



**İYON DEĞİŞTİRİCİ STY-DVB MİKROKÜRELERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Enes NAZIKOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı
Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN
2019
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İYON DEĞİŞTİRİCİ STY-DVB MİKROKÜRELERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Enes NAZIKOĞLU

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**İYON DEĞİŞTİRİCİ STY-DVB MİKROKÜRELERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN danışmanlığında, Enes NAZIKOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 18/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Teknolojisi Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Fatma EKMEKYAPAR TORUN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu...**25.07.2019**...tarih ve...**30. / . 69**... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İYON DEĞİŞTİRİCİ STY-DVB MİKROKÜRELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Enes NAZIKOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN

Bu çalışmada iyon değiştirici olarak kullanılabilen stiren divinilbenzen mikrokürelerinin oluşumuna etki eden parametreler değiştirilerek kesikli reaktörler için ideal boyutunun tespiti ve polimerin sülfonlanıp reçineye dönüştürülmesi işleminde etkin olan değişkenler incelenmiştir. Boyut belirlemede incelenen parametreler; karışırma hızı, reaktör boyutu, yağ fazın sıvı faza eklenme süresi, çalışma hacmi ve kullanılan magnetin boyutlarıdır. Polimerin katyonik iyon değiştirici reçineye dönüştürülmesi işleminde incelenen parametreler ise; sülfonasyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, sülfonlanma süresi ve su tutma kapasiteleridir. İyon değiştirici reçine eldesi için gerçekleştirilmiş olan sülfonlanma işleminde değişken parametrelerin polimerik reçinenin sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi, bağlı iyon konsantrasyonu ve su tutma kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. İyon değiştirici reçine haline dönüştürülen malzemenin BET analizleri yapılarak sülfonlama işleminin reçinenin yüzey alanına etkileri, FT-IR analizleri yapılarak reçinede oluşmuş olan bağ yapıları, SEM analizleri yapılarak reçine üzerindeki fiziksel değişimler incelenmiştir.

2019, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süspansiyon polimerizasyonu, stiren divinilbenzen kopolimeri, stiren, divinilbenzen, iyon değiştirici reçine, iyon değiştirme kapasitesi.

ABSTRACT

Master Thesis

ION EXCHANGER STY-DVB MICROSPHERES PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

Enes NAZIKOĞLU

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Technologies

Supervisor: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

In this study, the parameters affecting the formation of styrene divinylbenzene microspheres which can be used as ion exchangers were changed and the variables which were effective in determining the ideal size for batch reactors and converting the polymer to sulfonated and resin were investigated. The parameters examined in dimension determination; mixing speed, reactor size, time of addition of oil phase to liquid phase, working volume and magnet size. The parameters examined in the conversion of the polymer to the cationic ion exchange resin are; sulphonation temperature, acid concentration, sulfonation time and water retention capacity. The effect of the variable parameters on the sulfonation degree, ion exchange capacity, bound ion concentration and water holding capacity of the polymeric resin was investigated in the sulfonation process for ion exchange resin production. The effects of sulfonation on the surface area of the resin by making BET analysis of the material converted into ion exchange resin, bond structures formed in the resin by FT-IR analysis, physical changes on the resin by SEM analysis were investigated.

2019, 80 pages

Keywords: Suspension polymerization, styrene divinylbenzene copolymer, styrene, divinylbenzene, ion exchange resin, ion exchange capacity.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, bu çalışmanın yürütülmesinde desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Sayın Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam süresince, aktarmış olduğu teorik bilgiler ve deneysel katkılar ile göstermiş olduğu yakın ilgi, destek ve anlayışla bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fatma EKMEKYAPAR TORUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimlerim sırasında bilgi ve desteklerini benden esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ hocama ve Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü' nün kıymetli hocalarına teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında tecrübelerinden ve yardımlarından çokça faydalandığım her konuda bana destek olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim CENGİZ'e, Sayın Arş. Gör. Atıla TAŞDEMİR'e ve Sayın Arş. Gör. Onur SÖZÜDOĞRU'ya teşekkür ederim.

Tüm mesleki eğitimim ve özel hayatım boyunca benim bu aşamalara gelmem için en büyük emeği vermiş olan canım annem ve babama, her zaman yanımda olan kardeşlerime, bana olan sevgi, sonsuz destek, güven ve sabırlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Enes NAZIKOĞLU

Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Polimerler	4
2.2. Polimerlerin Sınıflandırması	4
2.3. Polimerlerin Sentezi	5
2.3.1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu.....	6
2.3.2. Zincir (katılma) polimerizasyonu	6
2.4. Polimerizasyon Teknikleri	7
2.4.1. Kütle (blok) polimerizasyonu.....	8
2.4.2. Emülsiyon polimerizasyonu	9
2.4.3. Çözelti polimerizasyonu.....	11
2.4.4. Çökelti polimerizasyonu.....	12
2.4.5. Gaz fazı polimerizasyonu	13
2.4.6. Katı hal polimerizasyonu.....	14
2.4.7. Plazma polimerizasyonu.....	14
2.4.8. Süspansiyon polimerizasyonu	15
2.5. Yüzey Modifikasyonu	18
2.6. Sülfonasyon	19
2.6.1. Sülfon oluşumu.....	22
2.6.2. Polimerlerin sülfonasyonu.....	22
2.7. İyon Değişimi	23
2.7.1. İyon değiştiricilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
2.7.2. İyon değiştirme kapasitesi	26

2.7.3. Bağlı iyon konsantrasyonu	27
2.8. Su Tutma Kapasitesi.....	28
2.9. Literatür Özeti	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
3.1. Materyal.....	36
3.1.1. Stiren divinilbenzen kopolimerinin sentezi için kimyasal seçimi	36
3.1.2. Kullanılan diğer kimyasallar	36
3.2. Yöntem	37
3.2.1. Stiren divinilbenzen kopolimerizasyonu ile mikrokürelerin sentezlenmesi.....	37
3.2.2. Stiren divinilbenzen mikrokürelerinin sülfonasyonu	39
3.2.3. Şişme ve su tutma kapasitelerinin belirlenmesi (W_r).....	40
3.2.4. Sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi (SD).....	40
3.2.5. İyon değiştirme kapasiteleri (IEC) ve bağlı iyon konsantrasyonlarının (C_r) belirlenmesi	41
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları	42
3.3.1. FTIR analizleri	42
3.3.2. BET yüzey alanı	43
3.3.3. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri.....	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	45
4.1. STY-DVB mikrokürelerinin kesikli reaktör için ideal boyutunun belirlenmesi .	45
4.2. STY-DVB mikrokürelerinin sülfonlanması	48
4.3. Nihai katyonik iyon değiştirici reçinenin asit-baz titrasyonu yöntemi ile sarfiyatlarının tespit edilmesi	51
4.4. 80°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi.....	52
4.5. 90°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi....	54
4.6. 100°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi.....	56
4.7. 120°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi.....	58

4.8. 130°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W _r ve C _r parametrelerinin incelenmesi.....	60
4.9.% 25’lik H ₂ SO ₄ ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana göre farklı sıcaklıklarda IEC değişimi	63
4.10.% 50’lik H ₂ SO ₄ ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana göre farklı sıcaklıklarda IEC değişimi	64
4.11.%75’lik H ₂ SO ₄ ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana göre farklı sıcaklıklarda IEC değişimi	65
4.12.%97’lik H ₂ SO ₄ ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana göre farklı sıcaklıklarda IEC değişimi	66
4.13. Malzeme Karakterizasyonu	67
4.13.1. Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyon metodu (BET) analizleri	67
4.13.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri.....	69
4.13.3. FT-IR analizleri	72
5. TARTIşMA ve SONUÇ.....	75
KAYNAKLAR	79
ZGEMIş	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Sıcaklık
COOH	Asetik Asit
OH	Hidroksit
NH ₂	Aminil Radikali
CO ₂	Karbondioksit
H ₂ O	Su
N ₂	Azot Gazı
NH ₃	Amonyak
SO ₃	Kükürt Trioksit
SO ₃ H	Sülfonik Asit Grubu
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
ClSO ₃ H	Klorosülfirik Asit
m ² /g	Yüzey Alanı
HCl	Hidroklorik Asit
meqH ⁺	Mili Eşdeğer Gram Hidrojen İyonu
mm	Milimetre
NaOH	Sodyum Hidroksit
µm	Mikrometre
rpm	Karıştırma Hızı
ml	Mililitre

Kısaltmalar

STY	Stiren
DVB	Divinilbenzen
SD	Sülfanasyon Derecesi
IEC	İyon Değiştirme Kapasitesi
C _r	Bağlı İyon Konsantrasyonu
W _r	Su Tutma Kapasitesi
atm	Atmosfer Basıncı
DMS	3,4-dimetoksistirenin
ÇBD	Çapraz Bağlanma Derecesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sülfonlama işlemi sırasında elektrofilik merkez oluşumu	20
Şekil 2.2. SO_3 ve SO_3H^+ kullanılarak gerçekleştirilen aromatik sülfonasyon denklemleri	20
Şekil 2.3. Sülfonasyon reaksiyonunun genel mekanizması (Kučera et al. 1998).	21
Şekil 3.1. STY ve DVB monomerleri arasında çapraz bağlanma ile gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu	38
Şekil 3.2. Sülfonlanmış stiren ve sülfonlanmış divinil benzen birimleri	39
Şekil 4.1. Karıştırma hızlarının mikrokürelerin boyutuna etkisi	46
Şekil 4.2. Değişen asit konsantrasyonlarıyla muamele edilmiş STY-DVB polimerik mikroküreler	49
Şekil 4.3. %25'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi	63
Şekil 4.4. %50'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi	64
Şekil 4.5. %75'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi	65
Şekil 4.6. %97'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi	66
Şekil 4.7. Sülfonlanma işlemi görmemiş polimer mikrokürelerinin SEM görüntüsü	70
Şekil 4.8. Sülfonlanmamış polimerin SEM görüntüsü	71
Şekil 4.9. Sülfonlama işlemi sonrasında katyonik iyon değiştirici reçinenin SEM görüntüsü	71
Şekil 4.10. Sülfonlanmamış polimer mikro kürelerin FTIR spektrumu	72
Şekil 4.11 120 °C'de %75'lik asit çözeltisiyle 5 saat sülfonlanmış polimer mikro kürelerin FTIR spektrumu	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Mikrokürelerin boyut dağılımını etkileyen parametreler	18
Çizelge 4.1. 80°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları ...	52
Çizelge 4.2. 90°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları ..	54
Çizelge 4.3. 100°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları ..	56
Çizelge 4.4. 120°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları ..	58
Çizelge 4.5. 130°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları ..	60
Çizelge 4.6. Sülfonlanmamış ve sülfonlanmış STYDVB mikrokürelerinin yüzey alanları	67
Çizelge 4.7. Sülfonlanmamış ve sülfonlanmış STYDVB mikrokürelerinin partikül ve por boyutları.....	68

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstrinin hızla gelişimi beraberinde birçok çevresel problemin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu problemlerin en başında ağır metal ihtivası çok yüksek olan endüstriyel atıksular gelmektedir. Bu karakteristik özelliklere sahip atıksuların arıtımı ve ihtiva ettikleri ağır metal miktarının kabul edilebilir düzeylere indirilebilmesi için polimerik reçinelerin kullanımı büyük bir önem arz etmektedir.

Sulu çözeltilerin içerisindeki istenmeyen iyonların bu iyonlara eşdeğer olan iyonlarla değiştirilmesi için su içerisinde çözünmeyen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Suda çözünmeyen iyon değiştirici reçinelerin içerisinde bulunan fonksiyonel grup suda mevcut halde bulunan iyon ile yer değiştirerek iyon değişimi işlemi gerçekleştirmektedir. Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda spesifik özelliklere sahip iyon değiştirici reçineler üzerinde durulmaktadır. Bu spesifik özelliklere sahip olan reçineler tıpta, atıksu arıtımında, endüstriyel faaliyetlerde ve gıda sektörü gibi birçok alanda günden güne daha çok ihtiyaç duyulan bir materyal haline gelmişlerdir.

Polimerler mevcut durumdaki endüstri topluluklarının ihtiyaç duyulan en önemli ürünleri haline gelmişlerdir. Gün geçtikçe polimerlerin atıksu arıtımında kullanımı artmakta fakat bu alanda çeşitli çalışmalar yapılmasına rağmen hala geliştirilmeye ihtiyaç duyan bir konu olarak göze çarpmaktadır.

Polimerler çubuk, film, jel, silindirik, nano veya mikro-küreler halinde üretilmektedir ancak aralarında en kullanışlı olanı üretim avantajı ve kullanım kolaylığı açısından polimer mikro küreleridir (Çelik 2016).

Polimer mikro kürelerinin uygulama alanlarının genişlemesi sonucunda kullanım amaçlarına göre molekül ağırlık dağılımları, yoğunlukları, bağ yapıları, gözeneklilikleri,

tane ve boy dağılımları, yüzey yapıları, mekanik dayanımları ve biyolojik sistemlerle uyuşabilirlikleri daha çok önem kazanmaya başlamıştır (Çelik 2016).

Polimer mikro küreleri; spreyle kurutma, çözücü buharlaşması, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu gibi birçok yöntemle üretilmektedir. Kullanılan yöntem mikro kürelerin boyut dağılımı, gözenekliliği ve yüzey morfolojisi gibi etkenlerin farklılık göstermesinde rol oynamaktadır (Nart 2008). Mikro kürelerin elde edilmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntem süspansiyon polimerizasyonu yöntemidir.

Süspansiyon polimerizasyonu tekniğiyle sentezlenen polimer belirli anyon veya katyon gruplarla muamele edilerek polimerik reçineler üretilmektedir. İyon değiştirici reçinelerin sentezlenmesi için kullanılan en yaygın madde kimyasal kararlılığı en yüksek olan stiren-divinilbenzen (STY-DVB) kopolimeridir. Stiren monomerine çapraz bağlanma ajanı olarak eklenen divinilbenzen ve uygun bir başlatıcı kimyasal yardımıyla hazırlanan partiküllerin gözenekliliği kontrol edilebilmektedir. Bu iyonik polimerler iki çeşit iyon ihtiva ederler; bunların ilki yapı içerisindeki bağlı iyonlardır, diğeri ise serbest haldeki zıt yüklü karşı iyonlardır. İyonik reçine çözünmediği bir sulu ortama bırakıldığında zıt yüklü olan iyonlar hareketlidir ve çevre ortamdaki iyonlarla yer değiştirme eğilimindedirler. Bağlı olan iyonlar polimerin içinde veya dışında herhangi bir yer değiştirme eğilimi göstermezler. Bu sebeple iyon değiştiricilerin sınıflandırması zıt yüklü iyonlar ve bağlı olan iyonların iyonik gücü üzerinden yapılmaktadır.

STY-DVB kopolimerinin iyon değiştirici reçineye dönüştürülmesi iki şekilde yapılabilmektedir. Reçinenin hangi maddeyi ayırmasını istediğimize bağlı olarak katyonik ya da anyonik iyon değiştirici reçine üretebilmek mümkündür. Sülfirik asit ile STY-DVB kopolimerini sülfonlayarak polimerdeki benzen zinciri içerisine sülfirik grupların eklenmesiyle katyonik iyon değiştirici reçine oluşturulabilir. STY-DVB kopolimerinin klorometil eteriyle Friedel Craft katalizörü ortamında klorometillenmesi

sonrasında polimerin aminlerle aminlenmesiyle ise anyonik iyon değiştirici reçine elde edilebilmektedir (Bildi 2015).

Bu tez çalışmasında, ilk olarak STY-DVB mikro küreleri süspansiyon polimerizasyonu tekniğiyle üretilmiş ve daha sonra atıksu arıtımında katyonik iyon değiştirici reçine olarak kullanabilmek amacıyla slfonlanmıştır. elik (2016)'nın daha önce yaptığı çalışma ile üretim aşaması için belirlenen optimum sıcaklık ve süre dikkate alınarak üretim aşamasını etkileyen karıştırma hızı incelenmiş ve ideal partikül boyutu saptanmıştır. Elde edilen mikroküreler sülfonlanmış ve bu aşamayı etkileyen asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre gibi çeşitli parametrelerin STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin sülfonasyon derecesi (SD), iyon değiştirme kapasitesi (IEC), bağlı iyon konsantrasyonu (C_r) ve su tutma kapasitesi (W_r) zerine etkileri değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

Çok sayıda aynı veya farklı moleküllerin kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde birleşerek oluşturdukları yüksek molekül ağırlığına ve uzun zincirli yapılara sahip doğal ya da sentetik maddelere polimer denmektedir. Polimer kelimesi Latince kökenli olup; poly- tanecik, -meros parça anlamına gelen iki kelimedenden türetilmiştir.

Polimerin keşfi 19. Yüzyılda rastlantısal bir şekilde yüksek molekül ağırlıklı maddelerin sentezlenmesi sonucu gerçekleşmiştir. Keşfin sonucunda yine bu yüzyıl içerisinde polimerler üzerine araştırmalar sıklaştırılmış ve daha farklı polimer türleri sentezlenmiştir. Polimer alanının öncüsü olan alman kimyager Herrman Staudinger ilk kez polimerizasyon şartlarının polimerin üzerine olan etkisini tanımlamış ve polimerler zamanla gündelik yaşamımızın her aşamasında kullanılabilir hale gelmişlerdir.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırması

Polimerlerin genel sınıflandırması amacına uygun olarak aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Kaynaklarına göre: Doğal, Sentetik
- Molekül ağırlıklarına göre: Oligomer, Polimer
- Kimyasal bileşimlerine göre: Organik, Anorganik
- Monomer yapısına göre: Kopolimer, Homopolimer
- Zincir yapısına göre: Dallanmış, Çapraz bağlı, Doğrusal
- Fiziki durumlarına göre: Kristalin, Yarı kristalin, Amorf
- Sentezlenme şekline göre: Katılma, Kondenzasyon
- Isı ve çözücülere karşı olan davranışlarına göre: Termoplastik, Termoset

- Uzaydaki yapılarına göre: Ataktik, Sindiotaktik, İzotaktik
- Kullanım alanlarına göre: Yapıştırıcı, Kauçuk, Kaplama, Arıtım vs.

Polimerler yapısal olarak iki şekilde incelenir. Bunlardan ilki içerisinde aynı monomerlerin birbirini tekrarlamasıyla oluşan homopolimerlerdir. Bir diğeri ise farklı iki monomeri içerisinde barındıran kopolimerlerdir.

Kopolimerlerde kendi içerisinde dörde ayrılmaktadır. Bir A monomeri ve bir B monomeri dizilimi ile oluşmuş polimerlere periyodik (alternating) kopolimer, gelişigüzel sıralanmış A ve B monomerlerini içeren polimerlere rastgele (random) kopolimer, uzun bir A monomer zincirinin yanına uzun bir B monomer zincirinin bağlanmasıyla oluşan polimere blok (block) kopolimer ve uzun bir A monomer zincirine dallanmış şekilde bağlanan B monomer zincirlerinin oluşturduğu polimerlere de aş (graft) kopolimeri denilmektedir.

Polimeri oluşturan monomerlerin özellikleri ile polimerdeki monomer zincirlerinin birbirleri arasındaki etkileşimleri polimer özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerdendir. Polimer zincirleri ister kopolimer isterse homopolimer olsun doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak üç şekilde sınıflandırılmaktadır. Makromolekül içinde tekrarlayan küçük monomer birimleri bir doğru boyunca sıralanmışsa doğrusal zincirli polimer, ana birim üzerine dal şeklinde bağlanmışsa dallanmış zincirli polimer veya polimer zincirleri kendi aralarında belirli yerlerde bağlanmışsa çapraz bağlı polimer olarak adlandırılmaktadırlar (Çelik 2016).

2.3. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezlenmesinde farklı kimyasal reaksiyonlar kullanılarak çeşitli polimerler elde edilebilmektedir. İşleyiş mekanizmalarının göz önünde bulundurulması ile polimerlerin sentezlenmesi iki yöntem ile gerçekleştirilir.

2.3.1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu

Basamaklı polimerler benzer veya farklı iki fonksiyonlu grup içeren monomerlerin tepkimeye girerek karbondioksit gibi küçük moleküllerin ortamdan ayrılmasıyla elde edilen polimerlerdir. İlk önce iki monomer birleşip bir dimeri oluşturur sonra dimer bir monomer veya dimerle birleşip trimeri ya da tetramerleri oluşturmaktadır. Polimer ortamında her molekül birbiriyle birleşme eğilimi gösterir ve uzun zincirli polimer yapıları meydana getirirler. Zamanla bu zincir reaksiyonları neticesinde yüksek molekül ağırlığına sahip kondenzasyon polimerleri oluşur.

Kondenzasyon polimerizasyonunda en önemli koşul en az iki farklı fonksiyonel grubu içermesidir. Bu fonksiyonel gruplar COOH, OH, NH₂ gibi gruplar olabilir. Bu fonksiyonel gruplardan en az ikisini ihtiva eden monomerler amidleşme veya eşterleşme gibi reaksiyonlar göstererek CO₂, H₂O, N₂, NH₂ şeklinde küçük moleküller açığa çıkararak basamaklı polimerleri meydana getirirler (Gezgin 2012).

Basamaklı polimerizasyon polimerin molekül ağırlığının zamanla artmasıyla ilerlemektedir ve reaksiyon derecesi reaksiyonun bir fonksiyonu olduğundan istenen molekül ağırlığındaki polimer reaksiyonun uygun süre sonunda bitirilmesiyle elde edilebilmektedir.

2.3.2. Zincir (katılma) polimerizasyonu

Monomerlerin direkt olarak birbirleriyle bağlanarak molekül zincirlerini oluşturduğu polimerizasyon şeklidir. Zincir taşıyıcı bir iyon ya da serbest radikal olarak adlandırılan aktif bir ara ürün de olabilmektedir. Bu nedenle katılma polimerizasyonunu iyonik ve radikal zincir polimerizasyonu olarak iki başlıkta incelemek de mümkündür.

İyonik katılma polimerizasyonunda aktif merkezin özelliklerine bağı olarak katyonik ya da anyonik iyon zincir polimerizasyonu gerçekleşebilir. Bu polimerizasyon türünde monomerler zincir uçlarında bulunan aktif iyon merkezlerine bağlanarak molekülü büyütmemektedirler. Radikal katılma polimerizasyonu ise ortaklanmamış elektron bulduran atom veya atom gruplarının radikal başlatıcılar tarafından oluşturulmuş aktif merkez üzerine monomerlerin kovalent bağlarla bağlanıp oktete ulaşma prensibiyle polimer oluşturma şeklidir.

