

Poli(glisidil metakrilat) Latekslerinin Sentezi, Post Modifikasyonu ve Uygulama
Çalışmaları

Meliha IŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2022

Synthesis, Post Modification and Application Studies of Poly(glycidyl methacrylate)
Latexes

Meliha IŞIK

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

June 2022

Poli(glisidil metakrilat) Latekslerinin Sentezi, Post Modifikasyonu ve Uygulama
Çalışmaları

Meliha IŞIK

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Cansel TUNCER

Haziran 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Cansel TUNCER danışmanlığında hazırlamış olduğum “Poli(glisidil metakrilat) Latekslerinin Sentezi, Post Modifikasyonu ve Uygulama Çalışmaları” başlıklı yüksek lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 27/06/2022

Meliha IŞIK

İmza

ÖZET

Tez kapsamında emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) lateksi sentezlenmiştir. Partikül boyutları dinamik ışık saçılım spektrometresi (DLS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. PSGMA lateksi N-metil-D-glukamin (NMDG), 1,2-bis(3-aminopropilamino)etan (BAPE), N-(2-hidroksietil)etilendiamin (HEA) ve N,N'-dimetiletilendiamin (NMEA) ile modifiye edilmiş ve yapıların %N miktarını saptamak için elementel analiz cihazı kullanılmıştır. Modifikasyon işlemlerinden sonra borik asit adsorpsiyonu çalışması yapılmıştır. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ile yapıların B_2O_3 miktarları ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi cihazı (ICP-MS) ile %B miktarları belirlenmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak, poli(vinil alkol) (PVA) çözeltisi içerisinde PSGMA latekslerinin dağılması sağlanarak elektro-eğirme yöntemi ile PVA-PSGMA nanolif sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PVA-PSGMA nanolifi, metil oranj boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmasında kullanılarak nanolifin renk giderimindeki performansı incelenmiştir. UV-vis spektrofotometre cihazında 464 nm dalga boyunda ölçümler yapılarak, PVA-PSGMA nanolifinin optimum çalışma koşulları belirlenmiş ve bu koşullar kullanılarak nanolifin adsorpsiyon kapasitesi (q) ve % giderim (%w) değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Lateks sentezi, borik asit adsorpsiyonu, elektro-eğirme, nanolif, metil oranj adsorpsiyonu

SUMMARY

In this thesis, poly(styrene-glycidyl methacrylate) (PSGMA) latex was synthesized by emulsion polymerization method. Particle sizes were tried to be elucidated by dynamic light scattering spectrometry (DLS) and scanning electron microscopy (SEM) analyses. PSGMA latex was modified with N-methyl-D-glucamine (NMDG), 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane (BAPE), N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (HEA) and N,N'-dimethylethylenediamine (NMEA) and elemental analyzer was used to determine the N% of the structures. Boric acid adsorption study was carried out after the modification processes. The B_2O_3 amounts of the structures were determined with a thermogravimetric analyzer (TGA) and the B% amounts were determined with an inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS).

In addition to these studies, PVA-PSGMA nanofiber synthesis was carried out by electro-spinning method by dispersing PSGMA latex in poly(vinyl alcohol) (PVA) solution. The obtained PVA-PSGMA nanofiber was used in the adsorption study of the methyl orange dyestuff, and the performance of the nanofiber in color removal was investigated. The optimum working conditions of the PVA-PSGMA nanofiber were determined by making measurements at a wavelength of 464 nm with a UV-vis spectrophotometer, and the adsorption capacity (q) and dye removal percentage (w%) values of the nanofiber were calculated using these conditions.

Keywords: Latex synthesis, boric acid adsorption, nanofiber, electro-spinning, methyl orange adsorption

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Polimerler.....	2
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	3
2.1.2. Polimerizasyon teknikleri.....	6
<u>2.1.2.1. Süspansiyon polimerizasyonu</u>	<u>6</u>
<u>2.1.2.2. Dispersiyon polimerizasyonu</u>	<u>8</u>
<u>2.1.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu</u>	<u>10</u>
2.2. Bor Kimyası.....	15
2.3. Lif Kimyası	20
2.3.1.Elektro-eğirme yöntemi ile lif sentezi.....	22
2.4. Adsorpsiyon.....	24
2.5. Tez Çalışmasında Kullanılan Monomerler	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.2. Yöntem.....	35
3.3. Deneysel Çalışmalar	36
3.3.1. Poli(stiren-glisidil metakrilat) sentezi	36
3.3.2. PSGMA latekslerinin modifikasyonları	38
<u>3.3.2.1. N-metil-D-glukamin (NMDG) ile modifikasyonu</u>	<u>38</u>
<u>3.3.2.2. 1,2-Bis(3-aminopropilamino)etan (BAPE) ile modifikasyonu</u>	<u>39</u>
<u>3.3.2.3. N-(2-Hidroksietil)etilendiamin (HEA) ile modifikasyonu</u>	<u>39</u>
<u>3.3.2.4. N,N'-Dimetiletetilendiamin (NMEA) ile modifikasyonu</u>	<u>40</u>
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	41

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.1. Borik asit adsorpsiyonu.....	41
3.4.2. Metil oranj adsorpsiyonu	42
<u>3.4.2.1. Elektro-eğirme yöntemiyle PVA nanolif sentezi</u>	42
<u>3.4.2.2. Elektro-eğirme yöntemiyle PVA-PSGMA nanolif sentezi</u>	42
<u>3.4.2.3.UV-vis spektrofotometre ile yapılan çalışmalar</u>	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. PSGMA Latekslerinin DLS, SEM ve TGA Analiz Sonuçları.....	45
4.2. Elementel Analiz Sonuçları	53
4.3. ICP-MS Analiz Sonuçları	54
4.4 Metil Oranj Adsorpsiyon Çalışmaları.....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
5.1.Sonuçlar	64
5.2. Öneriler	65
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Blok kopolimer (a), rastgele kopolimer (b) ve alternatif kopolimer (c)	4
2.2. Yıldız kopolimer (a), graft kopolimer (b).....	5
2.3. Polimerizasyon yöntemlerine göre sentezlenen partüllerin ebatları.....	6
2.4. Geleneksel bir süspansiyon polimerizasyon işleminin görüntüsü: mekanik karıştırma ile monomer damlacık dağılımının şematik gösterimi (a), süspansiyona alma maddesinin koruyucu etkisinden dolayı damlacık stabilizasyonu (b).	7
2.5. Polar olmayan çözücünde dispersiyon polimerizasyon mekanizması: ilk homojen faz (a), polimerizasyon başlangıcı (b), oligomer çökeltmesi ve partikül çekirdeğine oligomer pıhtılaşması (c), polimer adsorpsiyonu ile partikül stabilizasyonu (d) ve parçacık büyümesi (e).....	9
2.6. Makromonomer yaklaşımı kullanılarak dispersiyon polimerizasyonunda sterik olarak stabilize edilmiş partiküllerin partikül çekirdeklenmesi ve büyümesi için şematik gösterimi.	10
2.7. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	15
2.8. Borik asidin tetradentat kompleksinin oluşumu.	16
2.9. Olası NMDG-borat kompleks yapıları.	17
2.10. NMDG ve borik asit arasındaki farklı oranlarda kompleksler oluşumlar.	18
2.11. Reçinenin bor emme mekanizması.....	19
2.12.Çok ölçekli mikro/nano fiber membranların hazırlanma sürecinin şematik gösterimi	21
2.13. Çeşitli lif yapıları ve geniş kapsamlı elektrospinning uygulamaları.	22
2.14. Elektro-eğirmenin kısa tarihçesi ve gelişimi.	23
2.15. UV ışınlaması altında 4 saat sonra farklı TiO ₂ konsantrasyonlarında MO'nun PVA TiO ₂ üzerinde fotokatalitik bozunması.....	23
2.16. İlk MO konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi (bileşik 50 mg ilk pH 7, temas süresi 24 saat, sıcaklık 15°C)	26
2.17. PVC(P), PVC-(EDA)(Tuz) (PE), PVC [Fe(EDA)(Tuz)](PEF) ve aktif karbon(C) adsorpsiyon giderme yüzdesi (a) ve adsorpsiyon kapasitesi (b).....	27
2.18. Stirenin polimerizasyonu sonucu polistiren oluşumu.....	28
2.19. Sığır hemoglobini (BHB) elektrostatik etkileşim yoluyla sulu çözeltilerden çıkarmak için sülfonatlı polistiren nanoküreler (SPS NS'ler) kullanıldı	28
2.20. Çok ince toz haline getirilmiş aktif karbondan (SPAC) ve lifli polistirenden (PS) oluşan bir kompozit malzemenin elektro-eğirme ile üretim şeması.....	29

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.21. Glisidil metakrilat monomerinin çeşitli nükleofiller ile epoksi halkasının açılımı reaksiyonları.	30
2.22. PGMA aşırı kopolimerin EDA ile modifikasyonuna ait şematik gösterimi.	31
2.23. PGMA (G) homopolimer, MPEGn-b-PGMAM (PG), PMMAN-b-PGMAM (MG) iki bloklu kopolimerler ve MPEG113-b-PGMAN-b-PMMAM ikincil aminli triblok kopolimer (morfolin, 1-metilpiperazin ve dietil amin).....	31
2.24. Poli(GMA-ko-St)'nin aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonu.....	33
2.25. R-GMD2 Reçinesinin borla kompleks oluşumu (anyonik borat esterleri ve nötral bor esterleri oluşumu).	33
2.26. GMA bazlı poliHIPE'lerin aminlerle işlevselleştirilmesi.	33
2.27. DVB'siz (a) ve DVB'li (b) PGMA aşılama reaksiyonunun şematik gösterimi polimer fırçaların N-metil-d-glukamin işlevselleştirilmesi için reaksiyon şeması(c).	34
2.28. Bir NMDG grubu ve bir borik asidin olası bir bağlanmasının şematik yapısı.	34
3.1. PSGMA sentez mekanizması.	37
3.2. PSGMA sentez düzeneği (a) ve SDS çözeltisinin azotlanması (b).	37
3.3. PSGMA lateks (a) ve kurutulmuş PSGMA lateks (b).	38
3.4. PSGMA'nın NMDG ile modifikasyonu.	39
3.5. PSGMA'nın BAPE ile modifikasyon mekanizması.....	39
3.6. PSGMA'nın HEA ile modifikasyon mekanizması.....	40
3.7. PSGMA'nın NMEA ile modifikasyon mekanizması.	40
3.8. Elektro-eğirme cihazının püskürtme düzeneği (a) ve elde edilen PVA (1) ve PVA-PSGMA (2) nanoliflerinin görüntüsü (b)	43
3.9. Metil oranın kalibrasyon grafiği.	44
4.1. MI-10 kodlu PSGMA lateksinin SEM görüntüsü ve DLS analizi	46
4.2. MI-11 PSGMA lateksinin SEM görüntüsü ve DLS analizi	46
4.3. MI-12 kodlu PSGMA lateksinin SEM görüntüsü ve DLS analizi	46
4.4. MI-10, MI-11 ve MI-12 kodlu polimerlerin NMDG modifikasyonu ve bor adsorpsiyonu işlemlerinden sonra SEM görüntüleri.	47
4.5. MI-10 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve BA adsorpsiyonu sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.....	48
4.6. MI-11 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve BA adsorpsiyonu sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.7. MI-12 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası sıcaklık- % ağırlık kaybı termogramı.	49
4.8. MI-11 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	50
4.9. MI-11 kodlu polimerin BAPE modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	50
4.10. MI-11 kodlu polimerin HEA modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	51
4.11. MI-11 kodlu polimerin NMEA modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	51
4.12. MI-11 kodlu polimerin NMDG, BAPE, HEA ve NMEA ile modifikasyonları ve BA adsorpsiyonlarından sonra sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.	52
4.13. PVA nanolifi (a) ve PVA-PSGMA nanolifi (b) farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (ölçekler: 50, 10, 5 µm).	55
4.14. MO, PVA ve PVA-PSGMA nanolifinin 464 nm dalga boyunda alınan UV-vis spektrumu (a) ve MO boyasını giderimlerinin dijital görüntüleri (b).	56
4.15. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q-t grafiği.	57
4.16. Farklı miktarlarda PVA-PSGMA içeren MO çözeltilerinin (40 ppm) fotoğraf görüntüsü.	57
4.17. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q-adsorban miktarı grafiği.	58
4.18. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-adsorban miktarı grafiği.	58
4.19. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) farklı derişimlerde hazırlanan MO çözeltileri.	59
4.20. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q-c grafiği.	59
4.21. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-C grafiği.	60
4.22. Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası farklı MO çözeltileri.	60
4.23. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q-pH grafiği.	61
4.24. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-pH grafiği.	61
4.25. Farklı sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası farklı MO çözeltileri.	62
4.26. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q-sıcaklık (°C) grafiği.	62
4.27. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-sıcaklık (°C) grafiği.	63

ÇİZELGELER

Cizelge

Sayfa

2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu karşılaştırılması	24
3.1. PSGMA lateks sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları.....	37
3.2. Farklı oranlardaki PSGMA sonrası modifikasyon çalışmaları.....	41
3.3. Metil oranjin adsorbans-derişim verileri (λ_{maks} 464 nm).	43
4.1. PSGMA latekslerinin DLS ve SEM sonuçları	45
4.2. MI-10, MI-11 ve MI-12 kodlu latekslerin borik asit adsorpsiyonu öncesi ve sonrası çaplarının karşılaştırılması (SEM analizi)	47
4.3. MI-10, MI-11 ve MI-12 nin NMDG modifikasyonu ve BA adsorpsiyonu sonrasında TGA analizi sonuçlarının karşılaştırılması.	49
4.4. Modifikasyon çeşitlerine göre termogravimetrik analiz sonucunda kalan % bor oksit miktarları.	53
4.5. Elementel analiz sonuçları (%C, %H ve %N).....	53
4.6. ICP-MS analiz sonuçları (%B).....	54
4.7. PVA ve PVA-PSGMA naniflerinin MO boyasını adsorplamasın sonrası UV-vis spektrofotometre sonuçları (adsorban miktarı: 2 mg, MO derişimi: 10 ppm, süre:24 saat, λ_{maks} 464 nm).	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
APS	Amonyum persülfat
B ₂ O ₃	Bor oksit
BA	Borik asit
BAPE	1,2-Bis(3-aminopropilamino)etan
CHNS/O	Organik elementel analizör
CTAB	(1-Hekzadesil)trimetilamonyum bromür
DLS	Dinamik ışık saçılım spektrometresi
GMA	Glisidil metakrilat
HEA	N-(2-Hidroksietil)etilendiamin
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
MO	Metil oranj
NMDG	N-Metil-D-glukamin
NMEA	N,N'-Dimetiletetilendiamin
PDI	Polidispersite indeksi
PSGMA	Poli(stiren-ko-glisidil metakrilat)
PVA	Polivinil alkol
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz cihazı
UV	Ultraviyole
UV-Vis	UV-görünür bölge spektrometresi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polimerler, insanlığın ilk günlerinden beri yeryüzünde var olan eşsiz yapılardır. Doğal ortamlarda bulunan; yün, pamuk, keten lifleri, selüloz, nişasta, kauçuk ve insan vücudunda bulunan; amino asitler, polipeptitler, karbon hidratlar, DNA ve RNA gibi biyopolimerler bilimin ilerleyişiyle keşfedilmiştir. Dünyada sanayileşmenin başlamasıyla bu eşsiz yapıların fabrikasyon çalışmalarına geçilmiş ve insan yaşamını oldukça kolaylaştıran malzemeler üretilmiştir (Hurley ve Paul, 1981).

Teorik bilgi eksikliğine rağmen, polimerlerin erişilebilir, yenilikçi ve ucuz malzemeler sağlama potansiyeli yüksek olduğundan günlük yaşama uygun hale getirilmiştir. Braconnot, Parkes, Ludersdorf, Hayard ve diğerleri tarafından doğal polimerlerin modifikasyonu üzerine yürütülen çalışmalar bu alanda birçok önemli ilerlemeyi beraberinde getirmiştir (Stauding, 1920).

Günümüz şartlarına geldiğimizde tekstil ürünlerinde doğal ipliklerin yerini polyesterler, poliakrilonitriller ve poliamidler gibi sentetik olarak üretilen polimerler almıştır. Elektronik ürünlerde bakır gibi iletken metallerin yerine polietilen ya da polivinil klorür gibi dayanıklı yarı iletken polimerler tercih edilmiştir. Sanayi kuruluşlarında metaller yerine polipropilen, poliizopren, stiren-polibütadien, polyester ve naylon gibi maliyetli ucuz polimerler üretilmiştir. Yiyecek içecek endüstrisinde poli(vinildin klorür), polietilen, polistiren ve poli(etilen tereftalat) gibi gıdalarla uyumlu polimerler geliştirilmiştir. Sağlık sektöründe insan vücuduna uyumlu gözler için kontak lensler, yapay organlar, biyouyumlu dokular ve ilaç kapsülleri gibi daha pek çok alanda polimerler hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur.

Bu tez kapsamında, sularda toksik etkiye sahip, insan sağlığı açısından oldukça zararlı olarak bilinen bor elementini adsorplama yeteneğine sahip poli(stiren-glisidil metakrilat) lateksi sentezlenip çeşitli ajanlarla modifiye edilerek borik asit adsorpsiyonu hedeflenmiştir. Bunların yanında PSGMA polimeri PVA homopolimeri ile nanolif yapıları dönüştürülmüş ve bu yapılarla metil oranj boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Her iki çalışmada da polimerlerin atık su temizleme sistemlerindeki yeri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerler

Polimer kelimesi, çok ve parça anlamına gelen Yunancadan gelmiş poly ve meros kelimelerinden türetilmiştir. Bilim insanlarının bazıları polimer yerine makromolekül veya büyük molekül kelimesini tercih ederken bazıları ise doğal olarak oluşan polimerlerin, biyopolimerlerin ve sentetik polimerlerin ayrı ayrı bahsedilmesi gerektiğini ileri sürmüşlerdir. Nihai kullanımlar göz ardı edilirse, plastikler, lifler, elastomerler veya kauçuklar dahil olmak üzere tüm polimerler arasındaki farklar; öncelikle moleküller arasındaki veya tek tek molekül içindeki kuvvetler ve mevcut fonksiyonel gruplar tarafından belirlenir (Charles ve Carraher, 2003).

Polimerlerin benzersiz özellikleri, hem akademi hem de endüstri tarafından uzun süredir ilgi ve araştırma konusu olmaktadır. Farklı polimerlerin özellikleri, moleküllerin uzun zincirlerinin kendilerini nasıl tekrarladıklarına ve birbirleriyle nasıl bağ kurduklarına bağlıdır (Jingcheng vd., 2021). Polimer bilimi, yenilikçi uygulamalar için yeni özellikler üretme konusundaki keskin arzuyla motive olmaktadır. Polimerler, termal, mekanik ve floresan yönler gibi dikkate değer özelliklere sahiptir (Mishra vd., 2022).

Her molekül birçok kez tekrarlanan ve monomer adı verilen temel yapısal birimlerden oluşurlar. Polimerizasyon, bu monomerlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanıp, zincirler halinde makromoleküllerin sentezlenmesidir. Kademeli büyüme polimerizasyonu ve zincir büyüme polimerizasyonu olmak üzere iki ana polimerizasyon mekanizması vardır. İki polimerizasyon yöntemi karşılaştırıldığında; zincir büyüme polimerizasyonu, monomer moleküllerinin zincire her seferinde bir molekül eklenmesi işlemi ile, aşamalı büyüme polimerizasyonu ise çoklu monomer moleküllerinin doğrudan birbirine bağlanması işlemi ile gerçekleşir (Gu vd., 2020).

2.1.1 Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler, karmaşık yapıları, değişik davranışları ve geniş uygulama alanları nedeniyle tek bir kategori altında sınıflandırılması mümkün değildir. Bu nedenle, polimerler aşağıdaki hususlara göre sınıflandırılır (Corradini ve Guerra, 1992).

Kullanılabilirlik kaynağına göre polimerlerin sınıflandırılması

Doğal polimerler: Doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Bitkilerde ve hayvanlarda bulunan türleridir. Proteinler, karbonhidratlar, nişasta, selüloz ve kauçuk doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Ayrıca canlıların hareketlilik, yaşlanma, duyu gibi özelliklerinden sorumlu olan polimerler de biyopolimerlerdir. Bu polimerler de doğal polimerlerin arasında yer almaktadır. Biyopolimerlerin en önemlileri DNA, RNA ve enzimlerdir.

Yarı sentetik polimerler: Doğal yöntemlerle oluşan polimerlerden elde edilirler ve çok fazla kimyasal modifikasyona uğrarlar. Selüloz nitrat ve selüloz asetat örnekler verilebilir.

Sentetik Polimerler: Doğal olmayan polimerlerdir. Monomerden yola çıkarak kimyasal yöntemlerle sentezlenen polimer türleridir. Poliüretan, poli(vinil klorür), plastikleştiriciler ve koruyucular sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir (Alves vd., 2020).

Monomer zincirinin yapısına göre polimerlerin sınıflandırılması

Lineer polimerler: Uzun ve doğrusal zincir içeren polimerler bu kategoriye girer. Örneğin poli-vinil klorür lineer bir polimer örneğidir.

Dallanmış zincirli polimerler: Bir polimerin lineer zincirleri yan dallar oluşturduğunda, bu yapıdaki polimerlere dallı zincirli polimerler denir. Düşük yoğunluklu polietilen örnek olarak verilebilir.

Çapraz bağlı polimerler: İki işlevli ve üç işlevli monomerlerden oluşurlar. Diğer lineer polimerlere kıyasla çok daha güçlü bir kovalent bağa sahip polimerlerdir. Bakalit ve melamin bu kategorideki örneklerdir.

Ağ yapılı polimerler: Üç boyutlu ağ yapacak şekilde, üç veya dört aktif kovalent bağa sahip yapılardır. Örneğin; epoksi, poliüretan ve formaldehit gibi malzemeler ağ yapılı polimerlerdir (Ashfaq vd., 2020).

Monomerlere göre sınıflandırma

Homopolimer: Bu tipte tek tip monomer birimi mevcuttur. Örneğin; polietilen ve polistiren homopolimerdir.

Kopolimer: Farklı tipte monomer birimlerinden oluşur. Ticari olarak önemli birçok polimer kopolimerdir. Örneğin bu grupta stiren-glisidil metakrilat (PSGMA), polietilen-vinil asetat (PEVA), nitril kauçuk ve akrilonitril bütadien stiren (ABS) bulunur (Corradini & Guerra, 1992).

Birden fazla monomer türünden bir kopolimerin oluşturulduğu süreç, kopolimerizasyon olarak bilinir. Genellikle plastiklerin bazı özelliklerini iyileştirmek veya değiştirmek için kullanılır. Kopolimerler yapılarına göre sınıflandırılır. Tek bir zincir içerenler lineer kopolimerler olarak bilinirken, polimerik yan zincir içerenler dallı kopolimerler olarak bilinir (Chum ve Swogger, 2008).

Lineer kopolimerlerin sınıflandırılması:

Blok kopolimerler: Birden fazla homopolimer birimi kovalent bağlarla birbirine bağlandığında, oluşan tek zincirli makromolekül blok kopolimer olarak adlandırılır (Şekil 2.1a). İki homopolimer zincirinin birleştiği ara birime bağlantı bloğu denir. Bir iki bloklu kopolimer, iki homopolimer bloğu içerirken, bir üç bloklu kopolimer, üç farklı homopolimer bloğu içerir.

Rastgele kopolimer: İki veya daha fazla monomerin bazı istatistiksel kuralları izleyen bir dizide düzenlendiği polimerlerdir (Şekil 2.1b). Bir monomerin mol fraksiyonu, zincirin herhangi bir noktasında o monomerin kalıntısını bulma olasılığına eşitse, polimerin tamamı rastgele bir polimer olarak bilinir. Bu polimerler genellikle serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenir (Khimani vd.,2020).

Alternatif kopolimerler: Değişen monomerlere sahip tek bir ana zincir içerir (Şekil 2.1c) (Kim vd.,2010).

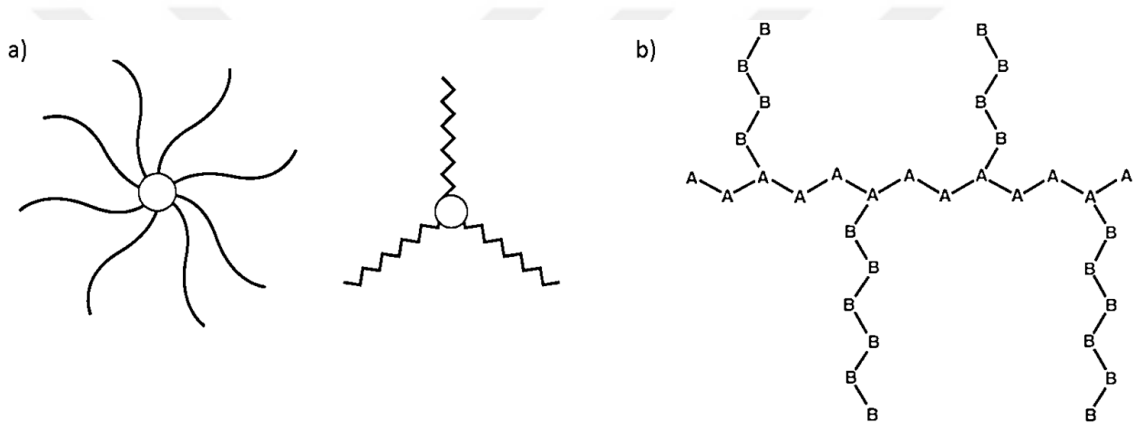
- a) -A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-
- b) -A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-B-
- c) -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Şekil 2.1. Blok kopolimer (a), rastgele kopolimer (b) ve alternatif kopolimer (c) (Kim vd., 2010).

Dallı kopolimerlerin sınıflandırılması:

Yıldız kopolimer: Aynı merkezi çekirdeğe bağlı birkaç polimerik zincir içerir. Farklı türdeki yıldız şeklindeki kopolimerlerin yapıları Şekil 2.2a'da gösterilmiştir. Üç veya daha fazla polimer zincirinin bağlı olduğu çok işlevli bir merkezden oluşurlar.

Graft (aşı) kopolimerler: Farklı yapılandırılmış ana zincirlere ve yan zincirlere sahip dallı kopolimerler, aşı kopolimerleri olarak bilinir. Şekil 2.2b'de görüldüğü gibi bu polimerlerin ana zinciri veya yan zincirleri, kopolimerler veya homopolimerler olabilir (Ren vd., 2016).



Şekil 2.2. Yıldız kopolimer (a), graft kopolimer (b) (Ren vd., 2016).

Moleküler kuvvetlere göre sınıflandırma:

Kondenzasyon polimerleri: Polimer zincirleri arasında moleküller arası çekim kuvvetleri çok zayıf olan polimerlerdir.

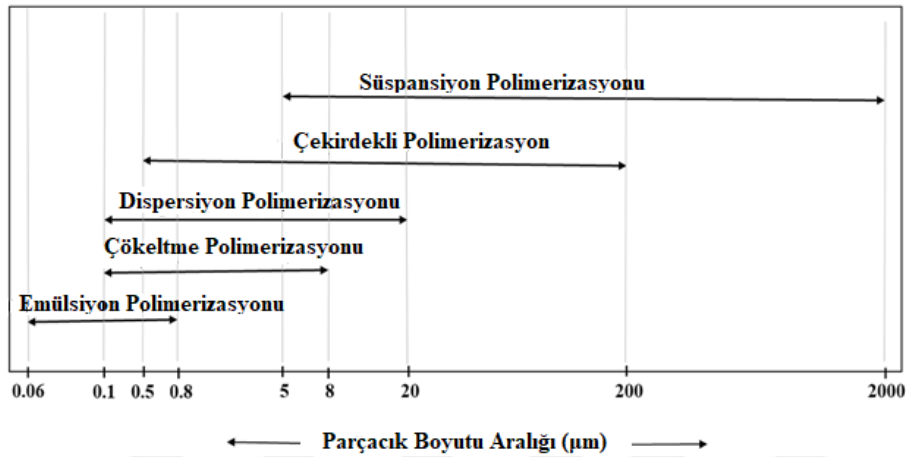
Lifler: Yüksek çekme mukavemetine ve yüksek modüle sahip iplik oluşturan katılardır. Bu özellikler, hidrojen bağı gibi güçlü moleküller arası kuvvetlere atfedilebilir. Poliamidler, polivinil alkol bu gruba örnektir.

Termoplastikler: Isıtıldığında yumuşayan ve soğutulduğunda sertleşen bir polimerdir. Polietilen, polipropilen ve polistiren termoplastiklere örnektir.

Termoset polimerler: Bu polimerler, malzemenin mekanik özelliklerini büyük ölçüde iyileştiren ve gelişmiş kimyasal ve ısı direnci sağlayan polimerlerdir. Örneğin; fenolikler, epoksiler ve silikonlar termoset polimerlere dahildir (Trotta vd., 2018).

2.1.2 Polimerizasyon teknikleri

Polimer sentezleme yöntemleri endüstriyel anlamda ihtiyaca yönelik geliştirilmiş tekniklerdir. Elde edilen polimerin kullanım alanı göz önünde bulundurularak farklı polimerizasyon yöntemleri uygulanır (Özdemir, 2020). Bu yöntemlerden bazılarıyla elde edilen partiküllerin boyutları da Şekil 2.3’de gösterilmektedir (Chaudhary, 2019).



