

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİESTER ESASLI, ÇAPRAZ BAĞLI, GÖZENEKLİ
YAPI İÇEREN POLİHIPE MALZEMELERİN SENTEZİ,
MODİFİKASYONU ve KARAKTERİZASYONU**

Yük. Kimyager Emine Hilal MERT

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 18 Ekim 2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU (İÜ)
: Doç. Dr. Ayfer SARAÇ (YTÜ)
: Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR (MÜ)
: Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	4
2.1 Poliestерler.....	4
2.1.1 Doymuş poliestерler.....	5
2.1.2 Doymamış Poliestер Reçineleri	6
2.1.2.1 Doymamış poliestер reçinelerinin üretiminde kullanılan hammaddeler.....	12
2.1.2.2 Doymamış poliestер reçinelerin sertleştirilmesi	17
2.2 Dispersiyon Sistemleri	24
2.2.1 Emülsiyonlar	24
2.2.1.1 Emülsiyonların bileşimi	27
2.2.2 Emülsiyonlarda Faz Dönüşümü	30
2.2.3 Emülsiyon Kararlılığı.....	32
2.2.3.1 Kremalaşma (Sedimentasyon).....	32
2.2.3.2 Flokülasyon	33
2.2.3.3 Koagülasyon.....	33
2.2.3.4 Ostwald damlacık büyümesi	33
2.2.3.5 Agregasyon.....	34
2.2.3.6 Faz ayrılması	34
2.2.3.7 Emülsiyon kararlılığını değiştiren diğer fiziksel ve kimyasal etmenler	35
2.2.4 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (HIPE'ler).....	35
2.2.4.1 HIPE oluşumu	36
2.2.4.2 HIPE'lerin özellikleri.....	37
2.2.4.3 HIPE'lerden polimerik malzemelerin üretilmesi.....	40
2.3 Akış	42
2.4 Yüzey Aktif Maddeler	44
2.4.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	45
2.4.1.1 Anyonik yüzey aktif maddeler	46
2.4.1.2 Katyonik yüzey aktif maddeler	46
2.4.1.3 Suda çözünen non-iyonik yüzey aktif maddeler	47
2.4.1.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler.....	49
2.4.1.5 Suda çözünmeyen emülsiyonlaştırıcı maddeler	49

2.4.1.6	Susuz sistemlerdeki yüzey aktif maddeler	50
2.5	Fonksiyonlu Polimerler	50
2.5.1	Direkt Yöntemlerle Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi	51
2.5.1.1	Anyonik polimerizasyon	51
2.5.1.2	Kasyonik polimerizasyon	53
2.5.1.3	Serbest radikalik polimerizasyon	55
2.5.1.4	Koordinasyon polimerizasyonu	55
2.5.2	Direkt Olmayan Yöntemlerle Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi	55
2.6	Adsorpsiyon	57
2.6.1	Gazların Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	57
2.6.2	Adsorpsiyon Türleri	58
2.6.3	Adsorpsiyon İzotermi	58
2.6.3.1	Freundlich izotermi	58
2.6.3.2	Langmuir izotermi	59
2.6.3.3	Brunauer-Emmet-Teller (BET) izotermi	62
2.7	Lewis Asit ve Bazları	64
2.7.1	Yumuşak ve Sert Asit ve Bazlar	66
2.8	Jahn-Teller Teoremi	68
3.	DENEYSEL KISIM	70
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	70
3.2	Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler	72
3.3	Yöntemler	73
3.3.1	Doymamış Poliester Reçinesinin (Pes) Molekül Ağırlığının Tayini	73
3.3.2	Pes Esaslı Yüksek İç Fazlı Emülsiyon Sistemleri İçin Uygun Emülgatörün Belirlenmesi	73
3.3.3	Poliester-Stiren-Aktif Karbon (Pes-St-AC) PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Özelliklerinin Belirlenmesi	74
3.3.3.1	Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Sentezi	74
3.3.3.2	Sentezlenen Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Morfolojik Yapısının ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi	74
3.3.3.3	Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin SO ₂ Adsorpsiyonu ve SO ₂ Grupları Üzerinden Sülfonlanması	75
3.3.3.4	Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin İyon Değişimi Özelliklerinin Belirlenmesi	76
3.3.3.5	Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Organik Sıvı ve Petrol Atıklarını Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi	77
3.3.4	Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) PoliHIPE Polimerleri	77
3.3.4.1	Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Sentezi	77
3.3.4.2	Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) PoliHIPE Polimerlerinin Hazırlanmasında Reaksiyon Bileşenlerinin Polimerlerin Yapısına Olan Etkisinin Saptanması	79
3.3.4.3	Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Fonksiyonlandırılması	81
3.3.4.4	Fonksiyonlu Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Ağır Metal İyonu Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi	82
3.3.5	Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) Mikroküreleri	82
3.3.5.1	Pes-GMA Mikrokürelerinin Sentezlenmesi	82
3.3.5.2	Pes-GMA Mikrokürelerinin Oluşumuna Reaksiyon Koşullarının Etkisi	82
3.3.5.3	Pes-GMA Mikrokürelerinin Fonksiyonlandırılması	84
3.3.5.4	Fonksiyonlu Pes-GMA Mikrokürelerinin Ağır Metal İyonu Sorpsiyon	

	Özelliklerinin Belirlenmesi	84
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	86
4.1	Pes'in Molekül Ağırlığı	86
4.2	Pes Esaslı HIPE'lerin Sentezinde Kullanılan Emülgatör.....	86
4.3	Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Karakterizasyonu	87
4.3.1	Sentezlenen Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Morfolojik Yapısı ve Yüzey Özellikleri.....	87
4.3.2	Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin SO ₂ Adsorpsiyonu ve Sülfonlanma Özellikleri.....	90
4.3.3	Sülfonlanmış Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin İyon Değişim Özellikleri.....	93
4.3.4	Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Organik Sıvı ve Petrol Atıklarını Sorpsiyon Özellikleri	97
4.4	Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Karakterizasyonu.....	97
4.4.1	Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) PoliHIPE Polimerlerinin Hazırlanmasında Reaksiyon Bileşenlerinin Polimerlerin Yapısına Olan Etkisinin Saptanması	97
4.4.1.1	Pes oranının etkisi.....	97
4.4.1.2	Çapraz-bağlayıcı monomer türünün etkisi	100
4.4.1.3	TEA oranının etkisi.....	103
4.4.1.4	Gözenek yapıcı (porojen) etkisi.....	103
4.4.2	Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Fonksiyonlandırılması	104
4.4.3	Fonksiyonlu Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Ağır Metal Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi	105
4.5	Pes-GMA Mikrokürelerinin Karakterizasyonu	112
4.5.1	Pes-GMA Mikrokürelerinin Oluşumuna Reaksiyon Koşullarının Etkisi	112
4.5.1.1	Birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçiminin etkisi	112
4.5.1.2	Stabilizatörün etkisi	112
4.5.1.3	Çözücü etkisi	113
4.5.2	Fonksiyonlu Pes-GMA Mikrokürelerinin Ligand Yüzdeleri.....	115
4.5.3	Fonksiyonlu Pes-GMA Mikrokürelerinin Ağır Metal Sorpsiyon Özellikleri	115
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	118
5.1	Sonuç.....	118
5.1.1	Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri;.....	118
5.1.2	Pes-GMA poliHIPE polimerleri	119
5.1.3	Pes-GMA poliHIPE mikroküreleri	120
5.2	Öneriler	121
	KAYNAKLAR.....	122
	ÖZGEÇMİŞ.....	127

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ABTAL	2-Aminobenzotiyazol
AC	Aktif Karbon
AIBN	2,2'-Azobisisobutironitril
ASA	4-Aminosalisilik Asit
ATAL	2-Aminotiyazaol
BET	Brunauer – Emmet –Teller
BN	Bulanıklaşma Noktası
DMF	Dimetilformamid
DVB	Divinilbenzen
EDA	Etilendiamin
EGDMA	Etilenglikol Dimetakrilat
FIDOZ	2-Fenilimidazol
FTIR	Fourier Transform Infrared
GMA	Glisidil Metakrilat
HEC	Hidroksi Etil Selüloz
HEMA	2-Hidroksietil Metakrilat
HIPE	Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)
HLB	Hidrofil Lipofil Dengesi
HMDA	Hekzametilendiamin
HPC	Hidroksi Propil Selüloz
KMK	Kritik Misel Konsantrasyonu
MeOH	Metanol
NaPac	Sodyum Poliakrilat
PDDAC	Poli(diallildimetil amonyum klorür)
Pes	Doymamış Poliester Reçinesi
PIT	Faz Dönüşüm Sıcaklığı
poliHIPE	Yüksek İç Fazlı Emülsiyon Polimeri
PVA	Poli(vinil alkol)
PVP	Poli(vinil pirolidon)
St	Stiren
TEA	Trietanaolamin
THF	Tetrahidrofur

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Farklı bileşenlerden yola çıkılarak farklı yapı ve özelliklere sahip poliestерlerin sentezi.....	5
Şekil 2.2	DPR üretiminde kullanılan dioller ve trioller	7
Şekil 2.3	DPR üretiminde kullanılan asitler ve anhidritler	8
Şekil 2.4	Disiklopentadienil reçinelerin üretiminde kullanılan reaksiyon yöntemi	12
Şekil 2.5	(a) Su içinde yağ, o/w; (b) yağ içinde su, w/o emülsiyonları	25
Şekil 2.6	(a) Su/yağ/su, w/o/w; (b) yağ/su/yağ, o/w/o çoklu emülsiyon sistemleri	27
Şekil 2.7	Emülgatör molekülünün şekli.....	28
Şekil 2.8	Emülgatör molekülünün su-yağ arayüzeyinde yönelmesi.....	28
Şekil 2.9	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun artmasıyla misel oluşumu: (a) düşük emülgatör konsantrasyonu, (b) yüksek emülgatör konsantrasyonu, (c) kritik misel konsantrasyonu (KMK).....	29
Şekil 2.10	(a) Rombik dodekahedral; (b) tetradekahedron düzen.	37
Şekil 2.11	İdeal poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü (Menner and Bismarck, 2006)...	41
Şekil 2.12	Non-Newtonian sıvılar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki ...	43
Şekil 2.13	Zamandan bağımsız tiksotropik ve reopektik non-Newtonian sıvılar	43
Şekil 2.14	Yüzey aktif moleküllerin yönlenmiş tek tabaka olarak su-hava ve su-yağ arayüzeyindeki adsorpsiyonu.....	45
Şekil 2.15	Çözünen gruplara ester grubu bağlanmış non-iyonik yüzey aktif madde	48
Şekil 2.16	Bir fosforik ester bileşiği	48
Şekil 2.17	Tersiyer oktil -β-hidroksi etilen sülfon	48
Şekil 2.18	Birkaç katlı bağlanmış olan non-iyonik yüzey aktif madde	49
Şekil 2.19	Fonksiyonlu polimerlerde yapısal düzen.....	51
Şekil 2.20	Yaşayan Li-tiyo makromoleküllerin elektrofilik reaktiflerle sonlandırılması sonucunda elde edilen bifonksiyonel polimerler	52
Şekil 2.21	Korunmuş grup içeren monomerler	52
Şekil 2.22	THF'in trifiklik anhidrit ile katyonik polimerizasyonu.....	53
Şekil 2.23	Poli(THF)'in uygun sonlandırma reaktifleri ile fonksiyonlandırılması	54
Şekil 2.24	INIFER yöntemi ile poli(isobutilenin) sentezi ve fonksiyonlandırılması	54
Şekil 2.25	Polidienlerin çözelti reaksiyonları.....	56
Şekil 2.26	Freundlich izoterm grafikleri	59
Şekil 2.27	Langmuir adsorpsiyon izotermi	61
Şekil 2.28	Langmuir adsorpsiyon izotermi	62

Şekil 2.29	T sıcaklığındaki P denge basıncının aynı sıcaklıktaki sıvılaştırılmış gazın doymuş buhar basıncına oranının gazın miktarına karşı çizilmesiyle elde edilen adsorpsiyon izotermi 63
Şekil 3.1	Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin SO ₂ adsorpsiyonunda kullanılan düzenek 76
Şekil 3.2	Pes-GMA HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan reaktör sistemi 78
Şekil 3.3	Çapraz-bağlı Pes-GMA poliHIPE polimeri 79
Şekil 3.4	Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin fonksiyonlandırılmasında kullanılan şelatlı ligandların kimyasal yapısı 81
Şekil 4.1	(a) 0,87g, (b) 1,75g, (c) 4,20g, (d) 7,00g, (e) 14,00g miktarında 1mm çaplı AC taneleri ile (f) 1,75g, (g) 2,80g, (h) 3,50g, (i) 7,00g miktarında 3mm çaplı AC taneleri ile hazırlanan Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin 10µm büyütme ile çekilen SEM görüntüleri 89
Şekil 4.2	Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin sülfonlama (a) işleminden önce, (b) sülfonlama işleminden sonra çekilen FTIR spektrumları 92
Şekil 4.3	pH 2.5'de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş bakır çözeltisinin 8 saat sonunda Cu ²⁺ iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği 95
Şekil 4.4	pH 8.5'de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş bakır çözeltisinin 8 saat sonunda Cu ²⁺ iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği 95
Şekil 4.5	pH 2.5'de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş gümüş çözeltisinin 8 saat sonunda Ag ⁺ iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği 96
Şekil 4.6	pH 8.5'de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş gümüş çözeltisinin 8 saat sonunda Ag ⁺ iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği 96
Şekil 4.7	Ağırlıkça (a) ve (b) % 30, (c) %36, (d) %50, (e) %60, (f) %66, (g) %70 oranında Pes ile hazırlanmış poliHIPE polimerlerinin 10 µm ve 2 µm büyütmeyle çekilen SEM görüntüleri 100
Şekil 4.8	Ağırlıkça (a) %70 Pes, %24 St ve %6 GMA, (b) %70 Pes, %18 GMA ve % 12 DVB ile hazırlanmış poliHIPE polimerlerinin sırasıyla 3 µm ve 2 µm büyütme ile çekilen SEM görüntüleri 102
Şekil 4.9	(a) Pes, GMA, DVB ile (b) Pes, GMA, St ile elde edilen Pes-GMA poliHIPE

	polimerlerinin beklenen zincir yapıları	102
Şekil 4.10	(a) EDA, (b) HMDA, (c) ASA, (d) ATAL, (e) ABTAL, (f) FIDOZ ligandı ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerinin pH'si 3 olan metal çözeltileri ile muamele edilmesinin ardından metal iyonu konstantrasyonlarında meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği.....	108
Şekil 4.11	(a) EDA, (b) HMDA, (c) ASA, (d) ATAL, (e) ABTAL, (f) FIDOZ ligandı ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerinin pH'si 10 olan metal çözeltileri ile muamele edilmesinin ardından metal iyonu konstantrasyonlarında meydana gelen değişimin zamana.....	111
Şekil 4.12	HPC kullanılarak sentezlenen mikrokürelerin 1µm ve 200 nm büyütmele çekilen SEM görüntüsü	114
Şekil 4.13	HEC kullanılarak sentezlenen mikrokürelerin 500µm büyütme ile çekilen SEM görüntüsü	114
Şekil 4.14	HEC ile sentezlenen mikrokürelerin (a) iç kesitinin, (b) iç duvarının sırasıyla 100 µm ve 10 µm büyütme ile çekilen SEM görüntüsü.....	115
Şekil 4.15	(a) EDA, (b) HMDA, (c) ASA ligandı ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA mikrokürelerinin pH'si 3 olan metal çözeltileri ile muamele edilmesinin ardından metal iyonu konstantrasyonlarında meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği.....	117

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Bazı termoplastik poliestерlerin isimleri, kimyasal yapıları, uygulama alanları, üretici firmaları ve ticari adları	9
Çizelge 2.2	Doymamış poliestер reçinesi üretiminde kullanılan vinil monomerleri ve kimyasal yapıları	16
Çizelge 2.3	Peroksit başlatıcıları (Fink, 2005)	19
Çizelge 2.4	Doymamış poliestер reçinelerinin sertleştirilmesinde kullanılan fotobaşlatıcılar ve kimyasal yapıları	21
Çizelge 2.5	Doymamış poliestер reçinesinin sertleştirilmesinde kullanılan hızlandırıcılar (Fink, 2005)	22
Çizelge 2.6	Yaygın olarak kullanılan bazı başlatıcı-hızlandırıcı sistemleri (Fink, 2005) ...	23
Çizelge 2.7	Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlıkları (Tunalı ve Özkar, 1999)	67
Çizelge 2.8	Asit ve bazların sert ve yumuşak olarak sınıflandırılması.....	69
Çizelge 3.1	Doymamış poliestер reçine ile kararlı yüksek iç fazlı emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan emülgatörler	73
Çizelge 3.2	Pes-St-AC HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete.....	75
Çizelge 3.3	Pes-GMA HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete.....	78
Çizelge 3.4	Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete.....	83
Çizelge 4.1	Pes için GPC yöntemi ile saptanan molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi (HI) (polidispersite) değerleri.....	86
Çizelge 4.2	Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin BET yöntemi ile belirlenen yüzey özellikleri ve yoğunluk kitli terazi ile ölçülen yoğunlukları	90
Çizelge 4.3	Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerinin SO ₂ adsorpsiyon kapasitesi ve hesaplanan sülfonasyon derecesi	91
Çizelge 4.4	Cu ²⁺ ve Ag ⁺ için hesaplanan iyon değişim miktarları	93
Çizelge 4.5	Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin 25 ± 2°C ve 25 saat sonundaki şişme yüzdeleri.....	97
Çizelge 4.6	Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin BET yöntemi ile saptanan yüzey özellikleri	98
Çizelge 4.7	St ve DVB monomerleri ile hazırlanan Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin yüzey özelliklerinin karşılaştırılması	101
Çizelge 4.8	THF, T ve CB çözücüleri kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması sonucunda elde edilen Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin BET	

	yöntemi ile hesaplanan yüzey özelliklerinin karşılaştırılması	104
Çizelge 4.9	Şelatlı ligandlar ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin elementel analiz sonuçları ve epoksi grubu dönüşümü yüzdeleri.....	104
Çizelge 4.10	Şelatlı ligandlar ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin elementel analiz sonuçları ve epoksi grubu dönüşüm yüzdeleri.....	115

ÖNSÖZ

Hayatımın iyi, kötü her anında yanımda olan, atacağım her yeni adımda beni cesaretlendiren, bana güven veren, güç veren ve asla yalnız bırakmayan sevgili anneme ve babama sonsuz sevgi ve güvenleri için, bana sağladıkları olanaklar için çok teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren çok değerli hocam **Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM**'a verdiği emek ve destek için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Almanya'dan **PD. Dr. habil. Klaus TAUER**'e katkı ve yardımlarından ötürü teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca Almanya'da bulunduğum süre boyunca bana karşı gösterdikleri misafirperverlik ve hoşgöründen ötürü **Potsdam Üniversitesi**'ne ve **Max Planck Enstitüsü**'ne teşekkür ederim.

Bu tezin hazırlanmasında büyük emeği geçen değerli arkadaşım **Arş. Gör. Mehmet Arif KAYA**'ya yardımları için çok teşekkür ederim.

Bu çalışmaya verdiği maddi destekten ötürü **TÜBİTAK**'a ve doymamış poliester reçinesini sağlayan **Ece Boya San. Tic. Ltd. Şti.**'ye teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

BET ölçümlerinin gerçekleştirilmesindeki yardımlarından ötürü **Doç. Dr. Deniz UZUNSOY**'a ve **Y.T.Ü Merkez Laboratuvarı çalışanlarına** teşekkür ederim.

Katkı ve yardımları için **Yasemin TAMER**'e teşekkür ederim.

Yük. Kimyager E. Hilal MERT

İstanbul, Ağustos 2010

“Ben, manevi miras olarak hiçbir ayet, hiçbir dogma, hiçbir donmuş ve kalıplaşmış kural bırakmıyorum. Benim manevi mirasım ilim ve aklıdır. Benden sonrakiler, bizim aşmak zorunda olduğumuz çetin ve köklü zorluklar karşısında, belki gayelere tamamen eremediğimizi, fakat asla taviz vermediğimizi, akıl ve ilmi rehber edindiğimizi tasdik edeceklerdir. Zaman süratle ilerliyor. Milletlerin, toplumların, kişilerin mutluluk ve mutsuzluk anlayışları bile değişiyor. Böyle bir dünyada, asla değişmeyecek hükümler getirdiğini iddia etmek, aklın ve ilmin gelişimini inkâr etmek olur. Benim Türk milleti için yapmak istediklerim ve başarmaya çalıştıklarım ortadadır. Benden sonra beni benimsemek isteyenler, bu temel mihver üzerinde akıl ve ilmin rehberliğini kabul ederlerse, manevi mirasçılarım olurlar.”

K ATATÜRK

ÖZET

Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE), sürekli bir yağ fazı içerisinde su fazının (iç fazın) yüksek oranda dağıtılması ile elde edilen yağ-su emülsiyonlarıdır. İç faz oranı %74 ile %99 aralığında değişen HIPE'lerin polimerizasyonu, düşük yoğunluklu ve yüksek gözenekliliğe sahip polimerlerin elde edilmesinde kullanılan etkili bir yöntemdir.

Bu tez çalışmasında farklı bileşimlere ve özelliklere sahip poliHIPE polimerlerinin sentezi, fonksiyonlandırılması ve karakterizasyonu gerçekleştirilerek uygulama özellikleri saptandı. Bu amaçla ilk olarak; doymamış poliester reçinesi (Pes), stiren (St) ve aktif karbon (AC) ile hazırlanan HIPE'lerin polimerizasyonu sonucunda Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri elde edildi. Ardından Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin pentan, hegzan, heptan, benzen ve benzinin giderimindeki etkinliği saptandı. Daha sonra Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri SO₂ gazının adsorpsiyonunda kullanıldı ve Ag⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılmak üzere adsorplanan SO₂ grupları üzerinden sülfonlandı.

İkinci aşamada; Pes ve glisidil metakrilat (GMA) ile hazırlanan HIPE'lerin polimerizasyonu ile Pes-GMA poliHIPE polimerleri üretildi. Pes-GMA poliHIPE polimerleri etilendiamin (EDA), hekzametilendiamin (HMDA), 2-aminosalisilik asit (ASA), 2-aminotiyazol (ATAL), 2-aminobenzotiyazol (ABTAL) ve 4-fenil imidazol (FIDOZ) şelatlı ligandları ile fonksiyonlandırıldı. Daha sonra Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin Ag⁺, Cu²⁺ ve Cr³⁺ iyonlarının giderimindeki etkinlikleri belirlendi.

Bu tez çalışmasının son bölümünde; Pes ve GMA kullanılarak hazırlanan HIPE'ler sulu süspansiyon sisteminde damlacıklar halinde polimerize edildi ve Pes-GMA poliHIPE mikroküreleri elde edildi. EDA, HMDA ve ASA şelatlı ligandları kullanılarak Pes-GMA poliHIPE mikroküreleri fonksiyonlandırıldı. Ardından fonksiyonlu Pes-GMA mikrokürelerinin Ag⁺, Cu²⁺ ve Cr³⁺ iyonlarını giderimindeki etkinliği saptandı.

Anahtar Kelimeler: HIPE, PoliHIPE, Doymamış Poliester Reçinesi, Gözeneklilik, Çapraz-Bağlı Polimer, Mikroküre

ABSTRACT

SYNTHESIS, MODIFICATION AND CHARACTERISATION OF POLYESTER BASED CROSS-LINKED, POROUS POLYHIPE MATERIALS

High internal phase emulsions (HIPEs) are water/oil emulsions that were obtained by dispersing high amount of water in an oil phase. Polymerization of HIPEs, which have volume fraction of internal phase between 74% and 99%, is an effective route to prepare low density and high porosity polymers.

In this thesis synthesis, characterisation and determination of application properties of polyHIPE polymers with different composition and properties were carried out. In the first place, HIPEs that were prepared by unsaturated polyester resin (Pes), styrene (St) and activated charcoal (AC) were polymerized to obtain Pes-St-AC polyHIPE composite polymers. Afterwards the efficiency of the composite polymers to remove pentane, hexane, heptane, benzene and benzine were investigated. Then the composite polymers were used in adsorption of SO₂, they were sulphonated through SO₂ groups, and their efficiency for removal of Ag⁺ and Cu²⁺ ions was determined.

In the second stage, HIPEs that were prepared by Pes and glycidyl methacrylate (GMA) were polymerized to produce Pes-GMA polyHIPE polymers. Pes-GMA polyHIPE polymers were functionalised with ethylenediamine (EDA), hexamethylenediamine (HMDA), 2-aminosalicylic acid (ASA), 2-aminothiazole (ATAL), 2-aminobenzothiazole (ABTAL) and 4-phenyl imidazole (FIDOZ) chelating ligands. Then the efficiency of the polymers for removal of Ag⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ ions were determined.

In the last part, Pes-GMA polyHIPE microspheres were prepared by polymerizing HIPEs, which were prepared by Pes and GMA, in case of droplets in aqueous suspension systems. Pes-GMA polyHIPE microspheres were functionalised by EDA, HMDA and ASA chelating ligands. The efficiency of the functional microspheres for removal of Ag⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ ions were investigated.

Keywords: HIPE, PolyHIPE, Unsaturated Polyester Resin, Porosity, Cross-Linked Polymer, Microsphere

1. GİRİŞ

Gözenekli polimerik malzemeler farklı teknikler kullanılarak üretimi mümkün olan ve adsorban malzeme olarak yaygın bir kullanım alanına sahip polimerlerdir. Nitekim metallerin, proteinlerin, organik sıvı ve petrol atıklarının uzaklaştırılmasında görev alan bu malzemeler oldukça düzensiz bir yapıya sahiptir ve özelliklerinin kontrolünde ise güçlükler yaşanmaktadır. Ortaya çıkan bu güçlükler ile gözenekli polimerik malzemelerin adsorban olarak kullanımları sınırlanmaktadır.

1962 yılında Bartl ve Bonin su içeren reçine sistemlerinin yağ içinde su (water-in-oil, w/o) tipindeki emülsiyonlar ile polimerizasyonu konusunda ilk çalışmaları yapmışlardır. Bunun ardından 1985 yılında Barby ve arkadaşları tarafından düzenli yapısal özellikler gösteren polimerik malzemelerin üretilmesi için yüksek iç fazlı emülsiyonların (High Internal Phase Emulsion, HIPE) çapraz-bağlanmasına dayanan yeni bir yöntem öne sürülmüş ve bu yöntemle üretilen çapraz-bağlı polimerik malzemelere poliHIPE (polyHIPE) adıyla patent alınmıştır (Barby, 1985).

Yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE), toplam emülsiyon hacminin en az %74'ü iç fazdan oluşan ve bu oran %99'a kadar arttırılabilen w/o tipindeki emülsiyonlardır. HIPE oluşumu büyük çoğunlukla kullanılan emülgatöre bağlı olmakla birlikte, bu yöntemle elde edilen malzemelerin morfolojik özelliklerinin kontrolü, diğer yöntemler kullanılarak üretilen gözenekli malzemelerinkine kıyasla oldukça kolaydır.

PoliHIPE'lerin özellikleri farklı yöntemlerle üretilen diğer gözenekli malzemeler ile kıyaslandığında, poliHIPE malzemelerin gözenekliliklerinin belirgin bir farkla daha büyük olduğu ancak gözenek boyutlarının göreceli olarak daha büyük olmasından dolayı daha düşük yüzey alanlarına sahip oldukları açıkça görülmektedir. PoliHIPE malzemelerin yüzey alanı $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ civarındadır ve gözenek boyutları 5-100 μm aralığında değişmektedir. Ancak yüzey alanları monomer karışımına gözenek yapıcı bir çözücü eklenerek, çapraz-bağ oranı arttırılarak ve yüksek konsantrasyonda emülgatör kullanılarak $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a kadar çıkartılabilmektedir (Cameron, 1996).

Barby ve arkadaşlarının poliHIPE patentini almasının ardından günümüze kadar geçen süre içerisinde pek çok araştırmacı poliHIPE malzemelerin üretim yöntemleri, özelliklerinin geliştirilmesi ve modifikasyonu ile uygulama alanlarının genişletilmesi ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda poliHIPE sentezi için çeşitli monomerler ve çapraz-bağlayıcı

komonomerler araştırılmış ve farklı poliHIPE sistemleri geliştirilmiştir (Cameron, 1996; Cameron, 1997; Wakeman, 1998; Tai, 2000; Busby, 2001; Sergienko, 2001; Busby, 2002; Desforges, 2002; Moine, 2003; Kranjc, 2004; Sergienko, 2004; Cameron, 2005; Desforges, 2005; Stefanec, 2005; Silverstein, 2005; Lepine, 2005; Normatov, 2007; Pulko, 2007; Barbetta, 2009).

PoliHIPE malzemeler ile yapılan çalışmalar sonucunda, ağır metallerin giderimi için monolitler, heterojen katalitik sistemler için granül veya monolit şeklinde destek malzemeler, fonksiyonel monolit malzemeler, sülfonlanmış malzemeler ve süper adsorbanlar, monolit yapısında katı-faz asit katalizörleri, iyon değiştirici reçineler, monolit yapıda hücre ve enzim destek malzemeleri, membran filtreleri geliştirilmiştir (Cameron, 2000).

Farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere poliHIPE malzemelerin üretimi; HIPE formülasyonunda yer alan fonksiyonlu monomerlerin sayısı, monomerlerin polar yapısı ve buna bağlı olarak emülgatör seçiminin güçleşmesi nedeniyle oldukça sınırlıdır (Barbetta, 2009). Bu nedenle poliHIPE malzemelerin üretilmesinde en yaygın olarak kullanılan monomer ve çapraz-bağlayıcı sistemi stiren-divinilbenzen (St-DVB) sistemidir (Barby, 1982; Williams, 1989; Hailey, 1990; Williams, 1991; Cameron, 1996; Desforges, 2002; Richez, 2004; Cameron, 2005). Ancak son yıllarda St-DVB sistemlerinden başka farklı monomer ve çapraz-bağlayıcı sistemlerinin araştırılması ile ilgili yeni çalışmalar da yapılmıştır ve bu kapsamda en çok ilgi gören monomerlerin başında glisidil metakrilat (GMA) gelmektedir.

GMA sahip olduğu epoksi gruplarından dolayı modifikasyona uygun bir monomerdur ve uygun bir çapraz-bağlayıcı varlığında kolaylıkla çapraz bağlar oluşturabilir. Kranj ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar ile etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) çapraz-bağlayıcı monomerlerini kullanarak fonksiyonlu poliHIPE malzemeler üretmişlerdir (Kranj, 2006; Kovacic, 2007).

Bartl ve Bonin'in (1962) w/o tipindeki emülsiyonlar ile ilgili yaptığı çalışmalarda kullandıkları emülgatörler vinil monomerlerinin ve doymamış poliester reçinesinin kullanılması durumunda yetersiz kalmıştır. 1968 yılında Horie ve arkadaşları bazik bileşiklerin doymamış poliester reçinesi ile hazırlanan w/o tipindeki emülsiyonların hazırlanmasında oldukça etkin olduğunu bulmuşlardır. Daha sonra yapılan çalışmalarda doymamış poliester reçinesi (Pes) ve St'nin w/o tipindeki emülsiyonlarda kopolimerizasyonu araştırılmıştır (Ikladiou, 1987). Ancak bu çalışmalar sonucunda hazırlanan w/o tipindeki emülsiyonların iç faz oranları %74'ün altındadır ve bu nedenle bu emülsiyonlar HIPE olarak

sınıflandırılmazlar. 2008 yılında Tamer Pes ve St kullanarak %86-%94 iç faz içeren HIPE'ler hazırlamış ve bu HIPE'lerin çapraz bağlanması ile poliHIPE malzemeler üretmiştir.

Bu tez çalışması, endüstriyel bazda üretimi oldukça yaygın olan ve özellikleri iyi bilinen doymamış poliester reçinesi kullanılarak poliester esaslı poliHIPE malzemelerin sentez ve karakterizasyon çalışmalarının yanı sıra elde edilen malzemelerin uygulama özelliklerinin saptanmasını kapsamaktadır. Bu çalışmada, monomer yerine bir makromolekül olan doymamış poliester reçinesi kullanılarak HIPE yönteminin literatürde yer alan uygulamalarından daha farklı bir yol izlenmiş, farklı şekillere ve özelliklere sahip yeni tür poliHIPE malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Poliesterler

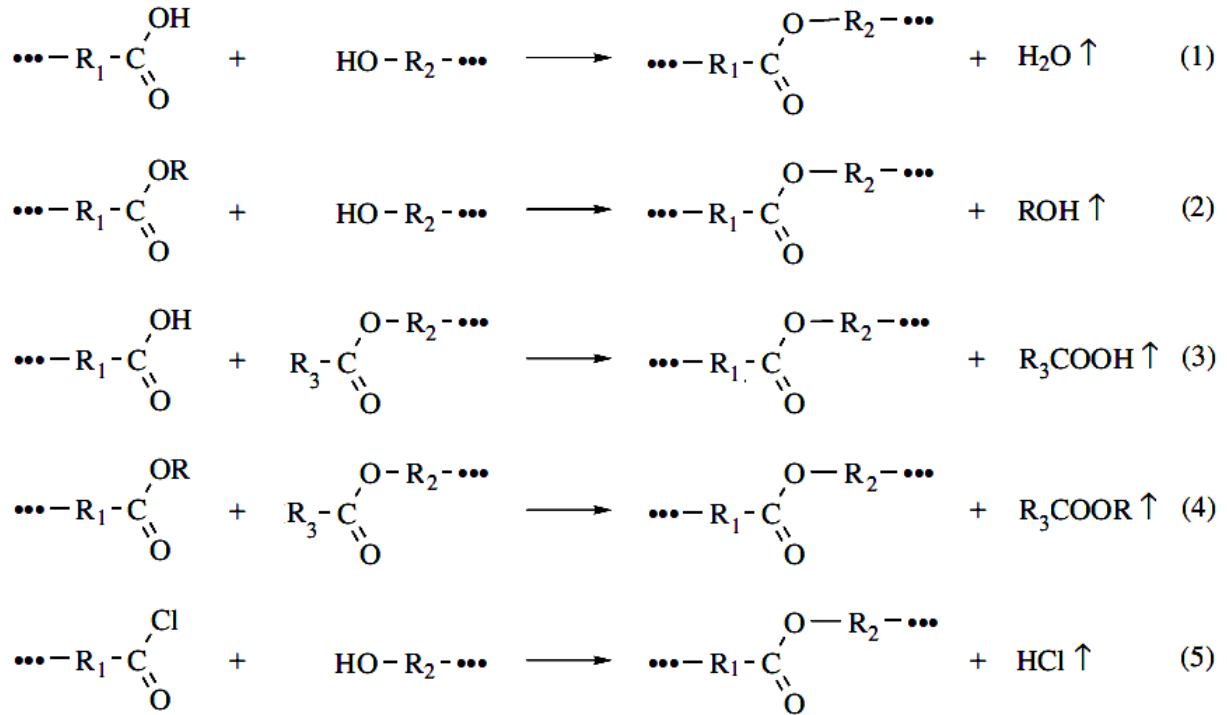
Genel olarak polimer ana zinciri üzerinde ester grupları taşıyan kimyasal bileşikler poliesterler olarak adlandırılır. Selüloz triasetat, poli(vinil asetat) ve poli(metil metakrilat) gibi polimer ana zincirine bağlı yan zincirlerde ester grupları taşıyan polimerler poliesterler sınıfına dahil değildir. 1929 yılında Kienle, dioller ve dikarboksilik asitlerden türetilmiş lineer yapı polimerleri poliesterler olarak tanımladı. 1956 yılında ise Bjorksten ve arkadaşları poliesterlerin dikarboksilik asit ve dihidroksi alkollerin polikondenzasyon ürünü olduğunu ve alkidlerin bu polimer grubu içinde yer alamayacağını belirtti (Scheirs ve Long, 2003).

Poliesterleri farklı reaksiyonlar ile sentezlemek mümkündür. Ancak poliester sentezinde kullanılan en önemli ve en yaygın yol dibazik asitler ile diollerin poliesterifikasyon reaksiyonudur. Poliesterifikasyon dışında dikarboksilik asit tuzları ile dialkil halojenürlerin, klorokarbonil uçlu monomerler ile diasitlerin reaksiyonu ile de poliesterlerin eldesi mümkündür. Ancak ekonomik olmamalarından dolayı bu yöntemler ile yüksek molekül ağırlıklı ticari poliesterler üretilemez.

Alifatik poliesterler; (i) düşük molekül ağırlıklı ve hidroksil sonlu lineer makromoleküllerdir ki bunlar poliüretanların üretiminde kullanılırlar, (ii) polilaktid ve polilaktonlar gibi biobozunabilir ve bioabsorban termoplastik lineer poliesterler, (iii) kaplamalarda ve termoplastiklerde reoloji düzenleyici olarak kullanılan çok dallı poliesterler olarak üç sınıfta toplanabilir.

Alifatik-aromatik poliesterler; poli(etilen teraftalat) (PET), poli(butilen teraftalat) (PBT) gibi film, lif ve mühendislik plastiklerinin üretiminde kullanılan, ticari açıdan büyük öneme sahip polimerleri kapsamaktadır. Aromatik poliesterler ise sınırlı sayıda uygulama alanı olan, üstün mekanik özellikler sergileyen ve yüksek ısı dayanımına sahip yüksek performanslı özel polimerlerdir (poli(etilen 2,6-naftalat) (PEN) ve poli(1,4-siklohekzil dimetilen teraftalat) (PCN)). Doymamış poliesterler ve alkid reçineleri kaplama ve kompozit sanayisinde yaygın olarak kullanılan termoset reçinelerdir. Poliester ailesi sadece termoset reçineleri ve termoplastik polimerleri değil kauçuk benzeri polimerleri de kapsamaktadır. Poliester termoplastik elastomerler–teraftalik asidin kopoliesterleri, 1,4-butandiol ve dihidroksi alifatik poliesterler termoplastiklerin işleme özellikleri ile kauçukların mekanik özelliklerine benzer

özellikler taşırlar. Diasitlerin, diollerin ve diaminlerin reaksiyonu ile elde edilen poliesteramidler; ester grubu taşıyan monomerlerin reaksiyonu ile elde edilen poliesterkarbonatlar; poliester makromonomerlerinin reaksiyonu ile elde edilen blok kopoliesterler de poliester ailesi içinde yer alır. Poliesterler Şekil 2.1'deki R_1 ve R_2 gruplarının yapısına bağlı olarak farklı yapıya, moleküler mimariye, özelliklere sahip ve tüm bunlardan dolayı da farklı uygulama alanlarında kendisine yer edinmiş oldukça geniş bir ailedir.



Şekil 2.1 Farklı bileşenlerden yola çıkılarak farklı yapı ve özelliklere sahip poliesterlerin sentezi

2.1.1 Doymuş poliesterler

Katı poliesterlerden oluşan bu polimerler ekstrüzyonla kalıplama, enjeksiyonla kalıplama, şişirme ile kalıplama ve basınçta ısı ile biçimlendirmeye uygun olup başlıca yaygın türleri PET ve PBT'dir.

PET, tereftalik asit ve/veya bazen de dimetil tereftalat ile monoetilen glikolün tepkimesinden elde edilir. Polymerizasyonun son kademesi vakumda ve 270°C 'nin üstünde tamamlanır. Viskoz ürün hızla soğutularak granül haline getirilir. 330°C 'de bile kullanılan tipleri

mevcuttur. Çekme dayanımları yüksektir, 58,8–68,6 MPa ya kadar ulaşabilir. Sıcakta zor yumuşar. Ekstrüzyon sıcaklığı 270-300°C'dir. Zayıf asitlere, bazlara ve pek çok çözücüye karşı kimyasal dayanımları oldukça yüksektir. PET gıda ambalaj filmlerinde, kendiliğinden yapışan bant şeritlerinde, su şişelerinin, damacanelerin ve bunlar gibi günlük hayatta yağın olarak kullanılan pek çok malzemenin üretiminde kullanılır.

