşan akrilikamidin polimerizasyonunu deneysel olarak incelemişlerdir. Değişken olarak besleme, giriş sıcaklığı, akış hızları, başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Bu reaktörle ilgili teorik model vermişlerdir. Deneysel veriler model sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve iyi sonuçlar alınmıştır. Başlangıç şartlarında yalnız sıcaklık okunması mümkün olduğundan kısa sürede derişimler gözlenememiştir. Ayrıca reaktörden kaybolan ısı miktarının da önemli olduğu bulunmuştur.

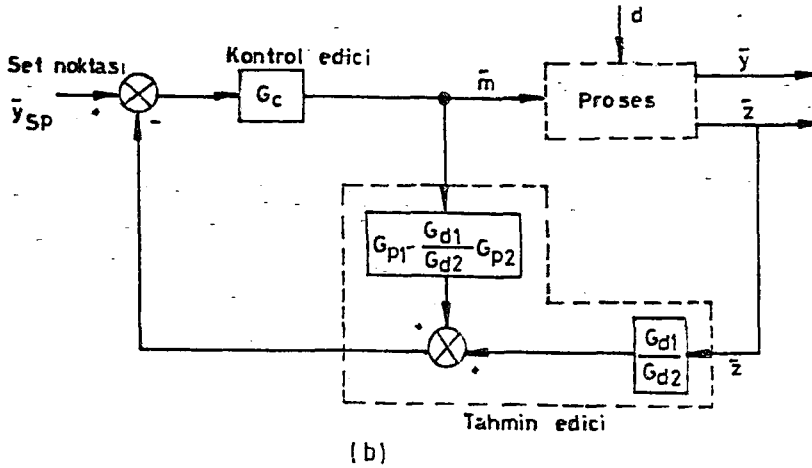
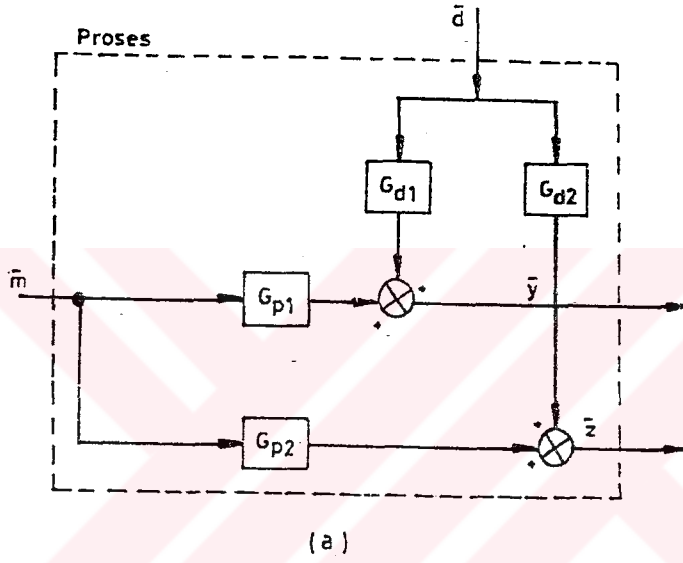
Brooks [5] çalışmalarında vinil monomeri serbest radikal polimerizasyonunu incelemiştir. Bu çalışmada sürekli akım modeli alınmış, reaktör kararlılığının başlangıç şartlarına bağlı olduğu gösterilmiştir. Stiren polimerizasyonunda ise termal başlatıcı ile sistem emniyetli olmasına karşılık, Üretici kullanıldığında sistem emniyet halini kaybetmekte ve kararsız hale gelmektedir. Ayrıca fiziksel özelliklerdeki değişimlerin de monomer davranışlarına etkisi gösterilmiştir.

Yoshikuro Motaki [6] çalışmalarında polimer proseslerinin işletme şartlarının belirlenmesi ve ürün için yapılan tasarımları göstermişlerdir.

Sayısal bilgisayarın PC olarak kullanımları ve bu PC'lerin hızlarının fazla olmasından dolayı son yıllarda modele dayalı ölçme teknikleri yöntemi geliştirilmiştir. Bu tip ölçme tekniğinde ölçülemeyen bazı değişkenlerin değerlerinin başka değişkenlerin ölçülmesiyle bulunmasıdır. Polimer reaktörlerinde de reaksiyon gelişimini direkt olarak ölçen bir algılayıcı mevcut değildir. Bu reaksiyon gelişimini gözlemek için bir takım fiziksel ölçümlerden yararlanılır. Bunlar; refraktif indeks, enerji dengesi, yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerdir. Bu ölçüm tekniği ile ilgili aşağıda sırasıyla önce temel bilgiler verilecek, sonra yapılan araştırmalar gösterilecektir.

Stephanopoulos [7] kitabında modele dayalı ölçme tekniği ile yapılan kontrole "inferential" adını vermiştir. Birçok proseslerde kontrol etmek istediğimiz değişken ölçülememektir. Bu nedenle kontrol etmek istediğimiz değişkeni modele dayalı ölçme tekniği ile ölçer sonra kontrolünü yaparız. Eğer elimizde ölçülebilen bir sistem etkisi ve uygun bir matematik model var ise, bu kontrol problemi ileri beslemeli kontrol mekanizması kullanılarak giderilebilir. Yukarıdaki şartlar mevcut değilse "inferential" bir kontrol gerektir.

Şekil-2.1.a deki sistemi inceleyelim. Burada (\bar{y}) ölçülemeyen ancak kontrol edilmek istenen, (\bar{z}) ölçülen değişkenin, (\bar{m}) ayarlanan, (\bar{d}) ise ölçülemeyen sistem etkisini göstermektedir. Eğer sistemin iletim fonksiyonları ve modeli belli ise aşağıda verilen hesaplamalar yardımıyla ölçülemeyen değişkenin yardımıyla, kontrolü sağlanır. Eğer girdi çıktı analizi yapılırsa,



Şekil-2.1 inferential kontrol

$$\bar{y} = Gp_1\bar{m} + Gd_1\bar{d}$$

$$\bar{z} = Gp_2\bar{m} + Gd_2\bar{d}$$

Burada biz (\bar{d}) yi yalnız bırakırsak denklem aşağıdaki şekle döner.

$$\bar{d} = \frac{1}{Gd_2} \bar{z} - \frac{Gp_2}{Gd_2} \bar{m} ,$$

buradan

$$\bar{y} = \left[Gp_1 - \frac{Gd_1}{Gd_2} Gp_2 \right] \bar{m} + \frac{Gd_1}{Gd_2} \bar{z}$$

elde edilir.

Yukarıdaki denklem bir sistem girdisi ve ölçülebilen değişken yardımıyla ölçülemeyen değişkenin hesaplandığını gösterir. Şekil-2.1.b bu tip tahmin edici yardımıyla ölçülemeyen değişkenin kontrolü üzerinde ilgili şekli göstermektedir. Böyle bir tahmin edici için en önemli nokta sistemin matematik modeli veya iletim fonksiyonlarının çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Kimyasal proseslerde genel olarak derişim ölçümleri ölçülemeyen, sıcaklık ise ölçülebilen ikinci tip değişkenleri göstermektedir.

Gilles [8] modele dayalı ölçüm teknikleri üzerinde bir çok kimyasal proseslerde örnekler vermiştir. Bunların arasında bir sabit yataklı reaktörün derişim ve sıcaklık profiline tahmini, bir polimer reaktörünün hal değişkeninin tahmini, sistem bozukluklarının erken teşhislerinde ve damıtma kulelerinin üzerinde modele dayalı ölçme tekniğini göstermiştir. Bu örneklerde tahmin edici olarak kalman filtreleri kullanılmıştır.

Bankhoff [9] ve arkadaşı serbest radikal polimerizasyonunun kinetiğini ve bütün reaksiyon gelişimini deneysel ve teorik olarak incelemiştir. Refraktif indeks ve viskozite değişim-

lerini gözleyerek kalman filtresini kullanmış ve derişim değişimini hesaplamıştır. Bu araştırmada viskozite ve derişim arasında bir bağıntı da bulunmuştur.

Papadopolo [10] çalışmasında stirenin serbest radikal polimerizasyonunu çalışmıştır. Kalman filtresini kullanmış ve "Gel-Permation Chromofografik" (GPC) yardımıyla zincir uzunluk dağılımının tahmin ölçümlerini modele dayalı teknikler yardımıyla hesaplamıştır.

MacGregor [11] ve arkadaşları polimerizasyon reaktörleri için hal tahmini için geliştirilmiş kalman filtresini kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda sürekli ve kesikli reaktörlerde stirenin emisyon polimerizasyonunu incelemişlerdir. On-line yolluk ölçümleri yaparak geliştirilmiş kalman filtresini kullanarak dönüşüm ve lateks parçacık boyutlarını çok iyi tahmin etmişlerdir. Ayrıca stokastik giriş olarak bir takım safsızlıklar kullanmışlar ve bu şartlarda geliştirilmiş kalman filtresinde iyi sonuç verdiğini göstermişlerdir.

Picque [12] ve arkadaşı fermentörler için on-line olarak çalışan bir vizkozimetre kullanmışlardır. Bilindiği gibi bazı biyo reaksiyonlu sistemlerde reaksiyon oluşumu ile beraber viskozite artımı olmaktadır. Polimer reaksiyonlarının gelişimine benzer şekilde biyo reaksiyonlarında reaksiyon gelişimleri on-line bir sensörle ölçülebilmektedir. Bu nedenle Corriueu non-Newtonyon özellik gösteren bir biyokimyasal reaksiyon ortamda titreşimli vizkozimetreyi kullanmıştır.

Literatürde son yıllarda çeşitli amaçlara yönelik polimer ve stiren polimerizasyonunun olduğu polimerler için kontrol araştırmaları yapılmaktadır.

Timm [13] çalışmalarında anyonik bir polistiren reaktör için modern ve klasik teknikleri kullanmıştır.

Araştırmalarımızda polistiren reaktörlerinin kontrolü üzerine bir çalışma olmadığından bu konuda daha fazla literatür verilmeyecektir.

Yukarıda verilen literatür ve temel bilgiler ışığında bir polimer reaktörünün dinamik analizi incelenmiştir. Toluen çözeltisinde benzoilperoksit başlatıcısıyla radikal polimerizasyon özelliği gösteren stirenin polimerizasyonu kesikli bir reaktörde incelenmiştir. Reaksiyon gelişiminden dolayı çalışmalarda en iyi işletme şartları aranmıştır. Bu çalışmalar sonunda 90°C sıcaklık, %70 stiren ve %1 benzoilperoksit şartları en uygun olarak bulunmuştur. Bu şartlarla yapılan deneyler sonucunda modele dayalı ölçme tekniklerinin bir amacı olan viskozimetre ölçümlerinden derişim hesapları yapılabilmıştır. Ayrıca kesikli ve izotermik şartlarda stiren reaktörünün matematiksel modeli geliştirilmiştir. Bu modelin sayısal bilgisayarla çözüm sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Her iki sonuçta uygunluk göstermiştir.

On-line viskozite ölçümlerinin yanında bilya düşmeli viskozimetre yardımıyla viskozite ölçümleri yapılmış, on-line ölçenin kalibrasyonu bulunmuştur. Reaktörden çeşitli zaman aralıklarında alınan numunelerle derişim ve moleküler ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen en uygun şartlarda istenen düzeyde stirenin polistriene dönüştüğü ve molekül ağırlıklarının elde edildiği görülmüştür.

B Ö L Ü M III

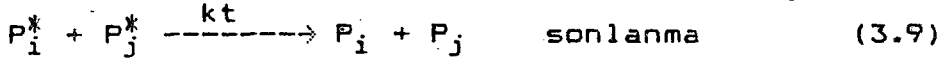
POLİMERİZASYON KİNETİĞİ VE MATEMATİKSEL MODELLEME

Bu bölümde stirenin toluen çözücüsünde ve benzoilperoksit başlatıcısı ile gerçekleştirilen polimerizasyon kinetiği ile ilgili bilgiler verilmiş, gerekli hız denklemleri gösterilmiştir. Ayrıca kesikli ve su soğutma ceketli bir reaktörde oluşan stiren polimerizasyonunun matematiksel modeli geliştirilmiştir.

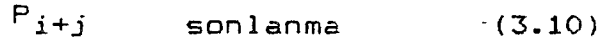
3.1. Polimerizasyon kinetiği

Çözelti içindeki stirenin serbest radikal polimerizasyon kinetiği üzerindeki çalışmalara literatürde çok rastlanmaktadır. Bu radikal polimerizasyonun toluen çözücüsünde yürüyüşüyle ilgili çalışmalar 1950 yıllarında başlamış ve bu güne kadar bir çok amaçlar için devam etmektedir. Burada yapılan çalışmada da gerekli olan verileri ve kinetiği gösteren bilgilerden bahsedilmiştir.

Genel olarak polimerizasyon reaksiyonları başlama, çoşalma ve sonlanma adımlarıyla gerçekleşir. Benzer özellik stirenin bir radikalik başlatıcı yardımıyla toluen çözücüsündeki polimerizasyonunda da görülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda Henrici [14] stirenin polimerizasyonu için bu çalışmada kullanılan hız denklemleriyle ilgili verileri vermiştir. Aşağıda sırası ile verilen polimerizasyon çoşalma reaksiyonu dönüşümsüz olup ancak 327°C den yukarıda dönüşümlü hale gelmektedir.



veya



Bu hız ifadeleri genel olarak aşağıdaki reaksiyon hız denklemine uyduğu kabul edilmiştir.

$$\text{Hız} = k [M]^x [I]^y \quad (3.11)$$

Genel hız ifadesinde monomer x üstel terimi, başlatıcı da y üstel terimi ilereaksiyon hızını etkilemektedirler. x ve y değerleri deneysel olarak hesaplanabilmektedir. Aşağıda verilen hesaplamalar sonunda $x = 1$, $y = 0.5$ bulunmuştur. Literatürde stiren polimerizasyonu için hız denklemlerine çok rastlanmaktadır [5]. Aşağıda bunlar sırasıyla verilmiştir.

a- Başlatıcı bozulma hızı

$$R_I = - k_d [I] \quad (3.12)$$

b- Serbest radikal oluşum hız denklemleri

$$R_I^* = 2 f k_d [I] - k_{po} [M] [R] \quad (3.13)$$

Bu reaksiyonda oluşmuş radikal molekülleri bir anda polimerizasyonu gerçekleştiremezler. Buna neden olarak çözücü moleküllerinin radikali hapsederek engellemesini gösterebiliriz. Bu olayın reaksiyon hızında etkili olduğu kolayca anlaşılabilir. Bu nedenle denklem (3.13) de bir f etkinlik terimi verilmiştir. Brooks [5] çalışmalarında bu etkinlik değerini 0.5 ve 0.6 olarak göstermiştir. Çalışmalarımızda $f=0.5$ değeri alınmıştır. Yalnız radikalın (R) var olma süresi çok kısa olduğundan yukarıdaki denklemde kararlı halde radikal hız terimi sıfır (0) alınabilir ve aşağıdaki eşitlik

$$k_{po} [M] [R] \approx 2 f k_d [I] \quad (3.14)$$

yazılabilir. Matematiksel model hesaplarında radikal konsantrasyonunu bulmak için (3.14) denklemi kullanılmıştır.

c- Polimerizasyon reaksiyon hız denklemi

Polimerizasyon reaksiyon hızında polimer büyüklüklerinin fazlaca etkisi yoktur, çünkü genel hız denklemlerinde derişim değerleri reaksiyon hızını belirlemektedir. Bu nedenle stiren polimerizasyonunun hız denklemini yazarken P_i^* yerine P^* konabilir.

Polimer oluşum reaksiyon hızı aşağıdaki şekilde verilmiştir. Burada k_t hız ifadesi iki sonlanma reaksiyonlarının toplamıdır.

$$R_p = k_{po} [M] [R] - k_t [P^*]^2 \quad (3.15)$$

Denklem (3.15) de $k_{po} [M] [I]$ yerine denklem (3.14) deki karşılığı yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$R_p = 2 f k_d [I] - k_t [P^*]^2 \quad (3.16)$$

R oluşumuna benzer şekilde radikal polimeri (P^*) ninde yaşam süresi kısadır. Bu nedenle polimer radikalinin oluşum hızında çok küçüktür. Denklem (3.16) da reaksiyon hız terimi sıfır alınır. Böylece aşağıdaki denklem elde edilir.

$$[P]^* = (2 f k_d [I] / K_t) \quad (3.17)$$

Denklem (3.17) denklem (3.11) de verilen y üstel teriminin değeriyle benzerlik göstermektedir. Bu ise literatürden verilen değerlerle uyum içinde olduğunu gösterir.

d- Monomer hız ifadesi

$$R_M = - k_{po} [M] [R] - k_p [M] [P^*] \quad (3.18)$$

Monomerden ilk oluşan radikallerin zincir oluşturma hızları, polimer radikallerinden meydana gelen daha uzun zincirli polimerizasyon oluşum hızından düşüktür. Buna neden

olarakta harcanan monomer miktarı gösterilebilir. Böylece aşağıdaki denklem elde edilir.

$$R_M = k_p [M] [P^*] \quad (3.19)$$

Denklem (3.17) yukarıdaki denklemle birleştirilirse ve $f=0.5$ alınırsa aşağıdaki denkleme dönüşür.

$$R_M = k_p [M] \left[\frac{2 f k_d [I]}{k_t} \right]^{0.5} \quad (3.20)$$

$$R_M = k_p \left[\frac{k_d}{k_t} \right]^{0.5} [M] [I]^{0.5} \quad (3.21)$$

$$R_M = k [M] [I]^{0.5} \quad (3.22)$$

Böylece denklem (3.11) de verilen hız denkleminin aynı olup üstel terimleri literatürle benzerlik halindedir.

Kinetik hesaplamalarla ilgili reaksiyon hız sabitleri için, aktivasyon enerji değerleri (E) ve frekans faktörleri (A) "Polimer Handbook" [15] dan alınmıştır. Herhangi bir sıcaklıkta reaksiyon hız sabitini bulmak için aşağıdaki Arrhenius hız denkleminde faydalanılır (Burada ideal gaz sabiti (R) aktivasyon enerji değerlerinin içinde verilmiştir.). Her bir reaksiyon adımı için sabitler Tablo-3.1 de gösterilmiştir.

$$k = A * e^{-(E / T)} \quad (3.23)$$

	E_n	A_n	$k_n(298 K için)$
Başlama	14.897 (K)	$5.95 \cdot 10^{13}$ (sn)	$5.66 \cdot 10^{13}$
Çoşalma	3.557 (K)	$1.06 \cdot 10^7$ (sn)	$1.05 \cdot 10^7$
Sonlanma	843 (K)	$1.25 \cdot 10^9$ (sn)	$7.39 \cdot 10^7$

Tablo (3.1) Polimerizasyon basamaklarındaki Arrhenius eşitliğine ait sabitler ve bunlardan türetilen reaksiyon hız sabitleri.

3.2 Kesikli bir reaktör için stiren polimerizasyonunun matematiksel modeli

Bu kısımda stiren polimerizasyonunun olduğu ceketli karıştırılmalı bir reaktörün matematiksel modeli verilecektir.

Yapılan çalışmada stiren polimerizasyonu reaksiyonu Bölüm-4 de anlatılan kesikli bir reaktörde oluşturulmuştur. Bu reaktörle ilgili tüm sayısal bilgi ve veriler aynı bölümde gösterilmiştir. Burada sayısal bilgisayarda kullanılan izotermal şartlarda bu kesikli reaktör için matematiksel model verilecektir. Sistem izotermal şartlarda olduğundan matematiksel modelde enerji dengeleri kullanılmayacaktır. Aşağıda sırasıyla kütle denkleği ile ilgili modeller verilmiştir.

a- Monomer için kütle denkleği

$$- \frac{d[M]}{dt} = k [M] [I]^{0.5} \quad (3.24)$$

$$k = k_p \left[\frac{k_d}{k_t} \right]^{0.5} \quad (3.25)$$

İlgili denklemin katsayıları denklem (3.23) e göre belirlenmiş ve tablo (3.1) de gösterilmiştir. Toplam reaksiyon hız sabiti k diğer hız sabitlerinin denklemlerinden de elde edilir.

b- Başlatıcı için kütle denkleği

$$- \frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (3.26)$$

Yukarıda verilen matematiksel model çözüm sonuçlarının deneysel verilerle karşılaştırılması için monomer derişimi ile viskozite arasında bir bağlantı kurulması gerekmektedir.

dir. Bunun için yarı deneysel bir denklem geliştirilmiştir. Yahya GÜZEL, Ali Rıza HASAN, Ali Rıza KARAGÖZ, Mustafa ALPBAZ VE Mehmet SAÇAK tarafından türetilen bu denklem kesikli reaktör çalışmalarında kullanılmış, çok ufak farklılıklarla iyi neticeler vermiştir. Bu denklem YARIMM ismi altında aşağıda gösterilmiştir.

$$\mu = \mu_0 + 0.9614386*(PW)^{0.6538325}*(PM)^{0.58871287} \quad (3.27)$$

$$\mu_0 = 3.7266207*10^{-3}*T_{C_0} + 3.0089795*10^{-3}*C_{M_0}^2 - 327.5585*C_{I_0}^3 \quad (3.28)$$

Burada μ_0 sıcaklığa, stiren ve benzoilperoksit derişimlerine bağılı olarak başlangıç viskozitesidir. Her deney şartı için başlangıç viskozitesi hesaplanmakta ve yukarıdaki denklemde verilmektedir. Denklem (3.27)'de PW polimerin ağırlığını, PM ise polimerin mol sayısını göstermektedir.

3.3 Matematiksel modelin sayısal bilgisayarla çözümü

Bu kısımda geliştirilen matematiksel modelin sayısal bilgisayarla çözümü gösterilmiştir. Franks'ın [14] kesikli polimerizasyonlar ile ilgili verdiği programlar, bu çalışmadaki modele uydurularak ve geliştirilerek kullanılmıştır. Bu program bir ana program ile REACT, INT, INTD ve PRNTE alt programlarından ibarettir. İntegrasyon işlemleri Runge-Kutta yöntemiyle yapılmıştır. Sayısal bilgisayar programıyla ilgili tüm bilgiler EK-1'de gösterilmiştir.

3.4 Matematiksel modelin geliştirilmesi için yapılan varsayımlar.

1- Reaktörün tam karıştırıldığı kabul edilip reaktör içindeki bütün bölgelerde derişim ve sıcaklığın sabit olduğu kabul edilir.