Şekil 2.3. Polimerizasyon yöntemlerine göre sentezlenen partiküllerin ebatları (Chaudhary, 2019).

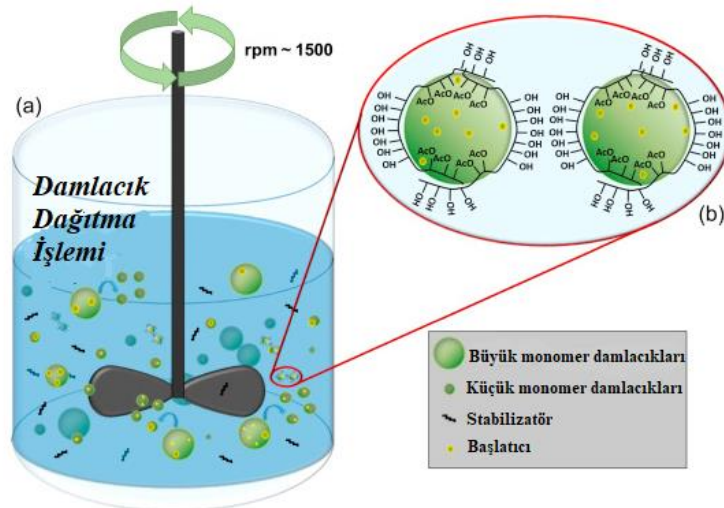
2.1.2.1. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu terimi, suda nispeten çözünmeyen monomerlerin, dağılmış katı faz olarak polimer partikülleri üretmek için sterik stabilizatör ve karıştırma işlemi ile sıvı damlacıklar halinde dağıldığı bir prosesi tarif eder. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi süspansiyon polimerizasyonundaki ana amaç, polimerizasyon işlemi sırasında bu damlacıkların kontrollü birleşmesi ile sulu fazda monomer damlacıklarının mümkün olduğunca homojen bir dağılımının oluşturulmasıdır. Ara yüzey gerilimi ve karıştırıcı sisteminin tasarımı, tipik olarak 10 µm ile 5 mm aralığında çapları olan monomer damlacıklarının dağılımını yönetir. Süspansiyon ajanları, monomer damlacıklarının kaynaşmasını ve polimerizasyon sırasında kısmen polimerize parçacıkların yapışmasını engeller, böylece katı tanecikler, monomerin içinde dağıldığı aynı küresel formda üretilir. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar organik fazda çözünür ve polimerizasyon monomer damlacıkları içinde gerçekleşir. Tipik başlatıcı

konsantrasyonları, monomere dayalı olarak ağırlıkça % 0,1 – 0,5'tir (Brooks, 2010; Machado, 2007).

Süspansiyon polimerizasyonunun pratik işlemindeki dikkat edilmesi gereken husus partikül boyutu dağılımının kontrolüdür. Partiküllerin boyutu, monomer tipine, dağılmış fazın zamanla viskozite değişimine, stabilizatörün tipine, konsantrasyonuna ve karıştırma hızına bağlı olacaktır (Dawkins, 1989). Ticari ölçekte kullanıldığı bilinen süspansiyon polimerizasyonu işlemi azdır, ancak bu tür işlemler laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde gerçekleştirilmiştir (Salek, 2021).

Süspansiyon polimerizasyonu düşük ortam viskozitesi ve bunun sonucunda karıştırmaya bağlı olarak sıcaklık kontrolünün iyi olması, tepkime hızının yüksek olması, reaksiyon ortamının polimer damlalarında oluşan reaksiyon ısını kolaylıkla hapsedmesi ve kontrollü sıcaklık değişimi, kullanılan çözücünün ucuz olması ve toksisitesinin bulunmaması, zincir transferi ve sonlanma yavaş olduğundan büyük molekül ağırlıklarına ulaşabilmesi, ürünün tanecik boyutunun kolay ayarlanabilir olması bu yöntemin avantajlarından sayılırken; sürekli karıştırma gerektirmesi, süzme, yıkama ve kurutma gibi işlemleri içermesi, verimin düşük olması ve ürün yüzeyine adsorplanan maddelerin ürünü kirletmesi gibi nedenler bu yöntemin dezavantajları olarak görülmektedir (Eduardo ve Vivaldo-Lima, 1997).



Şekil 2.4. Geleneksel bir süspansiyon polimerizasyon işleminin görüntüsü: mekanik karıştırma ile monomer damlacık dağılımının şematik gösterimi (a), süspansiyona alma maddesinin koruyucu etkisinden dolayı damlacık stabilizasyonu (b) (Jensen vd., 2017).

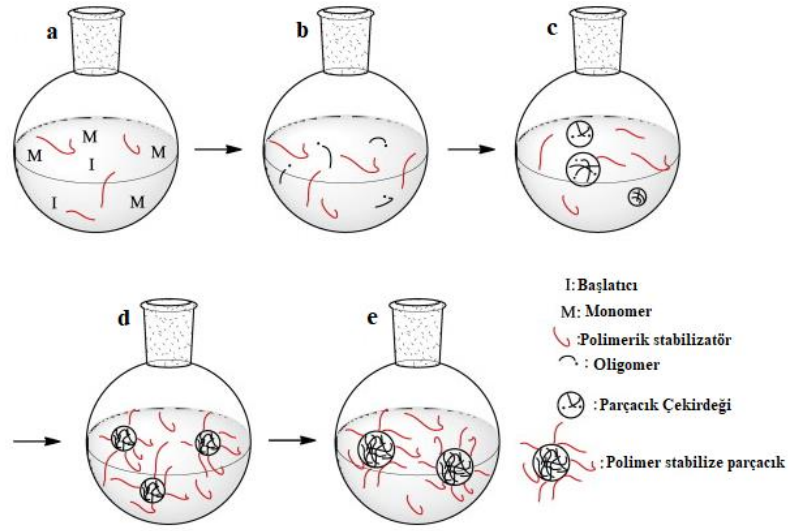
2.1.2.2. Dispersiyon polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu 1970'lerde geliştirilen bir tekniktir (Riess & Labbe, 2004). Monomer, başlatıcı ve stabilizatör ortamda çözülür ve polimerizasyon öncesi reaksiyon sistemi homojen haldedir. Polimerin moleküler ağırlığı arttıkça ortamda çözünemez. Sonuç olarak; polimer çökelir, toplanır ve çekirdekleri oluşturur, bu çekirdekler daha da büyür ve sonunda polimer parçacıkları oluşturur (Christopher Ober ve Michael, 1985; Liu, vd., 2012; Liu vd., 2011).

Dispersiyon polimerizasyonunda, hem monomer hemde başlatıcı polimerizasyon ortamında çözünür. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi çözeltinin çözünürlüğüne bağlı olarak, faz ayrımı erken bir aşamada meydana gelir, bu da birincil partiküllerin oluşumuna yol açar ve böylece polimerizasyon ortamı tarafından şişer. Bu nedenle, polimerizasyon reaksiyonu büyük ölçüde farklı damlacıklar içinde ilerleyerek küresel şekilli polimer parçacıklarının oluşumuna yol açar. Dispersiyon polimerizasyonu yoluyla oluşturulan polimerlerin örnekleri arasında poli(stiren), poli(metil metakrilat) vb. yer almaktadır (Chaudhary, 2019; Uchida vd., 2012).

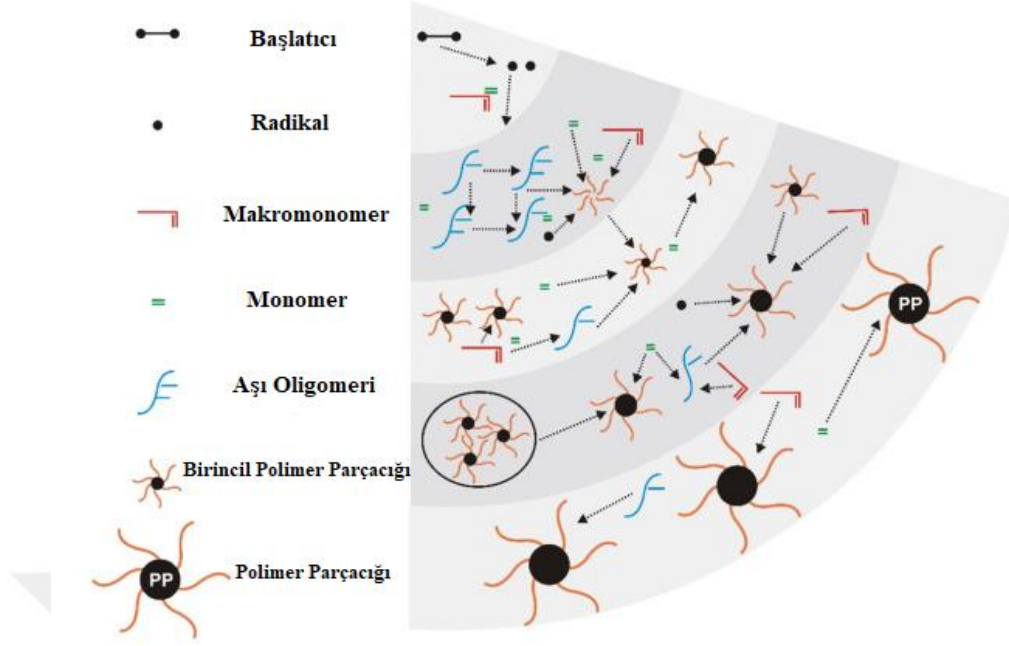
Dispersiyon polimerizasyonu, mikron altı ile mikron boyutunda nispeten homojen dağılmış mikrokürelerden oluşan polimer lateksinin hazırlanması için uygun bir yöntemdir. Oluşan polimerin ebatlarına bakıldığında 0,1-20 μm çapında monodispers polimer lateks partikülleri üretebildiği iyi bilinmektedir (Kawaguchi, 2005; Uchida vd., 2012).

Bu polimerizasyonun oldukça kolay bir şekilde tek aşamada gerçekleşebilmesi, çeşitli monomerlere uygulanabilir olması ayrıca hidrofilik gruplara sahip olabilen makromoleküler monomerler de etkili bir stabilizör olarak kullanılabilir olması bu yöntemin avantajı olarak görülmektedir. Bunun haricinde kullanılan tüm materyallerin aynı çözücüde çözünmesi ve çözücülerin maliyeti göz önünde bulundurulursa bunlarda dezavantaj olarak görülmektedir (Liu vd., 2011).



Şekil 2.5. Polar olmayan çözücünde dispersiyon polimerizasyon mekanizması: ilk homojen faz (a), polimerizasyon başlangıcı (b), oligomer çökeltmesi ve partikül çekirdeğine oligomer pıhtılaşması (c), polimer adsorpsiyonu ile partikül stabilizasyonu (d) ve parçacık büyümesi (e) (Barrett, 1975; Richez vd., 2013).

İlk deneyler organik çözücülerde yapılırken zamanla polar çözücülere uyarlandı. Özellikle, polimerin partiküller oluşturmak üzere çökeldiği çözücü koşullarını ayarlamak için farklı çözücülerin karıştırılması olasılığı kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bununla birlikte, polar olmayan çözücülerdeki sentez, standart parçacık dispersiyonları yaratma potansiyeli nedeniyle akademisyenlerin ilgisini çekmeye devam etti. Bu tür parçacıklar, kolloidal dağılımların temellerini ve bunların stabilizasyonunu incelemek için kullanılmıştır. Şekil 2.6'da partiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesi görülmektedir. Son zamanlarda, bu ilgi, örneğin elektroforetik ekranlar gibi yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmak üzere parçacıkların sentezine doğru genişlemiştir (Richez vd., 2013).



Şekil 2.6. Makromonomer yaklaşımı kullanılarak dispersiyon polimerizasyonunda sterik olarak stabilize edilmiş partiküllerin partikül çekirdeklenmesi ve büyümesi için şematik gösterimi (Capek, 2019).

2.1.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu bilimsel, teknolojik ve ticari olarak önemli bir polimerizasyondur. Doğal kauçuğun lateksini değiştirme ihtiyacı nedeniyle II. Dünya Savaşı sırasında geliştirilmiştir. Günümüzde emülsiyon polimerizasyonu, devasa boyutta küresel endüstrinin büyük bölümünü oluşturmaktadır. Bu yöntemle yüksek moleküler ağırlıklı kolloidal polimerler üretilebilir. Reaksiyon ortamı genellikle sudur ve bu, çalkalamayı ve kütle transferini kolaylaştırır, doğası gereği güvenli bir işlem sağlar. Ayrıca süreç çevre dostudur. Bu benzersiz özelliklerden dolayı, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen su bazlı polimerleri içeren endüstri, adım adım genişlemeye devam etmektedir. Sentetik kauçuklar, sertleştirilmiş plastikler, boyalar, yapıştırıcılar, kağıt kaplamalar, zemin cilaları, mastikler, çimento ve beton katkı maddeler emülsiyon polimerizasyonu ile üretilebilir. Kozmetik ürünlerin sentezinde, biyomalzemelerin yapımında, yüksek teknoloji ürünlerinde ve karmaşık uygulamalar da kullanılan bir yöntemdir (Blackley, 1975).

Emülsiyon polimerizasyonu sudaki nispeten hidrofobik monomerin yağ emülsiyonlaştırıcısı ile emülsifikasyonunu, ardından suda çözünür veya yağda çözünür bir serbest radikal başlatıcı ile başlatma reaksiyonunu içerir. Polimerizasyon sonunda “lateks”,

“sentetik lateks” veya “polimer dispersiyonu” adı verilen sütsü bir sıvı elde edilir. Lateks, “polimer partiküllerinin sulu bir ortamda kolloidal dispersiyonu” olarak tanımlanır. Polimer organik veya inorganik olabilir. Genel olarak, lateksler %40-60 polimer katı içerir ve sürekli sulu fazda dağılmış büyük bir polimer parçacıkları popülasyonu içer. Parçacıklar, çap olarak 0,1-1 µm boyut aralığındadır ve genellikle küreseldir (Bovey, 1965).

Emülsiyon polimerizasyonunun ana bileşenleri

Klasik bir emülsiyon polimerizasyonu dört temel bileşen içerir: monomer, emülsiyon ortamı, emülsiyon yapıcı ve başlatıcıdır. Zincir transfer maddeleri, tamponlar, asitler, bazlar, yaşlanmayı önleyici maddeler, biyositler vb. gibi başka yardımcı maddeler de kullanılabilir (Blackley, 1975).

- **Monomer:**

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlıca monomerler; bütadien, akrilonitril, stiren, akrilat ester ve metakrilat ester monomerleri, akrilik asit, vinil asetat ve metakrilik asit ve vinil klorürdür. Tüm bu monomerler, emülsiyon polimerizasyonunun seyri üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilen farklı bir yapıya, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir.

Emülsiyon polimerizasyon işleminin ilk sınıflandırması, o zamana kadar incelenen monomerlerin doğasına göre yapılmıştır. Bu sınıflandırma, monomerlerin sudaki farklı çözünürlükleri ve sudaki monomer çözünürlüklerinin neden olduğu farklı başlangıç polimerizasyon hızları için verilere dayanmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre, monomerler üç gruba ayrılır. Birinci grup, akrilonitril (suda çözünürlük %8) gibi suda iyi çözünürlüğe sahip monomerleri içerir. İkinci grup, suda % 1-3 çözünürlüğe sahip monomerleri (metil metakrilat ve diğer akrilatlar) içerir. Üçüncü grup, suda pratik olarak çözünmeyen monomerleri içermektedir (bütadien, izopren, stiren, vinil klorür, vb.) (Eliseeva , 1981).

- **Emülsiyon ortamı:**

Emülsiyon polimerizasyonlarında; monomer damlacıkları ve polimer parçacıkları için emülsiyon ortamı genellikle sudur. Su ucuz, durağan ve çevre dostudur. Çok iyi ısı transferi ve düşük viskozite sağlar. Aynı zamanda, monomerin damlacıklardan partiküllere

transfer ortamı, başlatıcı ayrışmasının ve oligomer oluşumunun yeri, fazlar arasında emülsiyonlaştırıcının dinamik alışveriş ortamı, emülsiyon yapıcı, başlatıcı ve diğer bileşenler için çözücü olarak işlev görmektedir (PiirmaI, 1982).

- **Emülsiyon yapıcı:**

Bu malzemeler emülsiyon polimerizasyonlarında pek çok önemli işlevi yerine getirir.

- ✓ Monomer ve su arasındaki ara yüzey geriliminin azaltılmasını sağlar, böylece çalkalama ile monomer su fazında dağılır.
- ✓ Monomer damlacıklarının stabilize edilmesini sağlar.
- ✓ Monomerin miseller içinde dağılmasını sağlar.
- ✓ Büyüyen lateks parçacıklarının stabilize edilmesini sağlar.
- ✓ Polimeri çözündürmek için hareket etmesine yardımcı olur.
- ✓ Parçacıkların çekirdeklenme yeri olarak hizmet eder.
- ✓ Zincir transfer ajanları veya geciktiriciler olarak hareket etmesini sağlar.

Emülsiyon yapıcılar sabun, dağıtıcı madde ve deterjan olarak da anılan yüzey aktif maddelerdir. Bu malzemeler, oldukça uzun zincirli bir hidrofobik (yağda çözünür) grup (heksadesil, dodesil veya alkil-benzen) ve bir hidrofilik (suda çözünür) baş grubundan oluşmaktadır. Genellikle hidrofilik yapının doğasına göre sınıflandırılırlar. Bu grup anyonik, katyonik, zwitteriyonik veya iyonik olan yapılardır. Negatif yüklü hidrofilik gruba sahip anyonik emülsiyon yapıcılar; yüksek yağ asitlerinin sodyum, potasyum ve amonyum tuzları; alifatik veya naftenik bileşiklerin sülfonatlı türevleridir. Sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesil benzen sülfonat ve sodyum dioktil sülfosüksinat, anyonik emülsiyon yapıcılar olarak emülsiyon polimerizasyonlarında yaygın olarak kullanılır. Asetil dimetil benzil amonyum klorür ve heksadesil trimetil amonyum bromür gibi kuaterner tuzlara katyonik emülsiyon yapıcılar için örnek verilebilir. Zwitteriyonik (amfoterik) emülsiyon yapıcılar ortamın pH'ına bağlı olarak anyonik veya katyonik özellikler gösterebilir. Esas olarak alkilamino veya alkilimino propiyonik asitlerdir. İyonik olmayan emülsiyon yapıcılar, iyonik emülsiyon yapıcılardan farklı olarak yük taşımazlar. Bu emülsiyon yapıcıların en çok kullanılan türü etilen oksit olarak bilinir. Polioksietilen alkilfenoller, polioksietilen düz zincirli alkoller ve polioksietilen polioksipropilen glikoller, emülsiyon polimerizasyon formülasyonları için kullanılan iyonik olmayan emülsiyon yapıcıların en yaygın üç sınıfıdır.

Emülsiyon polimerizasyonlarında tüm bu emülsiyon yapıcı türlerinin yanı sıra polimerik ve reaktif emülsiyon yapıcılar da kullanılabilir. Polimerik emülsiyon yapıcılar genellikle hidroksietil selüloz, poli(vinil alkol) ve poli(vinil pirolidon) gibi iyonik olmayan suda çözünür polimerlerdir. Latekslerde topaklanmaya karşı partikül stabilitesini arttırmak için kullanılırlar. Reaktif emülsiyon yapıcılar, polimerize edilebilir reaktif gruba sahip olan ana monomer ile kopolimerleşebilir ve lateks partiküllerinin yüzeyine kovalent olarak sabitlenebilir. Bu bileşikler emülsiyon polimerizasyonlarında kullanıldığında emülsiyon yapıcı göçü azalır (Chern, 2006; Lijen , 1997).

- **Başlatıcı:**

Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcının işlevi, polimer moleküllerinin yayılmasına yol açan serbest radikaller üretmektir. Serbest radikaller termal ayrışma ve redoks reaksiyonları olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. En fazla kullanılan suda çözünür yapıda olan başlatıcılar persülfatlardır (Örneğin, sodyum, potasyum ve amonyum). Persülfat iyonu, polimerizasyonu başlatabilen iki sülfat radikali anyonunu vererek sulu fazda ayrılmaktadır. Hidrojen peroksit ve diğer peroksitler, termal bozunma tipli başlatıcılardır. Hem sulu hem de monomerle şişmiş polimer fazlarında çözünmektedir. Bunların haricinde benzoil peroksit ve azobisisobutironitril (AIBN) gibi yağda çözünen bileşikler emülsiyon polimerizasyonlarında termal başlatıcı olarak kullanılabilir. Diğer başlatma sistemi; nispeten daha düşük sıcaklıklarda bir oksidasyon-indirgeme reaksiyonu yoluyla serbest radikaller üreten redoks başlatıcılardan (persülfat-bisülfat sistemi gibi) oluşmaktadır (Guyot, 1999).

- **Diğer bileşenler:**

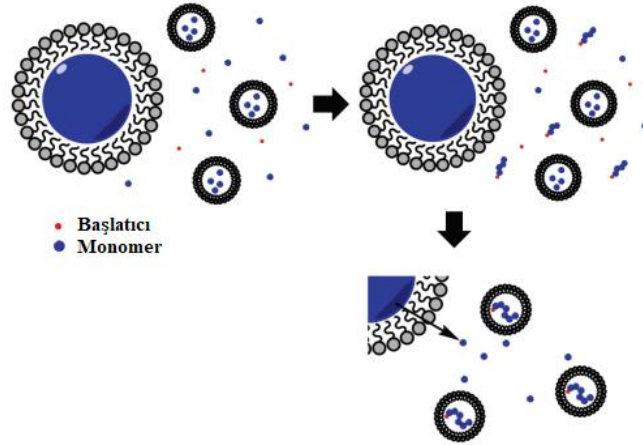
Emülsiyon polimerizasyonu çok çeşitli bileşenleri içerebilir; Zincir transfer ajanları; lateks polimerin molar kütesini ve molar kütle dağılımını düzenlemeye yardımcı olmak için bir lateks yapısına eklenir. Merkaptanlar, zincir transfer ajanlarının en yaygın türüdür. Yüzey aktif transfer ajanları emülsiyon polimerizasyonlarında da kullanılmaktadır. Tamponlar: genellikle polimerizasyon sisteminin pH'ını uygun hale getirmek için bir lateks formülasyona eklenir. Genellikle bu amaç için sodyum bikarbonat seçilmiştir. Ek olarak, birleştirici yardımcı maddeler, plastikleştiriciler, koyulaştırıcı

maddeler, antimikrobiyal maddeler, antioksidanlar, UV emiciler, pigmentler, dolgu maddeleri ve diğer katkı maddeleri bir emülsiyon polimerizasyonu reçetesinde yer alabilir (Hansen ve Ugelstad, 1978).

Emülsiyon polimerizasyonunun sentez mekanizması ilk defa Harkins tarafından 1945 ve 1946'da önerilmiştir (W.D, 1945). Daha sonra Smith ve Ewart; polimerizasyon hızını ve lateks partiküllerinin sayısını belirlemek için denklemlerden oluşan ilk nicel teoriyi elde etmeyi başarmışlardır (Smith ve Ewart, 1945).

Harkins, Smith ve Ewart tarafından önerilen teorilere göre, geleneksel emülsiyon polimerizasyon mekanizması, başlangıç (parçacık oluşumu veya çekirdeklenme) aşaması, parçacık büyüme aşaması ve sonlanma aşaması olmak üzere üç aralıkta gerçekleşir. İlk aşamada, doymamış karbon bağları içeren monomer ile reaksiyona giren radikalleri üretmek için bir başlatıcı kullanılır. Radikal bir monomer molekülü ile reaksiyona girdiğinde, daha büyük serbest radikal (aktif merkez) oluşur ve bu da başka bir monomer molekülü ile reaksiyona girerek polimer zincirini yaymaktadır. Büyüyen polimer zincirleri nihayet başka bir serbest radikalle veya zincir transfer ajanları, inhibitörler vb. ile sonlandırılır (Gardon, 1968; Priest, 1952).

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi başlangıçta monomerin çoğu, sürekli fazda ve misellerde sadece küçük bir miktarda monomer damlacıkları olarak bulunur. Polimerizasyon sürekli fazda başladığından, radikaller birkaç monomer birimini ekleyecektir. Oluşan oligoradikaller daha sonra yüzey aktif hale gelir ve böylece monomer ile yayılmanın gerçekleştiği misellere göç edebilir. Polimerizasyon devam ettikçe ve zincirler büyüdükçe, damlacıklardan misellere daha fazla monomer göç etmektedir.



Şekil 2.7. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (Rodriguez, 2019).

2.2. Bor Kimyası

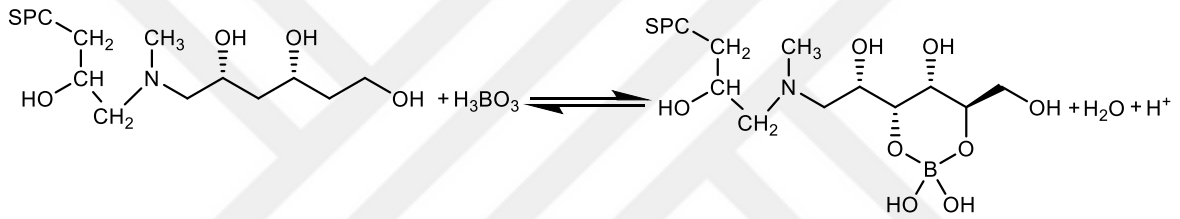
Yer kabuğunda yaygın olarak bulunan bor, periyodik tablonun 51. elementidir ve doğada mineral halindedir. Yaklaşık 230 farklı bor minerali olduğu bilinmektedir. Türkiye dünyanın en büyük bor rezervlerine sahiptir. Bunun yanı sıra Türkiye'nin bor mineralleri, diğer bor üreten ülkelere göre daha ekonomik ve en yüksek kaliteye ve üretim koşullarına sahiptir (Sokmen ve Buyukakinci, 2018).

Bor ve bor bileşiği cam, elektronik, seramik, porselen, kozmetik, yarı iletkenler, deri, ilaç, böcek öldürücüler, katalizörler, yakıtlar ve temizlik ürünleri gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, izotop bor-10, nükleer bir patlamayı önlemek için nükleer reaksiyon hızını kontrol edebilen nükleer endüstride çok önemli bir rol oynar (Guan, vd., 2016).

Borun neden olduğu bir dizi çevre ve sağlık sorunu bulunduğundan, Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) içme suyunda bor limiti için kılavuz oluşturmuştur. 2011 yılında, borun kılavuz değerini 2,4 mg/L olarak revize etmiştir (Wang-Suo vd., 2019).

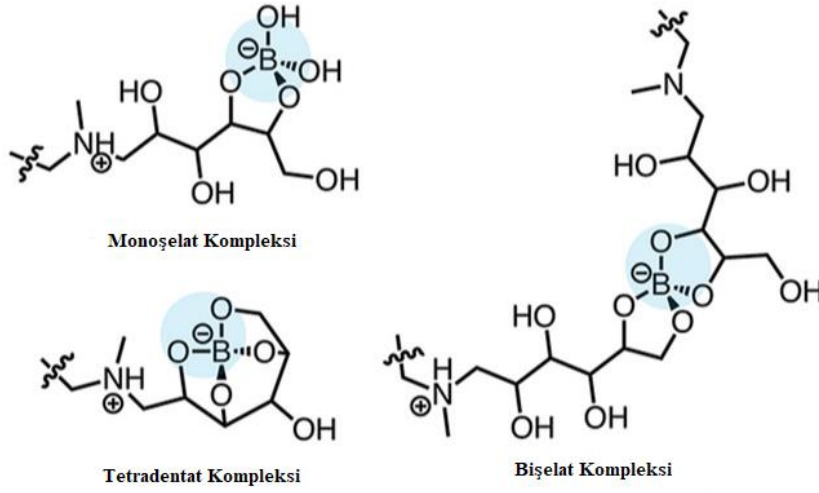
Son birkaç on yılda, adsorpsiyon (Majidi vd.,2010), ters ozmoz (Tu vd., 2014), iyon değişimi (Melnik vd., 2015), elektrokoagülasyon (Ezechi vd., 2014), donnan diyalizi (Kir vd., 2011), kimyasal pıhtılaşma (Remy vd., 2005), hibrit süreç (Samatya vd., 2015) dahil olmak üzere sulu çözeltilerden bor gideriminde çok sayıda ayırma teknolojisi uygulanmıştır.

Xin Li vd., tarafından gerçekleştirilen çalışma da hidrofilik silika-poliiallilamin kompozit (SPC) bazlı polimerin, su arıtma endüstrisindeki verimliliği incelenmiştir. Bu çalışmada öncelikle hidrofilik silika-poliiallilamin kompozit (SPC) matrisine dayalı yeni bir bor adsorbanı hazırlanmış ve N-metil-D-glukamin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorban, çoklu adsorpsiyon ve desorpsiyon döngülerinden sonra bütünlüğünü ve yüksek bor giderme verimini korumuştur (Şekil 2.8). Ayrıca, SPC matrisi fiziksel ve kimyasal olarak çok kararlıdır, böylece yüksek sıcaklık gibi sert koşullarda kullanılabilir. Bu yeni SPC bazlı adsorbanın, su arıtma endüstrisindeki pratik uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip olması beklenmektedir (Li vd., 2011).