Katılma polimerizasyonu yöntemlerinde polimer zinciri çok kısa bir süre içerisinde yüksek molekül ağırlıklarına ulaşabilmekte ve bunun yanı sıra hiçbir ara ürün de oluşmamaktadır (Çelik 2016). Süre geçtikçe monomerlerin polimerlere dönüşümü artsa bile, monomerler aktif merkezlere çok kısa süre içerisinde katıldığından dolayı tepkime süresinin uzun olması halinde reaksiyon verimi artarken polimerin molekül ağırlığında büyük bir değişim gözlenmemektedir (Pişkin 1982).

2.4. Polimerizasyon Teknikleri

Endüstriyel polimer üretimi için uygun tekniklerin tespit edilmesinde bazı kriterler vardır ve bu kriterler polimerizasyon reaksiyonunun spesifik özelliklerine göre değişkenlik gösterebilmektedir. Polimerizasyon reaksiyonlarında istenmeyen düzeyde ısı aktarımları ve yüksek viskozite sorunlarıyla karşılaşılabilir ancak laboratuvarlarda araştırma ile küçük çaplı endüstriyel üretimlerde bu gibi sorunlar göz ardı edilmektedir. Büyük üretim tesislerinde ısı aktarımının sağlanması ve yüksek viskozitenin giderilmesi karşılaşılan en büyük problemlerdir ve bu sorunların giderilmesi için polimer üretiminde farklı teknikler uygulanmaktadır. Polimer üretim teknikleri aşağıdaki gibidir;

- Kütle (blok) polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu

- Süspansiyon polimerizasyonu
- Çökelti polimerizasyonu
- Gaz fazı polimerizasyonu
- Katı hal polimerizasyonu
- Plazma polimerizasyonu

2.4.1. Kütle (blok) polimerizasyonu

Monomerin ideal bir başlatıcıyla belirli bir sıcaklıkta ve basınçta doğrudan polimerleştirildiği yöntemdir. Bu proseste oldukça saf polimerler üretilebilmektedir. Proseste oluşan ürün kendi monomeri içerisinde çözünebilmekle birlikte saflaştırma ve ayırma gibi ek proseslere ihtiyaç duymamaktadır.

Kütle polimerizasyonu yöntemi basamaklı polimerizasyonla oluşturulan polimerler için daha elverişlidir. Çünkü bu tarz polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerler reaksiyonun sonuna kadar oluşmaz. Bu nedenle ortamın viskozitesi son ana kadar düşük kalır ve ortamdaki monomerlerin rahatça karıştırılması sağlanmış olur. Kondenzasyon polimerleşmesinde aktivasyon enerjilerinin yüksek olması durumunda dahi reaksiyon ekzotermik olduğundan ısı aktarımı kolaylıkla yapılabilir.

Radikal polimerizasyonda ise kütle polimerizasyonunu denetlemek zordur çünkü bu tür polimerizasyon türlerinde aktivasyon enerjisi yüksektir. Ayrıca proses içinde jel oluşması ısı aktarımını zorlaştırdığından sıcaklık denetimini zorlaştırmaktadır. Sıcaklık denetiminin yapılamaması ve ısı transferinin gerçekleştirilememesi sonucunda üretilen polimerlerde degradasyona rastlanılabilmektedir.

Blok polimerizasyonun avantajları şu şekildedir;

- Uygulaması kolaydır.
- Ekonomiktir.
- Polimerizasyon hızı yüksektir.
- Temiz polimer elde edilmektedir.
- Polimer doğrudan işlenebilmektedir.
- Yabancı maddelerin sisteme girmesi zordur bu nedenle polimerin ayrıştırması kolaydır.

Blok polimerizasyonunun dezavantajları işe şunlardır;

- Ortaya çıkan ısı kolaylıkla uzaklaştırılmaz.
- Sıcaklık kontrolü zordur.
- Polimerleşme başlangıcında bile viskozite yüksek olduğundan ısı aktarımı güçtür.
- Kullanılan cihazlar daha pahalı ve karmaşıktır.

2.4.2. Emülsiyon polimerizasyonu

İdeal emülsiyon yapıcılar yardımıyla suda çözünmeyen monomerlerin su içerisinde dağıtılarak polimerleştirildiği yöntemdir. Bu polimerizasyon yönteminde reaktör içerisinde su, misel yapıcı, başlatıcı ve monomer vardır. Emülsiyon polimerizasyonunda iki faz olmakla birlikte bu iki faz birbiriyle karışmamaktadır. Çözünmüş durumda başlatıcı bulunduran monomer faz su fazı içerisinde emülsiyon halinde dağılmaktadır. Monomer molekülleri surfaktanla stabilize edilmektedir. Monomer damlalarının çapı polimerleşme sıcaklığı ile karıştırma hızına bağlıdır.

Bu proseste başlatıcı monomer damlasının içerisinde çözünmediğinden dolayı polimerizasyon monomer fazın içinde gerçekleşmemektedir. Başlatıcıdan oluşturulan radikallerle monomerler miseller içerisinde toplanmaktadır ve bunun sonucunda misellerin hacmi artarak monomerlerle birlikte şişerler bu sayede polimerizasyon için uygun ortam koşulları oluşturulmuş olur (Barlık 2006).

Emülsiyon polimerizasyonunda en çok dikkat edilmesi gereken husus yüzey aktif reaktifin tespit edilmesidir. Polimer emülsiyonunun kararlı olmasını sağlayıp başlama ve üreme tepkimelerini zıt şekilde etkilemeyecek bir reaktif tercih edilmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonu radikal katılma polimerizasyonu için en uygun ve elverişli yöntemdir. Genel anlamda işleyiş açısından süspansiyon polimerizasyonuna çok benzeyen bir yöntemdir. Reaksiyon mekanizmalarıyla karakteri, molekül ağırlığı açısından polimer parametrelerine bağlı olması ve kullanılan başlatıcının farklı olması gibi durumlardan dolayı süspansiyon polimerizasyonundan ayrılmaktadır (Saçak 2008).

Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları aşağıdaki gibidir;

- Yüksek polimerizasyon hızına sahip olmasından dolayı çok yüksek molekül ağırlıklarına erişilebilir.
- Sıcaklık 0°C ile 80°C arasında tutulduğunda reaksiyon adımlarının takibi kolaylaşmaktadır.
- Viskozite düşüktür bu nedenle ısı transferi, karıştırma ve ürün transferi kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.
- Sürekli üretim açısından uygun bir prosestir.
- Organik çözücü olarak suyun kullanılması maliyet açısından bu prosesin kullanılabilirliğini daha mümkün kılmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir;

- Katkı maddesinin fazla olmasından dolayı safsızlık fazladır.
- Polimerden miseli uzaklaştırmak güçtür.
- Kurutma, saflaştırma ve ayırma gibi ek proseslere ihtiyaç duyulmaktadır.
- Polimerizasyon sistemi başlatıcı ve monomerin yanı sıra yüzey aktif reaktifi ile ortam pH'sına da bağlıdır.

2.4.3. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıç safhasında reaktör içerisinde çözücü, monomer ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyon tekniğinde monomer tepkimeye girmeyen bir inert çözücü içerisinde polimerleştirilmektedir. Polimerizasyonun gerçekleştirildiği reaktör içinde çözücü ortamı seyrelttiğinden dolayı karıştırma kolaylaşmakta, viskozite düşmekte ve etkin bir ısı transferi gerçekleştirilmektedir.

Polimerizasyonda kullanılan çözücünün monomer ve başlatıcıyı çözebildiği, oluşturulan polimerin molekül ağırlığında oluşabilecek azalmaların kabul edilir düzeyde olduğu, polimerizasyon için en uygun kaynama noktasına sahip olan ve polimerizasyon sonrasında ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilme potansiyeline sahip çözücülerin seçilmesi gereklidir.

Polimerizasyondaki çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözüyorsa polimerizasyon homojen ortamda başlamakta, ilerlemekte ve sonlanmaktadır. Bu durumda gerçekleşen polimerizasyona homojen çözelti polimerizasyonu denmektedir. Çözücünün monomeri çözüp polimeri çözmemesi sonucunda ise ortamda çözünmemiş toz ya da tanecik şeklinde polimerler kalmakta ve böyle bir ortamda homojenlikten söz

edilememektedir. Bu şekildeki gerçekleştirilen polimerizasyona ise heterojen çözelti polimerizasyonu denmektedir (Acatay 2000).

Çözelti polimerizasyonunun avantajları aşağıdaki gibi sıralanmaktadır;

- Viskozite düşüktür.
- Sıcaklık kontrolünü sağlamak kolaydır.
- Ürün hemen kullanılabilir.
- Isı aktarımı kolaydır.

Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları ise şu şekilde sıralanmaktadır;

- Karışımın mol kütlelerini düşürmektedir.
- Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekmektedir ve bu da maliyeti yükseltir.
- Çözücü seçimi uygun yapılmazsa çevre kirliliğine sebep olunabilir.
- Birim reaktör başına alınan ürün azdır.

2.4.4. Çökelti polimerizasyonu

Blok veya çözelti polimerizasyonunda bir polimerin kendi monomeri ya da monomer-çözücü karışımında çözünmediği düşünülürse; polimer oluşurken çökmektedir. Polimer küçük küreler şeklinde ayrılırken zincirin ucunda polimerdeki aktif bir radikal bulunur ise zincir uçlarının sonlanma reaksiyonu verme olasılığı çok düşük olacağından polimerizasyon hızı artar. Bu tür polimerizasyonlara çökelti polimerizasyonu denmektedir.

Bu polimerizasyon tekniğinde molekül ağırlığı katalizör konsantrasyonuna ve dönüşme miktarına bağlı olmamakla birlikte büyümekte olan radikallerin ölü polimerlere zincir transferi ile açıklanmaktadır. Bunun sonucunda polimer taneciklerinin yüzeyinde kalıcı serbest radikaller oluşmakta ve bu radikaller polimerde kalmayıp monomere transfer olmaktadır.

Bu polimerizasyonda çok saf polimerler üretilebilmektedir. Çünkü ortamda çözücü, emülsiyon veya süspansiyon yapıcı olarak katılan hiçbir madde bulunmaz. Fakat şiddetli reaksiyonu denetleme imkânı olmadığından dolayı bu yöntem endüstride yaygın olarak kullanılmamaktadır.

2.4.5. Gaz fazı polimerizasyonu

Polimerizasyon fotokimyasal olarak monomer buharında başlatılmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimerler uçucu olmadığı için büyümekte olan polimer zincirlerinin bulunduğu polimer tanecikleri sis oluşturup polimerizasyon reaksiyonunu yoğun fazda sürdürmektedir. Sis içerisinde bulunan polimer taneciği içerisinde tek bir radikal bulundurmaktadır. Monomer molekülleri gaz fazından büyüyen polimer içerisine difüzyonla geçmektedir ve bu sebeple polimerizasyon mekanizması emülsiyon ve çökelti polimerizasyonu ile benzerlik göstermektedir. Elde edilen ürün ise katı tanecikler şeklindedir.

Gaz fazı polimerizasyonunda polimerizasyonun hızı gaz fazındaki monomerin adsorpsiyon hızı ile denetlendiğinden reaksiyon hızı sıcaklığın yükseltilmesiyle düşebilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla monomerler sis yerine gaz fazını tercih eder ve bu nedenle reaksiyon hızı azalmaktadır dolayısıyla aktifleşme enerjisi negatif görülmektedir. Endüstriyel açıdan en önemli gaz fazı polimerizasyonunun kullanıldığı alan etilenin polimerleştirilmesidir ve bu polimerizasyon 1000-3000 atm basınç ile 100-250°C'de gerçekleştirilmektedir.

2.4.6. Katı hal polimerizasyonu

Kristal ya da camsı halde bulunan birçok monomer polimerizasyona uğrayabilmektedir. Katı hal polimerizasyonu iyonlaştırıcı ışınlar kullanılarak başlatılmaktadırlar. Işın kaynağı olarak X ışınları, gama ışınları, hızlandırılmış elektronlar, çekirdek reaktörü ışınları gibi ışınlar kullanılmaktadır. Polimerizasyon serbest radikalik veya iyonik bir mekanizma izleyebilmektedir.

Radikal uca sahip olan aktif zincir polimer içerisinde tutsak kalmakta ve monomerdeki kristal örgü yapısı, kristaldeki düzensizlik ve bozukluklar elde edilen polimerin sınır değerlerini etkilemektedir. Polimerizasyon kristal üzerinde bozuk olan noktalar üzerinden ilerlemektedir.

2.4.7. Plazma polimerizasyonu

Plazma polimerizasyonu plazma ortamı ve alttaş ile plazmanın arayüzeyinde gerçekleşir. İşleyiş mekanizması açısından serbest radikal reaksiyonu plazma polimerizasyonu için en etkin süreç olmaktadır. Bu nedenle plazma indükleme ve plazma durum polimerizasyonu olarak iki çeşit reaksiyon olarak incelenmektedir. Plazma indükleme polimerleşmesi doymamış karbon-karbon bağlarını içeren moleküllerin serbest radikal indükleme polimerizasyonudur (Khanghah 2012). Plazma durum polimerizasyonuysa plazma yardımıyla monomer ihtiva eden gaz ortamında ince film oluşumu ile alakalı polimerizasyon tekniğidir (Khanghah 2012). Bunun diğer ismi ise plazma destekli kimyasal buhar biriktirmedir (Kasih 2007). Plazma polimerizasyonu adı organik monomerlerin biriktirilmesi için kullanılırken, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme terimi ise anorganik karakterdeki monomerlerin biriktirilmesi için kullanılır.

Plazma polimerizasyonu tekniği tek aşamalı basit bir kaplama tekniğidir ve bu teknik kullanılarak yapışkan, konformal ince filmler birçok alttaş yüzeyinde biriktirilebilmektedir (Kasih 2007). Plazma ortamında polimerize edilmiş olan ince filmler genellikle kimyasal inerttir ve çözünmezler, yüksek derecede çapraz bağlara sahip ve mekanik olarak dayanıklıdırlar, termal olarak da kararlı bir yapıya sahiptirler. Bu şekilde üretilmiş olan polimerik filmler elektriksel optik ve litografik uygulamalar, alevlenmeyi geciktiren yüzeyler, geçirgen membranlar, dielektrik özelliğe sahip filmler, koruyucu kaplamalar ve anti bakteriyel kaplamalar gibi biyomedikal uygulamalarda kullanım alanlarına sahiptirler (Demircioğlu 2012).

2.4.8. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu doymamış monomerlerin sentezinde kullanılan bir polimerizasyon tekniğidir. Endüstriyel faaliyetlerde kullanılmak amacıyla talep edilen polimer kürelerinin elde edilmesi için kullanılan en yaygın polimerizasyon yöntemidir. Süspansiyon polimerizasyonu düzgün küresel tanecikler oluşturduğundan dolayı boncuk ya da inci polimerizasyonu olarak da adlandırılabilir.

Bu polimerizasyon yönteminde sürekli karıştırmayla monomer suda asılı şekilde durmaktadır ve böylece birbirinden ayrı monomer ve su faz olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Genel olarak dağıtıcı ortamda su kullanılmaktadır. Başlatıcı monomer faz içerisinde çözünmekle birlikte ortamın sürekli karıştırılmasıyla süspansiyonun sürdürülebilirliği sağlanmaktadır. Dağıtma ortamının kararlılığıysa süspansiyonun stabilizatörleri ile sağlanır (Nogueira et al. 2012). Süspansiyon stabilizatörleri karıştırma yardımıyla damlacıkların monomerleri sararak şekillerini korumalarını sağlamaktadır. Damlacıkların sürekli şekilde birleşme eğilimlerine rağmen sabit bir hızda karışımın sağlanmasıyla sistemde dinamik denge durumunu ortaya çıkararak damlacıkların birleşmesinin önüne geçilebilmektedir (Nart 2008).

Polimerizasyon bu damlacıkların içerisinde sıcaklık ve başlatıcılar yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir. Şartların sağlanmasıyla gözenekli ya da gözeneksiz mikroküreler sentezlenebilmekte ve partikülün çapı karıştırma hızına endeksli olarak değiştirilebilmektedir.

Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Ortam viskozitesi düşüktür.
- Karıştırma iyi yapıldığından sıcaklık kontrolü çok iyidir.
- Reaksiyon hızı yüksektir.
- Isı kapasitesi yüksek olan su polimer reaksiyonlarında açığa çıkan ısıyı kolaylıkla absorbe edebilmektedir.
- Suyun ucuz olması mali açıdan ve toksisitenin bulunmaması da çevre açısından önemli avantajlardır.
- Zincir ve sonlanma transferleri çok yavaş olduğundan daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılabilir.
- Ürünün tanecik boyutu kolaylıkla belirlenebilmekte ve aynı boyutlara sahip taneciklerin üretimi daha mümkün olabilmektedir.
- Katkı maddelerinin az olması nedeniyle ayırma ve saflaştırma işlemleri basit yollarla yapılabilir.

Süspansiyon polimerizasyonunun dezavantajları ise şunlardır; sürekli karıştırmayı gerektirir, süzme, yıkama, kurutma gibi işlemlerle üretimin gerçekleştirilmesini zorlaştırır ve yüzeyde adsorbe olmuş olan stabilizatörlerle diğer katkı maddelerinin ürünü kirletmesine neden olmaktadır (Rodrigo *et al.* 2013).

Süspansiyonun karıştırma süresiyle karıştırma hızı organik fazın dağılımını etkilemektedir. İdeal bir karıştırma hızı ile por çapları ayarlanabilmektedir. Bu sayede

çok küçük por çaplarından çok büyük boyutta por çapına sahip polimerler üretilebilmektedir. Karıştırma hızıyla süresi çoğaltılarak daha büyük bir iç yüzey alanına sahip küçük porlar üretebilmekte mümkündür (Barlık 2006).

Uygun karıştırma hızı yığılmayı önlemekle birlikte polimerin partikül boyutunun da homojen olarak dağılması için önemli bir parametredir. Karıştırmanın iyi olması sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesini sağlayarak polimerin molekül ağırlığının da daha ayarlanabilir olmasını mümkün kılmaktadır.

Monomer damlalarının birleşmesini ve yığılmasını engellemek ve polimerizasyon derecesinin kontrolünü sağlamak için ortama katılan surfaktantlar ile stabilizatörler de önem arz edebilmektedirler. Fakat surfaktantın bazen zincir aktarım maddesi gibi görev yaptığı durumlarda polimerizasyonda az miktarda olan surfaktantın kullanılması veya çok zayıf bir zincir transfer ajanı olması durumunda surfaktant önemsiz duruma düşebilmektedir (Balakrishnan *et al.* 1993). Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan surfaktanın konsantrasyonu genel olarak % 0,01 oranında tutulmaktadır (Barlık 2006).

Viskozitenin artması, sıcaklık kontrolünün zorlaşması ve karıştırma düzeninde değişikliğin oluşmasını engellemek için dikkat edilmesi gereken parametre ise monomer/su oranıdır. Süspansiyon polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan ve seçilmesi gereken en ideal monomer/su oranı aralığı ise 1/1 ile 1/4 arasındaki oranlardır. Mikrokürelerin boyut dağılımını etkileyen birçok faktör vardır ve bu faktörler Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1.Mikrokürelerin boyut dağılımını etkileyen parametreler

Geometrik Faktörler	Çalışma Parametreleri	Ortamın Fiziksel Özellikleri
Reaktör tipi	Polimerizasyon süresi	Dağıtma
Reaktör çapı	Karıştırma hızı	Sürekli fazın yoğunluğu
Reaktör büyüklüğü ve sayısı	Monomer/su oranı	Sürekli fazların viskoziteleri
Reaktör yüksekliğinin çapına oranı	Polimerizasyon sıcaklığı	Dağıtma ve sürekli fazlar arasındaki ara yüzey gerilimi
Reaktörün yerleşimi	Surfaktan tipi, derişimi ve ilave zamanı	

2.5. Yüzey Modifikasyonu

İyon değiştirici reçinelerin üretimi, enzimler veya biyopolimerlerin immobilizasyonları için ya da polimerlerin biyolojik uyumu, çözücü direncini geliştirmek amacıyla polimerlerin yüzeylerinin modifiye edilmesine ihtiyaç duyulabilmektedir.

Polimerik malzemenin analiz basamaklarına uygulanabilmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Yüzey modifikasyonu amacıyla sülfonasyon, klorometilasyon, brominasyon, fosforasyon, oksidasyon, nitrasyon gibi birçok kimyasal proses uygulanabilmektedir (Barlık 2006). Bu proseslerin hepsinde öncelikli hedef polimere tutuculuk özelliğinin kazandırılması veya bu özelliğin arttırılması amaçlanmaktadır.

Polimerin içerisine hapsedilen iyonlar ya da moleküller polimer yüzeyine ek özellikler kazandırmakla birlikte kullanım amacına uygun olmayan özellikleri de azaltabilmektedirler. Elektroaktif polimerler ile modifiye edilen elektrotların gelişimi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Metaller ile yarı iletkenlerin korozyondan korunması, elektrosentez, fotoelektrokimya, elektrokataliz, elektroanaliz, membranlar, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, elektrokromik görüntüleme ve enerji depolama alanlarındaki elektroaktif polimer kullanımının yaygınlaşması bu alandaki çalışmaların artmasına sebep olmuştur.

Polimerlerle modifiye edilmiş olan elektrotların geçmişine bakılırsa, bu terim ilk kez 1970'li yılların sonunda kullanılmaya başlanmıştır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş olan elektropolimerlerin üzerindeki en önemli gelişme 1984'te Murray tarafından ortaya atılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonları ve uygulamaları üzerine yapılmış olan çalışmalardır (Inzelt 1994).

2.6. Sülfonasyon

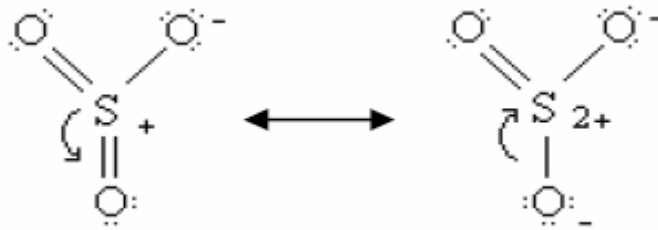
Sülfonasyon organik bileşik içerisinde bulunan karbona veya azot atomuna sülfonik asit (-SO₃H) grubunun bağlanmasıyla gerçekleşen bir yer değiştirme reaksiyonudur. Sülfonlama ajanıyla yapı içerisindeki karbona bağlı olan hidrojen yer değiştirmektedir. Genel olarak klorosülfonik asit, SO₃, H₂SO₄, aril ve alkil sülfatlar gibi bileşikler sülfonasyon için sülfonlama ajanı olarak kullanılabilirler.