2- Yoğunluğun artmasından dolayı hacim azalması ihmal edil-

miştir. Böylece derişimde meydana gelen değişimler reaksiyon esnasında oluşan değişimlere eşittir.

3- Reaksiyon ortamında meydana gelen viskozite değişimlerinin reaksiyon kinetiği üzerinde etkisi yoktur.

4- Radikallerin çözelti içindeki monomer, polimer ve çözücüye iletimi yüzünden doğan iletim hız sabitleri ve bundan oluşan polimer zincir dağılımı ihmal edilmiştir.

5- Radikal taşıyan polimer zincirlerinin farklı uzunlukları aynı kabul edilerek, tek bir polimer zincirinin monomerle reaksiyonunda bir tane hız sabiti (k_p) kullanılmıştır.

6- Başlatıcıdan bağımsız olarak stirenin termal polimerizasyonu ihmal edilmiştir.

B Ö L Ü M I-V

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE APARAT TANIMI.

Bu bölümde stiren radikal polimerizasyonu için yapılan temel deneysel teknikler ve kullanılan aparatlar anlatılmıştır.

4.1 Deneysel Çalışmalarda Yapılan Temel Ölçüm Teknikleri

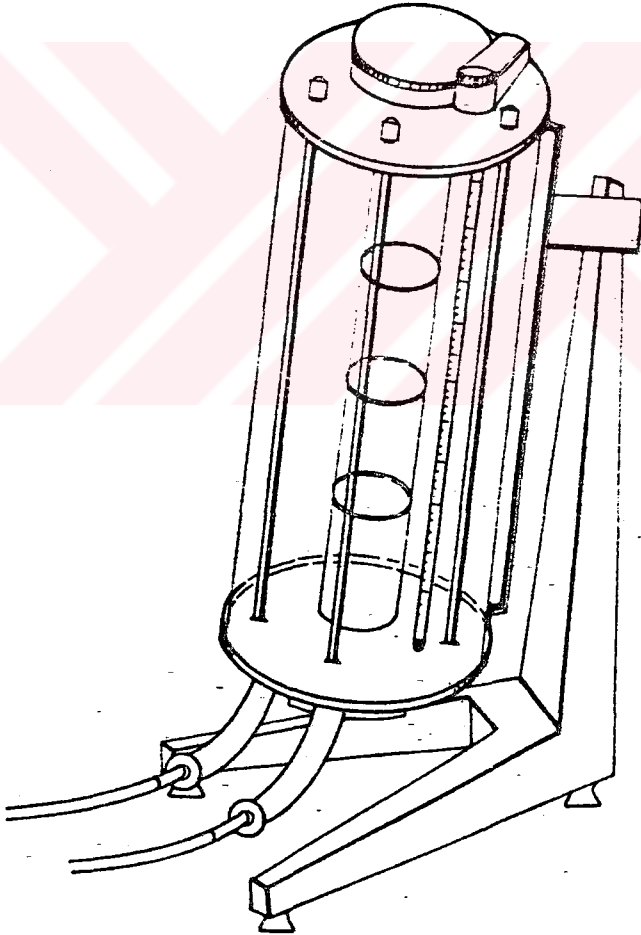
Bu kısımda deneysel çalışmalarda monomer ve polimerin bir takım özelliklerini ve polimer derişimini ölçmek için kullanılan tekniklerden bahsedilmiştir.

4.1.1 Bilya Düşmeli Viskozimetre

Bu viskozimetre on-line ölçümler için kullanılan rotari viskozimetrenin doğruluğunu kontrol etmek için kullanılmıştır. Deney anında belli zaman aralıklarında alınan reaksiyon çözeltisinin viskozitesi ölçülmüştür. Bilindiği üzere reaksiyonun gelişimi, polimerizasyon reaksiyonlarında viskozite ölçümleriyle belirlenmektedir. Bu nedenle bu ölçümlerin çok sağlıklı ve dikkatli yapılması gerekmektedir. Kullanılan viskozimetrenin çalışma yöntemi ve deneysel prensibi aşağıda gösterilmiştir.

Cihaz dikey ile 10° 'lik açı yapan bir silindirden ibaret-

tır. Silindirin içinde çözeltinin bulunduğu ikinci bir silindir vardır. Çözelti ikinci içerisine doldurulur. Viskozite testi bu silindirin içinde yapılır. Dışarıdaki silindir giriş ve çıkışı olan ve su ile doldurulan bir ceket vazifesini görür. Su, bir pompa yardımıyla belli sıcaklığa ayarlanmış, termostattan gelir ve ceket içerisinde dolanarak termostata döner. Ceketin sıcaklığı bir termometre ile okunur. Bu viskozimetre Şekil-4.1 de gösterilmiştir.



Şekil-4.1 Bilya düşmeli viskozimetre

Ölçümler bir bilya yardımı ile yapılır. Ölçüm yapılacak çözeltinin viskozitesine uygun bir bilya seçilir. Çözelti iç silindire doldurulur. Viskozite ölçümleri yapılacak sıcaklığa kadar ceket yardımıyla ısıtılır ve sonra bilya yukarıdan bırakılır. Bilyanın üst çizgi ile alt çizgi arasındaki düşme zamanı bir kronometre yardımıyla belirlenir. Aşağıdaki denklemden viskozite Δt zaman aralığı için c_p olarak hesaplanır.

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{P * t}{P_0 * t_0} \quad (4.1)$$

Hesaplanan viskozite değerleri rotari viskozimetresinin değerlerine temel teşkil eder.

4.1.2 Polimer Derişim Ölçümü

Bu kısımda polimerin derişimini ölçmek için kullanılan analitik ve temel bir ölçümden bahsedilmiştir.

Belirli zaman aralıklarında polimer reaksiyonu gelişimi içerisinde derişim ölçümleri için numuneler alınır ve analiz için saklanır. Alınan numunelerden 5 ml ölçülür ve bir kaptan toplanır. Sonra 50 ml metanole ilave edilerek 55 ml hacıma getirilir. Polistirenin çökmesi gözlenir. Yaklaşık bir saat bekledikten sonra tüm maddenin çöktüğü kabul edilir. Polistiren goach krozesinde süzülür. Desikatörde, polistiren vakum altında tutularak metanolden kurtarılır. Kuruyan polimer terazide tartılarak ağırlığı tesbit edilir. Yüzde dönüşüm aşağıdaki denkleme göre bulunur.

$$DNM = \frac{PW}{5 * VMB * 10^{-3} * SY} \quad (4.2)$$

Bulunan derişim ölçümleri deneysel çalışmalar için dönüşümün zamana göre değişimini vermektedir.

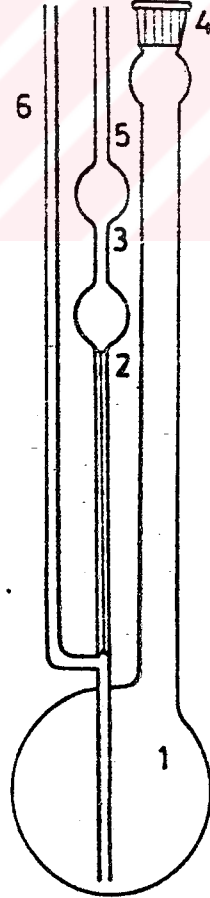
4.1.3 Viskozimetre Yöntemi ile Ortalama Molekül Ağırlığı Bulunması

Bu kısımda viskozimetre ölçümleri yardımıyla Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (VOMA) bulunması tekniğinden bahsedilecektir. Uygulanan deneysel yöntem aşağıda verilmiştir.

Önceki kısımlarda bahsedildiği gibi reaksiyon başında ve reaksiyon süresince belirli zaman aralıklarında derişim ölçmek için numuneler alınmaktadır. Bu numunelerden bir kısmı VOMA'ı bulmak için kullanılmaktadır. Bilindiği gibi çözelti halinde alınan numunelerden alkol yardımıyla çöktürülen polistirenden 0.025 gram alınır ve 5 ml toluen içinde çözülür. Elde edilen çözeltinin derişimi ağırlıkça 0.5 C dir (C = gr polimer/100 ml toluen). Bu hacimdeki çözeltiye sırayla 1, 2 ve 3 ml toluen ilave edilerek, 0.417, 0.313 ve 0.227 C'lerde çözeltiler elde edilir. Bu farklı derişimdeki çözeltiler Ubbelohde viskozimetresinde viskoziteleri ölçülür. Bu tip bir viskozimetrede viskozite ölçümleri çok bilinen bir tekniktir. Ancak bu viskozimetreye yapılan ölçümler aşağıda kısaca verilmiştir.

Viskozimetre ölçümlerinde kullanılan Ubbelohde viskozimetresi Şekil-4.2 de gösterilmiştir. Burada çözelti 1 numaralı hazneye 4 noktasından konur. Sonra 6 numara ile gösterilen sol taraftaki borunun ucu parmak ile kapatılır. 4 Noktasında bir puar yardımıyla basınç yaptırılır. Çözelti 5 numaralı ortadaki kılcal boru içerisinden en üstteki balyona doldurulur. Sonra basınç kaldırılarak parmak çekilir. Çözeltinin 3 ve 2 nolu noktalar arasında serbestce akması

sağlanır ve akış süresi (t) kronometre yardımıyla bulunur. Önce polimerin 0.5 C derişiminde olan çözeltisi 1 nolu hazneye konur. Viskozimetre ölçümlerinde yukarıdaki tekniğe göre (t) akış süresi belirlenir. Sonra bu çözeltiye sırasıyla 1, 2 ve 3 ml toluen ilave edilerek bir önceki parağrafta izah edilen polimer derişimleri elde edilir. Burada yapılan viskozite ölçeklerinde 6 numara ile gösterilen kılcal borunun varlığından dolayı 1 nolu haznedeki seviye değişmelerinin akış sürelerini tesbitinde etkisi olmaktadır. Ubbelohde viskozimetresinin bu yöndeki kolaylığından dolayı Oswalt viskozimetresinden üstündür. Ayrıca benzer yöntemle toluen veya saf çözücünün akış süresi (t) belirlenir.



Şekil-4.2 Ubbelohde Viskozimetresi

Yapılan akış süresi tesbitlerinden sonra aşağıdaki denkleme göre bağıl viskoziteleri bulunur.

$$\eta_R = t/t_0 \quad (4.3)$$

Bağıl viskoziteden de spesifik viskoziteye geçilir.

$$\eta_S = \eta_R - 1 \quad (4.4)$$

Her konsantrasyona karşılık gelen intrinsik viskoziteler de aşağıdaki eşitliğe göre bulunur.

$$\eta_I = \eta_S / C \quad (4.5)$$

Bu bulunan intrinsik viskoziteler derişimlere karşı grafiğe geçirilir ve buradan extrapole edilerek sonsuz seyreltik çözeltideki mutlak viskozite bulunur.

$$[\eta] = [\eta_S / C]_{C=0} \quad (4.6)$$

Aşağıda örnek olarak alınan deney şartı için intrinsik viskozimetreden mutlak viskozitenin elde edilmiş şekli gösterilmiştir.

Bulunan mutlak viskozite değerinden yararlanarak "Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı" bulunur.

$$[\eta] = K (\bar{M}_V)^\alpha \quad (4.7)$$

Yukarıdaki hesaplama için K ve α sabitleri çok iyi tesbit edilmesi gerekmektedir. Bu değerler polimerin cinsi, molekül ağırlığının büyüklüğü, çözücünün cinsi ve sıcaklığa bağlı olarak (T = 30°C de, toluen çözücüsünde polistiren için ; K = 9.2 10⁻⁵ , α = 0.72) alınmıştır [16].

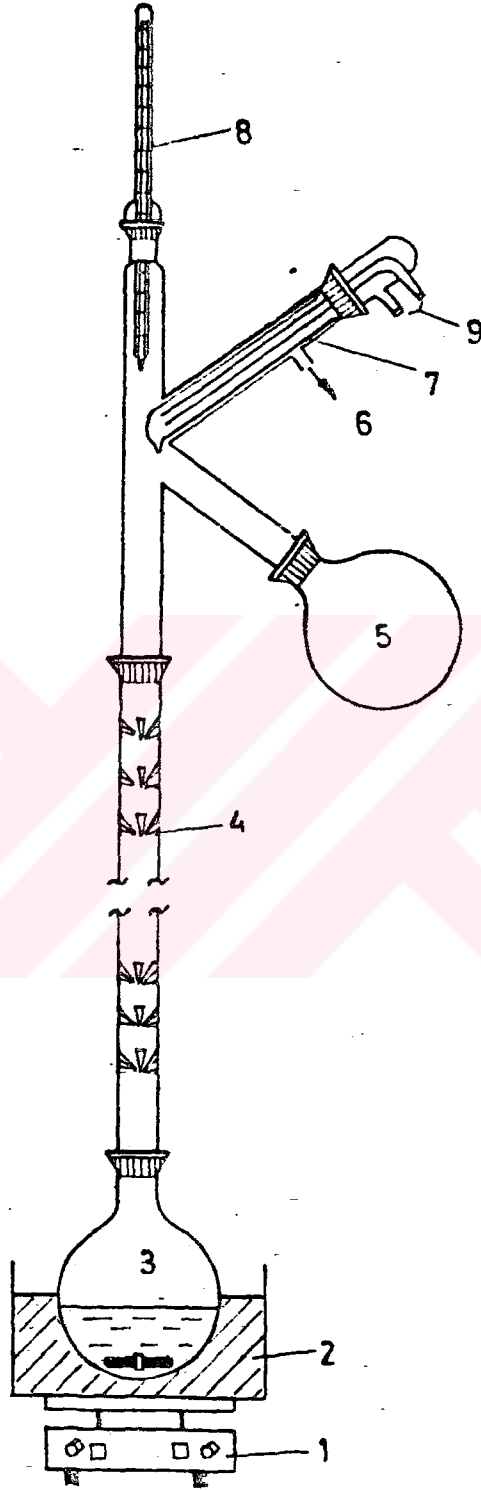
4.1.4 Stirenin Hazırlanma Birimi

Önce stiren, Üretiminin yapıldığı YAR-PET'den, ham olarak alınır. İçerisinde bir çok safsızlık ve polistiren bulunmaktadır. Deneylerin yapılabilmesi için bu ham stirenin saflaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla yapılan çalışma için stiren saflaştırma birimi kurulmuştur. Şekil 4.2 de bir stiren saflaştırma birimi gösterilmiştir. İlgili birim polimer teknolojisinde ve araştırmalarda çok kullanılmaktadır. Bu nedenle birim ile ilgili kısımlar şekilde gösterilmiştir ve bu kısımda anlatılacaktır.

Ham stiren önce %20'lik NaOH çözeltisiyle ayırma hunisinde çalkalanarak 10 dakika kadar yıkanır. Sonra bir iki dakika kadar bekletilerek fazlar birbirinden ayrılır ve alt fazdaki su boşa akıtılır. Bu işlem iki defa tekrarlanır. Sonunda stirenin safsızlıklardan uzaklaştığı kabul edilerek, ortamda kalan NaOH'in yıkama işlemi bu defa saf su ile yapılır. Elde edilen stiren bir miktar suyu çözdüğünden bunu kurutmak için içerisine $CaCl_2$ atılır. $CaCl_2$ 'den kurtarmak için bu çözelti süzülür. Süzülen stiren 20-30 mmHg vakum altında Şekil-4.3 de gösterilen sistemde destile edilir. Böylece deney için gerekli stiren hazırlanmış olur.

Şekil-4.2 deki Stirenin saflaştırma birimine ait açıklamalar.

- 1- Mağnetik karıştamalı ısıtıcı
- 2- Yağ banyosu
- 3- Destile için hazırlanmış ham stiren
- 4- Vigros kolon
- 5- Destile stirenin toplama balonu
- 6- Vakum deliği
- 7- Parmak soğutucu
- 8- Termometre
- 9- Soğutma suyu giriş ve çıkışı



Şekil-4.3 Stirenin saflastırma birimi

4.1.5 Benzoilperoksit Hazırlama Birimi

Stirenin polimerleşmesi için başlatıcı olarak benzoilperoksit kullanılmaktadır. Ancak reaksiyon için kullanılan benzoilperoksitin de saf olması gerekmektedir. Benzoilperoksit kararsız bir madde olduğundan ve içerisinde su bulundurduğundan saflaştırma işlemi gerekmektedir. Ayrıca benzoilperoksit üzerinde yapılan madde dengelerinin doğru hesaplanabilmesi için reaksiyona giren benzoilperoksitin miktarının tam olarak bilinmesi gerekmektedir. Benzoilperoksitin reaksiyon yöntemleri aşağıda anlatılmıştır.

Yaklaşık 50 gram benzoilperoksit 200 ml kloroform içinde çözülür, çözelti süzgeç kağıdından süzülür ve 500 ml metanol içine dökülür. Bu çözeltide tuz-buz karışımında soğutularak benzoilperoksit kristallendirilir. Kristaller süzgeç kağıdında süzülür, süzgeç kağıdı üzerinde kalan kristaller metanol ile bir kaç defa yıkanır. Kristaldeki metanol desikatörde vakuma tabi tutularak uzaklaştırılır. Bu şekilde %99.3 saflığında benzoilperoksit elde edilir ve polimerizasyon reaksiyonu için kullanılır.

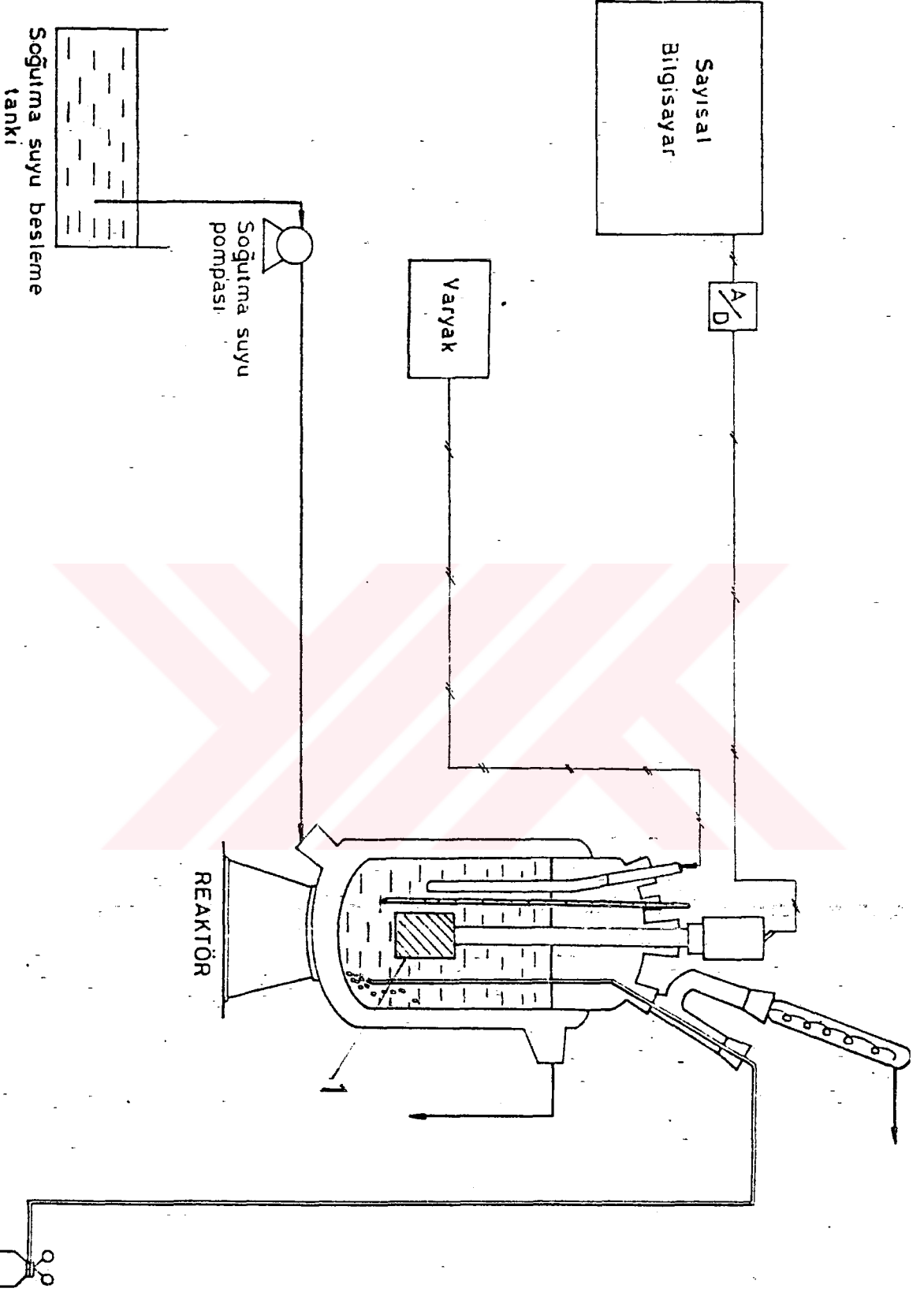
4.2 On-line Ölçmeler için Kullanılan Teknikler

Bu kısımda sayısal bilgisayarla on-line bağlı bulunan viskometrenin ve bu amaçla kullanılan diğer birimler anlatılacaktır.

4.2.1 Rotari Viskozimetresi

Bu kısımda stirenin polimerleşmesi esnasında meydana gelen viskozite değişmesini ölçen ve bu değişimleri sayısal bilgisayarda grafik olarak gösteren bir cihazdır. Bu cihaz polimer reaktörünün en üstünden 29/32'lik rodaj yardımıyla

sisteme girmektedir Şekil-4.4.1 Bu viskozimetre bir rotari viskozimetresidir. Çalışma prensibi olarak bir motor yardımıyla bir mil dönmektedir. Bu mil dönme esnasında bir güç çekmektedir. Viskozimetrenin batırıldığı çözeltinin viskozitesi arttıkça milin aynı hızda dönebilmesi için daha fazla güç sarfetmesi gerekmektedir. Bu farklı dönme ve güç çekme özellikleri viskozite değişimlerinden oluşmakta ve viskozite ölçümleri için temel teşkil etmektedir. Bu güç çekme farkı bir elektronik devre yardımıyla sayısal bilgisayara gelmekte ve A/D çeviricisiyle bilgisayardan okunmaktadır. Bu cihazın bilgisayar ile ilgili bağlantı ve on-line ölçme programları daha ileriki kısımlarda görülecektir. Viskozite artımlarından dolayı, meydana gelen akış farklılıklarını önleyip benzer akış yapısını elde etmek için milin etrafı bir muhafaza ile çevrilmiştir. Ancak akışın sürkülasyonunu temin etmek için muhafazanın etrafına delikler açılmıştır. Cihaz pıncıten yapılmıştır ve herhangi bir korozyona karşı dayanıklıdır. Sudaki sıcaklık değişmelerinden dolayı oluşan viskozite değişmelerini gözleyebilecek kadar hassas yapılmıştır. Sistemin tüm fiziksel özellikleri ve şekli Şekil-4.4'de gösterilmiştir. Bu viskozimetrenin grafik ile gösterdiği viskozite değerlerinin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu araştırmada, yapılan bütün deneysel çalışmalarda rotari viskozimetresiyle viskozite ölçümleri yapılırken çeşitli zaman aralıklarında numuneler alınarak, bilya düşmeli viskozimetrede ölçümler analitik olarak yapılmış ve rotari viskozimetresinin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu sistemle ilgili tüm kalibrasyon eğrileri ve deneysel çalışmalar EK-4' verilmiştir. Deneyler sonunda bu viskozimetrenin mili ile muhafaza arasında polimer çözeltisi kaldığından, bu cihazın zaman zaman toluen ile yıkanması gerekmektedir.