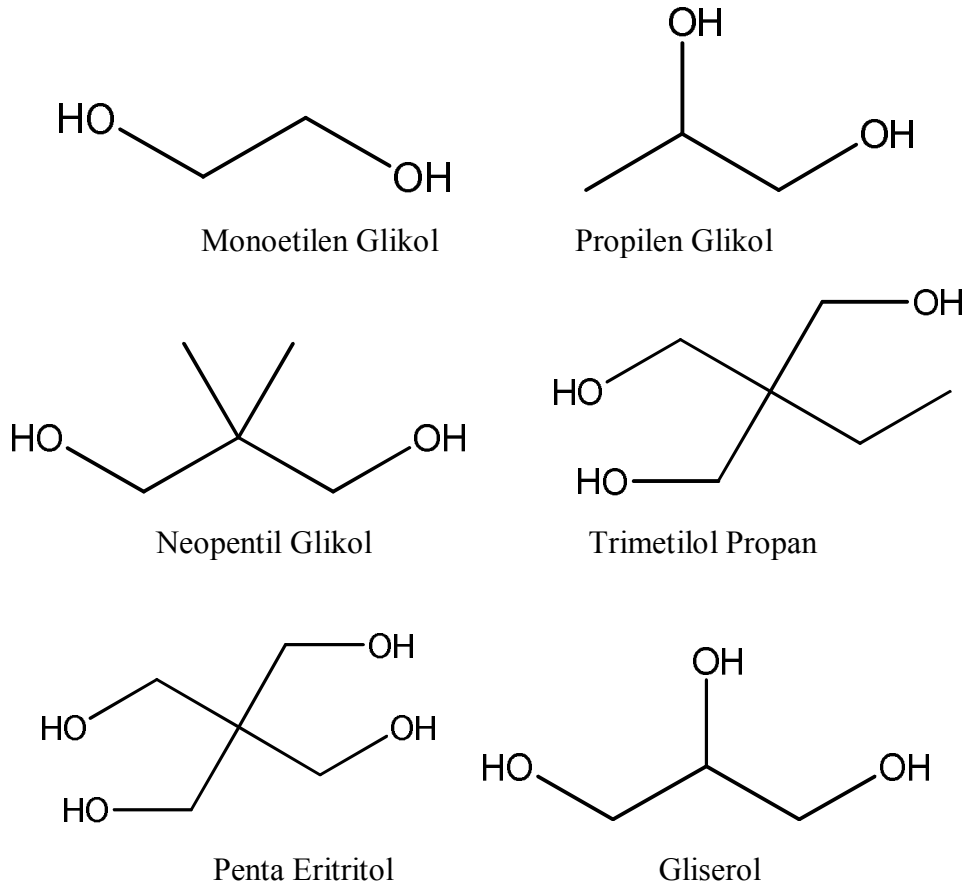
PBT, dimetil teraftalat ile 1,4-butandiolün polikondenzasyonu ile elde edilir. Boyutsal kararlılığı oldukça iyidir. PBT sert bir malzeme olmasının yanı sıra yüksek çekme dayanımına ve düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Zayıf asitlere, bazlara, deterjanlara, alifatik hidrokarbonlara, yağlara, ester ve alkollere, keton ve glikollere karşı oda sıcaklığında oldukça dayanıklıdır. Ancak kuvvetli bazlara dayanımı düşüktür. Dielektrik özellikleri yönünden de PBT oldukça uygun bir malzemedir. PBT günümüzde otomotiv sanayisinde, kapı, pencere, çevre koruma donanımı, bobin gövdeleri ve potansiyometre gibi parçaların üretiminde yaygın olarak kullanılır. Çizelge 2.1'de endüstride yaygın olarak kullanılan bazı termoplastik poliestерlerin isimleri, kimyasal yapıları, uygulama alanları, üretici firmaları ve ticari adları verilmiştir.

2.1.2 Doymamış Poliestер Reçineleri

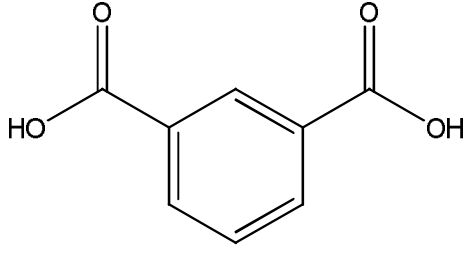
Doymamış poliestерler reçineler (DPR) farklı kimyasal gruplar içeren ve çeşitli uygulamalar için tasarlanmış düşük molekül ağırlıklı maleik asit esterleridir. DPR'ler iki ana bileşenden oluşur; doymamış poliestер reçine ve reaktif seyreltici bir monomer. Birçok ticari reçinede seyreltici olarak stiren monomeri kullanılır. Ancak, stirenin yanı sıra metil stiren veya alkil metakrilatlar gibi diğer vinil monomerleri de kullanılabilir. DPR'lerin hazırlanmasında kullanılan seyreltici monomerlerin iki önemli görevi vardır; viskoziteyi düşürerek reçinenin işlenebilirliğini arttırmak ve poliestерin yapısında yer alan çift bağlar ile reaksiyona girerek çapraz-bağlar oluşturmak. DPR'lerin kimyasal yapısı bu polimerlere iki önemli özellik kazandırır. Bu özelliklerden ilki fumarat gruplarının seyreltici monomer ile radikalik çapraz-bağlanmaya olanak sağlaması, ikincisi ise molekülün fumarat grupları dışındaki rastgele, düşük molekül ağırlıklı ve düzensiz kısmının seyreltici monomer içinde çözünmeyi sağlamasıdır. Bu nedenle poliestер üretiminde dikkat edilmesi gereken iki önemli nokta fumarat gruplarının yerleşimi ve polimer zincirinde yer alacak diğer grupların seçimidir. Fumarat gruplarının zincir içindeki yerleşimi reaktivliklerini ve dolayısıyla çapraz-bağlanma yoğunluğunu belirler. Seyreltici monomer içerisindeki çözünürlük ise kurluşmuş polimerlerin mekanik dayanımını doğrudan etkilediği için önem taşımaktadır.

DPR'ler klasik esterifikasyon yöntemiyle üretilirler. Genel olarak, bir dihidroksi bileşiği veya dihidroksi bileşiklerinin karışımı maleik anhidrit ve/veya diğer aromatik veya alifatik dikarboksilik asitlerle, esterifikasyon sırasında açığa çıkan suyu uzaklaştırmak için uygun sıcaklıkta reaksiyona sokulur. Farklı katalizörler ile esterifikasyon reaksiyonu katalizlenebilir ancak ortamda yeterince karboksilik asit grubu mevcutsa ekstra katalizör katılmasına gerek yoktur.

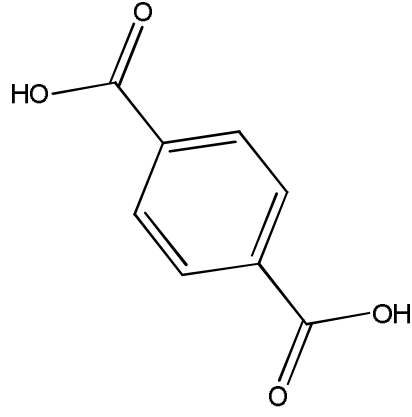
Doyamamışlık yüksek sıcaklıkta, esterifikasyonun izomerizasyon basamağında, maleatların cis- konumundaki çift bağlarının izomerizasyonu ile oluşur. İzomerizasyon 200°C civarında gerçekleşir ve genellikle %80'nin üzerinde dönüşüm sağlanır. Ancak yüksek dayanımlı ve uzun ömürlü malzemeler elde edebilmek için izomerizasyonun %90'ın üzerinde olması sağlanmalıdır ki bu da ancak glikol ve dikarboksilli asitlerin doğru seçimi ve reaksiyon sırasında ısıtma işleminin iyi kontrolü ile sağlanabilir. DPR'lerin hazırlanmasında kullanılan dioller ve trioller Şekil 2.2'de, asitler ve anhidritler ise Şekil 2.3'de verilmiştir.



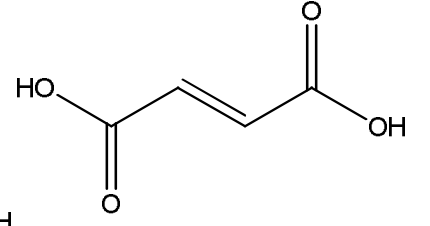
Şekil 2.2 DPR üretiminde kullanılan dioller ve trioller



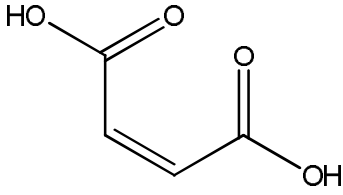
İzoftalik Asit



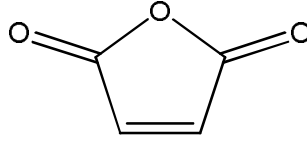
Teraftalik Asit



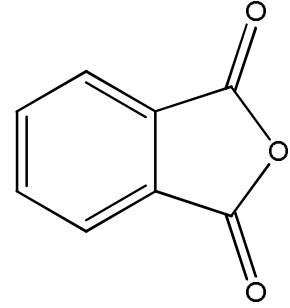
Fumarik Asit



Maleik Asit



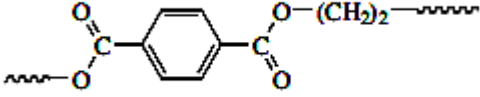
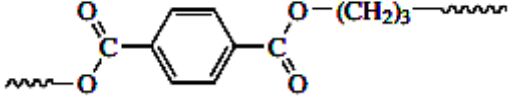
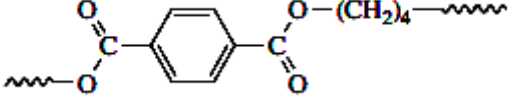
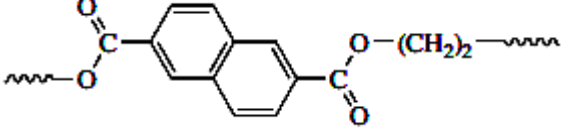
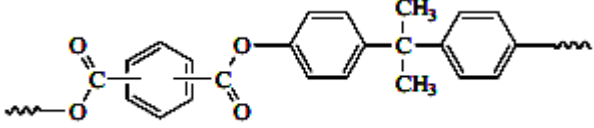
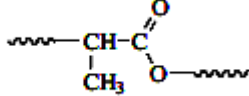
Maleik Anhidrit



Ftalik Anhidrit

Şekil 2.3 DPR üretiminde kullanılan asitler ve anhidritler

Çizelge 2.1 Bazı termoplastik poliestерlerin isimleri, kimyasal yapıları, uygulama alanları, üretici firmaları ve ticari adları

Poliester	Ticari Adı	Kimyasal Yapısı	Uygulama Alanları
Poli(etilen teraftalat), PET	Rynite, Mylar ve Dacron (Dupont) Eastapak (Eastman) Ertalyte (DSM) Impet(Ticona) Tergal (Tergal Fibres)		Lifler, Mühendislik Termoplastik Malzemeler, Filmler
Poli(trimetilen teraftalat), PTT	Corterra (Shell) Sorona (Dupont)		Lifler, Mühendislik Termoplastik Malzemeler
Poli(butilen teraftalat), PBT	Ektar (Eastman) Pocan (Bayer) Valox (G.E.) Crastin (DuPont)		Lifler, Mühendislik Termoplastik Malzemeler, Filmler
Poli(etilen-2,6-naftalat), PEN	Kaladex(Dupont) Pentex (Honeywell-Allied Signal)		Yüksek Performanslı Filmler, Lifler
Poli(2,2'-bis(1,4-fenilen)propan teraftalat-ko-izoftalat), Poliarilat (PAR)	Ardel (Amaco)		UV'ye Dayanıklı Şeffaf Parçalar İçin Enjeksiyonla Kalıplanabilen Plastikler
Poli(L-laktat), PLLA	Nature Works Cargill (Dow)		Fiberler, Mühendislik Ermoplastik Malzemeler, Biobozunur/Bioabsorban Termoplastik Malzemeler

Poliesterler tek aşamalı veya iki aşamalı prosesler ile hazırlanabilir. Tek aşamalı proseslerde bütün reaktanlar aynı anda reaktöre konur ve reaksiyon karışımı 180-200°C'ye kadar ısıtılır. Reaksiyon birkaç saatten 20 saate kadar sürebilir. Reaksiyon sırasında esterifikasyon ile oluşan suyun sistemden tamamen uzaklaştırılması ve dikarboksilik asit kalıntılarının 0,1 – 0,5 mmol g⁻¹ düzeyine kadar düşmesi istenir. Reaksiyon, polimer istenilen molekül ağırlığına ve viskoziteye ulaştığında sonlandırılır. Reaksiyon sonunda elde edilen polimer bir tanka alınarak stiren (veya seyreltici bir monomer) ile karıştırılır. Bu sırada stiren polimerizasyonunu önlemek için karışıma hidrokinon veya tersiyerbutil hidrokinon gibi stabilizatörler katılır.

Endüstriyel boyutta üretim yapılırken eriyik halindeki maleik anhidrit ve diğer başlangıç maddeleri yüksek sıcaklıkta, borular yardımıyla reaktöre verilir. Bu prosedür iki aşamalı proses olarak adlandırılır. Aromatik dikarboksilik asitler ve izoftalik asit gibi bazı reaktanların çözünmesi oldukça zordur, bu nedenle maleik anhidrite kıyasla çok daha zor reaksiyona girerler. Glikolün aşırısı ile maleik anhidritin reaksiyonunun önlenmesi için önce glikoller ile aromatik asitler (izoftalik asit) reaksiyona sokularak düşük molekül ağırlıklı ve hidroksil uç gruplu diolester ara ürünü oluşturulur. Daha sonra reaksiyon karışımına maleik anhidrit eklenerek son ürün elde edilir.

En basit DPR maleik anhidrit ile propilen glikolün kondenzasyon ürününün stiren içinde çözünmesi ile elde edilir. Bu ürünün ağırlıkça en az %50'si maleik anhidritten oluşur. Fazla sayıdaki çifte bağların stiren ile çapraz-bağlanması sonucunda gevrek bir malzeme elde edilir. Modifikasyon ile gerilme modülü yüksek ve gerilme uzaması düşük malzemeler elde edilebilir. Gevrek yapılı bu malzemelerin uygulama alanları ise oldukça sınırlıdır. Farklı uygulamalarda kullanılabilecek DPR'ler elde etmek için polimer zincirine kimyasal olarak inert bileşenler katılarak malzemenin yumuşatılması sağlanır. Böylece malzemenin çapraz-bağ yoğunluğu azaltılır. Düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon polimerleri olan DPR'ler üç farklı yol izlenerek modifiye edilebilir ve böylece özellikleri geliştirilebilir; (i) farklı glikoller ve asitler eklenerek polimer bileşenleri değiştirilebilir (ii) polimerin uç grupları değiştirilebilir (iii) polimerin molekül ağırlığı değiştirilebilir.

Günümüzde DPR'ler üç sınıfa ayrılır:

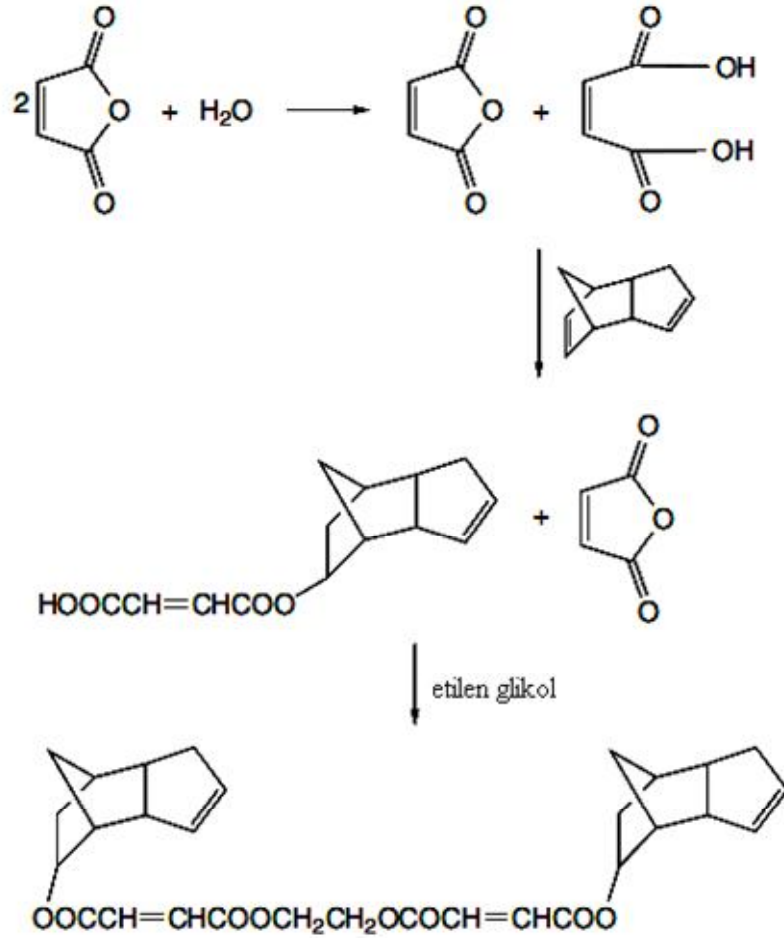
- 1) Genel amaçlı ortoftalik reçineler: ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve glikol reçineleri
- 2) İzoftalik reçineler (izoreçineler): izoftalik asit, maleik anhidrit ve glikol reçineleri

3) Disiklopentadienil reçineler: disiklopentadien uçlu reçineler

İlk geliştirilen doymamış reçineler genel amaçlı reçinelerdir. Ftalik anhidritin her bir molüne karşılık ayrılan maleik anhidrit ile çifte bağların sayısı azalır ve reçineye esneklik kazandırılır. Böylece ürünün gevrekliği azalır ve polimer ana zincirinde yer alan aromatik grupların sayısı artar. Genel amaçlı reçinelerin nemli ortamlara dayanımı ise oldukça düşüktür, ortopozisyonundaki birbirine yakın iki ester grubundan dolayı kolaylıkla su ile hidroliz olabilirler. Ftalik esterlerden aromatik yapıları olanlar ise trans forma dönüşmezler, bu nedenle yüksek enerjili kararlı halde bulunurlar. Bu enerjiyi azaltmak için ester gruplarını parçalamak isterler. Bundan dolayı genel amaçlı reçineler hidrolize yatkındırlar ve sulu ortamda uygun sıcaklıkta hidrolize uğrarlar.

İzoftalik asit meta-ksilenin oksidasyon ürünüdür. Organik sistemlerde kolayca çözünür ve erime noktası oldukça yüksektir. Bu iki özelliğinden dolayı izoftalik asidi maleik anhidrit ve glikol ile birlikte reaksiyona sokmak oldukça zordur. Tek aşamalı proseste maleik anhidrit ile glikol, izoftalik asit ile reaksiyona girmeden birbirleri ile reaksiyon vererek tükenir. Bu da homojen olmayan çifte bağ dağılımına ve fiziksel özelliklerin kaybına neden olur. Bu sorunun önüne geçmek için izoftalik asit glikolün aşırısı ile reaksiyona sokulur ve düşük molekül ağırlıklı bir diol ara ürünü oluşturulur. Oluşan diol ara ürününün maleik anhidrit ile reaksiyonu son ürünü oluşturur. İzoftalik reçineler bu yöntem kullanılarak üretilir.

Disiklopentadienil reçineler düşük molekül ağırlıklıdır ($\overline{M}_n \approx 1500 - 3000$). Bu tür reçineler uç grup modifikasyonu ile üretilirler. Disiklopentadienil, siklopentadienin Diels-Alder reaksiyonunun dimeridir, siklopentadienin oda sıcaklığında termodinamik olarak kararlı formudur, ayrıca olefinlerin parçalanma reaksiyonunun yan ürünüdür. Bu tür reçinelerin üretiminde kullanılan en önemli yöntem su prosesidir. Bu proseste önce disiklopentadienil, maleik anhidrit ve eşdeğerden biraz daha az miktarda su disiklopentadienilin bozunma sıcaklığından biraz daha düşük bir sıcaklıkta reaksiyona sokulur. Bu aşamada maleik karboksillerinden birisi disiklopentadienin beş üyeli köprülü halkasındaki gergin çifte bağ ile ester oluşturmak üzere reaksiyona girer. Daha sonra maleik asit bağlanmış disiklopentadienil tekrar maleik anhidrit ile reaksiyona girerek oldukça düşük molekül ağırlıklı poliestere birimlerini ($\overline{M}_n < 1000$) oluşturur (Şekil 2.4) (Scheirs ve Long, 2003). Bu polyester birimlerinin her iki ucunda da disiklopentadienil fonksiyonlu grupları yer alır ve bu gruplar toplam polimer bileşiminin %30-40'ını oluşturur.



Şekil 2.4 Disiklopentadienil reçinelerin üretiminde kullanılan reaksiyon yöntemi

2.1.2.1 Doymamış poliester reçinelerinin üretiminde kullanılan hammaddeler

i. Asit ve Anhidrit Bileşikleri

Genel amaçlı doymamış poliester reçinelerinin üretiminde en sık kullanılan bileşenler 1,2-propilen glikol, ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve stiren monomeridir. Doymuş dibazik asitler veya anhidritler çapraz-bağ yapacak serbest çifte bağlar içermezler. Ancak, molekül içinde aromatik halka bulunabilir. Poliester içindeki doymamış asitler, poliesterin çapraz-bağ yapmasını sağlarlar. Bu nedenle kullanılan doymamış asit miktarı ne kadar fazla ise çapraz-bağlanma derecesi de o kadar yüksek olur.

Ftalik anhidrit kullanılmaksızın, sadece maleik anhidrit ile çok sayıda çifte bağ içeren poliester zincirlerinin eldesi mümkündür. Böyle bir poliester reçinesinin sertleştirilmesi sonucunda ise yüksek oranda çapraz-bağlar içeren oldukça kırılgan ürünler elde edilir.

Doymamış bir diasit ile doymuş bir diasit belirli oranlarda karıştırılarak poliestere reaktiflik ve sertleşme özellikleri kazandırılabilir. Bu nedenle doymamış asit bileşenleri her zaman polimerize olmayan çifte bağlara sahip asitlerle seyreltilerek kullanılırlar. Bu yöntem genellikle tüm poliestere üreticileri tarafından kullanılır.

Anhidrit bileşikler yüksek reaktiflikleri nedeni ile kendilerine denk olan asit bileşiklerinden daha çok tercih edilirler. İzofthalik asit ve tereftalik asit anhidrit oluşturmazlar. Bu asitler ftalik anhidrit kadar hızlı yoğunlaşmazlar. Öte yandan izofthalik asit ve tereftalik asit ile üretilen poliestere reçineleri ftalik anhidrit ile üretilen poliestere reçinelerinden daha kararlıdır (Fink, 2005).

a. Doymuş asitler

Ftalik anhidrit: Doymamış poliestere üretiminde ftalik anhidrit kristallenme problemlerini gidermek için kullanılmıştır. Ftalik anhidritle yapılan poliestere berraktır, stiren monomeri ile muhteşem bir uyum içindedir ve çapraz-bağı ürünleri sert ve sağlamdır. Ayrıca ucuz ve kolay temin edilebilir olması da kullanımda en çok tercih edilme nedenlerinden biridir (Saunders, 1973).

İzofthalik asit: Doymamış poliestere üretiminde çok kullanılan bir diğer doymuş asit izofthalik asittir. İzofthalik asit yüksek ısıl bozunma sıcaklıklarına sahip ürünlerin üretiminde kullanılır ve sertleşmiş reçinenin suya karşı direncini sağlar. Ayrıca, reçinenin kimyasal maddelere karşı direnç göstermesi isteniyorsa bu doymuş asit kullanılır.

Tereftalik asit: Yine bir ftalik asit izomeri olan tereftalik asit poliestere elyaf üretiminde kullanılır.

Adipik asit: Esnek ürün eldesi için tercih edilir. Alev geciktiricilik özelliğinin poliestere verilebilmesi için klorlu veya bromlu asitler kullanılır.

Poliesterde istenen esneklik, doymuş diasidin tamamen veya kısmen alifatik diasit ile değiştirmekle sağlanır.

b. Doymamış asitler

Maleik anhidrit: Lineer doymamış poliestere üretiminde en önemli doymamış bileşen maleik asittir. Benzenin oksidasyonu ile hazırlanır. Genellikle daha reaktif olduğu ve düşük erime noktasına sahip olmasından dolayı maleik anhidrit kullanılır. Bazı uygulamalarda maleik

asidin trans izomeri olan fumarik asit de tercih edilir.

Fumarik asit: Fumarik asit stiren ile kolaylıkla kopolimerler oluştururken maleik anhidrite kıyasla da oldukça pahalıdır. Bu nedenle doymamış poliester reçinelerinin hazırlanmasında doymamış asit bileşeni olarak genellikle fumarik asit yerine maleik anhidrit tercih edilir. Diğer yandan fumarik asidin kondenzasyonu sırasında reaksiyon esnasında açığa çıkan 2 mol suyun reaksiyon karışımından uzaklaştırılması gerekirken maleik anhidrit ile sadece 1 mol suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Ayrıca fumarik asit maleik anhidrite kıyasla daha az korozyiftir ve ısıya dayanımı yüksek, açık renkli ürünler verir.

İtakonik asit ve diğer doymamış asitler: Bu asitler hem pahalıdır hem de poliester üretiminde yaygın kullanımı yoktur. Ayrıca itakonik asit reçinenin kararlılığını sağlayamamaktadır (Bulut, 1988).

ii. Alkoller

En yaygın olarak kullanılan alkol bileşikleri 1,2-propilen glikol ve etilen glikol'dr. Doymamış diol esaslı poliesterler dietil adipatın, cis-1,2-buten-1,4-diol veya 2-butin-1,4-diol gibi doymamış dioller ile transesterifikasyonu sonucunda üretilirler. Cis-1,2-buten-1,4-diol poliester aşılı poliüretanların ve medikal amaçlı malzemelerin üretimi için en uygun alifatik doymamış diol bileşiğidir.

Propilen glikol: Propilen oksidin hidratasyonu ile hazırlanan propilen glikol lineer doymamış poliester üretiminde en çok kullanılan dioldr. Propilen glikol stirenle beraber rahat kullanımından, kristal oluşturma eğilimi az olduğundan ve ucuz olduğundan dolayı en çok tercih edilen dioldr.

Dietilen glikol: Dietilen glikol gibi diğer glikol türleri poliestere esneklik kazandırırken polimerin suya olan hassasiyetini arttırırlar.

Etilen glikol: En basit glikol olan etilen glikol kristalleştirme eğilimi gösteren bir ürün verir ve stiren monomeriyle bağdaşmaz. Bu nedenle ya diğer diollerle karıştırılarak kullanılır ya da reçine içinde asetil veya propiyonil grubu bulunması sağlanır.

Dipropilen glikol: Hem esnek poliester üretiminde hem de kimyasal olarak dayanıklı poliester üretiminde kullanılır.

Neopentil glikol: Poliesterin ısısız bozunma direncini arttırır.

iii. Disiklopentadien

Disiklopentadien elastomerler, başta alev geciktiriciler, pestisitler, yapıştırıcı reçineler, kaplamalar olmak üzere pek çok alanda yaygın olarak kullanılırlar. Yıllık toplam disiklopentadien üretiminin yaklaşık olarak %30'u ise sadece doymamış poliestер reçinesi üretiminde kullanılır.

iv. Vinil Monomerleri

Doymamış lineer poliestер zincirlerini birbirleriyle direk olarak çapraz bağlamak mümkündür. Ancak reaksiyon yavaşdır ve düşük derecelerde çapraz bağlanma olur. Zincirler arasındaki çapraz bağlanmayı gerçekleştirmek için en çok vinil monomerleri kullanılır. Monomer seçimi yapılırken monomerin kendi çift bağ ile değil poliestер çift bağları ile hızlı bir şekilde kopolimerize olmasına dikkat edilmelidir.

Vinil monomerleri doymamış poliestер reçineleri için çözücü ve viskozite düşürücü görevi görürler. Öte yandan, sertleşme sırasında kopolimerizasyonu sağlarlar. Doymamış poliestер reçinesi üretiminde kullanılan vinil monomerleri ve kimyasal yapıları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Stiren: Stiren düşük viskozitesi, kolay bulunabilirliği ve ucuz olmasından dolayı doymamış poliestер reçinelerinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan vinil monomeridir. Genellikle ağırlıkça % 25-45 oranında stiren kullanılarak poliestер zincirleri çapraz-bağlar ile birbirine bağlanır. Yüksek oranda stiren kullanılarak malzemelerin sertliği arttırılabilir. α -Metil stiren daha düşük reaktifliğe sahip radikaller oluşturarak sertleşmeyi yavaşlatır. Bu nedenle α -metil stiren kullanılarak sertleştirme sırasında tepe sıcaklığı düşürülebilir.

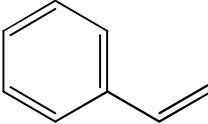
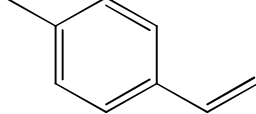
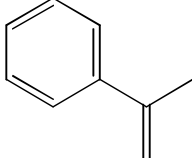
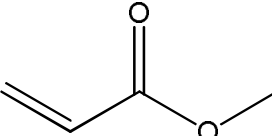
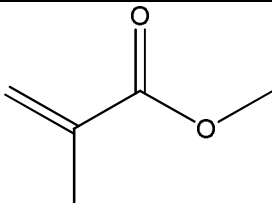
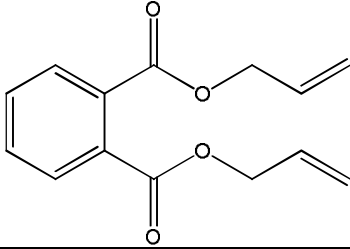
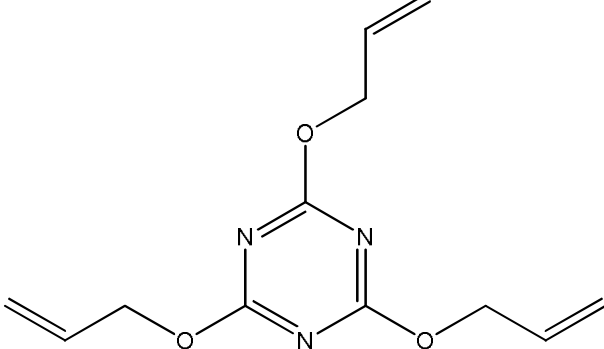
Akrilatlar ve Metakrilatlar: Genel olarak akrilatların malzemenin açık havadaki kararlılığını arttırıcı yönde bir etkisi vardır. Metil metakrilat optik özellikleri iyileştirirken metil metakrilat ile stiren kombinasyonları ile refraktif indeks caminkine yakın değerlere kadar getirilebilir, böylece şeffaf malzemeler üretilebilir.

Vinil Eterler: Çeşitli vinil eter bileşikleri stiren yerine kullanılabilir. Divinil eterler ile doymamış poliestерler genellikle radyasyon ile sertleştirilen kaplamalarda kullanılır. Ancak stiren içermeyen ama trietilen glikol divinil eter içeren özel formülasyonlar jel kaplamalar için kullanılır.

Propil eterler alil eterlerin izomerizasyonundan elde edilir. Propil eter, molekülündeki metil

gruplarının yarattığı sterik etkiye bağlı olarak benzer vinil eter türevlerinden daha az reaktiftirler. Etoksile heksandiol propil eter ve 1,1,1-trimetilpropan dipropenil eter, propenil eterlere örnek olarak verilebilir.

Çizelge 2.2 Doymamış poliester reçinesi üretiminde kullanılan vinil monomerleri ve kimyasal yapıları

Monomer	Kimyasal Yapı
Stiren	
p-Vinil toluen	
α -Metil stiren	
Metil akrilat	
Metil metakrilat	
Diallil ftalat	
Triallil siyanurat	

İnhibitörler

İnhibitörler çapraz bağlanmanın başlamasını geciktiren maddelerdir. Hidrokinon, benzokinon gibi serbest radikal türevleridirler. Poliesterde polimerizasyonun başlaması için inhibitörlerin tükenmesi gerekir. İyi bir inhibitör jelleşme süresini uzatmalı, kalıptan çıkma süresini yani sertleşme süresini etkilememelidir. İnhibitörler oldukça etkili maddeler olduklarından dolayı poliester üretimi sırasında az miktarda katılmaları yeterlidir. İnhibitörler %5'lik ve %10'luk çözeltiler halinde kullanılırlar ve %0,005–0,15 arasında değişen oranlarda katılırlar. Poliester ilave edilen %0,20'lik inhibitör, jelleşme süresini 9 kat, sertleşme süresini ise 4 kat arttırır.

2.1.2.2 Doymamış poliester reçinelerin sertleştirilmesi

Doymuş poliester reçinelerin yapısında çifte bağlar bulunmaz, bu nedenle reaktif değildirler. Ancak doymamış poliester reçineler yapılarında çok sayıda çifte bağ içerdiklerinden karbon molekülleri devamlı olarak bağ kurabileceği bir element arayışı içindedir, yani doymamış reçineler oldukça reaktiftirler.

Doymamış poliester reçineler, genellikle vinil türevi bir monomerin polimer zincirindeki doymamış gruplarla reaksiyonu sonucunda üç boyutlu bir yapıya dönüşerek sertleşirler. Monomer, aynı zamanda reçinenin viskozitesini ayarlamak için bir çözücü görevi görür. Sertleşme reaksiyonun başlaması için ise bir serbest radikal kaynağı gereklidir ve genellikle bu amaç için organik peroksit bileşikler kullanılır. Reaksiyonun birinci basamağı peroksitin parçalanarak serbest radikaller oluşturması; ikinci basamak ise çifte bağlar ile oluşan serbest radikallerin reaksiyona girmesi ile gerçekleşen zincir büyümesidir. Bu kopolimerizasyon reaksiyonu için iki çeşit başlatıcı sistemi kullanılır. Bunlar, sıcak sertleşme ve soğuk sertleşme sistemleridir. Sıcak sertleşme 70°C ve üstündeki sıcaklıklarda meydana gelirken soğuk sertleşme genellikle oda sıcaklığında meydana gelir.

Poliester reçinesine uygulanacak sıcak sertleşmede sadece sertleştirici ve yüksek sıcaklık gerekirken, soğuk sertleşmede sertleştiricinin yanı sıra bazı durumlarda hızlandırıcıların da kullanılması gereklidir. Poliester reçinenin kopolimerizasyonu sertleşme esnasındaki sıcaklığın ölçülmesi ile karakterize edilir. Bu sırada reçinede %9'a varan büzülmeler nedeniyle hacim küçülmeleri görülür. Sıcak sertleşmede jelleşme süresi, reçine sıcaklığının 65°C'den 90°C'ye çıkması için geçen süre olarak tanımlanır. Bu proseste hızlandırıcı kullanılmadığı için reçine sıcaklığının 65°C'ye ulaştığı an jelleşmenin başlangıcı olarak

alınabilir, çünkü katalizör yüksek sıcaklıkta etkisini gösterir. Sertleşme süresi ise reçine sıcaklığının 65°C'den ulaşabileceği maksimum sıcaklığa kadar geçen süredir.

Sıcak sertleşmede jelleşme ve sertleşme süreleri; reçinenin cinsinden, sertleştiricinin cinsi ve miktarından, çalışma sıcaklığından, sıcaklığın ortama iletiliş şeklinden ve kalıbın ısı iletkenliğinden etkilenir. Jelleşme süresi ayrıca reçinenin işlenme süresidir, yani en geç bu sürenin sonunda poliester reçine kalıp üzerinde olacağı en son şekle getirilmiş olmalıdır (Taşdemir, 1993).

Soğuk sertleşmede ise jelleşme süresi, poliester reçinenin sıcaklığının 25°C'den 35°C'ye ulaşması için geçen süredir. Sertleşme süresi ise oda sıcaklığından maksimum sıcaklığa ulaşmaya kadar geçen süredir. Soğuk sertleşmede jelleşme ve sertleşme süreleri; reçinenin cinsine, hızlandırıcının cinsine ve miktarına, sertleştiricinin cinsine ve miktarına ve başlangıç sıcaklığına bağlıdır. Sertleşme süresi bunlara ek olarak ısının iletilme durumuna ve kalıbın kalınlığına bağlıdır. Soğuk sertleşmede maksimum sıcaklığa ulaşıldığında sertleşme bitmiş değildir. Doymamış poliester reçinenin son özellikleri, reçine yapısındaki alifatik ve aromatik gruplar ile çifte bağ sayısı gibi kimyasal yapıyı belirleyen özelliklerin yanı sıra molekül ağırlığı, çapraz-bağlayıcı monomerin özelliği ve konsantrasyonu ile belirlenir.

Poliester reçine çapraz bağlandıktan sonra kimyasal olarak dayanıklı sert bir katı malzeme halini alır ve bu olay tersinmezdir. Katalizör katılmadan önce reçine ile diğer girdiler iyice karıştırılmalıdır. Karıştırma çok iyi yapılmalıdır, reçineye karışan hava bile son ürünün kalitesini etkileyebilir. Katılan hızlandırıcı ve katalizörün oranı da son ürünün özelliklerini belirlemede önemlidir. Çok fazla katalizör katılması çok kısa sürede jelleşmeye neden olur, çok az katılırsa da çapraz bağlanma yeterli olmaz.

Reçine karışımının rengi pigmentlerle taşınabilir. Uygun bir pigment maddesi seçilerek reçine ağırlığının %3'ü kadar katılır. Pigment dikkatli bir şekilde seçilmelidir, çünkü uygun olmayan pigmentlerin kullanımı çapraz bağlanma reaksiyonunu çok kolay bir şekilde etkileyerek son ürünü parçalar.

Başlatıcı Sistemleri

Doymamış poliester reçinelerinin sıcak ve soğuk sertleştirilmesinde genel olarak peroksit başlatıcıları kullanılır. Peroksit başlatıcıları keton peroksitler, hidroperoksitler, diaçil peroksitler, dialil peroksitler, alkil peresterler ve perkobanatlardan oluşur. Peroksit başlatıcılarının yanı sıra 2,2'-azobis(izobutironitril) ve 2,2'-azobis(2-metilbutironitril) gibi azo

başlatıcıları ve fotobaşlatıcılar da doymamış poliestere reçinelerinin sertleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Peroksit başlatıcıları ve azo başlatıcıları tek tek kullanılabildikleri gibi kombinasyonlar halinde de kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazı peroksit başlatıcıları Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Peroksit başlatıcıları (Fink, 2005)

Peroksit Türü	Örnek
Keton peroksitler	Metiletilketon peroksit Asetilaseton peroksit
Hidroperoksitler	Kümin peroksit
Diaçil peroksitler	Dibenzoil peroksit
Dialkil peroksitler	Dikümil peroksit tert-Butilkümil peroksit
Alkil peresterler	tert-Butilperoksi-2-etilhekzanoat tert-Butilperoksibenzoat tert-Amilperoksibenzoat tert-Hekzilperoksibenzoat
Perkarbonatlar	Bis(4-tert-butilsiklohekzil)peroksidikarbonat

i. Peroksit başlatıcılar

Yerinde Üretilen Peroksitler

Allil alkol propoksilatlar metal tuzu hızlandırıcılarının varlığında doymamış poliestere reçinelerini sertleştiren peroksitleri oluştururlar. Bu tür peroksitler ile ekzotermik reaksiyonlarla ve düşük ürün kaybı ile doymamış poliestere reçinelerini sertleştirirler.

Fonksiyonlu Peroksitler

Peroksitler fonksiyonlandırılarak kullanılabilirler. Piromelitik dianhidrit, poli(etilen glikole)ler ve tert-butilhidroperoksit esaslı fonksiyonlu peroksitler iki farklı fonksiyonlu grup içerebilir: Bunlardan ilki iyonik reaksiyonlar ile çöken karboksil grupları, diğeri ise bazı radikalik reaksiyonları başlatan peroksit gruplarıdır. Oligoesterler 130°C’ye ısıtıldıklarında 3-boyutlu ağ yapıları oluşturabilirler.

Hidroperoksitler, tersiyer butil hidroperoksit ve kümilhidroperoksit poliestere sertleştirilmesinde büyük bir rol oynarlar. Bu başlatıcılar oda sıcaklığında vanadyumlu hızlandırıcılarla birlikte kullanılırlar. Vanadyumlu hızlandırıcılarla oda sıcaklığının altında bile yüksek sertleşme elde edilebilir. Kümilhidroperoksit kalın parçaların sıcak

sertleştirilmesinde kullanılır ve reçinede aşırı bir sıcaklık meydana getirmez.

Alkil peroksitler, reçine içerisinde uzun süre jelleşme olmadan kalabilirler. Genellikle sıcak sertleşme işlemlerinde 120°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılırlar. En önemli alkil peroksitler, dtersiyerbutil peroksit, dikünil peroksit ve tersiyer butil künil peroksittir.

Peresterler, tersiyer butil perbenzoat ve tersiyer butil perdietil asetat poliestere reçinelerin sertleştirilmesinde çok önemlidir. Tersiyer butil perbenzoat 120-150°C'deki sıcak sertleştirmelerde kullanılır. Ayrıca vanadyumlu hızlandırıcılarla oda sıcaklığında da kullanılabilir. Bu katalist reçine içerisine katıldığında reçineyi uzun süre jelleştirmez.

Açılperoksitler, üç önemli açılperoksit vardır. Doymamış poliestere sertleştirilmesinde en çok kullanılan açılperoksit benzoil peroksittir. Benzoil peroksit gibi diaçılperoksitler üçüncül aromatik aminli hızlandırıcılarla soğuk sertleşmelerde, hızlandırıcısız olarak da 90°C'nin üstündeki sıcak sertleştirmelerde kullanılır. Benzoil peroksitin kullanıldığı sistemlerde sertleşme çok hızlı bir şekilde olur ancak tam bir sertleşme olmaz. Diğer sistemlerde su ve dolgu maddeleri inhibitör etki yapabilir. Ancak benzoil peroksitin kullanıldığı sistemlerde jelleşme ve sertleşme süresi sudan ve dolgu maddelerinden etkilenmez.

Bir diğer açılperoksit olan lauril peroksit 90°C'nin üstündeki sıcak sertleşmelerde kullanılır. Bu peroksit kullanılarak imal edilen cam takviyeli plastik parçaların çok yüksek ışık mukavemetleri vardır. Asetil benzoil peroksitte 90°C'nin üstündeki sıcak sertleşmelerde kullanılır.