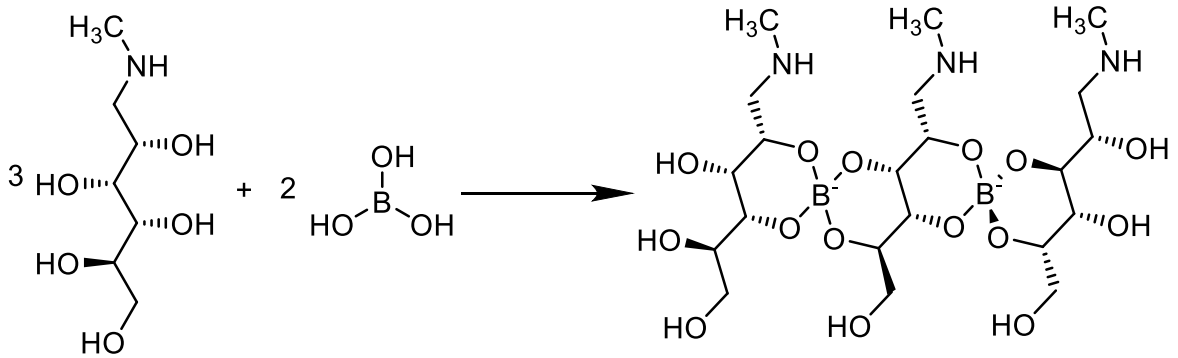
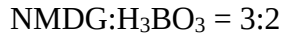
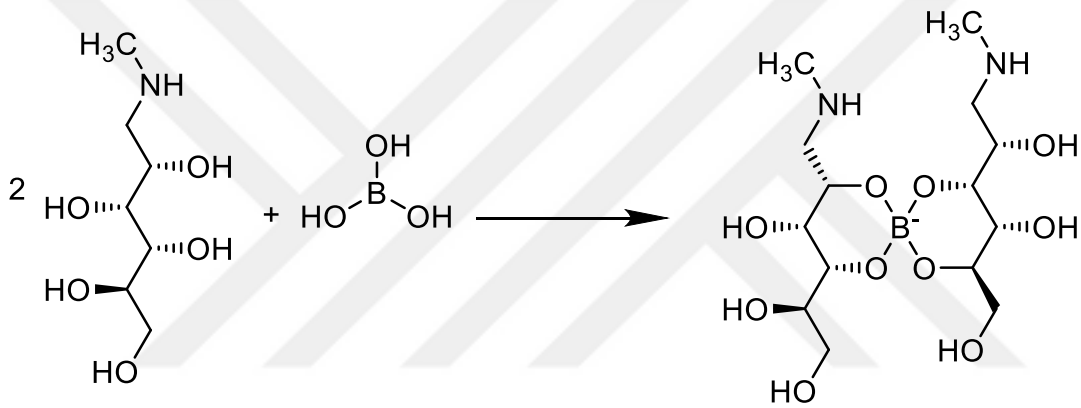
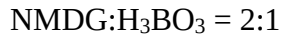
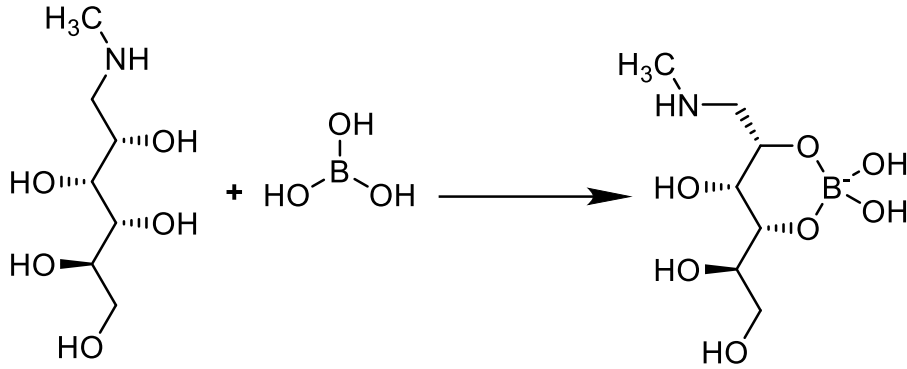
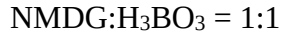
Şekil 2.8. Borik asidin tetradentat kompleksinin oluşumu (Li vd., 2011).

Kamcev vd., (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, yüksek oranda gözenekli polimerlerin, geleneksel ters ozmoz membranları kullanılarak deniz suyundan çıkarılması zor olan nötr bir kirletici olan borik asidin adsorpsiyonla yakalanması umut verici olmuştur. Yüksek yüzey alanlı gözenekli aromatik çerçevelerin (PAF) gözenek duvarlarına N-metil-d-glukamin (NMDG) eklenmesi, iki aşamalı basit bir sentezde PAF1-NMDG ve P2-NMDG adsorbanlarını verir. Şekil 2.9’da görüldüğü gibi dikkat çekici bir şekilde, PAF1-NMDG, sentetik deniz suyundaki bor konsantrasyonunu sadece 0,3 mg/mL adsorban yüklemesinde 3 dakikadan daha kısa bir sürede 2,91’den <0,5 ppm’ye indirebilmektedir. Ayrıca hafif asit ve baz muamelesi yoluyla çok kolay yenilenebilir ve en az 10 yenilenme döngüsü boyunca sabit bor adsorpsiyon kapasitelerini sürdürebilir. Bu sonuçlar, su arıtma uygulamalarında geleneksel gözenekli polimerlere göre PAF’lerin sayısız avantajlarını vurgulamaktadır.



Şekil 2.9. Olası NMDG-borat kompleks yapıları (Kamcev vd., 2019).

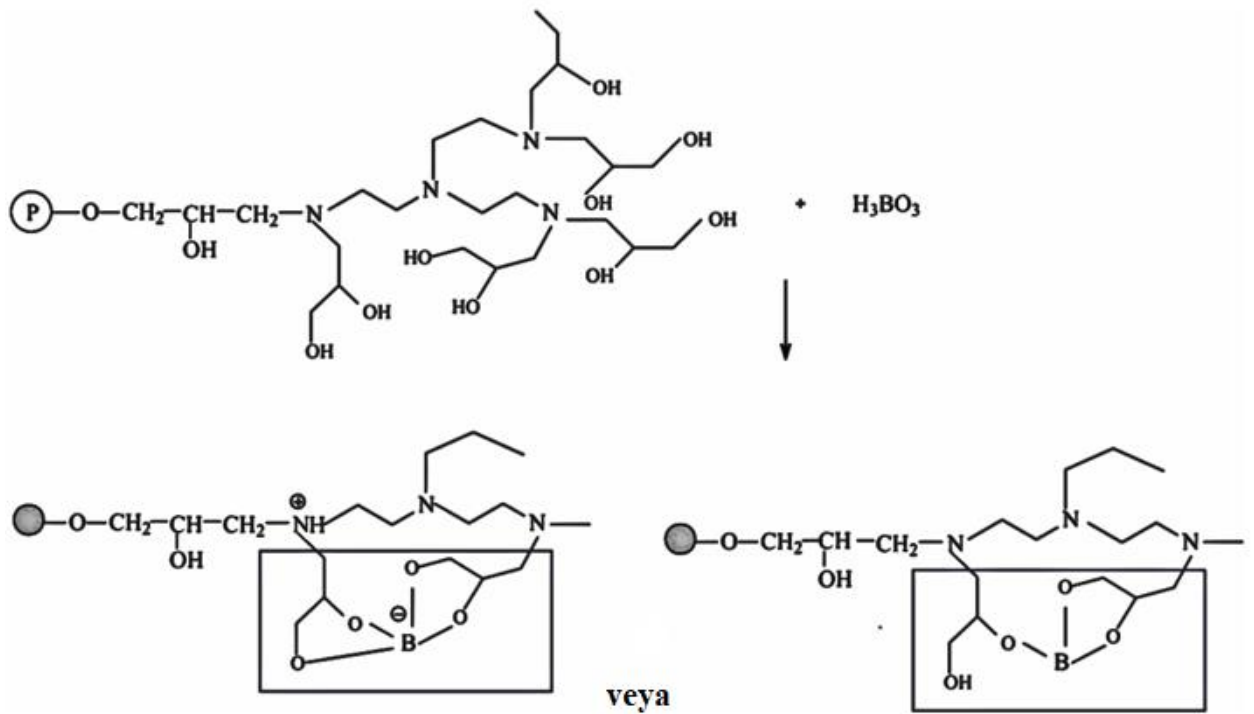
Borik asidin sudan yüksek verimli adsorpsiyonu için küresel N-metil-d-glukamin bazlı hibrit adsorban sık olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, NMDG'den türetilen organosiloksan öncüsünün tetrametoksisilan ile sol-jel reaksiyonuna dayalı ters süspansiyon polimerizasyonu ile yeni bir küresel bor seçici hibrit adsorban sentezlenmiştir. Dikkat çekici bir şekilde, sentezlenen hibrit adsorban, çoğu ticari polimer reçineden ve aşılama tipi adsorbanlardan daha iyi performans göstererek, sulu çözeltiden bor giderme için olağanüstü yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Borik asit ile NMDG kompleksinin kütle spektrometrisi, hibrit adsorban içinde adsorpsiyon sırasında NMDG'nin esas olarak bor ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğunu doğrulanmıştır (Şekil 2.10). İncelenen adsorban, sulu çözeltide bor giderme için büyük potansiyelini göstermektedir. Gelecekteki pratik uygulamalar için, hibrit adsorbanın yeniden üretilebilirliği ve dinamik adsorpsiyon performansının da daha fazla araştırılması gerekmektedir (Zhang vd., 2017).



Şekil 2.10. NMDG ve borik asit arasındaki farklı oranlarda kompleksler oluşumları (Zhang vd., 2017).

Torunoğlu vd., (2021) tarafından polimerik sorbent taşıyan metakrilat bazlı yeni bir multi-hidroksil fonksiyonel grup, çapraz bağlı glisidil metakrilat-kotan küresel boncuklardan başlanarak hazırlanmıştır. Epoksi işlevli küreler, aminli sorbent elde etmek

için fazlaca tris(2-aminoetil) amin ile kolay bir şekilde halka açma reaksiyonu işlemi verebilir. Sonrasında bu reçine, karşılık gelen multi-hidroksil fonksiyonlarını verebilmek üzere glisidol ile modifiye edilmiştir. Elde edilen polimerik sorbentin H_3BO_3 ile şelatlamada etkili olduğu gösterilmiş ve reçinenin maksimum bor hapsetme kapasitesi tamponsuz koşullar altında 4,20 mmol/g reçine olarak bulunmuştur. Bor tutma kinetik sonuçlarına göre reçinenin ppm seviyelerinde bile bor giderimi için uygun olduğu gösterilmiştir. Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cl^- , $(SO_4)^{-2}$ gibi farklı iyonların varlığı reçinenin bor emilimi üzerinde çok az etkisi vardır. Dört ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra reçine yeniden kullanım için iyi bir performans göstermiştir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanların iki ana özelliği olmalıdır: gözenekli yapı ve adsorbatlara karşı seçicilik gösteren seçici fonksiyonel gruplardır. Bu çalışma da, ticari olarak mevcut GMA ve EGDMA monomerlerinin süspansiyon polimerizasyonundan başlayarak multihidroksil fonksiyonel polimerik sorbentin hazırlanmasını kapsamıştır. Bu şekilde bora karşı seçicilik gösteren fonksiyonel grupları taşıyan gözenekli bir polimer üretilmiştir. Şekil 2.11’de üretilen reçinenin bor emme mekanizması gösterilmiştir (Torunoglu vd., 2021).



Şekil 2.11. Reçinenin bor emme mekanizması.

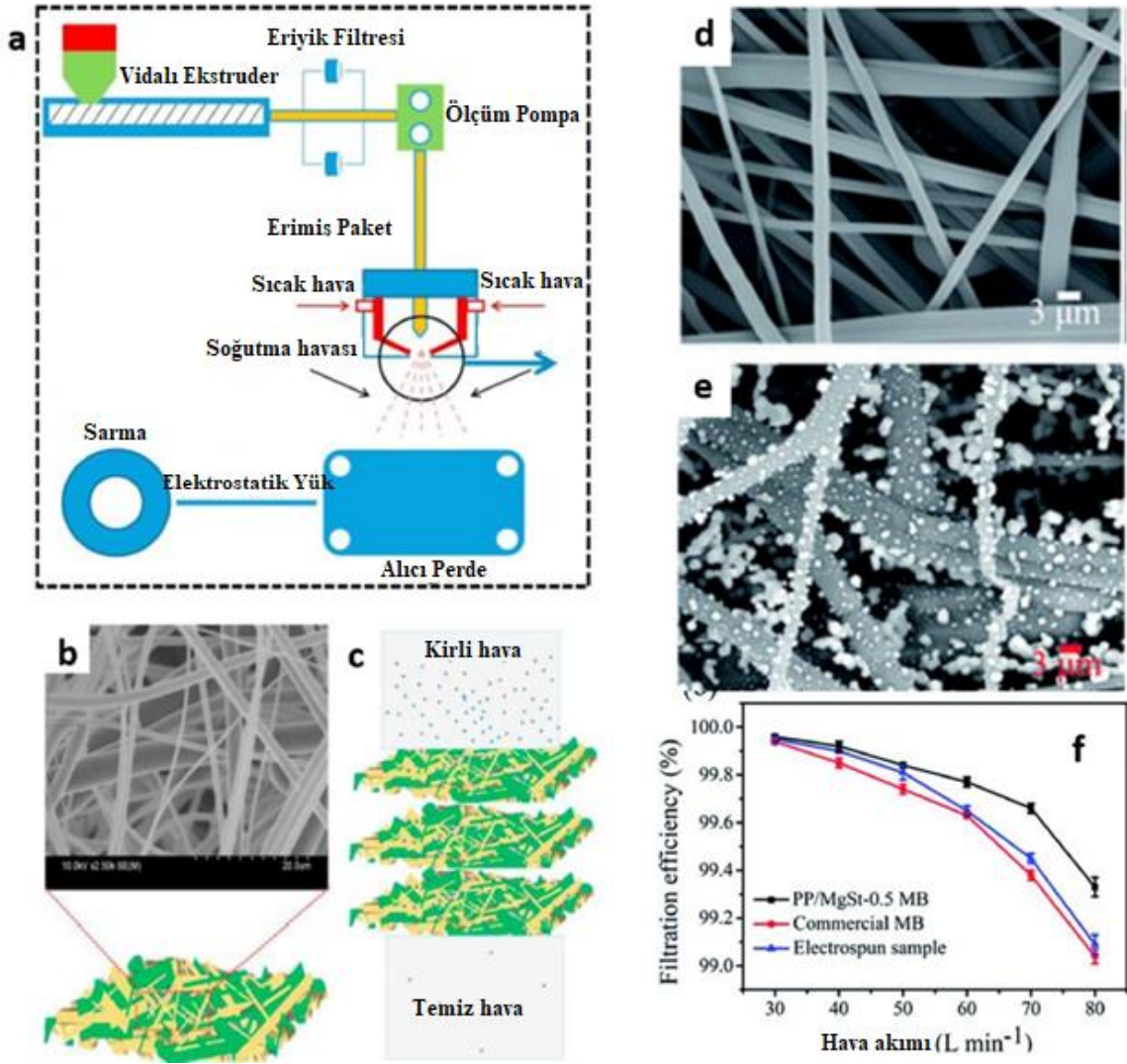
2.3. Lif Kimyası

Polimer lifler, yüksek eksenel orana sahip uzun nesnelerdir. Bu özellik onları insanlar için çok işlevsel nesneler haline getirir (Kotek, 2008). Tekstil üretiminin sanayileşmesinden ve sentetik liflerin geliştirilmesinden çok önceleri bile, pamuk, yün, keten ve ipek gibi doğal polimer lifler, binlerce yıldır giyim ve tekstil için kullanılıyordu (Kwiatkowski, 2009).

Lifli malzemeler, doğası gereği yüksek yüzeyleri, lifler arası gözenekleri ve mühendislik çok yönlülüğü nedeniyle farklı alanlarda birçok ihtiyacı karşılamıştır. Nanogözenekli yapılara sahip organik polimerler; inorganik nanoliflerin sentezi, membran teknolojisi, doku mühendisliği, ilaç dağıtımı, adsorpsiyon materyali, filtrasyon ve ayırma, katalizör desteği, gaz depolama, sensor ve elektrot malzemeleri gibi geniş bir alanda çok faydalı materyaller olarak kullanılmaktadır.

Şekil 2.12'de yüksek performanslı hava filtrasyonu için polipropilen/polistiren (PP/PS) karışımlarının mikro/nano-liflerini oluşturmak için basit bir eriyik üfleme işlemi kullanılmıştır (Deng vd., 2019). Bu çok ölçekli lifler; 37,73 Pa'lık basınç düşüşü ve 0,18 Pa tatmin edici bir kalite faktörü ile %99,87'lik mükemmel bir filtrasyon verimliliği göstermiştir (32 L/min hava akış hızında ortalama 0,26 µm çaplı NaCl aerosol kullanılarak). Çok ölçekli aerosol filtreleri üretmeye yönelik bu yeni yöntem, ölçeklenebilir üretim ve uygun maliyetli malzemeler kullanarak yüksek işlevsel performanslı filtreleme teknolojisi geliştirmek için tasarım yönergeleri sağlar. En önemlisi, nano eritilerek şişirilmiş lifli membranlar, nano lifler üreten diğer tekniklere kıyasla daha yüksek bir üretim hızında hazırlanabilir (Hassan vd., 2013). Genel olarak, elde edilen elemanlar, tipik olarak mikrometre boyutunda liflere sahip olan geleneksel eritilerek şişirilmiş ağlara göre önemli ölçüde daha düşük temel ağırlıkta daha yüksek filtrasyon verimliliği ve kalite faktörleri sağlamıştır. Yüksek verimli aerosol filtrasyonu elde etmek için benzer bir proses kullanılmıştır (Şekil 2.12.a). MgSt içeren PP elektrot nanolifler eriyik üfleme kullanılarak hazırlanmıştır. PP/MgSt liflerinin SEM görüntüleri Şekil 2.12.b'de sunulmaktadır. Bu nanoliflerden hazırlanan membranlar, 24 saat sonra filtrasyon verimliliğinde %99,22'den %98,41'e küçük bir düşüş göstermektedir. Buna karşılık, ticari eritilerek şişirilmiş numuneler, 24 saat boyunca verimlilikte keskin bir düşüş gösterir. Ayrıca, bu membranlar, ticari eriyik üfleme numunelere kıyasla akış hızında bir artışla filtrasyon verimliliğinde daha küçük bir düşüş

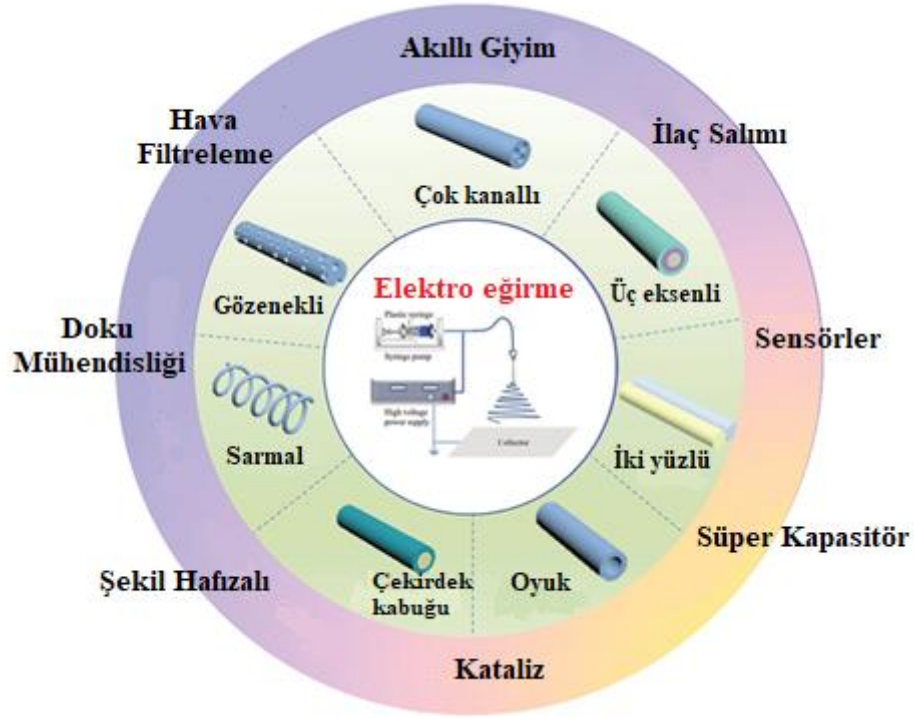
gösterir (Şekil 2.12.c). Yüksek filtrasyon verimliliği, yalnızca parçacıkların mekanik olarak yakalanmasından değil, aynı zamanda yüklü lifler ve parçacıklar arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanır. Hava akışının artırılması, tipik olarak, yakalanan nanopartiküllerin ticari filtrasyon membranlarından salınmasıyla sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte, bu elektrot nanolifleri ve parçacıklar arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim, bu tür salımı önlemektedir (Anstey vd., 2021).



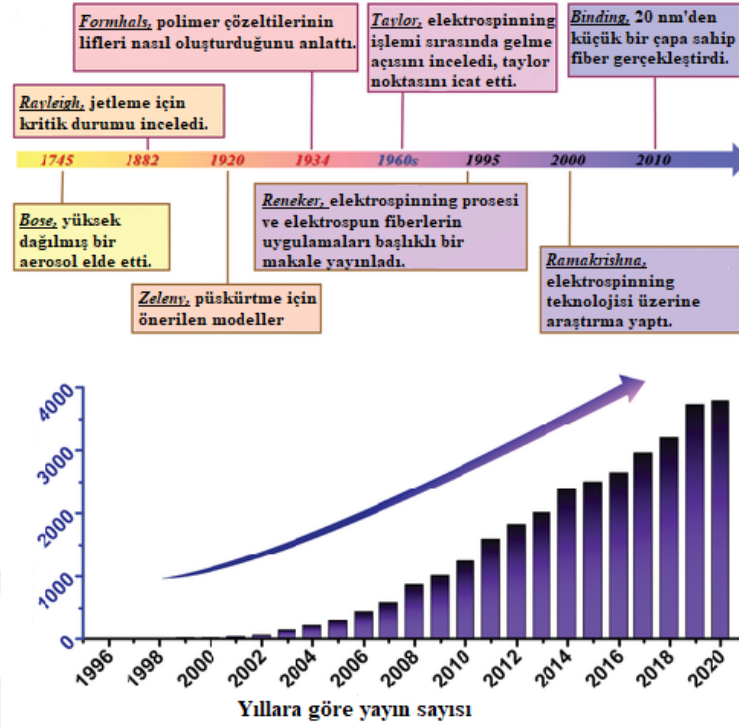
Şekil 2.12. Çok ölçekli mikro/nano fiber membranların hazırlanma sürecinin şematik gösterimi (Anstey vd., 2021).

2.3.1. Elektro-eğirme yöntemi ile lif sentezi

Elektro-eğirme, yüksek bir elektrik alanı altında polimer çözeltilerini fiber halinde imal etmek için kullanılan bir mikro-nano fiber işleme teknolojisidir. Elektro-eğirme, belirli bir elektrostatik püskürtme türüdür. Bu işleminde, belirli bir konsantrasyon ve iletkenlik altında küçük bir damlacık oluşur. Daha sonra bu damlacık yüzeyindeki elektrostatik itme kuvveti yüzey gerilimini aştığında, hızla püskürtülür ve böylece elektrospun lifler ve ürünler elde edilir. Hazırlanan mikro-nanofiberler genellikle küçük çaplara ve geniş spesifik yüzeylere sahiptir. Hazırlanan mikro-nanofiberlerin özelliklerine göre ürünler; Şekil 2.13’de gösterildiği gibi akıllı giysiler, filtrasyon ürünleri, sensörler ve doku mühendisliği gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Mohammadzadehmoghadam vd., 2016). Ayrıca Şekil 2.14’de elektro-eğirme yönteminin tarihsel sürecinin ilerleyişi ve yıllara göre yayın sayısının artışı gösterilmiştir.

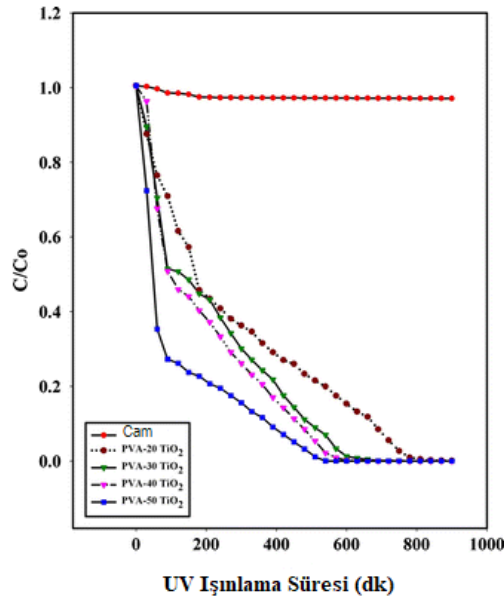


Şekil 2.13. Çeşitli lif yapıları ve geniş kapsamlı elektro-eğirme uygulamaları (Shi vd., 2021).



Şekil 2.14. Elektro-eğirmenin kısa tarihçesi ve gelişimi (Shi vd., 2021).

Literatüre baktığımızda elektro-eğirme yöntemi kullanılarak verimli fotokatalitik (metil oranj bozulması açısından) aktiviteye sahip hibrit bir elektro-bükümlü PVA–TiO₂ membran üretilmiş ve Şekil 2.15’de görüldüğü gibi filtrasyon uygulamalarında kullanım için oldukça umut verici bir aday olduğu gösterilmiştir (Linh vd., 2011).



Şekil 2.15. UV ışınlatması altında 4 saat sonra farklı TiO₂ konsantrasyonlarında metil oranjın PVA – TiO₂ üzerinde fotokatalitik bozunması (Linh vd., 2011).

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon sıvı moleküllerinin (adsorbat), yüzeyinde daha yüksek bir molekül konsantrasyonuna yol açan katı molekülleri (adsorban) tarafından çekilmesi ve tutulması olgusudur (Benjelloun vd., 2021). Ara yüzey tabakasının oluşumundan sorumlu kuvvetlerin doğasına göre iki tip adsorpsiyon tanımlanmıştır: Fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon, her birinin Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi özellikleri vardır (Brandani, 2020; S. Cheng vd., 2019).

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Benjelloun vd., 2021).

Özellik	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Kinetik	Çok yavaş	Hızlı ve sıcaklıktan bağımsız
Desorpsiyon	Zor	Kolay
Bağlanma enerjisi	100-1000 kJ/mol	10-100 kJ/mol
Moleküller bireysellik	Yerlebir edilmiş	Korunmuş
Proses sıcaklığı	Adsorbat kaynama sıcaklığından daha yüksek	Adsorbat kaynama sıcaklığına kıyasla nispeten düşük
Oluşum tipi	Tek tabaka oluşumu	Çok katmanlı ve tek katmanlı oluşum
Bağlanma türleri	Kimyasal bağ	Van der Waals
Mekanizma	Küçülen çekirdek	Yayılma

Adsorpsiyon işlemi son yıllarda su kirliliğine neden olan ağır metallerin, endüstriyel boyaların ve toksik atıkların gideriminde kullanılan son derece uygun bir yöntemdir (Gupta ve Suhas, 2009). Atık su arıtma uygulamasında ağır metal adsorpsiyonuna yönelik geleneksel ve yeni malzemeler üzerine bir inceleme çalışmasında bulunulmuştur. Çalışmanın sonucunda grafen, grafit karbon nitrür ve metal organik çerçeve dahil olmak üzere umut verici nano-adsorbanlara odaklanılmış (Chai vd., 2021). Modifiye edilmiş biyokömür ile su ve atık sudan ortaya çıkan kirleticilerin adsorpsiyonu incelenmiştir (Cheng vd., 2021).

Bunların haricinde askeri alanlarda kullanılan uranyum-titanyum alaşımında oluşan korozyonu engellemek için adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Sonuçlar, su molekülleri içeren hizmet ortamlarındaki uranyum bazlı malzemelerin korozyon mekanizmasını anlamaya yardımcı öğretici fikirler sağlanmıştır (Cheng vd., 2019).

Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzey alanı, parçacık boyutu, adsorban maddenin sıcaklığı, çözeltinin pH'ı, iyonik etkiler, modifikasyon, karıştırma hızı ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal parametreye bağlı olan bir fonksiyondur. Bu faktörlere bağlı adsorpsiyon davranışı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Sabit sıcaklık ve sabit pH altında, birim adsorpsiyon kapasitesi (q) ile adsorbe edilen madde miktarının, denge çözeltisi konsantrasyonunun (C_e) bir fonksiyonu olarak gösterilmesine "adsorpsiyon izotermi" denir. Adsorban birimi başına adsorbe edilen madde miktarı aşağıdaki hesaplama ile belirlenmektedir.