Alifatik ve aromatik bileşiklerin sülfonlanması arasında büyük farklılıklar vardır (Barlık 2006). Aromatik bileşiklerdeki C-H bağlarının disosiasyon enerjileri alifatik bileşiklerden çok daha büyük olmasına rağmen aromatik bileşiklerde sülfonasyon çok daha kolay ilerleyebilmektedir. Bu duruma sebep olan ise hidrokarbonlara SO₃ bağlanma hızının reaksiyon hızını yalnız kontrol edemediği çift adımlı reaksiyon mekanizmasının olduğu kabul edilmektedir. Alifatik zincirde bulunan bir karbon atomuna bir iki veya üç sülfonik grup bağlanabilmekteyken aromatik halkada bulunan karbon atomuna sadece tek bir sülfonik grup bağlanabilmektedir (Kučera *et al.* 1998, Kučera 2001).

Düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlar ile yüksek molekül ağırlıklarına sahip olan hidrokarbonların sülfonasyon mekanizmaları aynıdır. Yüksek molekül ağırlığına sahip olan polistiren gibi polimerlerle ilgili olan ilk veriler 1930'lu yıllarda ortaya çıkmıştır. O tarihlerden günümüze kadar geçen süreçte değişik endüstrilerde, içme suyu

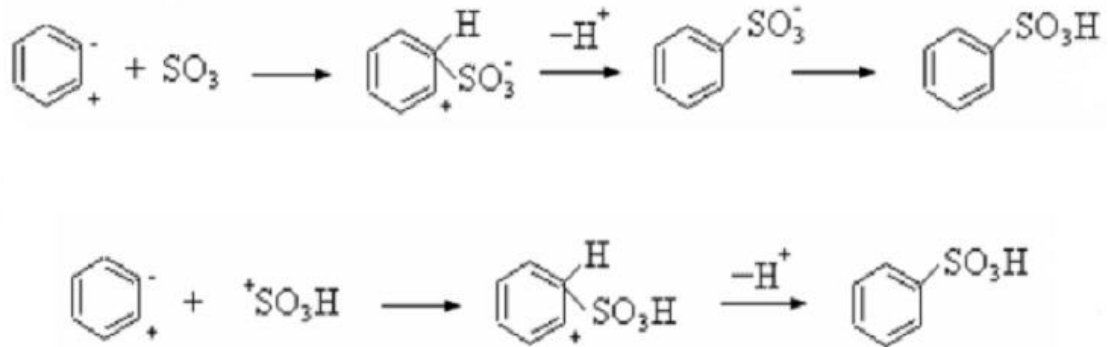
ve atıksu arıtımı ve medikal uygulamalar gibi birçok alanda sülfonlanmış polimerlerin kullanımı yaygın hale gelmiştir.

Sülfonasyon elektofilik bir yer değiştirme reaksiyonudur ve daha elektronegatif olan oksijen atomlarının kükürtten elektron yoğunluğunu çekmeleri sonucunda bir elektofilik merkez oluşturmaktadır (Hart *et al.* 1999).



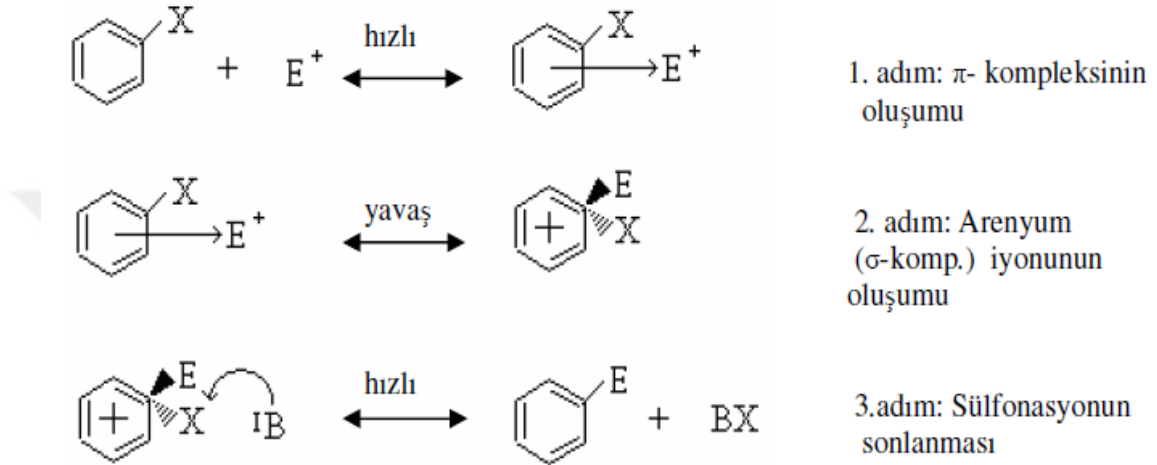
Şekil 2.1.Sülfonlama işlemi sırasında elektofilik merkez oluşumu

Elektrofilik merkez, elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu anda aromatik halkanın delokalize π elektronlarıyla reaksiyona girmektedir. Aromatik halkada oluşan en yüksek elektron yoğunluğu halka çevresinde yerleşmiş olan diğer grupların cinsiyle pozisyonları belirlemektedir. SO_3 ve SO_3H^+ kullanılarak gerçekleştirilen aromatik sülfonasyon denklemleri Şekil 2.2'deki gibidir.



Şekil 2.2. SO_3 ve SO_3H^+ kullanılarak gerçekleştirilen aromatik sülfonasyon denklemleri

Cerfontain ve arkadaşları (1965) tarafından yapılan kinetik çalışmaların sonuçları verilen Şekil 2.2'ye uymaktadır. Sülfonasyon hızını reaksiyona giren iki molekül belirlemekte ve elektrofilik yer değiştirme ikinci dereceden bir bimoleküler reaksiyon olarak düşünülmektedir (Kučera *et al.* 1998).

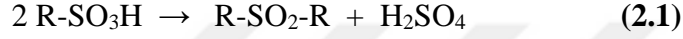


Şekil 2.3.Sülfonasyon reaksiyonunun genel mekanizması (Kučera *et al.* 1998).

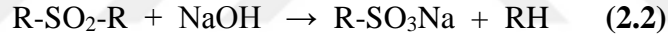
Şekil 2.3'de gösterildiği gibi reaksiyonun ilk adımında SO_3 gibi elektrofilik bir ajanla aromatik bileşik arasında hızlı dönüşümlü bir reaksiyonun π -kompleksini oluşturduğu kabul edilmektedir. π -kompleksinin oluşumu deneysel olarak ispatlanmamıştır; fakat 2. adımda verilen π -kompleksinin σ -kompleksine (arenyum iyonuna) dönüşümünün yavaş olduğu kabul edilmektedir (Barlık 2006). Bu adım, reaksiyon hızını belirleyen adım olmakla birlikte σ -kompleksi izole edilmesine rağmen bir reaksiyonla stabilize edilmesi gereken oldukça reaktif bir üründür. Sonlanma adımında ise, elektrofilik yer değiştirme X^+ iyonlarının açığa çıkmasıyla oldukça hızlı bir şekilde sonuçlanır (Barlık 2006).

2.6.1. Sülfon oluşumu

Yüksek derecede reaktif olan sülfonik grupların ortam içerisinde bulunması sülfonlanmış moleküllerin arasında ileri düzeyde bir çapraz bağlanma tepkimesi meydana getirebilmektedir ve bu durum reaksiyon denklemini daha karmaşık bir hale çevirmektedir. Sülfon oluşum reaksiyonu Eşitlik 2.1’de, sülfonlanma reaksiyonu ise Eşitlik 2.2’de gösterilmektedir.



Çapraz bağlanma mekanizmasıyla alakalı veriler yetersiz olmasına rağmen reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği bilinmektedir. Çapraz bağlı olan sülfonlar yüksek düzeyde stabil bileşiklerdir ve yalnızca alkali hidroksitlerle çözülerek bozulabilmektedirler.



2.6.2. Polimerlerin sülfonasyonu

Polimerlerin sülfonasyonu iki çeşit yöntemle yapılabilmektedir. Bu yöntemler yüksek polimerlerin sülfonlanması ve sülfonlanmış olan moleküllerin kopolimerizasyonudur. İki yöntemin de belirli temel özellikleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Polimer zinciri boyunca polimer yapısına bağlanmış olan sülfonik gruplar düzensiz bir dağılım göstermektedir.
- Sülfonasyon işlemi sırasında polimerin yapısında bozunmaya pek rastlanmaz.
- Molar kütle dağılımı geniş olmayan polimerlerle sülfonlanmış olan yapının karakterizasyonu basitleştirilebilmektedir.

Polimerin sülfonlanması hidrokarbon veya klorlanmış solventlerde bir heterojen ya da homojen reaksiyon olarak gerçekleştirilebilmektedir. SO_3 , H_2SO_4 , ClSO_3H , asetil sülfat, C_{12} – lauril sülfat, C_{18} – stearil sülfat ve alkil fosfatlı ve dioksanlı SO_3 kompleksleri değişik polimerlerin sülfonasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Barlık 2006).

Kucera ve arkadaşları (1998), polistirenin homojen sülfonasyonunun ilk Breuers ve arkadaşları (1936) tarafından SO_3 kullanılarak -20°C 'de bir kloroform çözeltisinde gerçekleştirildiğini ve Makowski ve arkadaşları (1975) tarafından da 1 saatte 50°C sıcaklıkta asetil sülfatla polistirenin dikloroetan çözeltisinin yenilenebilen bir reaksiyonu ile nispeten sülfonlanmış bir polistiren hazırlayabildiğini bildirmektedir.

2.7. İyon Değişimi

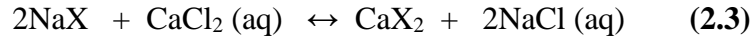
İyon değişimi sıvı içerisindeki anyon ile katyonların katı yüzeyine fonksiyonel gruplarla bağlı olan katyon ve anyonlarla yer değiştirmesine dayalı bir fizikokimyasal prostestir. Yer değiştirme olayı aynı değerlikli iyonlar arasında ve genellikle geri dönüşlü olarak gerçekleşmektedir.

İyon değiştiriciler fiziksel ve kimyasal değişime uğramadan temas ettikleri çözeltiden katyon ya da anyonları alarak onlara eşdeğer miktarda taşımış olduğu iyonları veren maddelere denmektedir. İyon değiştirme işlemi esnasında çözelti içerisindeki iyon yükü sabit kalmaktadır fakat iyonun cinsi değişmektedir. Böylece iyon değiştirici rejenere edilebilmekte ve yahut istenen belirli bir iyon grubunun fazlası geçirilip o iyonla yüklenebilmektedir. Uygulanan tepkimenin tam tersi gerçekleştirilip bağlanmış olan iyonlar yeniden çözelteye alınabilmektedir. İyon değiştirici reçineler su içerisinde çözünmeyen katı formundaki maddelerdir.

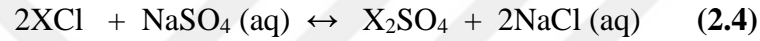
Değiştirilebilen katyon taşıyanlara katyon değiştiriciler ve değiştirilebilen anyon taşıyanlara ise anyon değiştiriciler denmektedir. Bazı maddeler hem katyon hem de

anyon değiştirebilmektedirler. Bu iyon değiştiriciler amfoterik iyon değiştiriciler olarak adlandırılmaktadırlar.

Genel bir katyon iyon değiştirici Eşitlik 2.3'deki gibi gsterilebilir;



Genel bir anyon iyon değiştirici ise Eşitlik 2.4'deki gibi gsterilebilmektedir;



Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini ifade etmektedir.

İyon değişimi genellikle tersinir işleyen bir prosestir. Tersinir olmasının nedeni ise tekrardan iyon değiştiricinin rejenere edilebilmesinden kaynaklı olan bir durumdur.

znmş olan bir iyonun katı üzerine tutunması esasına dayalı oldukları için iyon değişimi ile sorpsiyon karıştırılmaktadır. Ancak iyon değiştirmede iyon değiştirici bünyesine alınan iyon kadar iyon değiştiriciden de buna eşdeğer olacak şekilde iyonun tekrardan zeltiye geçmesi sorpsiyon ile iyon değiştirme arasındaki en büyük farktır. Çünkü sorpsiyondaki katı iyon mantığına bakılmaksızın zelti içerisindeki tüm iyonları tutmaktadır ve katı üzerinde iyonların tutulması mantığına dayanmaktadır.

İyon değiştiricinin ihtiva ettiği karışt iyon miktarı iyon değişim kapasitesi olarak adlandırılmaktadır ve yalnızca aę yapının yüküne bağlı olan bir sabittir. İyon değiştirici, zeltiyle temas ettiğinde porlar yalnızca karışt iyonlarla değil, üzücü ve znenlerle de dolacaktır. Bu nedenle zcnn porlara girmesi, iyon değiştiricinin şişmesine neden olabilmektedir. Porlardaki sıvıyla dış zelti arasında bir znen dağılımı

olmasına rağmen, çözünenin porlara girmesi genellikle sorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Bu sebeple sorpsiyon ile iyon değişimini kesin bir çizgiyle birbirinden ayırmak zorlaşmaktadır.

İyon değişimi bir difüzyon prosesidir ve hız, karşıt iyonların hareketine bağlıdır (Barlık 2006). Bu nedenle, iyon değişiminin kinetikleri kimyasal reaksiyon kinetikleriyle benzer özellikler taşımamaktadır. Elektriksel kuvvetler iyon akısını etkilemekte ve sapmalara sebep olabilmektedir.

Genellikle iyon değişimi, fiziksel proses olan adsorpsiyonun aksine, kimyasal bir proses olarak kabul edilse de; adsorpsiyon olayında çözüneni sorbente entegre eden kuvvetler, yalnızca elektrostatik güçler değildir ve difüzyonla iyonların tekrardan dağıtıldığı iyon değişimindeki kimyasal faktörler adsorpsiyonda olduğundan daha az etkili olmaktadır (Barlık 2006). İyon değişimi anında ısının yavaşça ve genelde küçük miktarlarda salınımı, gerçek bir kimyasal reaksiyonun olmaması durumuyla açıklanabilmektedir.

2.7.1. İyon değiştiricilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

İdeal bir iyon değiştiricide olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilmektedir;

- Denge oluşana kadar kimyasal kararlılığını sürdürmesi gereklidir.
- Uygun pH aralıklarında ve uygun işlemlere göre hazırlanıp bulunduğu ortamda çözünmemelidir.
- Hidrofilik yapısının düzenli ve tekrar üretilebilir yapıda olması gereklidir.
- Mekanik olarak dayanıklı ve fiziksel kararlılığa sahip olmalıdır.
- İdeal ve sabit bir tane boyutu olmalıdır.
- Verimli ve kontrol edilebilir bir iyon değişim kapasitesine sahip olmalıdır.
- İyon değişimini mümkün oldukça hızlı gerçekleştirebilmelidir ve iyon değiştirici ısıl kararlılık göstermelidir.

İyon değiştirme malzemeleri küresel veya belirli bir uygulamadaki ihtiyacı karşılamak amacıyla farklı geometride ve belirli boyutlarda üniform olarak hazırlanabilmektedir. Çoğunlukla reçineler 0,3 mm ile 1,2 mm aralığında değişen parçacık boyut dağılımlarına sahiptirler. Bazı iyon değiştirici reçineler ise küresel (boncuk) formunda hazırlanmaktadır. Su içerisine bırakılmış olan ve şişmiş halde bulunan iyon değişim reçineleri genellikle 1,1-1,5 g/cm³ arasında bir özgül ağırlığa sahiptirler. Kolon içerisine yüklenmiş küre şeklindeki ürün için normal olan boşluk hacmi ise %35-40 oranında olmaktadır.

2.7.2. İyon değiştirme kapasitesi

İyon değiştiricilerin amacı değiştirilebilen karşıt iyonların ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Belirli miktardaki reçinenin ihtiva ettiği karşıt iyon içeriği denge durumunda bağlı olan grupların sayısını vermektedir ve sabittir. Reçinelerin şekli ve partikül çapları karşıt iyonlara bağlı değildir. İyon değiştiriciler varolan kapasiteleriyle kantitatif halde karakterize edilebilmektedirler.

Uygulanmakta olan analitik teknikler kullanılarak bir iyon değişim reçinesinin bilinen bir iyonu ihtiva eden sulu çözeltilerde kullanılması sonucunda çözeltilerde aynı şekilde kalan iyonlar niceliksel olarak tespit edilebilmektedir. İyon değiştiricilerin en önemli özelliği eşdeğer iyon değişimini gerçekteştirmeleridir. Bu sayede seyreltilmiş olan çözeltilerde reçine içerisindeki bağlı iyonlar karşıt iyonlar tarafından nötralleştirilmektedir. Bunun sonucunda reçineyi terk eden iyonlara eşdeğer miktarda yapı içerisine girmiş olan iyonlar olacaktır. Bu miktar ise reçinenin kapasitesini belirlemektedir.

İyon değiştirme kapasitesi iki temel amaç sebebiyle kullanılmaktadır. Bunlardan ilki iyon değiştirici maddeyi karakterize etmek, ikincisi ise iyon değişimini işletiminin nümerik hesaplarında kullanmaktır. İlki için, deneysel şartlardan bağımsız olan maddenin sabit bir karakteristiği şeklinde tanımlama yapılmaktadır. Diğeri için ise,

işletim şartlarının etkisini yansıtan tanım ve büyüklükleri kullanmak gerekmektedir (Barlık 2006).

Reçinenin toplam kapasitesi kuru veya yaş ağırlık ya da yaş hacimsel temeli üstünden belirlenmektedir. İşletme kapasitesi, belirlenmiş olan şartlarda kolonda çalışılan iyon değişim malzemesi ile elde edilmiş faydalı performansın ölçüsüne denmektedir. İşletme kapasitesi reçinenin toplam kapasitesi, rejenerasyon seviyesi, katyon ve anyon türlerinin cinsi, muamele edilen çözeltinin bileşimi, kolon boyunca olan akış hızı, sıcaklık, pH, partikül boyutu, değeriği ve dağılımı gibi birçok faktörle ilişkilendirilebilmektedir (Bildi 2015).

İyon değıştirici reçinenin su alımı ve bunun sonucunda yaş ağırlığı ve yaş hacim kapasitesi, bulunduğu ortamın yanısıra polimerin iç yapısıyla da ilişkilidir. Çapraz bağlanma derecesi reçinenin kapasitesi üzerinde etkili olan diğeri bir parametredir. Endüstriyel iyon değıştiricilerin kapasitesi 2 ile 10 meq/g arasında değışiklik gösterebilmektedir (Bildi 2015).

İyon değıştiriciler gözenekli yapıya sahip olduklarından dolayı yapı içinde bulunan bu gözeneklerin birikme sonucunda rejenere olamayacak şekilde tıkanması iyon değıştiricinin kapasitesini düşürebilmektedir.

2.7.3. Bağlı iyon konsantrasyonu

Bağlı iyon konsantrasyonu iyon değıştirme kapasitesi ile su tutma kapasitesinin bir fonksiyonudur. İyon değıştirme potansiyeli ile doğru, su tutma kapasitesi ile ters orantılıdır. Bağlı iyon konsantrasyonu gram su molekülü başına düşen eş değeri gram hidrojen iyonu olarak da ifade edilmektedir.

2.8. Su Tutma Kapasitesi

Polimerik iyon değiştirici reçinenin şişme miktarı ve reaktör içerisinde dağılması polimerle çözücü moleküllerinin etkileşimi ile alakalı olan bir durumdur. Polimerik iyon değiştirici reçinenin çözücüyle şişme derecesi reçinenin kütlesindeki ya da hacmindeki değişim ile ölçülebilmektedir.

Polimerik reçine uygun ve iyi olmayan bir çözücü içerisinde ise su tutma kapasitesi az olacaktır. Fakat iyi bir çözücünün bulunduğu bir ortamda buna endeksli olarak reçinenin su tutma kapasitesi artacaktır.

Çapraz bağlayıcı monomerler kullanılarak kopolimerizasyon reaksiyonlarıyla hazırlanmış olan üç boyutlu aę yapısına sahip polimerlerin su tutma kapasiteleri, polimer zincirlerindeki hidrofilik gruplar olan amino, karboksil ve hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde üretilmiş olan polimerik reçinelerin hidrofilik gruplar sayesinde su tutma kapasiteleri kuru ağırlıklarının %10'undan binlere kadar ulaşabilmektedir (Barlık 2006).

Şişme derecesi diğer adıyla su tutma kapasitesi üzerine çapraz bağlanma derecesi, çözücünün polarlığı, çözücü-çözelti karakteristiği, iyon değişim kapasitesi gibi birçok faktör etkili olmaktadır. Çapraz bağlanma derecesi düşük olan iyon değiştirici reçinelerin su tutma kapasiteleri yüksek olmakla birlikte çözücü ortamında kararsız bir yapıya sahiptirler (Bildi 2015).

2.9. Literatür Özeti

Lin ve Juang (2005) tarafından yapılan çalışmada iminodiasetik asit fonksiyonel grubuna sahip stiren-divinilbenzen bazlı olan Chelex 100 ve Amberlite IRC 748 iyon değiştirici reçineler, sulu çözeltiler içerisindeki Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Kesikli reaktör deneyleri pH:1-5 aralığında, 15-45 °C'de, metal konsantrasyonu 0,8-10,5 mol/m³ arasında değişen çözeltilerle sodyum formunda bulunan reçineler kullanılarak yapıldı. pH ve sıcaklık değerinin artması sonucunda Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyon değişiminin de arttığı görüldü ve benzer şartlarda IRC 748 reğinesiyle değişen metal iyonlarının miktarı Chelex 100 reğinesiyle değişen iyon miktarından daha fazla olduğu tespit edildi. 25°C'de maksimum metal değişimi Cu-Chelex 100, Cu-IRC 748 ve Zn-IRC 748 eşleştirmeleri için sırasıyla 0,88 mol/kg (pHe 2,5), 1.10 mol/kg (pHe 2,5) ve 0,43 mol/kg (pHe 3,5) olarak bulunmuştur.