Şekil-4-4Stirenin radikal polimerizasyonunun olduğu

çekelli reaktör.

4.2.2 A/D Çeviriciler

Viskozimetreden gelen analog sinyalleri sayısal sinyallere çeviren bir karttır. 8 Bit gücündedir.

4.2.3 Sayısal Bilgisayar

On-line viskozite ölçümlerini yapabilmek için DATA-80 marka sayısal bilgisayar kullanılmıştır. Turbo sistemi yardımıyla 12 MHz hızındadır. 64 KB, RAM 640 KB özelliklerine sahiptir.

4.2.4 On-line Ölçümler için Geliştirilen Bilgisayar Programı

Rotari viskozimetresinden alınan sinyaller bir A/D çeviricisi yardımıyla bilgisayara gelmekte ve bir program yardımıyla da viskozimetrenin zamana göre değerlerini bir grafik halinde göstermektedir. Bu program yardımıyla reaksiyon anında meydana gelen viskozite değişimlerini çok rahat gözlemekte ve reaksiyon gelişimi hakkında bilgiler elde edilmektedir. Daha sonra bir empirik denklem yardımıyla viskozite değerleri stiren yüzde dönüşümlerine çevrilmektedir. Bu programla ilgili tüm programın dökümü EK-1'de gösterilmiştir.

4.3 Kesikli Reaktörün Özellikleri

Stiren polimerizasyonu için kapaklı ve ceketli reaktör kullanılmıştır. Reaktörün yapıldığı malzeme dökme camdır. Boyutları $a = 22.0$ cm boyutunda, $b = 10.5$ cm çapındadır. Toplam hacmi 1.1 lt alınmaktadır. Reaktör kapağı dört ağızlıdır. Bunların ortasında rotari viskozimetre girmektedir. Bir tarafından ısıtıcı girerken öbür tarafından termometre ile sıcaklık ölçülmektedir ve aynı yerde reaksiyonu başlat-

mak için benzoilperoksit dökülmektedir. Dördüncü ağızdan toluenin kaçmaması için geri soğutucu takılmış ve azot gönderilmiştir.

4.4 Deneysel Çalışma Yöntemi

Burada polimerizasyon reaksiyonu için yapılan deney yöntemi anlatılmıştır. Deney esnasında yapılan bir deney için çalışma şartları verilmiştir. Bir önceki kısımda saflaştırılması anlatılan stirenden 770 ml ve toluenden 330 ml alınarak toplam 1100 ml çözelti hazırlanır ve reaktör içine konur. Varyakın belli bir konumu için ısıtıcıya akım vererek ısıtılır. Sıcaklık 90 °C ye geldiğinde belli süre reaktörün bu derecede kalması sağlanır. Aynı zamanda soğutma suyu çeketi su akımı ile, 90 °C sıcaklığı değiştiği zaman, tekrar aynı dereceye getirilir. Reaktör istediğimiz çalışma şartlarına ulaştıktan sonra, sistemin üzerine 7.7 gram (% 1'lik) benzoilperoksit akıtılarak reaksiyon başlatılır. Reaksiyona başlaması ile birlikte meydana gelen viskozite değişimleri on-line olarak bilgisayara aktarılır ve bilgisayarda reaksiyon süresince gözlenir. Viskozite değişimlerinden reaksiyonun geliştiği ve bittiği anlaşılır. Viskozite önce artarak reaksiyon gelişimini gösterir sonrada viskozitenin sabit kalmakla reaksiyonun bittiği anlaşılır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan, ortamda açığa çıkan ısı, sıcaklığı 90 °C'den daha yüksek değerlere çıkartır, bu ise demin anlatıldığı gibi sistem izotermik çalışması gerektiğinden, soğutma suyunu idare ederek 90 °C ye düşürülür. Reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı, oluşan sıcaklık reaksiyonu hızlandıracaktır. Böylece daha fazla madde reaksiyona girerek ısıyı daha da artıracaktır. Bu nedenle benzoilperoksitin sisteme atılmasıyla oluşan sıcaklık artımını kısa sürede 90°C ye düşürmek gerekmektedir.

Reaksiyon oluşumunda meydana gelen radikaller hava içinde

ve çözücüde çözünmüş oksijenler ile ölmektedirler. Bu nedenle reaksiyon başlatılmadan önce ve reaksiyon süresince reaktörün içerisinden azot gazı geçirilir. Böylece boczucu etkideki oksijen gazları ortamdandan uzaklaştırılır.

4.5 Toplam Deney Düzenesi

Şekil-4.4 kullanılan toplam deney düzenesi gösterilmiştir. Burada soğutma suyu pompasıyla reaktörün soğutma ceketinden su geçirilir. Reaksiyon oluşmasıyla meydana gelen sıcaklık artması bununla önlenir. Isıtıcı bir varyak yardımıyla ısıtılır. Varyanın çeşitli konumlarında istenilen ısı miktarları elde edilir. Bir azot tüpünden sisteme, dip taraftan azot gönderilir. Kaçan toluenin geri dönmesi için bir geri soğutucu sisteme takılmıştır. Reaktörün üst tarafından rodajlı olarak rotari viskozimetre takılmış ve bir hatla sayısal bilgisayara bağlanmıştır.

B Ö L Ü M - V

SONUCLAR

Bu bölümde deneysel verilerle teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır. Geliştirilen modelin deneysel verilere uyumluluğu gösterilmiştir.

Yapılan araştırmada önce polimerizasyon reaksiyonunun en uygun işletme şartları araştırılmıştır. Bunun için öncelikle kullanılan rotari viskozimetresinin ilisen viskozite değerlerine karşı duyarlılığı incelenmiştir. Bundan sonra çeşitli işletme şartlarında hacimsel olarak küçük bir reaktörde ön denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde reaksiyon sıcaklığı, stiren yüzdesi ve benzoilperoksit yüzdeleri değiştirilerek reaksiyon boyunca meydana gelen viskozite değişimleri on-line rotari viskozimetresinde gözlenmiştir. Bu viskozimetrenin hassasiyeti üzerinde reaksiyon için uygunluğuna kanaat getirilince diğer denemelere geçilmiştir.

Bölüm IV. de gösterilen boyutdaki reaktörde polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda çeşitli sıcaklıklar benzoilperoksit ve stiren yüzdelerine göre

denemeler yapılmış burada denemeler süresince yüzde dönüşüm ve molekül ağırlıkları bulunmuştur. Ayrıca tüm denemeler boyunca bilya düşmeli viskozimetre rotari viskozimetresinin kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. En uygun işletme şartları arasında öncelikle endüstride çok kullanılan işletme şartları düşünülmüş sonrada yüzde dönüşüm değerlerinin büyüklüğüne bakılmış ve nihayet bu şartlarda prosesin kontrol edilebilirlik özellikleri araştırılmıştır.

Yapılan çalışmada uygulanan tüm işletme şartları Tablo-E.4.1 de gösterilmiştir. Örnek olarak bu tablodaki ilk deney şartlarındaki deneysel sonuçlar göz önüne alındığında sonuçların istenilen düzeyde olduğu görülmektedir. Şöyle ki; viskozite ölçüm değerleri dönüşüm ve rotari viskozimetresinin polimer reaksiyonu açısından iyi olduğu söylenebilir. Buna benzer şekilde diğer işletme şartlarında sonuçlar, Sekil-E.4.1-8 ler de gösterilmiştir. Sıcaklık, benzoilperoksit miktarı ve stiren miktarı olmak üzere işletme şartlarından ikisini sabit tutarak birisindeki değişiklik etkisi reaksiyon ürünlerinde gözlenmiştir. Ancak burada üzerinde durulan en önemli husus dönüşümlerle orantılı olarak viskozite değişimlerinin on-line viskozimetreden okunan değerlerinde bu özellikleri yansıtmasıdır. Burada üzerinde durulması gereken en önemli nokta derişimlerde ve işletme şartlarında meydana gelen derişimlerin on-line viskozimetre ile gözlenebilir hale gelmesidir.

Sonuçta $T=90^{\circ}\text{C}$ de, % 70 stiren ve % 0.5 benzoilperoksit bulunduran şartlar en uygun şart olarak alınmıştır. Bu deneysel çalışmalarda bir önceki kısımda anlatılan deney şartlarında oluşan polimer reaksiyonuna çeşitli miktartarlarda inhibitör katılmıştır ve bu inhibitörün etkisi gözlenmiş-

tir. Şekil-E.4.9-11 den de görüleceği gibi hidrokinon inhibitörünün etkisi on-line rotari viskozimetresi tarafından hemen algılanarak grafik olarak bilgisayarda gözlenmiştir. Buradanda anlaşılacağı üzere viskozimetre etkileri rahatlıkla gösterebilmekte ve reaksiyonun gidisi hakkında bilgi vermektedir. Bu deneysel çalışmaların yanında ayrıca "Viskozite Ortalama Molekül Ağırlıkları"da (VOMA) bulunmuştur. Tablo-E.3.4 de tüm deney şartları için bulunan (VOMA) verilmiştir.

Teorik çalışmalarda ise Bölüm-III de anlatılan matematiksel model DYFLO paket programıyla çözülmüş, çözüm sonuçları zamana karşı viskozite dönüşüm olarak tanınmıştır. Tablo-E.3.1 de verilen tüm işletme şartları için teorik hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca ortalama molekül ağırlıkları hesap edilmiş deneysel olanlarıyla karşılaştırılmıştır. Viskozite ve dönüşümüne ait teorik ve deneysel sonuçlar da karşılaştırılmış ve birbirleriyle uyum içerisinde oldukları gösterilmiştir. Bu sonuçlardan da görüleceği gibi modelle sayısal bilgisayar uyum içindedirler.

Yapılan araştırmada genel olarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

1. On-line olarak bilgisayara bağlanmış ve bilgisayarda viskozite değişimlerini grafik olarak veren rotari viskozimetresi polimerizasyon gelişimini göstermesi açısından kullanılabilir bir cihaz olduğu anlaşılmıştır.

2. İkinci bölümde de anlatıldığı gibi polimerizasyon reaksiyonlarının polimer gelişiminin gözlenmesi ve polimerin derişiminin kontrolü direkt derişim ölçümü yapan cihazlar olmadığından mümkün olamamaktadır. Bu amaçla modele dayalı kontrol sistemleri ve algılayıcıları geliştirilmiştir. On-line rotari viskozimetresinde bu tip kontrol sistemleri için kullanılabilirliği bu araştırmada anlaşılmıştır.

3. Geliştirilen matematiksel modelin polistiren reaktörü için deneysel ve teorik çalışmaların sonucunda uygulanabileceği anlaşılmıştır. Sistem hal değişkenlerinin zamana göre değişimlere iyi bir dinamik sonuç olarak bulunmuştur.

4. Teorik çalışmalarda dönüşümden viskoziteyi elde edebilmek için "YARIMM" adı altında bir denklem geliştirilmiştir. Bu denklem yardımıyla teorik olarak geliştirilen matematik modelde viskozite teorik değerleri elde edilebilmekte ve deneysel değerlerle karşılaştırabilmektedir. Sonuçta bu denklemin kolaylıkla teorik çalışmalar için kullanılabilceği anlaşılmıştır.

B Ö L Ü M -VI

Ö N E R İ L E R

Yukarıda yapılan sonuçların ışığı altında önerileri kısaca sıralayabiliriz.

1. Araştırmalar sonunda elde edilen en uygun işletme şartları çeşitli kontrol mekanizmaları denenebilir. Bunlar; PID, IMS, Predicted kontrol mekanizmaları olabilir.
2. Deneysel çalışmalar belli bir soğutma suyu akış hızında bir Q ısısı altında yapılarak yeni bir takım dinamik deneyler gerçekleştirilebilir. Şöyleki; belli sabit Q ısısı ve soğutma suyu akış hızında reaksiyon oluşturulur. Meydana gelen reaksiyon ısısından reaktör içi soğutma suyu sıcaklıkları değişir ve ayrıca sıcaklığın etkisiyle derişim değişimleri de gözlenebilir. Buradan sistem dinamik modeli yapılarak deneysel ve teorik sonuçlar birbiriyle karşılaştırılır.
3. Kontrol amacıyla ayarlanabilen değişkenlerin seçimi ve bununla ilgili bir takım dinamik deneyler bu sistem için yapılabilir.
4. Stirenin homopolimerizasyonu yerine biraz daha karmaşık olan kopolimerizasyonunun modellenme ve dinamik özellikleri incelenebilir.

5. On-line ölçüm yapan rotari viskozimetresi bir takım organik bileşiklerin oluştuğu reaksiyonlarda kullanılıp dinamik ve kontrol çalışmaları yapılabilir.



KAYNAKLAR

- [1]. M.M.Horikx and J.J.Hermans, "Application of the Steady State Method to Benzoyl Peroxide Initiated Polymerization of Styrene" Laboratory for Inorganic and Physical Chemistry University of Groningen, The Netherlands. Vol.XI, No.4 pp. 325-352 (1953).
- [2]. S.L.Kapur, "Chain Transfer in the Peroxide Catalyzed Polymerization of Styrene" National Chemical Laboratory Poona, India Vol.XI, No.5, pp.399-408 (1953).
- [3]. Alan D. Schmidt, W.Harman Ray "The dynamic behaviour of continuous polymerization reactors-1 isothermal solution polymerization in a CSTR", Department of Chemical Engineering, University of Wisconsin, Madison, WI 53706, U.S.A. Chemical Engineering Science, Vol.36, pp.1401-1410 (1981).
- [4]. N.F.Umoh⁺, P.Harriott^{*}, R. Hughes "Temperature Dynamics and start-up of a continuous Flow Stirred Tank Polymerization reaktor".* Department of Chemical Engineering, Cornell University, Ithaca, NY (U.S.A.),⁺Department of Chemical Engineering, University of Salford, Salford M5 4WT (Gt.Britain). The Chemical Engineering Journal, 21 (1981) 85-99

- [5]. B.W.Brooks "Dynamic behaviour of a continuous-flow polymerization reaktor". Department of Chemical Engineering, Loughborough University of Teknology, Loughborough, Leicesfershire LE11 3TU, England, Chemical Engineering Science Vol.36 pp. 589-593
- [6]. Yoshihiro Moteki, Yasumasa Arai Shove Denko K.K., Tokyo, Japon "Operation Planning and Quality Design of a polimer Process, IFAC
- [7]. George Stephanopoulos, Chemical Process Control: An introduction to theory and practice, (1984)
- [8]. E.G. Gilles, "Some New Approaches For Controlling Complex Process in Chemical Engineering" Universitat Stuttgart, Stuttgart, West-Germany. Proc of 3ra Int.Cont. on Chem. Process Control, (1986) 689-747
- [9]. J.H.Jo, S.G.Bankoff, "Digital Monitoring and Estimation of Polimerization Reaktors", Chemical Engineering Department Northwestern University Evanston, AIChE Journol (Vol.22 No 2) March 1976, 361-368
- [10]. S.Ar. Papadopoulou, " Continuous Estimation of the Chain Length Distrubution in Polimerization Reaktor: Kalman Filtering Considering Gel-Permatation Choromotografic Measurements" Institat für systemdynamik und Regelungstechnik, Universitat Stuttgart Pfaf-Aen-

waldring 9, D-7000 Stuttgart 80, F.R.G. IFAC

- [11]. J.F.MacGregor, D.J.Kozub, A. Penlidis, A.E. Hamielec
"State Estimation for Polymerization Reactor",
Mc. Master Institute for Polimer Production
Technology Department of Chemical Engineering
Mc. Master Unyversity Hamilton, Ontario,
Canada L8S4L7. IFAC
- [12]. D. Picque , G. Corrieu, "New Instrument for On-line
Viscosity Measurement of Fermantation Media"
Laboratoire de Genie des Procedes Biotechno-
logiques et Agroalimentaries, Biotechnology
and Bioengineering, Vol. 31 pp. 19-23. (1988)
- [13]. V.K. Tatkar, R.E.Gilbert, D.C.Timm "Modern and Clas-
sical Control Techniques Applied ton an Anionic
Polystiren Reactor" Dept. of Chemical Enginee-
ring, Univ. of Nebraska lincoln, NE 68588-0126
- [14]. Henrici-Olive, G. and S. Olive, "Polymerization Kata-
lyse-Kinematik-Mechanismen" Verlag Chemie,
Weinheim (1969).
- [15]. Roger G.E.FANKS "Modelling and Simulation
in Chemical Engineering" Senior Consultant:
Engineering Computation and Analysis Engi-
neering Department E.I.Du.PONT DE MEMOURS&Co.
INC.(1972).
- [16]. Bradrup, J. and Immergut, E.H. (eds), "Polymer Hand-
book", John Willey and Sons., Inc., New
York, (1975).

- [17]. Robert H. Perry / Cecil H. Chilton (eds), "Chemical Engineers' Handbook" fifth Edition, McGRAW-HILL, Kogakusga, Ltd. Japon (1973).