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{Denklem 2.1})$$

$$\%w = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (\text{Denklem 2.2})$$

q = Adsorplanmış maddenin miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C_e = Denge konsantrasyonu (ppm)

V = Hacimce çözelti miktarı (L)

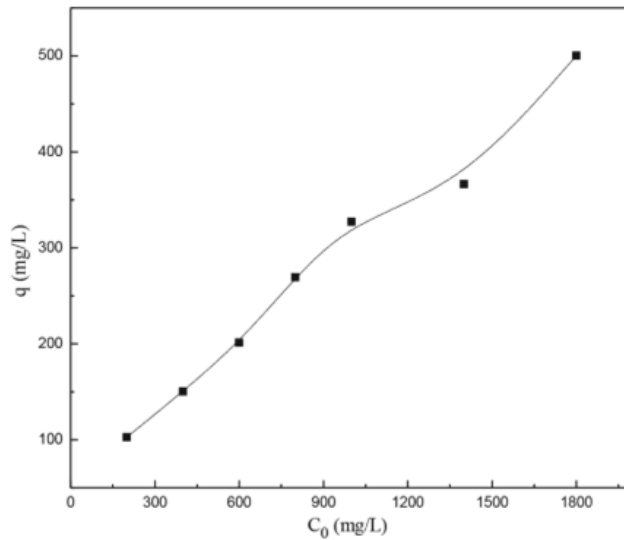
m = Polimerik malzemenin kütlesi (g)

%w= Giderim yüzdesi

Zhao vd., (2016) tarafından mikrometre boyutunda süperparamanyetik poli(stiren-glisidil metakrilat)/Fe₃O₄ küreleri sentezlenerek yüksek verimli protein adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir (Zhao vd., 2016).

Tang vd., (2018) tarafından poli(akrilik asit-ko-2-akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit)/kaolin hidrojel kompoziti sentezlenerek sulu çözeltilerden metil oranj (MO) adsorplanmak için kullanılmıştır. İlk MO konsantrasyonu, temas süresi, pH değerleri ve iyonik kuvvet dahil olmak üzere adsorpsiyon koşullarının adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi kuru kompozitin 50 mg, başlangıç MO konsantrasyonunun 1000 ppm, temas süresinin 24 saat ve sıcaklığın 15 °C olduğu koşullarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 506 mg/g olmuştur. Adsorpsiyon

işleminin kendiliğinden olduğunu ve izotermelerin ve kinetiklerin sırasıyla Freundlich izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden denklem ile iyi bir uyum içinde olduğunu gösterilmiştir (Tang vd., 2018).

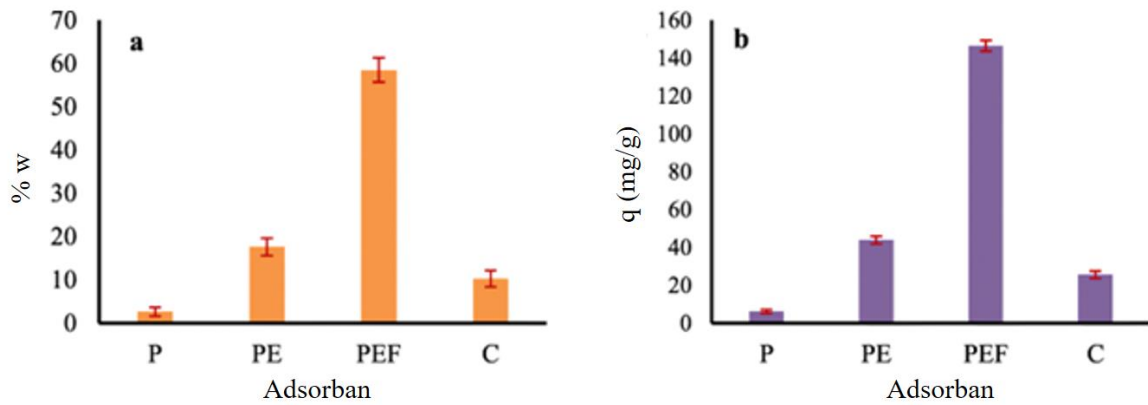


Şekil 2.16. İlk MO konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi (bileşik 50 mg, ilk pH 7, temas süresi 24 saat, sıcaklık 15 °C).

Bir diğer çalışmada organik kirleticilerin atık sudan giderimini incelemek için polimerle güçlendirilmiş ultrafiltrasyon (PEUF) kullanılmıştır. Organik kirletici olarak metilen mavisi (MB) ve metil turuncu (MO) boya kullanılmıştır. Poli(2-akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit) (PAMPS) ve poli(dialildimetilamonyum)klorür (PDDA), sırasıyla PEUF tekniği homojen ortamlarda uygulanabilmesi avantajına sahiptir. Polimerin varlığında ve yokluğunda ultrafiltrasyon ile her iki boyanın uzaklaştırılması sistematik olarak incelenmiştir. Polimerlerin performansı, ultrafiltrasyon membranı için moleküler ağırlık kesme (MWCO)nin etkisi, çözeltinin pH'ı, polimer/boya molar oranı, ilk boya konsantrasyonu, NaCl ve Na'nın girişim etkisi gibi farklı parametreler altında incelenmiştir. Optimum koşullar altında, bir ultrafiltrasyon membranı ile birlikte sırasıyla 3,5 mg/L ve 80 mg/L lik başlangıç MB ve MO konsantrasyonları kullanılarak pH 6'da MB ve MO için yaklaşık %98 ve %90'lık bir maksimum adsorpsiyon verimliliği elde edilmiştir. Son olarak, her iki polimerin yeniden kullanılabilirliğinin, dört adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra etkili olduğu gösterilmiştir (Oyarce vd., 2021).

Landarani vd., (2020) tarafından anyonik bir boya olarak MO'nun sulu numunelerden uzaklaştırılması için bir demir(III)-polivinil klorür (PVC)-Schiff bazlı

adsorban hazırlanmıştır. PVC, aminli PVC'yi hazırlamak için etilendiamin ile reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra, Schiff baz grubunu polimer yapısına dahil etmek için aminlenmiş PVC'ye salisilaldehit ilave edilmiştir. Bu ürün, modifiye PVC adsorbanı (PVC-[Fe(EDA)(tuz)]) olarak bir demir kompleksi oluşturmak üzere demir (III) nitrat ile ayrıca reaksiyona sokulmuştur. PVC-[Fe(EDA)(tuz)], saf PVC kullanımına kıyasla sulu çözeltiden MO boyasının çıkarılmasında daha yüksek adsorpsiyon kabiliyeti göstermiştir (Şekil 2.17) (Landarani vd, 2020).



Şekil 2.17. PVC(P), PVC-(EDA)(Tuz) (PE), PVC [Fe(EDA)(Tuz)](PEF) ve aktif karbon(C) adsorpsiyon giderme yüzdesi (a) ve adsorpsiyon kapasitesi (b).

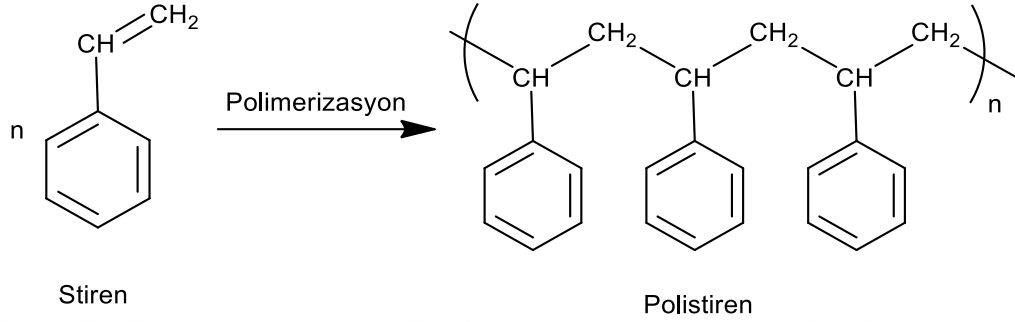
2.5. Tez Çalışmasında Kullanılan Monomerler

Stiren

Stiren, çeşitli polimer ürünlerinde önemli bir hammaddedir. En eski vinil bileşiklerinden biridir ve bu monomerin endüstriyel kullanımı 1920'lerin sonlarında başlamıştır. Bununla birlikte, monomer ilk olarak 1839 gibi erken bir tarihte Edward Simon adlı bir Alman kimyager tarafından incelemeye alınmıştır. Stirenin kimyasal adı vinil benzendir. C=C çift bağına bağlı bir benzen halkasına sahip aromatik bir monomerdir, kendine has karakteristik kokusu olan bir kimyasaldır. Sıvı formda renksiz bir kimyevi malzemedir. Molekül ağırlığı: 104,15 g/mol, kaynama noktası: 145 °C, erime noktası: -30,6 °C dir (Horvath, 1994).

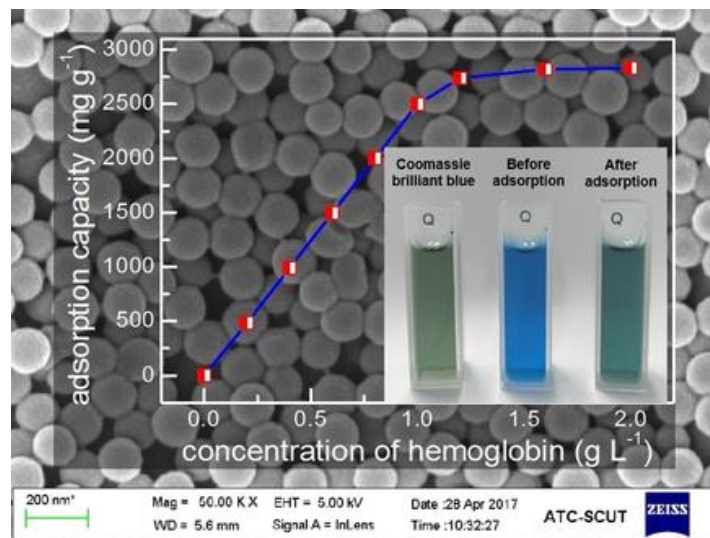
Çözücü, yığın, emülsiyon veya süspansiyon polimerizasyon teknikleri kullanılarak polimerize edilebilir (Şekil 2.18). Bu reaksiyon sırasında, reaksiyon hızını arttırmak için katalizör olarak organik peroksitler kullanılır. Polistiren (PS), stiren monomerlerinden

yapılan yaygın bir sentetik polimerdir. Polistiren amorf yapıdadır ve şeffaftır. Düşük maliyetlidir ve organik çözücülerde mükemmel çözünürlüğe sahiptir (Kausar, 2021).



Şekil 2.18. Stirenin polimerizasyonu sonucu polistiren oluşumu.

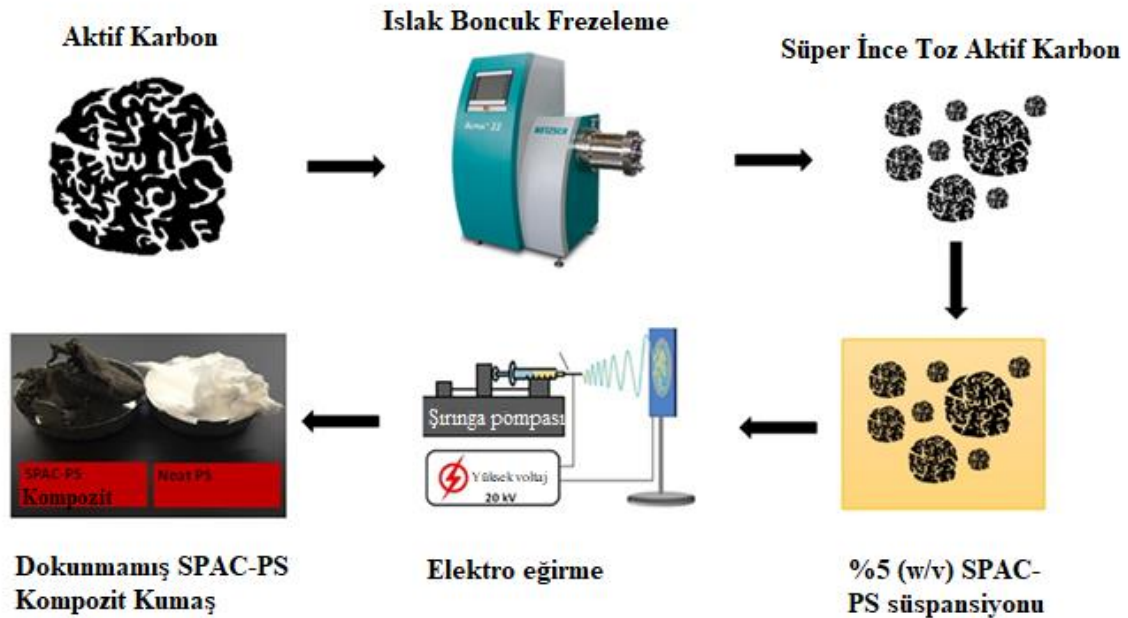
Moyan vd., tarafından sığır hemoglobininin (BHB) sülfonatlı polistiren nanosferler (SPS-NS) tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir: SPS-NS'lerin yüzeyindeki sülfonik gruplar, BHB adsorpsiyonu için verimli alanlar sağlamaktadır. Kinetik, izoterm ve termodinamik dahil olmak üzere adsorpsiyon özellikleri genel olarak incelenmiştir. BHB'nin adsorpsiyon izotermi, Langmuir modeliyle daha iyi uyum sağlamış ve maksimum 2831,4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Şekil 2.19'da adsorpsiyon kapasitesi, SPS NS'lerin BHB'nin adsorpsiyonu için en iyi emicilerden biri olduğu görülmüştür (Ge vd., 2019).



Şekil 2.19. Sığır hemoglobininini (BHB) elektrostatik etkileşim yoluyla sulu çözeltilerden çıkarmak için sülfonatlı polistiren nanoküreler (SPS NS'ler) kullanılmıştır (Ge vd., 2019).

Barus ve diğerleri tarafından polistirenin (PS) farklı partikül boyutların da ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri ve salım hızları incelenmiştir. Çalışma kapsamında 20, 50, 130 ve 250 μm olacak şekilde farklı çaplara sahip PS partikülleri sentezlenmiştir. Bu partiküllerle dört farklı ağır metal (kurşun, kadmiyum, bakır ve çinko) için yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir (Barus vd., 2021).

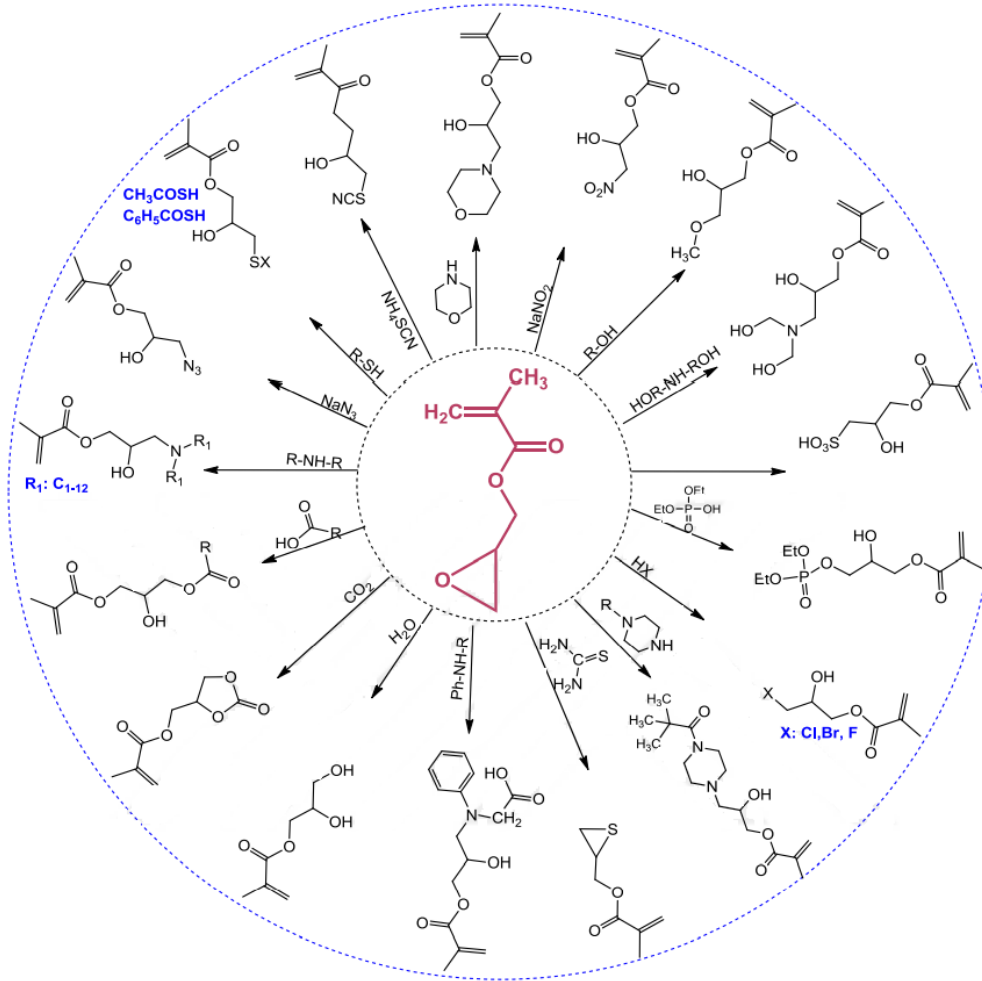
Apul vd., (2017) tarafından çok ince toz haline getirilmiş aktif karbondan (SPAC) ve lifli polistirenden (PS) oluşan bir kompozit malzeme Şekil 2.20’de görüldüğü gibi elektro-eğirme ile üretilmiştir. SPAC aktif karbonun toz hale getirilmesiyle üretilir. SPAC’nın PS ile nanolifli yapılara dönüştürülmesiyle yüzey alanı oldukça artmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarına göre sadece %10 SPAC içeren kompozit SPAC-PS lifleri, tek başına PS liflerine kıyasla %30 daha fazla emilimine sahiptir. Polimer içine gömülü SPAC partikülleri ya kısmen ya da tamamen dahil edilmiş ve terminal adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilirliği korunmuştur. SPAC parçacıklarının elektrospun dokumasız polimerik fiber iskelede yüzerme işlevselliğini koruyarak içme suyu arıtma gibi çevresel uygulamalarını sağlayabilir (Apul vd., 2017).



Şekil 2.20. Çok ince toz haline getirilmiş aktif karbondan (SPAC) ve lifli polistirenden (PS) oluşan bir kompozit malzemenin elektro-eğirme ile üretim şeması (Apul vd., 2017).

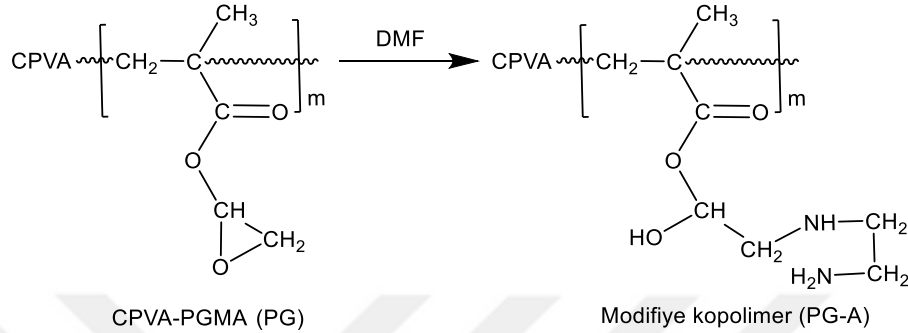
Glisidil metakrilat

Glisidil metakrilat (GMA) monomeri endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu monomerin büyük ticari değeri vardır. Homojen ve heterojen polimer ağları hazırlamak için kullanılır. Polimer kimyası ve teknolojisinde önemli bir yer tutar. GMA içeren polimerler, kolayca dönüştürülen epoksi halkası sayesinde pek çok fonksiyonel grupla reaksiyona girebilir (Şekil 2.21). GMA polimerleri ilaç ve biyomolekül bağlama gibi özelliklere sahiptir. Poli(GMA)'nın bir diğer avantajı, yüzey epoksi grubuna sahip olmasıdır. Poli(GMA) partikülleri, sulu ortamda emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu veya çok aşamalı bir reaksiyonda çekirdek polimerizasyonu ile elde edilir. Son yıllarda, glisidil metakrilat ve diğer akrilik monomerlerin dispersiyon kopolimerizasyonu incelenmiştir. Ayrıca, aynı boyutta hazırlanan mikrokürelere manyetik özellikler kazandırılarak protein saflaştırması da yakın zamanda önem taşıyan çalışmalardandır (Obuz, 2018).



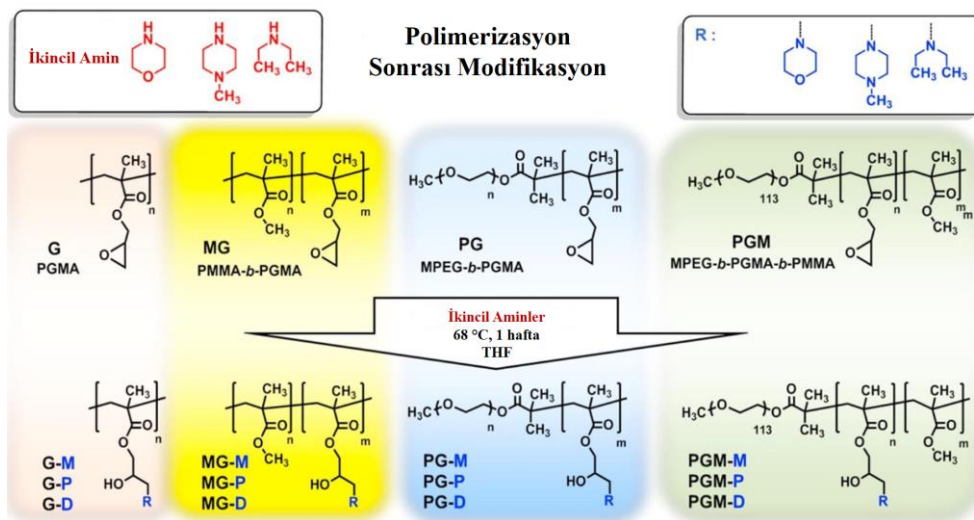
Şekil 2.21. Glisidil metakrilat monomerinin çeşitli nükleofiller ile epoksi halkasının açılımı reaksiyonları (Koçak, 2017).

Literatürdeki bir çalışmada, çapraz bağlı poli(vinil alkol), üzerine glisidil metakrilat monomerinin aşı polimerizasyonu gerçekleştirildikten sonra Şekil 2.22’de görüldüğü gibi amin grupları ile modifiye edilerek fonksiyonelleştirilmesi amaçlanmış, elde edilen ürünler ile ilaç salım sistemlerindeki kullanımı incelenmiştir (Özbaş, 2018).



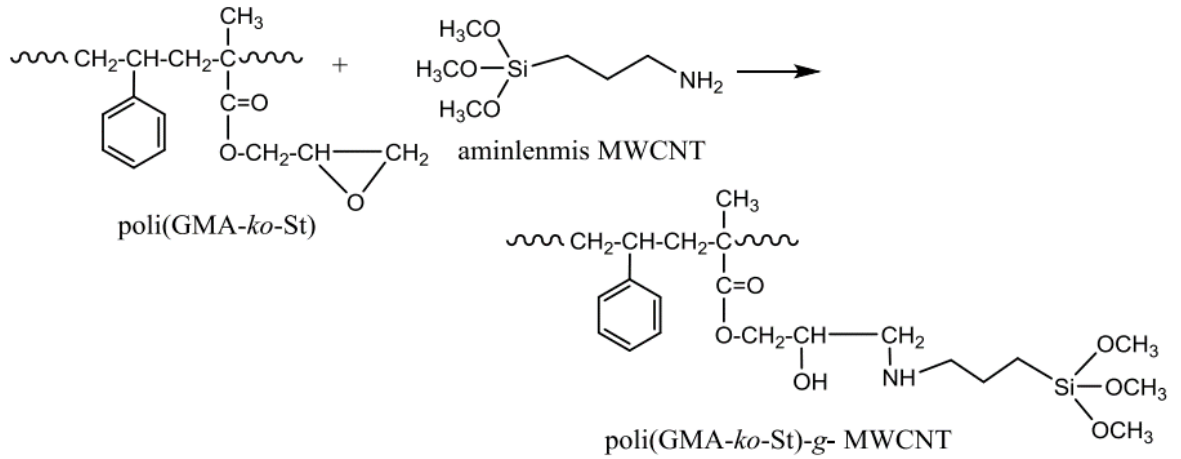
Şekil 2.22. PGMA aşırı kopolimerin EDA ile modifikasyonuna ait şematik gösterimi (Özbaş, 2018).

Koçak vd., tarafından PGMA homopolimeri, PMMA-*b*-PGMA, MPEG-*b*-PGMA ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA blok kopolimerleri, çeşitli ikincil aminler (morfolin, 1-metilpiperazin ve dietil amin) ile kolaylıkla modifiye edilmiştir (Şekil 2.23) ve bu çalışma ile, PGMA içeren polimerlerin, çok aşamalı türev reaksiyonları yoluyla, çeşitli uyarılara yanıt veren kısımlarla farklı polimerik yapılar hazırlamak için harika bir yol sağladığı gösterilmiştir (Koçak vd., 2019).



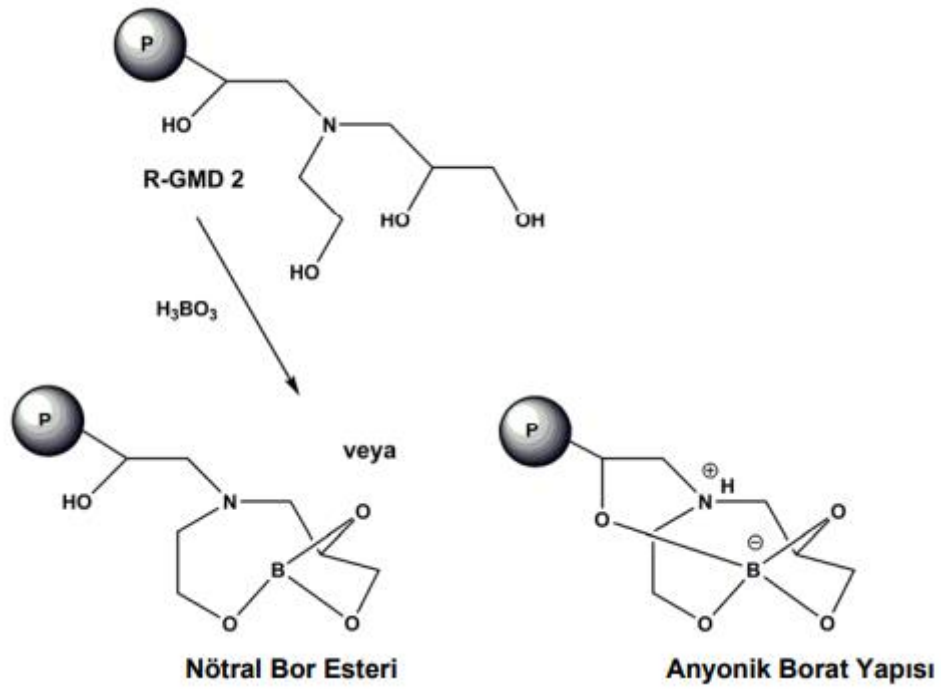
Şekil 2.23. PGMA (G) homopolimer, MPEG_n-*b*-PGMA_m (PG), PMMA_n-*b*-PGMA_m (MG) iki bloklü kopolimerler ve MPEG113-*b*-PGMA_n-*b*-PMMA_m ikincil aminli triblok kopolimer (morfolin, 1-metilpiperazin ve dietil amin) (Kocak vd., 2019).

Bir başka çalışmada; farklı bileşimlerde glisidil metakrilat-stiren kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanarak ve aminlenmiş çok duvarlı karbon nano tüp ile reaksiyona sokulmuştur (Şekil 2.24). Termal incelemede aminlenmiş çok duvarlı karbon tüp ile reaksiyona sokulmuş kopolimerlerin orijinal kopolimerlerden daha yüksek camısı geçiş sıcaklıklarına sahip olduğu görülmüştür (Coşkun, 2018).



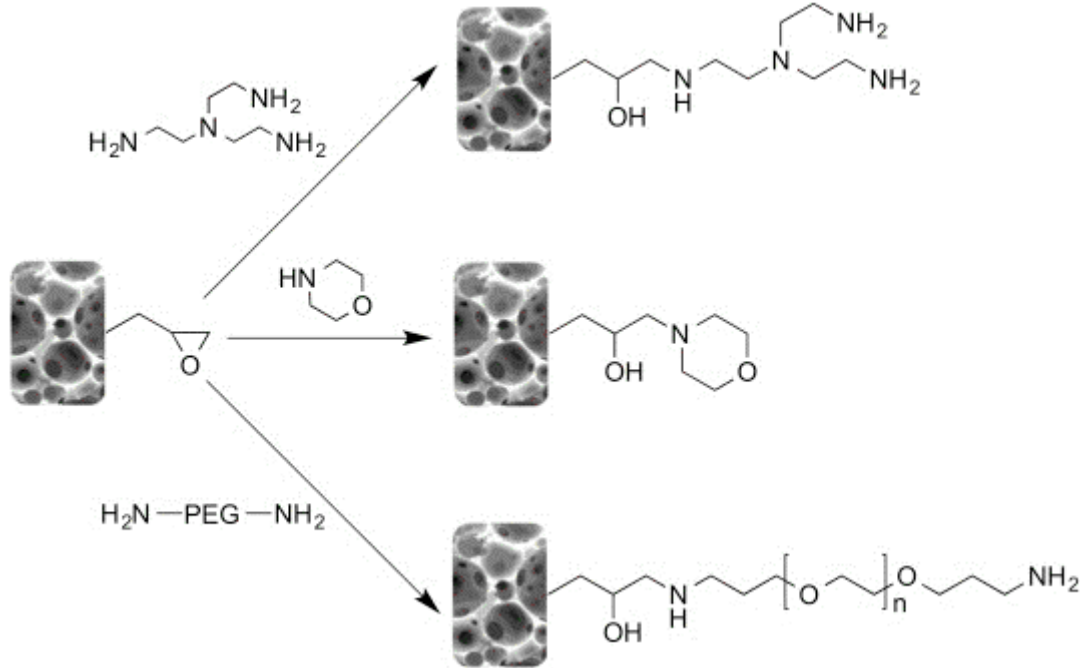
Şekil 2.24. Poli(GMA-ko-St)'nin aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonu (Coşkun, 2018).