Ketalperoksitler, 100°C'nin üstündeki sıcak sertleşmelerde kullanılan 2,2-bis (tersiyerbutilperoksit) butan bir ketalperoksittir. Bu peroksit kullanılarak süper yalıtkan özelliğe sahip cam takviyeli plastik üretilir.

Ketonperoksitler, sertleştirmede en çok kullanılan peroksit grubudur. Genellikle vanadyumlu ya da kobaltlı hızlandırıcılarla oda sıcaklığındaki sertleştirmelerde kullanılır. Bütün keton peroksitler sıvıdır. Bu tip peroksitler az olmakla birlikte havadan, sudan ve nemden etkilenirler. Ayrıca reçine içinde uzun süre muhafaza edilemezler ve hızlandırıcı katılmadan da poliesteri bir günde jelleştirirler.

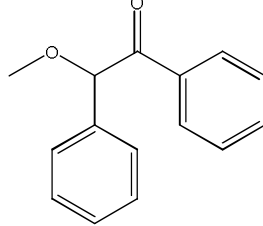
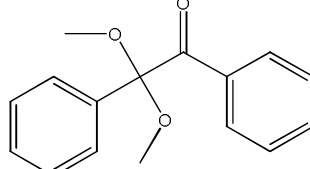
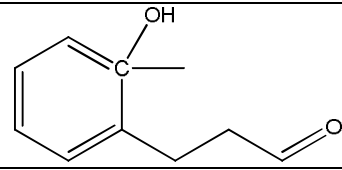
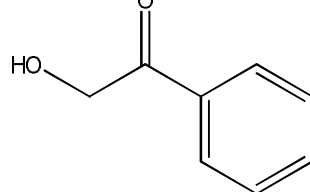
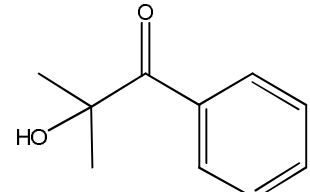
Peroksitin seçimi reaksiyonun kinetiğini belirler. Son ürünün kalitesi kullanılan peroksidin çapraz bağlama verimine bağlıdır. Bir sistemde kullanılacak olan peroksit seçilirken; üretilen parçanın kullanım alanı, boyutu, kalınlığı, işlem sıcaklığı, işlem süresi (jelleşme ve sertleşme süreleri), reçinenin çapraz bağlanma süresi, kullanılan saf reçinenin yapısı ve reçinenin bileşimi

dikkat edilmesi gereken noktalardır. Optimum performans peroksitin çeşidi ve konsantrasyonunun kontrolüyle sağlanır. Tipik başlatıcı konsantrasyonları reçinenin ağırlık olarak %1-3'ü arasındadır. Bu miktarlar aşıldığında poliesterin mekanik özelliklerinde ve çapraz bağlanmada bozulma olabilir.

ii. Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar genel olarak kaplamaların sertleştirilmesinde kullanılır. Fotobaşlatıcılar ile gerçekleştirilen sertleştirme işlemlerinde en sık karşılaşılan problem sararmadır. Ancak ince tabakalarda kullanılan α -aminoasetofenonlar ve tiyozanton türevleri sararma olmaksızın sertleştirmeyi sağlarlar. Yaygın olarak kullanılan bazı fotobaşlatıcı türleri ve kimyasal yapıları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Doymamış poliester reçinelerinin sertleştirilmesinde kullanılan fotobaşlatıcılar ve kimyasal yapıları

Fotobaşlatıcı	Kimyasal Yapı
Benzoin metil eter	
2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon	
2-Hidroksi-2-metilfenonpropan-1-on	
α -Hidroksi-asetofenon	
2-Hidroksi-2-metil-1-fenil-propan-1-on	

Hızlandırıcılar

Peroksitlerin parçalanarak radikal oluşturmaları ya sıcaklık etkisiyle ya da hızlandırıcıların etkisiyle olur. Hızlandırıcı olarak isimlendirilen kimyasal maddeler peroksitlerin radikallere parçalanması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürürler. Yani reçineye hızlandırıcı ilavesi ile peroksit daha düşük sıcaklıklarda radikallere ayrılır.

Metiletilketon peroksit gibi hidroperoksitler ile dibenzoyl peroksit gibi peroksitler birbirlerinden farklıdır. Kobalt naftoat gibi redoks hızlandırıcıları hidroperoksitlerin katalitik ayrışmasını uyarırken diperoksitlerinkini uyarmazlar. Bu nedenden dolayı, hidroperoksitler katalitik miktarlarda metal tuzlarının kullanımı ile aktive edilirken, diperoksitlerin bu tuzlar ile aktivasyonu söz konusu değildir. Denklem 2.1’de metal tuzlarının katalitik etkisini gösteren reaksiyonlar verilmiştir.



Kobalt iyonu değerine bağlı olarak peroksitler tarafından yükseltgenir veya indirgenir. Eğer çok fazla hızlandırıcı eklenirse ekzoterm çok yüksek olabilir. Polimerlerin ısı iletkenliği düşük olduğundan reaksiyon ısısı reçinenin dışına iletilemez. Malzeme aşırı ısınır ve gaz çıkışı malzeme yüzeyinde baloncuklar oluşturur.

Hızlandırıcı olarak kobalt oktoat, magnezyum oktoat gibi metal sabunları; kobalt asetilasetonat ve vanadyum asetil asetonat gibi metal şelatları; N,N'-dimetilanilin gibi amin bileşikler ve redoks hızlandırıcıları kullanılabilir. Bu hızlandırıcılar tek tek veya kombinasyonları halinde kullanılabilir. Çizelge 2.5’de doymamış poliester reçinelerinin sertleştirilmesinde kullanılan hızlandırıcılar ve Çizelge 2.6’da yaygın olarak kullanılan bazı başlatıcı-hızlandırıcı sistemleri verilmiştir.

Çizelge 2.5 Doymamış poliester reçinesinin sertleştirilmesinde kullanılan hızlandırıcılar (Fink, 2005)

Hızlandırıcı Türü	Örnek
Metal sabunu	Kobalt oktoat Magnezyum oktoat
Metal şelatı	Kobalt asetilasetonoat Vanadyum asetilasetonoat
Amin bileşiği	N,N-Dimetilanilin

Kobalt hızlandırıcılar; organik kobalt tuzlarıdır. Genellikle kobalt oktaat ya da kobalt naftaat şekllindedirler. Yumuşatıcılarda veya stiren içinde çözünmüş durumdadırlar. Genellikle %1, %6 veya %10 metal içeren çözeltileri halinde bulunurlar. Kobalt hızlandırıcılar ketonperoksitlerle oda sıcaklığında, hidroperoksitlerle biraz daha yüksek sıcaklıklarda, peresterlerle 70°C'nin üstündeki sıcaklıklarda sertleşme verirler. Kobalt yüzeyde kurutucu etki yapar ve inhibitör etkisine karşı koyar. Bu sebeple kobalt hızlandırıcılar ile ince tabakalarda bile yapışkan olmayan yüzeyler elde edilebilir.

Vanadyumlu hızlandırıcılar; oktaat veya naftanat şeklinde bulunurlar. Vanadyum daha etkili bir hızlandırıcıdır ancak kararlılığı düşük olduğundan dolayı kullanımı pek yaygın değildir. Vanadyumlu hızlandırıcılar yalnız ketonperoksitlerle değil, aynı zamanda hidroperoksitlerle, perketallerle ve peresterlerle de birlikte kullanılabilir. Vanadyumlu hızlandırıcılar kobalta göre kimyasal dayanımı daha yüksek ve daha iyi sertleşebilen ürünler verirler. Bu hızlandırıcıların dezavantajı ise depolama ömürlerinin kısa olmasıdır.

Amin hızlandırıcılar; %10'luk çözeltiler halinde stiren veya ftalatlı yumuşatıcılar içinde bulunurlar. Gösterdikleri etkinlik sırasına göre en çok kullanılanlar dimetil anilin ve dietil anilindir. Amin hızlandırıcılar, benzoil peroksitle birlikte normal sertleşme süresinden daha hızlı bir sertleşme verirler ve poliestere hafif sarımtırak bir renk verirler. Amin hızlandırıcılar sertleşme reaksiyonu sonucunda tükenirler. Bu yüzden hızlı başlayan sertleşme reaksiyonun sonuna doğru yavaşlar. Elde edilen cam takviyeli plastik ürünlerde kobaltlı sisteme göre son sertlik düşük, ürün içindeki artık stiren oranı ise daha yüksek olur. Amin hızlandırıcılar nem, su, dolgu maddeleri ve boya maddelerinden etkilenmezler. Yalnız havanın inhibitör etkisi görülür ve elde edilen ürün yüzeyi hafif yapışkan olabilir. Aminli hızlandırıcılar kobaltlı hızlandırıcılar kadar sıcaktan etkilenmezler. Bu yüzden oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bile yeterli bir sertleşme hızı sağlanabilir.

Çizelge 2.6 Yaygın olarak kullanılan bazı başlatıcı-hızlandırıcı sistemleri (Fink, 2005)

Başlatıcı	Hızlandırıcı	Sıcaklık °C
Metiletilketon peroksit	Kobalt naftanat	20
Dibenzoil peroksit	N,N-Dimetilanilin	60
Di-tert-butil peroksit		130
tert-Butilperoksibenzoat		130

Sertleşme Reaksiyonu Üzerine Diğer Maddelerin Etkisi

Doymamış poliestere reçineler işlenirken ortama bir takım maddeler ilave edilir. Bunlardan bazılarının sertleşme reaksiyonu üzerinde etkileri vardır. Örneğin, doymamış poliesterlerle beraber kullanılan cam elyaf üzerindeki bağlayıcıların jelleşme üzerine etkileri vardır. Krom bağlayıcılar da peroksit-kobalt hızlandırıcıları üzerinde durdurucu etki yaparlar ve jelleşme süresi %25'e kadar uzayabilir. Yaygın olarak poliestere reçineleri ile dolgu maddeleri kullanılır. Dolgu maddeleri reçine ağırlığının %50'si kadar katılır. Kullanılma nedenleri, kalıplama (moulding) fiyatını azaltmak, prosesi kolaylaştırmak ve kalıplamaya özgü özellikler vermektir. Katıldığı miktar laminatın bükülme ve gerilmeye olan dayanımını etkiler. Ayrıca ürünün ısıya dayanımını artırır.

2.2 Dispersiyon Sistemleri

2.2.1 Emülsiyonlar

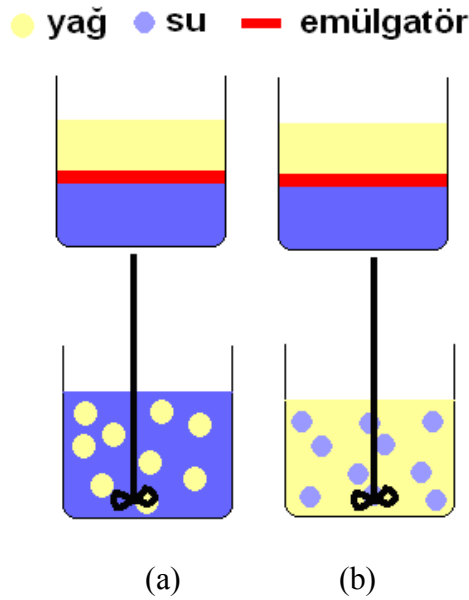
Emülsiyon, birbiri ile karışamayan iki sıvının, sıvılardan birisinin diğeri içerisinde mikroskopik veya kolloidal damlalar halinde (genellikle 1 μm) dağıtılması ile oluşturduğu opak, heterojen sistemler için yapılan genel tanımlamadır (Binks, 1998). Bir emülsiyonda, sıvı fazlardan birisi su gibi polar bir madde, diğeri ise apolar bir akışkan olan yağdır. Yağ terimi, suda çözünmeyen herhangi bir akışkanı gösteren genel bir ifadedir. Ortamda damlalar halinde dağılmış olarak bulunan sıvı, süreksiz veya iç faz, damlaların içinde dağıldığı ortam da sürekli veya dış faz olarak adlandırılır. Emülsiyonlar damlalar halinde dağıtılan fazın türüne göre ikiye ayrılır: (i) yağ-içinde-su (yağ-su, o/w) emülsiyonları, (ii) su-içinde yağ (su/yağ, w/o) emülsiyonları (Şekil 2.5). Birbiri içerisinde az miktarda karışan sıvılar çalkalanmak suretiyle emülsiyon oluşturabilir. Ancak çalkalamanın durdurulması ile emülsiyon kararlılığı bozulur ve sıvı fazları hızla birbirinden ayrılır. Bu tür sistemlerde emülgatör olarak adlandırılan yüzey aktif maddeler kullanılarak, oluşan emülsiyon damlalarının kararlı kalması ve koagüle olması önlenir.

Bir emülsiyonun dış görünüşünü dağılan fazın tanecik büyüklüğü tayin eder. Emülsiyonlar, dağılan taneciklerin boyutuna bağlı olarak makroemülsiyon, mikroemülsiyon ve nanoemülsiyon olmak üzere üçe ayrılır.

Makroemülsiyonlar, 400 nm'den büyük taneciklere sahip, genellikle beyaz renkli emülsiyonlardır. Emülsiyonların en çok bilinen tipleridir ve tanecikler mikroskop altında

rahatlıkla görülebilir (Rosen, 2004).

Mikroemülsiyonlar, 100 nm'den daha küçük taneciklere sahip saydam (şeffaf) dispersiyonlardır. Bunlar su-içinde-yağ (o/w), yağ-içinde-su (w/o) veya her ikisi de olabilirler. Birinci durumda sistem bir fazdan oluşur ve bu yüzden miseller iki sıvıdan fazlasını çözmekte sorumlu olduğundan ara yüzey yoktur. İkinci durumda ara yüzey alanı öyle geniştir ki; mikroemülsiyon oluşumunun küçük işle oluşması için düşük ara yüzey alanı oluşturulmalıdır. Sonuç olarak ara yüzey alanı, küçük taneciklerin fazlasıyla sarılması için, mikroemülsiyonlara özgü, yağın sürekli olduğu yapılardan suyun sürekli olduğu yapılara geçiş sağlayabilecek kadar yüksek esnekliğe sahip olmalıdır. Üç fazlı bir sistemde; apolar faz (yağ fazı), sulu faz ve bunların arasındaki berrak, akışkan orta faz (emülgatör) mikroemülsiyon olarak kabul edilir; eğer emülgatörün konsantrasyonu arttırılırsa, orta faz, su ve yağ fazlarını birleştirerek tek faz oluşturur. Mikroemülsiyonlar, sadece bir emülgatör kullanılarak hazırlanabilmelerine rağmen, emülgatör-yardımcı emülgatör kombinasyonlarıyla da hazırlanabilirler. Eğer tek fazlı mikroemülsiyon yerine üç fazlı emülsiyon elde edilirse, emülgatör-yardımcı emülgatör karışımının konsantrasyonu, su ve yağ fazlarının ikisi de emülgatör fazının çözülmesiyle yok olana kadar arttırılır (Milton, 2004).



Şekil 2.5 (a) Su içinde yağ, o/w; (b) yağ içinde su, w/o emülsiyonları

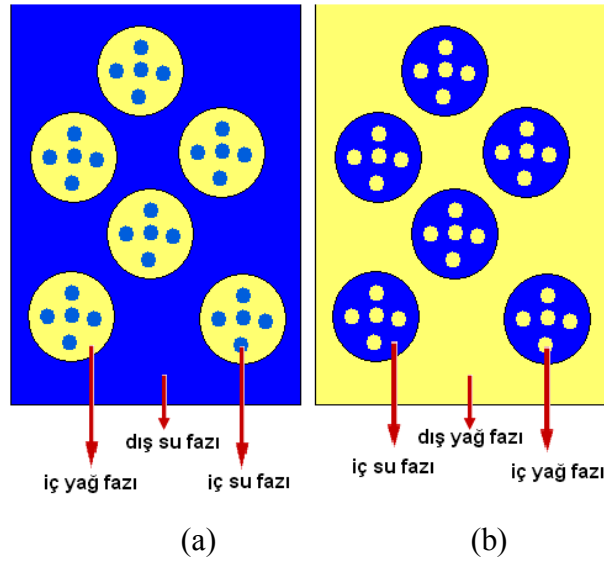
Nanoemülsiyonlar ise miniemülsiyonlar olarak bilinirler ve tanecik boyutları 100–400 nm arasında değişen mavi-beyaz emülsiyonlardır. Aynı zamanda miniemülsiyonlar, iyi dağılmış emülsiyonlar veya çok iyi emülsiyonlar olarak da bilinirler. Emülgatör mikroemülsiyonlarda

%15–30 oranında kullanılmasına rağmen miniemülsiyonlarında genellikle yağ fazının %1-3'ü kadardır. Bu tür emülsiyonların hazırlanmasında genellikle uzun zincirli, alkol yapılı emülgatörler ile yardımcı emülgatör karışımları kullanılır. Yardımcı emülgatörün zincir uzunluğu, mikroemülsiyonlarda kullanılan kısa uzunluktakilerin tersine en az 12 karbonludur.

Nanoemülsiyonlar, kozmetikte ve farmasetik ilaç dağılım sistemleri için destek polimerlerin hazırlanmasında kullanılır. Nanoemülsiyon oluşumu için önerilen mekanizma, karıştırılmış misel yapıların çözücüyle şişirilmesi ve bu şişmiş yapıların 400 nm çapından küçük damlacıklara parçalanmasıdır. Yağ fazından su fazına, karıştırma esnasında, yağlı alkolün transferinin kazandırdığı entropi, oluşum için önemli bir öğedir. 1µm'den küçük tanecikler üzerindeki yerçekimi etkisi Brownian hareketinden küçük olduğu için nanoemülsiyonlar kremleşmezler (Milton, 2004).

Bunların dışında, basit yağ/su ve su/yağ tipi emülsiyonlardan daha karışık olan ve aynı anda her iki emülsiyon tipini bir arada bulunduran sistemler vardır. Bunlara çoklu (multiple) emülsiyonlar denir. Çoklu emülsiyonlar su/yağ/su (w/o/w) ve yağ/su/yağ (o/w/o) olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 2.6). Su/yağ/su emülsiyonları, su fazında dağılmış bulunan yağ damlalarının kendi içinde de su damlalarını sarmasıyla oluşur. Yağ/su/yağ emülsiyonları ise yağ fazında dağılmış olan su damlalarının kendi içinde de dağılmış olan yağ damlalarını sarmasıyla oluşan sistemlerdir (Rosen, 2004).

Su-içinde-yağ emülsiyonları yağsı bir yapıya sahipken, yağ-içinde-su tipindeki emülsiyonlar daha kremi bir yapıdadır ve kolay yıkanabilirler. Bu iki emülsiyon tipi sahip oldukları farklı özelliklerden dolayı birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilir. Yağ/su emülsiyonları genellikle süt beyazı rengindeyken su/yağ emülsiyonlarının rengini yağın rengi belirler. Emülsiyonlar genellikle dış fazları ile kolaylıkla seyreltilebilir. Yani yağ/su emülsiyonları su ile; su/yağ emülsiyonları ise yağ ile seyreltilebilir. Dış fazı su olan yağ/su emülsiyonları su fazına olan benzerliklerinden dolayı elektriksel iletkenliğine sahiptir ancak, dış fazı yağ olan su/yağ emülsiyonları elektrik akımını iletmez. Bundan dolayı yağ/su emülsiyonları su/yağ emülsiyonlarından daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir.

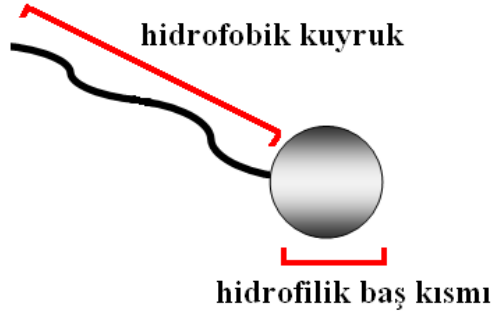


Şekil 2.6 (a) Su/yağ/su, w/o/w; (b) yağ/su/yağ, o/w/o çoklu emülsiyon sistemleri

2.2.1.1 Emülsiyonların bileşimi

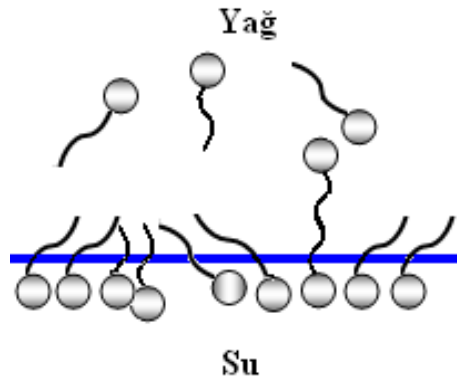
Genel olarak bir emülsiyon bileşiminde yağ, su ve emülgatör bulunur. Yağ fazı, emülsiyonun kullanılış amacına, yağın toksisitesine ve diğer eklenen maddelerle olan etkileşimine göre seçilir. Emülsiyonların oluşumu sırasında kullanılan suyun niteliği de önemlidir. Sularda bulunan bazı metal iyonları, emülgatör moleküllerinin yüzeyler arasındaki adsorbsiyonunu engeller. Bu sebepten dolayı; emülsiyonların üretiminde su fazı olarak en çok iyonlarından arındırılmış (deiyonize) su kullanılır. Ayrıca su yerine aromatik sıvılar da kullanılabilir. Ancak birbiriyle karışmayan bu iki sıvı kendiliğinden emülsiyon oluşturamazlar. Emülsiyonlar iki sıvı komponentin birbiri içinde homojen dağılmasıyla hazırlandıklarından, dağılan fazın konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda faz ayrılması görülebilir. Bu yüzden kararlı bir emülsiyon hazırlamak için ortama emülsiyon yapıcı yüzey aktif maddeler, emülgatörler katılır. Emülsiyon hazırlanması esnasında, birbirine karışmayan bu iki sıvı arasında minimum arayüzey oluşur. Ancak bu minimum arayüzey, sistemi termodinamik olarak kararsız kalacağından; emülgatör bu arayüzeyde film oluşturarak sistemi kararlı hale getirir.

Emülgatör molekülü Şekil 2.7'den de görüldüğü gibi baş ve kuyruk denilen iki kısımdan oluşur. Doğrusal yapıdaki emülgatör moleküllerinin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir fonksiyonel grup bulunurken diğer ucunda çözücü sistemine uygun olmayan bir fonksiyonel grup vardır. Hidrofilik (suyu seven) baş kısım genellikle suda çözünebilir polar veya iyonik bir gruptur. Hidrofobik (suyu iten) kuyruk kısmı ise suda çözünmeyen 8-18 karbon içeren düz veya az dallanmış bir hidrokarbon zinciri olabilir.



Şekil 2.7 Emülgatör molekülünün şekli

Polar olan hidrofilik kısım; non-iyonik, iyonik veya çift iyonlu olabilir. Hidrokarbon zincirleri, sulu ortamda su molekülleri ile çok az etkileşirken, polar veya iyonik baş gruplar su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparlar. Suda çözünebilen emülgatörlerde, su molekülleri ile kuvvetli etkileşim vardır. Bu sebeple oluşan dağılımın birleştirici etkisi ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı, hidrokarbon zincirini suyun dışına iter. Normal bir yağ su sistemine emülgatör molekülü eklendiğinde Şekil 2.8’de de görüldüğü gibi su seven polar kısım suya doğru, yağ seven apolar kısım da yağa doğru yönelir. Emülgatör molekülünün su için olan yakınlığı yağ için olan yakınlığıyla dengelenir. Molekülün hidrofilik ve lipofilik kısımları karşıt fazlarda düşük çözünürlüğe sahiptir. Genellikle çözünürlüklerinin yüksek olduğu fazı tercih ederler.

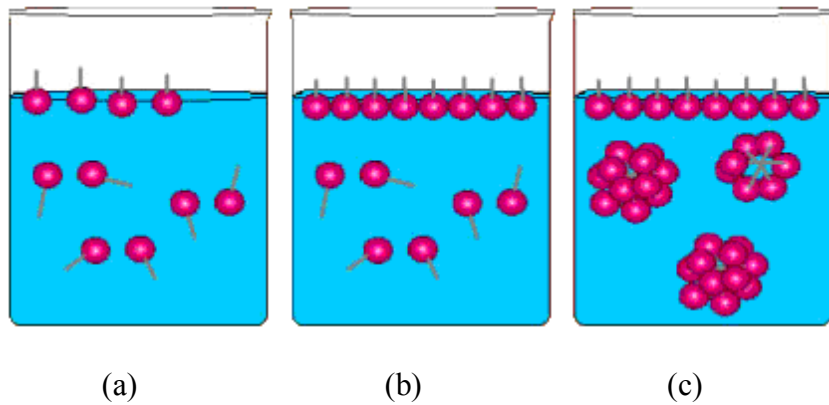


Şekil 2.8 Emülgatör molekülünün su-yağ arayüzeyinde yönelmesi

Emülgatörler, sıvı içerisinde çözündüklerinde o sıvının yüzey veya arayüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştiren maddelerdir. Bu maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde düşürürler. Yüzey aktif maddeler ana çözeltideki konsantrasyonları belli bir değeri aştıktan sonra suda sınırlı olarak

çözünebilir misel denilen hidratlı kümeleri oluştururlar (Şekil 2.9). Misel oluşumu, sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zinciri ile su arasındaki temasın azaltılmasına dayanır. Misel genişledikçe, içinde molekülün öteleme enerjisi artar ve böylece oluşan düzenden düzensizliğe geçiş, serbest enerji azalmasına sebep olur. Bu azalma ile birlikte oluşan diğer enerji değişimleri, çok moleküllü kümeleşmenin olduğu sisteme, ikili ve üçlü kümelerinkinden daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi daha kararlı kılar (Tharwat, 2005).

Misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyona “kritik misel konsantrasyonu” (KMK) denir (Şekil 2.9). Bu değerin altında kararlı bir emülsiyon oluşmazken üstündeki konsantrasyonlarda misel oluşumu artar. Miseller bir fazı diğeri içinde dağıtarak kararlı bir yapı oluştururlar. KMK, emülgatör etkinliğinin bir ölçüsüdür ve belli bir sıcaklıkta, belli bir madde için özeldir. Düşük KMK arayüzeyi doyurmak ve misel oluşturmak için az miktarda emülgatörün gerektiğini gösterir. Diğer bileşenlerin oluşumu ve sıcaklık misel oluşumunu etkileyebilir (Baykut, 1986).



Şekil 2.9 Yüzey aktif madde konsantrasyonunun artmasıyla misel oluşumu: (a) düşük emülgatör konsantrasyonu, (b) yüksek emülgatör konsantrasyonu, (c) kritik misel konsantrasyonu (KMK)

Emülgatör molekülleri ya da iyonları su/yağ arafazında adsorplanarak burada bir arayüzey filmi oluştururlar. Bu filmi oluşturan emülgatör moleküllerinin hidrofobik uçları yağ tarafına, hidrofilik uçları su tarafına olmak üzere yönelirler. Filmin bir tarafı su, diğer tarafı yağ ile ıslandığından filmin iki tarafı arasında yüzey gerilimi farkı vardır. Yağ-su arasındaki yüzeye yerleşen bu ajanlar burada birbiriyle temasta olan iki faz arasındaki yüzey tabakasının özelliklerini değiştirirler. Bu arayüzeyde toplanan emülgatör molekülleri su moleküllerini bir arada tutan kuvvetleri kırarak suyun yüzey gerilimini düşürürler. Böylelikle yağ

damlacıklarının birbiriyle birleşmesini engeller ve kararlı bir emülsiyon oluştururlar (Baykut, 1986).

Emülgatörün arayüzeyde adsorplanma derecesi molekülün yapısına ve arayüzeyde bulunan iki fazın doğasına bağlıdır. Sıvı-sıvı ara fazındaki gerilim, sıvı fazların birbiriyle karışmasını engelleyen bir kuvvettir. İki sıvı faz arasındaki yüzey gerilimi ne kadar büyükse bu fazlardan birinin diğeri içinde dağılması için gerekli olan enerji o kadar fazladır. Bundan dolayı kararlı bir emülsiyon oluşturmak için itici kuvvet misel oluşumuyla faz sınırındaki serbest enerji düşüşüdür (Becher, 1966).

2.2.2 Emülsiyonlarda Faz Dönüşümü

Emülsiyonlarda faz dönüşümü iki şekilde olabilir. Geçici dönüşümler sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu gibi HLB yi değiştiren faktörlerden kaynaklanır. Yıkıcı dönüşümler ise, dağıtılan faz oranının artmasına bağlı olarak bir dönüm noktasında gerçekleşir; koşulların gitgide değişmesine bağlı olarak sistemin davranışı da değişir. Dönüm noktası teorisi, Vaessen ve Stein'in (1995), faz dönüşümünün ilk olarak Dickinson (1981) tarafından karakterize edilen kalitatif özelliklerinin yeniden oluşturulması amacıyla uygulanmış matematiksel bir sitemdir. Faz dönüşümü teorisi yıkıcı dönüşümlerin tersinir olmadığını gösterir. Dönüm noktasındaki su:yağ oranının miktarı, suya yağ ve yağa su eklendiği durumlarda aynı değildir. Faz dönüşümünün gerçekleştiği nokta karıştırmanın şiddetine ve emülsiyona sıvı eklenme hızına bağlıdır. Emülsiyon hazırlanması esnasında emülsiyonlaştırma koşullarının doğru olarak seçilmesi emülsiyonun nihai damlacık boyutunun belirlenmesinde (ve kararlılığı arttırmada) önemli bir rol oynar (Binks, 1998).

Faz dönüşümü genellikle sıcaklığın değiştirilmesi ile gerçekleştirilir. o/w emülsiyonunda sıcaklık arttırıldığında, w/o emülsiyonuna dönüşüm gerçekleşirken; sıcaklık düşürüldüğünde w/o emülsiyonu, o/w emülsiyonuna dönüşür. Dönüşümün olduğu üç fazlı bölgenin ortasındaki sıcaklık, faz dönüşüm sıcaklığı (PIT) olarak bilinir. Bu sıcaklıkta, su ve yağ fazlarının olduğu belli bir sistemde emülgatörün hidrofilik ve lipofilik eğilimleri dengededir. Emülsiyonlar, PIT'in yakınlarındaki sıcaklıklarda, daha iyi tanecik boyutuna sahiptirler, fakat topaklanmaya karşı kararsızdırlar. Bu kararsızlık ise; emülsiyonun PIT'in altında bir sıcaklığa soğutulması ile giderilir. Soğutma esnasında ortalama tanecik boyutunda belirgin bir artışta gözlenmez (Milton, 2004).

Su, yağ ve emülgatör içeren sistemler sıcaklıktaki değişimlere karşı çok duyarlıdırlar. Sıcaklık

emülgatörün etkisini sınırlayan önemli bir rol oynar, çünkü sıcaklıktaki artışla emülgatörler su için olan etkinliğini kaybederler. Sulu fazda çözünemez hale gelirler ve yağ fazında dağılmaya yönelirler. Emülgatör molekülleri yönlenmiş olduğu kısımları terk eder ve emülsiyon bozulur ve belirli bir sıcaklıkta (PIT) faz dönüşümü başlar. Örneğin, emülsiyon düşük sıcaklıkta o/w iken belirli bir sıcaklık aşıldınca w/o tipi emülsiyon olur (Lissant, 1974). PIT, emülsiyonların davranışını açıklamak için kullanılan önemli bir parametredir. Emülgatörün ve yağ fazının çeşidinden etkilenir. Ayrıca, emülsiyonun kararlılığını belirlemede faz dönüşüm sıcaklığından yararlanır. Aynı koşullar altında bir emülgatörün HLB'si ile PIT arasında lineer bir ilişki vardır. Sistemin HLB'si yüksekse PIT da yüksektir. Sistemin bileşimini veya bazı fiziksel özellikleri değiştirerek faz çevrilmesi engellenebilir.

Faz dönüşüm sıcaklığı bazı durumlarda istenilen bir olaydır. Yağ ve su fazlarının eşit miktarları ve % 3–5 oranındaki emülgatörlerle yapılan emülsiyonlar ısıtıldığında veya farklı sıcaklıklarda karıştırıldığında emülsiyonların o/w'den w/o'ya dönüştüğü veya tam tersinin olduğu sıcaklık belirlenir. o/w emülsiyonu için uygun emülgatör, emülsiyonun depolanma sıcaklığından 20–60°C yüksek PIT sıcaklığı vermelidir. w/o emülsiyonu için ise, depolanma sıcaklığından 10–40°C düşük olan PIT önerilir. Shinada ve Saito (1969), PIT ile emülsiyonlaşma da optimum kararlılık için, PIT'ın 2-4°C altında emülsiyonun hazırlanmasını sonra da depolanma sıcaklığına getirilmesini önerir. Bunun sebebi, hazırlanan emülsiyonun PIT'ın yakınlarındaki sıcaklıklarda, emülsiyonun daha iyi tanecik boyutuna sahip olması fakat topaklanmaya karşı kararsız olmasıdır. Emülsiyonun PIT'ın altında bir sıcaklığa soğutulması ile ortalama tanecik boyutunda belirgin bir artış olmadan kararlılık artar (Milton, 2004).

Faz dönüşüm sıcaklığı sistemi genellikle non-iyonik emülgatörler için geçerlidir. İyonik emülgatörler normal bir sıcaklık-çözünürlük ilişkisine sahiptirler. Yüksek sıcaklığın anlamı, bu emülgatörlerin çözünürlüklerinin iyi derecede artması demektir. Çözünürlük parametresi, homojen çözeltilerin oluşumu için (çözeltinin birim hacminde) meydana gelen iç enerji değişimidir. Emülsiyonun kararlı hale getirilmesinde emülgatörün su ve yağ fazıyla güçlü bir etkileşime sahip olması gerekir. Eğer su ile etkileşim daha fazlaysa molekül bu fazda çözünmeye yönelecektir ve yağ su arayüzeyindeki etkinliğini kaybedecektir. Eğer su ile etkileşim çok düşükse bunun tersi olur. Bu da kararlılığın bozulmasına neden olur.

Faz dönüşümünü etkileyen diğer parametreler; hidrofobik kısmın molekül ağırlığı ve dallanmış yapısı, sıcaklıktaki azalma, emülgatörün HLB değeri ve polaritesi ve ortama uzun zincirli bir alkolün eklenmesidir.

2.2.3 Emülsiyon Kararlılığı

Emülsiyon kararlılığı kinetik bir kavramdır. Kararlı bir emülsiyonda, deneysel olarak öngörülen zaman süresince damlacık sayısı, boyutu veya damlacıkların boyutsal düzenlenmesinde kayda değer bir değişim meydana gelmez. Bu süre birkaç saniyeden birkaç yıla kadar değişebilir ki, kararlılık göreceli bir kavramdır. Emülsiyonların kararsızlığı koşullara bağlı olarak eşzamanlı veya sonradan farklı sonuçlar doğurabilir. Bir emülsiyonun kararsız hale gelmesine neden olan dört temel yol vardır: kremalaşma (sedimentasyon), flokülasyon, koagülasyon ve Ostwald damlacık büyümesi (Binks,1998). Bunların dışında agregasyon ve faz ayrılması da bir emülsiyonu kararsız hale getiren önemli olaylardır.

2.2.3.1 Kremalaşma (Sedimentasyon)

o/w türündeki emülsiyonlarda, kremalaşma yağ damlacıklarının yerçekiminin etkisiyle veya santrifüj ile örneğin üst kısmında konsantre bir tabaka oluşturacak şekilde, partikül boyutunda bir değişim olmaksızın hareket etmesidir. Bu tür emülsiyonlarda kremalaşma ilk olarak damlaların konsantrasyon gradientinin yönlenme doğrultusunda artması ile ilerler ve çoğu kez de üst krem tabakası ile alt emülsiyon tabakası sınırında belirgin bir sınırın oluşması ile son bulur. w/o türündeki emülsiyonlarda ortaya çıkan eşdeğer hadise sedimentasyondur (Binks, 1998).

Kremalaşma (sedimentasyon) sadece akışkan emülsiyonlarda görülür. Eğer yağ/su emülsiyonlarındaki gibi dağılan faz dağıtıcı ortamdan daha az yoğun ise damlacıkların üstte toplanması ile kremalaşma olur. Eğer iç faz dış fazdan daha yoğun ise damlacıklar dibe çöker. Bu olay, sulu iç fazın sürekli yağ fazından daha yoğun olduğu su/yağ emülsiyonlarında görülür. Sistemin niteliği ve enerjisi değişmedikçe emülgatörün çok yüksek konsantrasyonlarında çökme bir dereceye kadar engellenir. Çökme elektrolit veya suyla karışabilir çözücüler eklenerek, buharlaştırma, dondurma veya şiddetli mekanik baskı ile önlenabilir. İki durumda da işlem geri dönüşümlüdür ve sallamayla emülsiyon tekrar düzeltilebilir. İç ve dış faz yoğunlukları birbirine eşitse kremalaşma olmaz.

İki faz arasındaki yoğunluk farkının ve yağ damlacıklarının büyük olması, dış fazın viskozitesinin düşük olması kremalaşma olayını hızlandırır. Bir emülsiyonun kremalaşmasını etkileyen faktörler, Stokes denkleminde verildiği gibidir (Baykut, 1986).

$$\eta = 2g \left[(d - d^1) . R^2 \right] / 9m \quad (2.2)$$

Bu denklemde η , küresel damlaların düşen viskozitesi; R , küresel damlaların yarıçapı; d , küresel damlaların yoğunluğu; d^l , ortamın yoğunluğu; m , küresel damlaların ağırlığı ve g ise yerçekimi ivmesidir.

2.2.3.2 Flokülasyon

Kesin bir ayrılmanın olduğu emülsiyonlarda, karşılıklı eş sebest enerji hissedilir şekilde negatif olursa, arayüzdeki kararlılığı sağlayan tabaka parçalanmaksızın emülsiyon damlalarının bir araya gelmesi olayına flokülasyon denir. Flokülasyon, damlacıklar arasındaki kuvvetlere bağlı olarak zayıf (tersinir) veya oldukça kuvvetli (tersinmez) olabilir. Flokülasyon olayı genellikle kremalaşmayı hızlandırır, çünkü topaklar etkili yarıçaplarından ötürü bağımsız damlalardan çok daha hızlı hareket ederler. Ancak konsantre emülsiyonlarda jelimsi ağ yapıların kararlılık sağlayıcı etkilerinden dolayı istisnai bir durum oluşabilir. Polidispersite flokülasyonu hızlandırır; küçük ve büyük damlaların farklı kremalaşma hızları onları monodispers sistemlerde olduğundan daha fazla birbirine yaklaştırır. Kremalaşma süreci sonunda oluşan krem tabakası aslında konsantre topaklardan ibarettir (Binks, 1998).

2.2.3.3 Koagülasyon

Koagülasyon, flokülasyon sırasındaki küçük damlacıkların tek bir damla oluşturmak üzere birleşmesi, büyümesidir. Flokülasyon işleminden sonra birleşme olur ve fazlar birbirinden tamamen ayrılana kadar devam eder. Flokülasyonun meydana geldiği bir emülsiyonda bir sonraki adım olan birleşmeyi önleyecek en önemli faktör, dağılan damlacıkların kolloid ve emülgatör filmiyle kaplanmasıdır. Bu yüzden bir emülsiyonda kullanılacak emülgatör miktarı kaplamaya yetecek miktarda olmalıdır.

2.2.3.4 Ostwald damlacık büyümesi

Ostwald damlacık büyümesi emülsiyonlardaki dağılmış damlalarla olur. İki damlanın birbiri ile çarpışması bir büyük bir de küçük damla oluşumu ile sonlanabilir. Bunun sonucu olarak küçük damlalar daha küçük hale gelir ve sürekli ortamda çözünürler. Kelvin (Thomson, 1971) denklemine göre küresel yapılı partiküllerin çözünürlüğü azalan boyutlarıyla orantılı olarak artar:

$$c(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (2.3)$$

Denklem 2.3’de verilen bağıntıda $c(r)$, yağın sulu fazdaki çözünürlüğü; r , damlacık yarıçapı; $c(\infty)$, sistemin sadece düzlemsel arayüzdeki çözünürlüğü; γ , iki faz arasındaki yüzeyler arası gerilim; V_m , yağın molar hacmidir. Sonuç olarak küçük damlalar çözünerek sulu faza difüzlenirler, büyük damlalar üstünde yeniden yoğunlaşırlar. Bu olay emülsiyonun toplam damlacık boyutunun artması ve arayüzey alanının azalmasıyla sonuçlanır. Bu da damlaların büyümesi için itici bir güç sağlar. Teorik olarak Ostwald damlacık büyümesi bütün damlaların tek bir damla oluşturmak üzere bir araya gelmesiyle sonlanmalıdır, ancak pratikte ortalama damlacık boyutunun artmasıyla birlikte damlacık büyümesinin hızı önemli ölçüde azalır.