EK-1

ON-LINE BİLGİSAYAR ÇÖZÜMLERİ İÇİN BİLGİSAYAR PROGRAMI

a- Viskozite değerlerini monitörde grafik olarak gözlemek için bilgisayar programı

```
5 N=1
10 KEY OFF
15 SCREEN 2,0,0
20 TIME$="00:00:00"
30 CLS
40 DIR=(3300),M(3300)
70 DIR Y(3300),TR(3300)
80 LOCATE 10,20
90 BEEP
100 INPUT"ANALOG SIGNAL GAIN SELECTED";DELTA
102 BEEP
105 LOCATE 12,20
110 INPUT"CHARD SPEED SELECTED";R
112 BEEP
120 E=R
141 I=I-I
220 CLS
221 GOSUB 3000
230 LINE-(10,30)-(10,340)
240 LINE (10,30)-(717,30)
250 LINE (717,30)-(717,340)
260 LINE (10,340)-(717,340)
270 LOCATE 1,3:PRINT "
"
275 LOCATE 2,64:PRINT"DATE"
280 LOCATE 1,3:PRINT "TIME sn"
285 LOCATE 2,71:PRINT DATE$
290 LOCATE 1,71:PRINT CHR$(77);CHR$(65);CHR$(89)
295 LOCATE 1,75:PRINT"CONF."
300 LINE (10,1)-(717,1)
305 LINE (10,4)-(717,4)
310 LINE (10,7)-(717,7)
315 LINE (10,10)-(717,10)
320 LINE(10,13)-(717,13)
325 LINE(10,16)-(717,16)
330 LINE(10,19)-(717,19)
335 LINE(10,22)-(717,22)
340 LINE(10,25)-(717,25)
345 LINE(10,28)-(717,28)
350 LINE(10,31)-(717,31)
355 LINE(10,34)-(717,34)
360 LINE(10,37)-(717,37)
365 LINE(10,40)-(717,40)
370 LINE(10,43)-(717,43)
375 LINE(10,46)-(717,46)
380 LINE(10,49)-(717,49)
385 LINE(10,52)-(717,52)
390 LINE(10,55)-(717,55)
395 LINE(10,58)-(717,58)
400 LINE(10,61)-(717,61)
405 LINE(10,64)-(717,64)
410 LINE(10,67)-(717,67)
415 LINE(10,70)-(717,70)
420 LINE(10,73)-(717,73)
425 LINE(10,76)-(717,76)
430 LINE(10,79)-(717,79)
435 LINE(10,82)-(717,82)
440 LINE(10,85)-(717,85)
445 LINE(10,88)-(717,88)
450 LINE(10,91)-(717,91)
455 LINE(10,94)-(717,94)
460 LINE(10,97)-(717,97)
465 LINE(10,100)-(717,100)
470 LINE(10,103)-(717,103)
475 LINE(10,106)-(717,106)
480 LINE(10,109)-(717,109)
485 LINE(10,112)-(717,112)
490 LINE(10,115)-(717,115)
495 LINE(10,118)-(717,118)
500 LINE(10,121)-(717,121)
505 LINE(10,124)-(717,124)
510 LINE(10,127)-(717,127)
515 LINE(10,130)-(717,130)
520 LINE(10,133)-(717,133)
525 LINE(10,136)-(717,136)
530 LINE(10,139)-(717,139)
535 LINE(10,142)-(717,142)
540 LINE(10,145)-(717,145)
545 LINE(10,148)-(717,148)
550 LINE(10,151)-(717,151)
555 LINE(10,154)-(717,154)
560 LINE(10,157)-(717,157)
565 LINE(10,160)-(717,160)
570 LINE(10,163)-(717,163)
575 LINE(10,166)-(717,166)
580 LINE(10,169)-(717,169)
585 LINE(10,172)-(717,172)
590 LINE(10,175)-(717,175)
595 LINE(10,178)-(717,178)
600 LINE(10,181)-(717,181)
605 LINE(10,184)-(717,184)
610 LINE(10,187)-(717,187)
615 LINE(10,190)-(717,190)
620 LINE(10,193)-(717,193)
625 LINE(10,196)-(717,196)
630 LINE(10,199)-(717,199)
635 LINE(10,202)-(717,202)
640 LINE(10,205)-(717,205)
645 LINE(10,208)-(717,208)
650 LINE(10,211)-(717,211)
655 LINE(10,214)-(717,214)
660 LINE(10,217)-(717,217)
665 LINE(10,220)-(717,220)
670 LINE(10,223)-(717,223)
675 LINE(10,226)-(717,226)
680 LINE(10,229)-(717,229)
685 LINE(10,232)-(717,232)
690 LINE(10,235)-(717,235)
695 LINE(10,238)-(717,238)
700 LINE(10,241)-(717,241)
705 LINE(10,244)-(717,244)
710 LINE(10,247)-(717,247)
715 LINE(10,250)-(717,250)
720 LINE(10,253)-(717,253)
725 LINE(10,256)-(717,256)
730 LINE(10,259)-(717,259)
735 LINE(10,262)-(717,262)
740 LINE(10,265)-(717,265)
745 LINE(10,268)-(717,268)
750 LINE(10,271)-(717,271)
755 LINE(10,274)-(717,274)
760 LINE(10,277)-(717,277)
765 LINE(10,280)-(717,280)
770 LINE(10,283)-(717,283)
775 LINE(10,286)-(717,286)
780 LINE(10,289)-(717,289)
785 LINE(10,292)-(717,292)
790 LINE(10,295)-(717,295)
795 LINE(10,298)-(717,298)
800 LINE(10,301)-(717,301)
805 LINE(10,304)-(717,304)
810 LINE(10,307)-(717,307)
815 LINE(10,310)-(717,310)
820 LINE(10,313)-(717,313)
825 LINE(10,316)-(717,316)
830 LINE(10,319)-(717,319)
835 LINE(10,322)-(717,322)
840 LINE(10,325)-(717,325)
845 LINE(10,328)-(717,328)
850 LINE(10,331)-(717,331)
855 LINE(10,334)-(717,334)
860 LINE(10,337)-(717,337)
865 LINE(10,340)-(717,340)
870 LINE(10,343)-(717,343)
875 LINE(10,346)-(717,346)
880 LINE(10,349)-(717,349)
885 LINE(10,352)-(717,352)
890 LINE(10,355)-(717,355)
895 LINE(10,358)-(717,358)
900 LINE(10,361)-(717,361)
905 LINE(10,364)-(717,364)
910 LINE(10,367)-(717,367)
915 LINE(10,370)-(717,370)
920 LINE(10,373)-(717,373)
925 LINE(10,376)-(717,376)
930 LINE(10,379)-(717,379)
935 LINE(10,382)-(717,382)
940 LINE(10,385)-(717,385)
945 LINE(10,388)-(717,388)
950 LINE(10,391)-(717,391)
955 LINE(10,394)-(717,394)
960 LINE(10,397)-(717,397)
965 LINE(10,400)-(717,400)
970 LINE(10,403)-(717,403)
975 LINE(10,406)-(717,406)
980 LINE(10,409)-(717,409)
985 LINE(10,412)-(717,412)
990 LINE(10,415)-(717,415)
995 LINE(10,418)-(717,418)
1000 LINE(10,421)-(717,421)
1005 LINE(10,424)-(717,424)
1010 LINE(10,427)-(717,427)
1015 LINE(10,430)-(717,430)
1020 LINE(10,433)-(717,433)
1025 LINE(10,436)-(717,436)
1030 LINE(10,439)-(717,439)
1035 LINE(10,442)-(717,442)
1040 LINE(10,445)-(717,445)
1045 LINE(10,448)-(717,448)
1050 LINE(10,451)-(717,451)
1055 LINE(10,454)-(717,454)
1060 LINE(10,457)-(717,457)
1065 LINE(10,460)-(717,460)
1070 LINE(10,463)-(717,463)
1075 LINE(10,466)-(717,466)
1080 LINE(10,469)-(717,469)
1085 LINE(10,472)-(717,472)
1090 LINE(10,475)-(717,475)
1095 LINE(10,478)-(717,478)
1100 LINE(10,481)-(717,481)
1105 LINE(10,484)-(717,484)
1110 LINE(10,487)-(717,487)
1115 LINE(10,490)-(717,490)
1120 LINE(10,493)-(717,493)
1125 LINE(10,496)-(717,496)
1130 LINE(10,499)-(717,499)
1135 LINE(10,502)-(717,502)
1140 LINE(10,505)-(717,505)
1145 LINE(10,508)-(717,508)
1150 LINE(10,511)-(717,511)
1155 LINE(10,514)-(717,514)
1160 LINE(10,517)-(717,517)
1165 LINE(10,520)-(717,520)
1170 LINE(10,523)-(717,523)
1175 LINE(10,526)-(717,526)
1180 LINE(10,529)-(717,529)
1185 LINE(10,532)-(717,532)
1190 LINE(10,535)-(717,535)
1195 LINE(10,538)-(717,538)
1200 LINE(10,541)-(717,541)
1205 LINE(10,544)-(717,544)
1210 LINE(10,547)-(717,547)
1215 LINE(10,550)-(717,550)
1220 LINE(10,553)-(717,553)
1225 LINE(10,556)-(717,556)
1230 LINE(10,559)-(717,559)
1235 LINE(10,562)-(717,562)
1240 LINE(10,565)-(717,565)
1245 LINE(10,568)-(717,568)
1250 LINE(10,571)-(717,571)
1255 LINE(10,574)-(717,574)
1260 LINE(10,577)-(717,577)
1265 LINE(10,580)-(717,580)
1270 LINE(10,583)-(717,583)
1275 LINE(10,586)-(717,586)
1280 LINE(10,589)-(717,589)
1285 LINE(10,592)-(717,592)
1290 LINE(10,595)-(717,595)
1295 LINE(10,598)-(717,598)
1300 LINE(10,601)-(717,601)
1305 LINE(10,604)-(717,604)
1310 LINE(10,607)-(717,607)
1315 LINE(10,610)-(717,610)
1320 LINE(10,613)-(717,613)
1325 LINE(10,616)-(717,616)
1330 LINE(10,619)-(717,619)
1335 LINE(10,622)-(717,622)
1340 LINE(10,625)-(717,625)
1345 LINE(10,628)-(717,628)
1350 LINE(10,631)-(717,631)
1355 LINE(10,634)-(717,634)
1360 LINE(10,637)-(717,637)
1365 LINE(10,640)-(717,640)
1370 LINE(10,643)-(717,643)
1375 LINE(10,646)-(717,646)
1380 LINE(10,649)-(717,649)
1385 LINE(10,652)-(717,652)
1390 LINE(10,655)-(717,655)
1395 LINE(10,658)-(717,658)
1400 LINE(10,661)-(717,661)
1405 LINE(10,664)-(717,664)
1410 LINE(10,667)-(717,667)
1415 LINE(10,670)-(717,670)
1420 LINE(10,673)-(717,673)
1425 LINE(10,676)-(717,676)
1430 LINE(10,679)-(717,679)
1435 LINE(10,682)-(717,682)
1440 LINE(10,685)-(717,685)
1445 LINE(10,688)-(717,688)
1450 LINE(10,691)-(717,691)
1455 LINE(10,694)-(717,694)
1460 LINE(10,697)-(717,697)
1465 LINE(10,700)-(717,700)
1470 LINE(10,703)-(717,703)
1475 LINE(10,706)-(717,706)
1480 LINE(10,709)-(717,709)
1485 LINE(10,712)-(717,712)
1490 LINE(10,715)-(717,715)
1495 LINE(10,718)-(717,718)
1500 LINE(10,721)-(717,721)
1505 LINE(10,724)-(717,724)
1510 LINE(10,727)-(717,727)
1515 LINE(10,730)-(717,730)
1520 LINE(10,733)-(717,733)
1525 LINE(10,736)-(717,736)
1530 LINE(10,739)-(717,739)
1535 LINE(10,742)-(717,742)
1540 LINE(10,745)-(717,745)
1545 LINE(10,748)-(717,748)
1550 LINE(10,751)-(717,751)
1555 LINE(10,754)-(717,754)
1560 LINE(10,757)-(717,757)
1565 LINE(10,760)-(717,760)
1570 LINE(10,763)-(717,763)
1575 LINE(10,766)-(717,766)
1580 LINE(10,769)-(717,769)
1585 LINE(10,772)-(717,772)
1590 LINE(10,775)-(717,775)
1595 LINE(10,778)-(717,778)
1600 LINE(10,781)-(717,781)
1605 LINE(10,784)-(717,784)
1610 LINE(10,787)-(717,787)
1615 LINE(10,790)-(717,790)
1620 LINE(10,793)-(717,793)
1625 LINE(10,796)-(717,796)
1630 LINE(10,799)-(717,799)
1635 LINE(10,802)-(717,802)
1640 LINE(10,805)-(717,805)
1645 LINE(10,808)-(717,808)
1650 LINE(10,811)-(717,811)
1655 LINE(10,814)-(717,814)
1660 LINE(10,817)-(717,817)
1665 LINE(10,820)-(717,820)
1670 LINE(10,823)-(717,823)
1675 LINE(10,826)-(717,826)
1680 LINE(10,829)-(717,829)
1685 LINE(10,832)-(717,832)
1690 LINE(10,835)-(717,835)
1695 LINE(10,838)-(717,838)
1700 LINE(10,841)-(717,841)
1705 LINE(10,844)-(717,844)
1710 LINE(10,847)-(717,847)
1715 LINE(10,850)-(717,850)
1720 LINE(10,853)-(717,853)
1725 LINE(10,856)-(717,856)
1730 LINE(10,859)-(717,859)
1735 LINE(10,862)-(717,862)
1740 LINE(10,865)-(717,865)
1745 LINE(10,868)-(717,868)
1750 LINE(10,871)-(717,871)
1755 LINE(10,874)-(717,874)
1760 LINE(10,877)-(717,877)
1765 LINE(10,880)-(717,880)
1770 LINE(10,883)-(717,883)
1775 LINE(10,886)-(717,886)
1780 LINE(10,889)-(717,889)
1785 LINE(10,892)-(717,892)
1790 LINE(10,895)-(717,895)
1795 LINE(10,898)-(717,898)
1800 LINE(10,901)-(717,901)
1805 LINE(10,904)-(717,904)
1810 LINE(10,907)-(717,907)
1815 LINE(10,910)-(717,910)
1820 LINE(10,913)-(717,913)
1825 LINE(10,916)-(717,916)
1830 LINE(10,919)-(717,919)
1835 LINE(10,922)-(717,922)
1840 LINE(10,925)-(717,925)
1845 LINE(10,928)-(717,928)
1850 LINE(10,931)-(717,931)
1855 LINE(10,934)-(717,934)
1860 LINE(10,937)-(717,937)
1865 LINE(10,940)-(717,940)
1870 LINE(10,943)-(717,943)
1875 LINE(10,946)-(717,946)
1880 LINE(10,949)-(717,949)
1885 LINE(10,952)-(717,952)
1890 LINE(10,955)-(717,955)
1895 LINE(10,958)-(717,958)
1900 LINE(10,961)-(717,961)
1905 LINE(10,964)-(717,964)
1910 LINE(10,967)-(717,967)
1915 LINE(10,970)-(717,970)
1920 LINE(10,973)-(717,973)
1925 LINE(10,976)-(717,976)
1930 LINE(10,979)-(717,979)
1935 LINE(10,982)-(717,982)
1940 LINE(10,985)-(717,985)
1945 LINE(10,988)-(717,988)
1950 LINE(10,991)-(717,991)
1955 LINE(10,994)-(717,994)
1960 LINE(10,997)-(717,997)
1965 LINE(10,1000)-(717,1000)
1970 LINE(10,1003)-(717,1003)
1975 LINE(10,1006)-(717,1006)
1980 LINE(10,1009)-(717,1009)
1985 LINE(10,1012)-(717,1012)
1990 LINE(10,1015)-(717,1015)
1995 LINE(10,1018)-(717,1018)
2000 LINE(10,1021)-(717,1021)
2005 LINE(10,1024)-(717,1024)
2010 LINE(10,1027)-(717,1027)
2015 LINE(10,1030)-(717,1030)
2020 LINE(10,1033)-(717,1033)
2025 LINE(10,1036)-(717,1036)
2030 LINE(10,1039)-(717,1039)
2035 LINE(10,1042)-(717,1042)
2040 LINE(10,1045)-(717,1045)
2045 LINE(10,1048)-(717,1048)
2050 LINE(10,1051)-(717,1051)
2055 LINE(10,1054)-(717,1054)
2060 LINE(10,1057)-(717,1057)
2065 LINE(10,1060)-(717,1060)
2070 LINE(10,1063)-(717,1063)
2075 LINE(10,1066)-(717,1066)
2080 LINE(10,1069)-(717,1069)
2085 LINE(10,1072)-(717,1072)
2090 LINE(10,1075)-(717,1075)
2095 LINE(10,1078)-(717,1078)
2100 LINE(10,1081)-(717,1081)
2105 LINE(10,1084)-(717,1084)
2110 LINE(10,1087)-(717,1087)
2115 LINE(10,1090)-(717,1090)
2120 LINE(10,1093)-(717,1093)
2125 LINE(10,1096)-(717,1096)
2130 LINE(10,1099)-(717,1099)
2135 LINE(10,1102)-(717,1102)
2140 LINE(10,1105)-(717,1105)
2145 LINE(10,1108)-(717,1108)
2150 LINE(10,1111)-(717,1111)
2155 LINE(10,1114)-(717,1114)
2160 LINE(10,1117)-(717,1117)
2165 LINE(10,1120)-(717,1120)
2170 LINE(10,1123)-(717,1123)
2175 LINE(10,1126)-(717,1126)
2180 LINE(10,1129)-(717,1129)
2185 LINE(10,1132)-(717,1132)
2190 LINE(10,1135)-(717,1135)
2195 LINE(10,1138)-(717,1138)
2200 LINE(10,1141)-(717,1141)
2205 LINE(10,1144)-(717,1144)
2210 LINE(10,1147)-(717,1147)
2215 LINE(10,1150)-(717,1150)
2220 LINE(10,1153)-(717,1153)
2225 LINE(10,1156)-(717,1156)
2230 LINE(10,1159)-(717,1159)
2235 LINE(10,1162)-(717,1162)
2240 LINE(10,1165)-(717,1165)
2245 LINE(10,1168)-(717,1168)
2250 LINE(10,1171)-(717,1171)
2255 LINE(10,1174)-(717,1174)
2260 LINE(10,1177)-(717,1177)
2265 LINE(10,1180)-(717,1180)
2270 LINE(10,1183)-(717,1183)
2275 LINE(10,1186)-(717,1186)
2280 LINE(10,1189)-(717,1189)
2285 LINE(10,1192)-(717,1192)
2290 LINE(10,1195)-(717,1195)
2295 LINE(10,1198)-(717,1198)
2300 LINE(10,1201)-(717,1201)
2305 LINE(10,1204)-(717,1204)
2310 LINE(10,1207)-(717,1207)
2315 LINE(10,1210)-(717,1210)
2320 LINE(10,1213)-(717,1213)
2325 LINE(10,1216)-(717,1216)
2330 LINE(10,1219)-(717,1219)
2335 LINE(10,1222)-(717,1222)
2340 LINE(10,1225)-(717,1225)
2345 LINE(10,1228)-(717,1228)
2350 LINE(10,1231)-(717,1231)
2355 LINE(10,1234)-(717,1234)
2360 LINE(10,1237)-(717,1237)
2365 LINE(10,1240)-(717,1240)
2370 LINE(10,1243)-(717,1243)
2375 LINE(10,1246)-(717,1246)
2380 LINE(10,1249)-(717,1249)
2385 LINE(10,1252)-(717,1252)
2390 LINE(10,1255)-(717,1255)
2395 LINE(10,1258)-(717,1258)
2400 LINE(10,1261)-(717,1261)
2405 LINE(10,1264)-(717,1264)
2410 LINE(10,1267)-(717,1267)
2415 LINE(10,1270)-(717,1270)
2420 LINE(10,1273)-(717,1273)
2425 LINE(10,1276)-(717,1276)
2430 LINE(10,1279)-(717,1279)
2435 LINE(10,1282)-(717,1282)
2440 LINE(10,1285)-(717,1285)
2445 LINE(10,1288)-(717,1288)
2450 LINE(10,1291)-(717,1291)
2455 LINE(10,1294)-(717,1294)
2460 LINE(10,1297)-(717,1297)
2465 LINE(10,1300)-(717,1300)
2470 LINE(10,1303)-(717,1303)
2475 LINE(10,1306)-(717,1306)
2480 LINE(10,1309)-(717,1309)
2485 LINE(10,1312)-(717,1312)
2490 LINE(10,1315)-(717,1315)
2495 LINE(10,1318)-(717,1318)
2500 LINE(10,1321)-(717,1321)
2505 LINE(10,1324)-(717,1324)
2510 LINE(10,1327)-(717,1327)
2515 LINE(10,1330)-(717,1330)
2520 LINE(10,1333)-(717,1333)
2525 LINE(10,1336)-(717,1336)
2530 LINE(10,1339)-(717,1339)
2535 LINE(10,1342)-(717,1342)
2540 LINE(10,1345)-(717,1345)
2545 LINE(10,1348)-(717,1348)
2550 LINE(10,1351)-(717,1351)
2555 LINE(10,1354)-(717,1354)
2560 LINE(10,1357)-(717,1357)
2565 LINE(10,1360)-(717,1360)
2570 LINE(10,1363)-(717,1363)
2575 LINE(10,1366)-(717,1366)
2580 LINE(10,1369)-(717,1369)
2585 LINE(10,1372)-(717,1372)
2590 LINE(10,1375)-(717,1375)
2595 LINE(10,1378)-(717,1378)
2600 LINE(10,1381)-(717,1381)
2605 LINE(10,1384)-(717,1384)
2610 LINE(10,1387)-(717,1387)
2615 LINE(10,1390)-(717,1390)
2620 LINE(10,1393)-(717,1393)
2625 LINE(10,1396)-(717,1396)
2630 LINE(10,1399)-(717,1399)
2635 LINE(10,1402)-(717,1402)
2640 LINE(10,1405)-(717,1405)
2645 LINE(10,1408)-(717,1408)
2650 LINE(10,1411)-(717,1411)
2655 LINE(10,1414)-(717,1414)
2660 LINE(10,1417)-(717,1417)
2665 LINE(10,1420)-(717,1420)
2670 LINE(10,1423)-(717,1423)
2675 LINE(10,1426)-(717,1426)
2680 LINE(10,1429)-(717,1429)
2685 LINE(10,1432)-(717,1432)
2690 LINE(10,1435)-(717,1435)
2695 LINE(10,1438)-(717,1438)
2700 LINE(10,1441)-(717,1441)
2705 LINE(10,1444)-(717,1444)
2710 LINE(10,1447)-(717,1447)
2715 LINE(10,1450)-(717,1450)
2720 LINE(10,1453)-(717,1453)
2725 LINE(10,1456)-(717,1456)
2730 LINE(10,1459)-(717,1459)
2735 LINE(10,1462)-(717,1462)
2740 LINE(10,1465)-(717,1465)
2745 LINE(10,1468)-(717,1468)
2750 LINE(10,1471)-(717,1471)
2755 LINE(10,1474)-(717,1474)
2760 LINE(10,1477)-(717,1477)
2765 LINE(10,1480)-(717,1480)
2770 LINE(10,1483)-(717,1483)
2775 LINE(10,1486)-(717,1486)
2780 LINE(10,1489)-(717,1489)
2785 LINE(10,1492)-(717,1492)
2790 LINE(10,1495)-(717,1495)
2795 LINE(10,1498)-(717,1498)
2800 LINE(10,1501)-(717,1501)
2805 LINE(10,1504)-(717,1504)
2810 LINE(10,1507)-(717,1507)
2815 LINE(10,1510)-(717,1510)
2820 LINE(10,1513)-(717,1513)
2825 LINE(10,1516)-(717,1516)
2830 LINE(10,1519)-(717,1519)
2835 LINE(10,1522)-(717,1522)
2840 LINE(10,1525)-(717,1525)
2845 LINE(10,1528)-(717,1528)
2850 LINE(10,1531)-(717,1531)
2855 LINE(10,1534)-(717,1534)
2860 LINE(10,1537)-(717,1537)
2865 LINE(10,1540)-(717,1540)
2870 LINE(10,1543)-(717,1543)
2875 LINE(10,1546)-(717,1546)
2880 LINE(10,1549)-(717,1549)
2885 LINE(10,1552)-(717,1552)
2890 LINE(10,1555)-(717,1555)
2895 LINE(10,1558)-(717,1558)
2900 LINE(10,1561)-(717,1561)
2905 LINE(10,1564)-(717,1564)
2910 LINE(10,1567)-(717,1567)
2915 LINE(10,1570)-(717,1570)
2920 LINE(10,1573)-(717,1573)
2925 LINE(10,1576)-(717,1576)
2930 LINE(10,1579)-(717,1579)
2935 LINE(10,1582)-(717,1582)
2940 LINE(10,1585)-(717,1585)
2945 LINE(10,1588)-(717,15
```

```

350 TN(S)=Y1(S)/DELTA
420 LINE -(15+-(I-1),335-TN(S-1))-(15+I,335-TN(S))
421 LOCATE 1,12:PRINT USING "EEEE.EE "; X(I)
422 GOTO 460
425 LOCATE 3,1:PRINT USING "EE.EE"; X(I)
427 IF I=43 THEN 430
428 GOTO 432
430 LOCATE 6,1:PRINT USING "EE.EE "; X(43)
432 IF I=85 THEN 435
433 GOTO 440
435 LOCATE 9,1:PRINT USING "EE.EE "; X(85)
440 IF I=127 THEN 450
445 GOTO 460
450 LOCATE 12,1:PRINT USING "EE.EE "; X(127)
460 IF I=169 THEN 480
475 GOTO 490
480 LOCATE 15,1:PRINT USING "EE.EE "; X(169)
490 IF I=211 THEN 510
500 GOTO 515
510 LOCATE 18,1:PRINT USING "EE.EE "; X(211)
515 IF I=253 THEN 530
525 GOTO 540
530 LOCATE 21,1:PRINT USING "EE.EE "; X(253)
540 IF I=285 THEN 560
550 GOTO 660
560 LOCATE 23,1:PRINT USING "EE.EE "; X(285)
660 IF I=700 THEN 2000
610 ADDR=1924
620 OUT ADDR+3,128+2
690 OUT ADDR,255-13
610 A=INP(ADDR+1)
920 OUT ADDR,255-14
930 B=INP(ADDR+1)
940 D=A/(B*256)
950 C=D/163.84
960 OUT ADDR,255
1000 FOR Z=0 TO R:NEXT Z
1030 I=I+1
1035 S=S+1
1050 Y1(S)=Y1(S)+C
1300 X(I)=X
1330 M=M+1
1350 M(I)=M
1380 TIMER ON
1390 X1=TIMER
1400 X=Y1
1440 GOTO 350
2000 FOR H=1 TO 5000:NEXT H
2010 CLS
2020 LOCATE 10,20:INPUT "SAVE DATA FILE NAME";Q#
2030 LOCATE 12,20:INPUT "GRAPHICS NAME";D#
2040 LOCATE 14,20:INPUT "DATE ENTRY";J#
2050 OPEN Q# FOR APPEND AS#2
2060 PRINT#2,M:PRINT#2,Q#:PRINT#2,J#:PRINT#2,D#:PRINT#2,E
2070 FOR I=1 TO R
2080 PRINT#2,X(I),TN(I)