Gazi vd., (2008) tarafından eser miktarda borun sudan arındırılması amacıyla 2-hidroksietilamino propilen glükol fonksiyonlu bor-spesifik reçine sentezlenerek bor adsorplama yeteneği incelenmiştir. 2-hidroksietilamino propilen glükol (HEP) glisidolün molce fazla etanolaminle NMP çözücü ortamında reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Süspansiyon polimerizasyonu ile küresel formda (210-420 μm) GMA (0,4 mol), MMA (0,5 mol), DVB (0,1 mol) terpolimeri ile HEP reaksiyona sokulmuştur. Ele geçen 2- hidroksietilamino propilen glükol fonksiyonlu (1,82 mmol/g) terpolimer daha önce rapor ettiğimiz iminodipropilen glükol fonksiyonlu reçineler kadar sulu çözeltiden eser miktardaki borun gideriminde etkili olmuştur (Gazi ve Bıçak, 2008). Şekil 2.25'de görüldüğü gibi yapıya bor bağlanması iki şekilde gerçekleşebilir.



Şekil 2.25. R-GMD2 Reçinesinin borla kompleks oluşumu (anyonik borat esteri ve nötral bor esteri oluşumu) (Gazi ve Bıçak, 2008).

Kimmins vd.,(2014) tarafından fotopolimerize edilmiş GMA içeren poliHIPE malzemeleri, bir dizi amin nükleofil ile sonradan işlevselleştirilmiştir (Şekil 2.26)(Kimmins vd., 2014).



Şekil 2.26. GMA bazlı poliHIPE'lerin aminlerle işlevselleştirilmesi (Kimmins vd., 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) sentezinde monomerler olarak glisidil metakrilat (GMA, %97, Aldrich), stiren (S, %99, Aldrich) kullanılmadan önce inhibitörleri uzaklaştırılması için bazik alümina kolondan geçirilmiştir. Stabilizör olarak sodyum dodesil sülfat (SDS, Merck) başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS, Merck) kullanılmıştır.

PSGMA modifikasyonunda, 1,2-bis(3-aminopropilamino)etan (BAPE, %95, Aldrich), N,N'-dimetiletilediamin (NMEA, %95, Aldrich), N-(2-hidroksietil)etilendiamin (HEA, %99, Sigma), N-metil-D-glukamin (NDMG, Fluka), N,N-dimetilformamid (DMF, %99, Sigma-Aldrich), glisidol (%96, Aldrich) ve borik asit (H_3BO_3 , %99, Alfa-Aesar) kullanılmıştır.

PSGMA adsorpsiyon çalışmalarında, polivinil alkol (PVA, M_w : 130.000), (1-hekzadesil)trimetilamonyum bromür (CTAB, %98, Sigma-Aldrich) ve metil oranj (MO, Carlo Erba) kullanılmıştır.

Sentezler boyunca çift distile su kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Dinamik ışık saçılım spektrometresi (DLS): Sentezlenen latekslerin çapları ve polidispersite indeks değerleri (PDI), ultrasonik banyoda degaz işlemi uygulandıktan sonra oda koşullarında 3 tekrarlı Malvern ALV/CGS-3 cihazı ile 90° açı kullanılarak ölçülmüştür.

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA): Termal analiz çalışmalarında Seiko SII EXSTAR600 model TGA cihazı kullanılmıştır. Analiz $15^\circ C/dk$ sıcaklık artış hızı ile $30-700^\circ C$ aralığında $200 mL/dk$ akış hızında N_2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Sentezlenmiş, modifiye edilmiş partiküllerin yüzey morfolojisi JEOL JSM 5600 marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS): Modifikasyonlar sonucu partiküllerin içerisindeki elementleri kalitatif ve kantitatif olarak tayin etmek için Thermo iCAP RQ ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

Organik elementel analizör (CHNS/O): Modifikasyonlar sonucu karbon, hidrojen ve azot, miktarlarının tayini için Perkin Elmer 2400 Series II cihazı kullanılmıştır.

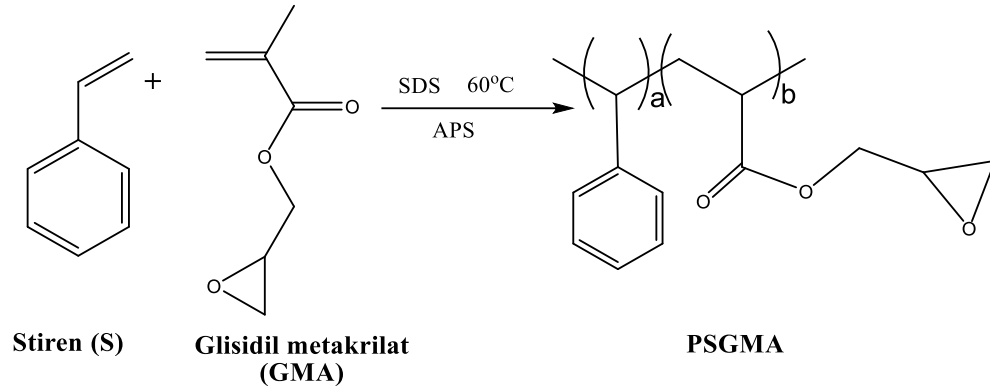
UV-vis spektrofotometre (UV-vis): Sentezlenen partiküllerin adsorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 kullanılarak 200-700 nm'de 25 °C sıcaklıkta kaydedilmiştir.

Elektro-eğirme cihazı: Sentezlenen latekslerin nanofiber formunu üretmek için 1-30 kV aralığında çalışabilen Ne200 elektrospinning Device Nanospinner cihazı kullanılmıştır.

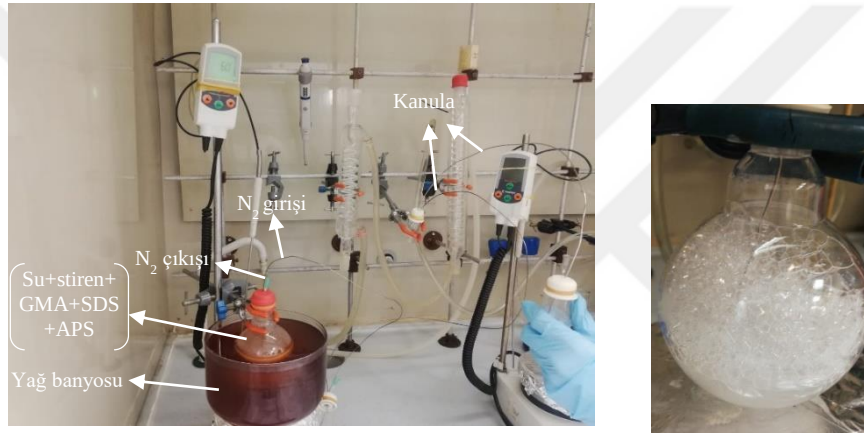
3.3. DeneySEL Çalışmalar

3.3.1. Poli(stiren-glisidil metakrilat) sentezi

Uygun hacimli cam balona SDS tartılarak çözücü ilave edilmiştir. 10 dakika boyunca 400 rpm devirde azot ortamında karıştırılmıştır (Şekil 3.2b). Stiren ortama aktararak 20 dakika daha azotlama işlemine devam edilmiştir. 60 °C deki yağ banyosuna balon alınarak APS ilave edilmiştir. 300 dakika sonunda GMA balona ilave edilmiştir. 400 rpm devirde 24 saat boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir (Şekil 3.2a). Polimerizasyon mekanizmasına Şekil 3.1’de yer verilmiştir. Elde edilen poli(stiren-glisidil metakrilat) PSGMA latekslerinin saflaştırma işlemleri, saf su ile üç kez 15.000 rpm’de 10 dakika boyunca santrifüj ile yapılmış ve elde edilen çökelti dondurularak kurutulmuştur. Daha sonra modifikasyon işlemlerine geçilmiştir.



Şekil 3.1. PSGMA sentez mekanizması.



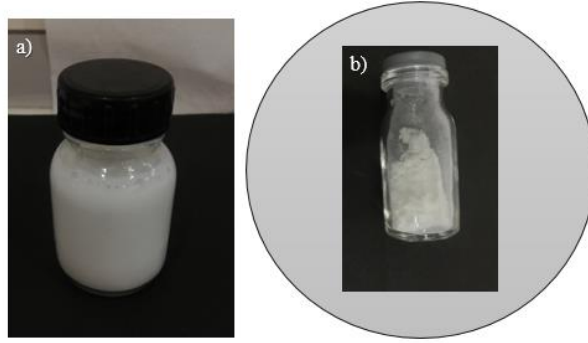
Şekil 3.2. PSGMA sentez düzeneği (a) ve SDS çözeltisinin azotlanması (b).

PSGMA sentezinde stiren miktarı sabit tutularak GMA miktarını değiştirilmiş ve sentezlerde kullanılan miktarlar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Sentezler sonunda elde edilen latekslerin DLS ve SEM analizleri yapılarak, sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.1. PSGMA lateks sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları.

	Stiren	GMA	APS	SDS	Su
MI-10	5 mL	3 mL	0,1 g	0,06 g	70 mL
MI-11	5 mL	5 mL	0,1 g	0,06 g	70 mL
MI-12	5 mL	7 mL	0,1 g	0,06 g	70 mL

PSGMA lateksi sentezlendiğinde partiküller nanometre boyutunda olduğundan Şekil 3.3a'daki gibi süt görünümlüdür. Saflaştırma işlemi yapıldıktan sonra partiküller dondurularak kurutulmuş ve lateks katı halde (Şekil 3.3b) muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. PSGMA lateks (a) ve kurutulmuş PSGMA lateks (b).

Sentezlenen latekslerin DLS sonuçları incelenerek; partikül ebatlarının değişimleri ve polidispersite indeksi (PDI) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar SEM görüntüleriyle de desteklenmiştir. Daha sonra MI-10, MI-11 ve MI-12 kodlu PSGMA lateksleri NMDG ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen yapılar bor adsorpsiyonu çalışmasında kullanılmıştır. Bu adsorpsiyon işlemi sonucunda partiküllerin termogravimetrik analizlerinden yapılarındaki bor oksit (B_2O_3) miktarları tayin edilmiştir. Üç lateksin sonuçları karşılaştırıldığında MI-11 kodlu lateksin % B_2O_3 miktarının diğerlerine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında, MI-11 kodlu lateks kullanılarak farklı modifikasyon işlemleri yapılmış ve bor adsorpsiyonu çalışmalarına geçilmiştir.

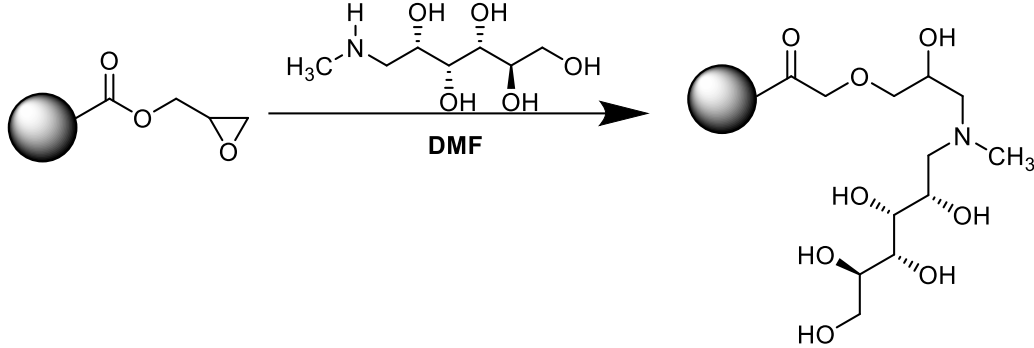
3.3.2. PSGMA latekslerinin modifikasyonları

PSGMA lateksinin yüzeyindeki epoksi halkasının açılması sağlanarak yapıdaki hidroksil uçlarının arttırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapısında hidroksil grupları bulunduran aminli yapılar (NMDG, BAPE, HEA ve NMEA) seçilmiştir. Modifikasyon sonrasında adsorpsiyon çalışmalarına geçilmiştir.

3.3.2.1. N-metil-D-glukamin (NMDG) ile modifikasyonu

PSGMA lateksinden 0,5 g alınıp, NMDG'den 2,5 g alınarak üzerine 40 mL DMF çözücü ilave edilmiş ve 80 °C'de, 48 saat boyunca 500 rpm hızında yağ banyosunda karıştırılmıştır. Ardından modifiye lateksler üç kez saf su ile yıkanarak 25000 rpm hızda santrifüj edilip,

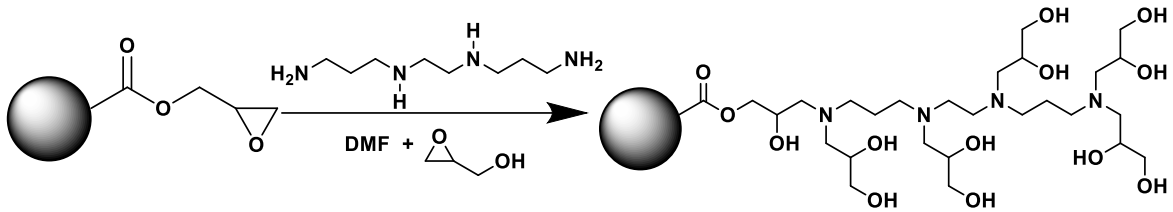
dondurularak kurutma işlemi uygulanmıştır. Modifikasyon mekanizması Şekil 3.4’de görüldüğü gibi aminli grubun epoksi yapıya saldırarak açmasıyla gerçekleşir.



Şekil 3.4. PSGMA’nın NMDG ile modifikasyonu.

3.3.2.2. 1,2-Bis(3-aminopropilamino)etan (BAPE) ile modifikasyonu

PSGMA lateksinden 0,45 g alınıp üzerine 35 mL BAPE ilave edilmiştir. 24 saat boyunca oda sıcaklığında sonrasın da 2 saat 90 °C yağ banyosunda 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Ardından modifiye lateksler üç kez saf su ile yıkanarak 25000 rpm hızda santrifüj edilip, dondurularak kurutma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen lateksden 0,45 g alınıp 6 mL DMF ve 2 mL glisidol ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında sonrasında 60 °C yağ banyosunda 500 rpm hızda karıştırılmıştır. 25000 rpm de 20 dk boyunca 3 kez yıkama işlemi yapıp dondurarak kurutma işlemi uygulanmıştır. Modifikasyon mekanizması Şekil 3.5’de görüldüğü gibi aminli grubun epoksi yapıya saldırarak açmasıyla gerçekleşmiştir.

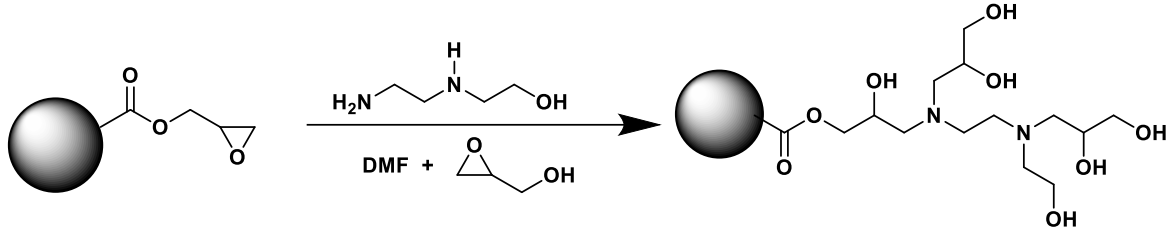


Şekil 3.5. PSGMA’nın BAPE ile modifikasyon mekanizması.

3.3.2.3. N-(2-Hidroksietil)etilendiamin (HEA) ile modifikasyonu

PSGMA lateksinden 0,45 g alınıp üzerine 35 mL HEA ilave edilmiştir. 24 saat boyunca oda sıcaklığında sonrasın da 2 saat 90 °C yağ banyosunda 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Ardından modifiye lateksler üç kez saf su ile yıkanarak 25000 rpm hızda santrifüj edilip, dondurularak kurutma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen lateksden 0,45 g alınıp 6 mL DMF

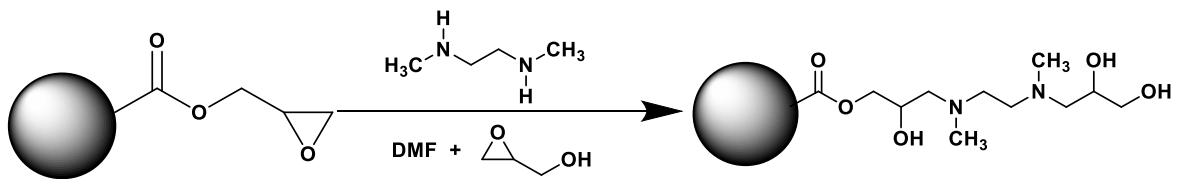
ve 2 mL glisidol ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında sonrasında 60 °C yağ banyosunda 500 rpm hızda karıştırılmıştır. 25000 rpm de 20 dk boyunca 3 kez yıkama işlemi yapıp dondurarak kurutma işlemi uygulanmıştır. Modifikasyon mekanizması Şekil 3.6'da görüldüğü gibi aminli grubun epoksi yapıya saldırarak açmasıyla gerçekleşmiştir.



Şekil 3.6. PSGMA' nın HEA ile modifikasyon mekanizması.

3.3.2.4. N,N'-Dimetiletilendiamin (NMEA) ile modifikasyonu

PSGMA lateksinden 0,45 g alınıp üzerine 35 mL NMEA ilave edilmiştir. 24 saat boyunca oda sıcaklığında sonrasında da 2 saat 90 °C yağ banyosunda 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Ardından modifiye lateksler üç kez saf su ile yıkanarak 25000 rpm hızda santrifüj edilip, dondurularak kurutma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen lateksden 0,45 g alınıp 6 mL DMF ve 2 mL glisidol ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında sonrasında 60 °C yağ banyosunda 500 rpm hızda karıştırılmıştır. 25000 rpm de 20 dk boyunca 3 kez yıkama işlemi yapıp dondurarak kurutma işlemi uygulanmıştır. Modifikasyon mekanizması Şekil 3.7'de görüldüğü gibi aminli grubun epoksi yapıya saldırarak açmasıyla gerçekleşmiştir. Çalışma boyunca yapılan tüm modifikasyonlar Çizelge 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.7. PSGMA'nın NMEA ile modifikasyon mekanizması.

Çizelge 3.2. Farklı oranlardaki PSGMA sonrası modifikasyon çalışmaları.

	1. İŞLEM	2. İŞLEM
MI-10	MI-10 (0,5 g) + NMDG (2,5 g) + DMF (40 mL) (MI-10a.1)	
MI-11a	MI-11 (0,5 g) + NMDG (2,5 g) + DMF (40 mL) (MI-11a.1)	
MI-11b	MI-11 (0,45 g) + BAPE (35 mL) (MI-11b.1)	MI-11.b.1 (0,45 g) + 6 mL DMF + 2 mL glisidol (MI-11b.2)
MI-11c	MI-11 (0,45 g) + HEA (35 mL) (MI-11c.1)	MI-11.c.1 (0,45 g) + 6 mL DMF + 2 mL glisidol (MI-11c.2)
MI-11d	MI-11 (0,45 g) + NMEA (35 mL) (MI-11d.1)	MI-11.d.1 (0,45 g) + 6 mL DMF + 2 mL glisidol (MI-11d.2)
MI-12	MI-11 (0,5 g) + NMDG (2,5 g) + DMF (40 mL) (MI-12a.1)	

PSGMA latekslerinin aminli gruplar içeren yapılarla modifikasyonlarının başarılı olduğunu Çizelge 4.5’de yer alan elementel analiz sonuçlarından %N verilerine bakılarak teyit edilmiştir.

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.4.1. Borik asit adsorpsiyonu

Borik asit adsorpsiyonunda –OH grubu oldukça spesifik bir gruptur. PSGMA lateks yüzeyi farklı miktarda –OH grubu içeren kimyasallarla modifiye edilerek borik asit adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır.

MI-10a.1, MI-11a.1, MI-11b.2, MI-11c.2, MI-11d.2, MI-12a.1, kodlu latekslerden 0,5 g alınıp, pH değeri 8,5 olan 0,3 M H₃BO₃ den 20 mL ilave edilir ve 1 gün boyunca 400 rpm devirde karıştırılır. Su ile 3 kez santrifüj yapıp kurutulmuştur. Yeni oluşan polimerlerin

kodları MI-10a.2, MI-11a.2, MI-11b.3, MI-11c.3, MI-11d.3, MI-12a.2 olarak kaydedilmiştir.

Borik asit adsorpsiyonundan sonra her bir yapının SEM görüntüleri, TGA sonuçları, ICP-MS ve elementel analiz verileri incelenmiştir.

3.4.2. Metil oranj adsorpsiyonu

Tekstil ürünlerinin boyama işlemlerinde organik kirletici olarak fazlaca karşımıza çıkan MO yüksek ppm değerlerine ulaştığında başta atık sulardan etkilenen canlılar olmak üzere pek çok çevresel tehlikenin sinyalini vermektedir. Bu tür organik kirleticilerin doğaya zararını en aza indirmek için farklı adsorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu doğrultuda sentezlenen PSGMA lateksinin epoksi grubu ile MO boyasının anyonik grubu arasında iyon-dipol etkileşiminden yararlanılarak PSGMA içeren PVA nanolifi sentezlenip MO adsorpsiyonu amaçlanmıştır.

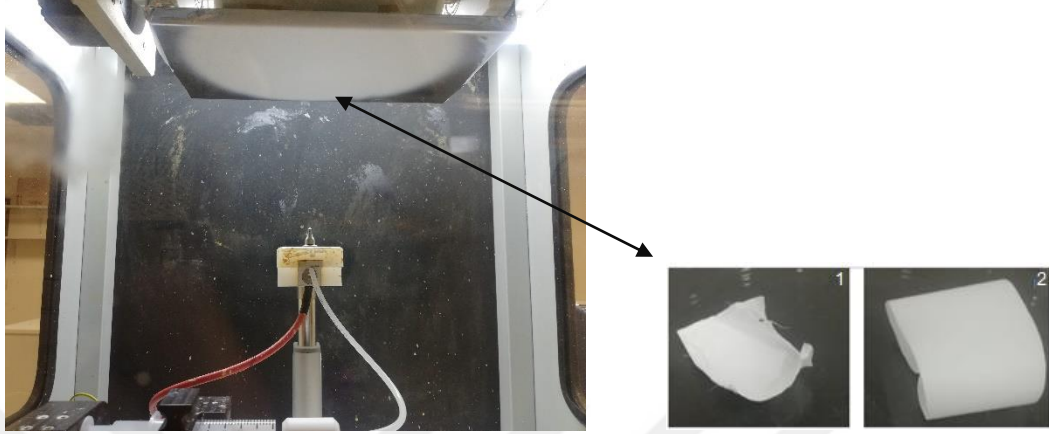
3.4.2.1. Elektro-eğirme yöntemiyle PVA nanolif sentezi

Cam bir şişe içerisine 10 ml saf su konulmuş ve üzerine 0,6 g PVA ilave edilmiştir. 90 °C lik yağ banyosuna alınarak 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda oda koşullarına gelinceye kadar beklenmiş ve sonrasında 50 mg CTAB ilavesi yapılarak homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Daha sonra elektro-eğirme cihazının ayarları yapılmış (Yüksek voltaj: 17 kw, yükseklik: 12 cm, akış hızı: 0,8 mL/saat) ve karışım cihaza konularak püskürtme ile yüzeyde nanolif oluşumu sağlanmıştır.

3.4.2.2. Elektro-eğirme yöntemiyle PVA-PSGMA nanolif sentezi

Cam bir şişe içerisine 10 ml saf su konulmuş ve üzerine 0,6 g PVA ilave edilmiştir. 90 °C lik yağ banyosuna alınarak 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda oda koşullarına gelinceye kadar beklenmiş ve sonrasında 50 mg CTAB ve 60 mg PSGMA ilavesi yapılarak homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Daha sonra elektro-eğirme cihazının ayarları yapılmış (Yüksek voltaj: 18 kw,

yükseklik: 12 cm, akış hızı: 0,8 mL/saat) ve karışım cihaza konularak püskürtme ile yüzeyde nanolif oluşumu sağlanmıştır. Elektro-eğirme düzeneği Şekil 3.8a de ve elde edilen nanolif Şekil 3.8b’de gösterilmiştir.



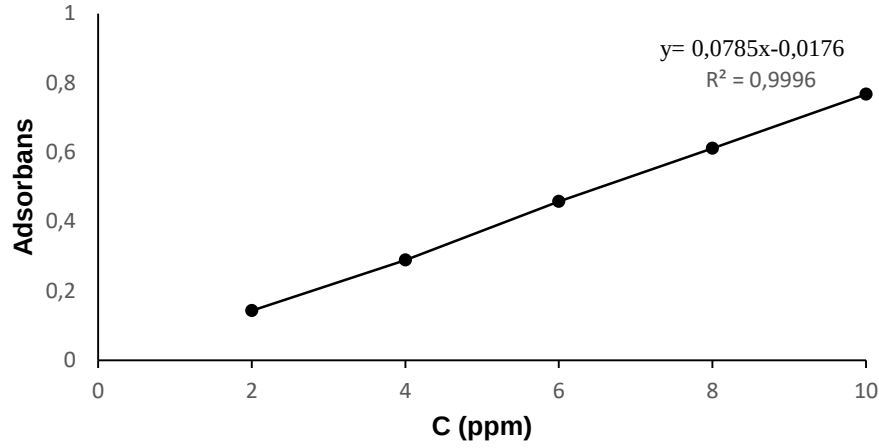
Şekil 3.8. Elektro-eğirme cihazının püskürtme düzeneği (a) ve elde edilen PVA (1) ve PVA-PSGMA (2) nanoliflerinin görüntüsü (b).

3.4.2.3. UV-vis spektrofotometre ile yapılan çalışmalar

İlk olarak MO boyasının kalibrasyon grafiği çizilerek, kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Bunun için farklı derişimlerde MO boya çözeltileri hazırlanarak (2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm ve 10 ppm olmak üzere 5 farklı derişim), Uv-vis spektrofotometresi ile 700-200 nm dalga boyunu aralığında taranarak maksimum adsorbans dalgaboyu (λ_{maks}) 464 nm olarak belirlenmiştir. Ölçümler 464 nm dalga boyunda yapılmış ve kalibrasyon grafiği oluşturularak (Çizelge 3.3), kalibrasyon denklemi $y = 0,0785x - 0,0176$ elde edilmiştir (Şekil 3.9).

Çizelge 3.3. Metil oranjın adsorbans-derişim verileri (λ_{maks} 464 nm).

Adsorbans (A)	C (ppm)
2,00	0,1427
4,00	0,2891
6,00	0,4584
8,00	0,6108
10,00	0,7674



Şekil 3.9. Metil oranjın kalibrasyon grafiği.