Ostwald damlacık büyümesi teorisi oldukça iyi bir temel üzerine kurulmuş da olsa Lifshitz ve Slezov (LS) (1961) ve Wagner (1961) birbirlerinden bağımsız olarak damlacık büyümesini açıklayan başka bir teori daha geliştirmişlerdir. LSW teorisine göre, dağılan fazın partikülleri küreseldir ve bu küresel partiküller birbirlerinden partikül boyutlarından daha fazla bir mesafe ile ayrılmışlardır, ve yağın kütle transferi sürekli fazın moleküler difüzyonu ile sınırlıdır. Bu koşullarda Ostwald damlacık büyümesi (ω); D , çözünmüş türlerin sulu fazdaki difüzyon katsayısı; r_c , verilen zamanda (yani büyüme veya küçülme sırasında) sistemin kritik yarıçapı olmak üzere:

$$\omega = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8c(\infty)\gamma V_m D}{9RT} \quad (2.4)$$

olur. $r > r_c$ olduğunda damlalar küçük damlacıkların bir araya gelmesiyle büyürler.

2.2.3.5 Agregasyon

Agregasyon, oluşan agregatların çökmesi olayıdır. Agregat ise, genellikle herhangi bir şekilde bir araya toplanan partiküllere verilen isimdir. Agregat diğer bir deyişle, kolloidal partiküllerin kohezyonuyla oluşan yapı olarak da tanımlanabilir. Misel gibi kolloidal tanecikler de tek başlarına bir agregat olarak kabul edilebilirler.

2.2.3.6 Faz ayrılması

Faz ayrılması, iki fazın birbirinden tamamen ayrıldığı, çalkalama veya karıştırma ile tekrar kararlı hale getirilemeyen geri dönüşümsüz bir olaydır. Damlacıkları çevreleyen film tahrip olmuştur ve sistem birleşme eğilimi gösterir. Faz ayrılmasını önlemek için, damlacıklar optimum büyüklükte ve tek tipte (uniform) olmalı, dağıtıcı ortamın viskozitesi çok yüksek olmamalı, su ve yağ fazları arasındaki hacim oranı uygun olmalıdır.

Yağ/su emülsiyonunda yağ oranının %74'den büyük olması halinde yağ damlaları çoğu kez birleşir ve emülsiyon ayırır. Emülgatörün kararlı bir emülsiyon oluşturmadığı iç fazın bu konsantrasyon değeri “kritik nokta” olarak bilinir. Faz hacim oranı 50/50 olduğunda en kararlı emülsiyon oluşur (Becher, 1966).

Faz ayrılmasıyla ve kararsızlıkla sonuçlanan diğer bir olay ise, depolama şartlarının bulanıklaşma noktasından (BN) yüksek olmasıdır. Bir emülgatörün bulanıklaşma noktası HLB ye, çözünürlük parametresine, kritik misel konsantrasyonuna ve diğer parametrelere bağlıdır. Bulanıklaşma noktası suda çözünebilen bir emülgatörün sulu çözeltisinin bulanık hale geldiği sınır sıcaklıktır. Bir emülsiyonun depolama kararlılığını belirlemede önemlidir. Non-iyonik emülgatörler BN ye çok yakın bir sıcaklıkta optimal etkinlik gösterirler. Anyonik emülgatörler suda daha fazla çözünürler ve daha yüksek BN ye sahiptirler. Ortamda bulunan diğer bileşenler çözeltinin BN sini değiştirirler.

2.2.3.7 Emülsiyon kararlılığını değiştiren diğer fiziksel ve kimyasal etmenler

Emülsiyonun kararlılığını etkileyen dış faktörlerden biri de donmadır. Özellikle suda yağ emülsiyonlarında donma olayı sırasında, sürekli fazdaki buz kristallerinin oluşumu belirli bir basınç altında emülsiyon damlacıklarını sıkıştırır. Bu da arayüzey filminin kırılması ve damla kaynaşmasıyla sonuçlanır. Donma olayına bağlı olarak bir emülsiyonu kırılmadan kurtarmak çok önemlidir.

Kararsızlığa sebep olan diğer faktörler; uygun olmayan bir emülgatör sisteminin kullanılması, iki faz arasında miktar ve yoğunluk bakımından yanlış oranların kullanılması, emülsiyonun bileşenleri arasındaki zıt ilişki, emülsiyon ortamında elektrolitlerin bulunması, yetersiz karıştırma, aşırı ısıtma veya soğutma, havanın absorpsiyonu, yetersiz veya aşırı dağılma gibi yanlış üretim metodları, dağıtma fazında büyük partiküllerin bulunması, yetersiz veya aşırı viskozite, sistemin pH'ı, uygun olmayan depolama koşulları ve diğer doğal sebeplerdir.

2.2.4 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (HIPE'ler)

Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE'ler) büyük hacimlerde iç faz veya dispers (dağılan) faz içeren konsantre sistemlerdir. Bir HIPE'de iç faz hacmi toplam emülsiyon hacminin en az %74'ünü oluşturur ve bu değer %99'a kadar çıkabilir (Lissant, 1974). Bu hacim içerisinde maksimum sayıdaki benzer şekilli küre en etkin şekilde yer alır (Ostwald, 1910). İç faz hacmi arttıkça, yani %99'a yaklaştıkça, ya damlacıkların homojenliği bozulur ya da çokyüzlü bir

yapı oluşturacak şekilde deforme olurlar (Cameron, 2005).

HIPE'ler, düşük sıvı içerikli klasik gaz-sıvı köpüklerinden çok daha düzenli bir yapıya sahip olup, kendilerine has etkileyici özellikler (yüksek viskozite ve viskoelastik reolojik davranış) segilerler. Seyretilik emülsiyonlarda olduğu gibi HIPE'ler de kinetik ve termodinamik olarak kararsızdırlar, yine de uzun süre özelliklerini koruyan yarıkararlı HIPE'lerin hazırlanması mümkündür (Cameron, 1996).

Fazlardan birisinin (veya her ikisinin) monomerik türler içermesi durumunda HIPE'lerden polimerik malzemeler elde edilmesi mümkündür. HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile üretilen malzemeler de oldukça farklı özellikler sergiler ve çok farklı alanlarda kullanım olanağı bulur.

HIPE'lerin sürekli fazının polimerleştirilmesiyle elde edilen yüksek gözenekli, düşük yoğunluklu ve monolit yapısındaki polimerler poliHIPE olarak adlandırılır. poliHIPE polimerleri, gaz-püskürtme gibi başka yöntemlerle üretilen köpüklere kıyasla oldukça iyi tanımlanmış hücrel bir morfolojiye sahiptir. Bunun yanı sıra poliHIPE polimerlerinin hücre boyutunu, iç içe geçmiş ağ yapısı içindeki birbirine bağlı boşlukların boyutunu ve gözenekliliklerini kontrol etmek oldukça kolaydır (Cameron, 2000).

2.2.4.1 HIPE oluşumu

HIPE oluşumu için gerekli olan ilk ölçüt birbiri ile karışmayan iki sıvının varlığıdır. Bu iki sıvıdan bir tanesi mutlaka su veya sulu bir çözeltilidir. Diğer sıvı yani organik faz (veya yağ fazı) ise çok farklı bileşenler kullanılarak hazırlanabilir, ancak en kararlı HIPE sistemleri hidrofobik bileşenler kullanılarak elde edilir. Bununla birlikte karalılığı sağlamak için kullanılan emülgatör ile HIPE oluşumu kolaylaştırılabilir. İç faz hacmi kritik bir değerin üzerine çıktığında emülsiyon faz dönüşümüne uğrayabilir; yani kritik değerin üzerinde o/w türündeki bir emülsiyon w/o türündeki bir emülsiyona dönüşebilir veya bunun tam tersi olabilir. Böyle bir durumun önüne geçebilmek için ise kullanılan sistem için en uygun emülgatör seçilmelidir.

HIPE, iç fazın emülgatör içeren sürekli faza sabit karıştırma eşliğinde dikkatli bir şekilde eklenmesi ile oluşturulur. Eğer karıştırma sırasında merkezkaç alanı oluşursa, damlacıkları birbirleri ile temas etmeye zorlayan bir kuvvet doğar ve HIPE'nin çok yüzölçümlü düzgün yapısı deforme olur. Aşırı sürekli faz emülsiyonunun dışına itilir ve ayrı bir faz oluşmasına yol açar, yani emülsiyonun kremalaşmasına neden olur. Buna ek olarak, yerçekiminin etkisiyle belirli bir süre sonunda, o/w türündeki emülsiyonlarda seyreltik emülsiyonun üstünde; w/o türündeki

emülsiyonlarda ise altında HIPE tabakası oluşabilir. (Cameron, 1996)

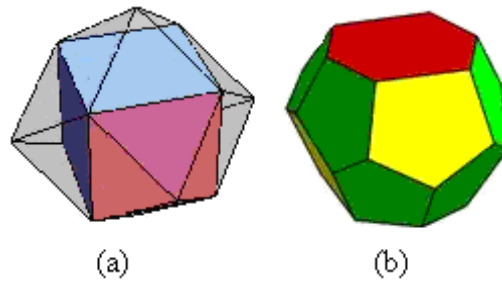
2.2.4.2 HIPE'lerin özellikleri

Geometri ve damlacıkların paketlenmesi

HIPE'lerin geometrik yapısı ile ilgili yapılan teorik çalışmaları sonucunda Lissant (1966), iç faz hacmi %74 ile %94 arasında değişen monodispers sistemlerde, dağıtılan fazı damlalarının rombik dodekahedral (Şekil 2.10 a) bir düzen içinde paklendiğini; iç faz hacmi %94'ü aştığında ise yapısal düzenin tetradekahedrona (Şekil 2.10 b) dönüştüğünü bulmuşlardır.

Lissant ve arkadaşları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yaptıkları çalışmalarda, iç faz oranı arttıkça çapraz-bağlanmış stiren esaslı HIPE'nin yapısındaki su damlacıklarının çok yüzlü bir düzen içerisinde yerleştiğini ve bu su damlacıklarının boyutunun göreceli olarak monodispers olduğunu gözlemlemişlerdir (Lissant, 1973).

HIPE'lerin geometrik yapıları ve damlacıkların paketlenmesi ile ilgili yapılan araştırmalar, emülsiyon geometrisinin ve özelliklerinin büyük ölçüde karıştırma süresi ile ilgili olduğunu ortaya koymaktadır. Lissant (1974) yılında yaptığı çalışmada, yeterince karıştırılan emülsiyonların göreceli olarak partikül dağılımının monodispers olduğunu, ancak yüksek viskoziteli emülsiyonlarda karıştırmanın daha güç olmasına bağlı olarak partikül dağılımının polidispers olduğunu göstermiştir. Mannheimer'ın yaptığı farklı bir çalışmada ise, uzun karıştırma süreleri sonunda emülsiyonların daha yoğun bir hal aldığı belirlenmiştir (Mannheimer, 1972).



Şekil 2.10 (a) Rombik dodekahedral; (b) tetradekahedron düzen.

Polidispers sistemlerde, iç faz oranı arttıkça küçük damlacıkların şekli daha büyük olanlara kıyasla daha fazla bozulur; çapraz-bağlanma sonunda elde edilen yapılar daha serttir ve bu nedenden dolayı deforme olmaları daha zordur (Mukesh, 1992). HIPE'lerin geometrisi çok

farklı etkenler tarafından belirlenir. Monodispers düzenden sapma deneysel koşullara ve HIPE'lerin fiziksel özelliklerine bağlıdır.

Reoloji

HIPE'lerin en dikkat çekici özelliklerinin başında reolojik özellikleri gelmektedir. Viskoziteleri yığınsal sıvı fazlara göre oldukça yüksektir. HIPE'ler, akma gerilimi; yani akışı başlatmak için gerekli olan kayma gerilimi ile karakterize edilirler. Kayma geriliminin altında HIPE'ler viskoelastik katılar gibi davranırlar; kayma geriliminin üstünde ise kayma-inceltici sıvılardır (viskozite kayma hızı ile ters orantılı olarak değişir). Başka bir deyişle HIPE'ler non-Newtonian sıvılardır ve akış özellikleri tek bir değerle ifade edilemez (Cameron, 1996).

HIPE kararlılığı

Emülgatör türü ve konsantrasyonu, sürekli fazın yapısı, sıcaklık ve sulu fazda tuzların varlığı HIPE kararlılığını etkileyen önemli etmenler olarak sıralanabilir.

Ford ve arkadaşları farklı yüzey aktif maddeler kullanarak hazırladıkları ksilen-içinde-su (su/ksilen) HIPE'leri ile yaptıkları deneyler sonucunda, yüksek hacim oranıyla w/o türündeki HIPE'ler oluşturabilmek için bir emülgatörün sahip olması gereken üç temel özellik olduğunu öne sürmüşlerdir. Buna göre emülgatör; (i) su ve yağ arasındaki yüzey gerilimini azaltmalı, (ii) su ve yağ yüzeyleri arasında kesin bir film oluşturmalı, (iii) arayüzde hızla adsorplanmalıdır (Ford, 1966). Kararlı bir HIPE oluşturabilmek için kullanılan emülgatörün arayüzde kesin bir film oluşturması ise mutlaka gerekmektedir. Bu ise sadece birbirine yakın yüzey aktif madde moleküllerinin etkileşimi ile (elektrostatik veya H-bağları ile) gerçekleşebilir.

Organik fazın polaritesi de kararlı HIPE oluşumunda büyük rol oynar. Hidrofilik çözücüler daha hidrofobik yüzey aktif maddelerin kullanımını gerektirir. Buna karşılık, yağ fazının hidrofobik karakterini arttırmak daha hidrofilik yüzey aktif maddelerin kullanılmasını gerektirir.

HIPE'lerin hazırlanmasında seçilen emülgatörün yanı sıra kullanılan yardımcı emülgatörler de HIPE kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir. Williams (1991) non-iyonik emülgatörlerin yanı sıra farklı yardımcı emülgatörler de kullanarak hazırladıkları stiren-divinilbenzen HIPE'lerinin kararlılığı üzerine yardımcı emülgatörün etkisini incelemiş ve HIPE kararlılığının yardımcı emülgatörün HLB değeri ile ters orantılı olduğunu bulmuştur.

Karalı emülsiyonların hazırlanmasında en önemli etkenlerden birisi de HLB sıcaklığı, diğer bir deyişle faz dönüşüm sıcaklığıdır. Kararlı w/o HIPE'leri sistemin HLB sıcaklığının üzerinde oluşurken, o/w HIPE'leri faz dönüşüm sıcaklığının altında oluşur.

Yağ fazının yapısı da HIPE kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Aromatik sıvılar varlığında konsantre emülsiyonlar hazırlamak mümkün değildir. Alifatik yağlar kullanıldığında ise emülsiyonun kararlılığı kimyasal yapısına bağlı olarak değişir. Bu durum her bir sıvının farklı HLB sıcaklığına sahip olmasından kaynaklanır (Cameron, 1996).

Sürekli fazın konsantrasyonu da HIPE kararlılığını önemli ölçüde etkiler. w/o sistemlerinde yoğun bir yağ fazı kullanılması veya yüksek konsantrasyonda non-iyonik emülgatörler kullanılması sürekli fazın viskozitesinin büyük oranda artırır. Ancak bu durum karıştırmayı zorlaştırdığından sürekli faz içerisinde su fazı tam olarak dağıtılamaz ve bir kısmı yapıdan ayrılarak ikinci bir faz oluşturur.

Sıcaklığın artırılması sistemin termal enerjisini arttırdığından dağıtılan faz damlalarının koalesans hızını artırarak emülsiyon kararlılığının azalmasına neden olur. Ayrıca, sıcaklığın artması ortalama tanecik büyüklüğünü ve buna bağlı olarak da yüzeyler arası gerilimi artırır (Kunieda, 1987; Kunieda, 1990; Pons, 1993).

HIPE kararlılığını bozan bir diğer önemli olay da yerçekimsel büzülme veya kremalaşmadır. Kremalaşma fazlar arasındaki yoğunluk farkından dolayı sürekli fazın ayrı bir tabaka oluşturması şeklinde gerçekleşir ve hangi fazın (sürekli faz veya dispers faz) daha yoğun olduğuna bağlı olarak emülsiyonun altında veya üstünde ayrı bir sıvı oluşmasına neden olur. Ancak kremalaşma yüksek iç faz hacmi, küçük damlacık boyutu, yüksek yüzeysel gerilim ve fazlar arasındaki yoğunluk farkının azaltılmasıyla önlenabilir.

Sulu faza tuz eklenmesinin de kararlılık üzerinde büyük bir etkisi vardır. w/o emülsiyonları genellikle tuz eklenmesi ile kararlı kılınır (Solans, 1988; Kunieda, 1989; Kizling, 1990; Ganguly, 1992; Pons, 1992; Solans, 1993; Aronson, 1993); ancak kullanılan tuzun yapısı büyük bir önem taşımaktadır (Kunieda, 1989). Non-iyonik yüzey aktif maddelerinin sulu çözeltilerinin bulutlanma noktasını düşüren, örneğin çöktürme etkisi olan tuzlar daha etkilidirler. Sulu faza tuz katılmasıyla HIPE kararlılığı iki şekilde sağlanabilir; (i) sulu fazın sürekli faz içindeki çözünürlüğünü azaltmak suretiyle Ostwald damlacık büyümesi engellenebilir, (ii) sulu fazın kırılma indis, yağ fazı doğrultusunda azalarak komşu su damlacıkları arasındaki etkileşim kuvvetleri azaltılabilir. Her iki fazın kırılma indisleri birbirine yakın olduğunda etkileşim kuvvetleri en aza (minimuma) iner ve böylece kararlılığı

yüksek şeffaf (transparant) emülsiyonlar oluşur (Kizling, 1990).

2.2.4.3 HIPE'lerden polimerik malzemelerin üretilmesi

Eğer HIPE emülsiyonlarında sürekli faz bir veya daha fazla sayıda monomerik tür ve uygun bir başlatıcı içeriyorsa, HIPE'ler uygun koşullarda polimerize edilerek yüksek gözenekli, düşük yoğunluklu ve çapraz-bağlı polimerler elde edilebilir. HIPE yöntemi ile yüksek gözenekli polimerik malzemelerin üretimi ilk kez 1982 yılında Unileverdeki araştırmacılar tarafından gerçekleştirildi ve bu polimerlere poliHIPE adıyla patent alındı.

Unilever araştırmacılarından Barby ve Haq, stiren, divinil benzen, non-iyonik yüzey aktif madde içeren yağ fazına damlalar halinde su fazı eklemek suretiyle oluşturdukları HIPE'leri; kullandıkları suda veya yağda çözünen polimerizasyon başlatıcıları sayesinde uygun koşullarda polimerize ettiler. HIPE'lerin çapraz-bağlanması ardından elde ettikleri monolit yapıları polimerleri alkolle ekstrakte ettikten sonra vakum ortamında kurutarak makrogözenekli, açık-hücreli yapıları ve yüksek gözenekli polimerler üretmeyi başardılar.

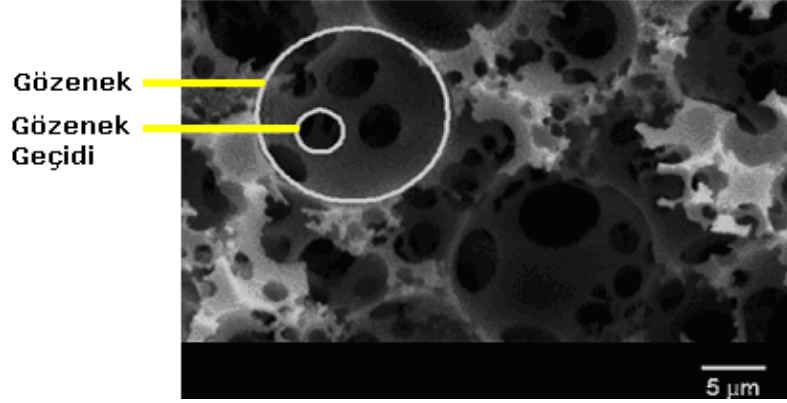
Barby ve Haq istenilen özelliklere sahip poliHIPE'lerin hazırlanması için, HIPE'lerin hazırlanması esnasında kullanılan emülgatörlerin HLB değerinin 2 ile 6 aralığında olması gerektiğini, bunun yanı sıra karalı HIPE'ler hazırlamak için kullanılan en uygun emülgatörün HLB değeri 4,3 olan sorbitan monoleat (Span 80) olduğunu bulmuşlardır (1982). Ancak seçilen emülgatörün yanı sıra kimyasal bileşimde önem taşımaktadır (Williams, 1991).

Monomer fazı içerisindeki emülgatör konsantrasyonu da kararlı bir polimer köpüğü elde etmek için önemlidir. Yağ fazına oranla ağırlıkça en az %4 oranında yüzey aktif madde içeren emülsiyonlar ile istenilen özelliklere sahip poliHIPE'ler elde etmek mümkün iken, emülgatör oranı %80'ni aştığında birbiri ile bağlantısı olmayan kapalı-hücreli yapıları malzemeler oluşur. PoliHIPE malzemelerin sentezi ile ilgili yapılan araştırmalar, farklı iç faz hacimleri için optimum emülgatör konsantrasyonunun monomer fazına göre ağırlıkça %20 ile %50 arasında olması gerektiğini göstermektedir (Williams, 1988; Williams, 1990; Cameron, 1996).

PoliHIPE'lerin hücreli yapısı ve morfolojisi

PoliHIPE'lerin hücreli yapısı yüzey aktif madde konsantrasyonu ile yakından ilişkilidir. HIPE hazırlanırken kullanılan emülgatör oranı %5'in altında ise kapalı-hücreli, birbiri ile bağlantısı olmayan polimerik malzemeler oluşur. Su fazı ise oluşan bu kapalı hücrelerin içinde sıkışarak malzemenin yoğunluğunu artırır. Ancak, %7'nin üzerinde emülgatör

kullanılarak hazırlanan HIPE'lerden açık hücresel yapıda ve tamamen birbiriyle bağlantılı gözeneklere sahip polimerler elde edilebilir; su fazının tamamı ekstraksiyonun ardından yapılan vakum altında etkili bir kurutma ile yapıdan uzaklaştırılarak düşük yoğunluklu polimerler elde edilebilir (Williams, 1989). Şekil 2.11'de İdeal bir poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.11 İdeal poliHIPE polimerinin SEM görüntüsü (Menner and Bismarck, 2006).

Emülgatör konsantrasyonunun artması dağıtılan fazın komşu damlacıkları arasındaki film tabakasını inceltir. Belirli bir değerin üzerinde ise, bu film tabakaları öyle ince bir hal alır ki polimerizasyon sırasında birbirine en yakın konumda bulunan damlacıkların temas noktasında boşluklar meydana gelir. Ancak polimerizasyon tamamlanana dek bu ince film tabakaları korunmazsa emülsiyon damlacıkları büyük oranda koagüle olur, sonuç olarak istenmeyen morfolojide polimerik malzemeler oluşur.

PoliHIPE malzemelerin özellikleri

PoliHIPE malzemeler açık-hücresel yapı ve yüksek gözenekli olmalarından ötürü oldukça düşük yoğunluğa sahiptirler; yoğunlukları 0.1 g cm^{-3} 'den daha düşüktür. Hücre boyutları ise 5-100 μm aralığında değişmektedir. Ancak yüksek gözenekli yapılarına rağmen poliHIPE malzemelerin BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanları genellikle $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'den daha düşüktür (Hainey, 1991). PoliHIPE malzemelerin düşük yüzey alanlarını porojenik bir çözücü kullanarak arttırmak mümkündür. Monomer fazı ile uyumlu iyi çözücüler, monomer fazına göre 1:1 oranında kullanıldığında yüzey alanını büyük oranda arttırmırlar. Özellikle polistiren için iyi bir çözücü olan toluen yüzey alanını arttırmak için kullanılan en etkili çözücüdür. Projenik bir solvent eşliğinde monomer bileşimindeki çapraz-bağlayıcı monomer oranının arttırılması da yüzey alanının $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'ye kadar arttırılmasını sağlar (Cameron, 1996).

PoliHIPE malzemelerin bir diğer önemli özelliği de kapiler hareket ile yüksek miktarlarda çözücü absorplayabilmeleridir; absorpsiyon, poliHIPE malzemesinin matrisindeki havanın çözücü ile yer değiştirmesi ile gerçekleşir, sıvı absorpsiyonu bütün boşluklar dolana dek devam eder. Çözücünün doğası poliHIPE malzemesi tarafından absorplanma miktarını etkiler. Su gibi polaritesi yüksek sıvılar, hidrofobik polimer yapısı ile uyumsuz olduğundan daha düşük oranlarda absorplanırlar.

2.3 Akış

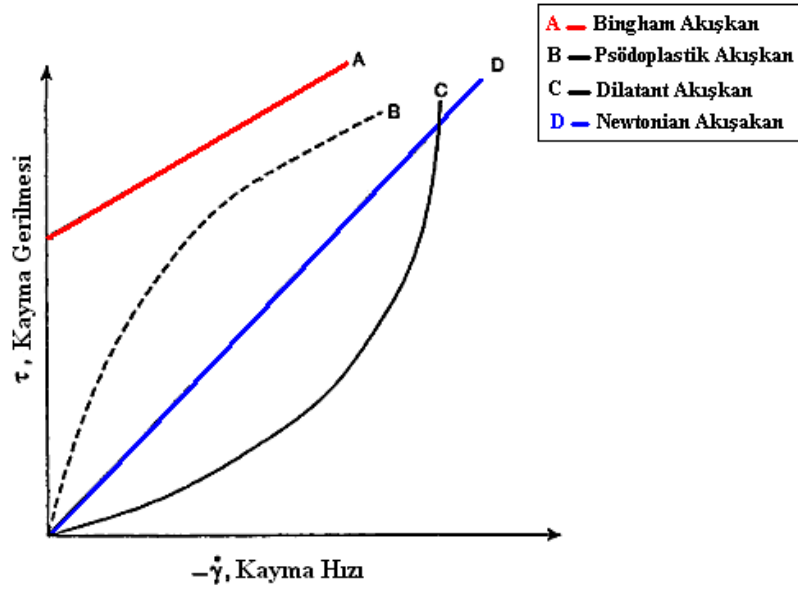
Gerilim-gerinim eğrisi lineer olan akışkanlara Newtonian akışkan denir. Bu tür akışkanlarda viskozite sıcaklığa bağlı olmasına rağmen hız gradiyentinden bağımsızdır. Kayma gerilmesi ve kayma hızı Newton'un viskozite yasası ile açıklanamayan sıvılara ise non-Newtonian sıvılar denir.

Non-Newtonian sıvıların davranışı genellikle reolojik bir model veya kayma gerilmesi ile kayma hızı arasındaki korelasyon ile açıklanabilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin çözeltileri veya eriyikleri, katıların sıvı içindeki süspansiyonları, emülsiyonlar ve hem viskoz hem de elastik özellik gösteren malzemeler non-Newtonian özellik gösteren malzemelere örnek olarak verilebilir.

Newtonian sıvılarda, Newton yasası uyarınca kayma gerilmesi ile kayma hızı doğrusal değişim gösterir. Non-Newtonian sıvılar kayma gerilmesi ile kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı olarak üç gruba ayrılabilir; bunlardan ilki zamandan bağımsız non-Newtonian sıvılar, ikincisi zamana bağlı non-Newtonian sıvılar ve üçüncüsü ise viskoelastik non-Newtonian sıvılardır.

Zamandan bağımsız sıvılarda kayma hızı veya hız gradienti sabittir, fakat aniden artan kayma geriliminin doğrusal olmayan bir fonksiyonudur. Zamandan bağımsız non-Newtonian sıvılar, Bingham akışkan, psödoplastik akışkan ve dilatant akışkan olmak üzere üç farklı akış eğrisi ile karakterize edilir. Şekil 2.12'de Non-Newtonian sıvılar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik verilmiştir.

Zaman bağlı akışkanların kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki çok daha karmaşıktır. Bu tür akışkanlarda kayma hızı sadece kayma gerilimine değil, aynı zamanda gerilme süresine de bağlıdır. Zamana bağlı akışkanlar, sabit sıcaklıkta ve belirli bir zamandaki kayma hızı ile kayma gerilmesinin artmasına veya azalmasına bağlı olarak iki gruba ayrılır; tiksotropik sıvılar ve reopektik sıvılar (Şekil 2.13).



Şekil 2.12 Non-Newtonian sıvılar için kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki



Şekil 2.13 Zamandan bağımsız tiksotropik ve reopektik non-Newtonian sıvılar

Viskoelastik malzemeler, hem elastik hem de viskoz özellik gösterirken deforme edici kayma gerilmesinin kalkması ile kısmi iyileşme gösterirler. Bu tür malzemelerin reolojik özellikleri tek başına kayma gerilmesi ile kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı değildir, ancak her iki özelliğin de zamana göre türevleri ile ilişkilidir. Herhangi bir anda böyle bir maddenin reolojik özellikleri, malzemenin yakın bir zamandaki özelliklerinin bir fonksiyonudur (Corapcioglu, 1996).

2.4 Yüzey Aktif Maddeler

Bazı çözünen maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar, çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştirirler, çoğunlukla düşürürler. Bu tür maddelere yüzey aktif madde ve gösterdikleri etkiye yüzey aktivitesi denir.

Yüzey aktivitesi genellikle sulu sistemlerde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bundan dolayı en iyi bilinen yüzey aktif maddeler suda çözünenlerdir. Ancak yüzey aktivitesi susuz sistemlerde de gözlenebilen bir özelliktir. Örneğin oleik asit hidrokarbon yağlarında çözüldüğünde belirgin bir yüzey aktivitesi gösterir. Yağlarda çözünen maddelerin büyük bir kısmı yüzey aktif etkileri için kullanılır.

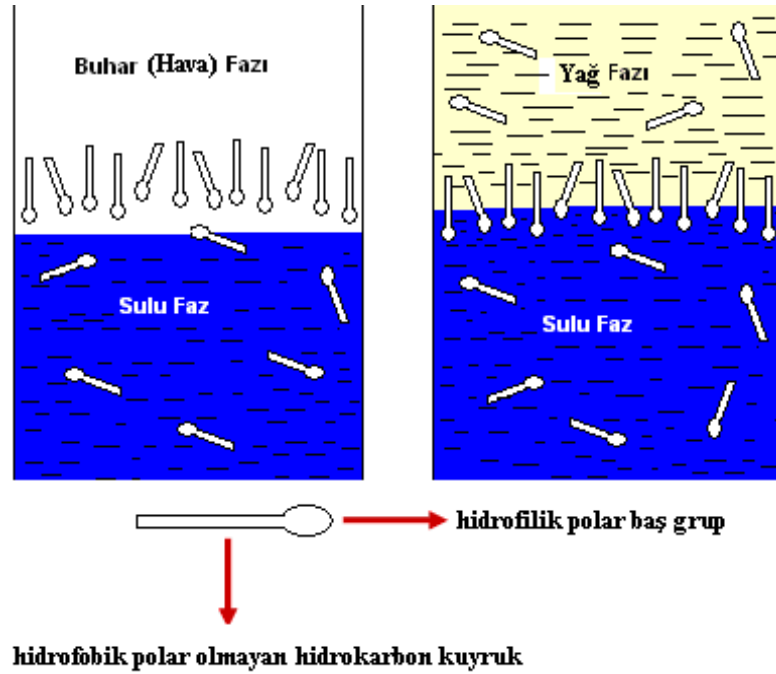
Yüzey aktif maddelerin büyük bir kısmı, temel olarak doğrusal bir yapı ile karakterize olurlar. Doğrusal moleküllerin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir radikal diğer ucunda ise uygun olmayan bir radikal bulunur. Genel olarak bir uç zayıf değerlik kuvvetleri ile karakterize olan hidrofobik yapı bir hidrokarbon grubu iken, diğer uç güçlü değerlik kuvvetleri olan hidrofilik bir yapıdır. Yüzey aktif maddelerin molekülleri, hem hidrofil hem de lipofil grupları içerdiğinden bunların arayüzeyler üzerinde güçlü etkileri vardır.

Kısa zincirli yağ asitleri ve alkoller gibi maddeler hem suda hem de parafin hidrokarbonlar gibi yağlarda çözünürler. Molekülün hidrokarbon kısmı yağda çözünmesini sağlar; öte yandan ise $-COOH$ veya $-OH$ gruplarının da polar olmayan kısa hidrokarbon zincirini sulu çözeltiliye beraberinde çekebilmeye yetecek kadar suyla ilgisi vardır.

Bu moleküller su-hava veya su-y yağ arayüzeylerinde yer aldıkları zaman, hidrofil uç su fazına doğru yönlendirilerek lipofil hidrokarbon zincirinin buhar veya yağ fazında kalmasını sağlar (Şekil 2.14). Bu durum enerjetik olarak fazlardan birisinin tamamen çözünmesinden daha uygundur. Böyle maddelerin yüzey ya da arayüzeyde yönlendirilmiş bir veya birkaç molekül tabaka (ya da tek tabaka) biçimindeki güçlü adsorpsiyonuna yüzey aktiflik denir.

Yüzey aktivitesi dinamik bir olaydır, çünkü bir yüzeyin veya arayüzeyin son hali adsorplanma yönündeki bir eğilimle, moleküllerin temel hareketleri nedeniyle karışma arasındaki dengesini gösterir. Yüzey aktif moleküllerin bir arayüzeyde toplama eğilimi, arayüzeyin genişlemesine olanak verir. Bu nedenle bu eğilim, arayüzeyin normal yüzey gerilim kuvvetlerinin etkisi altında daralma eğilimine karşı bir denge oluşturmalıdır. Hidrokarbon zinciri uzadıkça, alkol moleküllerinin hava-su yüzeyindeki adsorplanma eğilimleri artar, dolayısıyla yüzey gerilimleri azalır. Genel olarak yüzey aktif maddelerin belirli bir homolog serisinin seyreltik çözeltilerinin

yüzey gerilimlerinin eşit miktarda düşmesi, hidrokarbon zincirine katılan her bir $-CH_2$ grubu için yaklaşık olarak 3 olan bir faktörle azalır.



Şekil 2.14 Yüzey aktif moleküllerin yönlenmiş tek tabaka olarak su-hava ve su-yağ arayüzeyindeki adsorpsiyonu

İki sıvı arasındaki yüzey gerilimi, bir yüzey aktif maddenin katılmasıyla yeterince düşük bir değere kadar azalırsa kolaylıkla emülsiyon oluşabilir. Sistemin serbest yüzey enerjisinde nispeten bir artma söz konusudur. Bazı durumlarda da (elektrolit ve şeker çözeltisi gibi) negatif adsorpsiyondan ötürü yüzey geriliminde küçük bir artış görülür. Bu gibi durumlarda çözünen ile çözücü arasındaki çekim kuvvetleri, çözücü ile çözücü arasındaki çekim kuvvetlerinden daha büyük olduğundan çözünen moleküller yüzeyden sıvının içine doğru göçme eğilimindedirler.

2.4.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler genellikle yapısal olarak uzun bir molekülün ucundaki ilgili grupla karakterize edilirler. Bu grubun kimyasal durumu açısından yüzey aktif maddeler iyonik ve non-iyonik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır.

Yüzey aktif maddeler, kullanım amaçlarına, fiziksel özelliklerine, çözünme özelliklerine veya kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Kullanım amacına göre yüzey aktif maddeler

ıslatıcılar, deterjanlar, emülsiyonlaştırıcılar, boya yardımcı maddeleri v.b. gibi sınıflarda toplanabilir. Ancak tek bir maddenin bu farklı özelliklerin tümünü ya da birkaçını oldukça etkili bir şekilde göstermesi mümkündür. Kullanım alanlarına göre yapılan sınıflandırmadan başka yüzey aktif maddeler yapılarındaki hidrofob grubun kimyasal yapısına göre de sınıflandırılabilir. Ancak hidrofob grupların kaynağının sayısı sınırlıdır ve bu nedenle çok farklı özellikteki maddeler böyle bir sistemde toplanabilir. En doğru sınıflandırma ilk olarak çözünen veya hidrofil grupların yapısına göre, ikinci olarak ise hidrofil ve hidrofob grupların bağlanış biçimine göre yani; doğrudan mı dolaylı olarak mı bağlandıklarına göre ve bağlanma dolaylı olduğunda bağlanmanın yapısına göre yapılabilir. Buna göre yüzey aktif maddeler: (I) anyonik yüzey aktif maddeler, (II) katyonik yüzey aktif maddeler, (III) non-iyonik yüzey aktif maddeler, (IV) amfoterik yüzey aktif maddeler, (V) suda çözünmeyen emülsiyonlaştırıcı maddeler, (VI) susuz sistemlerde yüzey aktif olan maddeler olarak sınıflandırılabilir.

2.4.1.1 Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik yüzey aktif maddelerde lipofilik bir hidrokarbon grubuna bir veya iki tane hidrofilik grup bağlıdır. Çözelti içinde dissosiyasyonla ortama negatif ve pozitif yüklü birer iyon verirler. Anyonik kısım yüzey aktif özellik gösterir. Anyonik yüzey aktif maddelerde iyon oluşturma eğilimi yüksek kimyasal gruplar mevcuttur (karboksil grubu, sülfonik asit grubu ve sülfirik ester grubu).

Karboksilli asitler; sülfirik esterler (sülfatlar); alkan sülfonik asitler; alkil aromatik sülfonik asitler; fosfatlar ve fosforik asitler, persülfatlar ve tiyosülfatlar, sülfonamidler ve sülfamik asit esterleri gibi karışık anyon aktif hidrofilik gruplar anyonik yüzey aktif maddeler sınıfına girerler. Anyonik yüzey aktif maddeler düşük maliyetli olmalarından ötürü özellikle deterjan endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Sabunlar, alkilbensensülfonatlar, alkansülfonatlar, α -olefinsülfonatlar, α -sülfoyağasidi dimetilesterleri, yağ alkolsülfatları (FAS), alkiletersülfatları (FES) bunlara örnektir.

2.4.1.2 Katyonik yüzey aktif maddeler

Katyonik yüzey aktif maddelerde lipofilik hidrokarbon grubu, bir veya daha fazla hidrofilik grup ihtiva eder. Suda çözünmeleri ile hidrofob grup bir katyon oluşturur. Bu sınıf, hidrofob grubun kimyasal yapısına göre alt sınıflara ayrılabilir. Amin bileşikler ve kuarterner amonyum tuzları katyonik yüzey aktif maddeler sınıfına girerler. Katyonik yüzey aktif maddeler farklı çözünürlük özellikleriyle birbirlerinden farklıdır. Primer, sekonder ve

tersiyer aminler suda ve sulu alkali çözeltilerde çözünmezler. Ancak çözünebilir katyonlara dönüşmelerine yetecek kadar pH'ı düşük asidik çözeltilerde çözünürler. Kuarterner amonyum bileşikler ise sulu asidik ortamda olduğu kadar bazik ortamda da çözünürler.

Katyonik yüzey aktif maddeleri anyonik yüzey aktiflerden ayıran en önemli fark anorganik radikalleridir. Anyoniklerde iyon oluşturan üç grup mevcut iken (karboksil, sülfonik asit, sülfürik ester) katyonik seride molekülü iyonik hale getiren tek atom azottur. Azot atomuna kovalent bağlı dört organik radikal olabilir. Çoğunda sadece biri hidrofob grup olup diğerleri molekül ağırlığı küçük köklerdir. Bunların yapısı molekülün bir bütün olarak özelliklerini etkiler. Böylece azota bağlı H'nin yerini alan çeşitli radikallerle çok sayıda katyonik yüzey aktif madde üretilebilir. Aralarındaki fark, azotun hidrofob olmayan süstitüentlerinin yapısından kaynaklanır. Ayrıca kuarterner amonyum katyonun anyonunu oluşturan halojenürler, sülfatlar, aril sülfonatlar ve alkil sülfürik esterler gibi hidrofilik grupların yapısı da yüzey aktif maddenin çözünürlük ve yüzey aktiflik özelliklerini oldukça farklılaştırır.

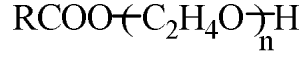
Amin tuzları (primer, sekonder ve tersiyer aminler); kuarterner amonyum bileşikler; kuarterner olan ve olmayan bazlar; fosfonyum ve sülfonyum bileşikler gibi azot içermeyen maddeler katyonik yüzey aktif maddeler sınıfına girerler.

2.4.1.3 Suda çözünen non-iyonik yüzey aktif maddeler

Suda çözünen yüzey aktif maddelerde karşılaşılan en güçlü hidrofil gruplar iyonojendirler. Gene de hidrofil olup da iyonik olmayan bazı biçimlenişler vardır. Bunlar molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu sınıfın en iyi bilinen radikalleri eter oksijeni ve hidroksildir. Karboksilik ester; amid grubu gibi hidrofil olan başka gruplar da vardır.

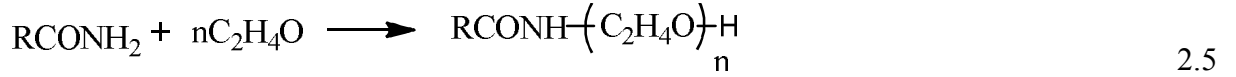
Çözünen gruplara eter bağlanmış olan non-iyonik yüzey aktif madde: En çok bilinen ve çalışılan iyonik olmayan yüzey aktif maddeler hidrofob bir hidroksi bileşiğinin (bir fenol veya alkol) birkaç etilen oksit (veya propilen oksit) molekülü ile reaksiyonundan elde edilir. Molekülü, suda tamamen çözünebilir yapabilmek için gerekli etilen eter grubu sayısı, molekülün hidrofob kısmının yapısına ve molekül ağırlığına bağlıdır. Örneğin; oleil alkolü 6 ile 8 etilen oksit molekülü suda çözünebilir yaparken, 20–30 oksi etilen grubunun bulunmasıyla bileşik mükemmel bir emülsiyonlaştırıcı haline gelir.