```

- 3000 LINE (15,340)-(15,350)
- 3005 LINE (30,340)-(30,345)
- 3010 LINE (45,340)-(45,350)
- 3015 LINE (60,340)-(60,345)
- 3020 LINE (75,340)-(75,350)
- 3025 LINE (90,340)-(90,345)
- 3030 LINE (105,340)-(105,350)
- 3035 LINE (120,340)-(120,345)
- 3040 LINE (135,340)-(135,350)
- 3045 LINE (150,340)-(150,345)
- 3050 LINE (165,340)-(165,350)
- 3055 LINE (180,340)-(180,345)
- 3060 LINE (195,340)-(195,350)
- 3065 LINE (210,340)-(210,345)
- 3070 LINE (225,340)-(225,350)
- 3075 LINE (240,340)-(240,345)
- 3080 LINE (255,340)-(255,350)
- 3085 LINE (270,340)-(270,345)
- 3090 LINE (285,340)-(285,350)
- 3095 LINE (300,340)-(300,345)
- 3100 LINE (315,340)-(315,350)
- 3105 LINE (330,340)-(330,345)
- 3110 LINE (345,340)-(345,350)
- 3115 LINE (360,340)-(360,345)
- 3120 LINE (375,340)-(375,350)
- 3125 LINE (390,340)-(390,345)
- 3130 LINE (405,340)-(405,350)
- 3135 LINE (420,340)-(420,345)
- 3140 LINE (435,340)-(435,350)
- 3145 LINE (450,340)-(450,345)
- 3150 LINE (465,340)-(465,350)
- 3155 LINE (480,340)-(480,345)
- 3160 LINE (495,340)-(495,350)
- 3165 LINE (510,340)-(510,345)
- 3170 LINE (525,340)-(525,350)
- 3175 LINE (540,340)-(540,345)
- 3180 LINE (555,340)-(555,350)
- 3185 LINE (570,340)-(570,345)
- 3190 LINE (585,340)-(585,350)
- 3195 LINE (600,340)-(600,345)
- 3200 LINE (615,340)-(615,350)
- 3205 LINE (630,340)-(630,345)
- 3210 LINE (645,340)-(645,350)
- 3215 LINE (660,340)-(660,345)
- 3220 LINE (675,340)-(675,350)
- 3225 LINE (690,340)-(690,345)
- 3230 LINE (705,340)-(705,350)
- 3500 LINE (1,335)-(10,335):LINE(1,320)-(10,320)
- 3510 LINE (1,305)-(10,305):LINE(1,290)-(10,290)
- 3520 LINE (1,275)-(10,275):LINE(1,260)-(10,260)
- 3530 LINE (1,245)-(10,245):LINE(1,230)-(10,230)
- 3540 LINE (1,215)-(10,215):LINE(1,200)-(10,200)
- 3550 LINE (1,185)-(10,185):LINE(1,170)-(10,170)
- 3560 LINE (1,155)-(10,155):LINE(1,140)-(10,140)
- 3570 LINE (1,125)-(10,125):LINE(1,110)-(10,110)
- 3580 LINE (1, 95)-(10, 95):LINE(1,80)-(10,80)
- 3590 LINE (1, 65)-(10, 65):LINE(1,50)-(10,50)
- 3600 LINE (1, 35)-(10, 35)
- 4000 RETURN

b- Viskozite deşerlerini monitörde numeriksel olarak gözlemek için bilgisayar programı

```
5 N=:
10 KEY OFF
15 SCREEN 2,0,0
20 TIME$="00:00:00"
50 CLS
60 DIM X(4920),T(4950),TN(4950)
100 INPUT"DATA FILE NAME";Q$
105 CLS :SCREEN 2,0,0
110 OPEN"I",2,Q$
120 INPUTE2,M:INPUTE2,Q$:INPUTE2,T$:INPUTE2,D$:INPUTE2,E
125 GOSUB 230
130 LOCATE 4,70:PRINT Q$
140 LOCATE 5,70:PRINT T$
150 LOCATE 6,70:PRINT D$
160 FOR I=1 TO M
170 INPUTE2,X(I),TN(I)
180 LOCATE 1,14 :PRINT USING"###.## ":X(I)
200 T(I)=X(I)*E
210 LINE (15+(I-1),335-TN(I-1))-(15+I,335-TN(I))
220 NEXT I:CLOSEE2 :END
230 LINE (10,30)-(10,340)
240 LINE (10,30)-(717,30)
250 LINE (717,30)-(717,340)
260 LINE (10,340)-(717,340)
270 LOCATE 1,3:PRINT "
"
280 LOCATE 1,3:PRINT "TIME str"
285 LOCATE 2,71:PRINT DATE$
290 LOCATE 1,71:PRINT CHR$(77);CHR$(65);CHR$(89)
295 LOCATE 1,75:PRINT"CORP."
300 LINE (10,1)-(717,1)
305 LINE (10,4)-(717,4)
310 LINE (10,7)-(717,7)
315 LINE (10,10)-(717,10)
320 LINE(10,13)-(717,13)
3000 LINE (15,340)-(15,350)
3010 LINE (45,340)-(45,350)
3020 LINE (75,340)-(75,350)
3030 LINE (105,340)-(105,350)
3040 LINE (135,340)-(135,350)
3050 LINE (165,340)-(165,350)
3060 LINE (195,340)-(195,350)
3070 LINE (215,340)-(215,350)
3080 LINE (245,340)-(245,350)
3090 LINE (275,340)-(275,350)
```


~~3100 LINE (305,340)-(305,350)~~
~~3110 LINE (335,340)-(335,350)~~
~~3120 LINE (365,340)-(365,350)~~
~~3130 LINE (395,340)-(395,350)~~
~~3140 LINE (415,340)-(415,350)~~
~~3150 LINE (445,340)-(445,350)~~
~~3160 LINE (475,340)-(475,350)~~
~~3170 LINE (505,340)-(505,350)~~
~~3180 LINE (535,340)-(535,350)~~
~~3190 LINE (565,340)-(565,350)~~
~~3200 LINE (595,340)-(595,350)~~
~~3210 LINE (615,340)-(615,350)~~
~~3220 LINE (645,340)-(645,350)~~
~~3230 LINE (675,340)-(675,350)~~
~~3240 LINE (705,340)-(705,350)~~
~~3500 LINE (1,335)-(10,335):LINE(1,320)-(10,320)~~
~~3510 LINE (1,305)-(10,305):LINE(1,290)-(10,290)~~
~~3520 LINE (1,275)-(10,275):LINE(1,240)-(10,260)~~
~~3530 LINE (1,245)-(10,245):LINE(1,230)-(10,230)~~
~~3540 LINE (1,215)-(10,215):LINE(1,200)-(10,200)~~
~~3550 LINE (1,185)-(10,185):LINE(1,170)-(10,170)~~
~~3560 LINE (1,155)-(10,155):LINE(1,140)-(10,140)~~
~~3570 LINE (1,125)-(10,125):LINE(1,110)-(10,110)~~
~~3580 LINE (1,95)-(10,95):LINE(1,80)-(10,80)~~
~~3590 LINE (1,65)-(10,65):LINE(1,50)-(10,50)~~
~~3600 LINE (1,35)-(10,35)~~
4000 RETURN

EK-2

SAYISAL BILGI SAYAR ÇÖZÜMLERİ İÇİN BILGI SAYAR PROGRAMI

BLOCK DATA
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
DATA T,DT,JS,JN,JS4,JS1,IOD,DXA,XA/O,300.,O,O,O,1,1,100*O.O/
END

INITIATION AND DATA SECTION

REAL CI,CM
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
DATA VS/1.1/SM/104.O/SY/O.906/BPM/242.O/
READ(*,*) TC, VMB, YYBP

NOTE!

T=SANIYE OLARAK ZAMAN SY=STIREN YOGUNLUGU
VS=TOPLAM HACIM, SM=STIRENIN MOL AGIRLIGI, BPM=BENZOIL PEROXIT
MOL AGIRLIGI, DON=YÜZDE DÖNÜSÜM, TC=SANTIGRAT DERECE SICAKLIK
VMB=STIRENIN BASLANGICTAKI HACMI, YYBP=YÜZDE OLARAK ILAVE EDILEN
BEZOIL PEROKSIT, CI=BENZOIL PEROXIT KONSANTRASYONU, CM=MONOMER
(STIREN)KONSANTRASYONU, RM=REAKSIYON HIZI, PM=POLIMER MOL SAYISI
PW=POLIMER GRAM AGIRLIGI, PMW=ORTALAMA POLIMER MOLEKÜL AGIRLIGI,
VISS=BASLANGIC VISKOZITE DEGERI, VSS=T ANINDAKI VISKOZITE DEGERI.

"DENEY SARTLARI ICIN ÖRNEK BIR ÇÖZÜMDÜR"

KELVIN OLARAK SICAKLIK
TK=TC+273
YÜZDE BENZOIL PEROXIT
YBP=YYBP*O.O1
STIRENIN BASLANGICTAKI MOL SAYISI
SMB=(VMB*SY)/SM
STIRENIN BASLANGIC KONSANTRASYONU
CM=SMB/VB
BASLATICININ (BENZOIL PEROXIDE) BASLANGIC MOL SAYISI
VIB=(YBP*VMB*SY)/BPM
BASLATICININ BASLANGIC KONSANTRASYONU
CI=VIB/VB

PRINT*, TIME, DON, CI, CM, RM, VSS, PW,
* PMW

PRINT*, *****

DERIVATIVE SECTION

7 CALL REACT(CM,CI,TK,RM,RI)
MONOMER VE BASLATICININ KÜTLE DENKLIKLERI
DM=-RM
DI=-RI
CALL INTI(T,DT)
MONOMER VE BASLATICININ T ANINDAKI KONSANTRASYONLARI

```
CALL INTD(CM,DM)
CALL INTD(CI,DI)
C   MONOMER VE BASLATICININ T ANINDAKI MOL SAYILARI
    VM=CM*VS
    VI=CI*VS
C   YÜZDE ORTALAMA DÖNÜŞÜM
    YAY=((SMB-VM)/SMB)*100
C   ORTAMDA OLUSAN GRAM POLİMER AĞIRLIĞI
    PW=(SMB-VM)*104
C   POLİMERİN T ANINDAKİ MOL SAYISI
    PM=(VIB-VI)

C   POLİMERİN ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI
    PMW=PW/PM
C   VİSKOZİTE İÇİN GELİSTİRİLEN DENKLEM
    VISS=3.7266207E-3*TC+3.0089795E-3*CM**2+327.5585*CI**3
    VSS=VISS+(0.9614*(PW**0.65386)/(PM**(-0.58871)))
    CALL PRNTRF(10.,400.,NF,T,YAY,CI,CM,PM,VSS,PW,PMW)
    IF(NF.EQ.2)STOP
C   ***INTEGRATION SECTION***
    GO TO 7
    END

SUBROUTINE REACT(CM,CI,TK,RM,RI)
REAL KP,KT,KI
DATA AI/5.95E13/EI/14897/AT/1.25E9/ET/843/AP/1.06E7/EP/3557/
DATA NC/0/
C   REAKSİYON HIZ SABİTLERİ
    KI=AI*EXP(-EI/TK)
    KT=AT*EXP(-ET/TK)
    KP=AP*EXP(-EP/TK)
C   BASLATICI REAKSİYON HIZI
    RI=KI*CI
C   T ANINDA ORTAMDA BULUNAN RADİKAL KONSANTRASYONU
    PR=SQRT(KI*CI/KT)
C   TOPLAM (VEYA MONOMERİN) REAKSİYON HIZI
    RM=KP*CM*PR
    RETURN
    END

SUBROUTINE INTI(TD,DTD)
-----
C
C
COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)
JN=0
GO TO (6,5,1,1),IOD
6 JS=2
JS4=4
GO TO 7
5 JS=JS+1
IF(JS.EQ.3) JS=1
IF(JS.EQ.2) RETURN
7 DT=DTD
3 TD=TD+DT
T=TD
RETURN
```

```
1 JS4=JS4+1
  IF(JS4.EQ.5) JS4=1
  IF(JS4.EQ.1) GO TO 2
  IF(JS4.EQ.3) GO TO 4
  RETURN
2 DT=DTD/2.
  GO TO 3
4 TD=TD+DT
  DT=2.*DT
  T=TD
  RETURN
  END
```

C SUBROUTINE INTD(X,DX)

C COMMON/CINT/T,DT,IOD,JS,JS4,JN,JS1,DXA(50),XA(50)

```
JN=JN+1
GO TO (9,8,3,3),IOD
9 X=X+DX*DT
  RETURN
8 GO TO (1,2), JS
1 DXA(JN)=DX
  X=X+DX*DT
  RETURN
2 X=X+(DX-DXA(JN))*DT/2.0
  RETURN
3 GO TO (4,5,6,7),JS4
4 XA(JN)=X
  DXA(JN)=DX
  X=X+DX*DT
  RETURN
5 DXA(JN)=DXA(JN)+2.0*DX
  X=XA(JN)+DX*DT
  RETURN
6 DXA(JN)=DXA(JN)+2.0*DX
  X=XA(JN)+DX*DT
  RETURN
7 DXA(JN)=(DXA(JN)/6.0)
  X=XA(JN)+DXA(JN)*DT
  RETURN
  END
```

C SUBROUTINE PRNTP(PRI,FNR,NF,A,B,C,D,E,F,G,H)

C -----
C Print and plot outputs

C COMMON/CINT/T,DT,JS,JN,DXA(500),XA(500),ID,JS4
C COMMON/CFR/NFR

C Initial adjustment

100 FORMAT(F9.0,1X,F8.3,1X,F7.4,2X,2F8.4,1X,F5.2,1X,F8.2,1X,F8.1)

```
TPRNT=0.  
NPR=0  
IF(TPRNT.LT.PRI)GOTO 4  
IF((T.GE.FNR-DT/2.0).AND.((JS.EQ.2).OR.(JS4.EQ.4))) GO TO 6  
IF((T.GE.TPRNT-DT/2.).AND.((JS.EQ.2).OR.(JS4.EQ.4))) GO TO 5  
RETURN
```

C Stop integration

```
4 NF=1  
5 TPRNT=TPRNT+PRI
```

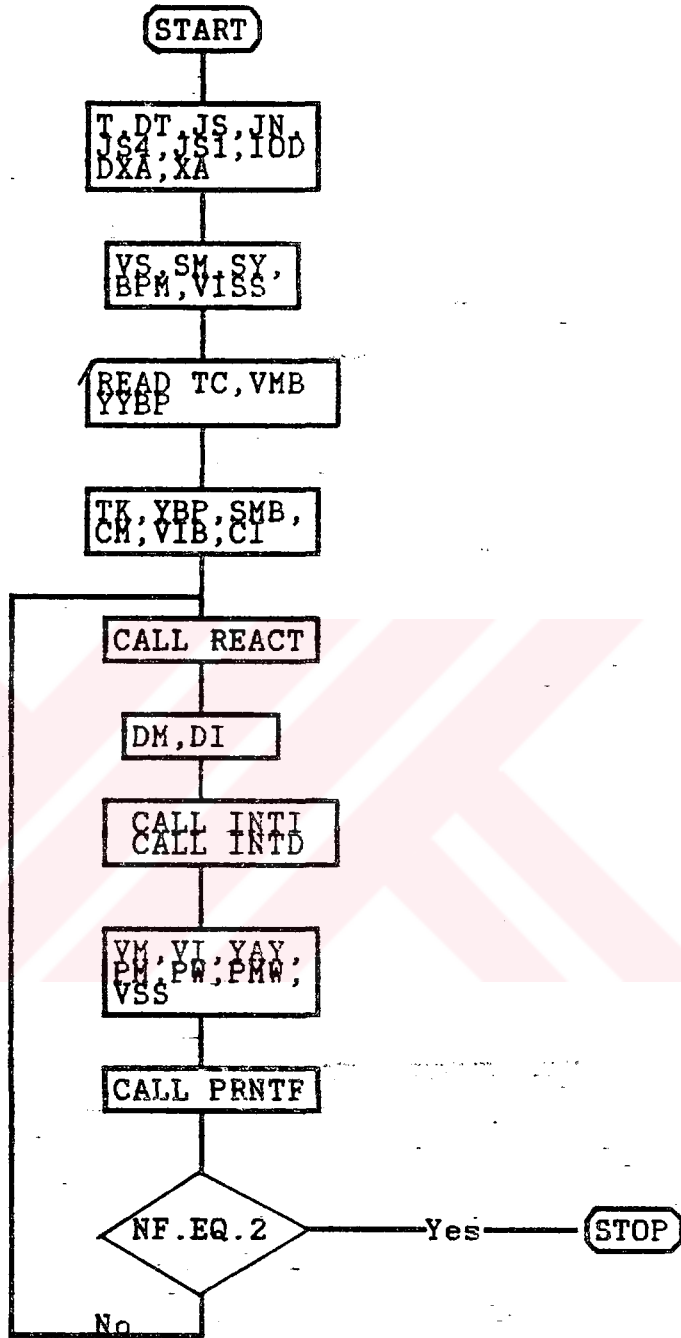
C Output

```
8 PRINT 100,A,B,C,D,E,F,G,H  
NPR=1  
RETURN
```

```
6 T=0.  
TPRNT=0.  
NF=2  
DO 7 J=1,500  
7 XA(J)=0.  
GO TO 8  
END
```

C





Şekil.E.2 Kesikli reaktörün dinamik analizi için sayısal bilgisayar akım şeması

EK-3

ROTARI VİSKOZİMETRESİ KALİBRASYON EĞRİLERİ VE BİLYA DÜŞMELİ VİSKOZİMETRE DENEY HESAPLARI

Burada rotari viskozimetresi bilya düşmeli viskozimetre ile kalibrasyonu gösterilmiştir. Önce rotari viskozimetrenin kalibrasyonu için gerekli deneyler yapılmış ve bununla ilgili değerler verilmiştir. Diğer bir kısımda ise bilya düşmeli viskozimetre için gerekli hesaplama yöntemleri gösterilmiştir.

a- Rotari viskozimetresi kalibrasyon eğrileri

Sıcaklık, % de benzoilperoksit ve % stirene ait çeşitli deney şartlarında rotari viskozimetresi polimer reaktörü içine daldırılmış ve reaksiyon anında viskozite ölçümleri sayısal bilgisayara geçirilmiştir. Aynı zamanda reaksiyondan belli zaman aralıklarında alınan numunelerden bilya düşmeli viskozimetreden viskozite ölçümleri yapılmıştır. Bu viskozite değerleri de zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu iki grafiğin birbiriyle karşılaştırılmasıyla on-line viskozimetrenin kalibrasyonu yapılmıştır.

Şekil-E.4.1-8 de rotari viskozimetresinden alınan sonuçlar ile bilya düşmeliden alınan sonuçların karşılaştırılması gösterilmiştir. Bu şekillerin beraberinde kıyas etmek üzere yüzde dönüşümler ve on-line olarak alınan grafikler de beraberindedir. Toplu halde aşağıda görülen bu şekillerde a; viskozite ölçümlerini, b; yüzde dönüşümleri ve c; reaksiyon anında bilgisayardaki on-line grafiğini göstermektedir.

b- Bilya dümeli viskozimetre ile ilgili hesaplamalar

On-line rotari viskozimetresinin polimer reaktörlerinde bilhassa stiren polimerizasyonunda kullanılabilmesi için polimerizasyonun gelişimindeki viskozite değişiminden etkilenmesi gerekmektedir. Bu da meydana gelen viskozite değişimlerinin rotari viskozimetrenin hassasiyet sınırları içinde olmasına bağlıdır. Bu durumu görebilmek için bir takım ön denemeler yaparak bu viskozite değişimlerinin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Önce 400 ml'lik ufak bir reaktöre 200 ml (stiren + toluen) karışımı konuldu. Çeşitli sıcaklık ve stiren derişimi ve benzoilperoksit derişimlerinde ön denemeler yapıldı. Viskozite değişimleri gözlemlendi. Bu denemelerle ilgili tüm deneysel şartlar küçük reaktör için Tablo E.4.4 de gösterilmiştir.

Gerek bilya dümeli gerekse Ubbelohde viskozimetrelerinde viskozite hesaplamaları Pouseuille denklemine göre yapılmaktadır. Genel olarak Poiseuille denklemini aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 P}{8 \mu l} \quad (E.1)$$

$$\mu = \frac{\pi r^4 P t}{8 V l} \quad (E.2)$$

Eğer yukarıdaki denklemler çözücü ve çözelti için yazılırsa,

$$\text{Çözücü için;} \quad \mu_0 = \frac{\pi r^4 P_0 t_0}{8 V l} \quad (E.3)$$

Cözelti için;
$$\mu = \frac{\pi r^4 P_o t_o}{8 V \ell} \quad (E.2)$$

Yukarıdaki denklemlerde π , r , V , ℓ sabit olduklarından (viskozimetre ve bilyanın fiziksel şekillerinde bir değişim olmamakta ve deneyin sabit sıcaklıkta yapılmasından dolayı) basınç yoğunluğun bir fonksiyonu olmaktadır.