Kalibrasyon grafiği ve kalibrasyon denklemleri elde edildikten sonra PVA ve PVA-PSGMA nanoliflerinin MO adsorpsiyon çalışmalarına geçilmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmaları ağzı kapalı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. 10 ppm derişimde 10 mL MO boya çözeltisi üç ayrı şişeye konulmuştur. İkinci ve üçüncü şişelere sırasıyla PVA ve PVA-PSGMA nanolifleri ikişer mg tartılarak eklenmiştir. 200 rpm'de 24 saat boyunca karıştırılarak adsorpsiyon işlemi tamamlanmıştır. 24 saatin sonunda çözeltilerden numune alınarak UV-vis spektrofotometre ölçümleri yapılmış ve hem çözeltilerdeki turuncu rengin giderimine hem de spektruma bakılarak PVA ve PVA-PSGMA nanoliflerinin MO adsorpsiyonda başarılı olduğuna karar verilmiştir. PVA ve PVA-PSGMA nanolifleri karşılaştırıldığında ise PSGMA lateks içeren (PVA-PSGMA) nanolifin adsorpsiyonda daha üstün performans sergilediği görülmüştür. Bu aşamadan sonra boya çözelti derişimi, çözelti pH değeri, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık değiştirilerek optimum adsorpsiyon koşulları için sistematik çalışmalar yapılmıştır. Bu koşullar altında hem PVA hem de PVA-PSGMA nanoliflerinin MO adsorpsiyon çalışmaları yapılmış, $q(\text{mg/g})$ ve $\%w$ değerleri hesaplanarak karşılaştırma yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PSGMA Latekslerinin Karakterizasyonları

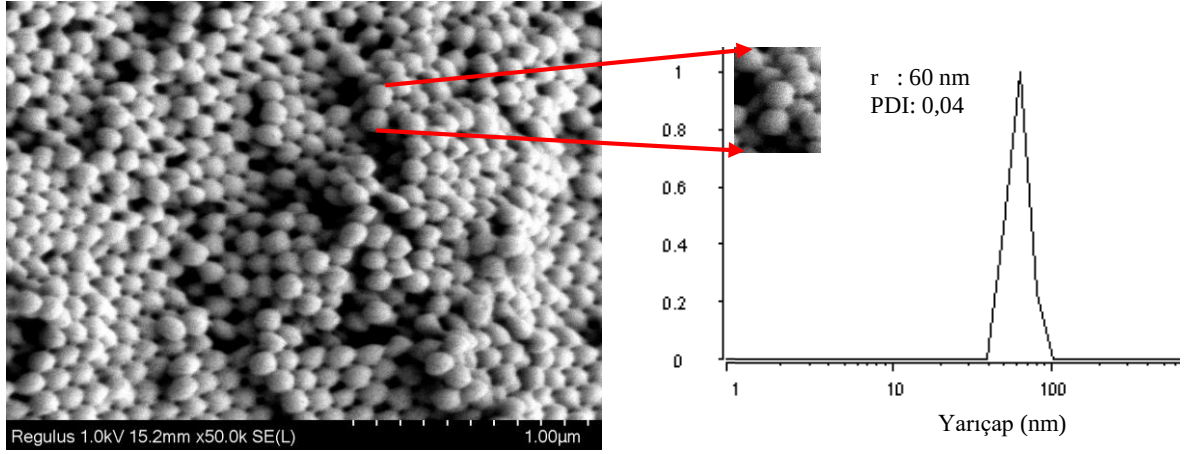
Farklı GMA oranlarında sentezlenen PSGMA latekslerinin (MI-10, MI-11 ve MI-12) partikül boyutları ve PDI değerleri DLS cihazı ile incelenmiştir. DLS sonuçları ve SEM görüntüleri Şekil 4.1, 4.2, 4.3’de verilerek karşılaştırma yapılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

MI-10 kodlu lateksin SEM görüntülerine bakıldığında partikül çaplarının yaklaşık 110 nm olduğu ve partiküllerin oldukça monodisperse bir dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. DLS sonuçlarında ise lateks yarıçapının 60 nm (çap 120 nm) ve PDI değerinin 0,04 olduğu görülmüştür. SEM ve DLS analiz sonuçları birbirini destekler niteliktedir. Aynı analizler MI-11 ve MI-12 kodlu lateksler içinde yapılmış ve benzer sonuçlara ulaşılmıştır. MI-11 kodlu lateksin DLS analizine göre yarıçapı 74 nm (çap 148 nm), PDI değeri 0,04 ve SEM analizine göre çapı yaklaşık 140 nm olarak tespit edilmiştir. MI-12 kodlu lateks için ise DLS analizine göre yarıçapı 82 nm (çap 164 nm), PDI değeri 0,04 ve SEM analizine göre çapı yaklaşık 160 nm olarak tespit edilmiştir. GMA miktarının artışı ile birlikte partikül çaplarının büyüdüğü analiz sonuçları ile ortaya konulmuştur.

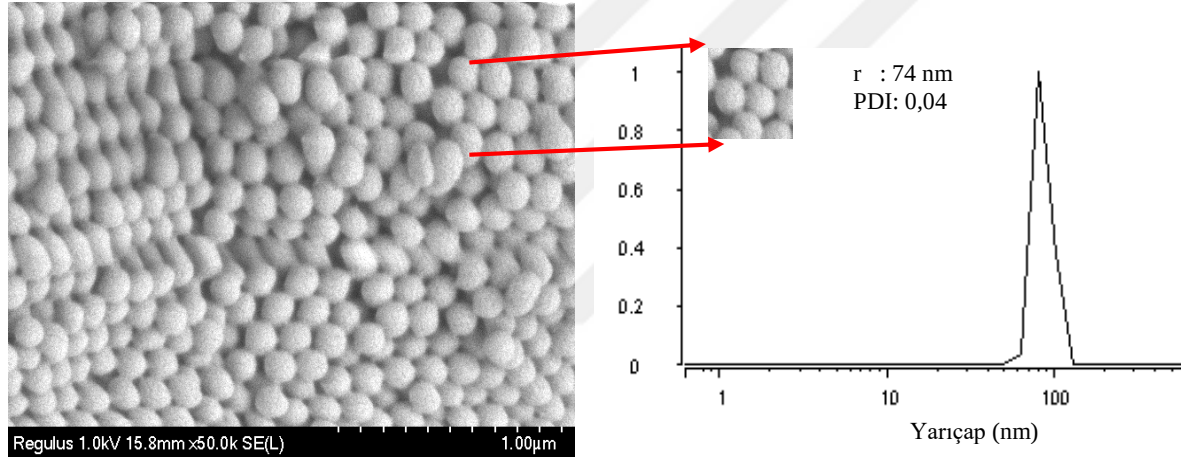
Ayrıca DLS analizinde PDI değerlerinin 0,04 olması sentezlenen polimerimiz oldukça monodispers yapıya sahip olduğunu görmektedir. Bu sonuçlar SEM görüntülerindeki partikül çaplarının neredeyse aynı olmasıyla desteklenmiştir.

Çizelge 4.1. PSGMA latekslerinin DLS ve SEM sonuçları.

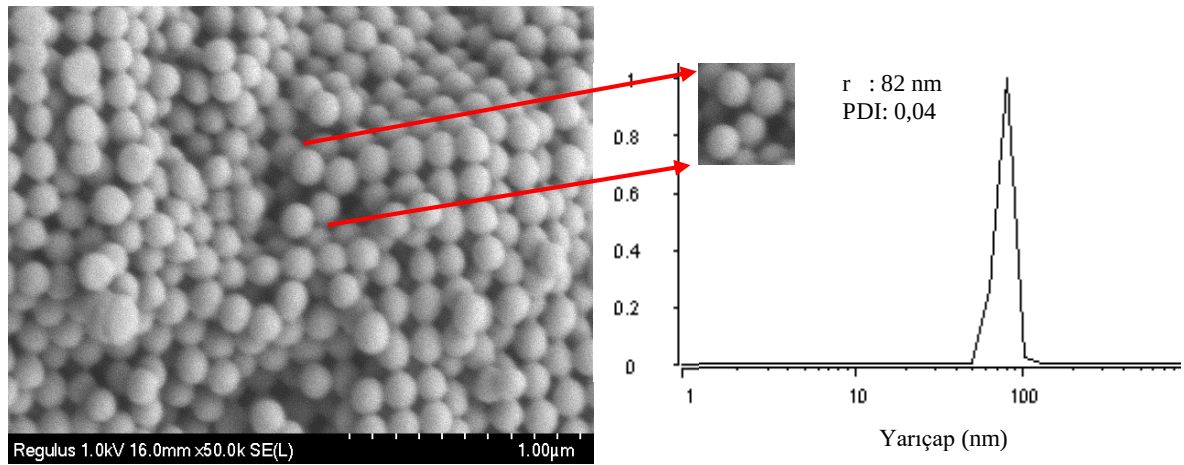
Polimer Kodu	DLS yarıçap (nm)	PDI (μ_2/T^2)	SEM çap (nm)
MI-10	60 nm	0,04	110 nm
MI-11	74 nm	0,04	140 nm
MI-12	82 nm	0,04	160 nm



Şekil 4.1. MI-10 kodlu PSGMA lateksinin SEM görüntüsü ve DLS analizi.

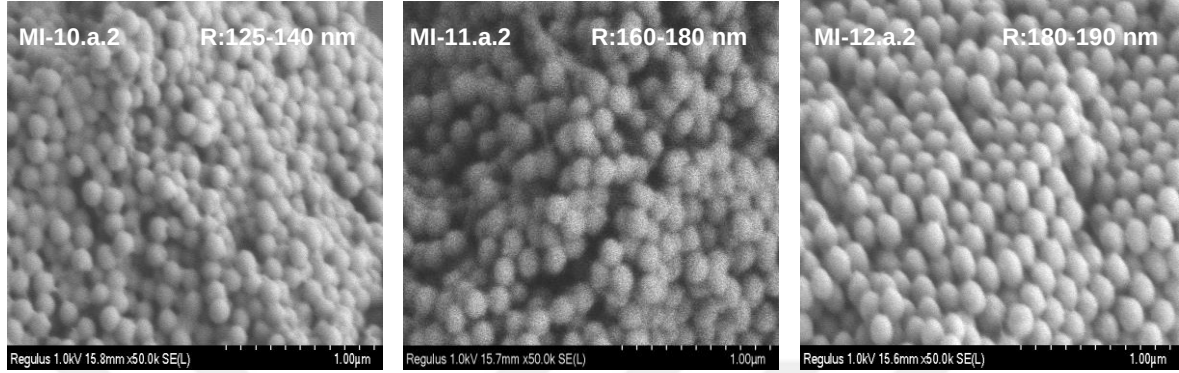


Şekil 4.2. MI-11 PSGMA lateksinin SEM görüntüsü ve DLS analizi.



Şekil 4.3. MI-12 kodlu PSGMA lateksinin SEM görüntüsü ve DLS analizi.

MI-10, MI-11 ve MI-12 kodlu polimerlerin Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi borik asit adsorpsiyonu işleminden sonra SEM görüntülerine bakılarak partikül ebatlarındaki değişim karşılaştırılır (Şekil 4.4).



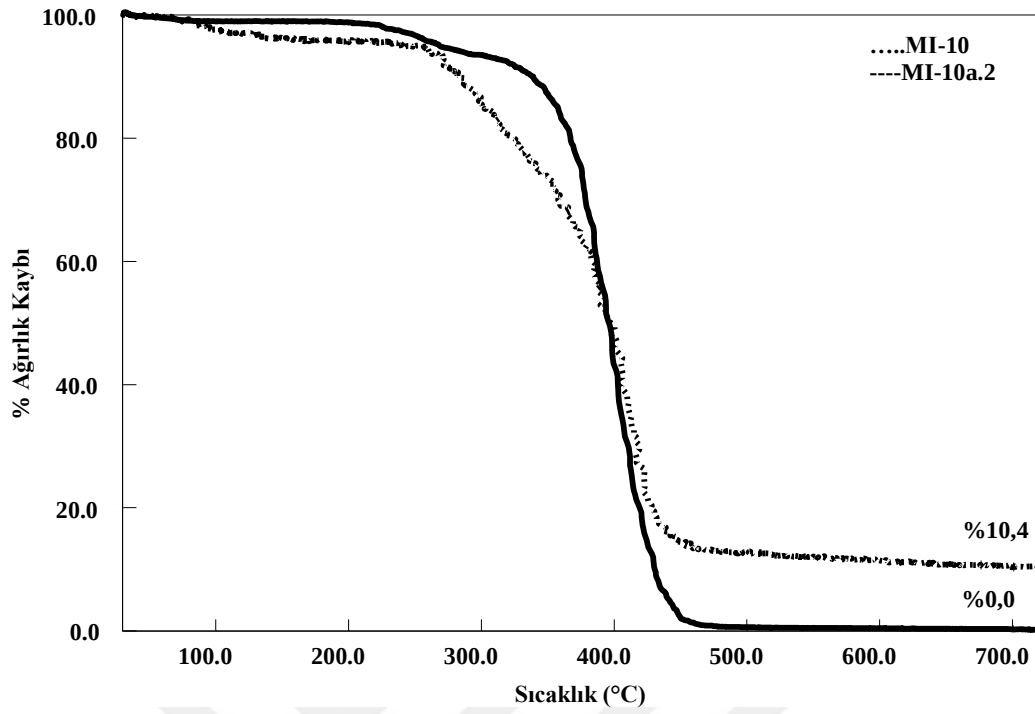
Şekil 4.4. MI-10, MI-11 ve MI-12 kodlu polimerlerin NMDG modifikasyonu ve bor adsorpsiyonu işlemlerinden sonra SEM görüntüleri.

Çizelge 4.2. MI-10, MI-11 ve MI-12 kodlu latekslerin borik asit adsorpsiyonu öncesi ve sonrası çaplarının karşılaştırılması (SEM analizi).

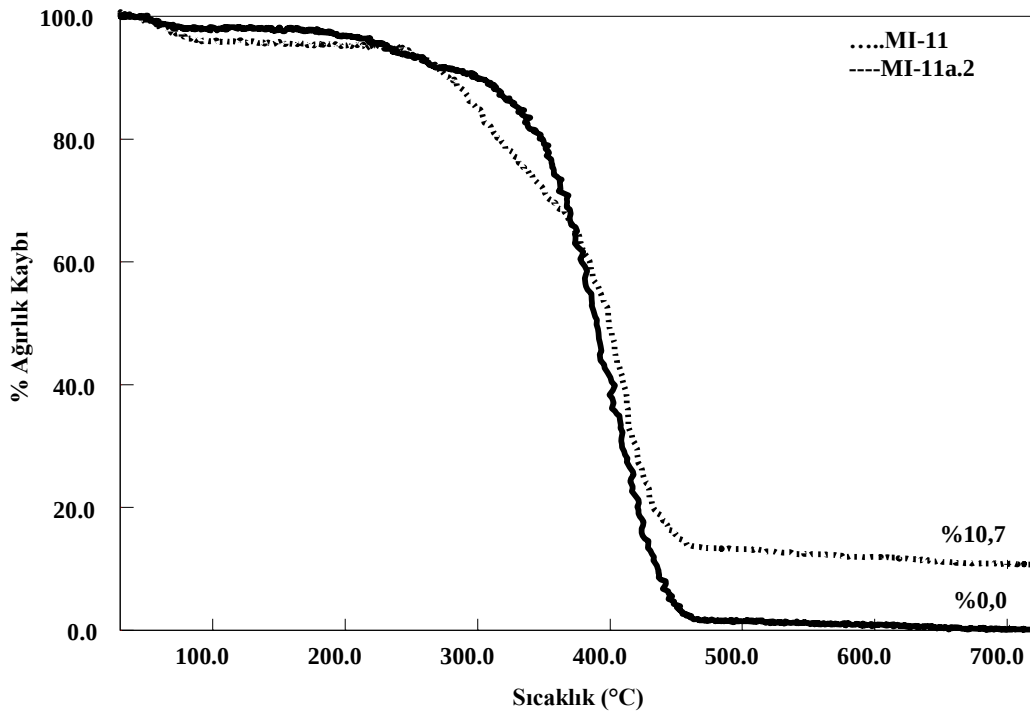
Polimer Kodu	PSGMA	PSGMA-NMDG-BA
MI-10	110 nm	125-140 nm
MI-11	140 nm	160-180 nm
MI-12	160 nm	180-190 nm

Partiküllerin çaplarındaki büyümeye baktığımızda hepsinin belli oranda bor adsorpladığı görülmüştür. Adsorplanan % bor oksit (B_2O_3) miktarının kıyaslamasını yapabilmek için termogravimetrik analize başvurulur.

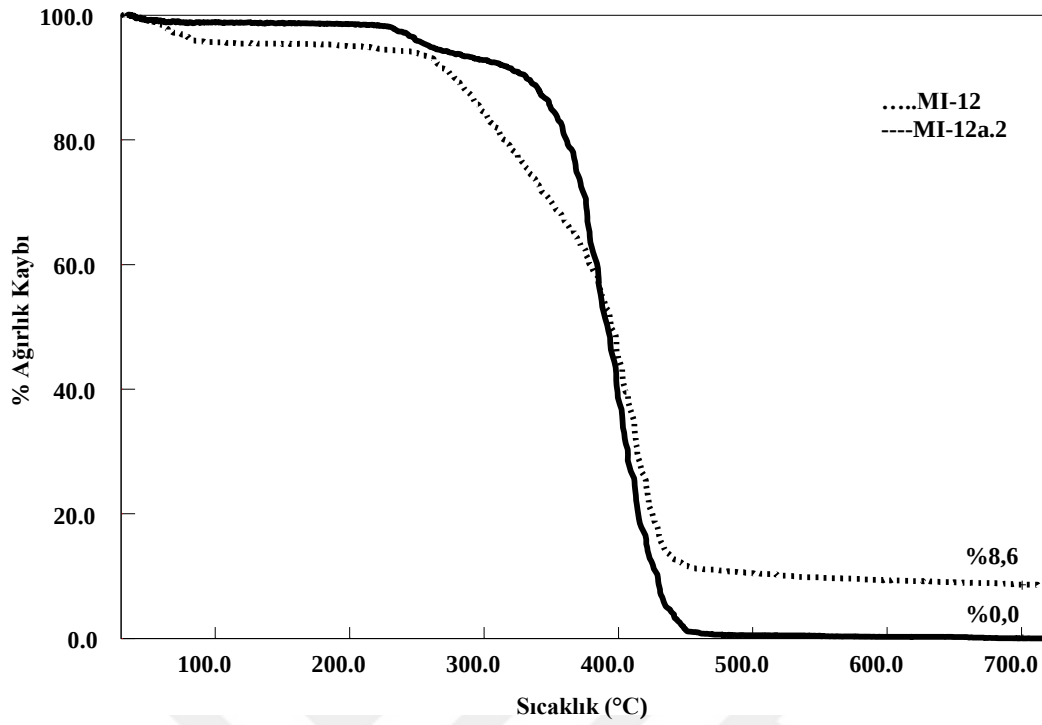
Sentezlenen partiküllerin termogravimetrik analizleri 30-700 °C aralığında 15°C/dk sıcaklık artış hızı ile 200 mL/dk akış hızında azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5, 4.6, 4.7).



Şekil 4.5. MI-10 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve BA adsorpsiyonu sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.



Şekil 4.6. MI-11 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve BA adsorpsiyonu sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.



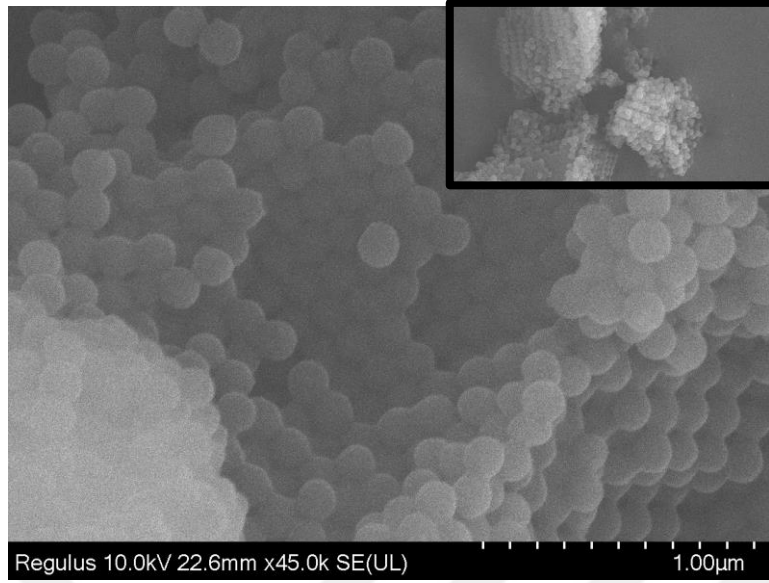
Şekil 4.7. MI-12 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.

Termogravimetrik analizin sonucuna bakıldığında MI-11 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu sonrasında BA adsorpsiyonunun diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Çizelge 4.3’de analiz sonucu kalan % B_2O_3 miktarının karşılaştırılmasına yer verilmiştir.

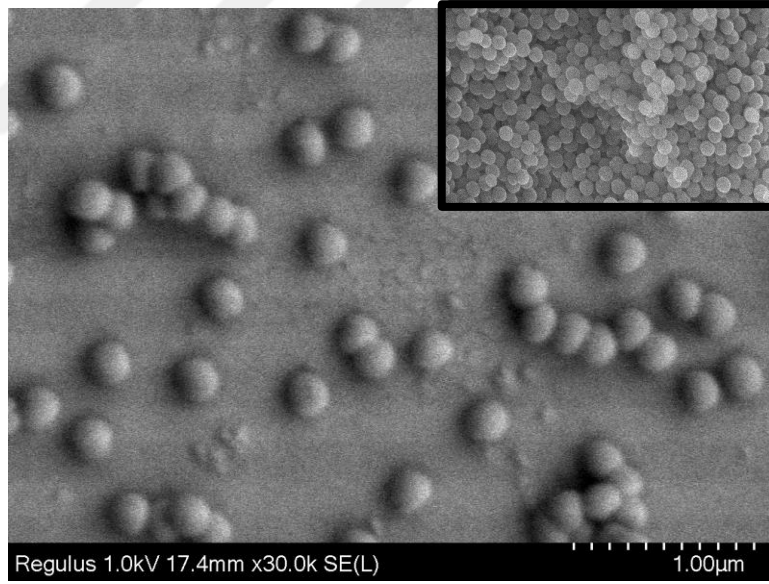
Çizelge 4.3. MI-10, MI-11 ve MI-12 nin NMDG modifikasyonu ve BA adsorpsiyonu sonrasında TGA analizi sonuçlarının karşılaştırılması.

Polimer Kodu	% Bor Oksit Miktarı
MI-10.a.2	10,4
MI-11.a.2	10,7
MI-12.a.2	8,6

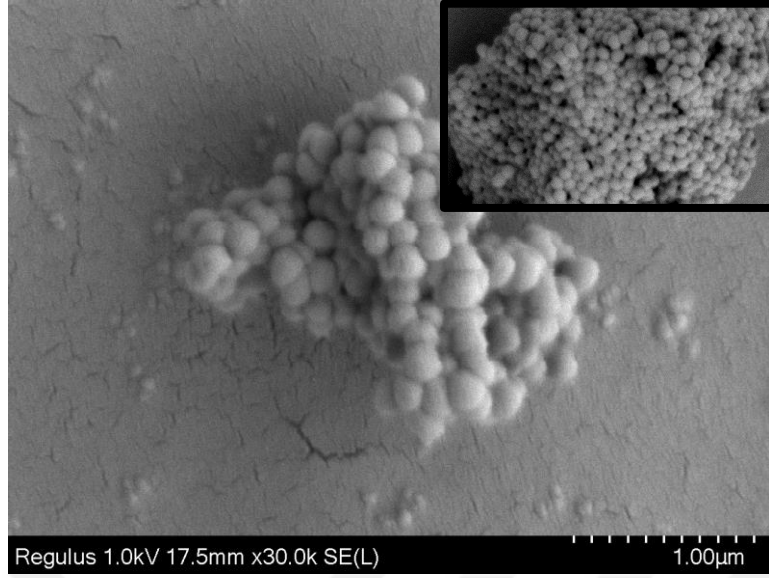
Bu değerlendirmelerden sonra MI-11 kodlu polimer üzerinden diğer modifikasyon işlemlerine geçilir. Bu modifikasyonlardan sonra borik asit adsorpsiyonu uygulanır. SEM görüntülerine Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11’de TGA sonuçlarına Şekil 4.12’de yer verilmiştir.



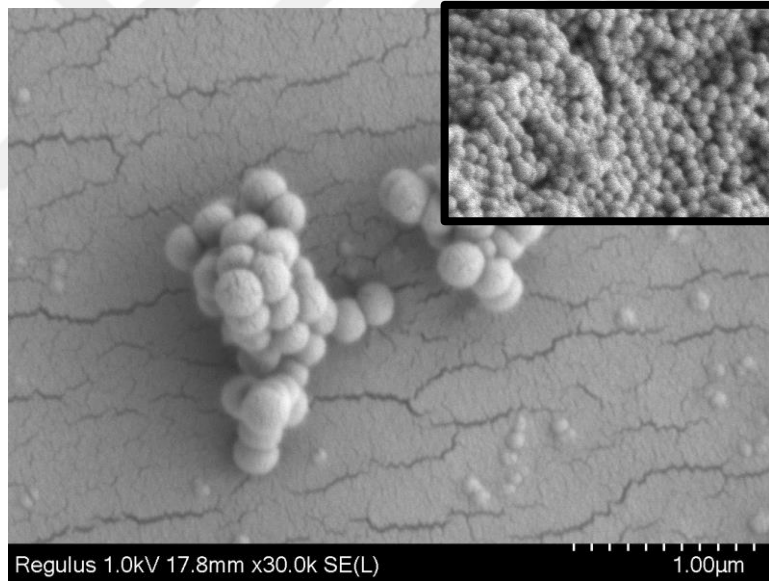
Şekil 4.8. MI-11 kodlu polimerin NMDG modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.9. MI-11 kodlu polimerin BAPE modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.

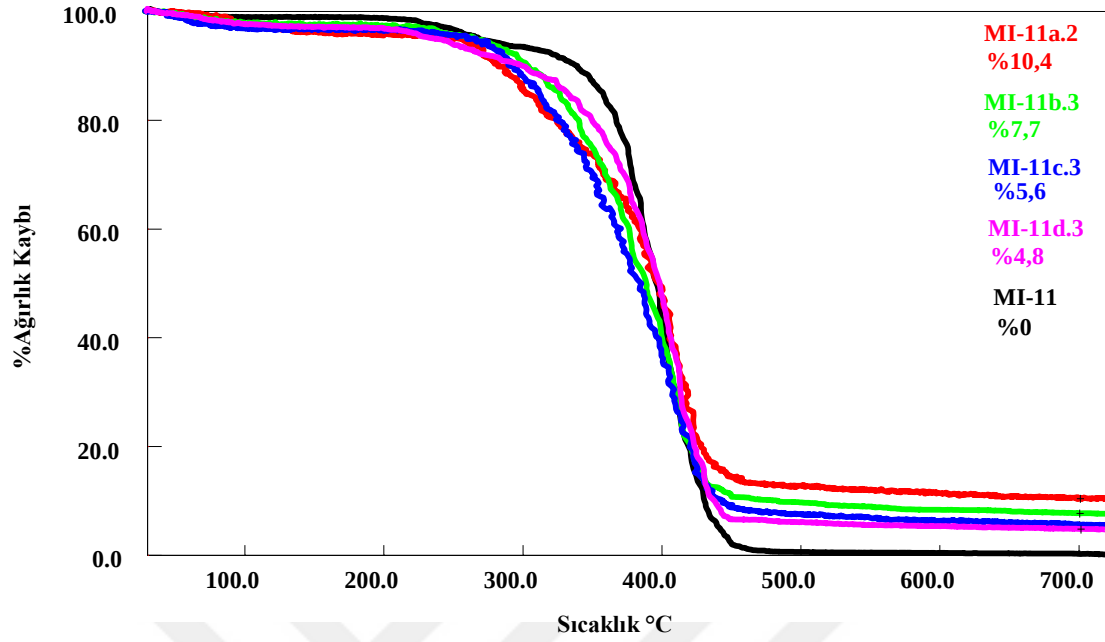


Şekil 4.10. MI-11 kodlu polimerin HEA modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.11. MI-11 kodlu polimerin NMEA modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.

SEM görüntülerine baktığımızda PSGMA'nın modifikasyonları ve borik asit adsorpsiyonundan sonra da monodisper yapı kaybolmamış ve partikül çaplarında artış görülmüştür. Adsorplanan $\%B_2O_3$ miktarının karşılaştırılmasını yapabilmek için termogravimetrik analiz yöntemine geçilmiştir.



Şekil 4.12. MI-11 kodlu polimerin NMDG, BAPE, HEA ve NMEA ile modifikasyonları ve BA adsorpsiyonlarından sonra sıcaklık-% ağırlık kaybı termogramı.

TGA verilerine baktığımızda en belirgin fark PSGMA ham halde bulunduğundan bozunma grafiği 400 °C'ye kadar tek bir ağırlık kaybı vermekteyken diğer modifiye ve BA uygulamasına tabi tutulan PSGMA'da yapısındaki aminli grubunda varlığından dolayı ağırlık kaybı yavaş yavaş gerçekleşmiştir. Bunun haricinde aşama aşama yapıdan önce çözücünün uzaklaştığını daha sonra polimeri oluşturan karbon, oksijen, hidrojen ve aminli grupların uzaklaştığı görülmüştür. Borik asit adsorpsiyon işlemi uygulanmış PSGMA'da sıcaklığın 700 °C ye ulaştığında polimerden uzaklaşmayan yapının olduğunu görmekteyiz. Bu yapının 1400°C de buharlaşma ısısının başladığı bilinen B₂O₃ olduğunu literatürdeki örneklere teyit edilmiştir (Pivkina vd., 2020; Voronetskii vd., 2017). Çizelge 4.4'de kalan %B₂O₃ miktarlarına yer verilmiştir.

Çizelge 4.4. Modifikasyon çeşitlerine göre termogravimetrik analiz sonucunda kalan % bor oksit miktarları.

Polimer Kodu	%B ₂ O ₃ miktarı
MI-11	-
MI-11a.2	10,4
MI-11b.3	7,7
MI-11c.3	5,6
MI-11d.3	4,8

Termogravimetrik analiz sonucunda modifikasyon ajanı olarak seçilen yapılardaki –OH gruplarının farklı konumlarda olmasına bağlı olarak bor adsorbe etme oranlarının farklı olduğu görülmüştür.

4.2. Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen PSGMA latekslerine sırasıyla önce aminli gruplarla modifikasyon işlemi ve sonrasında BA adsorpsiyonu uygulanmıştır. Sentezlenen polimer yapıların %C, %H ve %N miktarları elementel analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Elementel analiz sonuçları (%C, %H ve %N).