Roy ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan çalışmada stiren divinilbenzen kopolimerinin modifikasyonu ve ditiyokarbamat gruplarının bağlanması ile yeni bir reçine sentezlendi ve poliditiyokarbamat reçinesi IR, termal ve elemental olarak analizlere tabi tutuldu. Sorbentlerin analitik karakteristikleri değerlendirildi ve Cu, Ni, Pb, Fe, As ve Mn için optimum iyon değişim şartları tespit edildi. Reçinenin maksimum iyon değişirme kapasitesi Ni^{+2} için 37mg/g, Cu^{+2} için 35 mg/g, Fe^{+3} için 29 mg/g, Pb^{+2} için ise 23 mg/g olarak tespit edildi. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için optimum pH'lar ise Ni^{+2} için pH:3-5, Cu^{+2} için pH:5, Fe^{+3} için pH:4 ve Pb^{+2} için pH değerinin 4-5 olduğu anlaşıldı. Sentezlenen reçinenin diğer bilinen polimerlerle karşılaştırılması sonucunda yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olduğu görüldü.

Pehlivan ve Altun'un (2006) yaptıkları çalışmada sülfon gruplarını taşıyan stiren divinilbenzen bazlı asidik katyon değiştirici reçine olan Dowex 50 W-X8 reçinesi kullanılarak Cu, Zn, Ni, Cd ve Pb metal iyonlarının iyon değişimi araştırıldı ve sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla seçici bir iyon değiştirici

olduğu tespit edildi. İyon değişimine pH, sıcaklık, temas süresi ve adsorban miktarının etkisi kesikli reaktör deneyiyle incelendi. pH 8-9 aralığında Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} için maksimum geri kazanımın yaklaşık olarak %97 ve Pb^{+2} için yaklaşık %80 olduğu bulundu. Adsorplanan metal iyonunun miktarı Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla 4,1; 4,6; 4,7; 4,8 ve 4,7 miliekivalent/g kuru reçine olarak hesaplandı. Dowex 50W-X8 reçinesinin iyonlara göre seçicilik sırasının: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ şeklinde olduğu görüldü. Reçinedeki $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun seçiciliğinin iyon değişiminde kullanılan metalin iyonlaşma derecesi, değeri ve atom numarasıyla arttığı tespit edildi.

Rengaraj ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan bu çalışmada ise stiren-divinilbenzen kopolimerlerinden yapılmış olan Amberjet 1500H ve Ambersep 252H sentetik iyon değiştirici reçinelerle Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu araştırıldı. Deneysel çalışmalar 10–20 mg/L metal konsantrasyonunda ve pH 5,8'deki çözeltilerle yapıldı. Deney verilerinin değerlendirilmesinde Freundlich, Langmuir, Redlich Perterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich eşitlikleri kullanılarak her bir izoterm için sabitler hesaplanmış, aynı şartlar altında ve oda sıcaklığında maksimum iyon değişiminin Amberjet 1500H reçinesi için 24,57 mg/g ve Ambersep 252H reçinesi için ise 11,7412 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Maria ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada yaptığı bu çalışmada akrilonitril bazlı reçineyi farklı şelatlaştırıcı gruplar elde etme amacıyla kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Reçine akrilonitril ile divinilbenzenin (DVB) süspansiyon kopolimerizasyonu ile sentezlendi. Bu reçinenin siyano gruplarının kimyasal modifikasyonu, amidoksim, amidrazon ve okzazolin grupları elde edilmek için sırası ile hidroksilamin, hidrazin ve etanolaminle yapıldı. Kopolimerler ve modifiye edilmiş olan reçineler yüzey alanı, yoğunluk, ortalama gözenek çapı ölçümleri, elemental analiz, FT-IR, optik ve elektronik mikroskop kullanılarak karakterize edildi. Çalışmada modifiye edilmiş olan ve edilmeyen reçinelerle sulu çözeltilerin içerisinde Hg^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ve Pb^{+2} metallerinin adsorpsiyonu incelendi. Çalışmanın sonucunda

siyano grup ihtiva eden reçinenin kimyasal olarak modifikasyonunun ve düşük maliyetli modifiye reçinenin metal iyonları için etkili bir iyon değiştirici olarak kullanımının mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Bulut ve arkadaşları (2007) tarafından yapılmış olan çalışmada stiren-divinilbenzen kopolimer yapılı olan ticari Amberlite XAD–2000/diethyldithiocarbamate reçinesini kullanarak Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} metallerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylein sonucunda adsorpsiyon kapasitelerini sırası ile Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Pb, Ni ve Co için 5,63-5,40-4,80-4,76-4,41-6,42-3,80 ve 6,08 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

Chen ve arkadaşlarının (2010) yaptığı çalışmada divinilbenzenle çapraz bağlı polistiren yapılı D001 kuvvetli katyon değiştirici reçinesini polietileniminle zenginleştirerek Cu^{+2} iyonunu seçici olarak adsorbe etmiş, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu gstermişlerdir. Ortam pH'ının 1'den 6'ya yükseltilmesi Cu^{+2} iyonunun giderimini arttırdığı grlmştr.

Nguyen ve arkadaşlarıysa (2009) Cu^{+2} adsorpsiyonu için jel tipi stiren-divinilbenzen kopolimeri kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine olan Dowex G-26'yı kullandılar. pH 2,5'da maksimum metal adsorpsiyonunun %99 olduğu bulundu. Cu^{+2} sorpsiyonunun zamanla ve adsorbent miktarıyla arttığı grld ve 14 dakikada dengeye ulaştığı gzlemlendi. Reçine kapasitesi 125 mg/g olarak belirlendi. Çalışmada Freundlich ve Langmuir izotermleri uygulandı ve Langmuir tipi izotermin daha uygun olduğu anlaşıldı.

Hamdaoui (2009) tarafından yapılmış olan çalışmada Cu^{+2} iyonunun atıksudan uzaklaştırılması için jel tipi polistiren-divinilbenzen sülfonik asit Na-tuzu reçinesi olan Purolite C100-MB kullanılmış ve adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermlerinin

ikisiyle de uygun olduğu tespit edilmiştir. Reçine kapasitesi 121,5 mg/g olarak bulunmuştur.

Kołodynska ve Hubicka (2009) tarafından yapılan çalışmada ise poliakrilat-divinilbenzen bazlı Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 958 ve Amberlite IRA 67 ticari reçinelerini EDTA ortamında Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla kullandılar. Reçinelerin iyonlara karşı seçicilik sıralarının: $\text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2}$ şeklinde olduğu bulundu ve tüm reçinelerin ilk 30 dakika içerisinde dengeye ulaştıkları görüldü. Sorpsiyon işlemi pH 2-8 aralığında yapıldı ve Amberlite IRA 458 ve Amberlite IRA 958 için optimum pH'nın 5 olduğu tespit edildi. Atıksulardaki ağır metal ihtivasının giderilmesinde Amberlite IRA 458 ve Amberlite IRA 958'in pH 4-8, Amberlite IRA 67'nin ise pH 2-6 aralığında uygulanabilirliği gösterildi.

Bernard ve arkadaşlarının (2010) yaptığı çalışmada 3,4-dimetoksistirenin (DMS) divinilbenzenle (DVB) toluen ortamında süspansiyon kopolimerizasyonu ile poli(vinilkatehol-kodivinilbenzen) reçinesini sentezlenmiştir. Reaksiyonda DMS ve DVB'nin oranı incelenmiş, en fazla yüzey alanına sahip reçine olarak %35 DVB içeren reçine belirlenmiştir. Reçinenin yapısı IR-spektroskopisi ve elemental analizle bulunmuştur. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu^{+2} için 101,5 $\mu\text{mol/g}$, Cd^{+2} için 81 $\mu\text{mol/g}$ olarak tespit edilmiştir.

Xu ve arkadaşlarının (2000) yaptıkları çalışmada süspansiyon polimerizasyonu ile sulu çözeltilerde divinilbenzenin farklı oranlarında metakrilatla makrogözenekli kopolimerlerini sentezleyerek organik madde giderimi için adsorbent olarak kullandılar. Reaksiyon benzoil peroksit başlatıcılığında 76°C'de 3 saat, 85°C'de 3 saat ve 90°C'de 5 saat sürede gerçekleştirildi. Adsorpsiyona kütlece farklı divinilbenzen oranının (%16-38) etkisi incelendi ve düşük oranının adsorpsiyonda daha etkili olduğu belirlendi.

Sentezlenen tüm kopolimerlerin flavonal glukozitler ve terpen laktonlarının adsorsiyonu için uygun oldukları bulundu.

Chen ve arkadaşları (2008) tarafından çapraz bağlı poli(glisidil metakrilat-aspartik asit) şelatlayıcı reçinesi sentezlenip Cu^{+2} ve Cd^{+2} giderimi için denenmiştir. Reçine SEM analizi ile karakterize edilmiş ve iyon değişiminde 60 dakikada dengeye ulaşılmış, reçine kapasitesi Cu^{+2} için 1,4; Cd^{+2} için 1,28 mmol/g olarak tespit edilmiştir. En uygun pH 2,5 olarak belirlenmiştir ve pH 4 değerinde ise her iki metal için iyon değişiminin azaldığı görülmüştür.

Qi ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada benzoil-peroksit başlatıcılığında 85°C ve toluen ortamında poli(stiren-akrilik asit) kopolimerini farklı mol oranlarında sentezleyerek Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} metallerinin iyon değişiminde kullanmışlardır. Kopolimerin yapısı FTIR analiziyle aydınlatılmıştır. Kopolimer yapısındaki karboksil grubu titrasyon ile tayin edilerek, 5,8-11,7 mmol/g polimer aralığında bulundu. Maksimum iyon değişim kapasitelerinin pH 7 de Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} için sırasıyla 341, 338 ve 337 mg/g.k.r. olduğu tespit edilmiştir.

Chanthapon ve arkadaşlarının (2018) yaptığı çalışmada gözeneklerinde nano ölçekli demir parçacıkları bulunduran hibrit stiren bazlı C-100 katyon değişim reçinelerinin, doğal olarak oluşan rakip katyonları içeren sentetik bir atıksudan Pb^{+2} iyonlarının seçici olarak uzaklaştırılması için yüksek kapasiteye sahip olabileceği tespit edildi. En yüksek Pb^{+2} alım kapasitesi pH 7'de bulundu. Bilinen rakip türlerden sadece SiO_2 'nin C100-Fe0'un Pb^{+2} çıkarma kapasitesini etkilediği gözlemlendi. Çalışma ayrıca, hibrit iyon değiştirici reçinenin yenilenebilir olduğunu ve rejenerasyon sonrası kapasitesinde önemli bir kayıp olmadığını ortaya çıkardı.

Shah ve arkadaşları (2018) tarafından yapılmış olan bu çalışmada farklı mol oranlarında akrilik asit ve akrilamitten oluşan süper absorban polimer hidrojelleri (SPH)

sentezlendi. Termal özellikleri, malzemelerin ikinci dereceden faz geçişi gösterdiğini doğruladı ve 300°C'ye kadar yüksek sıcaklıkta kolayca kullanılabilirlikleri tespit edildi. Yüzey morfolojisi, su tutma ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için iyi bir aday olmalarını sağlayan gözenekli ve çatlak bir yapıya sahip oldukları belirlendi. Polimer kompozisyonunda hem akrilik asit hem de akrilamid monomerlerinin artmasıyla şişme oranında artış ve gerilme mukavemetinde azalmanın meydana geldiği tespit edildi. Sentezlenen hidrojel Cd, Ni, Co, Cu giderimi için kullanıldı ve tüm numunelerde, Cd⁺² ve Ni⁺² iyonlarına kıyasla giderim işleminde Co⁺² ve Cu⁺² iyonlarının daha iyi giderildiği tespit edildi. Yapılan bu çalışmada izlenen yöntemin kolay, basit ve büyük ölçüde atıksu arıtımında uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Murray ve Örmeci (2018) tarafından yapılmış olan bu çalışmada, nehir suyundan ve atıksudan metallerin uzaklaştırılması için son bir polisaj basamağı olarak bir polimerik mikron altı reçinenin potansiyeli araştırılmıştır. Polimerik mikron altı reçine sentezlendi ve sentezlenen reçine parçacıklarının doğal organik maddeyi doğal sulardan çıkarma yetenekleri test edildi. Polimerik mikron altı reçine, küçük doğal organik maddeleri nehir suyundan (% 10 veya daha az) ve atık sudan (% 4'ten daha az) çıkarmıştır. Kurşun, bakır, çinko ve nikelin nehir suyundan ve atıksudan uzaklaştırılması için polimerik mikron altı reçine kullanılmıştır. Polimerik mikron altı reçinenin, doğal sulardan kurşunun uzaklaştırılmasında, %82 ± %0.2 ve nehir suyundan ve atık su örneklerinden %85.9 ± %0.1 giderilmesiyle çok iyi bir potansiyeli olduğunu göstermiştir. Bu çalışma sentezlenen polimerik mikron altı reçinenin doğal organik maddenin sudan uzaklaştırılmasında kullanımından ziyade kurşunun uzaklaştırılması için kullanılmasının verim açısından önemli olduğunu göstermiştir.

Li ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada sülfat içeren modifiye anyon iyon değişimi reçinesi, yüksek nitelikli atıksudan Tl ve klorürün aynı anda uzaklaştırılmasında etkisiz olmuştur. Anyon olarak TICl₄ elde etmek için hidrojen peroksidin eklenmesi, Tl gideriminde yüksek verim elde etmeyi sağladı. Reçineler,

geniş bir çalışma akış hızına sahipti ve asidik koşullarda (pH 1.6-4.3) çalışıldı. Reçineler üzerine adsorbe edilen Tl, 0.125 M Na₂SO₃ solüsyonu ile desorbe edilebilirken, kloride yakalanan Tl (60°C) 2M H₂SO₃ çözeltisi ve soğuk (25°C) su ile desorbe edildi. Çalışmanın sonucunda ise beş rejenerasyon döngüsünden sonra, reçineler hala yüksek mukavemetli atıksudan Tl ve klorürün önemli ölçüde çıkarılmasını sağlamıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Stiren divinilbenzen kopolimerinin sentezi için kimyasal seçimi

Organik fazın hazırlanması için kullanılan stiren (STY) Sigma Aldrich'ten, divinilbenzen (DVB) ve benzoil peroksit Merck'ten temin edilmiştir. Belirlenmiş olan çapraz bağlanma derecesinin %8'e uygun olması amacıyla organik fazın içerisinde; 81 ml stiren, 19 ml divinilbenzen ve polimerizasyon işlemi normal şartlarda çok uzun sürdüğü için polimerleşme süresini azaltmak için polimerin kütlece % 0,4'üne denk gelen polimerizasyon başlatıcısı olan 0,907 gr benzoil peroksit kullanılmıştır.

Disperse fazın hazırlanması için polimerizasyon içerisinde stabilizatör olarak kullanılan polivinilalkol (PVA) Merck'ten temin edilmiştir. Dispersiyon faz ise; 100 ml saf su içerisine 0,4 gr PVA ilave edilerek 75°C'de 250 rpm hızda yaklaşık bir buçuk saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

3.1.2. Kullanılan diğer kimyasallar

Sentezlenen polimerin yıkama prosesi için kullanılan etanol Merck'ten temin edilmiştir. Malzemenin sülfonasyonu için kullanılan sülfirik asit (H_2SO_4) ise %97 saflıkta olup Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. İyon değişim kapasitenin saptanması amacıyla titrasyon yapılmıştır. Burada kullanılan hidroklorik asit (HCl) ile sodyum hidroksit (NaOH) Merck'ten temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Stiren divinilbenzen kopolimerizasyonu ile mikrokürelerin sentezlenmesi

Stiren ve divinilbenzen monomerlerinin süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle stiren divinilbenzen mikroküreleri sentezlenmiştir. Mikrokürelerin sentezlenmesi için kullanılan yöntem aşağıda açıklanmaktadır.

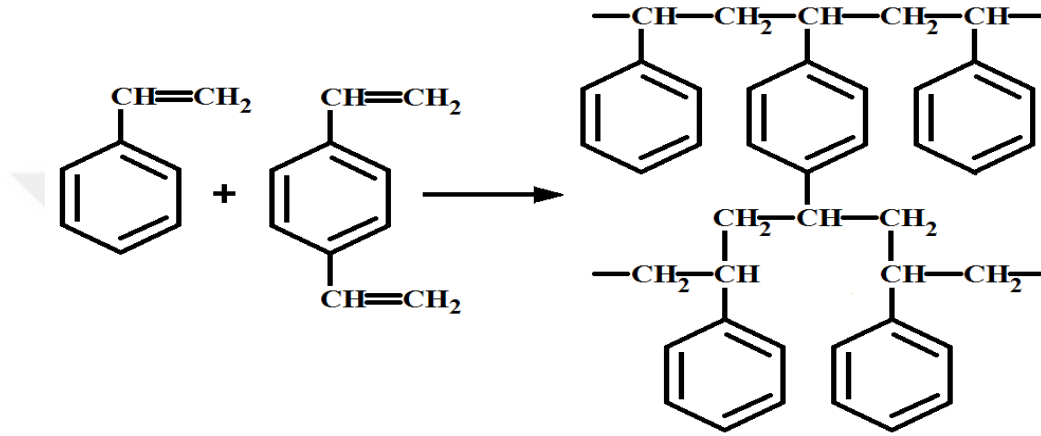
Süspansiyonun yağ fazı içerisindeki divinilbenzenin mol sayısının yüzdesi ile hacimce yüzdesi çapraz bağlanma derecesini vermektedir (Ekmekyapar Torun 2011). Organik faz %8 çapraz bağlanma derecesinin sağlanması için 81 ml STY, 19 ml DVB ve polimerizasyon başlatıcısı olan 0.907 gr benzoilperoksitin bir erlen içerisinde alınıp 2 saat süre ile manyetik karıştırıcıda (Heidolph MR 3001 K, Germany) karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Organik fazın içerisindeki benzoilperoksitin erlendeki STY-DVB ile tamamen karışmasına dikkat edilmiştir.

Dispersiyon faz ise 100 ml saf su içerisinde 0,4 gr stabilizatör olan PVA eklenmiş ve karıştırıcı ısıtıcıda (Heidolph Mr Hei-Tec, Germany) 75 °C'de 1,5 saat içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Bu faz hazırlanırken PVA'nın tamamen çözülmüş olmasına ve suyun kaynamamasına dikkat edilmiştir.

Deneyin yapılış aşamasında 120 ml çalışma hacmi belirlenmiştir ve STY-DVB kopolimerinin iyon değiştirme için ideal boyutlarda sentezlenebilmesinde 600 ml'lik beher, orta boy magnet kullanılmıştır. Beher içerisine Çelik (2016)'nın çalışmasında belirlenmiş olan monomer/su oranına göre disperse faz ilave edilmiştir.

Çelik (2016)'nın çalışması sonucunda belirlenmiş olan 75°C ideal sıcaklığa kadar disperse faz ısıtıcı manyetik karıştırıcıda (Heidolph MR 3001 K, Germany) ısıtılmıştır.

200 rpm karıştırma hızında karıştırılmakta olan 75°C'deki disperse faz içerisine organik faz otomatik pipet ile (Eppendorf, Germany) damlalar şeklinde ilave edilerek beherin ağzı hava almayacak şekilde sıkıca folyo ile kapatılmıştır. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için 7 saat beklenmiştir. Bu süre sonunda disperse faz içerisinden organik faz süzülerek ayrılmıştır.

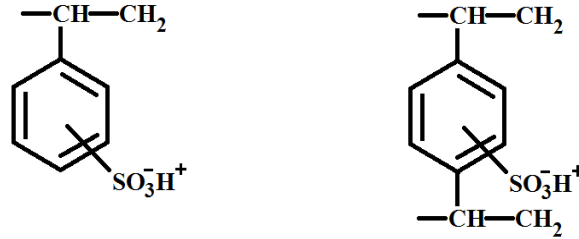


Şekil 3.1. STY ve DVB monomerleri arasında çapraz bağlanma ile gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu

Ayrılan organik faz dört aşamalı olarak gerçekleştirilen yıkama prosesine tabi tutulmuştur. İlk aşamada sentezlenen polimer 30 dk boyunca saf su ile çalkalayıcı inkübatörde (Edmund Bühler GmbH, Germany) yıkanmıştır. İkinci aşamada malzeme süzülüp erlen içerisine alınmış ve 50 ml etanol ile bir gün boyunca çalkalayıcı (Edmund Bühler GmbH, Germany) içerisinde yıkanmıştır. Üçüncü aşamada bu olay etanol yenilenecek bir gün daha tekrarlanmıştır. Son aşamada ise malzeme tekrardan 30 dk boyunca saf su ile yıkanarak yıkama prosesi tamamlanmıştır. Yıkama prosesi sonrasında süzüntüden ayrılan STY-DVB mikroküreleri 50°C'de etüvde 48 saat süre ile kurutulmuştur. Kuruduktan sonra sentezlenmiş olan malzeme desikatöre alınıp 2 saat bekletilerek neminden arındırılmış ve paketlenmiştir. Sentezlenmiş olan malzemenin atıksu arıtımında katyonik iyon değiştirme reçinesi olarak kullanımı amaçlanmıştır.

3.2.2. Stiren divinilbenzen mikrokürelerinin sülfonasyonu

Mikrokürelerin sülfonasyonu için % 97 saflıktaki sülfirik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır. Bir beherin içerisinde 100 ml çalışma hacmi olacak şekilde %25, %50, %75 ve saf sülfirik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan asit çözeltilerinin içerisine sentezlendikten sonra yıkanıp kurutulmuş ve nemden arındırılmış polimer mikroküreler ilave edilmiştir. Behere eklenen malzeme yoğunluk farkından dolayı asit çözeltisinin yüzeyinde kaldığı için 5 dk arayla cam çubuk ile karıştırılarak tüm mikrokürelerin sülfonlanması sağlanmıştır. Bu işlem 30 dk boyunca devam etmiştir. Asitle muamele edilen malzeme asitten süzülerek ayrılmıştır. Asitten ayrılan malzeme 80, 90, 100, 120, 130°C'lerde etüvde 3, 4, 5, 6 saat sürelerde sıcaklık ve süreler kombinlenerek bekletilmiştir.



Şekil 3.2.Sülfonlanmış stiren ve sülfonlanmış divinil benzen birimleri

Sonrasında istenilen sıcaklık ve sürede sülfonlanmış malzemeler saf su ile pH'ları pH metre (WTW pH/Cond 340i Set2, Germany) ile kontrollü bir şekilde 4-4,5 aralığında sabitlenene kadar yıkanmıştır. Saf su ve malzemedan oluşan çözeltinin pH'ı bu aralığa geldiğinde yıkama işlemi sonlandırılarak malzeme süzülerek ayrılmıştır. Ayrılan malzeme etüvde 100°C' de bir gün kurutulmuş ardından desikatörde 2 saat bekletilerek paketlenmiştir.