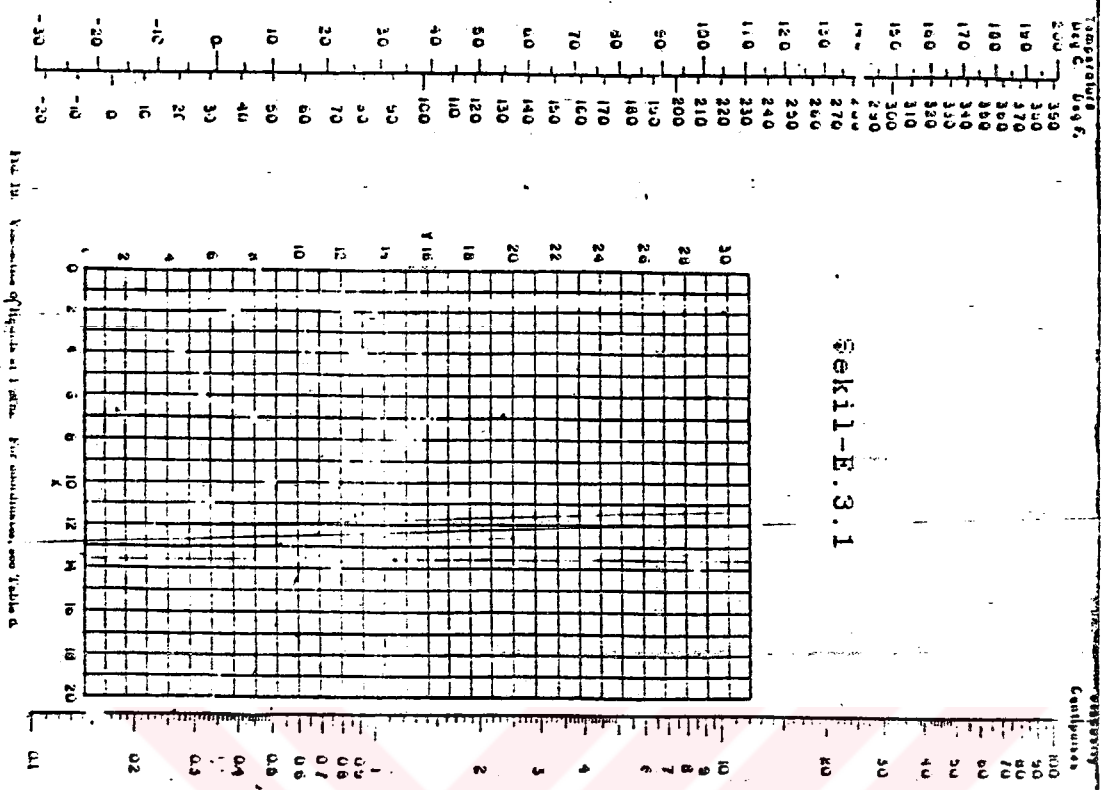
$$P \propto \rho \quad (E.4)$$

Bu şartlar altında denklem aşağıdaki şekle dönüşür.

$$\frac{\mu}{\mu_o} = \frac{P t}{P_o t_o} = \frac{\rho t}{\rho_o t_o} \quad (E.5)$$

Benzer şartlarda toluen ve çözelti için akış süresi viskozimetreden, yoğunluklar piknometreden ölçülür.

Bu denklemlerde çözücünün viskozitesi olan μ_o Tablo-E.3.4, Şekil-E.3.1 [16] den bulunmuştur. Buradan denklem (E.5) göre aynı sıcaklıkta çözelti için (μ) viskozite değeri hesaplanır. Hem bilya düşmeli ve hem de Ubbellohde viskozimetrelerde benzer şartlarda viskozite ölçümleri yapılmış ve viskoziteler hesaplanmıştır. Bununla ilgili üç sıcaklık için saf stiren şartlarında deneyler yapılmış ve Tablo-3.2 de gösterilmiştir.



Şekil 19. Viskozite of Liquids at 1 rpm. For concentrations see Table 6.

Table 6. Viscosities of Liquids
Concentrations for Fig. 19

No.	Liquid	Y	X	No.	Liquid	Y	X
1	A. Ethyl alcohol	15.2	4.8	50	Glycerol, 50%	6.9	19.6
2	Acetic acid, 100%	12.1	14.2	51	Hexane	14.1	8.4
3	Acetic acid, 70%	9.2	17.0	52	Heptane	14.7	7.0
4	Allyl alcohol	12.7	12.8	53	Hydrochloric acid, 31%	11.4	10.0
5	A. Ethyl alcohol	12.2	7.7	54	Isobutyl alcohol	12.5	14.4
6	A. Ethyl alcohol	12.2	15.0	55	Isobutyl alcohol	12.5	14.4
7	A. Ethyl alcohol	10.2	14.3	56	Isobutyl alcohol	12.5	14.4
8	Acetic acid, 100%	12.6	1.9	57	Ketocetone	10.2	12.4
9	Acetic acid, 70%	12.6	1.9	58	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
10	Acetic acid, 50%	12.6	1.9	59	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
11	Acetic acid, 20%	12.6	1.9	60	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
12	Acetic acid	12.6	1.9	61	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
13	Acetic acid	12.6	1.9	62	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
14	Acetic acid	12.6	1.9	63	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
15	Acetic acid	12.6	1.9	64	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
16	Acetic acid	12.6	1.9	65	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
17	Acetic acid	12.6	1.9	66	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
18	Acetic acid	12.6	1.9	67	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
19	Acetic acid	12.6	1.9	68	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
20	Acetic acid	12.6	1.9	69	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
21	Acetic acid	12.6	1.9	70	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
22	Acetic acid	12.6	1.9	71	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
23	Acetic acid	12.6	1.9	72	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
24	Acetic acid	12.6	1.9	73	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
25	Acetic acid	12.6	1.9	74	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
26	Acetic acid	12.6	1.9	75	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
27	Acetic acid	12.6	1.9	76	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
28	Acetic acid	12.6	1.9	77	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
29	Acetic acid	12.6	1.9	78	Stearic acid, 99%	12.6	1.9
30	Acetic acid	12.6	1.9	79	Stearic acid, 99%	12.6	1.9

Table E.3.1

Sekil-E.3.1 ve Tablo-E.3.1 Çesitli sıcakliklarda sıvıların viskozite tayinleri

Viskozimetre cinsi	t_0 (sn)	t (sn)	μ_0 (cp)	μ (cp)	ρ_0 gr/cm ³	ρ gr/cm ³	T(°C)
Bilya Düşmeli	65.0	42.5	0.65	1.03	0.719	0.751	16
Kılcal(1mm 0)	45.7	35.0	0.65	0.88	0.719	0.751	16
Bilya Düşmeli	37.6	31.4	0.39	0.48	0.712	0.734	60
Kılcal(1mm 0)	43.0	30.0	0.39	0.58	0.712	0.734	60
Bilya Düşmeli	29.0	23.4	0.29	0.37	0.694	0.715	90
Kılcal(1mm 0)	30.0	26.5	0.29	0.44	0.694	0.715	90

Tablo.E.3.2 Bilya düşmeli ve kılcal viskozimetrenin sabit sıcaklıklardaki viskozite ölçümleri

Görüldüğü gibi iki yöntemde hesaplanan viskoziteler birbirine çok yakın çıkmıştır. Ancak bilya düşmeli viskozimetrede istenen sıcaklıklarda ölçüm yapmak istediğimiz çözeltiyi tutabilme Ubbelohde ye göre daha kolaydır. Ayrıca Ubbelohde viskozimetresinde polimerin yüksek derişimlerde kılıcılıkta tıkanmalar meydana getirmektedir. Bu nedenle bilya düşmeli viskozimetre kalibrasyonlar için kullanılmıştır.

Ayrıca iki ölçüm cihazından alınan ve hesaplanan viskoziteler Andred denklemlerinde denenerak teorik hesaplama yöntemiyle karşılaştırılmıştır.

Aşağıda Andred denklemi verilmiştir.

$$\mu = A e^{B/T} \quad (E.6)$$

Burada; A ve B = çözelti ortamına ait sabitler

μ = cp olarak viskozite

T = Kelvin olarak sıcaklık

iki sıcaklar için korelasyonla A ve B katsayıları bulunur ve üçüncü bir sıcaklık için iki yöntemle deneysel olarak bulunan viskozite değerleri teorik olanınkiyle karşılaştırılır. İlgili sonuçlar Tablo-E.3.3 da gösterilmiştir.

Sıcaklık (°C)	16	60	90
Deneysel viskozite(cp)	1.03	0.48	0.37
Teorik viskozite (cp)	0.78	0.37	0.32

Tablo-E.3.3 Deneysel viskozite ile Andred denkleminde bulunan teorik viskozitenin kıyaslanması

Yukarıdaki Tablo-E.3.5 den farklı sıcaklıklardaki viskozite değerlerinden faydalanarak, teorik viskozitenin hesaplanmasına bir örnek aşağıda verilmiştir.

Örnek ; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $\mu = 0.481 \text{ cp}$

$T = 16^{\circ}\text{C}$, $\mu = 1.03 \text{ cp}$

Örnekte verilen şartlar için Andred denkleminde faydalanarak A ve B sabitleri bulunur. 90°C sıcaklık için yukarıdaki denklemde A ve B sabitleri (90°C de $A=3.24 \cdot 10^{-3}$ $B=1665$) kullanılarak teorik viskozite hesaplanır ve deneysel olarak bulunanınki ile karşılaştırılır. Aynı işlemler 16 ve 60°C için tekrarlanır.

DENEYSEL VERİLER VE TEORİK HESAPLAMA SONUÇLARI

Sekil No	Zaman (dk)	45	90	135	180
1	Teorik	43028	42454	41937	41470
	Deneysel	58105	57612	59414	55645
2	Teorik	26246	26286	26416	26613
	Deneysel	35313	34382	37516	37286
3	Teorik	49785	50531	51366	52258
	Deneysel	67318	66413	68194	68512
4	Teorik	30745	30497	30399	30413
	Deneysel	40413	35618	37744	38817
5	Teorik	21167	20471	19979	19697
	Deneysel	31656	31108	29211	33317
6	Teorik	34487	34001	33657	33476
	Deneysel	36543	36874	37813	35612
7	Teorik	18566	18084	17839	17767
	Deneysel	25786	22412	22005	20399
8	Teorik	23188	24170	25224	26183
	Deneysel	26246	26275	26424	26743

Tablo-E.4.1 Deney şartlarına ait Viskozite Ortalama Molekül Ağırlıkları*

* Deney şartları Tablo-E.4.2 deki şekil numaralarında görülmektedir

Sıcaklık T(°C)	Stiren (%)	Benzoylperoksit (%)	Şekil No
80	70	0.5	1
90	50	0.5	2
90	50	0.5	
90	50	0.5	
90	70	0.2	3
90	70	0.5	4
90	70	1.0	5
90	90	0.5	6
94	70	1.0	7
100	70	0.5	8

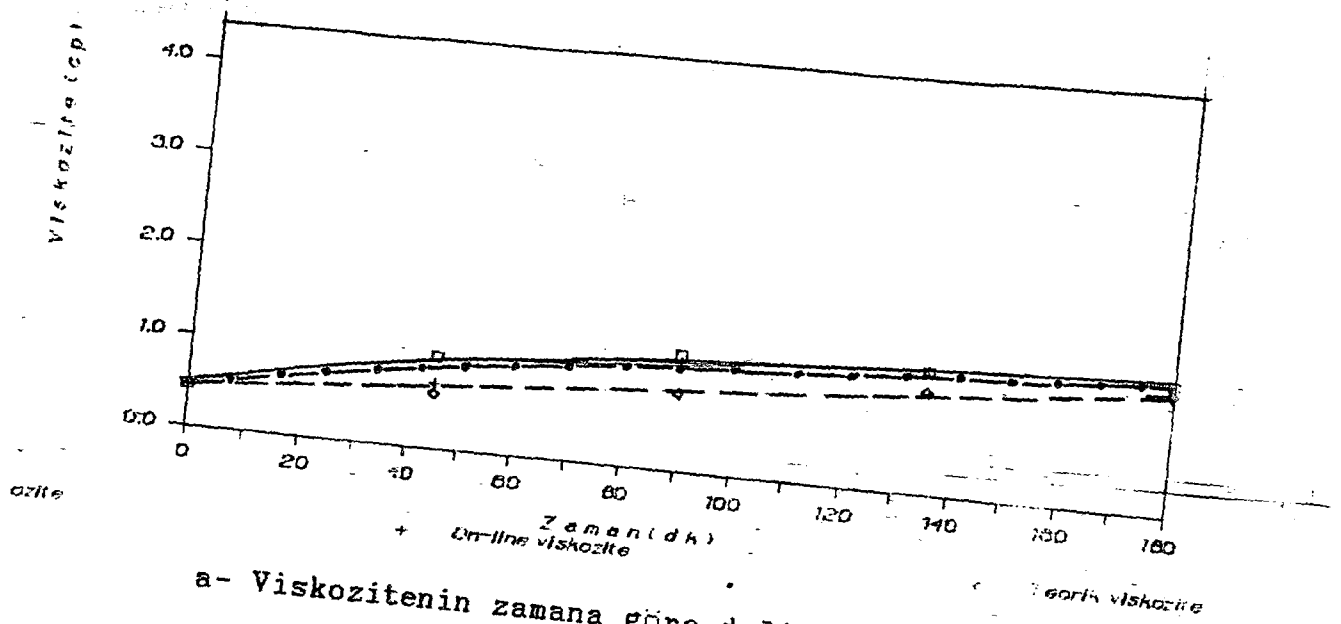
Tablo-E.4.2 Deney şartlarını gösteren şekil numaraları

Sıcaklık T(°C)	Stiren (%)	Benzoylperoksit (%)	önleyici (gr. Inhbtr.) (Bz ₂ O ₂)	Şekil No
90	70	1.0	2.5 10 ⁻⁶	9
90	70	1.0	12.5 10 ⁻⁶	10
70	90	1.0	25.0 10 ⁻⁶	11

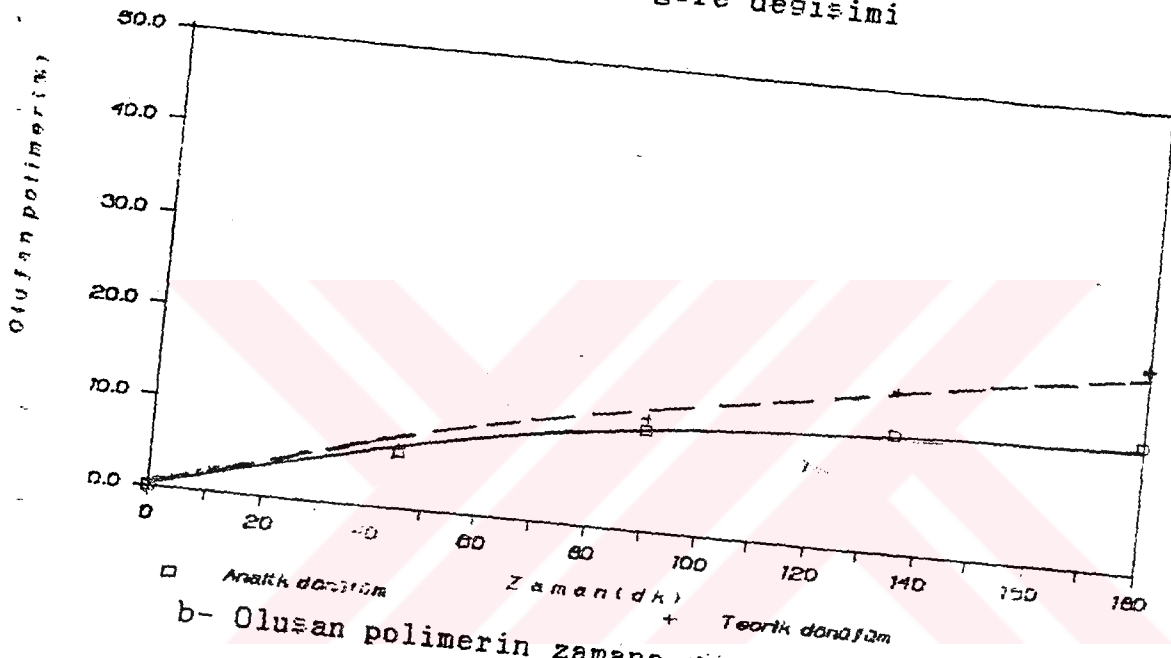
Tablo-E.4.3 inhibitörün ilave edildiği deney şartlarını gösteren şekil numaraları

Sıcaklık (T °C)	Stiren (%)	Bnzlperoksit (%)
90	25	1
90	25	0.2
70	45	0.15
86	25	1
90	50	0.6
92	50	0.75

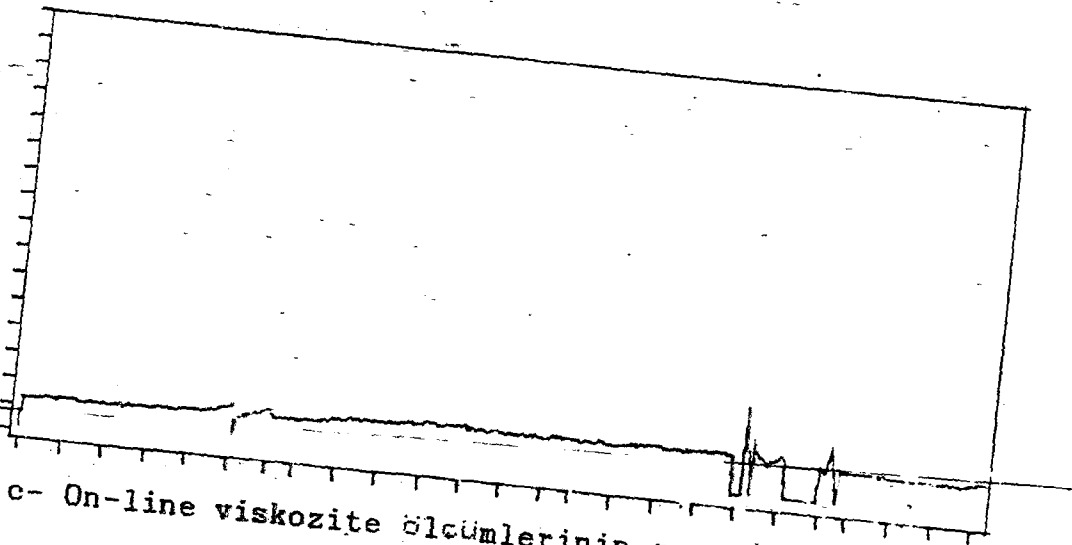
Tablo E.4.4 Küçük reaktörde yapılan reaksiyonlar için deney şartları



a- Viskozitenin zamana göre değişimi

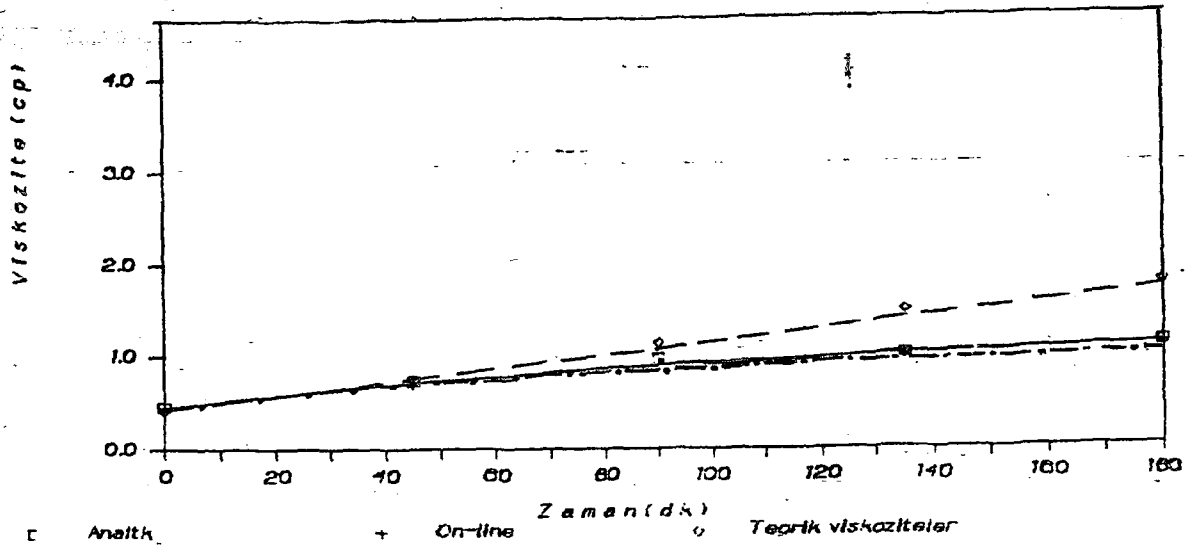


b- Oluşan polimerin zamana göre değişimi

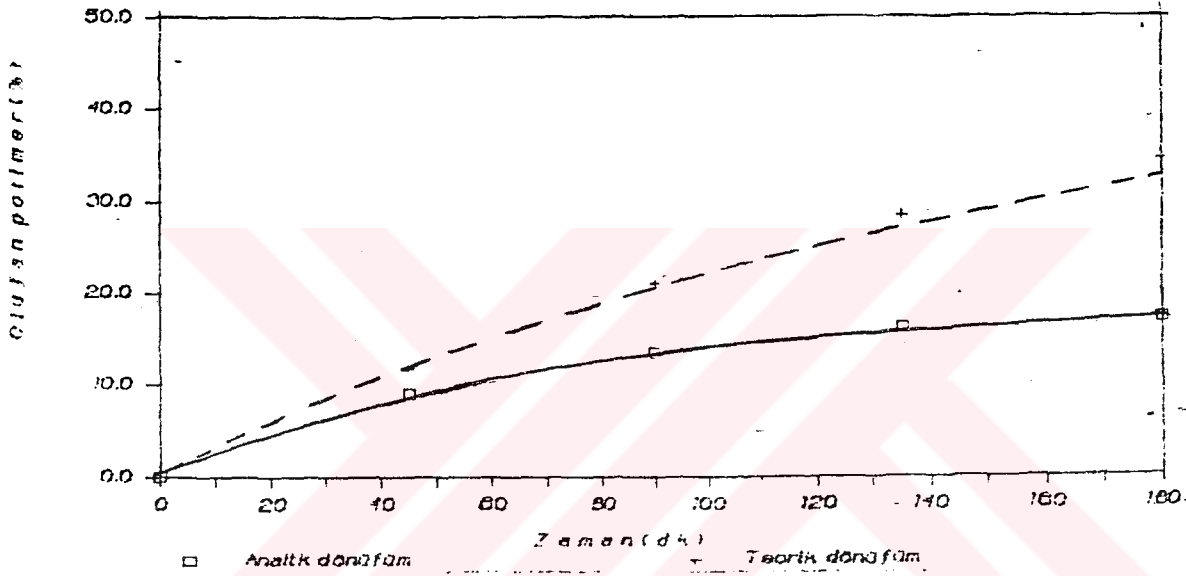


c- On-line viskozite ölçümlerinin zamana göre değişimi

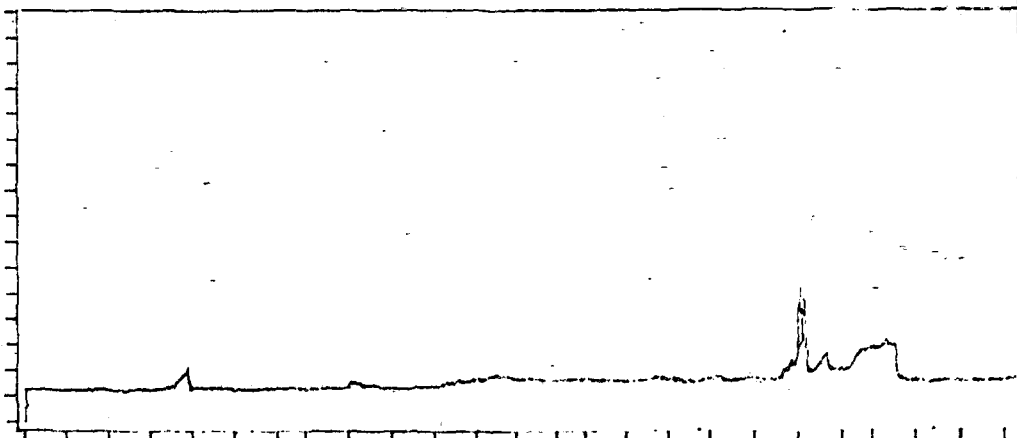
Şekil E.4.1. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması (T=80°C, Styren % 70, Benzoylperoksit % 0.5)