Polimer Kodu	%C	%H	%N	Modifiye ajanının formülü
MI-11	67,44	7,13	-	-
MI-11a.2	54,19	7,11	2,12	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₃
MI-11b.3	56,36	7,89	4,37	C ₈ H ₂₂ N ₄
MI-11c.3	57,46	7,96	2,56	C ₄ H ₁₁ N ₂
MI-11d.3	58,94	7,57	3,15	C ₄ H ₁₂ N ₂

Elementel analiz sonuçlarına baktığımızda aminli gruplarla modifikasyon işlemlerinin başarı olduğunu görülmektedir. Modifiye edilmeyen MI-11 kodlu lateksin elementel analiz sonucunda azot içermediği sonucuna varılmıştır. Modifiye edilen

latekslerde %N miktarı 2,12-4,37 arasında değişiklik göstermektedir. Modifikasyon ajanlarındaki aminli grupların farklı sayıda olmasından dolayı %N miktarları her birinde farklı miktarlarda sonuçlar göstermiştir.

4.3. ICP-MS Analiz Sonuçları

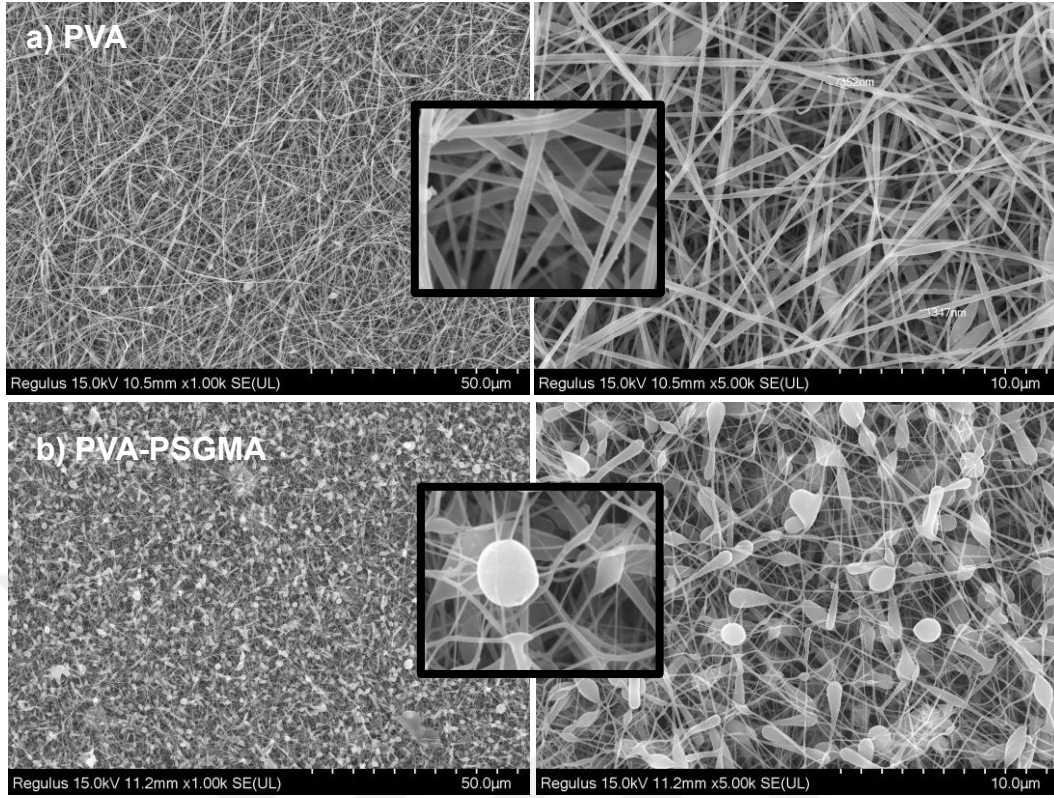
Sentezlenen PSGMA latekslerine sırasıyla önce aminli gruplarla modifikasyon işlemi ve sonrasında BA adsorpsiyonu uygulanmıştır. ICP-MS analiz yöntemi ile adsorplanan %B miktarları tayin edilmiştir. Aminli yapılardaki –OH gruplarının farklı konumlarda ve farklı sayılarda olması adsorplanan %bor miktarların da 0,42 ile 0,95 arasında değişen sonuçlar vermiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. ICP-MS analiz sonuçları (%B).

Polimer Kodu	%B
MI-11.a.2	0,95
MI-11.b.3	0,82
MI-11.c.3	0,62
MI-11.d.3	0,42

4.4 Metil Oranj Adsorpsiyon Çalışmaları

Elektro-eğirme yöntemi ile sentezlenen PVA ve PVA-PSGMA nanoliflerinin SEM görüntülerine baktığımızda PVA nanolifinin (Şekil 4.13a) lif oluşumunda topaklanma olmadığı açıkça görülmüş ve püskürtme işleminin güzel bir gerçekleştiğine karar verilmiştir. PVA-PSGMA nanolifinin oluşumunda PSGMA'nın PVA içerisinde dağılımının gayet başarılı olduğu, nanoliflerin içerisinde küresel partiküllerin oluşumuyla kanıtlanmıştır (Şekil 4.13b).



Şekil 4.13. PVA nanolifi (a) ve PVA-PSGMA nanolifi (b) farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (ölçekler: 50, 10, 5 μm).

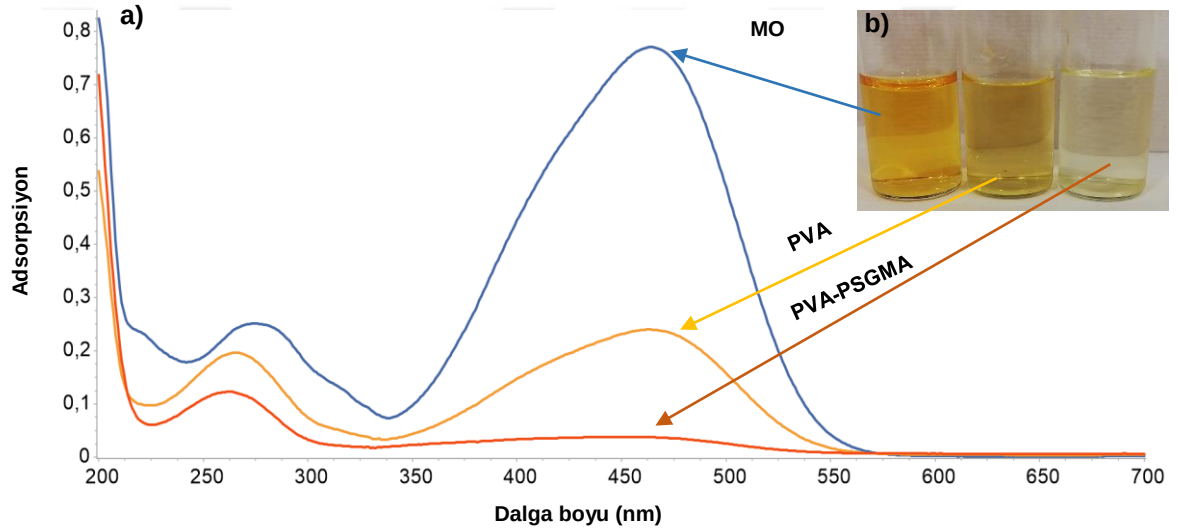
PVA ve PVA-PSGMA nanifleri kullanılarak MO adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. PVA ve PVA-PSGMA nanoliflerinin MO boyası adsorpsiyonu için q (mg/g) ve %w değerleri Denklem 2.1 ve Denklem 2.2 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. PVA ve PVA-PSGMA nanoliflerinin MO boyasını adsorplamasın sonrası UV-vis spektrofotometre sonuçları (adsorban miktarı: 2 mg, MO derişimi: 10 ppm, süre: 24 saat, λ_{maks} 464 nm).

Adsorban adı	Absorbans	q (mg/g)	%w
PVA	0,2416	34,23	68,32
PVA-PSGMA	0,0362	47,77	95,34

UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılarak MO boyasının maksimum adsorpsiyon yaptığı 464 nm dalga boyunda okumalar yapılmış ve spektrum Şekil 4.14a’da verilmiştir. Bu dalga boyunda MO boyasının absorbans değeri 0,7708 iken PVA nanolifinin absorbans değeri 0,2416 ya PVA-PSGMA nanolifinin absorbans değeri 0,0362’ye kadar düşmektedir.

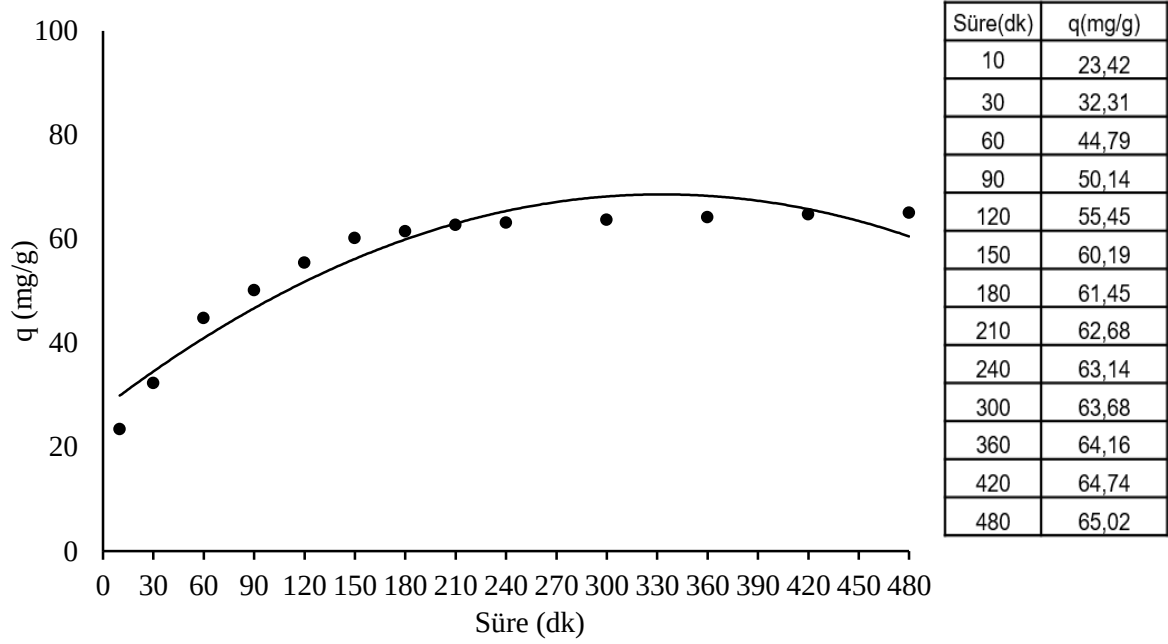
Gerekli hesaplamaları yaptığımızda, PVA nanolifinin adsorpsiyon kapasitesi 34,23 mg/g, PVA-PSGMA nanolifinin adsorpsiyon kapasitesi 47,77 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca %w oranlarına bakıldığında PVA %68 giderim sağlarken PVA-PSGMA %95 giderim sağlamıştır. Böylece PVA-PSGMA nanolifinin MO boyasını daha üstün bir performansla adsorpladığı sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.14b’de bakıldığında adsorpsiyon sonrası alınan dijital görüntülerde bu sonucu destekler niteliktedir. PVA nanolifi içeren şişedeki MO boyasının turuncu rengi açılırken PVA-PSGMA nanolifi içeren şişedeki daha fazla açılarak neredeyse suya yakın bir görüntü almıştır.



Şekil 4.14. MO, PVA ve PVA-PSGMA nanolifinin 464 nm dalga boyunda alınan UV-vis spektrumu (a) ve MO boyasını giderimlerinin dijital görüntüleri (b).

PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonunda daha üstün performans sergilemesinin üzerine adsorpsiyon çalışmaları PVA-PSGMA nanolifi kullanılarak devam edilmiş ve adsorpsiyon için optimum şartlar belirlenmiştir.

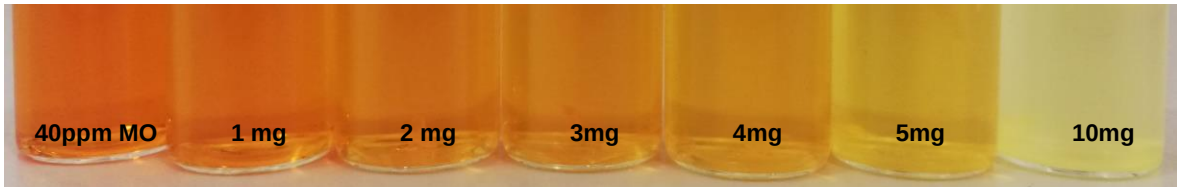
Sürenin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi: Bu çalışma için 4 mg PVA-PSGMA nanolifi alınmış, 40 ppm derişimde 10 mL MO çözeltisi içerisine konularak 200 rpm’de karıştırılmaya başlanmıştır. Belli zaman aralığında numune alınarak UV-vis spektrofotometresinde 464 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur. Absorbans değerleri kullanılarak her bir süre için $q(\text{mg/g})$ değerleri hesaplanmış ve $q-t$ grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q-t grafiği

Şekil 4.15’de görüldüğü gibi 200. dk’dan sonra adsorplanmış madde miktarında neredeyse sabitlenmiştir. Optimum süre olarak 240 dakika belirlenmiştir.

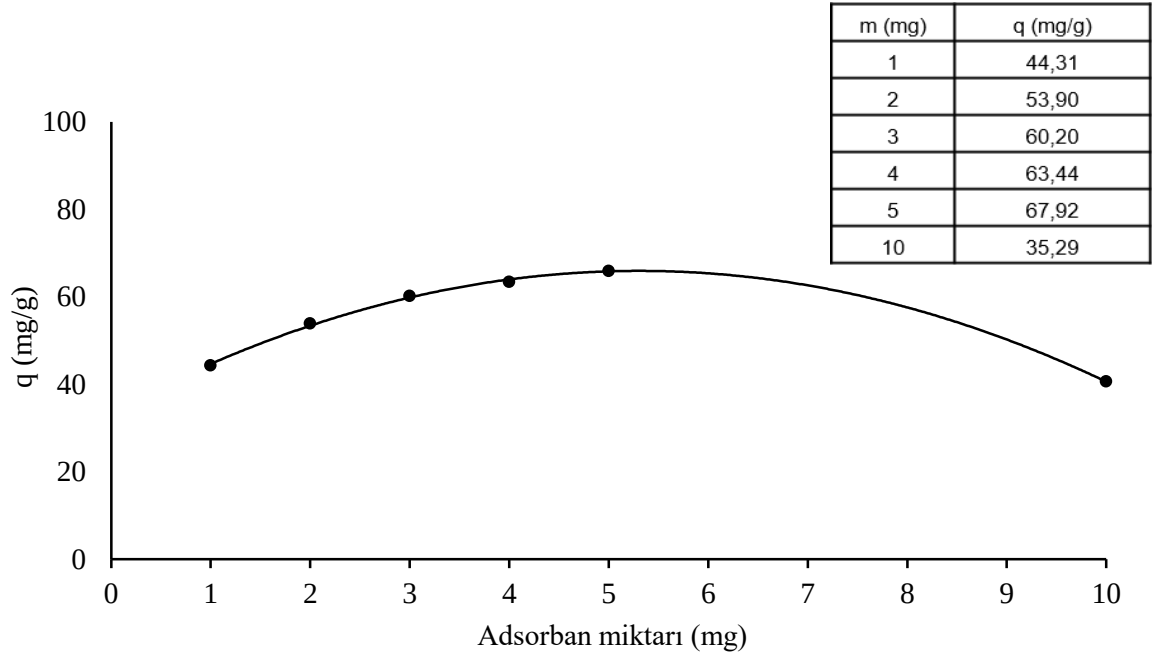
Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi: 1 mg, 2 mg, 3 mg, 4 mg, 5 mg ve 10 mg olmak üzere 6 farklı şişeye PVA-PSGMA nanolifi tartılıp üzerlerine 10’ar mL 40 ppm derişiminde MO çözeltisi eklenmiştir. Oda sıcaklığında 200 rpm’de karıştırmaya bırakılmıştır. 240 dk sonunda çözeltilerin fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 4.16 fotoğraf görüntüleri verilen çözeltiler UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Adsorban miktarı arttıkça boya giderim yüzdesinin de arttığı açık bir şekilde görülmüştür.



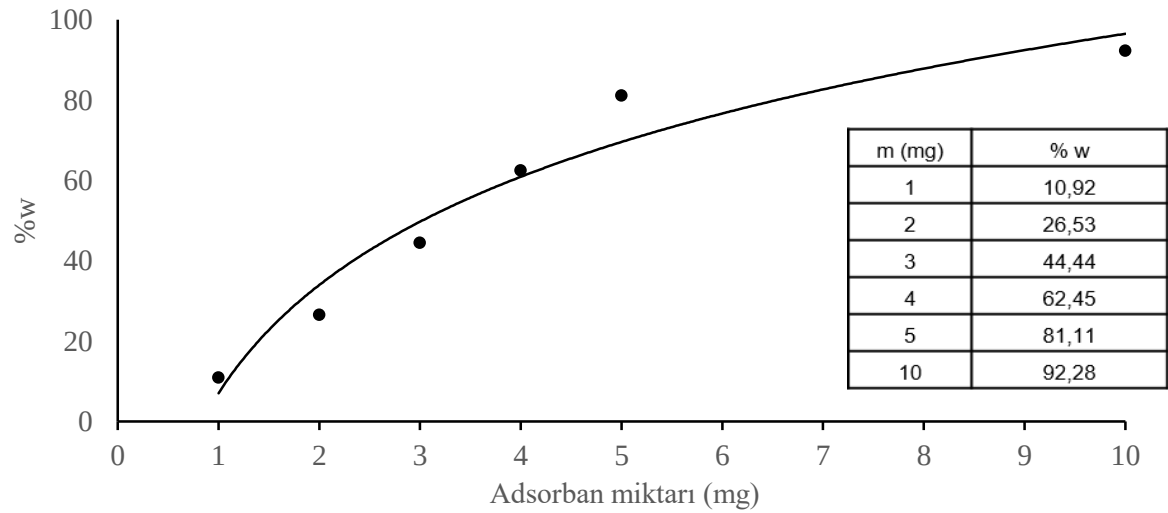
Şekil 4.16. Farklı miktarlarda PVA-PSGMA içeren MO çözeltilerinin (40 ppm) fotoğraf görüntüsü.

UV-vis spektrofotometresinde elde edilen absorbans değerleri kullanılarak q (mg/g) değeri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda q-adsorban miktarı (Şekil 4.17) ve %w-adsorban miktarı (Şekil 4.18) grafiğe geçirilmiştir. 5 mg PVA-PSGMA nanolif içeren MO

çözeltisinin q değeri en yüksek olduğu ve sonrasında q değerinin azaldığı görülmüştür. %w-adsorban miktarı grafiğinde ise 10 mg PVA-PSGMA nanolifinin renk gideriminin diğerlerine oranla daha etkin olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q -adsorban miktarı grafiği.



Şekil 4.18. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-adsorban miktarı grafiği.

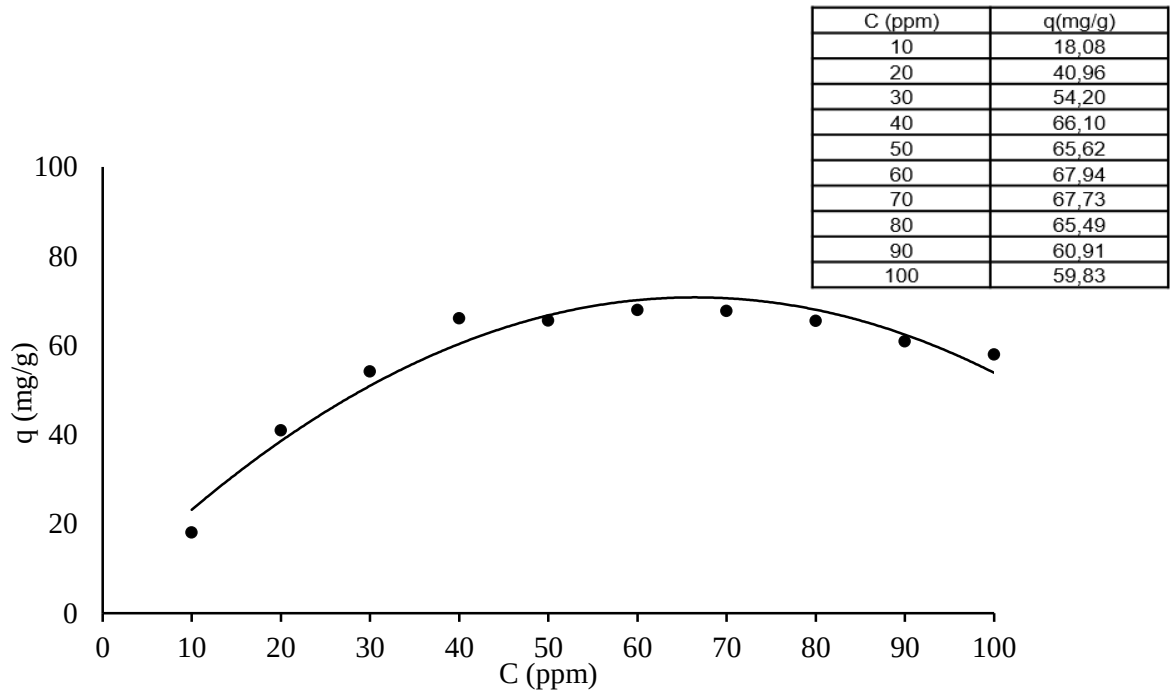
Boya derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi: Elde edilen sonuçlar doğrultusunda adsorban miktarı 5 mg olarak belirlenmiş ve bir sonraki aşama derişimin

belirlenmesine geçilmiştir. 10 farklı şişeye 5 mg PVA-PSGMA nanolifi tartılıp üzerlerine 10'ar mL 10 ppm-100 ppm arasında derişiminlerde MO çözeltileri eklenmiştir. Oda sıcaklığında 200 rpm'de karıştırmaya bırakılmıştır. 240 dk sonunda Şekil 4.19'daki fotoğraf görüntüleri verilen çözeltiler UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir.

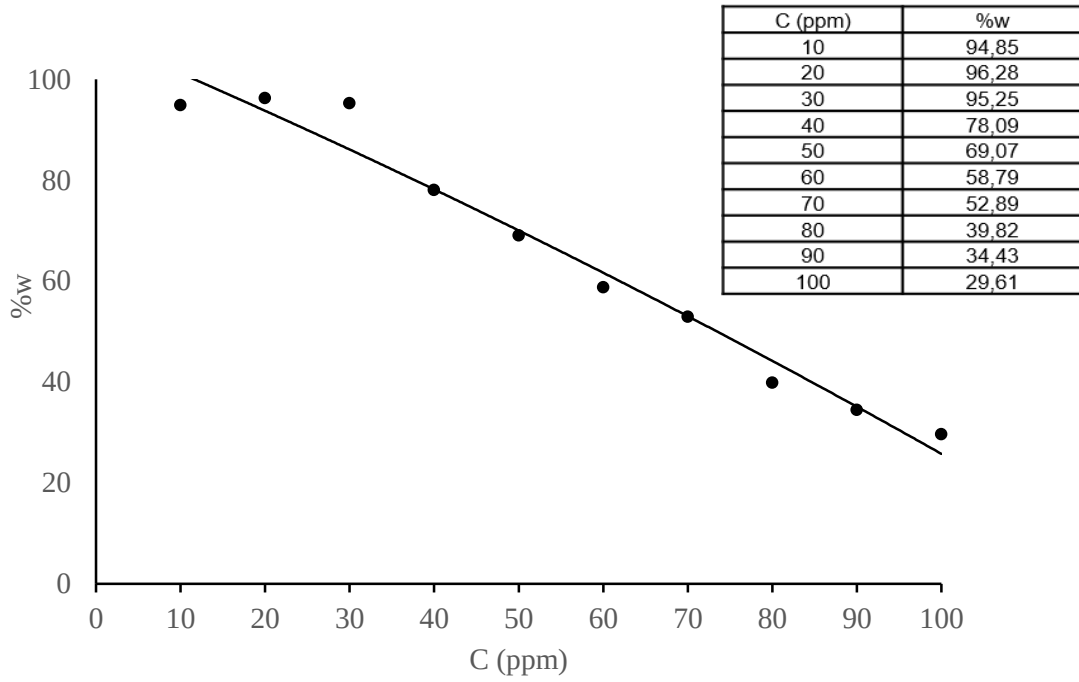


Şekil 4.19. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) farklı derişimlerde hazırlanan MO çözeltileri.

Adsorpsiyon sonrası çözeltilerden alınarak 464 nm dalga boyunda absorban değerleri belirlenmiştir. Bu değerlerde yararlanılarak q (mg/g) ve %w değerleri hesaplanmıştır. Sonuçta q -C (Şekil 4.20) ve q -%w (Şekil 4.21) grafikleri çizilmiştir.



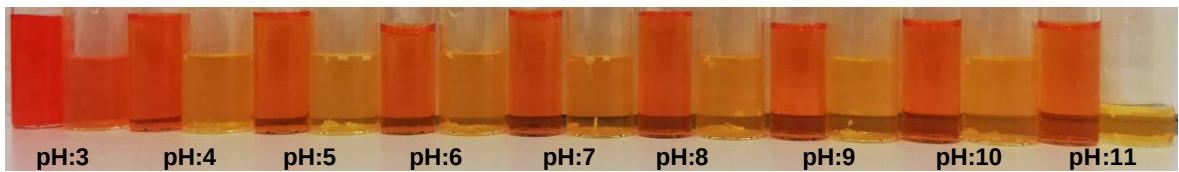
Şekil 4.20. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q -c grafiği.



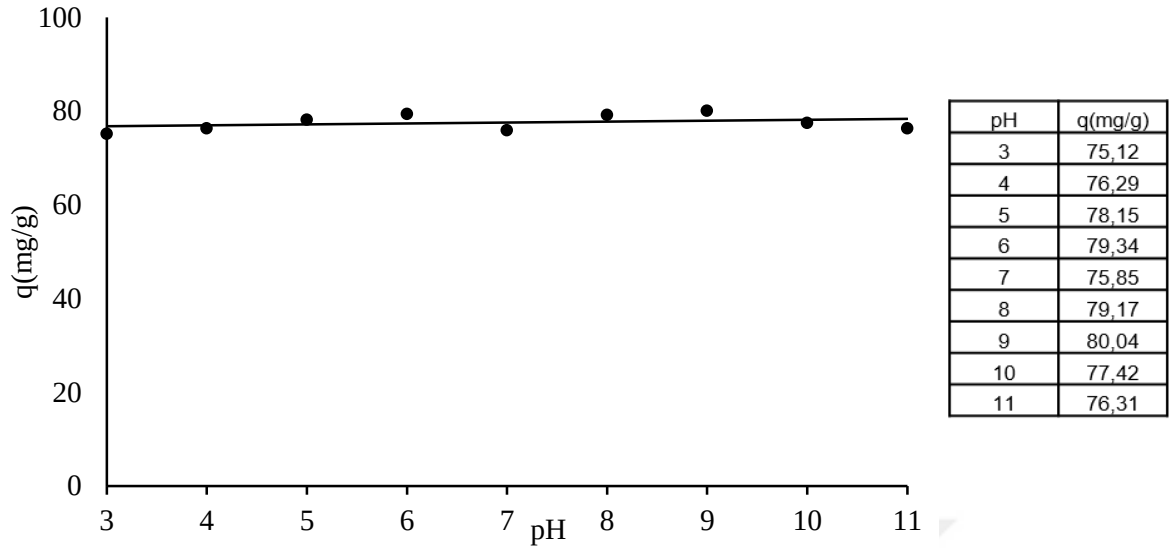
Şekil 4.21. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-C grafiği.

Buradaki sonuçlara baktığımızda 40 ppm den sonra q değerinin sabitlerde kaldığını ve 80 ppm den sonra giderek azaldığını görmekteyiz. %w-C grafiğine baktığımızda 10 ppm’de en yüksek % giderim değeri gösterirken, derişim arttıkça % giderim azalmıştır.