3.2.3. Şişme ve su tutma kapasitelerinin belirlenmesi (W_r)

Sülfonlama işlemi sonrasında nihai katyonik iyon değiştirici reçinelerin her bir numunesinden ayrı ayrı 0,3 gr alınarak bir gece saf suda bekletilmiştir. Saf su içerisinde bekletilen numuneler süzülüp katyonik iyon değiştirici reçine numuneleri kâğıt havlu üzerine alınmış ardından petri kaplarına alınıp 60°C'deki etüvde 3 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş olan numuneler desikatörde 2 saat bekletilmiş ve sonrasında tartılarak değerler not alınmıştır. Bu yapılan işlemler ilk aşamadaki tartım işleminin sonucunu başlangıç kabul ederek iki tekrarlı olacak şekilde tekrarlanmıştır. Su ile şişen katyonik iyon değiştirici reçineler kuru ağırlıkları ile oranlanıp şişme potansiyelleri hesaplanmıştır.

Islak ve kuru tartımlar (W_w ve W) arasındaki fark polimerin tuttuğu toplam su miktarını vermektedir ve toplam su miktarı kuru polimerin kütlesine bölünerek birim polimer kütle başına düşen tutulmuş su miktarı hesaplanmaktadır.

$$W_r = (W_w - W)/W \quad (3.1)$$

İşlem iki tekrarlı yapıldığı için yukarıdaki formülle hesaplanmış iki değer aritmetik ortalaması alınarak iyon değiştiricinin su tutma kapasitesi belirlenmiştir. Bu aşamada yürütülmüş olan deneylerden alınan veriler bağlı iyon konsantrasyonunun hesaplamalarında da kullanılmıştır.

3.2.4. Sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi (SD)

Sentezlenmiş katyonik iyon değiştirici reçinelerin sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi için sülfonlama sonrasındaki numunelerden alınan 0,1 gr'lık örnekler kullanılmıştır. 0,02 N NaOH çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiden 10 ml 50 ml'lik

beherin içerisine alınıp 0,1 gr'lık örnek bu beherin içerisine eklenmiştir. Numune de eklendikten sonra çalkalayıcıda 30 dk çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan malzeme çıkarılmış ve süzülmüştür. Sonrasında beherin içerisinde malzemedan ayrılan süzüntünün içerisine 2-3 damla fenol fitaleyn çözeltisi damlatılmıştır. Bunun sonucunda süzüntünün rengi mor olmuştur.

0,02 N HCl çözeltisi hazırlanmış ve dereceli bir bürete bu çözeltiden eklenmiştir. Dereceli büretteki 0,02 N HCl çözeltisiyle çalkalayıcıdan alınmış olan fenol fitaleynli süzüntü rengi berraklaşana kadar titre edilmiştir ve sarfiyatlar belirlenmiştir. Sülfonlanmış polimerik reçinenin mol kütlesi hesaplanırken çapraz bağlanma derecesi dikkate alınmalıdır. Çapraz bağlanma derecesi % ÇBD olan sülfonlanmış bir polimer biriminin molar kütlesi; $(0,26*ÇBD+184)$ g/mol formülasyonu ile hesaplanmaktadır. Katyonik iyon değiştirici reçine örneğine başlangıçta eklenen NaOH'in mol sayısı n_o , reçine ile dengeye geldikten sonra kalan NaOH'in mol sayısı n_e olmak üzere sülfonasyon derecesi (SD) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$SD (\%) = \frac{(0,26 * \text{ÇBD} + 184)}{\text{Polimer Kütlesi (g)}} * (n_o - n_e) * 100 \quad (3.2)$$

3.2.5. İyon değiştirme kapasiteleri (IEC) ve bağlı iyon konsantrasyonlarının (Cr) belirlenmesi

W (gr) cinsinden, NaOH ile muamele edilmiş olan kuru reçine kütlesidir. M_o ve M_e reçineye ilave edilen NaOH'in başlangıçtaki ve dengedeki meq H^+ cinsinden miktarını göstermektedir ve Eşitlik (3.3) ile Eşitlik (3.4)'deki gibi hesaplanmaktadır.

$$M_o = n_o * \text{Tesir değerliği} * 1000 \quad (3.3)$$

$$M_e = n_e * \text{Tesir değerliği} * 1000 \quad (3.4)$$

Katyonik reçinenin iyon değiştirme kapasitesi ise (bilimsel ağırlık kapasitesi, meq H⁺/gr kuru reçine) Eşitlik 3.5'deki gibi hesaplanmaktadır.

$$IEC = (M_o - M_e) / W \quad (3.5)$$

Bağlı iyon konsantrasyonları (C_R) da, meq H⁺/g H₂O cinsinden Eşitlik 3.6'daki formül yardımıyla belirlenmektedir.

$$C_R = IEC / W_R \quad (3.6)$$

3.3. Karakterizasyon alışmaları

3.3.1. FTIR analizleri

FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi) analizi moleküllerin IR ışığını (0,78-1000 m dalga boylu veya 12800-10 cm⁻¹ dalga sayılı) absorpsiyonu ile titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümü ile ilişkilendirilen analiz çeşitidir. Moleküler maddeler için infrared (absorpsiyon, emisyon ve yansıma çeşitlilikleri) spektrumlar, moleküllerin bir titreşim ya da dönme enerji seviyesinden diğerine geğişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanmaktadır. İnfrared bölgesi üçe ayrılmaktadır:

- Yakın (0,78 μm -2,5 μm)
- Orta (2,5 μm -25 μm)
- Uzak infrared (25 μm -1000 μm)

Yaygın olarak 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılmaktadır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını ihtiva ettiğinden özellikle anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önem arz etmektedir. Dalga sayısı ($1/\text{cm}$), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğu için, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığı için dalga sayısının kullanılması tercih sebebi olmaktadır.

Polimerlerin sülfonlanma öncesi ile sonrasında kimyasal yapılarında oluşan değişimler IR spektrumlarıyla tespit edilmektedir. 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çalışan FTIR cihazı (Bruker VERTEX 70v) kullanılarak numunelerde analizler gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. BET yüzey alanı

Azot adsorpsiyonu analizi malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında ve malzemenin adsorpsiyon davranışının belirlenmesi için kullanılmaktadır. BET yönteminin temel çalışma prensibi şu şekildedir; 77°K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak sıvı azot gazının numunenin tüm gözeneklerine nüfuz ettirilmesiyle yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı belirlenmektedir.

Polimer boşluk oranının ve buna bağı olarak değişen yüzey alanının iyon değişim kapasitesine etkisini incelemek amacıyla çok noktalı BET yüzey alanı analizleri uygulanmıştır. BET analizleri (Micromeritics 3Flex) yapılarak sülfonlanmış polimerler ve ham halde bulunan polimerlerin yüzey alanları, toplam por hacimleri ve por boyutları belirlenmiştir.

3.3.3. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla kullanılmaktadır. SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında gerçekleşen çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir. Elektron elde etmek için filament lamba kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunun temel çalışma prensibi şu şekilde açıklanabilmektedir; üretilen elektronlar elektromıknatıslarla numune üzerine yönlendirilir bu esnada dedektör kamera gibi davranarak görüntüyü yakalar ve yakalanan görüntü ekrana yansıtılır.

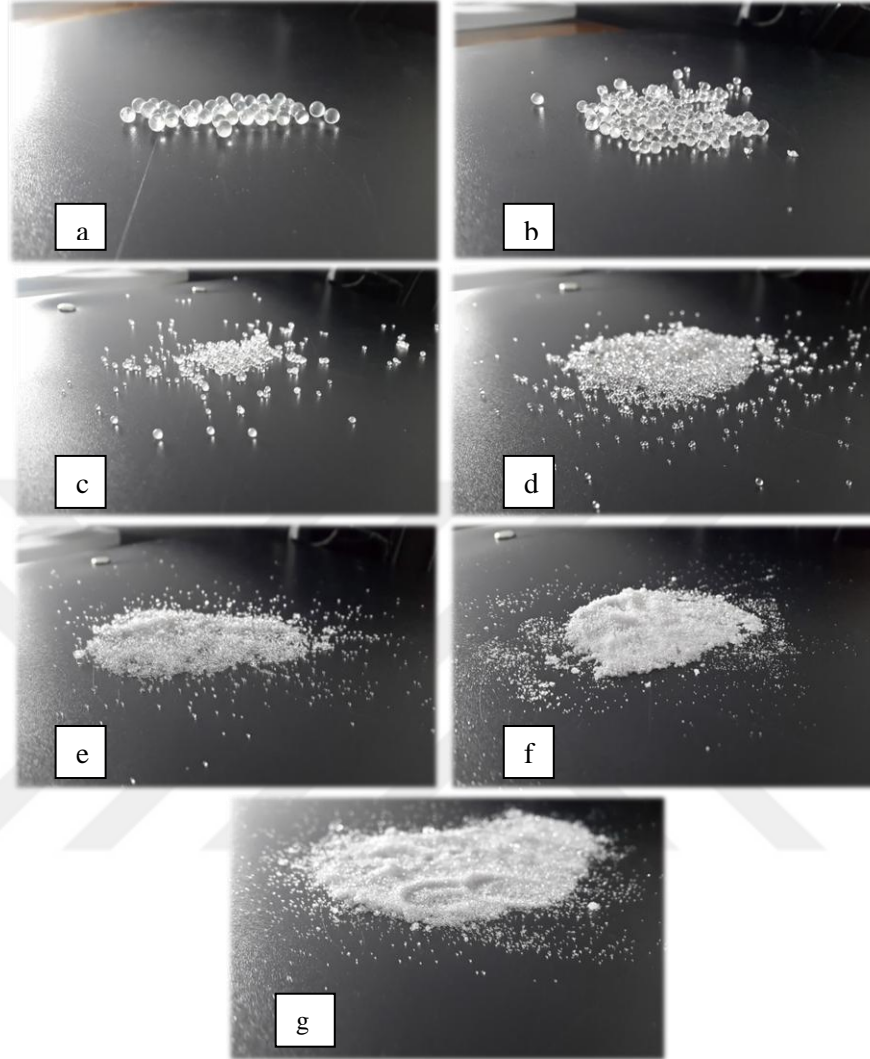
Değişken boşluk oranlarına sahip polimerlerin morfolojik yapısı ve sülfonlandıktan sonra polimer numunelerinin morfolojik yapısında oluşan değişimler SEM cihazından (JEISS SİGMA 300) alınan görüntülerle tespit edilmiştir. Numuneler polimer olduğu için analiz öncesinde altın (Au) kaplama yapılarak malzemenin fiziksel yapısı korunmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. STY-DVB Mikrokürelerinin Kesikli Reaktör İçin İdeal Boyutunun Belirlenmesi

STY-DVB mikrokürelerinin ideal boyutlarının belirlenmesinde polimerizasyonun karıştırma hızı, yağ fazın su faz içerisine eklenme süresi ile pipet kapasitesi, reaktörün boyutu, karıştırma işleminde kullanılan magnet boyutu ve reaktör içerisindeki malzeme üretiminin 2-3 ve 4 kat olacak şekilde arttırılmasının malzeme boyutuna etkisi incelenmiştir. Monomer su oranı, süre ve sıcaklık parametreleri Çelik (2016)'in çalışması sonucunda $\frac{1}{4}$ monomer su oranı, 7 saat ve 75°C olarak saptanmış ve bu çalışmada sabit tutulmuştur.

Polimerizasyonun karıştırma hızının mikrokürelerin boyutu üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 rpm karıştırma hızları 75°C 'de, 7 saatte ve $\frac{1}{4}$ monomer su oranı ile denenmiştir. Deneylerin sonucunda 50 ve 100 rpm'lik karıştırma hızlarında monomer fazın su faz üzerinde yeterli karışım sağlanamadığı için camsı bir tabaka oluşturduğu gözlemlenmiştir ve üretilmek istenilen mikrokürelerin üretilmediği görülmüştür. 150 rpm'de mikroküre oluşumu gerçekleşmiş fakat boncukların boyutlarının çok büyük ve üniform olmadıkları gözlemlendiği için kesikli reaktör için uygun olmadıklarına karar verilmiştir. 300, 400, 500 rpm'lik karıştırma hızlarında boncukların boyutları çok küçük olmuştur ve kesikli reaktörlerde problemler çıkaracağı düşünülerek kullanılmamıştır. İdeal karıştırma hızı kesikli reaktörde kullanılacak olan mikroküre üretimi için 200 rpm olarak belirlenmiştir. Sonrasında yapılan tüm deneylerde 200 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.1.Karıştırma hızlarının mikrokürelerin boyutuna etkisi
(a) 50 rpm, (b) 100 rpm, (c) 150 rpm, (d) 200 rpm, (e) 300 rpm, (f) 400 rpm, (g) 500 rpm

Yağ fazın sıvı faz içerisine eklenme süresi ile pipet kapasitesinin malzeme üzerine etkisinin tespiti için 5 ve 15 dakika ekleme süreleri denenmiştir ve pipet kapasitesinin etkisinin incelenmesi için 1, 5, 10 ml'lik pipetler kullanılmıştır. 1 ml'lik pipet kullanıldığında monomer faz damlalarının sıvı faza daha küçük damlalar halinde eklenmesi sonucunda malzemenin boyutunda küçülmeler görüldüğünden dolayı ideal olmadığına karar verilmiştir. 10 ml'lik pipet kullanıldığında ise malzemenin boyutunun damlaların büyük olması sebebi ile arttığı gözlemlenmiştir ve bu nedenle en ideal pipet

kapasitesinin 5 ml'lik pipet olduğu tespit edilmiştir. Monomerin su faz içerisinde eklenme süresi daha üniform mikroküreler elde edildiği için 15 dakikada sabitlenmiştir.

Reaktör boyutunun belirlenmesinde 500, 600 ve 1000 ml'lik beherler kullanılmıştır. 500 ml'lik beherde malzemenin monomer su fazın karışımının iyi gerçekleşmediği ve monomer fazın beherin üst kısmında camsı bir tabaka oluşturduğu gözlemlenmiştir. 1000 ml'lik beherde ise malzemenin aynı şartlarda reaktör içerisinde karıştırma işlemi sırasında turbülans oluşması sebebiyle toz şeklinde oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda ideal reaktör boyutunun 600 ml'lik beher olduğu tespit edilmiş ve sonraki tüm deneylerde 600 ml'lik beherler kullanılmıştır.

Karıştırma işleminde kullanılan magnetin malzeme boyutu üzerinde oluşturduğu etkinin incelenmesinde ise orta ve büyük boy magnetler kullanılmıştır. Büyük boy magnet kullanıldığında monomer fazın polimerleşme evresinde magnet üzerinde polimer tabakalaşması tespit edilmiş ve bunun sonucunda nihai malzeme miktarı ciddi düzeyde azaldığı için ideal magnetin orta boy magnet olduğuna karar verilmiştir.

Monomerin su faza oranı sabit tutularak çalışma hacmi 2, 3 ve 4 katına çıkarılıp tek seferde daha fazla malzemenin üretilmesi amaçlanmıştır fakat çalışma hacminin 2, 3 ve 4 katına çıkarılmasıyla reaktör boyutunun, magnet boyutunun ve diğer parametrelerin hepsinin bunun sonucunda etkilendiği anlaşılmıştır. Oranlar değiştirilerek yapılan deneylerde malzemenin yapısının üniform olmadığı ve malzeme boyutunda ciddi değişiklikler olduğu anlaşılmıştır. Yapılan diğer deneylerde monomerin su faza oranı $\frac{1}{4}$ olacak şekilde tek kat üzerinden yapılmasına karar verilmiştir.

STY-DVB mikrokürelerinin üretim aşamasında ideal malzeme boyutunun $\frac{1}{4}$ monomer su oranında, 7 saat sürede, 75 °C'de, 200 rpm karıştırma hızıyla, 600 ml'lik beher, orta boy magnet ve 5 ml'lik pipet kullanılarak tek katlık 100 ml'lik çalışma hacminde elde

edildiği anlaşılmıştır. Sonraki tüm deney aşamalarında kullanılmış olan malzemeler bu parametreler göz önünde bulundurularak üretilmiştir.

4.2. STY-DVB Mikrokürelerinin Slfonlanması

STY-DVB mikrokürelerinin sülfonlanması işlemi polimerin pozitif yüklenmesi ve bunun sonucunda katyonik iyon değiştirici reçine elde etmek amacıyla yapılmıştır. Bu aşamada STY-DVB mikroküreleri %25, %50, %75 ve %97'lik H₂SO₄ zltileriyle muamele edilmiştir.

Sülfonasyon işleminin geręekleřtirilme aşamalarında öncelikle ayrı ayrı beherler içerisinde asit zltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan asit zltilerinin içerisine optimum boyutlarda üretilmiş olan polimerik mikroküreler eklenmiştir. Mikrokürelerin yoğunluklarının asidin yoğunluğundan küçük olması sebebiyle asit üzerinde biriktiği gözlemlenmiştir. Bu durumun ortadan kaldırılması amacıyla sülfonlanma işleminin tamamen geręekleřmesi için cam çubuklar yardımı ile 30 dakika olmak kaydıyla 5'er dakika aralıklarla karıştırılarak asidin polimerik mikrokürelerin heryerine nüfuz etmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.2.Değişken asit konsantrasyonlarıyla muamele edilmiş STY-DVB polimerik mikroküreler

Ekmekyapar Torun (2011)'un yaptığı çalışmada sülfonasyon reaksiyonunun süre ve sıcaklıkla değişimini izlemek için polimerler 90°C-120°C arasındaki sıcaklıklarda ve farklı bekleme sürelerinde ısıtılmışlardır. En yüksek sülfonasyon derecesi ve buna bağlı olarak iyon değiştirme kapasitesi ile su tutma kapasitesi 5000 ppm başlangıç konsantrasyonunda, 100°C sıcaklıkta, 2 saat bekletilerek elde edilmiştir. Katyon değiştirici ortamın sülfonasyon derecesi (SD) %43,58 ve titrimetrik olarak belirlenen iyon değiştirme kapasitesinin (IEC) 2,3411 meq H⁺/ g kuru reçineye eşit olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan polimerler bu optimum sıcaklık ve sürede sülfonasyonun tamamlanması için bekletilmişlerdir. 120°C'de 2,5 saat bekletilerek gerçekleşen reaksiyonda sülfonasyon derecesindeki düşüş istenmeyen sülfon köprülerinin hızla geliştiği şeklinde açıklanmıştır ve 90°C'de 3 saatte sülfonasyon derecesi %43,1'e yükselmiş, ancak reaksiyon süresini uzattığı tespit edilmiştir.

Wakeman ve arkadaşlarının (1998) %15 çapraz bağlı STY-DVB kopolimerlerinden oluşan polimer köpüklerin sülfonlanması ile iyon değiştirici reçine olarak kullanılabilirliği üzerine yaptıkları çalışmada sülfonasyon ajanı olarak derişik H₂SO₄ kullanmışlar ve sıcaklığı 40°C-80°C ile bekletme süresini 2-6 saat arasında değiştirerek sülfonasyon oluşunu üzerine etkilerini incelemişlerdir. 40°C’de 2 saat bekletilen polimerlerin %13, 80°C’de 6 saat bekletilen polimerlerin ise %44 olarak sülfonasyon derecelerinin değiştiğini tespit etmişlerdir. Sülfonasyonun 20°C-100°C sıcaklık aralığında çeşitli bekletme sürelerinde gerçekleşebileceğini ifade etmişlerdir. Bu çalışmada ise yapılan çalışmalara göre süre ve sıcaklığın etkisi daha geniş değerler aralığında incelenmeye çalışılmıştır.

Asit ile muamele edilen malzeme süzölerek asitten ayrılmış ve cam petri kaplarına alınmıştır. Petri kaplarına alınan farklı asit konsantrasyonlarıyla sülfonlanmış olan malzemeler 80, 90, 100, 120, 130°C’deki değişken sıcaklıklarda ve 3, 4, 5, 6 saatlik değişken sürelerde etöv içerisinde bekletilmıştir.

Etövden alınan malzemeler yıkama ve pH ayarlama işlemlerine tabii tutulmuştur. pH ayarlaması ve yıkama işlemi malzemenin etkilenmemesi için saf su ile gerekleştirilmıştir. Malzemenin pH’ı ortalama 4,5 seviyelerinde sabitlenmiştir. Bu işlem sonrasında malzeme tekrar etöve alınıp 100°C’de 2 saat süre ile bekletilmış ardından tamamen neminden arındırılmak için desikatöre alınmıştır ve desikatörde de 2 saat bekletilerek nihai hali elde edilmiş olan malzeme muhafaza edilmek üzere plastik numune şişelerine alınıp kaldırılmıştır.

4.3. Nihai Katyonik İyon Değiştirici Reçinenin Asit-Baz Titrasyonu Yöntemi ile Sarfiyatlarının Tespit Edilmesi

Son halini almış olan katyonik iyon değiştirici reçinenin sarfiyatlarının tespit edilmesi için titre yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan titre yönteminde hidroklorik asit (HCl) ve renk dönümünün görölmesi için fenolfitaleyn kullanılmıştır. Yapılan tüm titrasyon işlemlerinde başlangıçtaki fenolfitaleyn çözeltisi titre edilerek ilk sarfiyat tespit edilmiş ve işlemler iki tekrarlı yapılmış ortalama alınarak hata payı en aza indirilmeye çalışılmıştır.

Titrasyon işleminde küçük bir erlen içerisine 10 ml NaOH koyulmuş ve bunun üzerine 4-5 damla fenolfitaleyn çözeltisinden eklenmiştir. Ardından erlenin içerisine iyon değiştirici reğineden 0,1 gr eklenerek çalkalanmıştır. Sonrasında titrasyon işlemine tabi tutulmuş ve sarfiyat okuması gerçekleştirilmiştir. Bu işlem tekrarlanarak hata payını azaltmak için tespit edilen iki sonucun ortalaması alınmıştır. Titre yöntemiyle elde edilen sarfiyat sonuçları malzemenin % sülfonasyon derecesi (SD), iyon değiştirme kapasitesi (IEC) ve bağlı iyon konsantrasyonunun (C_r) hesaplanmasında kullanılmıştır.