a- Viskozitenin zamana göre değişimi

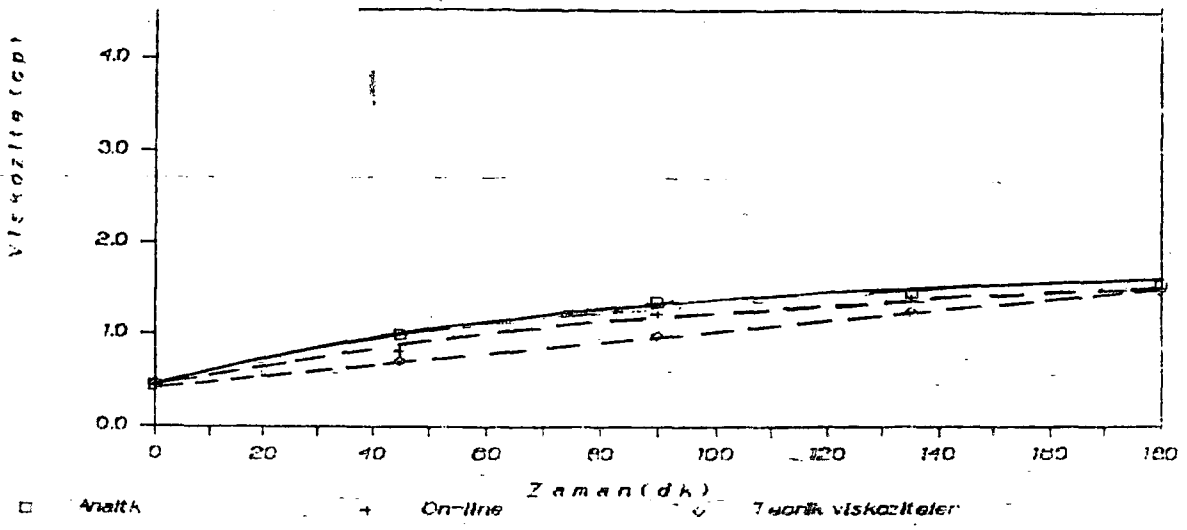


b- Oluşan polimerin zamana göre değişimi

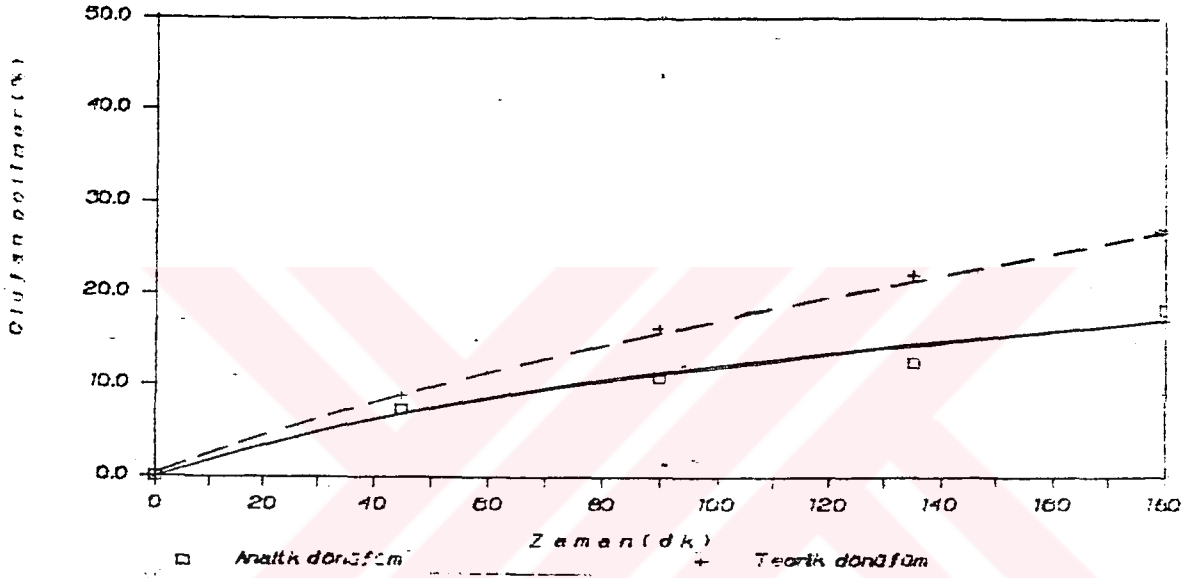


c- On-line viskozite ölçümlerinin zamana göre değişimi

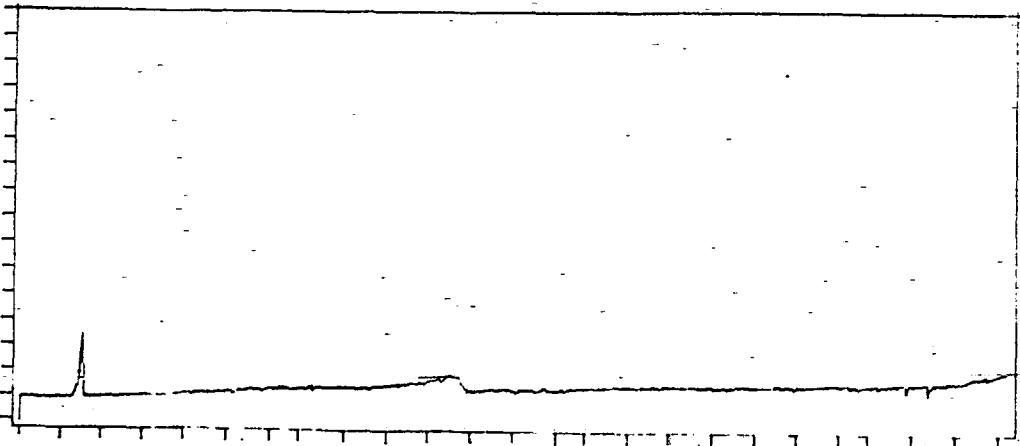
şekil E.4.2. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması (T=90°C, Styren % 50, Benzoylperoksit % 0.5)



a- Viskozitenin zamana göre değişimi

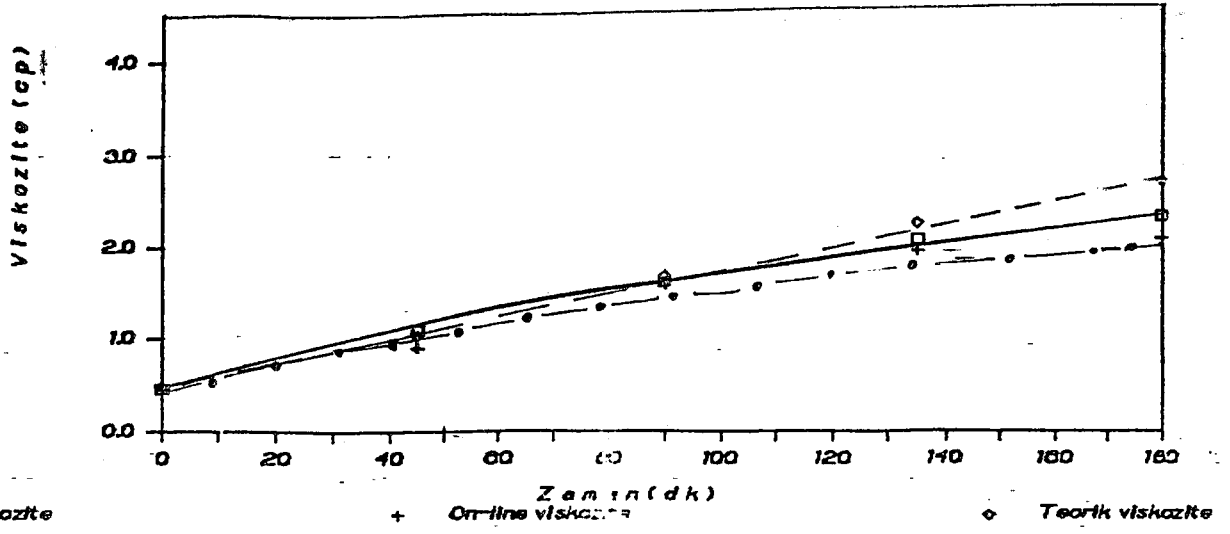


b- Oluşan polimerin zamana göre değişimi

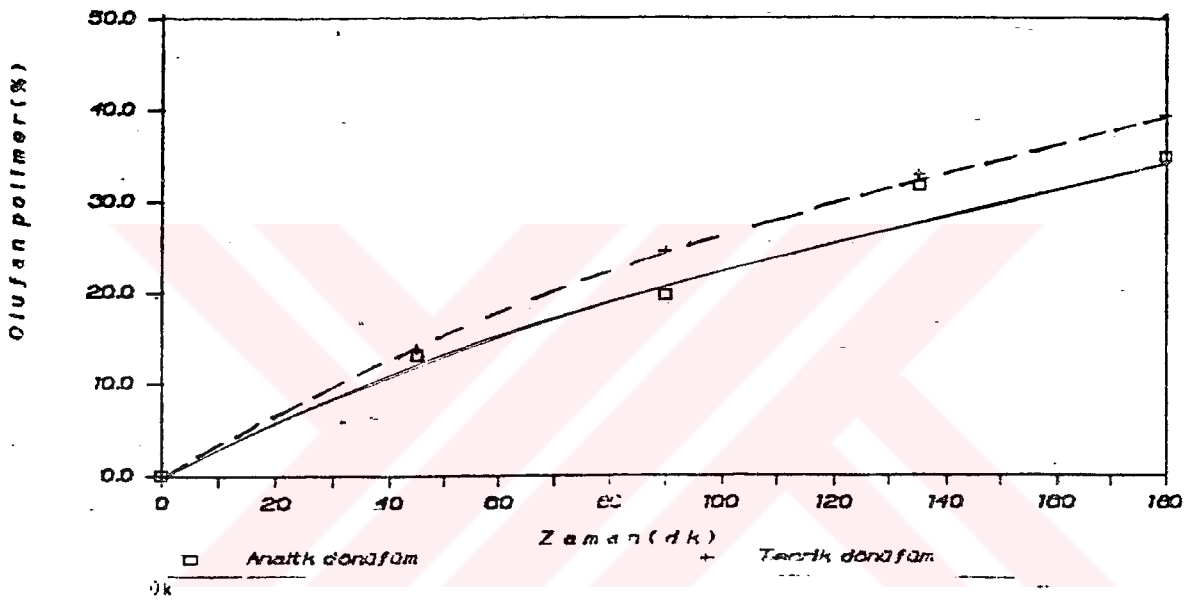


c- On-line viskozite ölçümlerinin zamana göre değişimi

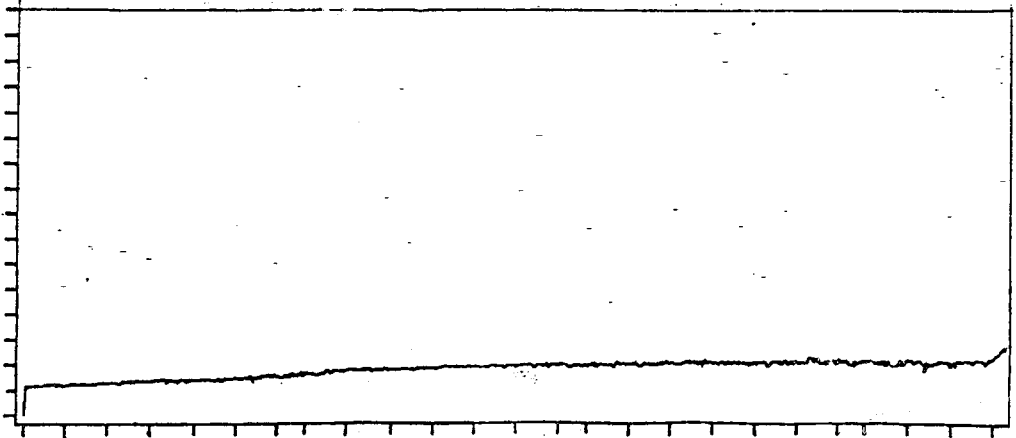
Şekil E.4.3. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması (T=90°C, Styren % 70, Benzoylperoksit % 0.2)



a- Viskozitenin zamana göre değisiimi

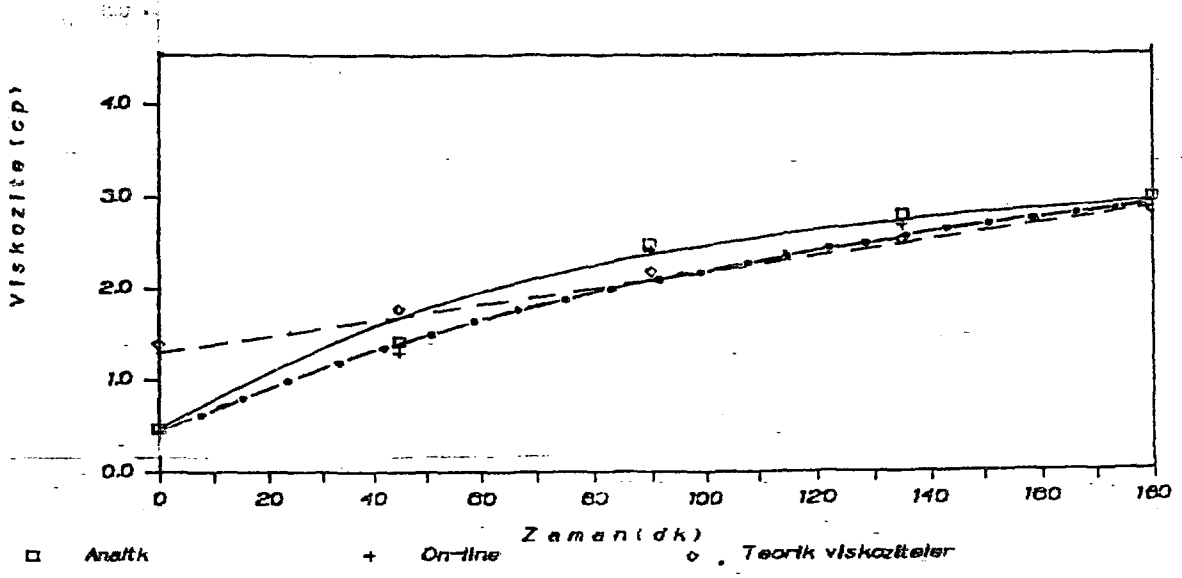


b- Oluşan polimerin zamana göre değisiimi

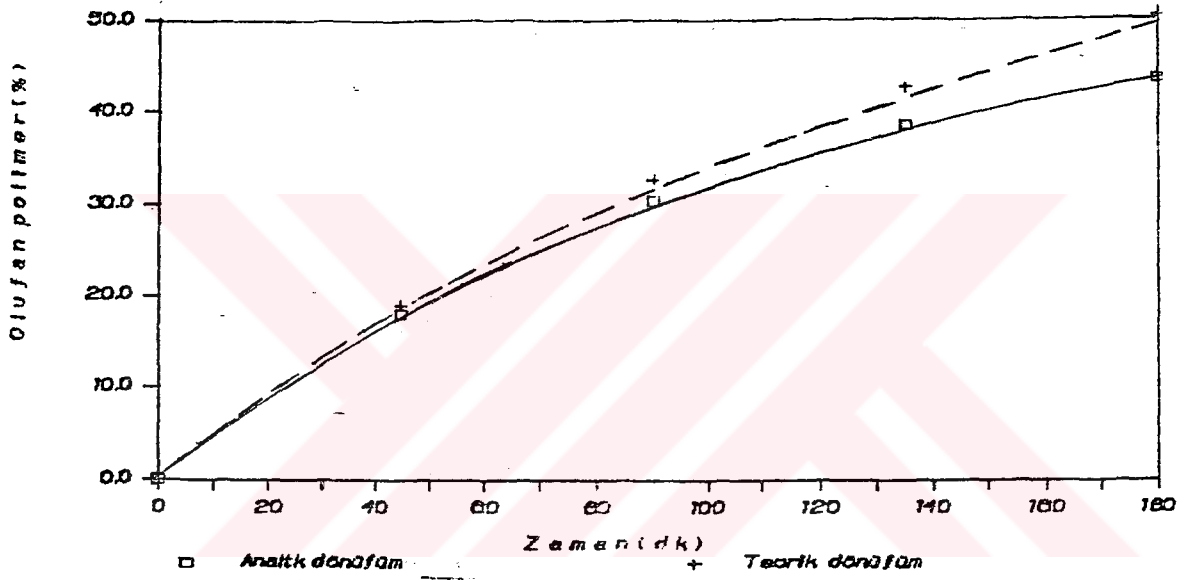


c- On-line viskozite ölçđmlerinin zamana göre değisiimi

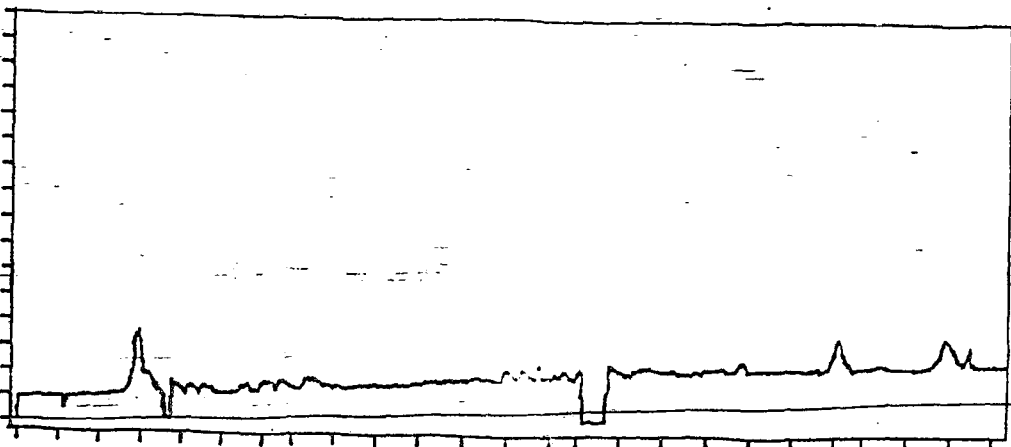
şekil E.4.4. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonu-
 larının karşılaştırılması (T=90°C, Styren % 70, Ben-
 zozilperoksit % 0.5)



a- Viskozitenin zamana göre değişimi.