Çözünen gruplara ester grubu bağlanmış olan non-iyonik yüzey aktif madde: Bunların en basiti polietilen glikolün düz yağ asidi esterleridir. Bir polietilen glikolle bir yağ asidinin esterleşmesiyle elde edilirler (Şekil 2.15).

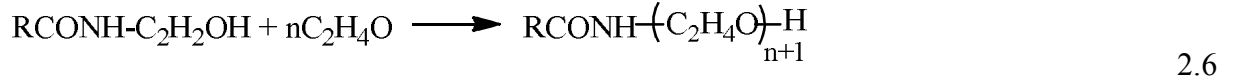


Şekil 2.15 Çözünen gruplara ester grubu bağlanmış non-iyonik yüzey aktif madde

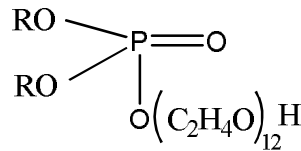
Çözünen gruplara amid bağlanmış olan non-iyonik yüzey aktif madde: Amidlerin, etilen oksitle reaksiyona girmesiyle amid grubuyla bağlanmış yüzey aktif maddeler meydana gelir (Denklem 2.5) .



Açıl monoetanolamidler ve benzeri bileşikler de etilen oksitle reaksiyona sokularak suda çözünebilen yüzey aktif bileşikler haline gelirler (Denklem 2.6).

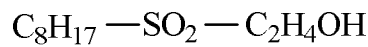


Çözünen gruplara çeşitli bağ grupları bağlanmış olan non-iyonik yüzey aktif madde: Fosforik asidin bir hidrojeninin polietilen glikolle, diğer hidrojenlerinin de orta uzunlukta karbon zinciri içeren alkollerle esterleşmesiyle oluşan fosforik esterler non-iyonik yüzey aktif maddelerdir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Bir fosforik ester bileşiği

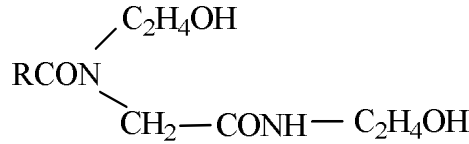
Disülfimidler'in ($\text{RSO}_2\text{-NH-SO}_2\text{R}$) etilen oksitle reaksiyonu sonucunda da suda çözünebilen yüzey aktif maddeler elde edilir. Tersiyer oktil- β -hidroksi etilen sülfon (Şekil 2.17) da, sülfon grubunun hidrofil grup görevini yaptığı iyonik olmayan bir yüzey aktif bileşiktir.



Şekil 2.17 Tersiyer oktil - β -hidroksi etilen sülfon

Birkaç katlı bağlanmış olan non-iyonik yüzey aktif madde: Polietilen glikol zinciri, non-

iyonik yüzey aktif maddelerde kullanılan en önemli hidrofil yapıdaki bileşik olmasına rağmen, çözünübilirliğini amid ve hidroksil gruplarının çokluğunun sağladığı çok sayıda bileşikler de vardır. Bunlara tipik bir örnek olarak kloroasetiletanolaminin bir diğer etanolamin ve bir yağ asit klorürü ile reaksiyonunun sonucunda oluşan ürün verilebilir. Şekil 2.18'de birkaç katlı bağlanmış non-iyonik yüzey aktif maddelere örnek bir kimyasal yapı verilmiştir.



Şekil 2.18 Birkaç katlı bağlanmış olan non-iyonik yüzey aktif madde

2.4.1.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler

Aynı molekülde hem asidik hem de bazik grupları içeren bileşikler amfoterik yapıdadır. Bu moleküllerde dipol iyonlara "zwitteron" denir. Molekülün bir bütün olarak yükü ortamın pH' ı ile değiştiğinden teorik olarak çok önemlidir. Amfoterik yüzey aktif maddelerin ticari önemi pek fazla olmamakla birlikte katyon aktif, anyon aktif veya iyonalsal olmayan maddelerden farklı özellik göstermeleriyle önem kazanırlar. Tüm yüzey aktif madde tipleriyle bağdaşırlar.

Amfoterik deterjanlar, karboksil, sülfonik asit, sülfürik ester gibi anyon oluşturan grubun yapısına göre sınıflara ayrılırlar. Temel azot atomunun kuarternar olup olmadığına göre de sınıflandırılabilirler.

2.4.1.5 Suda çözünmeyen emülsiyonlaştırıcı maddeler

Suda çözünmeyen emülsiyonlaştırıcılar, suda çözünmeyen non-iyonik maddelerdir. Suda çözünmesine yetmeyecek ama polar karakterde olmasına yetecek kadar hidrofilik grup içerirler. Bu maddelerin çoğu, oksijenli, aromatik veya halojenli çözücülerde ve bazı durumlarda da mineral yağlarda çözünürler. Genel olarak yağ-içinde-su (w/o) ve su-içinde-yag (o/w) emülsiyonlarının hazırlanmasında etkilidirler. Bu maddeleri, suda çözünen non-iyonik maddelerden ayıran sınır çok keskin değildir. Sudaki çözünürlükleri hidrofil grupların sayısının artmasıyla, hidrofob grubun boyutlarının küçülmesiyle artar. Bu gruba giren maddelerin en basiti yüksek yağ alkolleridir. Özellikle sterollerin, suyun yağdaki

emülsiyonunu oluşturma eğilimleri çok kuvvetlidir. En çok tanınanlar ise polihidrik alkollerin veya eter alkollerin yağasidi esterleridir. Gliserin monostearat bunlara tipik bir örnektir. Bunlar da hidrofil grubun iyonik olup olmamasına göre sınıflara ayrılır.

2.4.1.6 Susuz sistemlerdeki yüzey aktif maddeler

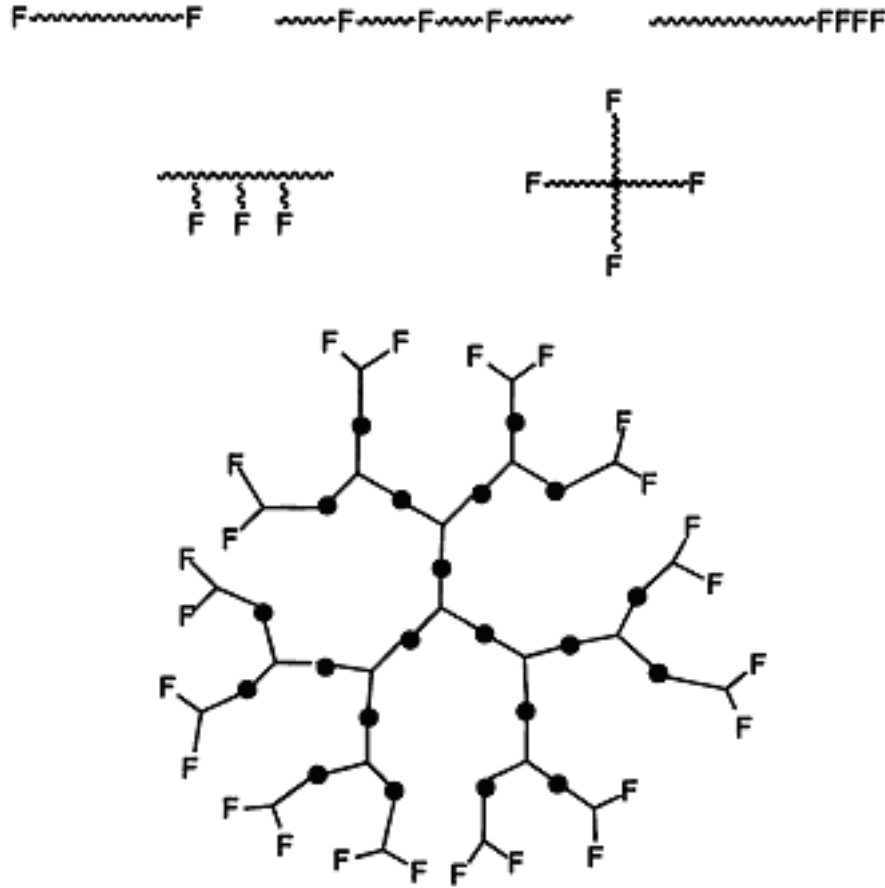
Yüzey aktif madde terimi çoğunlukla sulu sistemlerdeki bir ara yüzeyi etkileyen maddeler için kullanıldığından genel olarak suda çözünen maddelerdir. Sulu ortam bulunmadığında veya ortama yalnızca ikinci derecede katıldığı, ancak yüzey olayının gene de önemli olduğu uygulamalar da mevcuttur. Susuz sistemlerdeki yüzey aktif maddelere verilebilecek en iyi örnek yağlayıcılarıdır. Yağlayıcılar iki katı yüzeyi arasındaki direnci azaltacak bir film oluştururlar, bu film yüzeylerin birbiri üzerinden kolayca kaymasını sağlar. Yüzey aktif maddeler, yağlara yağların zamanla oksitlenmesi sonucunda oluşan karbon parçacıklarının depolanmasının yumuşak olmasını, makinaların çalışması sırasında köpük oluşumunu engellemek gibi nedenlerle katılırlar. Asitler; tuzlar; esterler; hidroksi bileşikler; halojen bileşikler; çeşitli ve karışık gruplar susuz sistemlerdeki yüzey aktif maddeler grubuna girebilir (Baykut ve Biran, 1986).

2.5 Fonksiyonlu Polimerler

Fonksiyonlu polimerler polimer ana zincirinde farklı fonksiyonalitede kimyasal gruplar içeren makromoleküllerdir. Fonksiyonlandırma ile polimerik malzemelere yeni kimyasal, biyokimyasal, fizikokimyasal ve optik-elektronik özellikler kazandırmak mümkündür. Polimer yapısında yer alan farklı reaktivitelerdeki kimyasal gruplar sayesinde özgün özellikler sergileyen fonksiyonlu polimerler sahip oldukları özelliklerden ötürü çok farklı amaçlar için kullanılabilirler. Bu malzemeler organik kataliz işlemlerinde (destek katalizörü), tıpta (yapay kırmızı kan hücresi), optikelektronik alanında (iletken polimerler, magnetik polimerler), biyomalzemelerde, uzay ve havacılık sistemlerinde, boyalarda, yapı malzemelerinde, v.b. kullanım alanı bulurlar.

Fonksiyonlu bir polimerin hidrokarbon zincirinde polar veya iyonik gruplar ya da polar polimer zincirinde hidrofobik gruplar yer alabilir. Polimer zincirleri kimyasal olarak heterojen özellik gösteren fonksiyonlu polimerler bu özelliklerinden ötürü oldukça reaktiftirler. Fonksiyonlu polimerlerin kendiliğinden bir araya gelerek bağ oluşturabilmeleri veya çok moleküllü yapılar oluşturabilmeleri bu polimerlerin yaygın olarak kullanılmasının en önemli nedenidir, çünkü moleküllerin kendiliğinden bir araya gelerek ağ oluşturması veya ayrışması

akıllı malzemelerin üretimine olanak sağlamaktadır. Birçok fonksiyonlu polimer lineer iskeletlerden oluşur. Bu tür polimerlerde fonksiyonlu gruplar zincir sonlarında veya zincir içinde ya da blok veya graft yapılarında yer alabilir. Tüm bunların yanı sıra çok farklı mimari yapıda veya özel topolojilerde fonksiyonlu polimerler de mevcuttur. Fonksiyonlu polimerler üç-boyutlu yapıda, yıldız şeklinde, çok dallı veya dendrimer yapısında olabilir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 Fonksiyonlu polimerlerde yapısal düzen

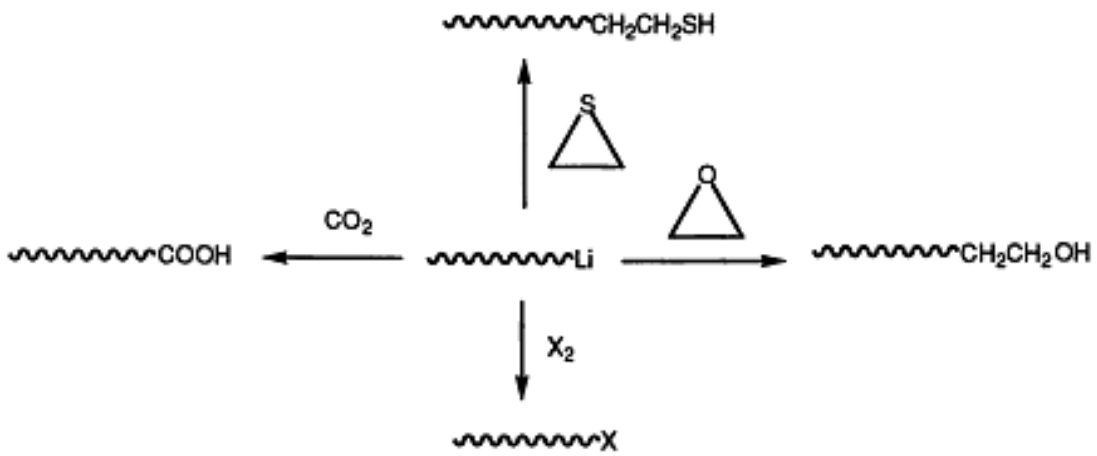
2.5.1 Direkt Yöntemlerle Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi

2.5.1.1 Anyonik polimerizasyon

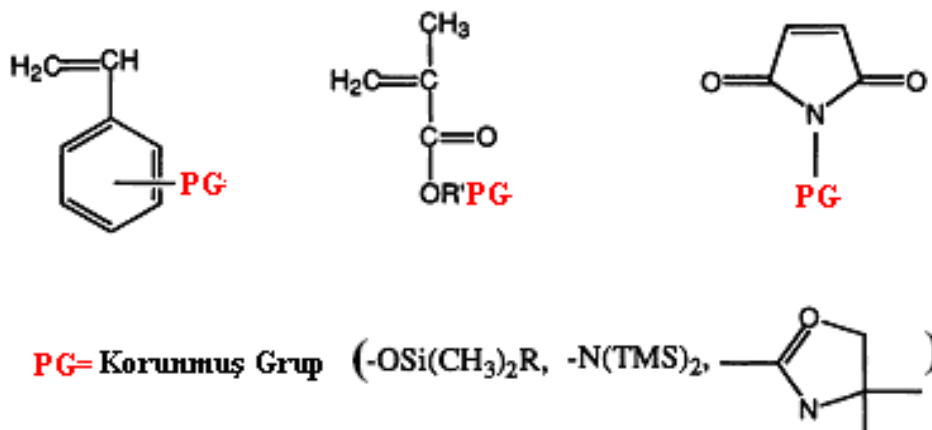
Polimer zincirlerinin fonksiyonlandırılmasında kullanılan en kontrollü yöntem yaşayan anyonik polimerizasyondur. Zincir transferi ve sonlanma basamağı olmayan bu polimerizasyon yöntemi ile istenilen molekül ağırlığına sahip, monodispers molekül ağırlığı dağılımı gösteren, istenilen mimari yapıya sahip yüksek fonksiyonlitede polimerler elde

edilebilir.

Anyonik polimerizasyon ile fonksiyonlu grupların zincir sonunda yer aldığı bifonksiyonel polimerler veya zincir içinde yerleştiği polimerler elde edilebilir. Örneğin yaşayan Li-tiyo makromoleküllerin elektrofilik reaktiflerle sonlandırılması sonucunda farklı bifonksiyonel polimerler sentezlenebilir (Şekil 2.20). Ancak bu basit sonlanma reaksiyonlarının gizli bazı yan reaksiyonları mevcuttur. Bu tür yan reaksiyonlar nedeniyle bifonksiyonlu polimerlerin lineer zincir genişlemesine uğraması mümkündür. Zincir içi fonksiyonallığa sahip polimerler korunmuş gruplara sahip monomerlerden üretilirler (Şekil 2.21).



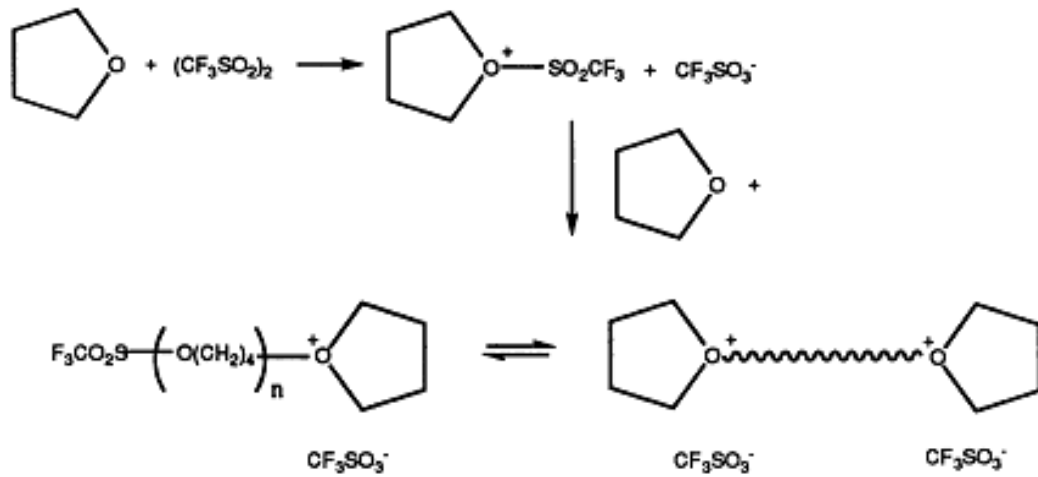
Şekil 2.20 Yaşayan Li-tiyo makromoleküllerin elektrofilik reaktiflerle sonlandırılması sonucunda elde edilen bifonksiyonel polimerler



Şekil 2.21 Korunmuş grup içeren monomerler

2.5.1.2 Katyonik polimerizasyon

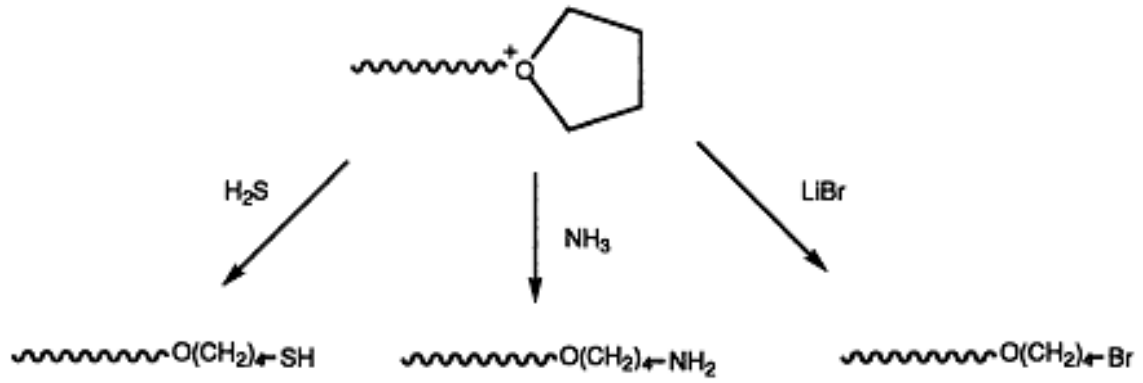
Molekül içi ve moleküller arası transferler veya yeniden düzenlenmeler nedeniyle katyonik polimerizasyon fonksiyonlu polimerlerin üretimi için iyi bir yöntem değildir. Ancak başlangıç, çoğalma ve sonlanma basamaklarının kontrollü olarak gerçekleşmesine olanak tanıyan bazı monomerler ile fonksiyonlu polimerler elde edilebilir. Örneğin tetrahidrofuran (THF) triflik anhidrit gibi bifonksiyonlu başlatıcılar varlığında katyonik polimerizasyon yöntemi kullanılarak kolaylıkla polimerleşebilir (Şekil 2.22). Ardından istenilen uç gruplara sahip polimerler elde etmek amacıyla yaşayan poli(THF) doğrudan veya daha az reaktif zincir sonları oluşturmak için zayıf nükleofilik karakterde bir monomer ile reaksiyona sokulduktan sonra uygun sonlandırma reaktifleri ile sonlandırılır (Şekil 2.23).



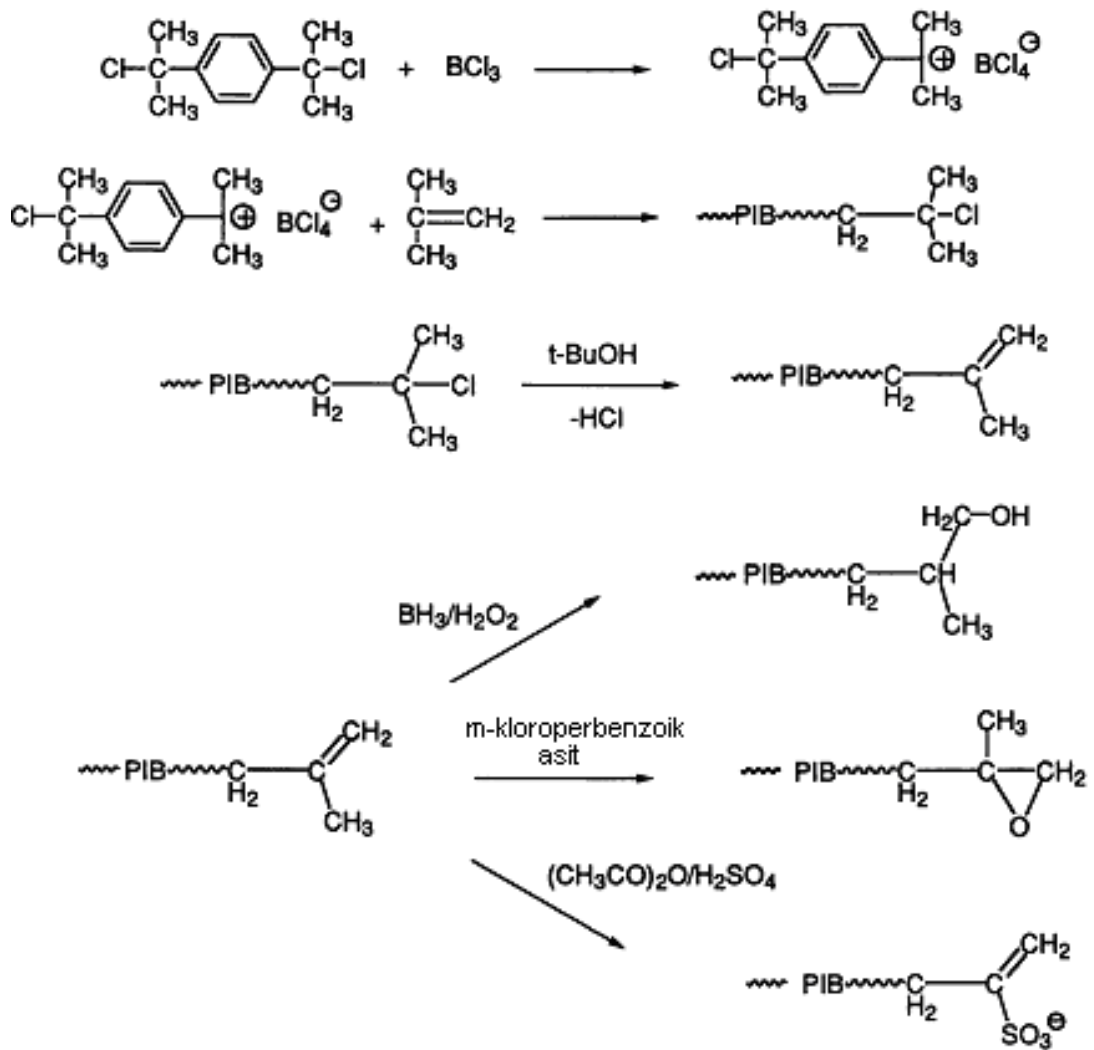
Şekil 2.22 THF'in trifliklik anhidrit ile katyonik polimerizasyonu

Poli(isobutilen) (PIB), INIFER yöntemi kullanılarak isobutilenin yaşayan benzeri katyonik polimerizasyonundan elde edilir. Bi- veya tri- fonksiyonel başlatıcılar kullanılarak iki veya üç klorlu uç gruplar oluşturulabilir ve oluşturulan bu fonksiyonlu gruplar takip eden başka reaksiyonlar ile farklı fonksiyonlu gruplara dönüştürülebilir. (Şekil 2.24).

Son yıllarda vinil monomerleri de polimer yapısının iyi kontrol edilebilmesi amacıyla yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilir. Bu yöntemde zincir transferi tamamen önlenemez veya önemli ölçüde azaltılabilir. Fonksiyonlu uç gruplar ise yaşayan polimerizasyonun uygun fonksiyonallikte ajanlar kullanılarak sonlandırılması ile elde edilir.



Şekil 2.23 Poli(THF)'in uygun sonlandırma reaktifleri ile fonksiyonlandırılması



Şekil 2.24 INIFER yöntemi ile poli(isobutilenin) sentezi ve fonksiyonlandırılması

2.5.1.3 Serbest radikalik polimerizasyon

Serbest radikalik polimerizasyon polar fonksiyonlu grupların kullanımına olanak vermesinden ötürü fonksiyonlu polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılır. Ancak sonlanma ve transfer reaksiyonları nedeniyle büyüyen polimer zincirlerinin deaktivasyonu veya dallanması polimer zincir yapısının ve fonksiyonlu uç grup dağılımının kontrolünü zorlaştırır.

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ilk kez Matyjaszewski tarafından polistirenin ve poliakrilatların kontrollü sentezinde kullanılmıştır. Bu yöntemde uç gruplardan bir tanesi başlatıcının yapısı tarafından belirlenirken diğeri başka fonksiyonlu gruplara dönüştürülebilecek alkil halojenürler (klorür veya bromür) taşır. Buna ek olarak ATRP’de ara ürünler anyonik veya katyonik proseslerde kullanılamayan hidroksialkil ve epoksi grupları gibi fonksiyonlu gruplarla da uyumludur.

2.5.1.4 Koordinasyon polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu geçiş metallerinin organometalik bileşiklerinin polimerizasyon katalizörü olarak kullanılması esasına dayanır. Ancak fonksiyonlu polimerlerin organometalik bileşikler ile sentezi, geçiş metallerinin etkinliğinin protik solventler tarafından öldürülmesi veya heteroatomlar (N, O gibi) tarafından zehirlenmesi nedeniyle oldukça zordur.

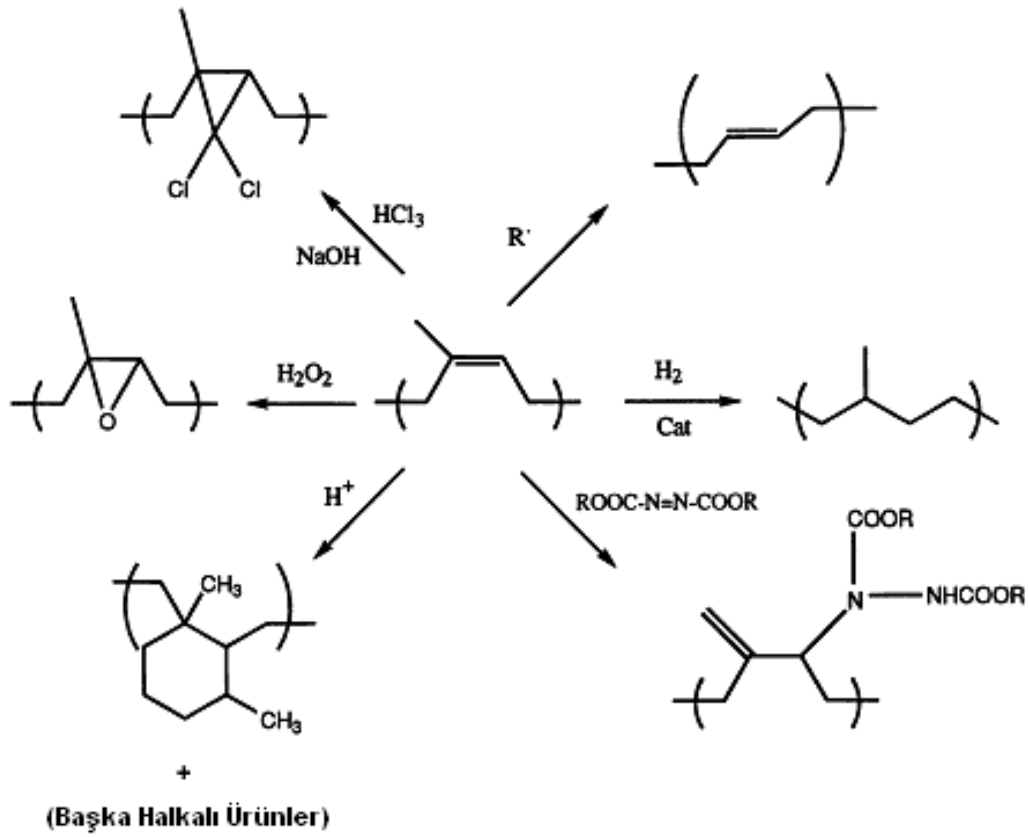
Fonksiyonlu polimerlerin koordinasyon polimerizasyonu ile sentezlenmesinin iki yolu vardır; katalizörün modifiye edilmesi veya monomerin muhafaza edilmesi. Katalizörün modifikasyonu uygun metallerin, ligandların ve/veya anyonların seçilmesine bağlıdır. Örneğin geç geçiş metalleri (Ni, Pd gibi) ve lantanitler (Sm gibi) polar fonksiyonlu gruplarla karşı erken geçiş metallerinden (Ti, Zr, Hf gibi) daha uyumludur. Periyodik cetvelin sağ tarafına doğru gidildikçe geçiş metallerinin d-elektronlarının sayısı artar. Bu nedenle periyodik cetvelin sağ tarafından seçilen merkezi bir geçiş metali oksijen taşıyan fonksiyonlu gruplardan ziyade olefin gibi daha yumuşak bazlarla kompleks oluşturmayı tercih eder.

2.5.2 Direkt Olmayan Yöntemlerle Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin kimyasal modifikasyonu kütle ve çözelti içinde veya polimer yüzeyleri üzerinden gerçekleştirilebilir. Ancak bir polimer zincirine bağlanan fonksiyonlu grubun reaktifliği küçük bir moleküle bağlandığı esnada sahip olduğu etkinlik ile aynı değildir. Fonksiyonlu grubun reaktifliği; (i) komşu gruplar tarafından, (ii) polimer ana zincirinin

kimyasal yapısı ve düzeni nedeniyle, (iii) reaktiflerin ve katalizörlerin çözünürlük özelliklerinden ötürü kontrol edilebilir veya etkilenebilir. Tüm bunlara ek olarak polimerlerin çapraz-bağlanması veya zincir kırılması da fonksiyonlu grupların reaktivitesini önemli ölçüde etkiler.

Polidienlerin çözelti reaksiyonları polimerlerin kimyasal modifikasyonundaki çeşitliliği göstermek için iyi bir örnektir (Şekil 2.25). Polidienler izomerize olabilir, hidrojenasyona uğrayabilir, epoksi veya halkalı yapı oluşturabilir veya karbenler ile reaksiyona girebilirler. Bu reaksiyonların çoğu polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) yükseltir ve bu artışa bağlı olarak mekanik özelliklerde de önemli değişiklikler gözlenir.



Şekil 2.25 Polidienlerin çözelti reaksiyonları

Poliolefinler (özellikle polietilen, polipropilen, poli(1-buten), poli(isobutilen) ve kopolimerleri) oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu poliolefinler mekanik, kimyasal ve elektronik özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahip olmalarının yanı sıra kolay işlenebilirler, geri dönüştürülebilirler ve düşük maliyetlidirler. Ancak reaktif gruplarının olmayışı yapışma, boyanabilirlik, basılabilirlik ve karışabilirlik gerektiren bazı

alanlarda kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle bu polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile farklı alanlarda kullanılmak üzere yukarıda sayılan özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesi önem taşımaktadır. Poliolefinler maleik anhidrit ile serbest radikalik aşılama yöntemi kullanılarak fonksiyonlandırılabilirler. Amin fonksiyonlu poliolefinler ise karboksilik asit türevi poliolefinlerin aminler ile modifikasyonu ile elde edilebilirler.

Polimerlerin yüzey modifikasyonu, polimerin kütle fazını etkilemeden yüzey özelliklerinin modifiye edilmesidir. Yüzey modifikasyonu polimerlerin adhezyon, biyouyumluluk, geçirgenlik, ıslatabilirlik, baskılanabilirlik veya sürtünme gibi arayüzey özelliklerini değiştirir (Schulz ve Patil, 1998).

2.6 Adsorpsiyon

Bir katının veya bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artması durumunda bu olay pozitif adsorpsiyon, azalması durumunda ise negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır. Yüzeyde konsantrasyonu artan cisme adsorplanmış madde, adsorpsiyonu gerçekleştiren maddeye ise adsorban denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanır.

2.6.1 Gazların Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Gazlar hemen hemen tüm katılar tarafından adsorplanabilir. En iyi adsorbanlar gözenekli ve geniş yüzeye sahip malzemelerdir. Düz yüzeylerde de adsorpsiyon olmasına rağmen adsorplanan madde miktarı çok daha düşüktür. Katılar tarafından gazların adsorpsiyonu seçimli bir olaydır, aynı adsorban farklı gazları farklı oranlarda adsorplar. Adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşir. Adsorplanan madde miktarının doygunluk sınırına yaklaşması ile adsorpsiyonun hızı azalır. Adsorpsiyon adsorbanın yüzey alanına bağlı olmakla birlikte kimyasal yapısına ve adsorbana uygulanan işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon gücü çok yüksektir. Adsorbanın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı, gazın konsantrasyonu veya kısmi basıncı ile orantılıdır. Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır; gazın basıncı azaltılırsa adsorplanmış gaz serbest bırakılır. Yani adsorplanmış gaz ile adsorplanmamış gaz arasında bir denge durumu söz konusudur. Kimyasal reaksiyon halinde bu denge bozulur.

2.6.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlayan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyonun seçimliliği düşüktür ve adsorbanın tüm yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı düşük olup birçok gazda sınırlama mertebesinde ve adsorplanmış mol başına ~100.000 kaloridir. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasında gerçekleşen kimyasal bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olup 20–100 kcal mol⁻¹ kadardır ve adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir. Kimyasal adsorpsiyon adsorban yüzeyinin tümünde değil aktif merkez olarak adlandırılan bazı merkezlerde gerçekleşir.

Adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla azalır. Yüksek sıcaklıkta meydana gelen adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur, düşük sıcaklıkta ise fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. Van der Waals kuvvetlerine bağlı olan fiziksel adsorpsiyon bütün hallerde meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon sadece karşılıklı kimyasal etkileşimin olduğu durumlarda meydana gelir. Pek çok adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gözlenir. Bazı sistemlerde düşük sıcaklıkta fiziksel, yüksek sıcaklıkta ise kimyasal adsorpsiyon gözlenir.

2.6.3 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu ile ilgili beş farklı adsorpsiyon izotermi mevcuttur.

2.6.3.1 Freundlich izotermi

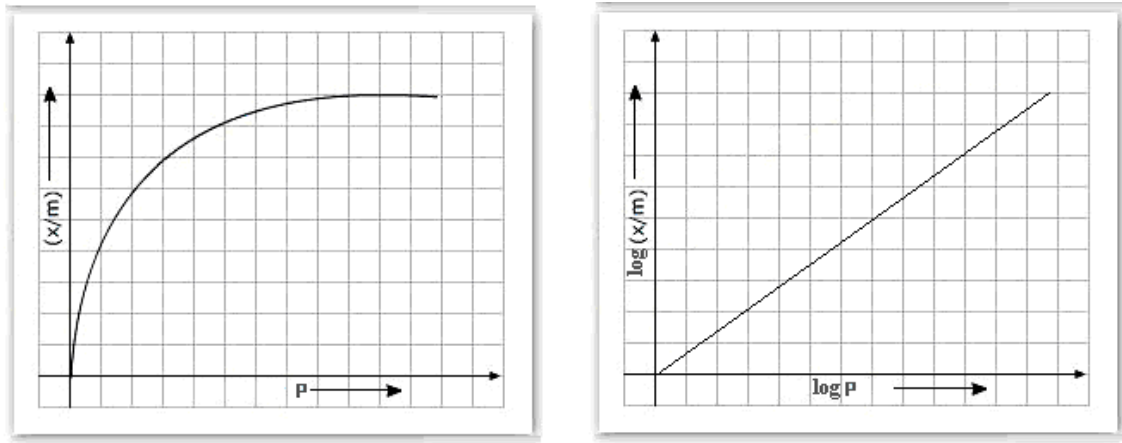
Freundlich izotermelerinde belirli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı basınçla hızla artar ve daha sonra adsorban yüzeyinin gaz molekülleriyle doymasıyla daha yavaş bir artış gösterir. Freundlich izotermi,

$$\frac{x}{m} = kp^n \quad (2.7)$$

denklemleri ile ifade edilir. Bu denklemde x , m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı; p adsorplanan gazın kısmi basıncı; k ve n ise birer sabittir. Denklem 2.7’de verilen bağıntının logaritması alındığında

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log p \quad (2.8)$$

ifadesi elde edilir. Absise $\log P$, ordinata $\log x/m$ yazılarak elde edilen doğrunun eğimi n ’yi, ordinatı kestiği nokta ise $\log k$ ’yı verir. Şekil 2.26’da Denklem 2.7 ve 2.8’de verilen bağıntılardan türetilen Freundlich izoterm grafikleri görülmektedir.



Şekil 2.26 Freundlich izoterm grafikleri

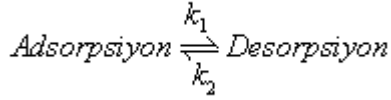
2.6.3.2 Langmuir izotermi

Kimyasal adsorpsiyonda x/m oranının bir limit noktasına ulaştığı bir doymuşluk noktası mevcuttur. Bu noktada tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gaz monomoleküler bir tabaka oluşturur. Ancak Freundlich izotermi bu durumu açıklamada yetersiz kalır. Irving Langmuir bu durumu açıklayabilmek üzere Langmuir izotermi öne sürmüştür. Langmuir’a göre;

- i) Adsorplanmış olan gaz monomolekülerdir.
- ii) Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir. Yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- iii) Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile; desorpsiyon hızı ise, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyiyle orantılıdır.

iv) Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Adsorplanan toplam yüzeyi S, kaplanan yüzey kesri θ ise; kaplanan yüzey θS ; serbest yüzey de $(1 - \theta)S$ 'dir. Eğer gazın basıncı P ile, adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı katsayıları da k_1 ve k_2 ile gösterilirse dt zamanında kaplanan yüzey kesri (θ) adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden gidilerek bulunabilir;



dengesi kurulduğunda adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olur.

$$k_1 P(1 - \theta) S dt = k_2 \theta S dt$$

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} \quad (2.9)$$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.9')$$

olur. Burada $b = k_1/k_2$ 'dir. Adsorbanın birim kütlesi ya da birim alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı y, kaplanan yüzey kesri ile orantılıdır:

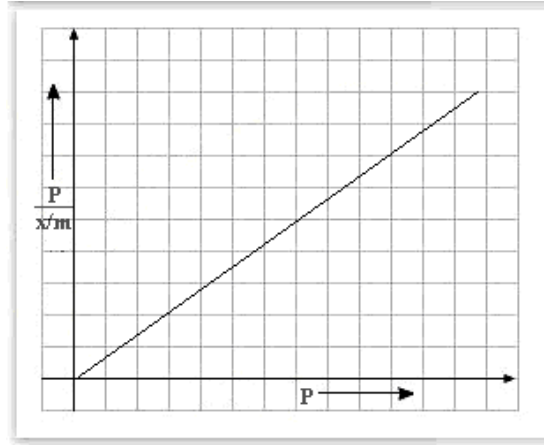
$$y = k\theta = \frac{kbP}{1 + bP}$$

$$y = \frac{aP}{1 + bP} \quad (2.10)$$

olur. Burada $a = kb$ 'dir. 2.10 Denklemi Langmuir adsorpsiyon izotermidir. a ve b incelenen sisteme ait sabit miktarlar olup deneme ile tayin edilirler. y, 1 g adsorban tarafından adsorplanan maddenin gram miktarıdır. 2.10 Denklemi şu şekilde de ifade edilebilir;

$$\frac{P}{y} = \frac{P}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)P \quad (2.11)$$

a ve b birer sabit olduklarından absise P, ordinata P/y değerleri konularak elde edilen doğrunun eğimi b/a 'yı, ordinatı kestiği nokta ise $1/a$ 'yı verir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiği

V_m bir katının tüm yüzeyini kaplayan monomoleküler gaz tabakasının 0°C ve 760 mmHg basıncındaki hacmi, V de denge basıncı P olduğunda adsorplanmış gaz hacmi ise $\theta = V/V_m$ 'dir ve Denklem 2.9'dan,

$$V = V_m \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.12)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiğidir. Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiği şu şekilde de yazılabilir,

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (2.13)$$

Denklem 2.13'de verilen bağıntıdan P/V değerinin P 'ye göre değişiminden elde edilen doğrunun eğimi $1/V_m$ 'yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/bV_m$ 'yi verir. Absise P , ordinata V değerleri konularak elde edilen eğrinin asimptotunun ordinatı V_m 'yi verir (Şekil 2.28). Eğer V_m ve bir molekül gaz tarafından kaplanan S_o yüzeyi bilinirse, adsorbanın spesifik yüzeyi (birim kütlenin yüzeyi) hesaplanabilir. V_m hacmindeki molekül sayısı;

$$n = N \frac{V_m}{22400} \quad (2.14)$$

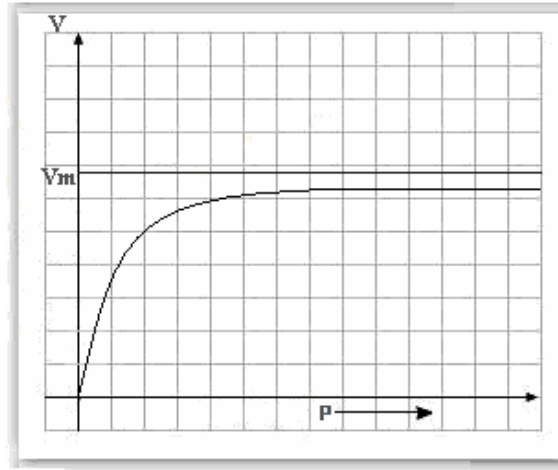
olur. Burada N Avagadro sayısı, V_m ise 0°C ve 760 mmHg basınçta ölçülen hacimdir (cm^3). Toplam yüzey,

$$S = nS_o = NS_o \frac{V_m}{22400} \quad (2.15)$$

olup eğer numunenin kütlesi m ise spesifik yüzeyi,

$$\sigma = \frac{NS_o}{m} \cdot \frac{Vm}{22400} \quad (2.16)$$

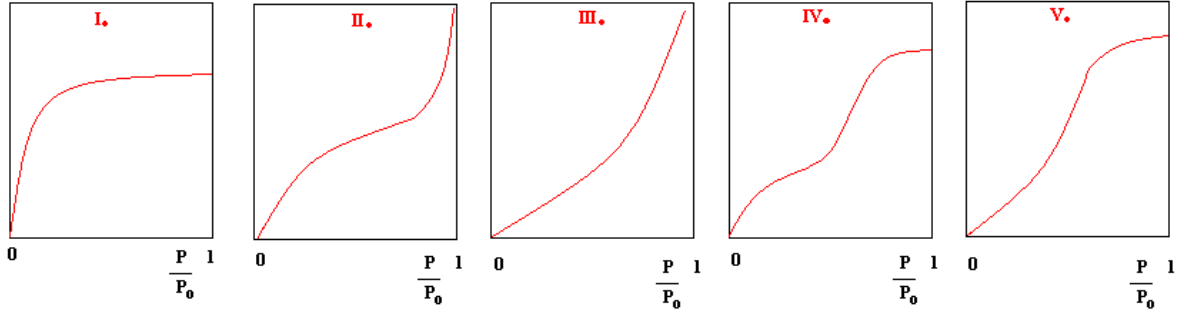
olur.