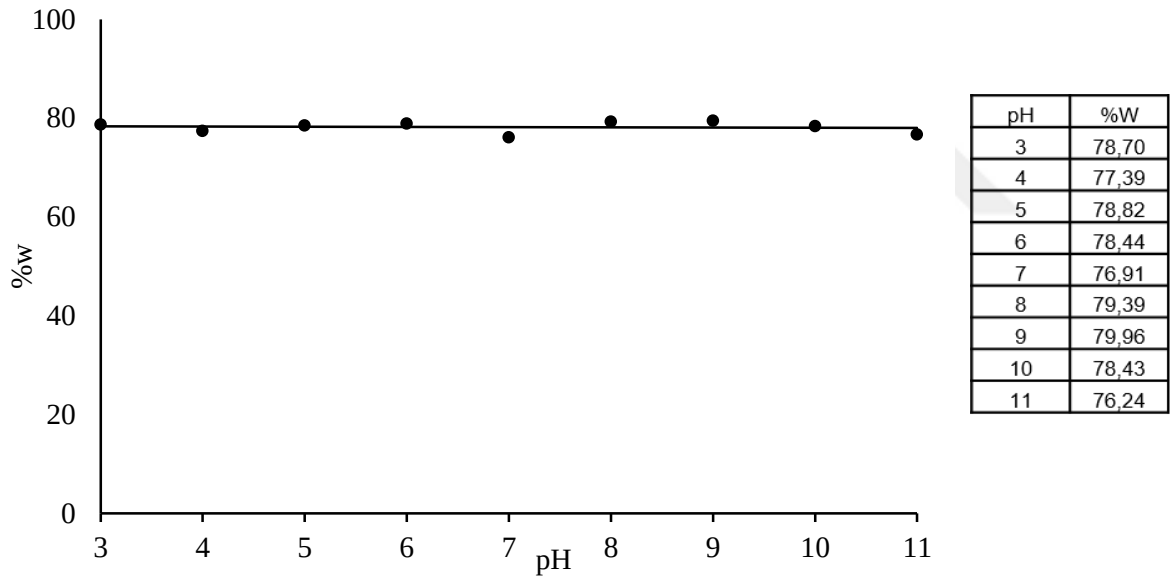
Çözelti pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi: pH değerleri 3-11 arasında değişen 40 ppm derişimde 9 adet 10 mL MO çözeltisi alınarak her birine 5 mg PVA-PSGMA ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 200 rpm de karıştırmaya bırakılmıştır. 240 dk sonunda çözeltilerin fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 4.22). Bu çözeltiler UV-vis spektrofotometresinde analiz edilerek 464 nm dalga boyunda adsorbansları belirlenmiştir. Her biri için q (mg/g) ve %w değerleri hesaplanmıştır. q-pH ve %w-pH grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24). Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre PVA-PSGMA nanolifi her pH değerinde yakın q ve %w değerlerine sahiptir. Buradan da her pH değerlerinde PVA-PSGMA nanolifinin adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.22. Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası farklı MO çözeltileri.



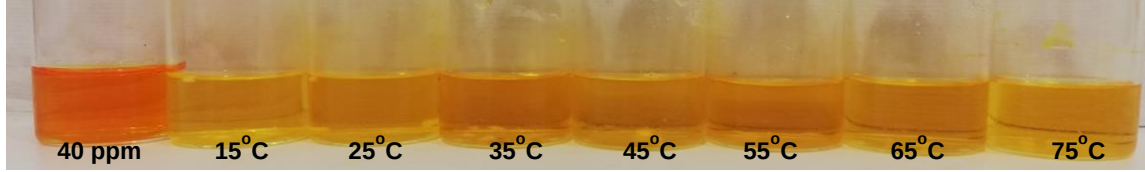
Şekil 4.23. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q-pH grafiği



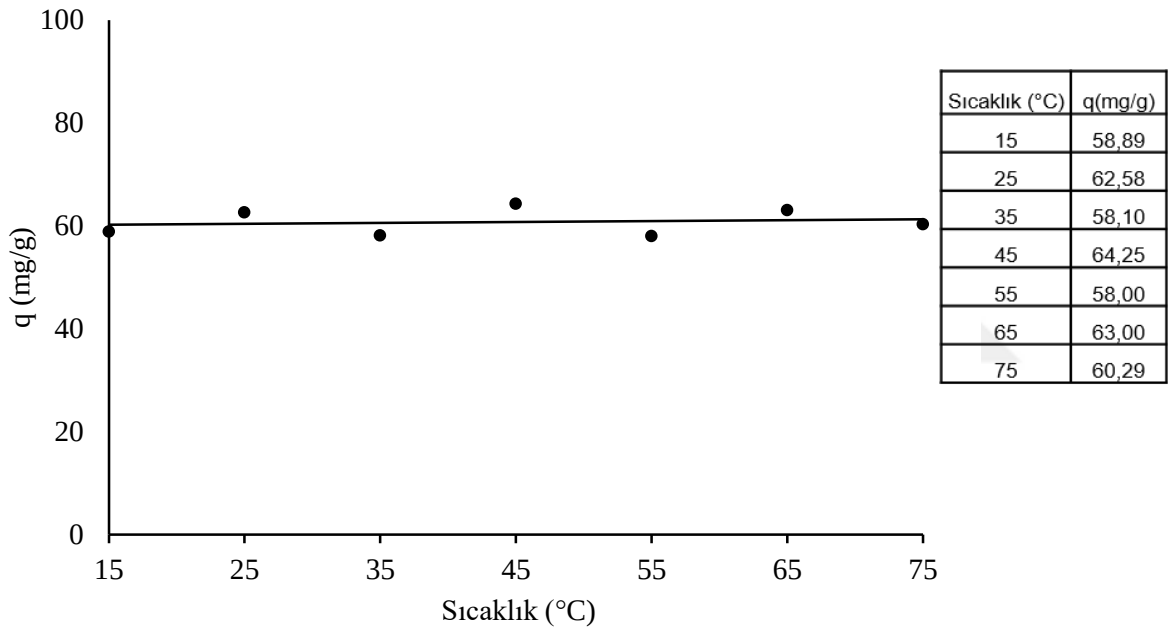
Şekil 4.24. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-pH grafiği.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi: Sıcaklığı değerleri 15-75 °C yağ arasında değişen banyoları hazırlanmıştır. 40 ppm derişimde 7 adet 10 mL MO çözeltisi alınarak her birine 5 mg PVA-PSGMA ilave edilmiştir. Her bir yağ banyosuna bir adet MO çözeltisi yerleştirilerek 200 rpm de karıştırmaya bırakılmıştır. 240 dk sonunda çözeltilerin fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 4.25). Bu çözeltiler UV-vis spektrofotometresinde analiz edilerek 464 nm dalga boyunda adsorbansları belirlenmiştir. Her biri için q ve %w değerleri hesaplanmıştır. q-sıcaklık (°C) ve %w-sıcaklık (°C) grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.26 ve Şekil

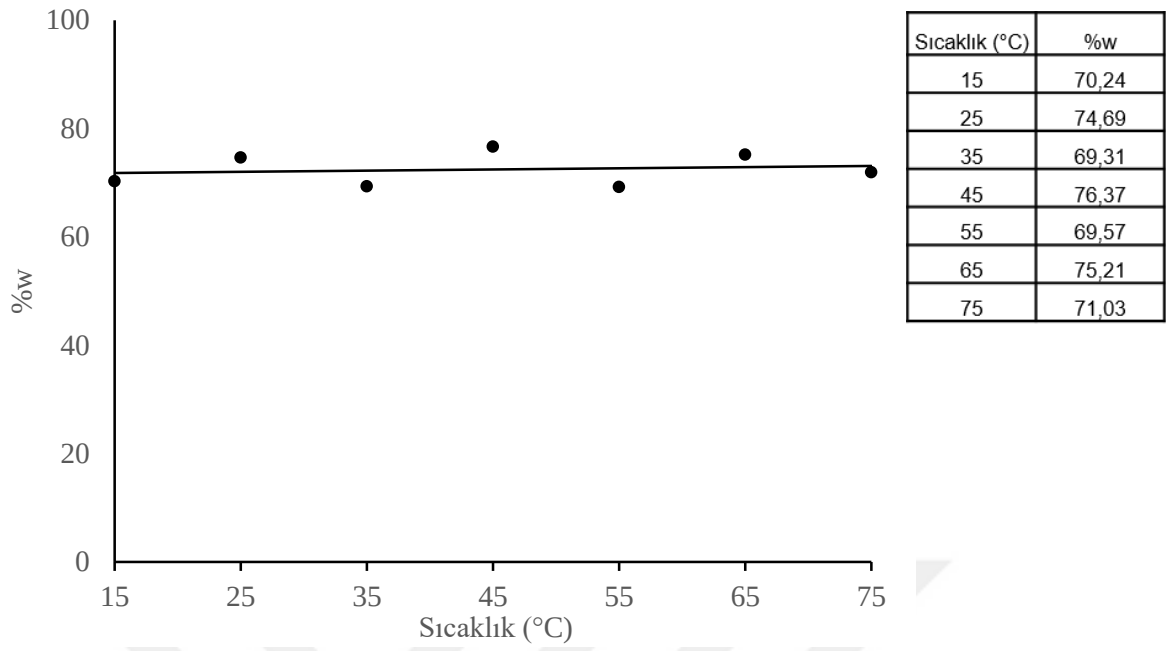
4.27). Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre PVA-PSGMA nanolifi her bir sıcaklık değerinde yakın q (mg/g) ve %w değerlerine sahiptir. Buradan da her sıcaklık değerlerinde PVA-PSGMA nanolifinin adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.25. Farklı sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası farklı MO çözeltileri.



Şekil 4.26. PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait q -sıcaklık (°C) grafiği



Şekil 4.27.PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonuna ait %w-sıcaklık (°C) grafiğ

PVA-PSGMA nanolifinin MO adsorpsiyonu işleminde optimum koşullarımız adsorpsiyon süresi 240 dk, adsorban miktarı olarak 5 mg ve çözelti derişimi 40 ppm olarak belirlenmiştir. Ayrıca PVA-PSGMA nanolifinin her pH aralığında ve sıcaklık değerinde; adsorpsiyon kapatesi ve % giderim verimi oldukça yüksek performans göstermiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında poli(stiren-glisidil metakrilat) lateksleri emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen partiküllerinin ebatları DLS cihazında analiz edilerek PDI değerlerinin 0,04 ve yarıçaplarının 60-80 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinde küresel partiküllerin oldukça monodispers ebat dağılımlı ve çaplarının 110-160 nm arasında belirlenerek DLS cihazı verileriyle tutarlı sonuçlar gösterdiği kanıtlanmıştır.

Glisidil metakrilatın epoksi halkası; içerisinde –OH grubu bulunduran aminli modifikasyon ajanları sayesinde açılmış ve borik asit adsorpsiyonuna tabi tutulmuştur. Aminli grupların epoksi halkayı açma girişiminin başarılı olduğunu elementel analiz sonuçlarındaki % N miktarının 2,12-4,37 arasında değişen değerler göstermesiyle ispatlanmıştır.

Termal analiz çalışmaları 30-700 °C arasında gerçekleşmiştir. 700 °C' ye kadar yapıdan organik bileşenlerin tamamen uzaklaştığı görülmüştür. Ancak borik asit adsorpsiyonu uygulanan polimerlerde %4,8-%10,4 arası değişen kalıntılara rastlanmıştır.

Sentezlenen PSGMA lateksine sırasıyla NMDG, BAPE, HEA ve NMEA modifikasyon çeşitleri uygulanmış ve modifikasyonlar sonunda borik asit adsorpsiyonu çalışmasına geçilmiştir. ICP-MS analizi sonuçlarına göre; içerisinde en az –OH grubu bulunduran NMEA ajanının % bor miktarı 0,42 ve en çok –OH grubu bulunan BAPE ajanının % bor miktarının 0,82 olduğu görülmüştür. Ancak NMDG ajanında tek bir amin üzerinde beş adet –OH grubu bulunduğu ve diğer ajanlar gibi sterik engel sorunu yaşamadığından dolayı ICP-MS sonucunda bor miktarı %0,95 ile diğerlerine oranla daha yüksek değerde olduğunu görülmüştür.

Bunların haricinde PVA nanolifi ve PVA-PSGMA nanolifi elektro-eğirme yöntemiyle sentezlenmiş, metil oranj adsorpsiyonları karşılaştırılmış ve PVA-PSGMA' nın adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek çıktığı görülmüştür.

PVA ve PVA-PSGMA nanolif sentezinin başarılı olduğu SEM görüntüleri incelenerek ulaşılmıştır. Lifler arasındaki mesafenin çok az olması ve çakışmanın olmaması püskürtme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesi olmuştur.

PVA-PSGMA nanolifinin metil oranj adsorpsiyonu işleminde optimum koşullar belirlenmiştir. 5 mg PVA-PSGMA' nın 40 ppm metil oranj çözeltisi içerisinde 240 dakika da her pH aralığında ve her sıcaklık değerinde yüksek adsobans kapasitesi ve yüksek giderim oranına ulaşmıştır. Bu da bize zaman ve madde sarfıyatından kazanç sağlamıştır.

Sonuç olarak ülkemizde ki sularda bol miktarda bulunan, insan sağlığını oldukça tehdit eden element olan borun; sentezlenen PSGMA lateksinin epoksi halkası açılımından yararlanılarak adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yine aynı şekilde organik kirletici olan metil oranj boyasının adsorpsiyonu PVA-PSGMA nanolif oluşumundan faydalanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2. Öneriler

Poli(stiren-glisidil metakrilat) lateksin epoksi halkası açılımında sterik engel teşkil etmeyen modifiye ajanları tercih edilebilir.

PVA içerisine ilave edilen PSGMA lateksinin miktarları değiştirilerek adsorpsiyon kapasitesinde artış elde edilebilir.

Gelecekte PSGMA lateksi çeşitli ajanlarla modifiye edilerek filtrasyon çalışmalarında, atık sulardan boya, ağır metal ve bor gibi insan sağlığına zararlı atıkların gideriminde ve ilaç salınım sistemleri gibi farklı alanlarda kullanılabilirliği çalışılacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alves, T. F. R., Morsink, M., Batain, F., Chaud, M. V., Almeida, T., Fernandes, D. A., . . . Severino, P. (2020). Applications of Natural, Semi-Synthetic, and Synthetic Polymers in Cosmetic Formulations. *Cosmetics*, 7(4).
- Anstey, A., Chang, E., Kim, E. S., Rizvi, A., Kakroodi, A. R., Park, C. B., & Lee, P. C. (2021). Nanofibrillated polymer systems: Design, application, and current state of the art. *Progress in Polymer Science*, 113.
- Apul, O. G., Hoogesteijn von Reitzenstein, N., Schoepf, J., Ladner, D., Hristovski, K. D., & Westerhoff, P. (2017). Superfine powdered activated carbon incorporated into electrospun polystyrene fibers preserve adsorption capacity. *Sci Total Environ*, 592, 458-464.
- Ashfaq, A., Clochard, M. C., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M. S., Ulanski, P., & Al-Sheikhly, M. (2020). Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers (Basel)*, 12(12).
- Barrett, K. E. (1975). *Dispersion polymerization in organic media*: Wiley.
- Barus, B. S., Chen, K., Cai, M., Li, R., Chen, H., Li, C., Cheng, S.-Y. (2021). Heavy Metal Adsorption and Release on Polystyrene Particles at Various Salinities. *Frontiers in Marine Science*, 8.
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Akdemir Evrendilek, G., Zerrouq, F., & Lairini, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4).
- Blackley, D. C. (1975). *Emulsion Polymerization*, Applied Science Publishers, London.
- Bovey F.A, K. I. M., Medalia, A.I, Meehan, E.J. (1965). *Emulsion Polymerization*. High Polymer Series Vol. IX. New York: Interscience Publishers Inc.
- Brandani, S. (2020). Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption*, 27(3), 353-368.
- Brooks, B. W. (2010). Suspension Polymerization Processes. *Chemical Engineering & Technology*, 33(11), 1737-1744.
- Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296.
- Charles, E., & Carraher, J. (2003). *College of Science Florida Atlantic University Baco Raton Polymer Chemistry Book*, College of Science Florida Atlantic University Boca Raton, and Florida Center for Environmental Studies Palm Beach Gardens, Florida, U.S.A.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chaudhary, V., Sharma, Sweta. (2019). Suspension polymerization technique: parameters affecting polymer properties and application in oxidation reactions. *Journal of Polymer Research*, 26(5).
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., & Gao, B. (2021). Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environ Pollut*, 273, 116448.
- Cheng, S., Li, S., Liu, J., Liu, B., & Zhang, Z. (2019). First principles study of H₂O adsorption on U₂Ti (1 1 0) surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 457, 63-71.
- Chern, C. S. (2006). Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, 31(5), 443-486.
- Chistopherk Ober, & Michael, K. (1985). *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition - February 1985 - Ober - Monodispersed micron-sized polystyrene*
- Chum, P. S., & Swogger, K. W. (2008). Olefin polymer technologies—History and recent progress at The Dow Chemical Company. *Progress in Polymer Science*, 33(8), 797-819.
- Corradini, P., & Guerra, G. (1992). *Advances in Polym. Science*, 100, 183.
- Coşkun, M. Y., S. (2018). Poli(glisidil metakrilat-ko-stiren): Sentezi, karakterizasyonu, aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonu ve termal inceleme . *El-Cezeri* , 5 (2) , 537-546.
- Dawkins, J. V. A. (1989). suspension polymerizations. Chain Polymerization. II. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization & Applications of Polymers*; Geoffrey, A., Bevington, J. C., Eds.; Pergamon Press: Oxford, Great Britain, 1989; Vol. 4, Chapter 14.
- Deng, N., He, H., Yan, J., Zhao, Y., Ben Ticha, E., Liu, Y., Cheng, B. (2019). One-step melt-blowing of multi-scale micro/nano fabric membrane for advanced air-filtration. *Polymer*, 165, 174-179.
- Eduardo Vivaldo-Lima, P. E. W., Archie E. Hamielec, and Alexander Penlidis. (1997). *An Updated Review on Suspension Polymerization*.
- Eliseeva V.I, I. S. S., Kuchanov S.I, Lebedev A.V. (1981). *Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry*. New York: Plenum Publishing Corporation.
- Ezechi, E. H., Isa, M. H., Kutty, S. R. M., & Yaqub, A. (2014). Boron removal from produced water using electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 509-514.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gardon, J. (1968). Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6(3), 643-664.
- Gazi, M., & Bıçak, N. (2008). 2-Hidroksietilamino propilen glikol fonksiyonlu polimerik reçine ile borun seçimli ekstraksiyonu/ itü dergisi/ cilt:6 sayı:1.
- Ge, M., Shen, Y., Chen, W., Peng, Y., & Pan, Z. (2019). Adsorption of Bovine Hemoglobin by Sulfonated Polystyrene Nanospheres. *ChemistrySelect*, 4(10), 2874-2880.
- Gu, Y., Zhao, J., & Johnson, J. A. (2020). Polymer Networks: From Plastics and Gels to Porous Frameworks. *Angew Chem Int Ed Engl*, 59(13), 5022-5049.
- Guan, Z., Lv, J., Bai, P., & Guo, X. (2016). Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review. *Desalination*, 383, 29-37.
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. *J Environ Manage*, 90(8), 2313-2342.
- GuyotA, T. A. M. V. G. H. S. C. G. C. S. M. S. V. U. S. S. D. P. L. (1999). Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. *Acta Polym*. 505766.
- Hansen, F., & Ugelstad, J. (1978). Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16(8), 1953-1979.
- Hassan, M. A., Yeom, B. Y., Wilkie, A., Pourdeyhimi, B., & Khan, S. A. (2013). Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties. *Journal of Membrane Science*, 427, 336-344.
- Hurley, Paul E. (May 1981). "History of Natural Rubber". *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 15 (7): 1279–1287
- Horvath, J. S. (1994). Expanded Polystyrene (EPS) geofoam: An introduction to material behavior. *Geotextiles and Geomembranes*, 13(4), 263-280.
- Jensen, A. T., Neto, W. S., Ferreira, G. R., Glenn, A. F., Gambetta, R., Gonçalves, S. B., Machado, F. (2017). 8 - Synthesis of polymer/inorganic hybrids through heterophase polymerizations. In P. M. Visakh, G. Markovic, & D. Pasquini (Eds.), *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends* (pp. 207-235): Woodhead Publishing.
- Jingcheng, L., Reddy, V. S., Jayathilaka, W., Chinnappan, A., Ramakrishna, S., & Ghosh, R. (2021). Intelligent Polymers, Fibers and Applications. *Polymers (Basel)*, 13(9).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jung, J., Choi, H., Hong, S., Yoon, S. J., Kim, T.-H., Lee, J. Y., So, S. (2020). Surface-initiated ATRP of glycidyl methacrylate in the presence of divinylbenzene on porous polystyrene-based resins for boron adsorption. *Desalination*, 473, 114166.
- Kamcev, J., Taylor, M. K., Shin, D. M., Jarenwattananon, N. N., Colwell, K. A., & Long, J. R. (2019). Functionalized Porous Aromatic Frameworks as High-Performance Adsorbents for the Rapid Removal of Boric Acid from Water. *Adv Mater*, 31(18), e1808027.
- Kausar, A. (2021). Advances in polystyrene/graphene nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 38(1), 130-146.
- Kawaguchi, S., & Ito, K. . (2005). Dispersion polymerization. In *Polymer particles* (pp. 299-328). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Khimani, M., Patel, H., Patel, V., Parekh, P., & Vekariya, R. L. (2020). Self-assembly of stimuli-responsive block copolymers in aqueous solutions: an overview. *Polymer Bulletin*, 77(11), 5783-5810.
- Kim, J. K., Yang, S. Y., Lee, Y., & Kim, Y. (2010). Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. *Progress in Polymer Science*, 35(11), 1325-1349.
- Kimmins, S. D., Wyman, P., & Cameron, N. R. (2014). Amine-functionalization of glycidyl methacrylate-containing emulsion-templated porous polymers and immobilization of proteinase K for biocatalysis. *Polymer*, 55(1), 416-425.
- Kir, E., Gurler, B., & Gulec, A. (2011). Boron removal from aqueous solution by using plasma-modified and unmodified anion-exchange membranes. *Desalination*, 267(1), 114-117.
- Kocak, G., Solmaz, G., Tuncer, C., & Bütün, V. (2019). Modification of glycidyl methacrylate based block copolymers and their aqueous solution behaviours. *European Polymer Journal*, 110, 364-377.
- Koçak, G. (2017). Morfolin, Piperazin ve Dietilamin Grupları İçeren Monomerlerin ve Polimerlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Çözelti Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, .
- Kotek, R. (2008). Recent advances in polymer fibers. *POLYMER REVIEWS*, 48(2), 221-229.
- Kwiatkowski, M. (2009). Computer analysis of the microporous structure of activated carbon fibres using the fast multivariant identification procedure of adsorption system parameters. *Journal of colloid and interface science*, 330(2), 266-275.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Landarani, M., Arab Chamjangali, M., & Bahramian, B. (2020). Preparation and Characterization of a Novel Chemically Modified PVC Adsorbent for Methyl Orange Removal: Optimization, and Study of Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics of Adsorption Process. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10).
- Li, X., Liu, R., Wu, S., Liu, J., Cai, S., & Chen, D. (2011). Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism. *J Colloid Interface Sci*, 361(1), 232-237.
- Lijen C, S. L. C. C. S. W. (1997). Critical Micelle Concentration of Mixed Surfactant SDS/NP(EO)40 and Its Role in Emulsion Polymerization. *Colloids and Surfaces A*. 122161168.
- Linh, N. T. B., Lee, K.-H., & Lee, B.-T. (2011). Fabrication of photocatalytic PVA–TiO₂ nano-fibrous hybrid membrane using the electro-spinning method. *Journal of Materials Science*, 46(17), 5615-5620.
- Liu, Q., Li, Y., Duan, Y., & Zhou, H. (2012). Research progress on the preparation and application of monodisperse cationic polymer latex particles. *Polymer International*, 61(11), 1593-1602.
- Liu, Q., Li, Y., Shen, S., Zhou, Z., Ou, B., & Tang, S. (2011). Preparation of Monodisperse Cationic Microspheres by Dispersion Polymerization of Styrene and a Cation-Charged Monomer in the Absence of a Stabilizer. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 48(7), 518-525.
- Machado, F., Lima, E. L., & Pinto, J. C. (2007). Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. *Polímeros*, 17(2), 166-179.
- Majidi, A., Rahnemaie, R., Hassani, A., & Malakouti, M. J. (2010). Adsorption and desorption processes of boron in calcareous soils. *Chemosphere*, 80(7), 733-739.
- Melnik, L. A., Babak, Y. V., Goncharuk, V. V., & Chepurnaya, I. K. (2015). Application potential of boron-selective sorbents of different nature for water conditioning in terms of the boron content. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 37(1), 25-31.
- Mishra, N., Gandhi, R., & Vasava, D. (2022). The Thermo-Mechanical and Fluorescent Properties of Polyesters: A Review. *Polymer Science, Series B*, 63(6), 621-639.
- Mohammadzadehmoghadam, S., Dong, Y., Barbhuiya, S., Guo, L., Liu, D., Umer, R., . . . Tang, Y. (2016). *Nano-Size Polymers: Preparation, Properties, Applications*. In: Springer Basel, Switzerland.
- Obuz, H. (2018). Glisidil Metakrilat - Akrilonitril Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi /Yüksek Lisans Tezi/ Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/526027

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Oyarce, E., Butter, B., Santander, P., & Sánchez, J. (2021). Polyelectrolytes applied to remove methylene blue and methyl orange dyes from water via polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106297.
- Özbaş, Z. (2018). Amin Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş Poli(vinil alkol) Aşı Kopolimerinin İlaç Salım Sistemlerinde Kullanımının İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2).
- Özdemir, İ. (2020). Gözenekli Polimer Mikro Kürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Fenol Giderimi İçin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Ana Bilim Dalı, 2020, 667437.
- PiirmaI. (1982). *Emulsion Polymerization*. New York: Academic Press.
- Pivkina, A. N., Meerov, D. B., Monogarov, K. A., Frolov, Y. V., & Muravyev, N. V. (2020). Prospects of Using Boron Powders As Fuel. II. Influence of Aluminum and Magnesium Additives and Their Compounds on the Thermal Behavior of Boron Oxide. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 56(2), 148-155.
- Priest, W. (1952). Partice growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(9), 1077-1082.
- Remy, P., Muhr, H., Plasari, E., & Ouerdiane, I. (2005). Removal of boron from wastewater by precipitation of a sparingly soluble salt. *Environmental Progress*, 24(1), 105-110.
- Ren, J. M., McKenzie, T. G., Fu, Q., Wong, E. H. H., Xu, J. T., An, Z. S., . . . Qiao, G. G. (2016). *Star Polymers*. *CHEMICAL REVIEWS*, 116(12), 6743-6836.
- Richez, A. P., Yow, H. N., Biggs, S., & Cayre, O. J. (2013). Dispersion polymerization in non-polar solvent: Evolution toward emerging applications. *Progress in Polymer Science*, 38(6), 897-931.
- Riess, G., & Labbe, C. (2004). Block Copolymers in Emulsion and Dispersion Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(2), 401-435.
- Rodriguez, A. C. (2019). Industrial application of supercritical carbon dioxidesoluble polymers.
- Salek, P. (2021). Heterogeneous Radical Polymerization for Preparation of Polymer Particles-Part II-CHEMICKE LISTY, 2021 s:415-421.
- Samatya, S., Köseoğlu, P., Kabay, N., Tuncel, A., & Yüksel, M. (2015). Utilization of geothermal water as irrigation water after boron removal by monodisperse nanoporous polymers containing NMDG in sorption-ultrafiltration hybrid process. *Desalination*, 364, 62-67.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shi, S., Si, Y., Han, Y., Wu, T., Iqbal, M. I., Fei, B., Qu, J. (2021). Recent Progress in Protective Membranes Fabricated via Electrospinning: Advanced Materials, Biomimetic Structures, and Functional Applications. *Adv Mater*, e2107938.
- Smith W. Ewart V. (1945). Kinetics of Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.* 16:592-607.
- Sokmen, N., & Buyukakinci, B. Y. (2018). The Usage of Boron/ Boron Compounds in the Textile Industry and Its Situation in Turkey. *CBU International Conference Proceedings*, 6, 1158-1165.
- Staudinger, H (1920). "Über Polymerisation" [On polymerization]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (in German). 53 (6)
- Tang, Y. J., Yang, R., Ma, D., Zhou, B., Zhu, L. H., & Yang, J. (2018). Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Adsorption onto a Hydrogel Composite. *POLYMERS & POLYMER COMPOSITES*, 26(2), 161-168.
- Torunoglu, T. G., Korkmaz, B., Erdem, Y., & Şenkal, B. F. (2021). A new multi-hydroxyl methacrylate based adsorbent for boron removal from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 1-12.
- Trotta, J. T., Watts, A., Wong, A. R., LaPointe, A. M., Hillmyer, M. A., & Fors, B. P. (2018). Renewable Thermosets and Thermoplastics from Itaconic Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(2), 2691-2701.
- Tu, K. L., Chivas, A. R., & Nghiem, L. D. (2014). Effects of chemical preservation on flux and solute rejection by reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 472, 202-209.
- Uchida, T., Kawaguchi, S., & Ito, K. (2012). Dispersion (co)polymerization of styrene in polymeric media to prepare polymer micro blends. *Designed Monomers and Polymers*, 5(2-3), 285-296.
- Voronetskii , A., Prokhorov , N., Yanovskii , L., & Yanovskii , N. (2017). Experimental Study of the Combustion Efficiency of Two-Phase Gasification Products of Energetic Boron-Containing Condensed Compositions in a High-Enthalpy Airflow. *Fiz. Goreniya Vzryva* 53 (3),.
- W.D, H. (1945). A General Theory of The Reaction Loci in Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.* 13:381.
- Wang-Suo, W. U., Yuan-Tao, C., Chen, L. I. U., & Wei, Z. (2019). Removal of Boron from Water by Mg-Al-Ce Hydrotalcite Adsorption. *Journal of Inorganic Materials*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhang, X., Wang, J., Chen, S., Bao, Z., Xing, H., Zhang, Z., Ren, Q. (2017). A spherical N-methyl-d-glucamine-based hybrid adsorbent for highly efficient adsorption of boric acid from water. *Separation and Purification Technology*, 172, 43-50.
- Zhao, X., Guan, Y., Xia, C., Xia, T., Qiu, X., Wang, C., & Guo, C. (2016). Preparation and characterization of magnetic poly(styrene-glycidyl methacrylate) microspheres for highly efficient protein adsorption by two-stage dispersion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(10), n/a-n/a.