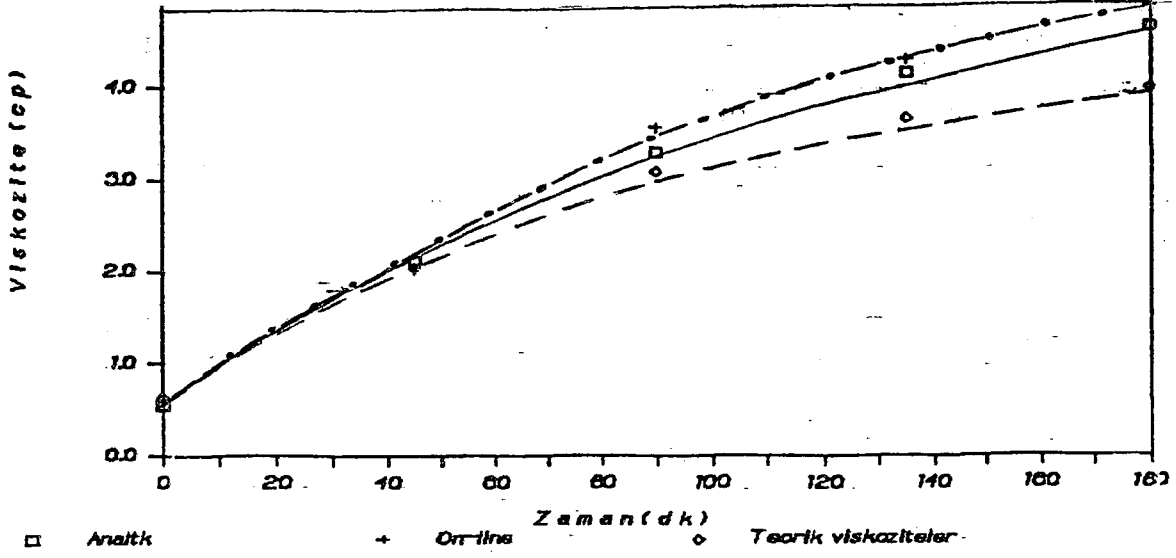


b- Olusan polimerin zamana göre değişimi

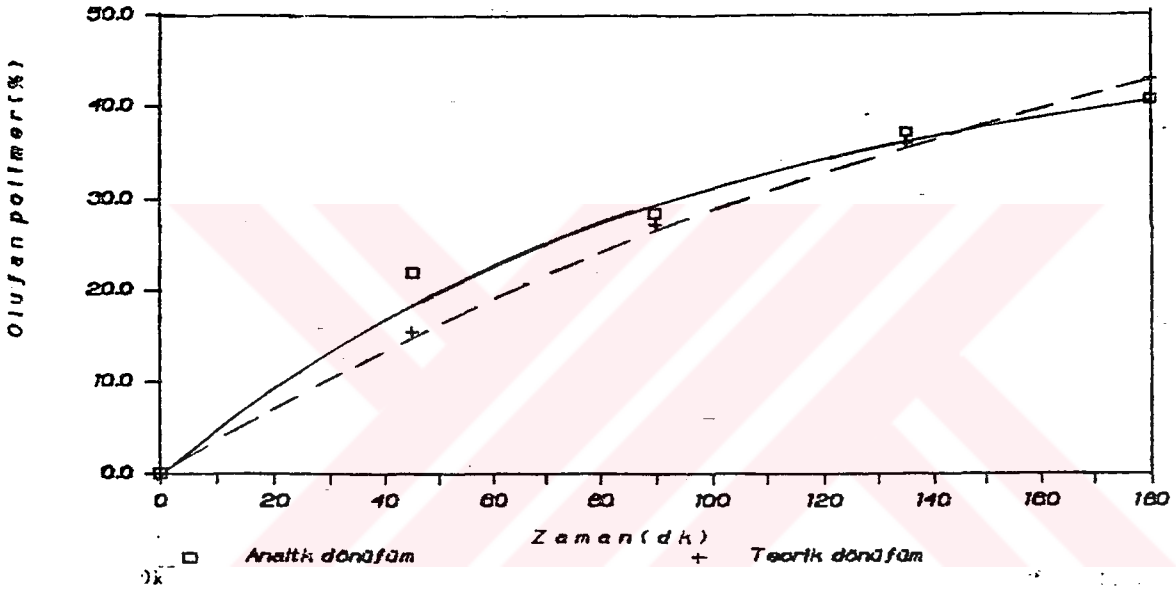


c- On-line viskozite ölçümlerinin zamana göre değişimi

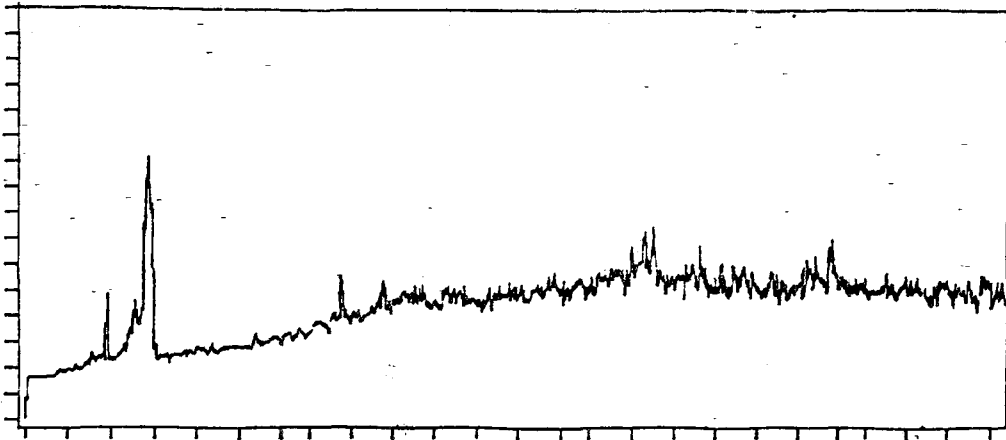
Şekil E.4.5. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması (T=90°C, Styren % 70, Benzoylperoksit % 1.0)



a- Viskozitenin zamana göre değişimi

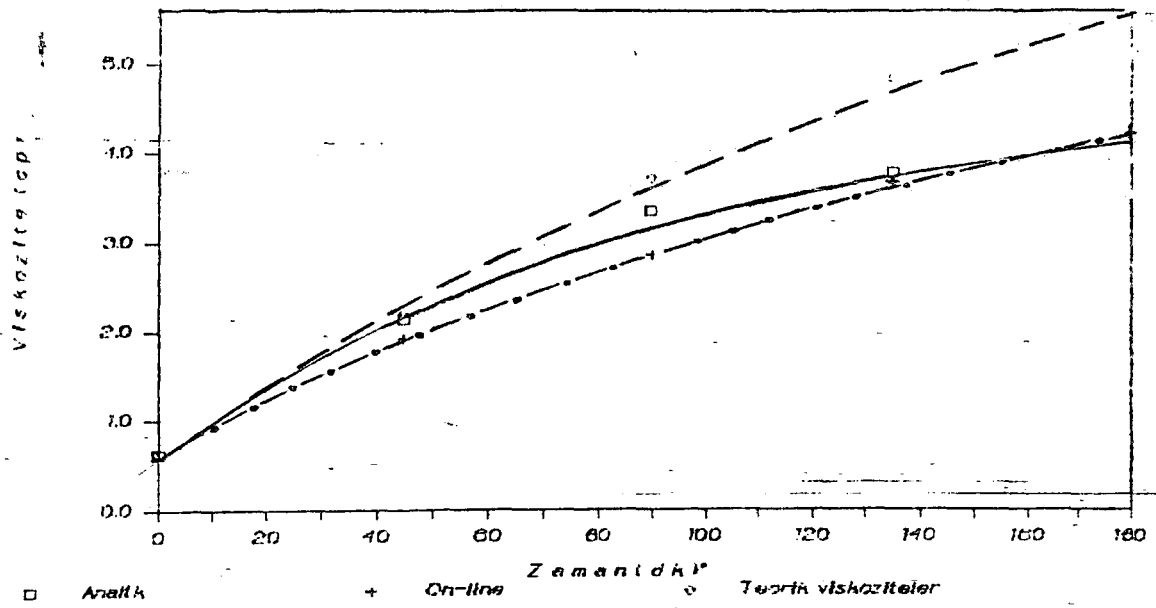


b- Oluşan polimerin zamana göre değişimi

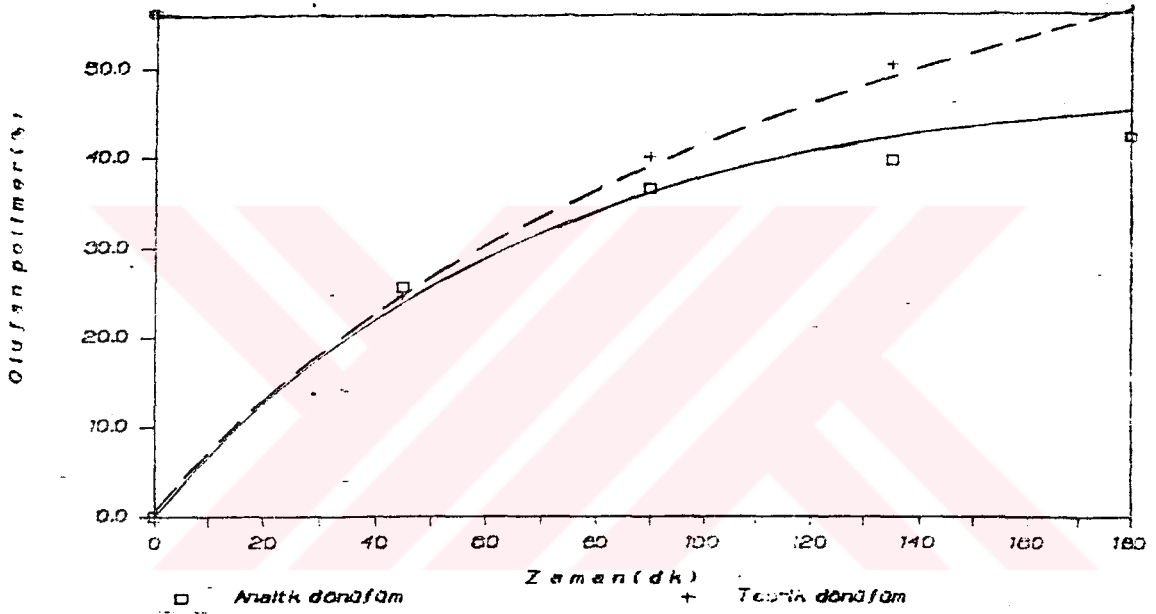


c- On-line viskozite ölçđmlerinin zamana göre değişimi

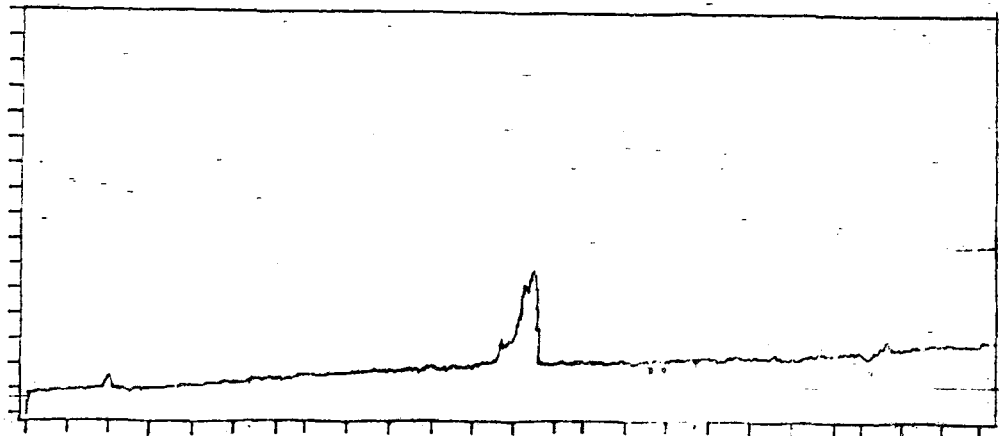
şekil E.4.6. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması (T=90°C, Styren % 90, Benzoylperoksit % 0.5)



a- Viskozitenin zamana göre değisiimi

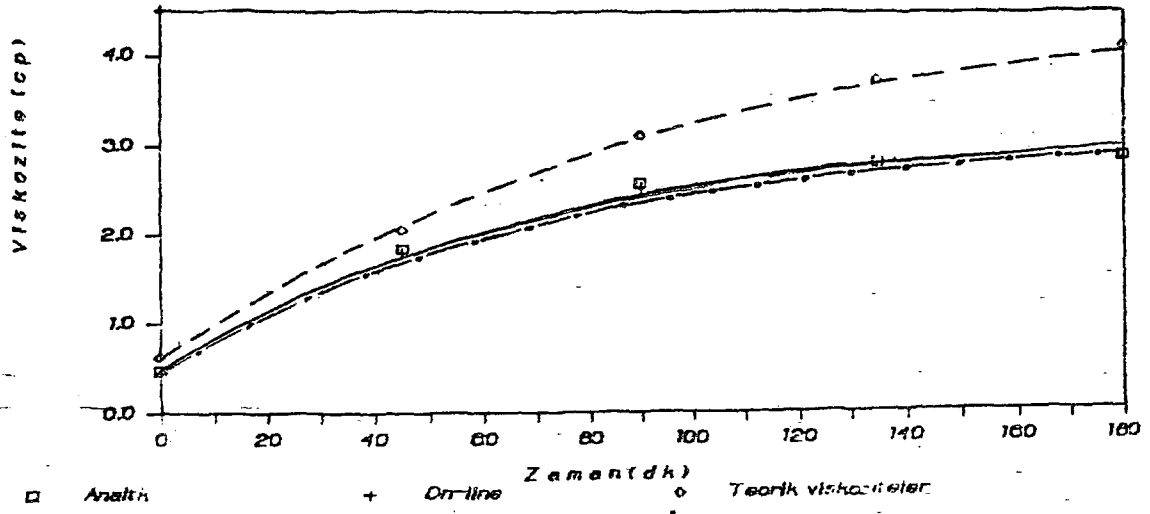


b- Oluşan polimerin zamana göre değisiimi

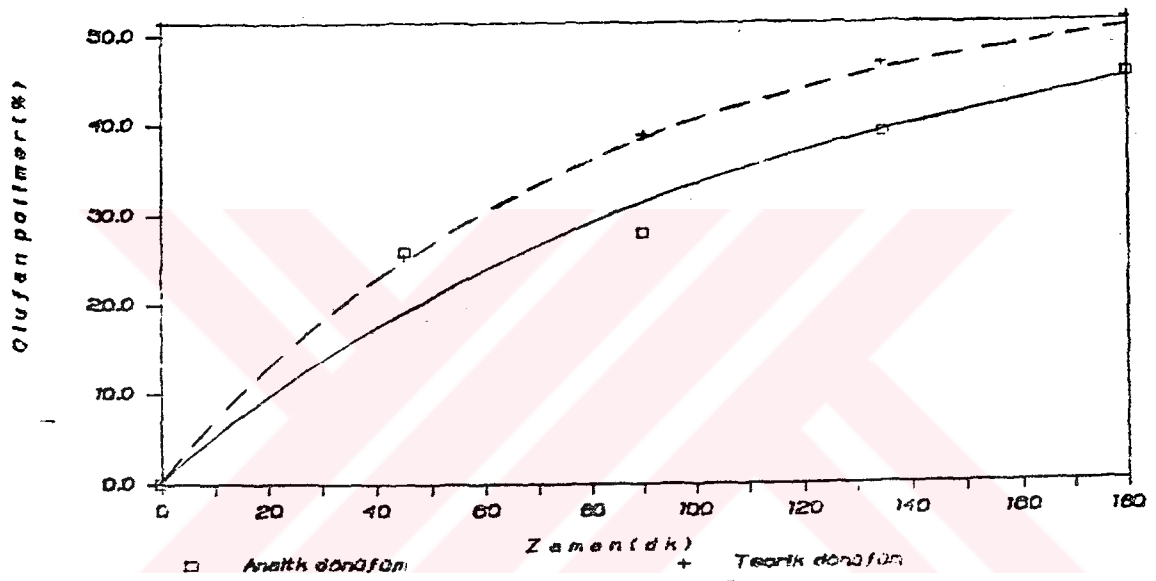


c- On-line viskozite ölçümlerinin zamana göre değisiimi

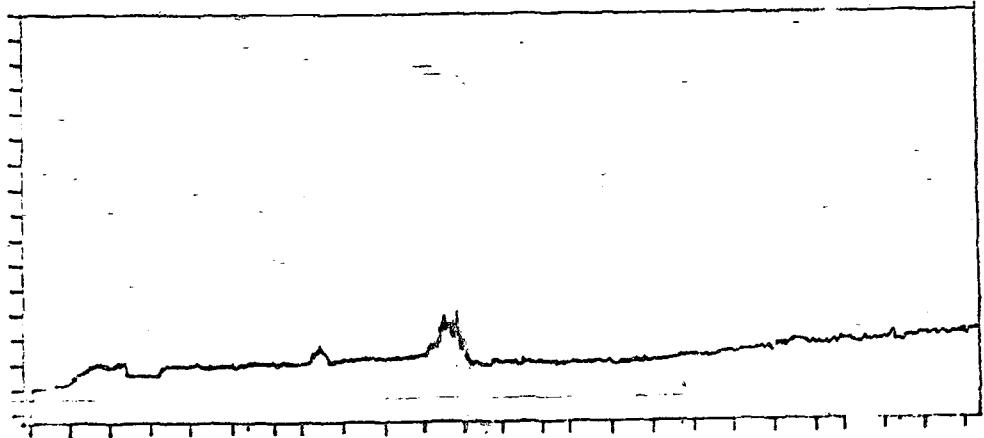
Şekil E.4.7. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması (T=94°C, Styren % 70, Benzoylperoksit % 1.0)



a- Viskozitenin zamana göre değişimi



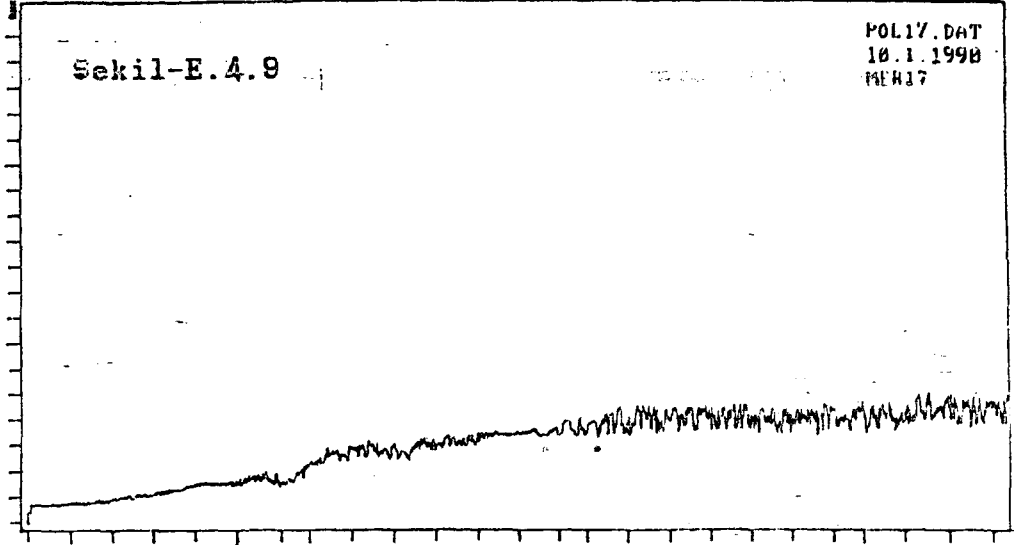
b- Oluşan polimerin zamana göre değişimi



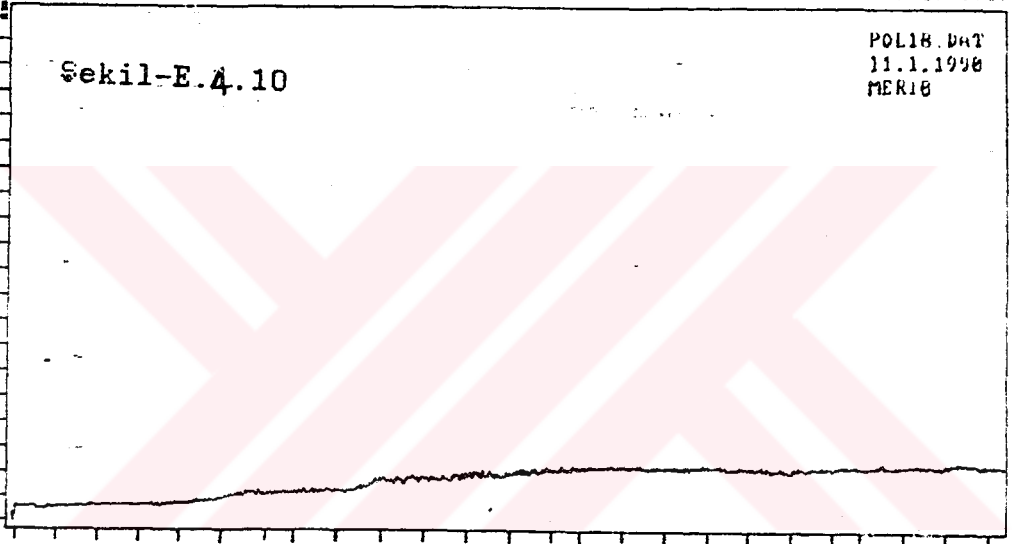
c- On-line viskozite ölçümlerinin zamana göre değişimi

Şekil E.4.8. Deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması: (T=100°C, Styren % 70, Benzoylperoksit % 0.5)

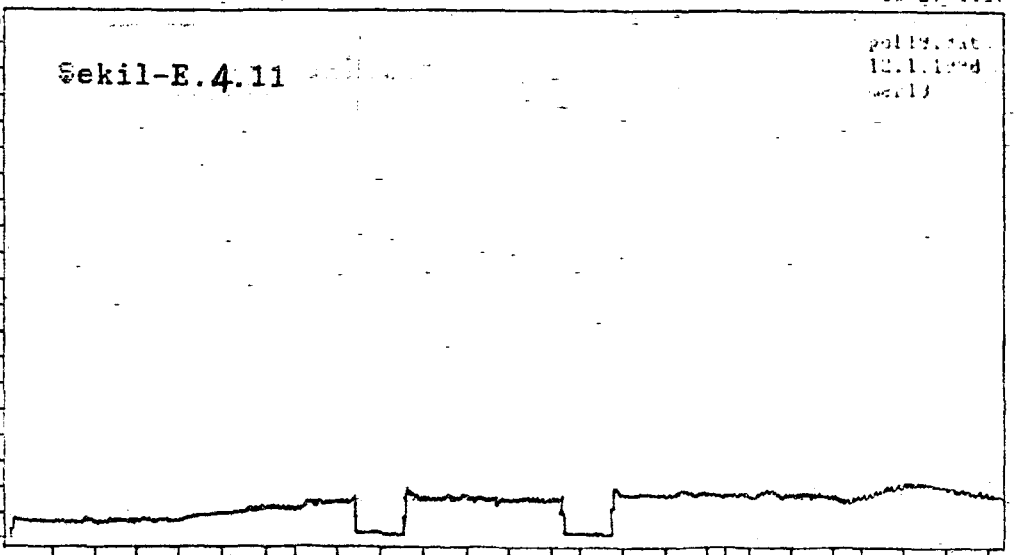
95-27-1987



95-27-1987



95-27-1987



Sekil-E.4(9,10,11) inhibitör etkisinin rotari viskozimet-
de gözlenmesi

SEMBOLLER

- Bz_2O_2 = Benzoilperoksit
- C = 100 ml toluendeki gram polimer
- \bar{c} = Sisteme etkileyen değişken
- E_n = Aktivasyon enerjisi
- f = Başlatıcı etkinlik faktörü
- G_{dn} = Sistemi etkileyen değişkenin iletim fonksiyonu
- G_{pn} = n.Nolu sistemin iletim fonksiyonu
- [I] = Başlatıcı konsantrasyonu
- k_d = Başlatıcının radikal üretim hız sabiti
- k_{po} = Başlangıç radikali ile monomerin reaksiyon hız sabiti
- k_p = Monomer ve polimer radikalinin reaksiyon hız sabiti
- k_t = Polimer zincirleri arasındaki sonlanma reaksiyon hız sabiti
- [M] = Monomer konsantrasyonu
- \bar{m} = Ayarlanabilen değişken
- [P_i] = i-Merli polimer zinciri
- [P_i^*] = i-Merli polimer zincir radikali

- R = Başlatıcının bozunmasıyla oluşan radikal
- TK = Kelvin olarak sıcaklık
- t = Polimer çözeltisinin akış süresi
- t_0 = Saf toluenin akış süresi
- \bar{y} = Ölçülemeyen çıkış değişkeni
- \bar{z} = Ölçülebilen çıkış değişkeni
- η_i = İntrinsik viskozite
- η_r = Rölatif viskozite
- η_{sp} = Spesifik viskozite
- μ = Çözelti ortamının viskozitesi
- μ_0 = Saf toluenin viskozitesi