Şekil 2.28 Langmuir adsorpsiyon izotermi

2.6.3.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) izotermi

Absise T sıcaklığındaki P denge basıncının aynı sıcaklıktaki sıvılaştırılmış gazın doymuş buhar basıncına oranı, ordinata da adsorplanan gazın miktarı konulursa 5 tip izoterm elde edilir (Şekil 2.29). Bu izotermlerden ilki Langmuir'a uyar; oksijen veya azotun aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonunda gözlenir. İkinci eğri S biçimindedir; 200 °A'dan büyük çapta deliklere sahip katılarla elde edilir. Örneğin azotun makro delikli silis jelinde adsorpsiyonunda bu tür izotermeler gözlenir. Üçüncü tür izoterme daha nadir rastlanır, suyun grafit üzerindeki adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Şekil 2.29'daki dördüncü izoterm ise ikinciye benzer. Benzenin 50°C'de Fe_2O_3 jeli üzerinde adsorpsiyonu bu tür izotermelere örnektir. Beşinci izoterm ise üçüncü izotermle benzerlik gösterir, su buharının kömür üzerindeki adsorpsiyonu buna örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.29 T sıcaklığındaki P denge basıncının aynı sıcaklıktaki sıvılaştırılmış gazın doymuş buhar basıncına oranının gazın miktarına karşı çizilmesiyle elde edilen adsorpsiyon izotermi

BET izotermi $0,05 < P/P_0 < 0,35$ olmak şartıyla ikinci ve dördüncü izotermiye uygulanır. BET izotermi için şu varsayımlar kabul edilir:

- 1) Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur.
- 2) Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir. Birinci tabaka dışında bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerle aynıdır.

Brunauer, Emet ve Teller bu varsayımlardan hareket ederek ikinci ve dördüncü izotermi için şu bağıntıyı bulmuşlardır:

$$V = V_m \frac{cP}{(P_0 - P) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2.17)$$

Denklem 2.17’de verilen bağıntı BET izoterm denklemdir. Bu bağıntıda V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi; P_0 , T sıcaklığında adsorplanmış cismin doymuş buhar basıncı; V_m , yüzey bir unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri; c de verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup yaklaşık olarak şöyledir.

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (2.18)$$

E_1 , birinci tabakanın adsorpsiyon ısıdır; E_L ise gazın sıvılaşma ısıdır. Eğer $E_1 > E_L$ ise c birden çok büyüktür. Öyleyse 2.17 denklemi Şekil 2.29’da verilen II numaralı izotermi verir. Eğer $E_1 < E_L$ ise III numaralı izoterm elde edilir. Bazı durumlarda tek molekülli tabaka Langmuir

eşitliğine eşdeğer olur ve I eğrisini verir. IV. ve V. tip eğriler II. Ve III. Tip eğrilerden farklıdır. IV ve V'te adsorpsiyon buhar basıncının altındaki bir basınçta limite varır. Çok moleküllü tabakanın büyümesi ile yüzeydeki kapiler gözeneklerin gazla dolma olanağı bulunduğundan, yoğunlaşma sonucu basınç, doygunluk değerinin oldukça altında olur ve IV., V.tip eğrilerinin durumu açıklanır. IV: tip için koşullar II. Tip için olanın aynıdır. $E_1 > E_L$ ise V. tip için koşullar III. Tipinkinin aynıdır, $E_1 < E_L$. Denklem 2.17 şu şekilde de ifade edilebilir:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (2.19)$$

Abise P/P_0 değerleri; ordinata da P/V ($P_0 - P$) değerleri konulduğunda elde edilen doğrunun eğimi $(c-1)/V_m c$ 'yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/V_m c$ 'yi verir. Bu iki eşitlikten V_m bulunur.

$$V_m = \frac{1}{\text{eğim} + \text{kesişme}} \quad (2.20)$$

V_m 'den adsorbanın spesifik yüzey alanı hesaplanır ki BET denkleminin esas uygulamasını oluşturur. Eğer P/P_0 çok küçük ise, 1'in yanında ihmal edilebilir ve c, 1'den çok daha büyük olduğundan c-1 yerine alınabilir. Bu durumda yaklaşık olarak,

$$V = V_m \frac{c \frac{P}{P_0}}{1 + c \frac{P}{P_0}} \quad (2.21)$$

yazılabilir. Bu, Langmuir bağıntısıdır. Bu durumda absise P/P_0 ve ordinata da V değeri yazılırsa, başlangıçta eğrinin içbükeyliği P/P_0 eksenine doğrudur. P, P_0 'a eşit olduğunda; V sonsuza gider ve eğrinin dışbükeyliği P/P_0 eksenine doğrudur. Böylece Şekil 2.29'da verilen II numaralı izoterminden S biçiminde bir eğri elde edilir. P/P_0 , bire yakın olduğunda BET denklemi geçerli olmaktan çıkar ve IV numaralı izotermdekine benzer bir eğri elde edilir (Berkem ve Baykut, 1980).

2.7 Lewis Asit ve Bazları

G. N. Lewis 1923 yılında elektron çifti alan maddeleri asit, elektron çifti veren maddeleri de baz olarak tanımlamıştır. Proton içermeyen tepkimeler de Lewis tanımına göre asit-baz tepkimeleri olarak adlandırılırlar.

Lewis sistemine göre, trialkilamin ile bortriflorür arasındaki tepkime karakteristik asit-baz tepkimelerine örnek olarak verilebilir (Denklem 2.22).



Trialkilaminde azot atomu üzerindeki ortaklanmamış bir elektron çifti vardır. Bor triflorürde ise bor atomu oktetini tamamlayamamıştır ve bir elektron çifti eksikliği vardır. Moleküller birleşirken azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti N-B kovalent bağının oluşmasında kullanılır. Tepkime sırasında azot atomu elektron verdiği için bu atomu içeren R_3N molekülü Lewis bazı, elektron alan B atomu içeren BF_3 molekülü de Lewis asididir.

Koordinasyon bileşiklerinin oluşmasında merkez atomu veya iyonu elektron aldığından Lewis asididir. Merkez atomuna bağlı ligandlar ise elektron verdiklerinden Lewis bazlarıdır. Denklem 2.23 ve 2.24’de verilen tepkimelerde CO ve NH_3 elektron çifti verdiklerinde Lewis bazı, Ni ve Ag^+ elektron çifti, aldıklarından Lewis asididir.



Lewis asitleri üç türdür:

i. Elektron çifti alabildiklerinden bütün katyonlar birer Lewis asididir.



ii. Değerlik kabuğunda elektron noksanı olan ve koordinasyon sayısını artırabilen merkez atomu içeren bileşikler Lewis asidi olarak davranır.



iii. Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağı olan CO_2 ve SO_3 gibi moleküller Lewis asidi olarak davranır.



Lewis bazları için de üç genel gruplandırma yapılabilir:

- i. Bütün anyonlar Lewis bazıdır. Yük yoğunluğunun artması baz kuvvetini artırır. Denklem 2.29'da OH^- bir Lewis bazıdır.



- ii. Su, alkol, eter gibi ortaklanmamış elektron çifti bulunan moleküller Lewis bazı olarak davranır.



- iii. Metal iyonları ile kovalent bağ oluşturabilen alken ve alkinler Lewis bazı olarak davranır (Tunalı ve Özkar, 1999).



2.7.1 Yumuşak ve Sert Asit ve Bazlar

Asitlerle ve bazlar için sert ve yumuşak kavramlarının getirilmesi, koordinasyon bileşiklerinde bağ oluşumu ile ilgili gözlemlere dayanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde bir merkez atomu vardır. Merkez atomu genellikle artı yüklü bir metal iyonudur. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denilebilir. Merkezin çevresinde ligandlar vardır. Ligandlar eksi yüklü iyonlar, nötr moleküller veya atomlar olabilir. Elektron çifti verdikleri varsayılarak ligandlara Lewis bazı denilebilir.

Yapılan incelemelerde bazı ligandların d orbitalleri dolu veya doluya yakın merkez iyonları ile bağ yapmaya yatkın oldukları gözlenmiştir. Ag^+ , Hg^{2+} ve Pt^{2+} gibi böyle iyonlara B sınıfı asitler denilmiştir. Bazı ligandlar ise d orbitallerinde elektron bulunmayan yüksek elektrik yüklü küçük merkez iyonlarına yatkınlık duymaktadır. Al^{3+} ve Ti^{4+} gibi böyle iyonlara A sınıfı asitler denilmiştir. Bazlar da bu iyonlara olan yatkınlıklarına göre sınıflandırılmıştır. A sınıfı iyonlarla bağ yapmaya yatkın olan ligandlara A sınıfı bazlar, B sınıfı iyonlarla bağ yapmaya yatkın olan ligandlar ise B sınıfı bazlardır. Hg^{2+} ve Pd^{2+} gibi iyonlarla bağ yapmaya yatkın olan fosfin ve tiyoeter gibi ligandlar B sınıfı bazlara; Be^{4+} , Ti^{4+} gibi iyonlarla bağ

yapmaya yatkın amonyak, su ve florür iyonu gibi ligandlar ise A sınıfı bazlara dahildir. Çizelge 2.7’de ligandlardaki donör atomların (merkez iyonuna bağlanan atomlar) A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlıkları görülmektedir. Benzer davranışlar koordinasyon bileşiklerinin dışındaki bileşiklerde de gözlenmektedir. R.S. Drago 1964 yılında yaptığı bir çalışmada, birer Lewis asidi olan I_2 ve C_2H_5OH ’ın birer Lewis bazı olan $(C_2H_5)_2S$ ve $(C_2H_5)_2O$ ile tepkimelerini incelemiştir. İyotun tiyoeterle yaptığı tepkimenin ısısının eterinkinden daha büyük olduğunu, buna karşılık etilalkolün tiyoeterle verdiği tepkimenin ısısının eterinkinden daha küçük olduğunu göstermiştir.

Çizelge 2.7 Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlıkları (Tunalı ve Özkar, 1999)

A sınıfı metal iyonlarına yatkınlık	B sınıfı metal iyonlarına yatkınlık
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P < As < Sb$
$O \gg S < Se > Te$	$O < S \ll Se \approx Te$
$F > Cl > Br > I$	$F < Cl < Br < I$

Bu gözlemler Pearson’ı 1963 yılında sert ve yumuşak asit kavramlarını önermeye yöneltmiştir. Sert kavramı, asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan polarlaşabilirliği yüksek atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Bu genel tanımlamaya göre A sınıfı asitler ve bazlar sert, B sınıfı asitler ve bazlar ise yumuşaktır.

Sert asitler sınıfına giren iyonların artı yükü yüksek olmalı ve çapları küçük olmalıdır. Kimyasal kuvvetler konusunda iyonlar için söz konusu olan yük/çap oranı büyük olmalıdır. Böyle iyonlar elektrostatik etkileşim yapmaya daha yatkındır. Diğer orbitallere göre d orbitallerinde elektronun bulunma olasılığı daha geniş bir uzaklık aralığına yayılmıştır. d orbitallerinin girginliği ve çekirdeğe yaklaşma kabiliyeti düşüktür ve bu orbitallerdeki elektronlar göç etmeye daha yatkındır. Bu nedenle d orbitalleri dolu veya doluya yakın iyonlar yumuşak asit özelliğine yatkındırlar. Yarı-çapları büyük, yükleri küçük ağır metal iyonlarının yumuşak asit olarak davranmaları beklenir. Bu iyonlar bağ oluştururken kovalent

ağırlıklı etkileşim gösterirler.

Sert bazlar için de benzer özellikler düşünülebilir. Bu bazların çapları küçük, üzerlerindeki eksi yük düşük olmalıdır. Elektron verici olmaları nedeniyle Lewis bazları yüksüz veya eksi yüklü, Lewis asitleri ise yüksüz veya artı yüklü olur. Elektron göçü güç olan sert bazların, Lewis asitleriyle yaptığı bağlarda elektrostatik etkileşime yatkın oldukları söylenebilir. Elektron göçü kolay, polarlaşabilirliği yüksek olan yumuşak bazlar da, beklenildiği gibi eksi yükü yüksek, çapı büyük iyonlar olmalıdır. Böyle iyonlar da kovalent etkileşim yapmaya yatkındırlar. Pearson asit ve bazlar için sert ve yumuşak kavramlarını önerirken sert asitlerin sert bazlarla, yumuşak asitlerin ise yumuşak bazlarla tepkimeye girme yatkınlıkları olduğunu da vurgulamıştır. Sert ve yumuşak asitler ile bazlar kendi içlerinde az sert, sert, çok sert olarak derecelendirilebilir. Çizelge 2.8’de asit ve bazların sınıflandırılması görülmektedir. Bu sınıflandırmada, sert ve yumuşak arasındaki sınırda olan asit ve bazlar da görülmektedir (Tunalı ve Özkar, 1999).

2.8 Jahn-Teller Teoremi

H. A. Jahn ve E. Teller 1937 yılında, eşenerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine varabilmek için, düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerinin düşeceğini ve eşenerjiliğin kalkacağını bildiren bir teorem ileri sürmüşlerdir. Bu teorem koordinasyon bileşiklerinde de başarıyla uygulanmaktadır.

Altılı koordinasyon için oktahedral yapı, dörtlü koordinasyon için de tetrahedral yapı en yüksek simetrlili geometrilere dir. Merkez atomlarında elektron dağılımının simetrik olması ve aynı ligandların bulunması halinde moleküllerin bu en yüksek simetrlili yapılarda bulunması gerekir. Oktahedral geometride dört katlı C_4 eksenı boyunca ligandların yaklaşıp uzaması ile oluşan değişime teragonal bozulma denir. Oktahedronun birbirine karşıt iki yüzünün üç katlı C_3 eksenı boyunca birbirine yaklaşması ve uzaklaşmasına da trigonal bozulma denir. Trigonal bozulma metal-ligand bağ uzunluklarında birbirlerine göre bir farklılık yaratmaz. Buna karşılık teragonal bozulma oktahedral komplekste iki metal-ligand bağının diğer dördüne oranla uzamasına veya kısalmasına neden olur.

Jahn-Teller enerji yarılmaması, kristal alan yarıлма enerjisi ve elektronların çiftlenme enerjisine oranla çok küçüktür. Bu bakımdan teragonal bozulma, sistemdeki çiftlenmemiş elektron sayısını değıştirmez. Jahn-Teller teoremi molekülün eşenerjililik durumuna bakarak bir bozulmanın olacağını bildirir, ama genelde teragonal bozulmanın uzamaması yoksa

yassılaşıp olacağını söylemez. Ancak bazı durumlarda bozulmadan sonraki elektronik eşenerjilik durumuna ve kazanılan kararlılık enerjisine bakarak tetragonal bozulmanın yönü tahmin edilebilir. Tetragonal bozulmanın en belirgin sonucu, eksen doğrultusundaki metal-ligand bağ uzunluklarının ekvator düzlemindeki metal-ligand bağ uzunluklarından farklı olmasıdır. Uzama yönündeki tetragonal bozulmanın aşırı büyük olması, z doğrultusundaki ligandların sonsuz uzağa gitmesi ve merkez atomundan kopması anlamındadır. Oktahedral yapıda z doğrultusundaki ligandların kopmasından sonra geri kalan yapı kare düzlemdir. Kare düzlem yapıdaki komplekslere örnek olarak $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ve $[\text{AuCl}_4]^-$ verilebilir. Birinci sıra geçiş elementlerinin merkez atomu olduğu komplekslerde, ancak CN^- gibi kuvvetli ligandlar kare düzlemsel yapı oluşturdukları halde, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri kare düzlem yapıya daha yatkındır. Bunun nedeni 4d ve 5d orbitallerinin kristal alan yarılmasına katkılarının daha büyük olmasıdır (Tunalı ve Özkar, 1999).

Çizelge 2.8 Asit ve bazların sert ve yumuşak olarak sınıflandırılması

Asitler	Bazlar
Sert Asitler H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ Be^{2+} , $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} Sc^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} BF_3 , BCl_3 , $\text{B}(\text{OR})_3$, Al^{3+} , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, AlCl_3 , AlH_3 , Ga^{3+} In^{3+} , CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , As^{3+} , SO_3 , Cl^{3+} , I^{5+} , HX (H-bağı yapan moleküller)	Sert Bazlar NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{5-} SO_4^{2-} , ClO^{4-} F^- , Cl^-
Ara Asitler Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Os^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, GaH_3 , R_3C^+ , C_6H_5^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2	Ara Bazlar $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , N_2 NO_2^- , SO_3^{2-} Br^-
Yumuşak Asitler $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , BH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Ti^+ , $\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$, CH_2 (karbenler), π -akseptörler: trinitrobenzen, kinon, Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , O , Cl , Br , I , N , Mo (metaller)	Yumuşak Bazlar H^- R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RNC , CO SCN^- , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3AS R_2S , RSH , RS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ I^-

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Doymamış poliestere reçinesi (Pes): Erco E-81 kodlu doymamış poliestere reçinesi. Stiren monomeri veya diğer herhangi bir katkı içermemekte. Fiziksel görünüşü, 80°C’de eriyen katı bir reçine. Ece Boya - Kimya San. Tic. Ltd. Şti.’den temin edildi.

Stiren (St): Poliya Polyester Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.’den temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Glisidil metakrilat (GMA): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Divinil benzen (DVB): Aldrich. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Dietanolamin (DEA): Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Trietanolamin (TEA): Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Sodyum poliakrilat (NaPac): Cognis™. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

2,2’-Asobisisobutironitril (AIBN): Merck. Kloroformdan kristallendirilerek saflaştırıldı.

Etilendiamin (EDA): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Hekzametilendiamin (HMDA): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

2-Aminotiyazol (ATAL): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

2-Aminobenzotiyazol (ABTAL): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

4-Fenilimidazol (FIDOZ): Aldrich. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

4-Aminosalisilik asit (ASA): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Klorosülfonik asit (KSA): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Sülfürik Asit (SA): Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Aktif karbon (AC): 1mm-Norrit Tipi, Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Aktif karbon (AC): 3mm-Norrit Tipi, Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Poli(dialildimetilamonyumklorür) (PDDAC): Yüksek molekül ağırlıklı, %20 su içerisinde, Aldrich. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Poli(vinil alkol) (PVA): %88, Hürkimsa San. Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edildi. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Poli (vinil pirolidon) (PVP): $\overline{M}_w = 58.000$, Aldrich. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Poli (vinil pirolidon) (PVP): $\overline{M}_w = 1.400.000$, Aldrich. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Hidroksi etil selüloz (HEC): Boysan San. Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edildi. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Hidroksi propil selüloz (HPC): Aldrich. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Kalsiyum fosfat (KF): Riedel de Haen. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Potasyum persülfat (PPS): Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Tetrahidrofuran (THF): Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Kloroform: Riedel de Haen. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Heptan: Riedel de Haen. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Toluen (T): Riedel de Haen. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Diklorometan (DCM): Riedel de Haen. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

N,N'-dimetilformamid (DMF): Fluka. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Klorobenzen (CB): Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Metanol (MeOH): Teknik. Destile edildikten sonra kullanıldı.

CertiPUR standart Bakır çözeltisi: 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içinde Cu(NO₃)₂, 1000 mg L⁻¹ Cu, Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

CertiPUR standart Gümüş çözeltisi: 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içinde AgNO₃, 1000 mg L⁻¹ Ag, Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

CertiPUR standart Krom çözeltisi: 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içinde Cr₂(NO₃)₃, 1000 mg L⁻¹ Cr, Merck. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi, GPC): Doymamış poliestere reçinesinin molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi. GPC ölçümlerinde üç adet yüksek çözünürlüklü kolon 106, 105 ve 103 Å 5 µm 8 x 300 mm SDV kolonları (Polymer Standard Service), Thermo Separation Products model P1000 pompası ve UV dedektörü (UV1000, λ=260 nm) ile Shodex RI-71 model bir refraktif indeks (RI) dedektörü kullanıldı.

Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu, SEM): Örneklerin morfolojik özelliklerinin incelenmesinde Jeol JMS 5410 LV model SEM cihazı kullanıldı.

Fourier Transfer Infrared (FTIR): Örneklerin yapılarının aydınlatılmasında Perkin Elmer Spectrum One Infrared Spektrofometresi kullanıldı.

Yüzey Alanı ve Gözeneklilik: Örneklerin yüzey alanı ve gözenekliliklerinin ölçülmesinde Quantachrome Flovac Degasser ve Quantachrome Automated Surface Area & Pore Size Analyser model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanıldı.

Elementel Analiz: Örneklerinin yapılarının aydınlatılmasında Thermo Finnigan Flash EA 1112 model elementel analiz cihazı kullanıldı.

Atomik Absorpsiyon: Metal çözeltilerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde Perkin Elmer Analyst 200 Flame Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanıldı.

Yoğunluk Ölçüm Kiti: Örneklerin yoğunluklarının saptanmasında Denver Instruments SI 234 model yoğunluk kitli hassas terazi kullanıldı.

3.3 Yöntemler

3.3.1 Doymamış Poliester Reçinesinin (Pes) Molekül Ağırlığının Tayini

ERCO E-81 kodlu Pes'in molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımı GPC ile belirlendi. GPC ölçümleri, 30°C'de 1 mL dak.⁻¹ akış hızında THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (106, 105 ve 103 Å 5 µm 8 x 300 mm SDV kolonları) kullanılarak, bir P1000 pompası, bir refraktif indeks (RI) dedektörü ve bir UV dedektörü (UV1000, λ=260 nm) varlığında gerçekleştirildi. Molekül ağırlıkları polistiren standartları ile çizilen kalibrasyon eğrilerinden gidilerek hesaplandı.

3.3.2 Pes Esaslı Yüksek İç Fazlı Emülsiyon Sistemleri İçin Uygun Emülgatörün Belirlenmesi

Pes ile kararlı yüksek iç fazlı emülsiyonların hazırlanması için gerekli olan emülgatör türünün belirlenmesi amacıyla HLB değeri 4,0 ile 16,0 aralığında değişen farklı türlerdeki emülgatörler ile bir amin türevi olan TEA bileşiği kullanılarak emülsiyonlar hazırlandı. Kullanılan emülgatörler ve HLB değerleri Çizelge 3.1'de verildi. Hazırlanan emülsiyonların oda sıcaklığındaki ve çapraz-bağlanma sıcaklığındaki kararlılıkları incelendi ve Pes esaslı HIPE'lerin hazırlanması için ideal emülgatör belirlendi.

Çizelge 3.1 Doymamış poliester reçine ile kararlı yüksek iç fazlı emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan emülgatörler

Emülgatör	HLB Değeri
Span 20, Sorbitan monolaurat	8,6
Span 60, Sorbitan monostearat	4,7
Span 80, Sorbitan monooleat	4,3
Tween 20, Polioksietilen sorbitan monolaurat	16,7
Tween 60, Polioksietilen sorbitan monostearat	14,9
Tween 80, Polioksietilen sorbitan monooleat	15,0
Stearat 2, 2 etoksilatlı stearat	4,9
Stearat 20, 20 etoksilatlı stearat	15,2
Oleat 30, 30 etoksilatlı oleat	16,8

3.3.3 Poliestere-Stiren-Aktif Karbon (Pes-St-AC) PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Özelliklerinin Belirlenmesi

3.3.3.1 Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Sentezi

Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri, %36 oranında St içeren ticari Pes, St monomeri ve gaz adsorpsiyonu için uygun aktif karbon (AC) taneleri (AC – 1mm, Norrit Tipi / Fluka ve AC – 3mm, Norrit Tipi / Fluka) kullanılarak üretilen HIPE'lerin uygun koşullarda çapraz bağlanması ile elde edildi.

Pes esaslı HIPE'ler toplam bileşimin ağırlıkça % 86'sını su fazı oluşturacak şekilde hazırlandı. St katkılı Pes'in çözünerek homojen bir karışım oluşturmasını sağlamak için ortama THF katıldı. Ayrıca ortama St monomeri katılarak karışımındaki toplam St konsantrasyonu, toplam monomer miktarının ağırlıkça %70'i olarak ayarlandı. Homojen bir karışım elde etmek ve reçinenin çözünmesini sağlamak amacıyla karışım 30 dak. boyunca ultrasonik banyoda bekletildi. Ardından bu karışıma sırasıyla TEA, NaPAC (yardımcı emülgatör), AIBN ve AC eklendi. Karışım mekanik bir karıştırıcı ile 300 rpm hızla 10 dak. boyunca karıştırıldı. Hazırlanan yağ fazı sabit hızla (300 rpm) karıştırılırken su fazı damlalar halinde, sabit sürede (30 dak.) karışıma eklendi. Su fazının tamamının eklenmesinin ardından homojen bir emülsiyon elde etmek amacıyla karıştırma işlemine 10 dak. daha devam edildi.

Hazırlanan HIPE'ler çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için, tartımı alındıktan sonra emülsiyonun yüzeyi su ile örtülerek kapalı bir polietilen kap içerisinde 70°C'deki etüve konularak 24 saat bekletildi. Daha sonra elde edilen kompozit malzemeler %25 THF ve %75 MeOH içeren bir çözücü karışımı ile 10 saat ekstrakte edildi. Ekstraksiyonun ardından kompozit poliHIPE polimerleri vakum etüvünde, 60°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin üretiminde kullanılan HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan örnek bir reçete Çizelge 3.2'de verildi.

3.3.3.2 Sentezlenen Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Morfolojik Yapısının ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin morfolojik yapıları SEM ile karakterize edildi. Bu amaçla Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinden ~1mm boyutunda numuneler kesildi ve bu numuneler altın ile kaplandıktan sonra SEM ile morfolojik yapıları incelendi.

Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin yüzey alanları ve gözeneklilikleri BET

adsorpsiyon yöntemi ile incelendi. Kompozit polimer örneklerinden alınan ağırlığı belirli örnekler 80°C’de 24 saat süre ile degaz edilmelerinin ardından 77,3 K’de N₂ fizyosorpsiyonu ile yüzey alanları ve gözeneklilikleri saptandı. Üretilen Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin yoğunlukları yoğunluk kitli hassas terazi ile belirlendi.

Çizelge 3.2 Pes-St-AC HIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete

Emülsiyon Bileşenleri	Ağırlık (g)
Organik Faz	
Pes	4,36
St	9,63
AC (1mm/3mm)	0,87 – 14,00
TEA	1,40
NaPAC	1,00
AIBN	0,14
İç Faz	
Su	86,00
Porojen	
THF	4,20
Toplam	107,60–120,73

3.3.3.3 Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin SO₂ Adsorpsiyonu ve SO₂ Grupları Üzerinden Sülfonlanması

Sentezlenen Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin içinden en yüksek yüzey alanına sahip, 14g (1mm) AC içeren poliHIPE kompozit polimeri seçilerek oda sıcaklığında SO₂ gazının adsorpsiyonunda kullanıldı. Bu amaçla ağırlığı bilinen poliHIPE kompozit polimerleri bir yıkama şişesinin içerisine yerleştirildi ve sabit akış hızı ile bir SO₂ tüpünden ortama SO₂ gazı verildi. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin adsorpsiyon kapasitesi ağırlıklarında meydana gelen değişimin sabit zaman aralıklarında ölçülmesi ile saptandı. Kullanılan adsorpsiyon sistemi Şekil 3.1’de verildi. Pes-St-AC kompozit poliHIPE polimerleri SO₂ gazının adsorpsiyonunda kullanıldıktan sonra, kompozit poliHIPE polimerinin yapısına katılan SO₂ grupları H₂O₂ (%50) reaktifi kullanılarak –SO₃H gruplarına dönüştürüldü. Sülfonlama işlemi SO₂ adsorplamış Pes-St-AC kompozit poliHIPE polimerleri üzerine önce 20 ml kloroform, sonra 20 mL H₂O₂ konulmasının ardından 48 saat reaksiyona sokulması ile gerçekleştirildi. Sülfonlama reaksiyonunun gerçekleştiği, sülfonlama işleminden önce ve sonra çekilen FTIR spektrumları ile saptandı.

Sülfonlanmış Pes-St-AC kompozit poliHIPE polimerleri, MeOH ile ekstrakte edilmelerinin ardından 0,1 N ayarlı NaOH çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildi ve daha sonra NaOH'ın aşırısı 0,1 N ayarlı HCl çözeltisi ile titre edilerek sülfonasyon dereceleri saptandı.



Şekil 3.1 Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin SO₂ adsorpsiyonunda kullanılan düzenek

3.3.3.4 Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin İyon Değişimi Özelliklerinin Belirlenmesi

Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin iyon değişim özelliklerinin saptanması amacıyla yapılan denemelerde CertiPUR Standart Gümüş ($0,5 \text{ g mL}^{-1} \text{ HNO}_3$ içinde AgNO_3 , $1000 \text{ g mL}^{-1} \text{ Ag}$) ve Bakır ($0,5 \text{ g mL}^{-1} \text{ HNO}_3$ içinde $\text{Cu(NO}_3)_2$, $1000 \text{ g mL}^{-1} \text{ Cu}$) çözeltileri kullanıldı.

İyon değişim özelliklerinin saptanması amacıyla SO₂ adsorplanmış ve ardından sülfonlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri ile asidik ve bazik ortamda metal iyonu giderme deneyleri yapıldı. Bu amaçla birinci aşamada, standart metal çözeltileri bidestile su ile seyreltildi. Hazırlanan çözeltilerin pH'si pH-metre ile ölçüldü ve pH'lerinin 2,50 olduğu saptandı. İkinci aşamada, standart metal çözeltileri $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tampon çözeltisi ile seyreltildi. Hazırlanan çözeltilerin pH'si pH-metre ile ölçüldü ve pH değerlerinin 8,50 olduğu belirlendi.

Sülfonlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinden alınan ağırlığı bilinen örnekler üzerine pH'si 2,50 ve 8,50 olan metal çözeltilerinden 10 mL konularak 8 saat sonunda metal

iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen değişim AAS ile saptandı.

3.3.3.5 Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Organik Sıvı ve Petrol Atıklarını Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi

HIPE yöntemi kullanılarak elde edilen Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri organik sıvıların ve petrol türevlerinin adsorpsiyonunda kullanılarak bu tür kirleticilerinin uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri araştırıldı. Bu amaçla sentezlenen Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin içinden en yüksek yüzey alanına sahip, 14g (1mm) AC içeren poliHIPE kompozit polimeri kullanıldı.

Sentezlenen poliHIPE kompozit polimerlerinden ağırlığı bilinen örnekler alınarak 25°C'deki oda sıcaklığında kapaklı cam kaplar içerisine konuldu ve üzerlerine pentan, hegzan, heptan, ve benzin gibi petrol türevlerini oluşturabilecek organik sıvıları ile benzen konuldu. 25 saat sonunda poliHIPE kompozit polimerleri sıvıların içerisinden çıkartıldı. Kağıt havlu ile yüzeysel olarak kurutuldu ve tartıldı. Ağırlık değişiminden gidilerek adsorpladıkları sıvı miktarı hesaplandı.

3.3.4 Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) PoliHIPE Polimerleri

3.3.4.1 Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Sentezi

Pes-GMA poliHIPE polimerleri, Pes ile epoksi grupları taşıyan GMA monomeri ve çapraz bağlanma oranını artırmak amacıyla DVB veya St monomerleri kullanılarak hazırlandı.

HIPE'lerin hazırlanmasında Pes üzerine GMA, çapraz bağlayıcı monomer (St ve/veya DVB) ve projen olarak THF veya CB veya T organik çözücülerinden birisi ilave edilerek reçinenin çözünmesi için karışım 30 dak. boyunca ultrasonik banyoda bekletildi. Homojen bir karışım elde edildikten sonra, karışım üzerine TEA ve AIBN eklenerek 15 dak. manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen organik faz 150 mL'lik bir reaktöre aktarıldı. Dijital mekanik bir karıştırıcı ile karıştırma işlemine devam edilirken (300 rpm) su fazı damlalar halinde organik faza eklendi (Şekil 3.2). Su fazının eklenmesi 30 dak.'da tamamlandı ve homojen bir emülsiyon elde etmek için karıştırma işlemine 10 dak. daha devam edildi. Bu işlemin sonunda kremsi beyaz renkli viskoz bir HIPE elde edildi. Elde edilen HIPE ağırlığı bilinen kapaklı polietilen bir şişeye alındı ve tartıldı. Daha sonra yüzeyinin kurummasının önlenmesi amacıyla yüzeyi bidestille su ile tamamen örtüldü

ve şişenin kapağı kapatıldı. Çapraz-bağlanma reaksiyonun gerçekleşmesi için polietilen şişe sabit sıcaklıktaki (80°C) hava sirkülasyonlu bir etüvde 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda çapraz-bağlanma reaksiyonunun tamamlanması ile poliHIPE monolitleri elde edildi. Monolit malzemelerin çapraz-bağlı yapısında sıkışmış olan su ve diğer reaksiyon artıkları 24 saat süre ile MEOH ile ekstrakte edilerek uzaklaştırıldı. Ekstraksiyonun ardından Pes-GMA poliHIPE polimerleri 60°C sabit sıcaklıktaki vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kurutma işleminin tamamlanması ile çapraz-bağlı, yüksek gözenekli ve düşük yoğunluklu Pes-GMA poliHIPE malzemeleri elde edildi (Şekil 3.3). Çizelge 3.3’de Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin elde edildiği HIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan örnek bir reçete verildi.

Çizelge 3.3 Pes-GMA HIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete

Emülsiyon Bileşenleri	Ağırlık (g)
Organik Faz	
Pes	5,25
GMA	1,35
DVB	0,90
TEA	2,25
AIBN	0,15
İç Faz	
Su	42,50
Porojen	
THF / CB / T	%50,00 -%100,00 (monomer bileşimine göre,w)



Şekil 3.2 Pes-GMA HIPE’lerin hazırlanmasında kullanılan reaktör sistemi



Şekil 3.3 Çapraz-bağlı Pes-GMA poliHIPE polimeri

3.3.4.2 Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) PoliHIPE Polimerlerinin Hazırlanmasında Reaksiyon Bileşenlerinin Polimerlerin Yapısına Olan Etkisinin Saptanması

Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin hazırlanmasında HIPE emülsiyonlarının kararlılığını ve dolayısıyla üretilen Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin morfolojik yapısını ve yüzey özelliklerini belirleyen 4 önemli etki söz konusudur. Bu etkiler organik fazı oluşturan Pes ve diğer monomer türlerinin (çapraz-bağlayıcı monomerlerin) etkisi, HIPE kararlılığını sağlamak için kullanılan TEA'nın etkisi ve geniş yüzey alanlarına sahip polimerler elde edebilmek amacıyla kullanılan porojen çözücülerin etkisi olarak sınıflandırılabilir. Tez çalışmasının bu aşamasında bu etkilerin her biri ayrı ayrı incelendi.

i. Pes oranının etkisi

Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan Pes oranının öncelikle HIPE kararlılığına ve daha sonra bu HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen monolit yapıları malzemelerin morfolojik özellikleri üzerine olan etkisi araştırıldı. Bu amaçla Pes miktarı ağırlıkça toplam organik fazın %30'u ile %70'i aralığında değişen HIPE'ler hazırlandı. Hazırlanan Pes-GMA HIPE'lerinin oda sıcaklığındaki ve çapraz-bağlanma sıcaklığındaki kararlılıkları araştırıldı. Daha sonra bu HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelendi. Pes-GMA poliHIPE polimerlerinden alınan ağırlığı belirli örnekler 80°C'de 24 saat süre ile degaz edilmelerinin ardından 77,3 K'de N₂ fizyosorpsiyonu ile yüzey alanları ve gözeneklilikleri saptandı.

ii. Çapraz-bağlayıcı monomer türünün etkisi

Çapraz-bağlanmanın Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin morfolojik yapısı, yüzey alanı ve gözenekliliği üzerindeki etkisini saptamak amacıyla Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin

hazırlanmasında DVB ve St monomerleri kullanılarak incelemeler yapıldı.

St ile yapılan denemelerde St oranı toplam organik fazın %5'i ile %30'u aralığında değiştirilerek; DVB ile yapılan denemelerde ise DVB oranı toplam organik fazın %5'i ile %20'si aralığında değiştirilerek HIPE'ler hazırlandı. Hazırlanan Pes-GMA HIPE'lerinin oda sıcaklığındaki ve çapraz-bağlanma sıcaklığındaki kararlılıkları incelendi. Daha sonra bu HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin morfolojik özellikleri SEM ile saptandı. Elde edilen polimerlerin morfolojik yapılarından yola çıkılarak ideal monomer bileşimi belirlendi. Daha sonra ideal monomer bileşimine sahip Pes-GMA poliHIPE polimerlerinden alınan ağırlığı belirli örnekler 80°C'de 24 saat süre ile degaz edilmelerinin ardından 77,3 K'de N₂ fizyosorpsiyonu ile yüzey alanları ve gözeneklilikleri saptandı.

iii. TEA oranının etkisi

Kararlı Pes-GMA HIPE'lerinin hazırlanmasında ve hazırlanan emülsiyonların çapraz-bağlanma sırasında kararlılıklarını korumasında TEA konsantrasyonunun etkisi araştırıldı. Bu amaçla TEA miktarı organik fazın ağırlıkça %10'u, %20'si ve %30'u oranlarında değiştirilerek HIPE'ler hazırlandı. Bu HIPE'lerin oda sıcaklığındaki ve 80°C'deki kararlılıkları incelenerek ideal TEA oranı saptandı.

iv. Porojen etkisi

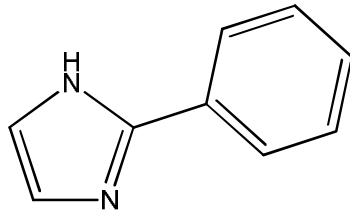
Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin yüzey alanlarının arttırılması amacıyla uygun gözenek yapıcı çözücüler kullanılarak farklı bileşimlerde HIPE'ler hazırlandı ve bu HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile farklı yüzey alanlarına sahip poliHIPE polimerleri üretildi. Bu kapsamda hem Pes için iyi birer çözücü olan hem de çapraz-bağlanmanın ardından ekstraksiyon ve uygun koşullarda kurutma ile kolayca yapıdan uzaklaştırılabilecek üç çözücü belirlendi: THF, T ve CB.