4.4. 80°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi

Çizelge 4.1.80°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları

80°C - %25 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	10,86708	0,058	0,279615	0,207428
4	12,05798	0,0644	0,27719	0,232332
5	15,333	0,082	0,264454	0,310073
6	18,31028	0,098	0,287629	0,340717
80°C - %50 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	16,22618	0,0872	0,32677	0,266855
4	17,86368	0,096	0,312829	0,306876
5	18,608	0,1	0,327051	0,305762
6	21,58528	0,116	0,349757	0,331659
80°C - %75 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	18,608	0,1	0,336536	0,297145
4	20,84096	0,112	0,290027	0,386171
5	23,07392	0,124	0,316085	0,3923
6	23,22278	0,1248	0,321005	0,38878
80°C - %97 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	18,75686	0,1	0,349983	0,285728
4	21,58528	0,1152	0,373535	0,308405
5	23,22278	0,124	0,333269	0,372072
6	24,71142	0,132	0,321764	0,410239

80°C’de sülfonlanmış olan katyonik iyon değiştirici reçinenin performans verileri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Parametreler değişken asit konsantrasyonlarında ve farklı sürelerle ilişkilendirilerek veriler elde edilmiştir.

Elde edilen verilerde asit konsantrasyonu ve süre arttıkça sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ile bağlı iyon konsantrasyonlarında artış gözlemlenmiştir. 80°C’de gerçekleştirilmiş olan sülfonlama işleminde en iyi sonuçların %97 asit konsantrasyonunda ve 6. saatte olduğu tespit edilmiştir. Fakat %25, %50 ve %75’lik asit konsantrasyonlarında malzeme pozitif yüklenmiş olsa da yeteri kadar sülfonlanmadığı düşünölmektedir. Malzemenin dış görünüşünün ise berraağa yakın asit konsantrasyonu ve süre artırıldııkça hafif sarı rengine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Sülfonasyon derecesi ve su tutma kapasitesi üzerinde en büyük etkiye sahip olan parametre sülfonlama işleminde malzeme ile muamele edilen asit konsantrasyonudur. Ancak su tutma kapasitesi üzerinde çapraz bağlanma derecesinin etkisi büyüktür. Bu nedenle asit konsantrasyonu ve süre parametrelerinin katyonik iyon değiştiricinin su tutma kapasitesi üzerinde fark yaratacak şekilde bir değişim gerçekleştiremediği gözlemlenmiştir.

Su ve atıksu arıtım proseslerinde kullanılacak olan reçinelerin, yalnızca yüksek mekanik mukavemet ve iyon değişim hızı değil büyük değişim kapasitelerine ulaşmaları da gerekmektedir. Atılım kapasitesi, toplam değişim kapasitesiyle reçinenin değiştirme hızı atıksu arıtım prosesleri için temel performans kriterleridir (Li et al. 2004).

Sülfonlama işleminde sıcaklık iyon değiştirici reçinenin kapasitesi için büyük bir önem arz ettiğinden 80°C sıcaklığın katyonik iyon değiştirici reçine üzerinde ideal sülfonasyon sıcaklığı olmadığı amaca uygun hizmet edebileceği fakat sonuç olarak verilere bakıldııkında yeteri kadar verim elde edilemeyeceği saptanmıştır.

4.5. 90°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi

Çizelge 4.2.90°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları

90°C - %25 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	21,43642	0,116	0,376672	0,30796
4	23,37164	0,1264	0,407281	0,310351
5	25,15802	0,136	0,398664	0,341139
6	26,4978	0,1432	0,415404	0,344725
90°C - %50 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	23,52052	0,1272	0,447891	0,283998
4	24,11596	0,1304	0,413932	0,315028
5	26,79552	0,1448	0,40446	0,358009
6	27,24212	0,1472	0,376567	0,3909
90°C - %75 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	25,67904	0,138	0,466361	0,295908
4	27,24212	0,146	0,427625	0,341421
5	29,47508	0,158	0,45621	0,346332
6	31,26144	0,1676	0,419183	0,399825
90°C - %97 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	26,20006	0,1404	0,35241	0,398399
4	27,98644	0,15	0,390353	0,384267
5	36,17396	0,194	0,406987	0,476674
6	36,39724	0,1956	0,349355	0,559889

90°C’de sülfonlanmış olan katyonik iyon değiştirici reçinenin performans verileri Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Parametreler değişken asit konsantrasyonlarında ve farklı sürelerle ilişkilendirilerek veriler elde edilmiştir.

Performans verilerinde görüldüğü üzere iyon değiştirme kapasitesi en yüksek asit konsantrasyonunda ve 90°C sıcaklıkta 6. saatte en yüksek değere ulaşmıştır. 5. saatte iyon değiştirme kapasitesinin değerindeki sıçrama süre ve asit konsantrasyonlarına bağlı olarak kapasitenin arttırılabileceğini göstermektedir. Malzemenin görüntüsünün ise %25 ve %50'lik asit konsantrasyonlarında hafif sarı tonlarında, %75 ve %97'lik asit konsantrasyonlarında ise gözle rahatlıkla seçilebilecek düzeyde sarı tonlarında olduğu görülmüştür.

Kasyon değiştirici reçinelerin istenen şekilde, şişme potansiyelinde ve sülfonasyon derecesinde üretilebileceği görülmektedir. Kasyon değiştirici üretim tekniğinin oldukça kolaylaştırılmasının yanında kullanılan yöntem, H₂SO₄ kullanılarak yürütölen sülfonasyon proseslerindeki asit miktarından çok daha az miktarda asitle güçlü kasyon değiştirici reçine elde etmeyi de mümkün kılmaktadır.

Bu nedenle mühendislik uygulamaları ve reçinenin ticari amaçlı olarak kullanımı istenildiğinden bu değerlerin daha seyreltik asit çözeltileri içerisinde ve daha kısa süre içerisinde mümkün kılınmasının maliyet, zaman ve enerji tasarrufu açasından avantaj sağlayacağı anlaşılmıştır.

Elde edilmiş olan veriler göz önüne alındığında 90°C sıcaklıkta sülfonlanmış olan kationik reçinenin de yeterli verimi sağlayamadığı sıcaklık parametresinin arttırılıp daha düşük asit konsantrasyonlarında iyon değiştirme kapasitesinin yükseltilebileceği kanısına varılmıştır.

4.6. 100°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi

Çizelge 4.3.100°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları

100°C - %25 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	28,43302	0,1532	0,331667	0,46191
4	32,30348	0,174	0,246667	0,705405
5	35,87622	0,1932	0,286667	0,673953
6	41,68192	0,2244	0,306667	0,731739
100°C - %50 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	38,8535	0,2092	0,331667	0,630754
4	39,44896	0,2124	0,315	0,674286
5	42,87284	0,2308	0,363333	0,635229
6	43,46828	0,234	0,341667	0,684878
100°C - %75 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	39,00236	0,21	0,261667	0,802548
4	40,34214	0,2172	0,276667	0,78506
5	44,80806	0,2412	0,306667	0,786522
6	46,59444	0,2508	0,31	0,809032
100°C - %97 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	40,491	0,218	0,238333	0,914685
4	43,17056	0,2324	0,281667	0,825089
5	46,7433	0,2516	0,298333	0,843352
6	47,04102	0,2532	0,261667	0,967643

100°C’de sülfonlanmış olan katyonik iyon değiştirici reçinenin performans verileri Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Parametreler değişken asit konsantrasyonlarında ve farklı sürelerle ilişkilendirilerek veriler elde edilmiştir.

Sülfonlanma sıcaklığı 100°C'ye çıkarıldığında katyonik iyon değiştirici reçinenin iyon değiştirme potansiyelinde artış gözlemlenmiştir. Bu datalara bakıldığında en yüksek iyon değiştirme potansiyelinin %97'lik asit konsantrasyonunda ve 6. saatte geręekleřtięi görölmüştür.

100°C için de asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre faktörleri arttırıldığında iyon değiştiricinin kapasitesinde istikrarlı artış olduğu tespit edilmiştir. Ekmekyapar Torun (2011)'un yaptığı çalışmada da sıcaklığın artması ile sülfonasyon reaksiyonu hızlandığı için sülfonasyon derecesi ve buna bağlı olarak gelişen su tutma kapasitesi ile iyon değiştirme kapasitesinin yükseldiği belirtilmiştir. Bu veriler doğrultusunda malzemenin geliştirilmesi açısından bu üç parametrenin büyük bir önem arz ettiği anlaşılmıştır.

Sülfonasyon derecesi üzerine en etkin parametrelerin asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre olduğu tespit edilmiştir. İyon değiştirme potansiyeli ve bağlı iyon konsantrasyonları sülfonasyon derecesiyle su tutma kapasitelerinin birer fonksiyonu oldukları için bu parametrelerde de endeksli olarak artışlar meydana gelmiştir.

Bu bilgiler ışığında su tutma kapasitesinde de artış meydana geldiği görölmüş ve su tutma kapasitesi üzerinde en etkin parametrelerin asit konsantrasyonu, süre ve sıcaklık olduğu saptanmıştır. Aynı apraz bağlanma derecelerine sahip malzemeler ile deneylerin yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda diğer parametrelerin de su tutma kapasitesi üzerinde artışa sebep olduğu anlaşılmıştır. Fakat farklı asit konsantrasyonlarında malzemenin su tutma kapasitesi değişkenlik göstermiştir. Bu durumun nedeninin ise kullanılan malzemenin üretiminin farklı deneyler sonucunda elde edilmiş olmasının olduğu düşünölmektedir.

İyon değiştirici reçinenin dış görünüşü ise asit konsantrasyonu ve süre arttıkça açık sarı renginden koyu sarı rengine dönüşmüştür. Malzemenin dış görünüşünün de reçinenin kapasitesi üzerinde fikir sahibi olmamızı sağladığı düşünölmektedir.

4.7. 120°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi

Çizelge 4.4.120°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları

120°C - %25 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	48,826	0,2624	0,373333	0,702857
4	54,33536	0,292	0,495	0,589899
5	55,22854	0,2968	0,433333	0,684923
6	55,67514	0,2992	0,416667	0,71808
120°C - %50 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	48,97626	0,2632	0,431667	0,60973
4	54,48422	0,2928	0,505	0,579802
5	58,05696	0,312	0,386667	0,806897
6	59,24788	0,3184	0,41	0,776585
120°C - %75 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	49,27398	0,2652	0,383333	0,691826
4	55,07968	0,2964	0,39	0,76
5	58,95014	0,3172	0,42	0,755238
6	59,5456	0,3204	0,383333	0,835826
120°C - %97 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	49,57172	0,2668	0,363333	0,734312
4	55,3774	0,298	0,378333	0,787665
5	59,39674	0,3196	0,411667	0,776356
6	59,84332	0,322	0,365	0,882192

120°C’de sülfonlanmış olan katyonik iyon değiştirici reçinenin performans verileri Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Parametreler değişken asit konsantrasyonlarında ve farklı sürelerle ilişkilendirilerek veriler elde edilmiştir.

120°C'deki sülfonlama işleminde %25, %50 ve %75'lik asit konsantrasyonlarında malzemenin yapısında herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Fakat %97'lik asit konsantrasyonlarında malzemenin yapısında ciddi bozuklukların olduğu gözlemlenmiştir.

Malzemenin yapısındaki bozulmalar nihai katyonik reçine eldesinde ciddi kayıplar meydana getirmiştir. Sülfonlama işleminin ilk evresi olan asitle muamele aşamasında asit içerisine 26,78 g STY-DVB polimerik mikroküreler ilave edilmiştir. Ancak malzeme etüvden çıkarıldıktan sonra yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulup tekrar tartım işlemi gerçekleştirildiğinde bu değer 11,62 g'a düştüğü tespit edilmiş nihai malzemenin miktarında %66.5'lik bir kaybın meydana geldiği anlaşılmıştır. Bu nedenle 120 °C sıcaklıkta %75 asit konsantrasyonundan büyük olan asit çözeltilerinin sıcaklığın etkisiyle malzemenin yapısını bozduğu belirlenmiştir.

Malzemenin yapısının bozulması sonucunda geriye kalan malzeme ayıklanmış ve deneysel aşamalarda kullanılmıştır. Kullanılan malzemenin iyon değiştirme kapasitesinde artış gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Ancak %97'lik asit konsantrasyonunda 120°C sıcaklığın malzemeyi yaktığı ve yapısını bozduğu görüldüğü için optimum şartları sağlamadığına karar verilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda malzemenin maksimum sıcaklık dayanımının sülfonasyon işlemi içerisinde 120°C olduğu ve bu durumun da %25, %50 ve %75'lik asit konsantrasyonlarında geçerli olduğu belirlenmiştir.

En yüksek iyon değişim potansiyeli yukarıdaki bilgiler göz önünde bulundurulduğunda %75'lik asit konsantrasyonunda ve 6. saatte elde edilmiştir. Malzemenin iç dinamiklerini bozmadan ulaşılabilen en yüksek iyon değişim potansiyeli ve su tutma kapasitesi de %75'lik asit konsantrasyonunda ve 5. saatte görülmüştür. Bu malzemenin dış görünüşünde ise açık turuncu renginin hâkim olduğu görülmüştür.

4.8. 130°C’de farklı asit konsantrasyonlarında sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin SD, IEC, W_r ve C_r parametrelerinin incelenmesi

Çizelge 4.5.130°C’de sülfonlanmış katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana bağlı olarak % SD, IEC, W_r ve C_r parametreleri üzerine performans dataları

130°C - %25 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	50,61376	0,272	0,471667	0,576678
4	56,41946	0,3032	0,498333	0,608428
5	58,05696	0,312	0,46	0,678261
6	61,03424	0,328	0,48	0,683333
130°C - %50 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	52,1024	0,28	0,438333	0,638783
4	56,71718	0,3048	0,475	0,641684
5	60,88538	0,3272	0,46	0,711304
6	61,1831	0,3288	0,45	0,730667
130°C - %75 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	53,14444	0,2856	0,415	0,688193
4	57,31264	0,308	0,403333	0,763636
5	61,03424	0,328	0,423333	0,774803
6	61,33196	0,3296	0,458333	0,719127
130°C - %97 ASİT YÜZDESİ				
SÜRE (sa)	SD (%)	IEC (meq/g k.r.)	W_r (g H₂O/g k. r.)	C_r (meq/ g H₂O)
3	53,44218	0,2872	0,415	0,692048
4	57,61036	0,3096	0,448333	0,690558
5	61,33196	0,3296	0,428333	0,769494
6	61,6297	0,3312	0,431667	0,767259

130°C’de sülfonlanmış olan katyonik iyon değiştirici reçinenin performans verileri Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Parametreler değişken asit konsantrasyonlarında ve farklı sürelerle ilişkilendirilerek veriler elde edilmiştir.

Polimerin çapraz bağlanma derecesi, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametreleri sülfonasyon reaksiyonlarını etkileyen parametrelerdir (Ekmekyapar Torun 2011). Polimerin sülfonasyon derecesi en çok sıcaklık ve sürenin bir fonksiyonu olarak değişmektedir (Ekmekyapar Torun 2011). Bu nedenle sülfonasyon derecesi ile su tutma kapasitesinin ve bu verilere endeksli olan iyon değiştirme potansiyeli ve bağlı iyon konsantrasyonunun daha yüksek sıcaklıklarda nasıl etkileneceğini belirlemek amacıyla 130°C'deki yüksek sıcaklıklarda da aynı şartlar altında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen bu deneylerde %25, %50, %75 ve %97'lik asit konsantrasyonlarının tümünde malzemenin yapısında bozulmalar meydana gelmiştir. Ancak verilerin elde edildiği nihai katyonik iyon değiştirici malzeme en son olarak yapılan yıkama evresiyle kurtarılmıştır. Ayıklanan malzemelerle yapılan deneylerde en yüksek verim %97'lik asit ile sülfonlanmış malzemede 6. saatte görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen sülfonlama işleminde malzeme kaybı 120°C deki malzeme kaybına göre %10'luk bir artış göstermiştir.

Elde kalan malzemeyle yapılan deney ve hesaplamalar sonucunda iyon değiştirme potansiyelinde ve su tutma kapasitelerinde artışın olduğu görülmüştür. Asit konsantrasyonunun ve sürenin arttırılmasıyla istikrarlı bir şekilde iyon değiştirme potansiyelinin arttığı tespit edilmiştir.

Barlık (2006)'nın yaptığı çalışma sonucunda 130°C sıcaklığın sülfonasyon derecesinde elde edilecek verimin pik nokta olduğu ve bu sıcaklıktan daha fazla olan sıcaklıklarda verimin giderek düşeceği belirtilmektedir. Bu çalışmada ise bu sıcaklıktan daha fazla olan bir sıcaklığın sülfonlama aşamasında kullanılmasıyla malzemenin tamamen bozulacağı öngörülmektedir.

Malzemenin dış görünümü ele alınacak olursa malzeme koyu kahverengi rengini almıştır bu da malzemenin yandığını ve yüksek sıcaklığın etkisi ile malzeme üzerinde

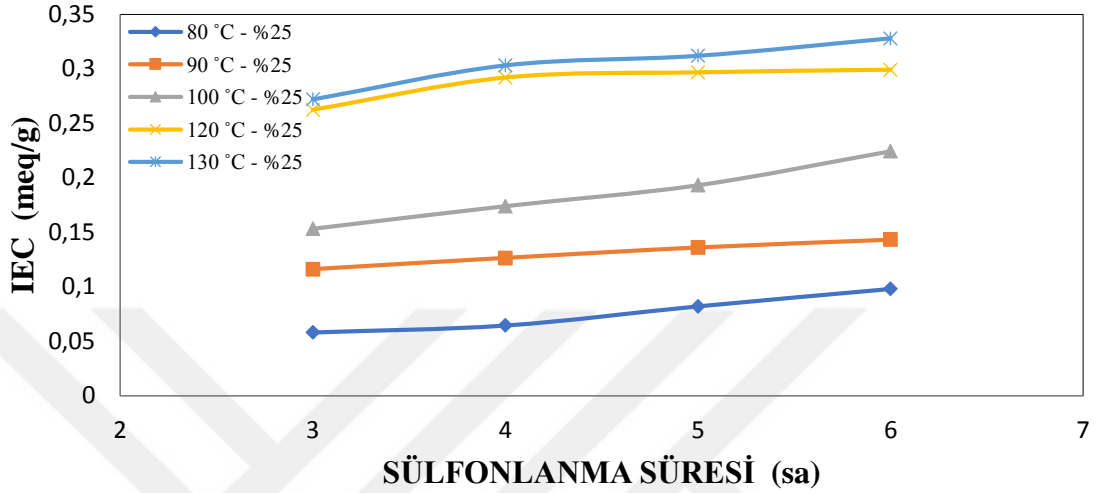
ciddi yapısal bozukluklar olduğunu desteklemiştir. 130°C’de elde edilen veriler ile 120 °C’de elde edilen veriler arasında ciddi bir farklılık olmadığından malzemenin yapısındaki bozukluklar, aşırı malzeme kaybı, yüksek enerji sarfiyatı gibi sebeplerden dolayı 130°C’nin ideal sıcaklık olmadığı düşünülmektedir.

Yüksek çapraz bağlanma derecesi polimerin su tutma kapasitesini azaltmaktadır. Difüzyona bağlı olduğu için yapıda bulunan boşluklara giremeyen su sülfon gruplarına katılamamaktadır ve bu durum iyon değişimi proseslerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır (Coutinho *et al.* 2004; Toro *et al.* 2008).

Laboratuar çalışmalarında %8 çapraz bağlanma derecesine sahip polimerlerle çalışılmıştır. Bu değer altındaki çapraz bağlanma oranlarının, disk geometriye sahip polimerler olarak üretime imkân vermediği görülmüş ve STY-DVB monomerleriyle yapının hareketlilik kazanan kimyasal bağlarının yüksek sıcaklığın etkisiyle zayıflayarak mekanik dayanımlarının düştüğü görülmüştür.

Bu bilgiler doğrultusunda yapılan deneyler ve elde edilen veriler neticesinde 130°C’deki sülfonasyon sıcaklığının verimi arttırdığı yalnız malzemede kabul edilemeyecek düzeyde kayıplara yol açtığı bu sebeple STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçine için uygun sülfonlanma sıcaklığı olmadığı anlaşılmıştır.

4.9.%25'lik H₂SO₄ ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana göre farklı sıcaklıklarda IEC değişimi

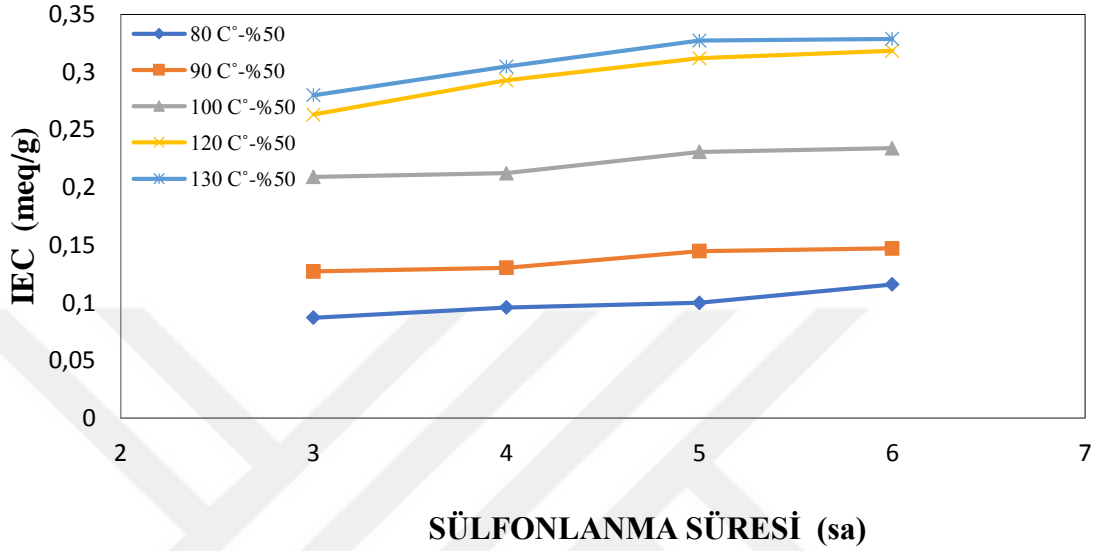


şekil 4.3.%25'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi

%25'lik asit ile muamele edilmiş malzemelerde 80, 90 ve 100°C sülfonasyon sıcaklıklarında iyon değiştirme kapasitesinin düşük olduğu şekil 4.3'de ağıkça grlmektedir. 120 ve 130°C sıcaklıklarda ise diğer sıcaklıklara göre iyon değiştirme potansiyelinin artış gösterdiği görülmüştür. İyon değiştirme kapasitesi üzerinde 120 ile 130°C sülfonasyon sıcaklıkları arasında ciddi bir farkın olmadığı tespit edilmiştir.