Toplam organik faza göre değişen oranlarda kullanılan bu çözücüler ile üretilen HIPE'lerin oda sıcaklığındaki ve çapraz-bağlanma sırasındaki kararlılıkları incelendi. Ardından bu çözücüler ile hazırlanan kararlı HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE polimerleri 80°C'de 24 saat süre ile degaz edildiler ve 77,3 K'de N₂ fizyosorpsiyonu ile yüzey alanları ve gözeneklilikleri saptandı.

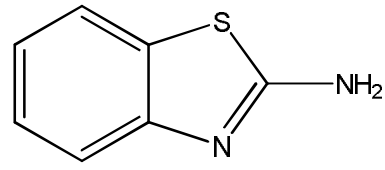
3.3.4.3 Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Fonksiyonlandırılması

Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin fonksiyonlandırılması glisidil metakrilat monomerinin epoksi grupları ile şelatlı ligand molekülleri arasında gerçekleşen tek aşamalı bir kimyasal reaksiyona dayanır. Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin fonksiyonlandırılması etilen diamin (EDA), hekzametilen diamin (HMDA), 2-aminotiyazol (ATAL), 2-aminobenzotiyazol (ABTAL), 2-fenil imidazol (FIDOZ), 4-aminosalisilik asit (ASA) şelatlı ligandları kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan şelatlı ligandların kimyasal yapısı Şekil 3.4’de verildi.

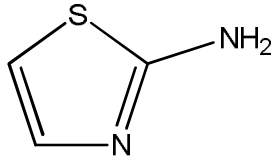
Şelatlı ligandların dimetil formamid (DMF) çözücüsü ile hazırlanan çözeltileri, Pes-GMA poliHIPE polimerleri ile argon atmosferi altında 100°C’de 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde ilen fonksiyonlu polimerler bidestile su ile yıkanmalarının ardından 20 saat süre ile metanol ile ekstrakte edildi ve vakum etüvünde 40°C’de kurutuldu. Şelatlı ligandların bağlanma oranları elementel analiz yöntemiyle hesaplandı.



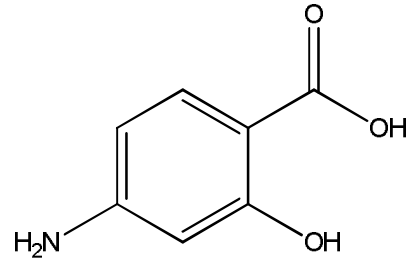
2-Fenil imidazol, FIDOZ



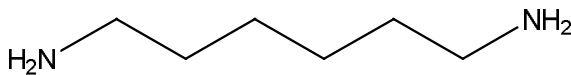
2-aminobenzotiyazol, ABTAL



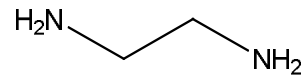
2-aminotiyazol, ATAL



4-aminosalisilik asit, ASA



Hekzametilen daimin, HMDA



Etilen daimin, EDA

Şekil 3.4 Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin fonksiyonlandırılmasında kullanılan şelatlı ligandların kimyasal yapısı

3.3.4.4 Fonksiyonlu Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Ağır Metal İyonu Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin ağır metal iyonu sorpsiyon kapasitelerinin saptanması amacıyla 1000 mg L^{-1} konsantrasyonundaki CertiPUR Standart Bakır çözeltisi ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 içinde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 1000 mg L^{-1} Cu, Merck), CertiPUR Standart Gümüş çözeltisi ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 içinde AgNO_3 , 1000 mg L^{-1} Ag, Merck), CertiPUR Standart Krom çözeltisi ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 içinde $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3$, 1000 mg L^{-1} Cr, Merck) kullanıldı.

Standart metal çözeltileri ayrı ayrı bidestile su ve $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tampon çözeltisi ile 10 ppm 'e seyreltilerek pH'si 3 ve 10 olan çözeltiler hazırlandı. Daha sonra Şekil 3.4'de kimyasal yapıları verilen ligandlar ile fonksiyonlandırılmış 6 farklı Pes-GMA poliHIPE polimerinden ağırlığı bilinen numuneler alınarak deney tüplerine konuldu. Bu numuneler üzerine hazırlanan metal çözeltilerinden 10 mL eklendi ve 6 saat sonunda metal iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen azalma AAS ile saptandı.

3.3.5 Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) Mikroküreleri

3.3.5.1 Pes-GMA Mikrokürelerinin Sentezlenmesi

HIPE yöntemi ile mikroküre sentezi, daha önceden hazırlanan HIPE'nin sulu süspansiyon sistemine eklenerek damlalar halinde çapraz-bağlanması esasına dayanır. Pes-GMA poliHIPE mikroküreleri; Pes, GMA, DVB ve uygun bir porojen kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin suda çözünen polimerik bir stabilizatör (hidroksi etil selüloz, HEC veya hidroksi propil selüloz, HPC), başlatıcı (potasyumpersülfat, PPS) ve inorganik bir koruyucu kolloid (kalsiyum fosfat, KF) içeren yüksek sıcaklıktaki (95°C) inert süspansiyon ortamına sabit hızla karıştırma eşliğinde eklenmesi ve 24 saat süreyle aynı hızla karıştırılarak çapraz-bağlanması ile elde edildi. HIPE yöntemiyle sentezlenen Pes-GMA mikroküreleri bidestile su ile yıkanmalarının ardından 10 saat süre ile metanol ile ekstrakte edildi ve vakum etüvünde 40°C 'de kurutuldu. Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında uygulanan örnek reçete Çizelge 3.4'de verildi.

3.3.5.2 Pes-GMA Mikrokürelerinin Oluşumuna Reaksiyon Koşullarının Etkisi

HIPE yöntemi ile mikroküre sentezi w/o/w tipindeki sistemler ile gerçekleştirilmektedir. Bu tür sistemlerde mikroküre oluşumu başlıca 3 önemli etkene bağlıdır: sekonder su fazında

kullanılan stabilizatör, birincil emülsiyonun hazırlanmasında kullanılan çözücü ve birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçimi. Tez çalışmasının bu aşamasında bu etkilerin her biri ayrı ayrı incelendi.

Çizelge 3.4 Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin hazırlanmasında kullanılan örnek reçete

HIPE	Ağırlık (g)
Pes	5,25
GMA	1,35
DVB	0,90
TEA	2,25
AIBN	0,15
CB	3,75
H ₂ O	42,50
SÜSPANSİYON	
HEC	5,00
H ₂ O	500,00
PPS	0,50
KF	0,50

i. Birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçiminin etkisi

HIPE yöntemiyle mikroküre sentezlenmesinde küresel yapıların oluşmasına polimerik stabilizatör içeren sekonder su fazına birincil emülsiyonun eklenme biçiminin etkisini belirlemek amacıyla, hazırlanan HIPE'ler farklı hızlarda sekonder su fazına eklenerek denemeler yapıldı.

ii. Stabilizatörün etkisi

Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin sentezinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla sekonder su fazında farklı stabilizatörler kullanılarak denemeler yapıldı. Bu amaçla, poli(vinil alkol) (PVA), poli(dialildimetil amonyum klorür) (PDDAC), farklı molekül ağırlıklarında poli(vinil pirolidon) (PVP) ($\overline{M}_w$: 58.000 ve $\overline{M}_w$: 1.400.000), hidroksi etil selüloz (HEC) ve hidroksi propil selüloz (HPC) polimerleri kullanıldı. Bu amaçla %1 ile %5 aralığında stabilizatör içeren sulu süspansiyon sistemleri hazırlandı ve aynı koşullarda hazırlanan HIPE'ler sulu süspansiyon sistemleri içerisinde damlacıklar halinde dağıtıldı. İlk aşamada stabilizatörün etkisi, HIPE damlalarının süspansiyon sistemleri içindeki kararlılığını sağlamadaki etkinliği yönünden incelendi. İkinci aşamada ise SEM ile damlacıklar halinde çapraz-bağlanan

HIPE'lerden elde edilen polimer partiküllerinin incelenmesi ile polimer morfolojisi üzerindeki etkinliği yönünden araştırıldı.

iii. Çözücü etkisi

HIPE yöntemi ile mikroküre sentezinde hazırlanan sulu süspansiyon sisteminde dağıtılan HIPE'lerin homojen ve kararlı olması, istenilen özelliklere sahip mikroküreler elde etmek açısından büyük bir öneme sahiptir. Pes esaslı homojen HIPE'lerin hazırlanabilmesi için, hem Pes için iyi bir çözücü olan hem de porojen etkisi yaparak gözenekliliği arttıran çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle hem Pes için iyi birer çözücü olan hem de gözenek yapıcı etkisi olan THF, T ve CB kullanılarak hazırlanan farklı HIPE'lerin sulu süspansiyon sistemlerinde dağıtımlarının ardından damlacıklar halinde çapraz-bağlanmaları ile mikroküre sentez çalışmaları yapıldı.

3.3.5.3 Pes-GMA Mikrokürelerinin Fonksiyonlandırılması

Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin fonksiyonlandırılması GMA monomerinin epoksi grupları ile şelatlı ligand molekülleri arasında gerçekleşen tek aşamalı bir kimyasal reaksiyona dayanır. Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin fonksiyonlandırılması EDA, HMDA ve ASA şelatlı ligandları kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan şelatlı ligandların kimyasal yapısı Şekil 3.4'de verildi.

Dimetil formamid (DMF) çözücüsü ile hazırlanan şelatlı ligand çözeltileri, Pes-GMA mikroküreleri ile argon atmosferi altında 100°C'de reaksiyona sokuldu. 24 saatlik reaksiyon sonunda elde ilen fonksiyonlu mikroküreler önce bidestile su ve daha sonra metanol ile yıkanmalarının ardından vakum etüvünde 40°C'de kurutuldu. Şelatlı ligandların bağlanma oranları elementel analiz yöntemiyle hesaplandı.

3.3.5.4 Fonksiyonlu Pes-GMA Mikrokürelerinin Ağır Metal İyonu Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Pes-GMA mikrokürelerinin ağır metal iyonu sorpsiyon kapasitelerinin saptanması amacıyla CertiPUR Standart Bakır çözeltisi (0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içinde Cu(NO₃)₂, 1000 mg L⁻¹ Cu, Merck), CertiPUR Standart Gümüş çözeltisi (0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içinde AgNO₃, 1000 mg L⁻¹ Ag, Merck), CertiPUR Standart Krom çözeltisi (0,5 mol L⁻¹ HNO₃ içinde Cr₂(NO₃)₃, 1000 mg L⁻¹ Cr, Merck) kullanıldı.

Standart metal çözeltileri bidestile su ile 10 ppm'e seyreltilerek pH'si 3 olan çözeltiler hazırlandı. Daha sonra Şekil 3.4'de kimyasal yapısı verilen EDA, HMDA ve ASA ligandları ile fonksiyonlandırılmış 3 farklı Pes-GMA mikroküresinden ağırlığı bilinen miktarlarda alınan numuneler deney tüplerine konuldu. Bu numuneler üzerine hazırlanan metal çözeltilerinden 10 mL eklendi ve 6 saat sonunda metal iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen değişim AAS ile saptandı.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Pes'in Molekül Ağırlığı

Pes için GPC yöntemi ile bulunan ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisi (HI) (polidispersite) değerleri Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1 Pes için GPC yöntemi ile saptanan molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi (HI) (polidispersite) değerleri

Ortalama Molekül Ağırlığı	Dedektör	
	UV (260 nm)	Kırılma İndisi (RI)
$\overline{M}_n$	$1,708 \times 10^3$	$1,862 \times 10^3$
$\overline{M}_w$	$5,599 \times 10^3$	$5,568 \times 10^3$
$\overline{M}_z$	$1,790 \times 10^4$	$1,718 \times 10^4$
HI	3,279	2,990

4.2 Pes Esaslı HIPE'lerin Sentezinde Kullanılan Emülgatör

Barby ve Haq, poliHIPE malzemeler ile ilgili yaptıkları araştırmalar sonucunda istenilen özelliklere sahip poliHIPE polimerleri üretebilmek için kararlı HIPE emülsiyonlarının hazırlanmasında HLB değeri 4 ile 6 aralığında değişen emülgatörlerin kullanılması gerektiğini ve en uygun emülgatörün Span 80 olduğunu ortaya koymuşlardır (1982). Günümüze kadar poliHIPE malzemeler ile ilgili yapılan çok sayıda araştırmada emülgatör olarak Barby ve Haq'ın 1982 yılında öne sürdüğü gibi düşük HLB değerine sahip emülgatörler kullanılmıştır.

Pes esaslı HIPE'lerin hazırlanması için uygun emülgatör sisteminin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler sonucunda; Çizelge 3.1'de verilen emülgatörlerin Pes ile yüksek iç fazlı emülsiyonlar oluşturmak için yeterli olmadığı saptandı. Kullanılan emülgatörlerin hiçbirisinin emülsiyon oluşumu sırasında ve sonrasındaki çapraz-bağlanma sürecinde kararlılığı sağlayamadığı belirlendi.

Horie ve arkadaşları; Pes ile St'nin kopolimerizasyonu için w/o türündeki emülsiyolarla ilgili yaptıkları çalışmalarda, kararlı emülsiyonların ancak pKa değeri 6'dan yüksek olan bazik bileşikler varlığında hazırlanabileceğini ortaya koydular. Özellikle trietanolamin (TEA) bileşiğinin kararlı emülsiyon oluşturmada oldukça etkili olduğunu saptadılar (1968).

Pes'in yapısında, amin bileşikleri ile reaksiyon verme yeteneğine sahip karboksil grupları mevcuttur. Karboksilli asitler ile amin bileşikleri amin tuzlarını oluştururlar. Yapısında alkil zinciri bulunan amin tuzları hem hidrofilik (-COO) hem de hidrofobik (alkil grubu) kısımlar içermelerinden dolayı amfilik olarak adlandırılırlar. Bu tuzların hidrofilik kısımları su yüzeyinde tek katlı bir tabaka veya çözelti içerisinde misel olarak adlandırılan kümeler oluşturur.

TEA, Pes-St veya Pes-GMA içeren monomer karışımlarına katıldığında, Pes'in yapısında bulunan karboksil grupları ile reaksiyona girerek amin tuzları oluşturur. Amfilik karakterli bu tuzlar da emülgatör etkisi yaratarak yüksek orandaki su fazının organik faz içerisinde dağıtılmasına yardımcı olur. Sonuç olarak TEA, Pes esaslı HIPE sistemlerinde doğrudan bir emülgatör görevi görmez, ancak poliestere reçinesi ile verdiği reaksiyon sonucunda emülgatör etkisi yaratan türlerin oluşumuna olanak sağlar.

4.3 Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Karakterizasyonu

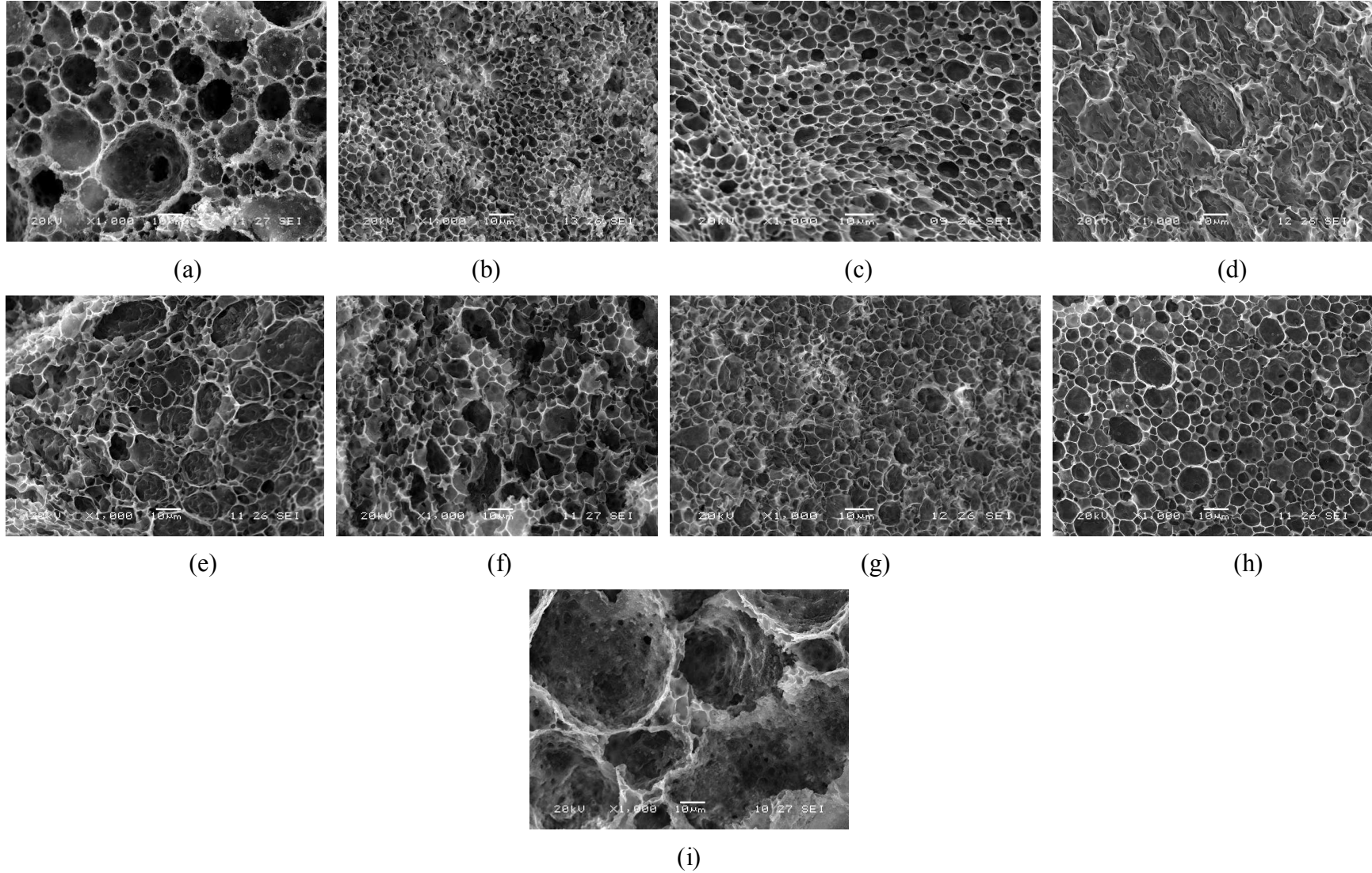
4.3.1 Sentezlenen Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Morfolojik Yapısı ve Yüzey Özellikleri

Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin hazırlanmasında toplam organik fazın %1'i ile %100'ü aralığında değişen oranlarda gaz adsorpsiyonuna uygun AC taneleri (AC – 1mm, Norrit Tipi / Fluka ve AC – 3mm, Norrit Tipi / Fluka) kullanıldı. Yapılan incelemeler sonucunda AC miktarının ve tanecik boyutunun HIPE kararlılığını ve homojenliğini doğrudan etkilediği; HIPE'lerin çapraz-bağlanması sonucunda oluşan kompozit malzemelerin morfolojik özelliklerini ise dolaylı olarak etkilediği saptandı.

HIPE'lerin hazırlanması esnasında organik faza eklenen aktif karbon taneciklerinin miktarının artması sonucunda, damlalar halinde ortama katılan suyun bu faz içerisinde homojen olarak dağılmasına engel olduğu saptandı. Bu nedenle çapraz-bağlanma esnasında büyük miktarlarda suyun buharlaşarak yapıdan uzaklaştığı gözlemlendi. Bu faz ayrılmaları sonucunda ise, elde edilen çapraz-bağlı kompozit malzemelerin morfolojilerinin bozulduğu ve yüzey özelliklerinin bölgesel farklılıklar gösterdiği saptandı. Şekil 4.1 a ve b'de verilen ve sırasıyla 0,87g ve 1,75g AC (1mm) ile hazırlanan malzemelerde yer yer açık gözenekli bölgeler olsa da yapıya kapalı gözeneklerin hakim olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1 c ve d'de verilen ve sırasıyla 4,20g ve 7,00g AC (1mm) ile hazırlanan malzemelerde ise kapalı gözeneklerin yanı sıra açık gözenekli bölgelerin ve gözenekler arası geçişlerin de bulunduğu gözlemlendi. Şekil 4.1 e'de

verilen 14,00g AC (1mm) ile hazırlanmış malzemenin SEM görüntüsünde ise iç içe geçmiş çok sayıda gözeneğin bulunduğu, gözenekler arası geçişlerin de oldukça yaygın olduğu saptandı. Çok sayıda gözenek ve gözenek geçişi barındıran bu yapının yüzey alanının da oldukça geniş olduğu BET ölçümleri ile belirlendi (Çizelge 4.2). Şekil 4.1 f ve g’de verilen ve sırasıyla 1,75g ve 2,80g AC (3mm) ile hazırlanan kompozit malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde bu malzemelerin yer yer açık gözeneklere sahip olsalar da yapılarına kapalı gözeneklerin hakim olduğu gözlemlendi. Bunun yanı sıra bazı bölgelerde gözenekler arası geçişlerin de mevcut olduğu, ancak bu geçişlerin de yapının tümüne homojen olarak dağılmadığı saptandı. Şekil 4.1 h’de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde 3,50g AC (3mm) ile hazırlanan kompozit malzemede de yapıya kapalı gözeneklerin hakim olduğu ve gözenekler arası geçişlerin de oldukça az olduğu belirlendi. 7,00g AC (3mm) ile hazırlanan kompozit malzemede ise iri taneli AC’lerin yoğunluğundan dolayı malzemede derin koridorlar oluştuğu, ancak bu koridorların iç duvarlarında gözenek oluşumunun oldukça az olduğu gözlemlendi (Şekil 4.1 i).

Kullanılan aktif karbon tanelerinin tanecik boyutlarının emülsiyonun homojenliği üzerinde oldukça önemli bir etkisi olduğu da belirlendi. Tanecik boyutunun artmasıyla, çapraz-bağlanma gerçekleşene kadar aktif karbon tanelerinin emülsiyonda çökelmeye uğradığı ve sonuçta elde edilen kompozit malzemelerin bazı bölgelerinde aktif karbon yoğunluğunun oldukça az olduğu, malzemenin üst yüzeyinde ise neredeyse hiç aktif karbon bulunmadığı gözlemlendi. Aktif karbon miktarının ve boyutunun yarattığı, yukarıda sıralanan olumsuzluklar nedeniyle Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin yüzey özelliklerinin düzenli bir değişim göstermediği saptandı. Bu malzemelerin BET yöntemi ile saptanan yüzey özellikleri ve yoğunluk kitli terazi ile ölçülen yoğunlukları Çizelge 4.2’de verildi.



Şekil 4.1 (a) 0,87g, (b) 1,75g, (c) 4,20g, (d) 7,00g, (e) 14,00g miktarında 1mm çaplı AC taneleri ile (f) 1,75g, (g) 2,80g, (h) 3,50g, (i) 7,00g miktarında 3mm çaplı AC taneleri ile hazırlanan Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin 10µm büyütme ile çekilen SEM görüntüleri

Çizelge 4.2 Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin BET yöntemi ile belirlenen yüzey özellikleri ve yoğunluk kitli terazi ile ölçülen yoğunlukları

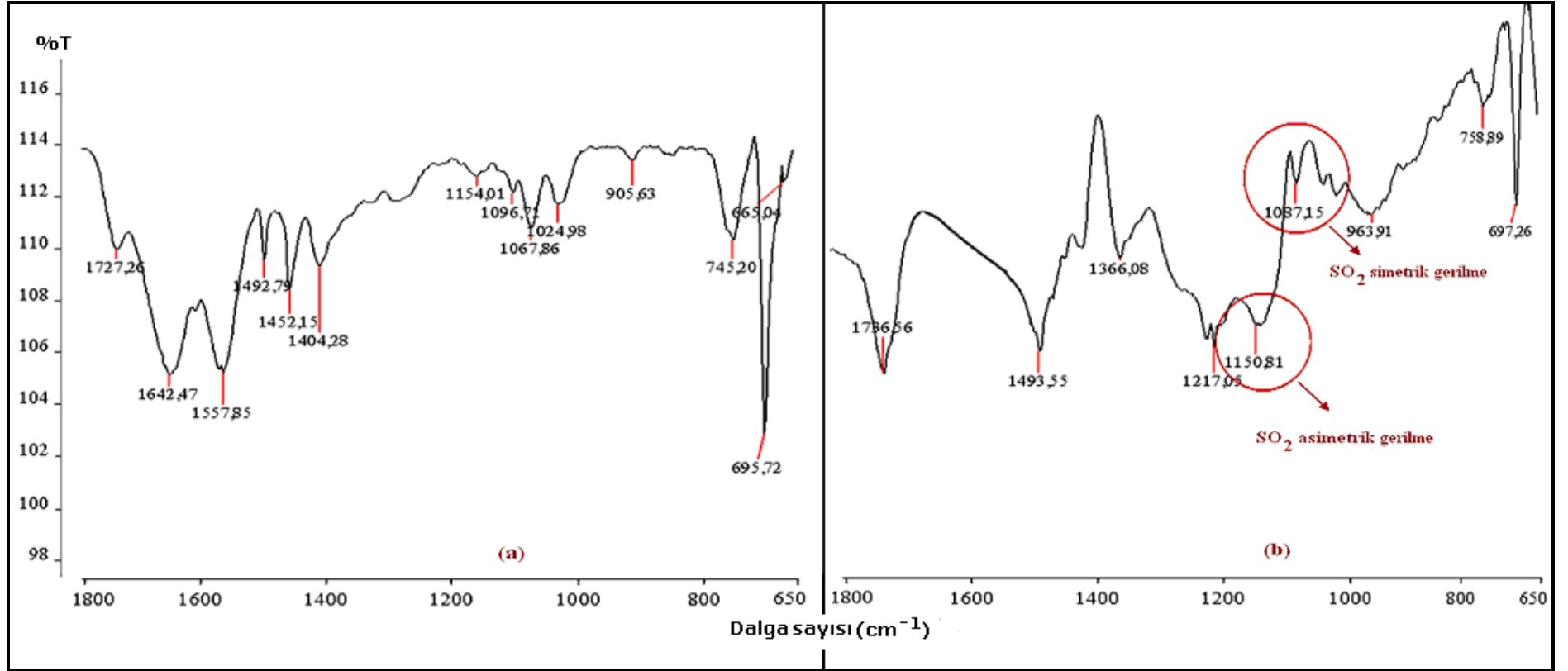
*R _{AC}	AC Miktarı / g	Ortalama Yüzey Alanı / m ² g ⁻¹	Ortalama Gözenek Hacmi / cm ³ g ⁻¹	Ortalama Gözenek Boyutu / Å ^o	Yoğunluk / g cm ⁻³
1	14,00	139,30	7,82 x10 ⁻²	14,30	1,51
1	7,00	21,05	3,59 x10 ⁻²	17,40	0,83
1	1,75	8,21	1,08 x10 ⁻²	22,40	0,79
1	0,87	3,02	1,24 x10 ⁻²	50,30	0,65
3	7,00	11,68	2,24 x10 ⁻²	25,20	1,11
3	3,50	4,81	2,96 x10 ⁻²	39,30	0,54
3	1,75	10,60	1,26 x10 ⁻²	14,50	0,69
*R _{AC} : Kullanılan AC'nin yarıçapı					

4.3.2 Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin SO₂ Adsorpsiyonu ve Sülfonlanma Özellikleri

En yüksek yüzey alanına sahip, 14,00 g AC (1mm) içeren Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri SO₂ adsorpsiyonunda kullanıldıktan sonra adsorpsiyon miktarı kompozit polimerlerin ağırlık değişiminden gidilerek hesaplandı. Daha sonra H₂O₂ ile sülfonlanan kompozit malzemenin sülfonasyon derecesi titrasyon yöntemi ile belirlendi. Elde edilen bulgular Çizelge 4.3'de verildi. Çizelge 4.3'deki bulgulardan yola çıkılarak 14,00 g, yani ağırlıkça yağ fazına eşdeğer miktarda AC kullanılarak hazırlanan kompozit polimerin SO₂ adsorpsiyon miktarının arzu edilen değerden daha düşük olduğu gözlemlendi. Bu durumun, Pes-St-AC HIPE'lerinin hazırlanması sırasında AC'nin emülsiyon içinde homojen olarak dağıtılamamasından ve buna bağlı olarak, HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen kompozit polimerlerin homojen bir yapıya sahip olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin sülfonasyon öncesinde ve sonrasında çekilen FTIR spektrumları sülfonasyon işleminin gerçekleştiğini gösterdi. Şekil 4.2 a'da verilen FTIR spektrumunda bulunmayan ancak Şekil 4.2 b'de verilen spektrumda ortaya çıkan 1150 cm⁻¹'deki pik SO₂ asimmetrik gerilme piki iken 1086 cm⁻¹'deki pik simetrik gerilme titreşimlerine işaret eden piklerdir ve sülfonasyonun gerçekleştiğinin ispatıdır.

Çizelge 4.3 Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerinin SO₂ adsorpsiyon kapasitesi ve hesaplanan sülfonasyon derecesi

*R_{AC} / mm	Kullanılan AC Miktarı / g	%SO₂ Adsorpsiyonu, g	%Sülfonasyon, g
1	14,00	11,34	13,17
<i>*R_{AC}: Kullanılan AC'nin yarıçapı</i>			



Şekil 4.2 Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin sülfonlama (a) işleminden önce, (b) sülfonlama işleminden sonra çekilen FTIR spektrumları

4.3.3 Sülfonlanmış Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin İyon Değişim Özellikleri

Sülfonlanmış Pes-St-AC PoliHIPE kompozit polimerleri ile gerçekleştirilen iyon değişimi denemelerinin sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da verildi. Şekil 4.3 ve 4.4’de Cu^{2+} ; Şekil 4.5 ve 4.6’da Ag^+ iyonlarının konsantrasyonun zamana bağlı değişimi verildi. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin iyon değişimi kapasiteleri Denklem 4.1 ve 4.2’de verilen eşitlikler ile hesaplandı. Buna göre; C_o başlangıç anındaki metal iyonu konsantrasyonu, C_E denge konumundaki metal iyonu konsantrasyonu, m iyon değişiminde kullanılan polimerin ağırlığı ve V iyon değişiminde kullanılan metal çözeltisinin hacmi olmak üzere, metal adsorpsiyonu Q_E :

$$Q_E = \frac{(C_o - C_E)}{m} \cdot V \quad (4.1)$$

olur. İyon değişimine giren metal iyonu konsantrasyonu $C_{[M]}$ ise, metalin atom ağırlığı olmak üzere:

$$C_{[M]} = \frac{Q_E}{M_A} \quad (4.2)$$

olur.

Denklem 4.1, 4.2’deki eşitlikler ile hesaplanan iyon değişim miktarları Çizelge 4.4’de verildi. Çizelge 4.4’de verilen sonuçlar karşılaştırıldığında Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin iyon değiştirme kapasitelerinin, hem asidik hem de bazik ortamda, Cu^{2+} için daha yüksek olduğu saptandı.

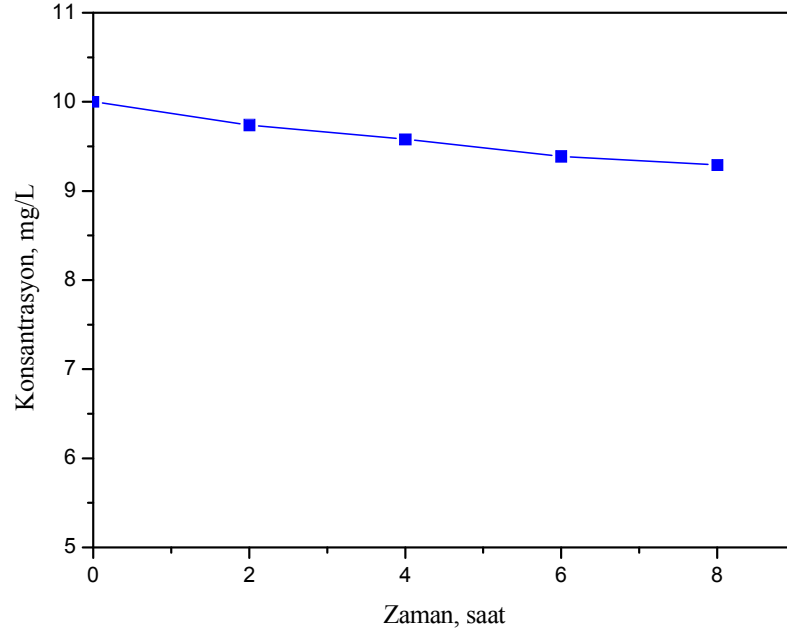
Çizelge 4.4 Cu^{2+} ve Ag^+ için hesaplanan iyon değişim miktarları

Metal /mmol g ⁻¹ adsorban	pH=2,5	pH=8,5
Cu^{2+}	$7,61 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$
Ag^+	$3,25 \times 10^{-3}$	$6,59 \times 10^{-3}$

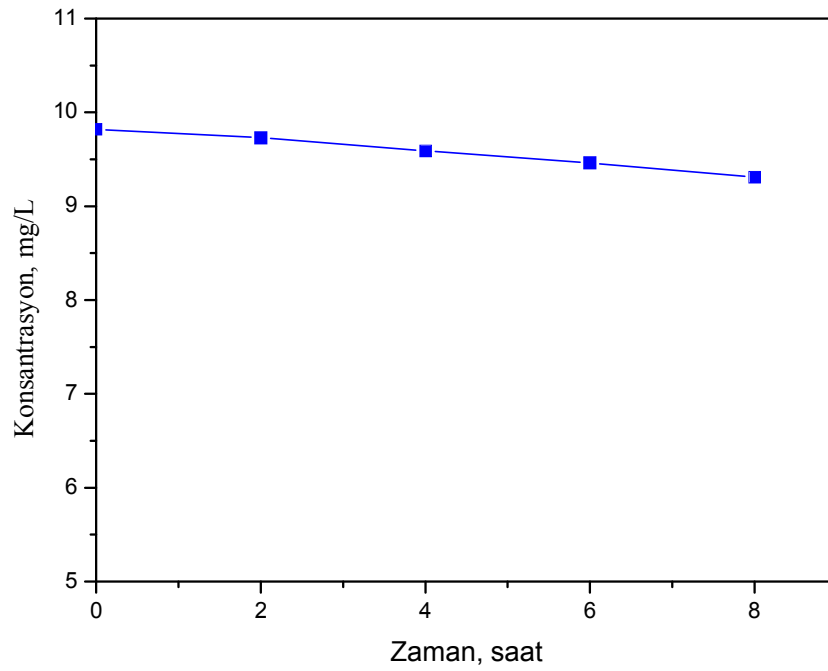
Sülfonlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin yapısındaki sülfon grupları, Pes-St-AC poliHIPE malzemelerinin kuvvetli katyon değiştirici ligand gibi davranmasına sebep

olur ve bu sayede Ag^+ , Cu^{2+} gibi metal katyonlarının ön derişiklendirilmesinde, zenginleştirilmesinde ve metal karışımı çözeltilerinden seçici olarak uzaklaştırılmasında kullanılabilirler. İyon değişim prosesinde gerçekleşen olay sülfon grubunun protonun metal katyonu ile yer değiştirmesidir. Sülfon grubuyla metal katyonu arasındaki bağlanma iyonik bağlanmadır. Ag^+ ile Cu^{2+} 'nin bir arada bulunduğu durumlarda seçiciliğin Cu^{2+} 'den yana olması beklenir. Cu^{2+} 'nin gerek elektrik yükünün fazla olması gerekse iyon yarıçapının Ag^+ 'den küçük olması, Coulomb Kanunu gereğince, Cu^{2+} 'nin Ag^+ 'ye nazaran daha kuvvetli elektrostatik bağlanmalar yapmasını sağlar.

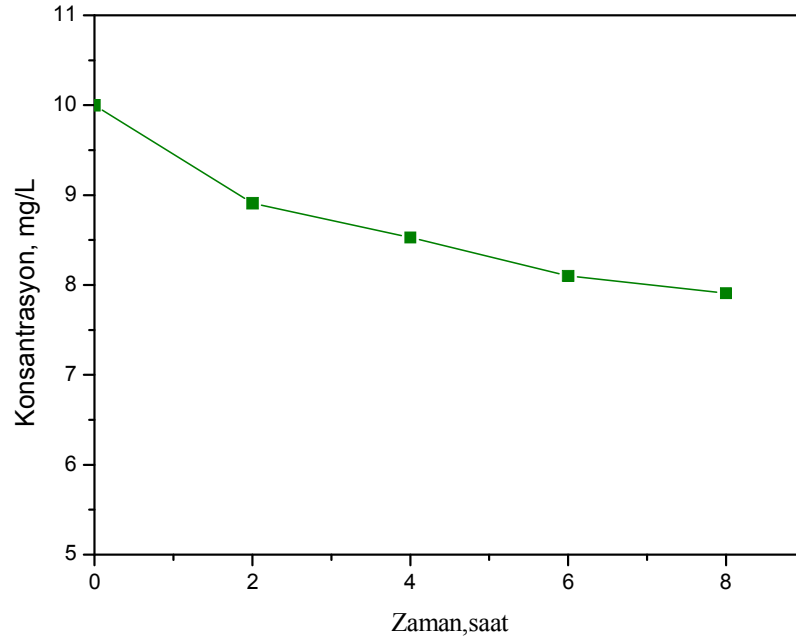
Diğer taraftan sülfonlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin karboksil grupları içeriyor olması da, yüzeyle metal katyonu arasında kovalent bağlanmaları beraberinde getirir. Bu da Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin şelatlayıcı reçine gibi davranmasına sebep olur. Bu halde de, Jahn-Teller bozulmasıyla ligandların Cu^{2+} 'nin etrafında en kararlı konumda dizilebilmeleri, Cu^{2+} 'nin en kuvvetli Lewis asidi oluşu, aynı zamanda Yumuşak ve Sert Asit ve Bazlar teorisi gereğince sert asit olması ve yine sert baz olarak tanımlanan oksijen atomları içeren liganlarla kararlı kompleksler oluşturması sebebiyle bulunduğu çözeltiden Cu^{2+} 'nin giderimi daha yüksektir.



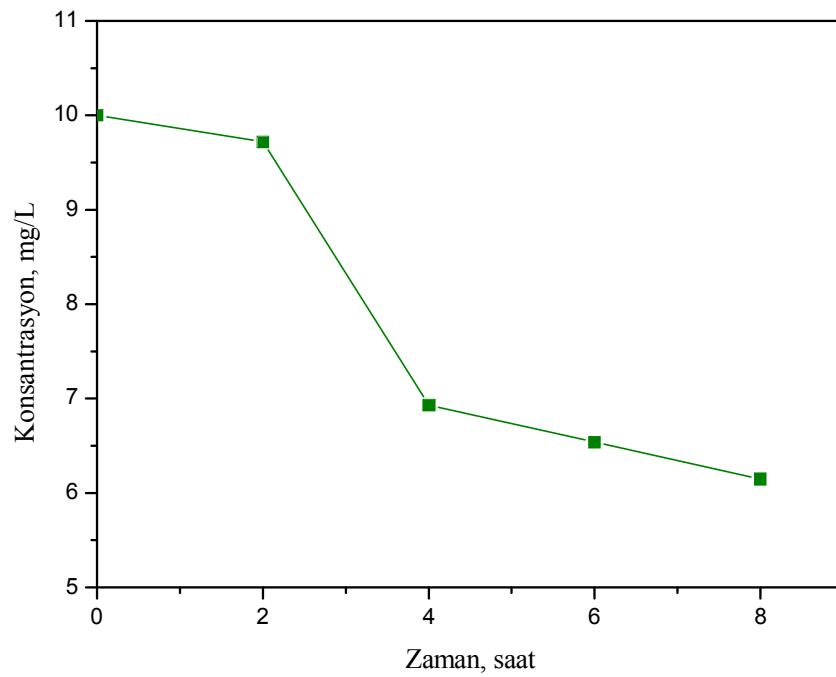
Şekil 4.3 pH 2.5’de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş bakır çözeltisinin 8 saat sonunda Cu^{2+} iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği



Şekil 4.4 pH 8.5’de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş bakır çözeltisinin 8 saat sonunda Cu^{2+} iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği



Şekil 4.5 pH 2.5’de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş gümüş çözeltisinin 8 saat sonunda Ag^+ iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği



Şekil 4.6 pH 8.5’de 14.0 g AC (1mm) ile hazırlanmış Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimeri ile muamele edilmiş gümüş çözeltisinin 8 saat sonunda Ag^+ iyonu konsantrasyonunda meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği

4.3.4 Pes-St-AC PoliHIPE Kompozit Polimerlerinin Organik Sıvı ve Petrol Atıklarını Sorpsiyon Özellikleri

Çizelge 4.5’de Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ’de pentan, hegzan, heptan, benzin ve benzen ile 25 saat muamele edilmelerinin ardından, ağırlık değişiminden gidilerek hesaplanan şişme yüzdeleri verildi. PoliHIPE kompozit polimerlerinin pentan, hegzan, heptan ve benzindeki şişme yüzdeleri karşılaştırıldığında, kompozit polimerlerin en fazla benzin içinde şiştiği, yani en fazla benzini adsorpladığı saptandı. PoliHIPE kompozit polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan St monomerinin yapısında bulunan aromatik halkanın benzen ile uyumluluğundan ötürü, kompozit polimerlerin benzeni, benzinden daha fazla adsorpladığı belirlendi.