Özellikle 120°C ve 130°C sıcaklıklarda 5. saatte birbirine gök yakın iyon değiştirme kapasitesi verilerinin elde edildiği grlmektedir. Bu şartlar altında slfonlanan katyonik iyon değiştirici reçinenin malzeme yapısı korunmuştur, enerji ve zaman açısından avantaj sağladığı görülmüştür. Bu nedenle malzeme yapısının bozulmadan korunabildiği sıcaklık olan 120°C'nin 5. Saatinde elde edilmiş olan verinin %25'lik asit konsantrasyonunda en ideal katyonik iyon değiştirici reçine olduğu dşnlmektedir.

4.10.%50'lik H₂SO₄ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reğinin zamana gore farklı sıcaklıklarda IEC değişimi

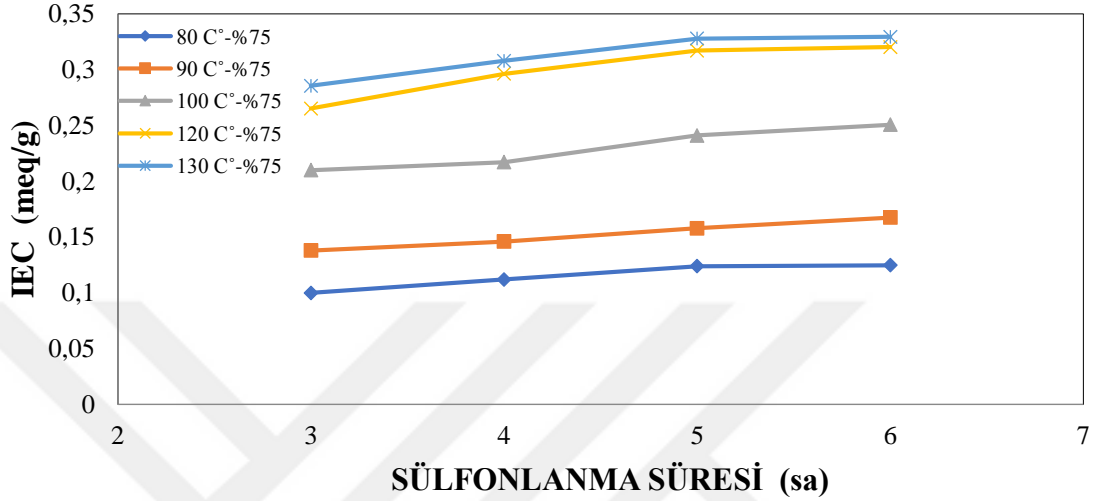


Şekil 4.4 %50'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi

%50'lik asit ile muamele edilmiş olan malzemelerde en yüksek iyon değiştirme potansiyelinin 120°C ve 130°C' de olduğu gorlmektedir. Bu sıcaklıkların her ikisinde de 5. saatlerin sonrasında IEC değeri ani artış gostermiştir. Bu ani yükselişin 5. saatte meydana gelmesi sülfonlanma süresinin optimumunun sağlanması açısından önem arz etmektedir.

6 saatlik sülfonlanma süresi ile 5 saatlik sülfonlanma süresindeki iyon değişim potansiyeli verilerinde ciddi bir farkın olmadığı gorlmüştür. Bu nedenle 5 saatli sülfonasyon süresinin %50'lik asit konsantrasyonunda uygun olduğu belirlenmiştir. Ancak sıcaklık ile birlikte malzemenin yapısal formlarındaki değişim göz önünde bulundurulduğunda 120 °C'nin ideal sıcaklık olduğu ve 5 saatin en uygun sülfonlanma süresi olduğu düşünlmektedir.

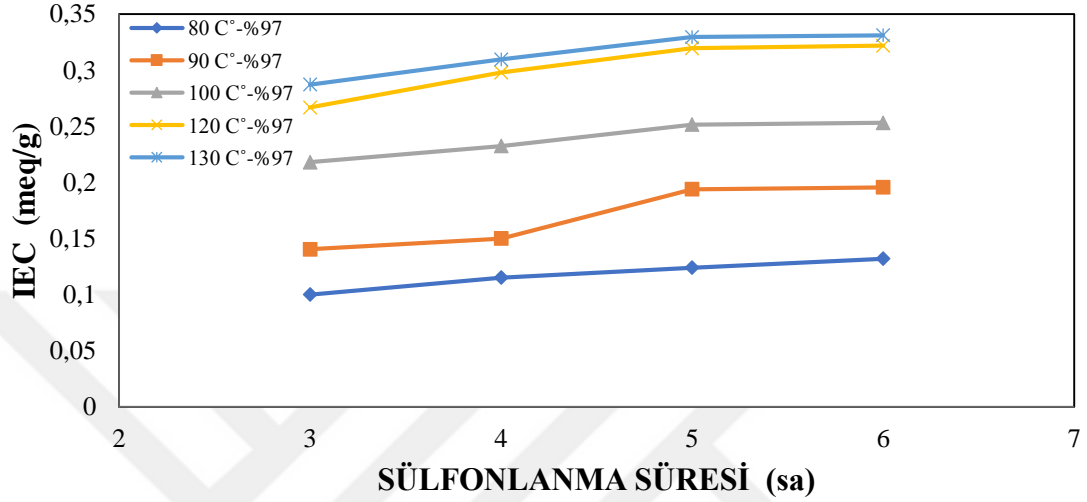
4.11.%75'lik H₂SO₄ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinenin zamana gore farklı sıcaklıklarda IEC değişimi



şekil.4.5. %75'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi

%75'lik asit ile sülfonlanmış olan STY-DVB mikrokürelerinin en iyi sülfonlandığı sıcaklıklar %50'lik asit ve %25'lik asitlerde olduğu gibi 120 ve 130°C olmuştur. Bu iki sıcaklık arasında kıyas yapılacak olursa iki sıcaklıkta da en iyi iyon değiştirme potansiyellerinin 6.saatlerde olduğu görülmüştür. Yalnız 5. saatlerde elde edilmiş olan verilerle 6. saatlerde elde edilmiş olan veriler arasında %1'lik bir fark olduğu görülmüştür. 120°C'nin 5. saatindeki datanın 0,3172 meq/g k.r. 6. saatindeki datanın ise 0,3204 meq/g k.r. olduğu görülmüştür. Aynı şekilde 130°C içinde veriler 5. saatte 0,328 meq/g k.r. ve 6. saatte 0,3296 meq/g k.r. olarak okunmuştur. Her iki sıcaklıkta da veriler birbirine çok yakın olduğundan ve zaman açısından ciddi bir fark gözlemlenemediğinden ideal sıcaklığın 120°C, sülfonlanma süresinin ise 5. saat olduğu düşünölmektedir. Ancak 120°C sıcaklık ve 5 saatlik sülfonlanma süresinde %75 asit ile muamele edilen malzemede yapısal değişiklikler gözlemlenmiştir.

4.12.%97'lik H₂SO₄ile sülfonlanmış STY-DVB katyonik iyon değiştirici reğinin zamana gore farklı sıcaklıklarda IEC değişimi



şekil 4.6.%97'lik asit ile sülfonlanmış malzemenin farklı sıcaklıklarda iyon değiştirme kapasitesinin zamanla değişimi

%97'lik asit konsantrasyonunda sülfonlanmış olan numunelerin dataları şekil 4.6'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında en yüksek IEC değerinin 130°C sıcaklıkta 6. saatte olduğu gorlmektedir. Fakat bu sülfonlanma sıcaklığında malzemedeki büyük kayıplar verim ne kadar yüksek olursa olsun 130°C sülfonasyon sıcaklığını ve 6 saatlik sülfonlanma süresini cazip kılmamaktadır.

%97'lik asit ile muamele edilen malzemelerde 120 ve 130°C sülfonlanma sıcaklığı olan tüm numunelerde yapısal bozukluklar oluşmuş yüksek asit konsantrasyonunun iyon değiştirme potansiyelinde artış olsa bile iyon değiştiricinin yapısının bu sıcaklıklarda bozulduğu tespit edilmiştir. %97'lik asit ile muamele edilen STY-DVB mikrokrelerinde sülfonlanma sıcaklığının en fazla 100°C olması gerektiği düşnlmektedir. Bu kriterler dikkate alındığında %97'lik asit konsantrasyonunda iyon değişim kapasitesi düşk olmasına rağmen en ideal sıcaklığın 100°C ve sülfonlanma süresinin ise 6 saat olduğu kabul edilmiştir.

4.13. Malzeme Karakterizasyonu

4.13.1. Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyon metodu (BET) analizleri

Adsorpsiyon izoterm verilerinden Brunauer-Emmett-Teller gaz adsorpsiyon metodu (BET) kullanarak numunelerin yüzey alanları belirlenmiş, ham ve sülfonlanmış STYDVB mikrokürelerinin kimyasal modifikasyonu sonucu yüzey alanlarındaki değişim incelenmiştir. Sülfonlanmamış STYDVB mikrokürelerinin ve sülfonlanıp katyonik iyon değiştirici reçine haline getirilmiş olan numunelerin yüzey alanları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6.Sülfonlanmamış ve sülfonlanmış STYDVB mikrokürelerinin yüzey alanları

SÜLFONASYON SICAKLIĞI (°C)	ASİT YÜZDESİ (%)	SÜLFONLANMA SÜRESİ (saat)	BET YÜZEY ALANI (m ² /g)
Sülfonlanmamış	0	0	3,7996
100	97	5	0,2471
120	75	5	26,8732
120	97	5	3,2060
130	25	5	3,1749
130	75	5	4,2101
130	97	5	19,5442
100	97	3	3,9803
100	97	6	0,1406
130	97	3	0,1035
130	97	6	0,3084

Sülfonlanmamış halde bulunan STYDVB mikrokürelerinin BET yüzey alanı 3,7996 m²/g olarak ölçülmüştür. BET sonuçlarına göre %97 saflıktaki H₂SO₄ ile sülfonlanmış olan numunelerde yüzey alanlarında azalma olduğu gözlemlenmiştir.

%97 saflıktaki H₂SO₄ ile muamele edilmiş numunelerde en iyi yüzey alanlarının 100°C'de 3 saatte, 120°C'de 5 saatte ve 130°C'de 5 saatte sülfonlanmış olan

malzemelerde sırasıyla 3,9803 m²/g, 3,2060 m²/g, 19,5442 m²/g olarak görülmektedir. 100 ve 130°C'lik sülfonasyon sıcaklıklarında, %97 saflıktaki H₂SO₄ ile 6 saatte sülfonlanmış olan malzemelerin sırasıyla yüzey alanları 0,1406 m²/g ve 0,3084 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu veriler doğrultusunda derişik asitle uzun süre muamele edilmiş malzemelerin morfolojik yapısının bozulduğu bu nedenle yüzey alanlarında azalmaların olduğu düşünölmektedir. Elde edilen verilere bakıldığında aynı durumun 120°C'de %97'lik asit ile 5 saatte sülfonlanmış olan numune için de geçerli olduğu görölmektedir.

Çizelge 4.7.Sülfonlanmamış ve sülfonlanmış STYDVB mikrokürelerinin partikül ve por boyutları

SÜLFONASYON SICAKLIĞI (°C)	ASİT YÜZDESİ (%)	SÜLFONLANMA SÜRESİ (saat)	PARTİKÜL BOYUTU (nm)	POR BOYUTU (nm)
Sülfonlanmamış	0	0	1579,1060	4,5848
100	97	5	2484,3037	5,9609
120	75	5	2223,2704	2,2522
120	97	5	1871,4845	1,9374
130	25	5	1889,8166	3,3694
130	75	5	1425,1606	2,4097
130	97	5	1306,9965	4,4639
100	97	3	1507,4425	2,3062
100	97	6	1667,0437	5,7216
130	97	3	1945,7857	5,8032
130	97	6	1957,3135	2,3762

Sülfonlanmamış halde bulunan STYDVB mikrokürelerinin BET yüzey alanı 3,7996 m²/g olarak ölçülmüştür. BET sonuçlarına göre %97 saflıktaki H₂SO₄ ile sülfonlanmış olan numunelerde yüzey alanlarında azalma olduğu gözlemlenmiştir.

100°C'de %97'lik asit ile 3 saat sürede sülfonlanmış olan numunenin yüzey alanı 3,9803 m²/g iken aynı sülfonlama sıcaklığında ve aynı asit konsantrasyonunda 6 saatte sülfonlanmış olan numunenin yüzey alanının yaklaşık %98 oranında azalarak 0,1406 m²/g değerine düştüğü tespit edilmiştir.

%25'lik asit konsantrasyonunda 130°C'de 6 saatte sülfonlanan numunenin yüzey alanı 3,1749 m²/g olarak bulunmuştur. Fakat ham polimerin yüzey alanında elde edilen veri ile kıyaslama yapıldığında malzemenin yapısında bozulmaların meydana geldiği bu nedenle yüzey alanının ham polimere göre daha az olduğu anlaşılmıştır.

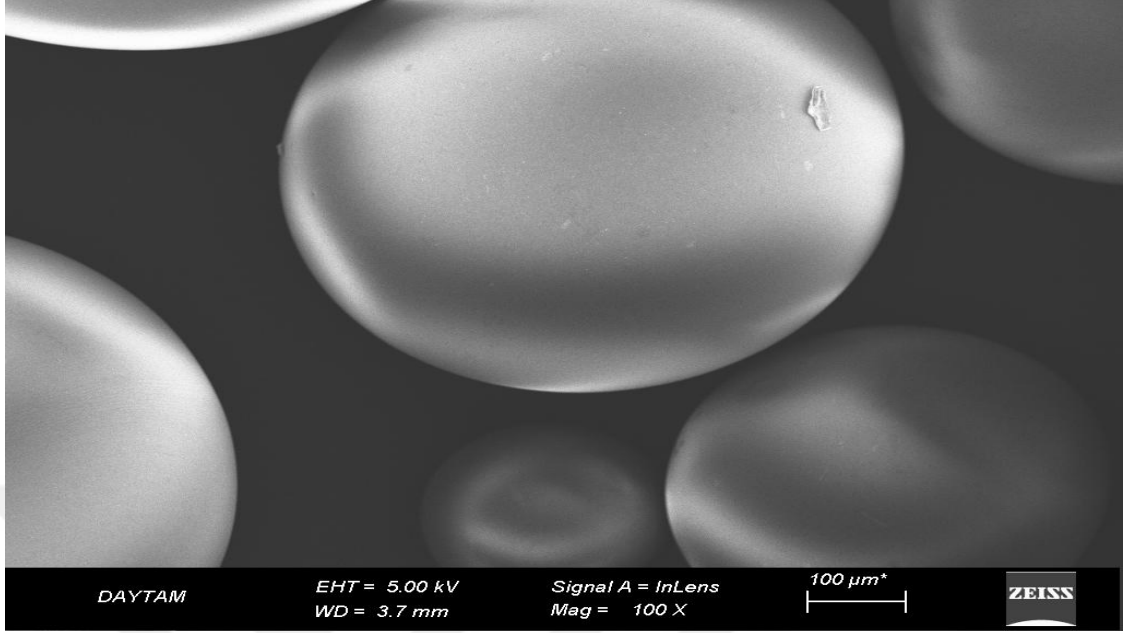
130°C'de %97'lik asitle 5 saat muamele edilmiş olan numunenin yüzey alanı 19,5442 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu veri sülfonasyon süresinin 130°C'deki sülfonasyon sıcaklığında 5 saatte en iyi yüzey alanının elde edilebileceğini göstermektedir. Ancak bu durumun düşük asit konsantrasyonlarında ve daha düşük sülfonlanma sürelerinde aynı sülfonasyon sıcaklığında geçerli olmadığı diğer verilere bakıldığında anlaşılmaktadır.

En yüksek yüzey alanı olarak elde edilen 26,8732 m²/g'lık veri ise 120°C'lik sülfonasyon sıcaklığında, %75 asit konsantrasyonunda ve 5 saatlik sülfonlanma süresinde elde edilmiştir.

4.13.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

H₂SO₄ ile sülfonlanarak elde edilen STYDVB katyonik iyon değiştirici reçinelerin yüzey morfolojisinde meydana gelen değişiklikleri belirleyebilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Her bir reaksiyonun öncelikle mikrokürelerde yaptığı fiziksel değişikliği kıyaslayabilmek amacıyla işlem görmemiş ham haldeki STYDVB polimer mikroküreleri ile farklı sıcaklık, asit konsantrasyonu ve sürelerde H₂SO₄ ile sülfonlanarak elde edilmiş olan katyonik iyon değiştirici reçinelerin SEM görüntülerine bakılmış ve örnek görüntüler Şekil 4.7'de verilmiştir.

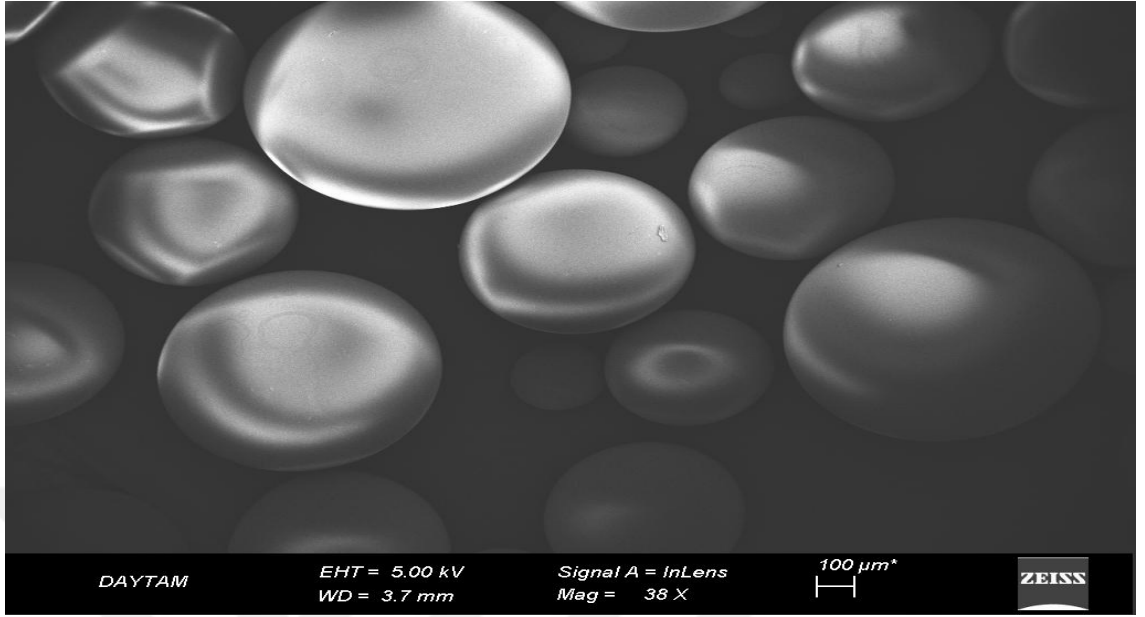
Görüntülerden de görüldüğü üzere mikrokürelerin geometrilerinde sülfonlama işlemine bağlı olarak gerçekleşen herhangi bir deformasyon olmadığı saptanmış ve yapıda reaksiyonlar sonucunda genellikle fiziksel bozunmanın olmadığı sonucuna varılmıştır.



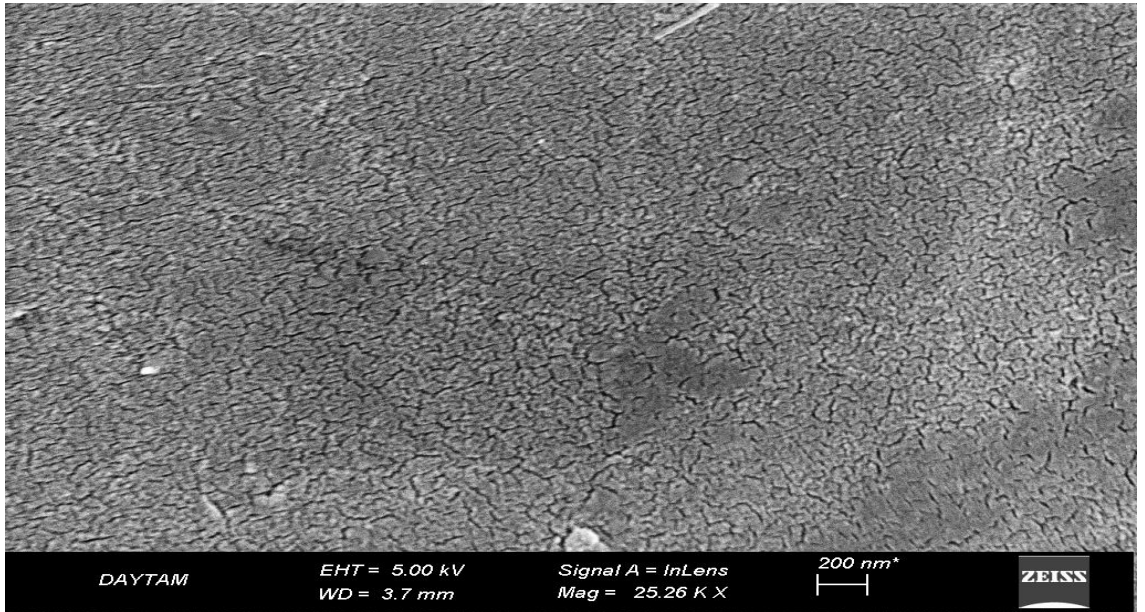
Şekil 4.7.Sülfonlanma işlemi görmemiş polimer mikrokürelerinin SEM görüntüsü

SEM fotoğraflarında katyon değiştirici reçine olan numunelerin yüzeyi pürüzsüz ve düz bir görüntüye sahiptir. Tüm numunelerin yüzeyinde analizdeki ışın dalgalarının sıklaşması sonucunda küçük çatlaklar ve yarılmalar meydana gelmiştir. Yüksek asit konsantrasyonlarında uzun sürede sülfonlanmış olan numunelerde yüzeyde görülen çatlamlar ve yarılmalar daha net gözlemlenmiştir ancak numunelerin tümünün yüzeyinde görülen bu çatlaklar malzemenin yapısında herhangi bir değişimin olmadığı şeklinde yorumlanmıştır ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir.

X45000 ve X70000 büyütme oranlarında verilen SEM görüntüleri incelendiğinde; numunelerin küresel geometrilerinde değişiklik olmadığı, mikrokürelerde gözlenen küçük yüzey kabarmalarının aynen korunduğu gözlemlenmiştir. STYDVB mikrokürelerinin ham ve sülfonlanmış hallerinin görüntülerinde izlenen safsızlıklar yıkama prosesi uzatılarak giderilmiştir.



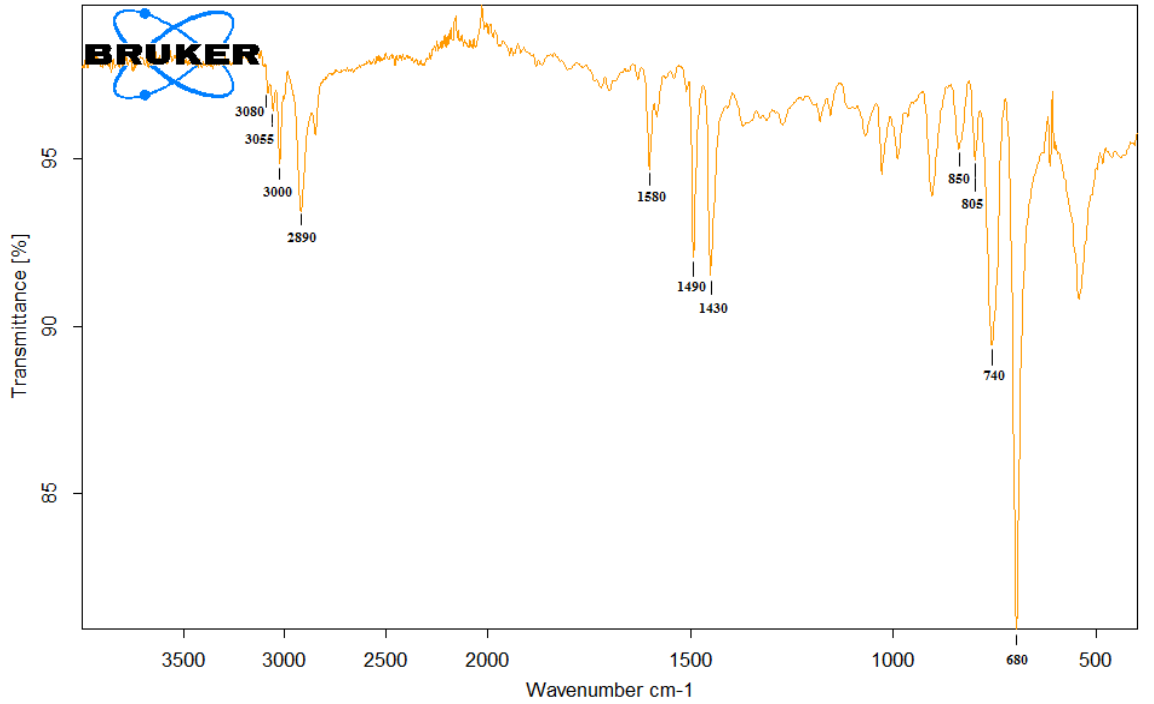
Şekil 4.8. Sülfonlanmamış polimerin SEM görüntüsü



Şekil 4.9. Sülfonlama işlemi sonrasında katyonik iyon değiştirici reçinenin SEM görüntüsü

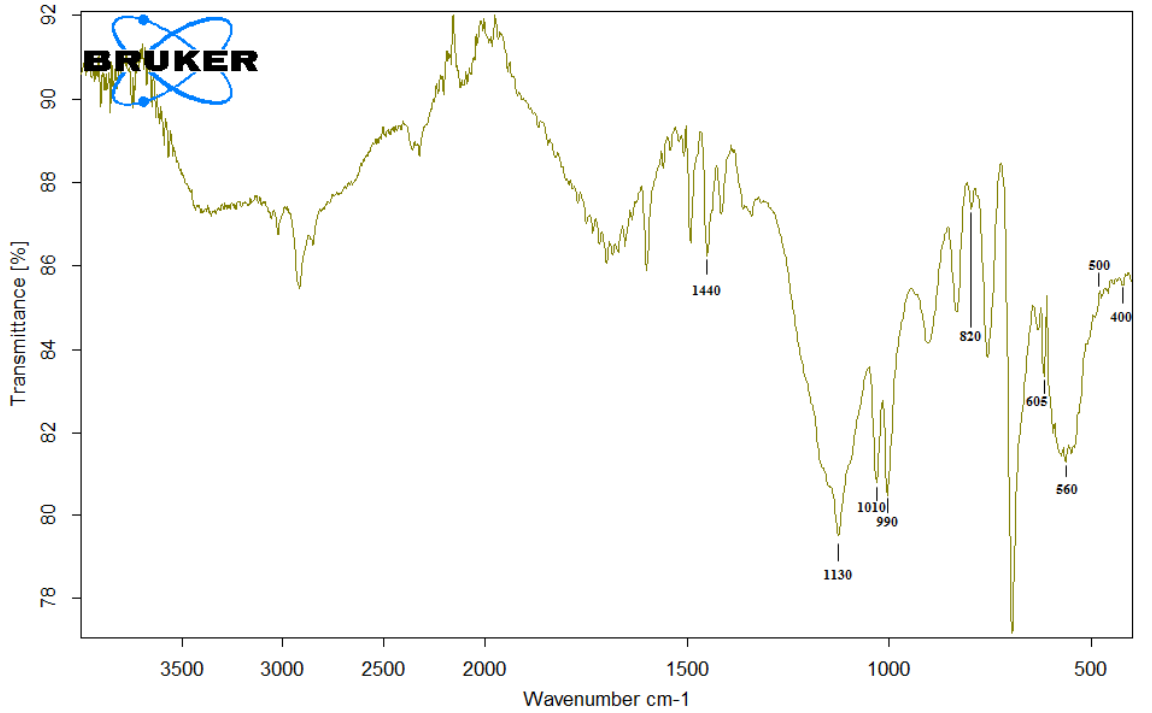
4.13.3. FT-IR analizleri

FTIR spektrometresi kullanılarak mikro kürelerin sülfonlanma öncesinde ve sonrasında kimyasal yapılarında oluşan değişim IR spektrumları ile verilmiştir. Kuru polimer mikro küreleri KBr ile karıştırılarak preslendi ve pelet haline getirildi. 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çalışan FTIR cihazı kullanılarak ölçümler yapıldı. Kontrol amacıyla kullanılan sülfonlama işlemi uygulanmamış mikro kürelerin ve sülfonlanmış mikro kürelerin spektrumlarındaki piklerine ait dalga sayıları belirlenmiştir. Bu dalga sayısı değerleri karşılaştırılarak örneklerde hangi titreşimlerin ve kimyasal bağların oluştuğu veya kırıldığı ortaya konmuştur.



Şekil 4.10. Sülfonlanmamış polimer mikro kürelerin FTIR spektrumu

Sülfonlanmamış polimer mikrokürelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Sülfonlanmamış mikro kürelerin FTIR spektrumunda görülen 3000, 3055 ve 3080 cm^{-1} 'de bulunan pikler aromatik C-H gerilmesini verir. Aromatik C=C gerilmesine ait olan pikler ise 1490 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} dalga sayılarında görülmüştür. Ana zincir C-H gerilmesi ve C-H eğilme titreşimine ait olan pikler ise sırasıyla 2890 ve 1430 cm^{-1} dalga sayılarında izlenmiştir. 805 ve 850 cm^{-1} 'de bulunan piklerin benzen halkasına ait olduğu gözlenmiştir. 680 ve 740 cm^{-1} 'de görülen pikler de C-H bükülme titreşiminden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır (Kohneshahri 2013, Hassan 2010, Bildi 2015).



Şekil 4.11.120 °C'de %75'lik asit çözeltisiyle 5 saat sülfonlanmış polimer mikro kürelerin FTIR spektrumu

Sülfonlanmış olan polimer mikrokürelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Sülfonlanmış polimerlerden en yüksek yüzey alanına sahip olanın (26,8732 m²/g) ve optimum özellik gösterdiği kanaatine varılan mikro küre örneğinin FTIR spektrumunu incelenmiştir. Spektrumlarda 560, 605, 990, 1010 ve 1130 cm⁻¹'de sülfon gruplarının yapıya katılmasıyla görülen yeni bantların oluşumu vardır. 400-500 cm⁻¹'de aril sülfid titreşimleri izlenmektedir. 560 ve 820 cm⁻¹'de aromatik C-H dış bükülme ve iç bükülme bağlarına sülfon grubunun katılmasıyla oluşan titreşimler görülmektedir. 1130-1440 cm⁻¹ aralığı boyunca simetrik SO₃ gerilmeleri bulunmaktadır (Barlık 2006, Ekmekyapar Torun 2011).



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada stiren divinilbenzen mikrokürelerinin sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için iyon değiştirici ortam olarak modifiye edilebileceği görölmüş ve modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

STY-DVB mikrokürelerinin ideal boyutlarının belirlenmesinde polimerizasyonun karıştırma hızının mikrokürelerin boyutu üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 50, 100, 150, 200, 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızları denenmiştir. Bu deneyler sonucunda polimerizasyonda kesikli reaktörlerde kullanılmak üzere üretilen polimer için ideal karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada monomer su oranı, süre, stabilizatör oranı ve sıcaklık parametreleri Çelik (2016)'in çalışması sonucunda ¼ monomer su oranı, 7 saat, 100 ml için 0,4 g ve 75°C olarak saptanmış ve sabit tutulmuştur.

Yağ fazın su faz içerisine eklenme süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Pipet kapasitesi 5 ml, reaktörün boyutu 600 ml, karıştırma işleminde kullanılan magnet boyutunun orta boy ve reaktör içerisindeki malzeme üretiminin tek kat olacak şekilde üretim yapılması gerektiği malzemenin üniformluğu açısından yapılan deneyler sonucunda tespit edilmiştir.

Sülfonasyon tekniği kullanılarak polimerik mikrokürelerin kimyasal modifikasyonu sağlanmıştır. Yüzey modifikasyon teknikleriyle polimerik mikrokürelerin suya ilgisi artırılıp bu mikrokürelerin iyon değiştirici olarak sulu ortamlardan ağır metal iyonlarının giderilmesi için kullanımı amaçlanmıştır. Sülfonasyon reaksiyonlarıyla polimerik matrise – SO₃-H⁺ grupları bağlanmıştır. Titre yöntemi kullanılarak – SO₃H grupları bağlanmış olan benzen halkalarının yüzde oranı sülfonasyon derecesi olarak belirlenip, bu veri iyon değiştirme kapasitesinin bir ölçüsü olarak kullanılmıştır.

Sülfonasyon derecesi en yüksek 130°C’de %97’lik asit konsantrasyonunda 6 saatlik sülfonlanma süresinde % 61,6297 olarak tespit edilmiştir. Ancak katyonik iyon değiştirici reçine haline dönüşmüş olan malzemenin yüksek asit konsantrasyonları, sıcaklık ve sülfonlanma sürelerinde morfolojik yapısının bozulduğu göze alındığında 120°C’de %75’lik asit konsantrasyonunda 5 saatte sülfonlanmış olan malzemenin en kabul edilebilir sülfonasyon derecesine sahip olduğu düşünülmektedir.

Asit konsantrasyonu, sülfonlanma süresi ve sıcaklık yükseldikçe iyon değiştirme kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumda bağlı iyon konsantrasyonu iyon değiştirme kapasitesinin bir fonksiyonu olduğu için doğru orantılı olarak bağlı iyon konsantrasyonunda da artışın olduğu tespit edilmiştir.

BET sonuçlarına göre %97 saflıktaki H₂SO₄ ile sülfonlanmış olan numunelerde yüzey alanlarında azalma olduğu gözlemlenmiştir.

%97 saflıktaki H₂SO₄ ile muamele edilmiş numunelerde en iyi yüzey alanlarının 100°C’de 3 saatte, 120°C’de 5 saatte ve 130°C’de 5 saatte sülfonlanmış olan malzemelerde sırasıyla 3,9803 m²/g, 3,2060 m²/g, 19,5442 m²/g olarak tespit edilmiştir. 100 ve 130°C’lik sülfonasyon sıcaklıklarında, %97 saflıktaki H₂SO₄ ile 6 saatte sülfonlanmış olan malzemelerin sırasıyla yüzey alanları 0,1406 m²/g ve 0,3084 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu veriler doğrultusunda derişik asitle uzun süre muamele edilmiş malzemelerin morfolojik yapısının bozulduğu bu nedenle yüzey alanlarında azalmaların olduğu düşünülmektedir.

100°C’de %97’lik asit ile 3 saat sürede sülfonlanmış olan numunenin yüzey alanı 3,9803 m²/g iken aynı sülfonlama sıcaklığında ve aynı asit konsantrasyonunda 6 saatte sülfonlanmış olan numunenin yüzey alanının yaklaşık %98 oranında azalarak 0,1406 m²/g değerine düştüğü tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda sülfonasyon süresinin yüksek asit konsantrasyonlarında arttıkça malzemedeki bozunmalara neden olduğu ve

malzemenin yüzey alanında buna bağlı olarak küçülmelerin meydana geldiği belirlenmiştir.

En yüksek yüzey alanı olarak elde edilen 26.8732 m²/g'lık veri ise 120°C'lik sülfonasyon sıcaklığında, %75 asit konsantrasyonunda ve 5 saatlik sülfonlanma süresinde elde edilmiştir.

BET sonuçları kullanılarak, partikül ve porların boyutları belirlenmiştir. Sülfonlanmış olan mikrokürelerin partikül boyutlarının 1306 nm – 2484 nm arasında ve por boyutları ise 1,9 nm – 5,9 nm arasında değişmektedir.

SEM analizi sonuçlarına bakıldığında mikrokürelerin geometrilerinde sülfonlama işlemine bağlı olarak gerçekleşen herhangi bir deformasyon olmadığı saptanmış ve yapıda reaksiyonlar sonucunda genellikle fiziksel bozunmanın olmadığı sonucuna varılmıştır.

SEM görüntülerinde numunelerin yüzeyinin pürüzsüz ve düz bir görüntüye sahip olduğu ancak yüksek asit konsantrasyonlarında uzun sürede sülfonlanmış olan numunelerde yüzeyde çatlaklar ve yarılmalar gözlemlenmiştir. Numunelerin tümünün yüzeyinde görülen bu çatlaklar malzemenin yapısında herhangi bir değişimin olmadığı şeklinde yorumlanmıştır.

Sülfonlanmamış mikro kürelerin FTIR spektrumunda görülen 3000, 3055 ve 3080 cm⁻¹'de bulunan pikler aromatik C-H gerilmesini vermektedir. Aromatik C=C gerilmesine ait olan pikler ise 1490 cm⁻¹ ve 1580 cm⁻¹ dalga sayılarında görülmüştür. Ana zincir C-H gerilmesi ve C-H eğilme titreşimine ait olan pikler ise sırasıyla 2890 ve 1430 cm⁻¹ dalga sayılarında izlenmiştir. 805 ve 850 cm⁻¹'de bulunan piklerin benzen

halkasına ait olduğu gözlenmiştir. 680 ve 740 cm^{-1} 'de görülen pikler de C-H bükülme titreşiminden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Sülfonlanmış polimerlerden en yüksek yüzey alanına sahip olanın (26,8732 m^2/g) ve optimum özellik gösterdiği kanaatine varılan mikro küre örneğinin FTIR spektrumunu incelenmiştir. Spektrumlarda 560, 605, 990, 1010 ve 1130 cm^{-1} 'de sülfon gruplarının yapıya katılmasıyla görülen yeni bantların oluşumu gözlemlenmiştir. 400-500 cm^{-1} 'de aril sülfid titreşimleri izlenmiştir. 560 ve 820 cm^{-1} 'de aromatik C-H dış bükülme ve iç bükülme bağlarına sülfon grubunun katılmasıyla oluşan titreşimler tespit edilmiştir. 1130-1440 cm^{-1} aralığı boyunca simetrik SO_3 gerilmeleri bulunmuştur.

Optimumu belirlenmiş olan katyonik iyon değiştirici reçine gelecek çalışmalarda atıksulardan ağır metal giderimi için kullanılabilir. Birlikte polimerik mikroküreler negatif yüklenerek atıksulardan iyon değişimi ile negatif yüklü iyonları gidermek için de kullanılabilir.

Sentezlenmiş olan STY-DVB katyonik iyon değiştirici reçinelerinin sentez koşulları değiştirilerek reçine yapısına daha fazla iyon değişiminde aktif rol oynayabilecek iyon yüklenebilir. Ortamda bağlanmayı hızlandırıcı rol oynayan ajanların kullanılması da yapıya katılabilecek katyonik iyon miktarını artırabilir.

Daha düşük molekül ağırlıklı ve çapraz bağlanma derecesi farklı matrislere sahip olan polimerlerin kullanılması ile elde edilebilecek katyon iyon değiştirme kapasiteleri araştırılabilir. Aynı şekilde polimerin çapraz bağlanma oranı artırılarak iyon değiştirme kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılabilir. İyon değişimi çalışmalarında seçicilik parametresi göz önüne alınarak farklı katyonlar üzerinde çalışılabilir. Reçinenin geri kazanımına yönelik çalışmalar da yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Acatay, K., 2000. Stirenin Süspansiyon Polimerizasyonunda Tane Boyutu ve Dağılımın Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Barlık, N., 2006. Php Köpüklerin Su ve Atıksu Arıtımındaki Kullanım Potansiyeli, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bildi, Ö., 2015. Boran İçerikli Stiren Divinilbenzen Destekli Reçine Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Breuers, W., Mark, H., and Konrad, E., 1936. U.S. Patent, 2, 031, 929.
- Cerfontain, H., and Telder, A., 1965. Rec, Trav, Chim., 84, 1613.
- Chanthapon, N., Sarkar, S., Kidkhunthod, P., Padungthon, S., 2018. Lead removal by a reusable gel cation exchange resin containing nano-scale zero valent iron, Chemical Engineering Journal, 331, 545–555.
- Coutinho, F.M.B., Souza R.R., Gomes A.S., 2004. Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. European Polymer Journal, 40, 1525-1532.
- Çelik, F., 2016. Stiren Divinilbenzen Mikrokürelerinin Süspansiyon Polimerizasyonu İle Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Demircioğlu, Z., 2012. Anilin ve Anilin İçerikli Kopolimerler İnce Filmlerin Plazma Yöntemi İle Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Ekmekyapar Torun, F., 2011. Kompakt Polimerik Reaktörlerle SO₂ Adsorpsiyonunun ve Eş Zamanlı Sülfonasyonun İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gezgin, M., 2012. Vinilen Karbonat Homo ve Kopolimerlerinin Kontrollü Polimerleşme Teknikleri İle Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hart, H., Craine, L.E., Hart, J.H., 1999. Organic Chemistry, Houghton Mifflin Company, 573, USA.
- Hassan, N.A., 2010. Divinilbenzen Kopolimerinin Cu(II) Adsorpsiyonundaki Etkinliği, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Inzelt, G., 1994. Mechanism of Charge Transport in Polymer-Modified Electrodes, Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, 18, 89-241, Newyork.
- Kasih, T.P., 2017. Development of Novel Potential of Plasma Polimerization Techniques For Surface Modification, Ph. D. Thesis, Graduate School of Engineering Gunma University, Japan.

- Khanghah, M.F., 2014. Plazma Polimerizasyonu Tekniği İle Elde Edilen Nano Boyutlarda Polianilin İnce Filmlerin, Elektronik ve Optik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kohneshahri, M.Y., 2013. Poli(Stiren-Ko-Divinilbenzen) Mikro-Kürelere Tiyoglikolamido Grubunun Takılması Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kucera, F., 2001. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polystyrene, Ph. D. Thesis, Bron University of Technology, Bron, Czech Republic.
- Kucera, F., and Jancar, J., 1998. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review, *Polymer Engineering and Science*, 38(5), 783-792.
- Li, H., Chen, Y., Long, J., Jiang, D., Liu, J., Li, S., Qi, J., Zhang, P., Wang, J., Gong, J., Wu, Q., Chen, D., 2017. Simultaneous removal of thallium and chloride from a highly saline industrial wastewater using modified anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 333, 179–185.
- Li, Y., and Dong, Y., 2004. Determination of Anion-Exchange Resin Performance Based on Facile Chloride-Ion Monitoring by FIA-Spectrophotometry with Applications to Water Treatment Operation, *Analytical Sciences*, 20, 831-836.
- Makowski S., 1975. U.S. Patent, 3,870, 841.
- Murray, A., Örmeci, B., 2018. Use of polymeric sub-micron ion-exchange resins for removal of lead, copper, zinc, and nickel from natural waters, Department of Civil and Environmental Engineering, Carleton University, 1125 Colonel By Drive, Ottawa, ON K1S 5B6, Canada.
- Murray, R.W., 1984. Molecular Design of Electrode Surfaces, *Electroanalytical*.
- Nart, Z., 2008. İners Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanan Mikrokürelere Karakterizasyonu ve İlaç Salınım Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nogueira, A.L., Quadria M.B., Aravjoa P.H.H., Machado R.A.F., 2012. Influence of Semi-Batch Operations on Morphological Properties of Polystyrene Made In Suspension Polymerization, 20 th International Congress of Chemical Process Engineering, CHISA 2012 25-29 August 2012, Prague, Czech Republic.
- Pişkin, E., 1982. Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Yayın Evi, 199, İstanbul.
- Rodrigo R., Claudio A., Cuellar J., 2013. Morphological Characteristics Poly(styrene-co-divinyl benzene) Microparticles Synthesized By Suspension Polymerization, University of Salamanca, Department of Chemical Engineer, Spain.
- Saçak, M., 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, 525, Ankara.
- Shah, L.A., 2018. Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions, *Journal of Cleaner Production*, 201, 78-87.
- Toro, C.A., Rodrigo R., Cuellar J., 2008. Sulfonation of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads: effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity. *Reactive and Functional Polymers*, 68 (9), 1325-1336.
- Wakeman, R.J., Bhungara Z.G., Akay G., 1998. Ion exchange modules formed from polyhipe foam precursors. *Chemical Engineering Journal*, 70, 133-141.

ÖZGEÇMİŞ

01.09.1993 yılında Trabzon'un Of ilçesinde doğdu. İlköğretimini Cumapazarı İlköğretim Okulunda, lise eğitimini Gümüşhane Ali Fuat Kadirbeyoğlu Anadolu Lisesinde tamamladı. 2011 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2015 yılında mezun oldu. Lisans eğitimi sırasında 2012 yılında başladığı Eskişehir Anadolu Üniversitesi Adalet Bölümünden de 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.