Çizelge 4.5 Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ve 25 saat sonundaki şişme yüzdeleri

R_{AC} / mm	Kullanılan AC miktarı / g	%Şişme				
		Pentan	Hegzan	Heptan	Benzin	Benzen
1	14,00	24,10	27,40	37,70	65,50	449,20

4.4 Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Karakterizasyonu

4.4.1 Poliester-Glisidil Metakrilat (Pes-GMA) PoliHIPE Polimerlerinin Hazırlanmasında Reaksiyon Bileşenlerinin Polimerlerin Yapısına Olan Etkisinin Saptanması

4.4.1.1 Pes oranının etkisi

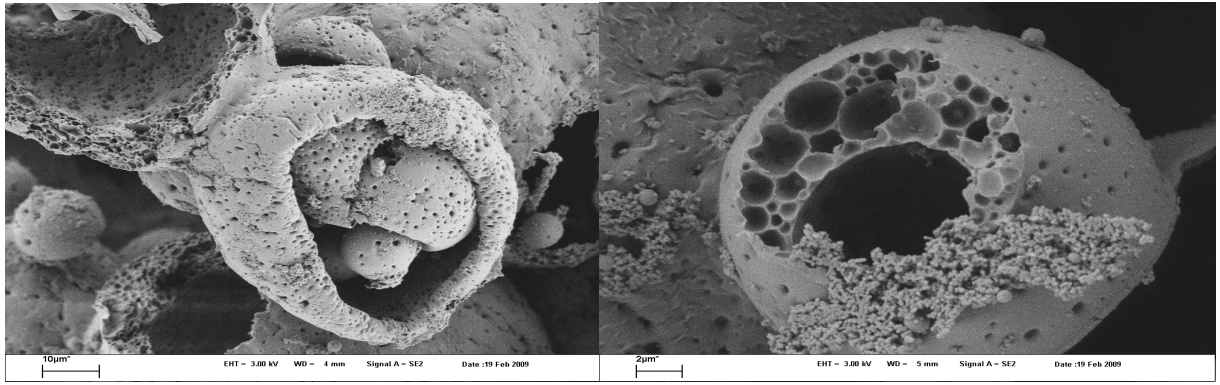
Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin hazırlanmasında kullanılan Pes oranının öncelikle HIPE kararlılığına ve daha sonra bu HIPE’lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen monolit yapı malzemelerin morfolojik özellikleri üzerine olan etkisi belirlendi. Elde edilen bulgular sonucunda düşük oranlarda Pes ile hazırlanan HIPE’lerin çapraz-bağlanma esnasında kararlılığını koruyamadığı, bunun sonucunda faz ayrılmalarının ve faz dönüşümlerinin meydana geldiği saptandı. Faz dönüşümleri sonucunda, poliHIPE polimerlerinin bilinen monolit yapılarının (Şekil 2.11) yerine yer yer küresel yapıların olduğu gözlemlendi. Şekil 4.7’de farklı oranlarda Pes içeren Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin SEM görüntüleri verildi.

Farklı oranlarda Pes içeren Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin SEM görüntülerinin karşılaştırılması sonucunda Pes oranı arttırıldığında HIPE'lerin çapraz-bağlanma sırasında kararlılıklarının arttığı ve çapraz-bağlanma sonucunda elde edilen polimerlerde faz dönüşümünün bir göstergesi olan küresel yapıların sayısının azaldığı saptandı. Bu durumun, Pes oranı arttıkça kullanılan monomer karışımının oranının azalmasına bağlı olarak sistemin polaritesinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek oranlarda Pes kullanılarak hazırlanan HIPE'lerde faz ayrılmalarının ve faz dönüşümlerinin göreceli olarak daha az olduğu deneysel olarak ispatlandı.

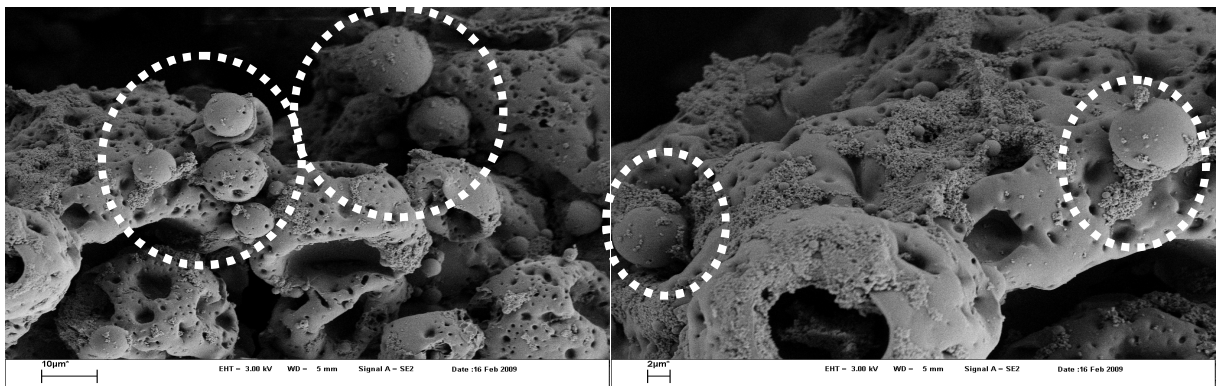
Pes oranındaki artışın poliHIPE polimerlerinin yüzey özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla BET yöntemi kullanılarak yüzey özellikleri incelendi. Bu incelemeler ile Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin spesifik yüzey alanları, ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacimleri saptandı (Çizelge 4.6). İçerdikleri Pes oranı arttıkça, elde edilen poliHIPE polimerlerinin spesifik yüzey alanları ile gözenek hacimlerinin arttığı, gözenek boyutlarının ise azaldığı belirlendi.

Çizelge 4.6 Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin BET yöntemi ile saptanan yüzey özellikleri

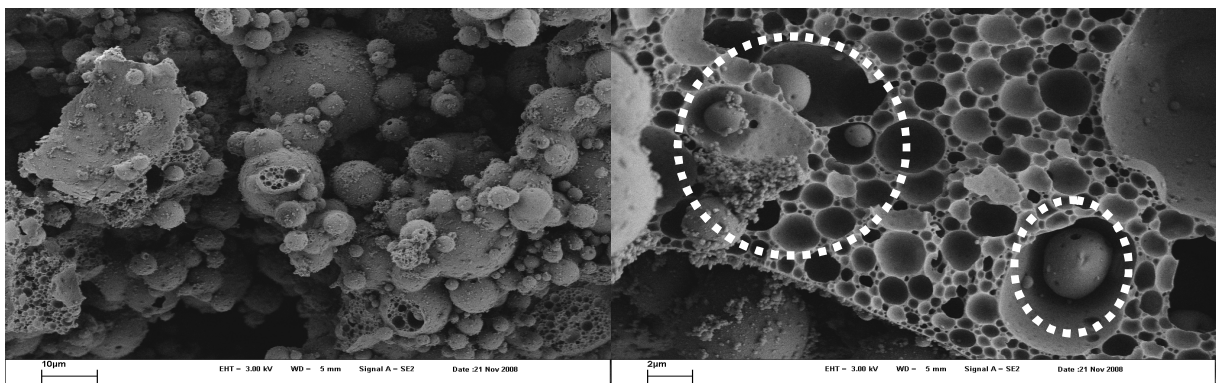
% Pes, g	Spesifik Yüzey Alanı / m² g⁻¹	Ortalama Gözenek Boyutu / Å⁰	Ortalama Gözenek Hacmi / cm³ g⁻¹
30	11,32	4,24	2,40 x10 ⁻²
60	18,06	3,14	2,99 x10 ⁻²
70	30,91	3,07	4,76 x10 ⁻²



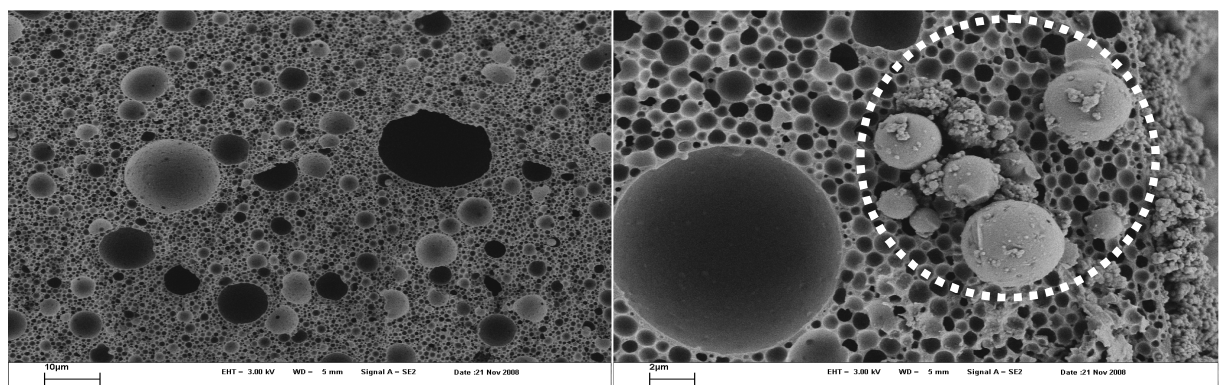
(a)



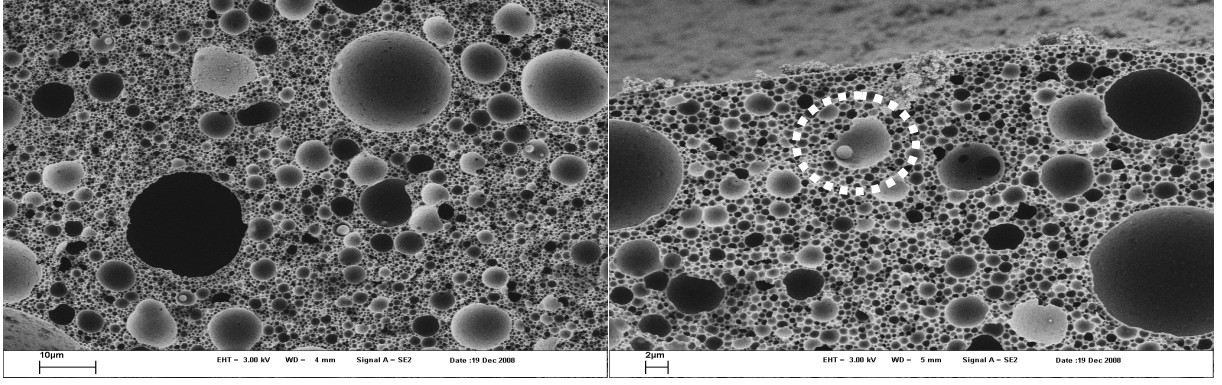
(b)



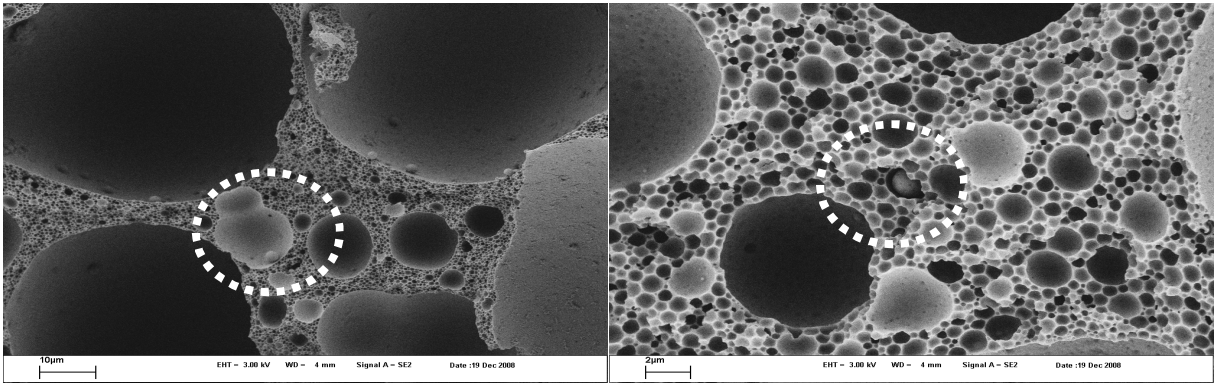
(c)



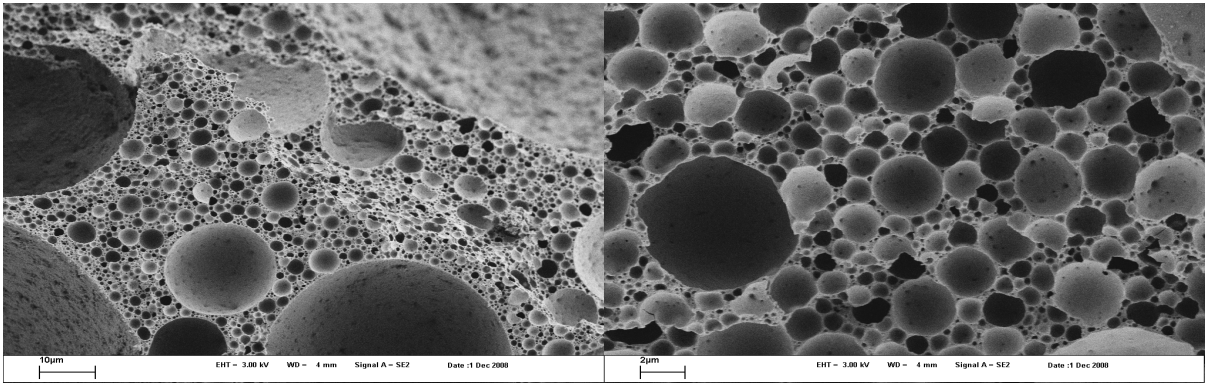
(d)



(e)



(f)



(g)

Şekil 4.7 Ağırlıkça (a) ve (b) % 30, (c) %36, (d) %50, (e) %60, (f) %66, (g) %70 oranında Pes ile hazırlanmış poliHIPE polimerlerinin 10 µm ve 2 µm büyütmeyle çekilen SEM görüntüleri

4.4.1.2 Çapraz-bağlayıcı monomer türünün etkisi

Çapraz-bağlayıcı monomer türünün etkisinin belirlenmesi amacıyla St ile yapılan denemeler sonucunda, St oranının %20'den düşük olduğu durumlarda emülsiyonların çapraz-bağlanma sırasında kararlılıklarını koruyamadığı ve faz dönüşümlerinin meydana geldiği belirlendi. Aynı durum DVB ile hazırlanan emülsiyonlarda da gözlemlendi. Ağırlıkça %15'den düşük

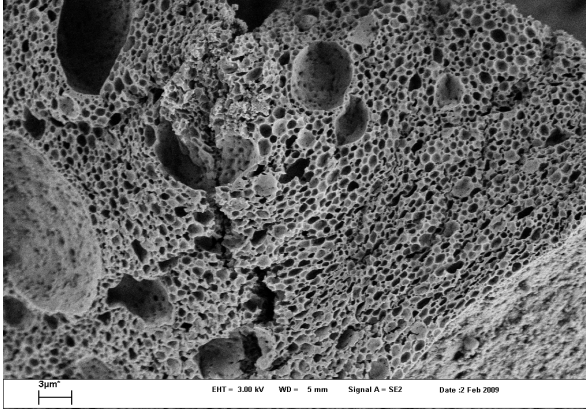
oranlarda DVB içeren emülsiyonların da çapraz-bağlanma sırasında kararlılıklarını koruyamadığı ve bu durumun faz dönüşümlerine yol açtığı saptandı.

Kararlılığını koruyan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen polimerlerin BET adsorpsiyon yöntemi ile yüzey özellikleri belirlendi. Yapılan ölçümler sonucunda Pes, GMA ve DVB ile hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE polimerlerinin, Pes, GMA ve St ile hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile elde edilen poliHIPE polimerlerinden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlendi. St yerine DVB kullanılması ile poliHIPE polimerlerinin spesifik yüzey alanlarının ve gözeneklerin spesifik yüzey alanlarının arttığı saptandı (Çizelge 4.7).

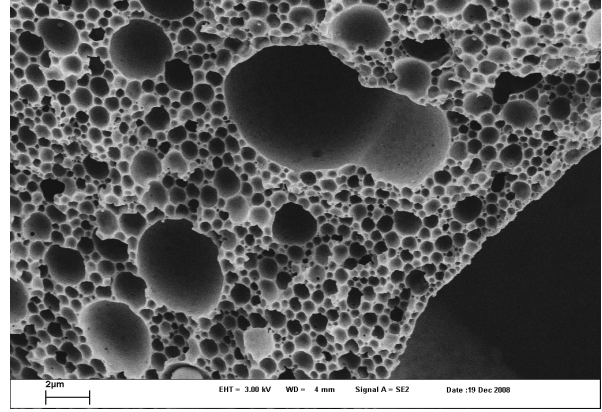
Çizelge 4.7 St ve DVB monomerleri ile hazırlanan Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin yüzey özelliklerinin karşılaştırılması

Polimer-Çapraz Bağlayıcı Bileşimi (%g)				Spesifik Yüzey Alanı / m ² g ⁻¹	Gözeneklerin Spesifik Yüzey Alanı / m ² g ⁻¹
Pes (İdeal Oran)	DVB	St	GMA		
60	-	20	20	23,38	12,84
70	12	-	18	30,91	18,93

Yapılan deneyler sonucunda %70 oranında Pes, %18 GMA ve %12 DVB içeren HIPE'ler ile %70 oranında Pes, %24 St ve %6 GMA içeren HIPE'lerin faz dönüşümü ve faz ayrılması olmaksızın çapraz-bağlanması ile Pes-GMA poliHIPE polimerleri elde edildi (Şekil 4.8). Pes, GMA, St ve Pes, GMA, DVB ile elde edilen Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin beklenen zincir yapıları Şekil 4.9'da sunuldu.

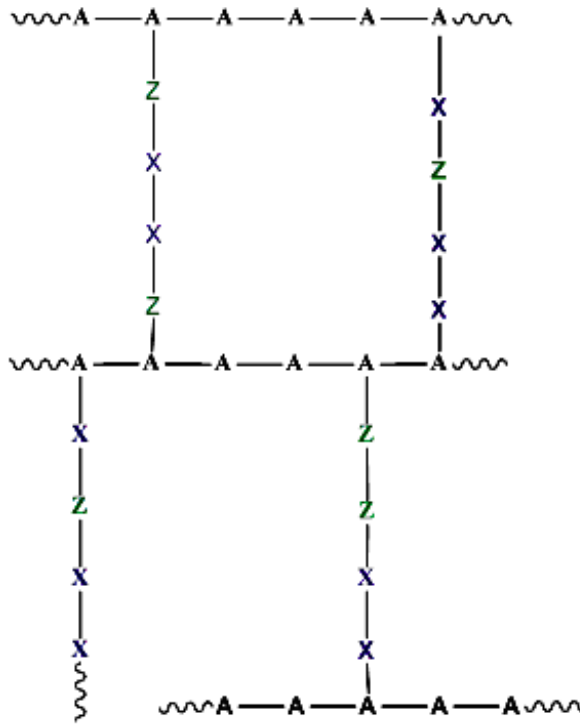


(a)

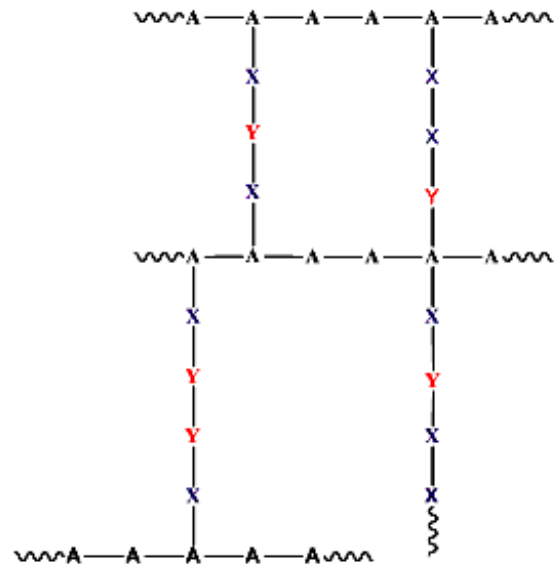


(b)

Şekil 4.8 Ağırlıkça (a) %70 Pes, %24 St ve %6 GMA, (b) %70 Pes, %18 GMA ve % 12 DVB ile hazırlanmış poliHIPE polimerlerinin sırasıyla 3 µm ve 2 µm büyütme ile çekilen SEM görüntüleri



(a)



(b)

A=Pes X=GMA Y=St Z=DVB

Şekil 4.9 (a) Pes, GMA, DVB ile (b) Pes, GMA, St ile elde edilen Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin beklenen zincir yapıları

4.4.1.3 TEA oranının etkisi

TEA oranının Pes-GMA HIPE'lerinin kararlılığı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, TEA konsantrasyonu değiştirilerek yapılan denemeler sonucunda; %10 oranında TEA kullanılarak karalı HIPE'lerin hazırlanmasının mümkün olmadığı belirlendi. %20 oranında TEA kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin ise kararlılıklarını oda sıcaklığında uzun süre koruduğu, ancak 80°C'de, yani çapraz-bağlanma sırasında organik faz içerisinde dispers edilmiş suyun yaklaşık %50'sinin sistemden uzaklaştığı tespit edildi. Bu durum karşısında, TEA oranının %30'a çıkarılması ile hazırlanan HIPE'lerin hem oda sıcaklığında hem de çapraz-bağlanma sırasında kararlılıklarını korudukları ve sistemden ayrılan su oranının %5'i geçmediği saptandı.

4.4.1.4 Gözenek yapıcı (porojen) etkisi

Genel olarak poliHIPE malzemelerin yüzey alanı $5,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ civarındadır ve gözenek boyutları 5,0-100,0 μm aralığında değişmektedir. Ancak yüzey alanları monomer karışımındaki çapraz-bağlayıcı miktarı arttırılarak ve/veya monomer karışımına gözenek yapıcı bir çözücü eklenerek ve/veya yüksek konsantrasyonda emülgatör kullanılarak arttırılabilmektedir (Cameron,1996). Bu noktadan yola çıkılarak farklı çözücülerin Pes-GMA poliHIPE malzemelerin yüzey alanlarının arttırılmasındaki etkinliği araştırıldı.

Doymamış poliestere reçinesi oldukça sert ve kırılgan bir malzemedir. Pes kullanılarak homojen emülsiyonların hazırlanabilmesi için reçinenin monomer karışımında tam olarak çözünmesi sağlanmalıdır. Ancak GMA ve DVB monomerleri Pes'in çözünmesinde yetersizdir. Bu nedenle homojen emülsiyonlar hazırlamak için öncelikle Pes için iyi bir çözücü olan THF ile denemeler yapıldı. BET ölçümleri sonucunda THF içeren formülasyonlardan yola çıkılarak sentezlenen poliHIPE malzemelerin yüzey alanlarının $15,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ile $30,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aralığında değiştiği saptandı. Daha fazla yüzey alanına sahip poliHIPE malzemeler elde edebilmek amacıyla Pes için iyi birer çözücü oldukları saptanan toluen (T) ve klorobenzen (CB) çözücülerini kullanıldı. T ve CB'den toplam organik fazın ağırlıkça %50'sine ve %100'üne tekabül eden oranlarda kullanılarak Pes-GMA poliHIPE malzemeleri üretildi.

Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin BET adsorpsiyon yöntemi ile saptanan yüzey alanları ve yoğunluk kitli hassas terazi ile ölçülen yoğunlukları Çizelge 4.8'de sunuldu. Bu bulguların karşılaştırılması ile en geniş yüzey alanına sahip Pes-GMA poliHIPE polimerinin, toplam

monomer miktarına eşdeğer oranda T kullanılarak üretilen malzeme olduğu belirlendi.

Çizelge 4.8 THF, T ve CB çözücülerini kullanılarak hazırlanan HIPE'lerin çapraz-bağlanması sonucunda elde edilen Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin BET yöntemi ile hesaplanan yüzey özelliklerinin karşılaştırılması

Prorojen	% Porojen, g	Spesifik Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Gözenek Boyutu ($\text{\AA}^\circ$)	Gözenek Hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Yoğunluk (g cm^{-3})
THF	80	30,91	3,07	$4,76 \times 10^{-2}$	0,43
THF	50	23,07	5,51	$6,36 \times 10^{-3}$	0,20
T	50	27,99	5,32	$7,44 \times 10^{-3}$	0,17
T	100	76,14	5,66	$2,13 \times 10^{-2}$	0,12
CB	50	19,28	6,89	$6,22 \times 10^{-3}$	0,35
CB	100	26,94	5,47	$7,30 \times 10^{-3}$	0,21

4.4.2 Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Fonksiyonlandırılması

Elementel analiz yöntemi ile hesaplanan epoksi grubu dönüşümü yüzdeleri ligandın kimyasal yapısı ile bağlanma miktarı arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır (Çizelge 4.9). Hacimli grupların yarattığı sterik etki ligandların poliHIPE polimerlerine bağlanmasını güçleştirir. Bunun yanı sıra poliHIPE polimerlerinin çapraz-bağlı yapısından dolayı, GMA moleküllerinin bir kısmının polimerin ağ yapısı içinde sıkıştığı ve ligand molekülleri ile reaksiyona giremediği düşünülmektedir. Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin fonksiyonlandırılması için yapılan deneyler sonucunda en yüksek epoksi grubu dönüşümünün, yani en yüksek bağlanmanın EDA ligandı ile fonksiyonlandırılan Pes-GMA poliHIPE polimerinde olduğu saptandı.

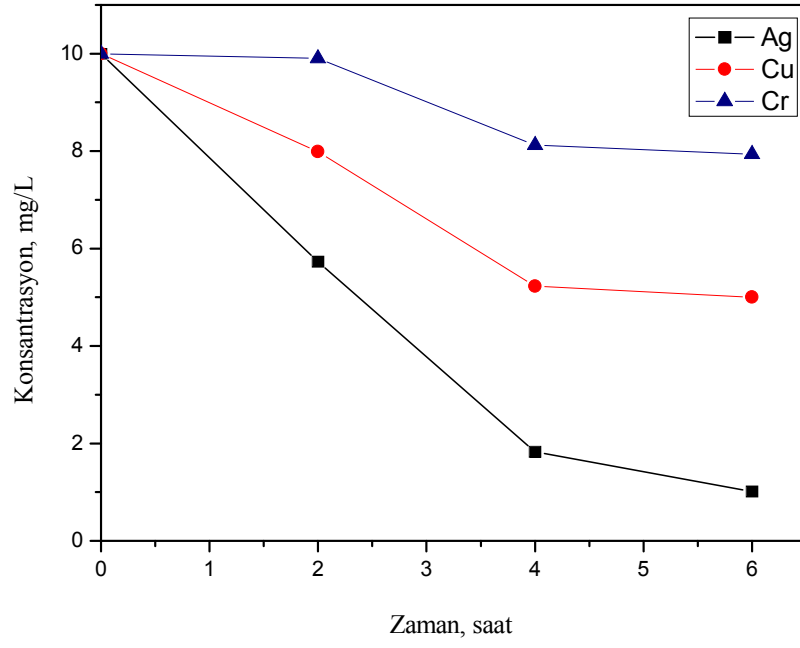
Çizelge 4.9 Şelatlı ligandlar ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin elementel analiz sonuçları ve epoksi grubu dönüşümü yüzdeleri

Pes-GMA poliHIPE	Elementel Analiz			Hesaplanan % Epoksi Grubu Dönüşümü
	C %	H %	N %	
FIDOZ modifiye	60,11	6,18	0,31	3,18
ABTAL modifiye	60,20	6,09	0,65	6,79
ATAL modifiye	58,40	5,90	0,80	6,93
ASA modifiye	60,32	6,35	0,71	15,01
HMDA modifiye	60,09	7,02	2,68	24,76
EDA modifiye	56,99	6,96	3,76	27,19

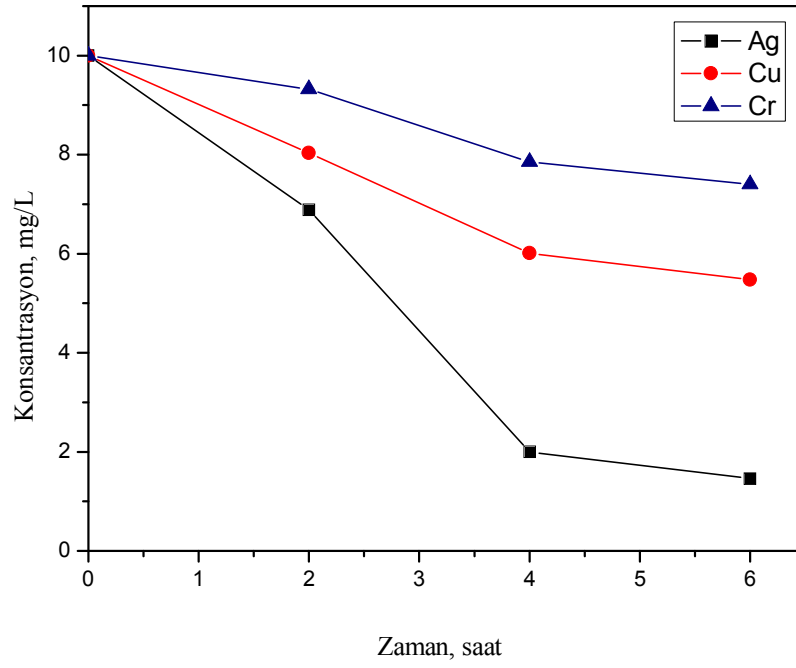
4.4.3 Fonksiyonlu Pes-GMA PoliHIPE Polimerlerinin Ağır Metal Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Fonksiyonlu Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin 1+, 2+ ve 3+ değerlikli metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliğini belirlemek amacıyla gümüş, bakır ve krom metallerinin standart metal çözeltileri ile metal giderimi deneyleri yapıldı. Şekil 4.10 ve 4.11’de fonksiyonlu Pes-GMA polimerleri ile muamele edilen metal çözeltilerinin metal iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen değişim verildi.

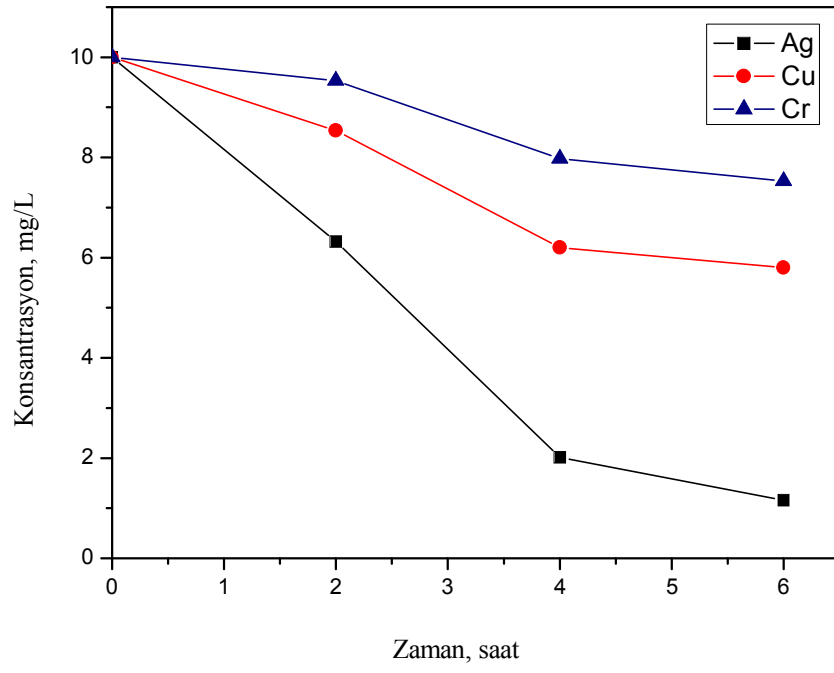
Şekil 4.10 ve 4.11’de verilen grafikler incelendiğinde Şekil 4.10’da verilen şelatlı ligandlar ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin tümünün her üç metal iyonu için de seçici davrandığı belirlendi. Fonksiyonlu Pes-GMA poliHIPE polimerleri ile yapılan metal giderme denemeleri sonucunda, fonksiyonlu polimerlerin özellikle pH 3’de Cu^{2+} ve pH 10’da Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesinin oldukça yüksek olduğu; pH 10’da ortamda bulunan Cr^{3+} iyonlarının neredeyse tamamının, Cu^{2+} iyonlarının ise %50’sinden fazlasının uzaklaştırıldığı saptandı.



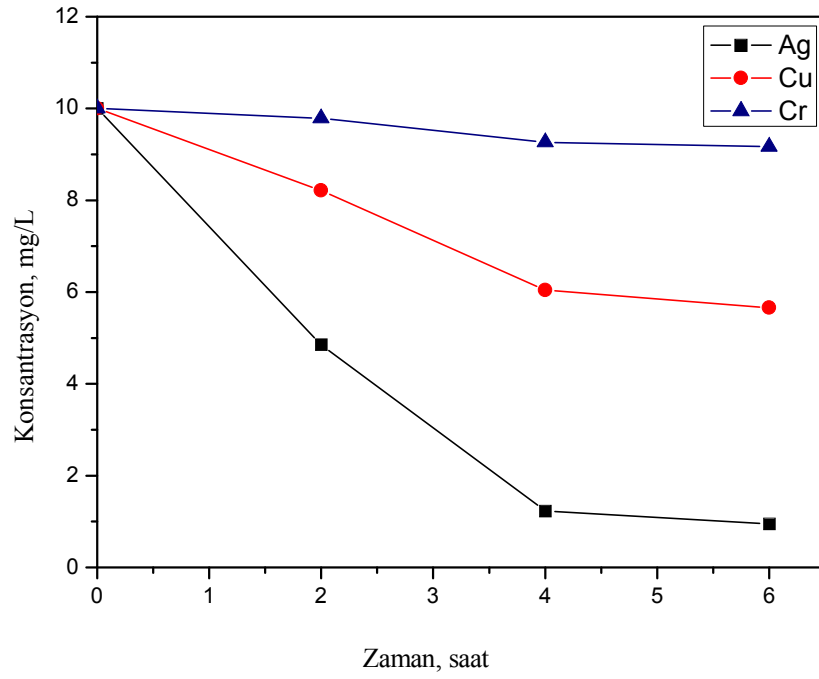
(a)



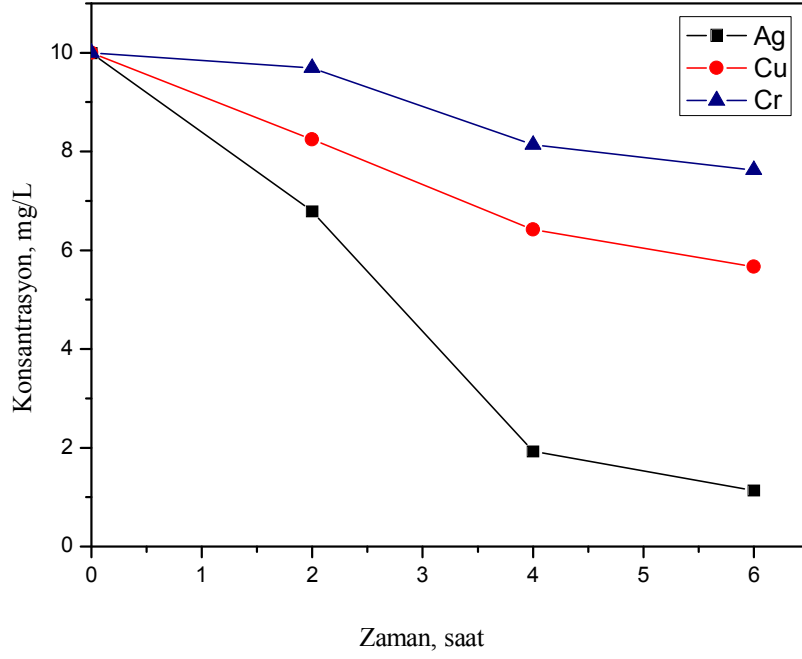
(b)



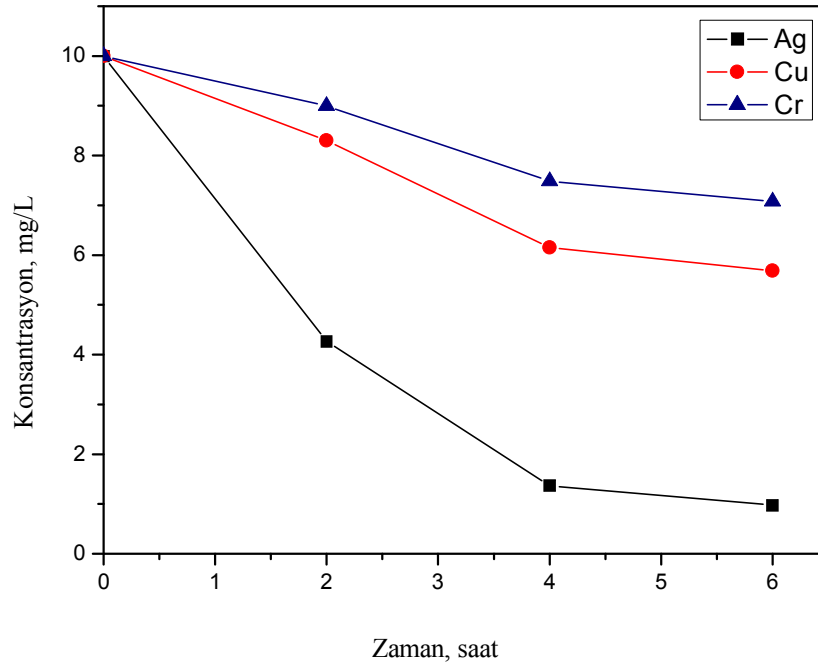
(c)



(d)

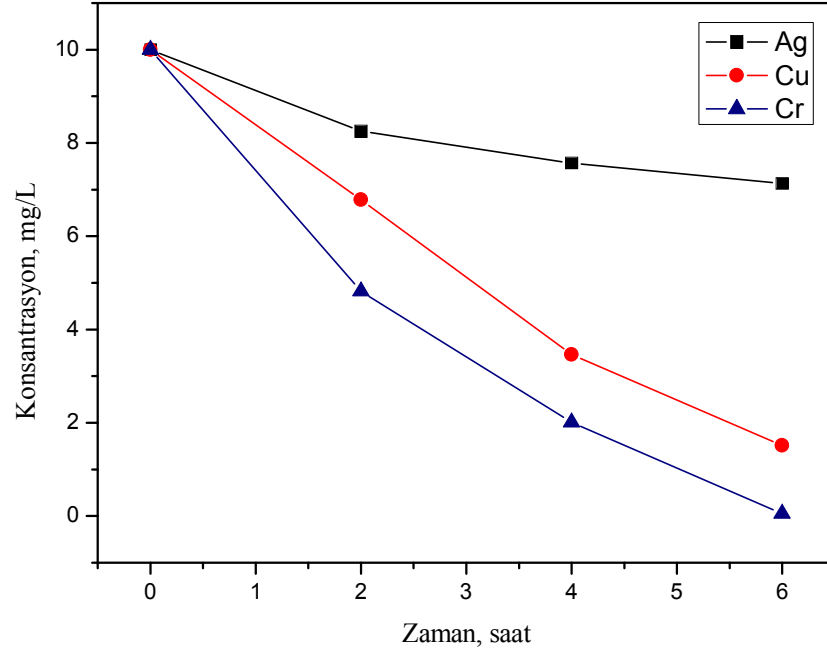


(e)

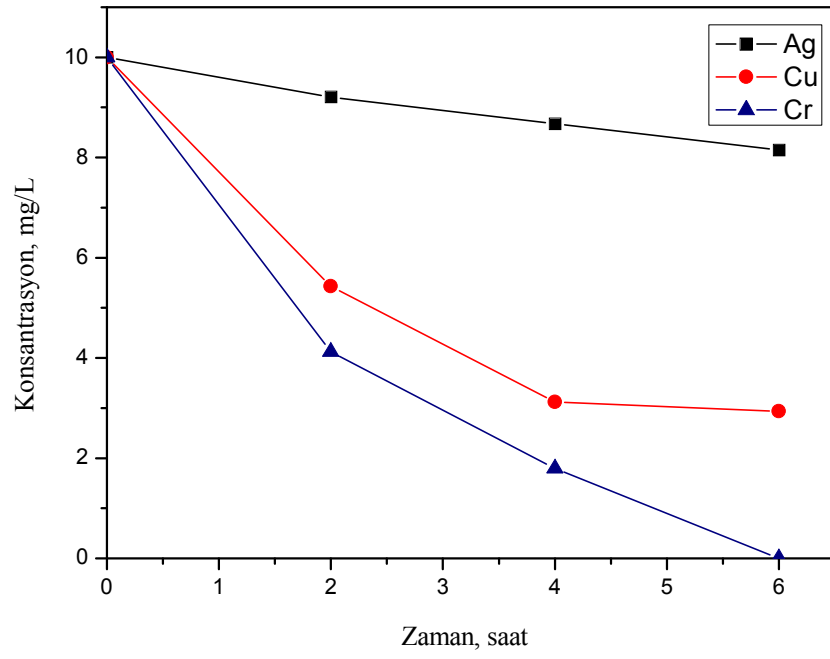


(f)

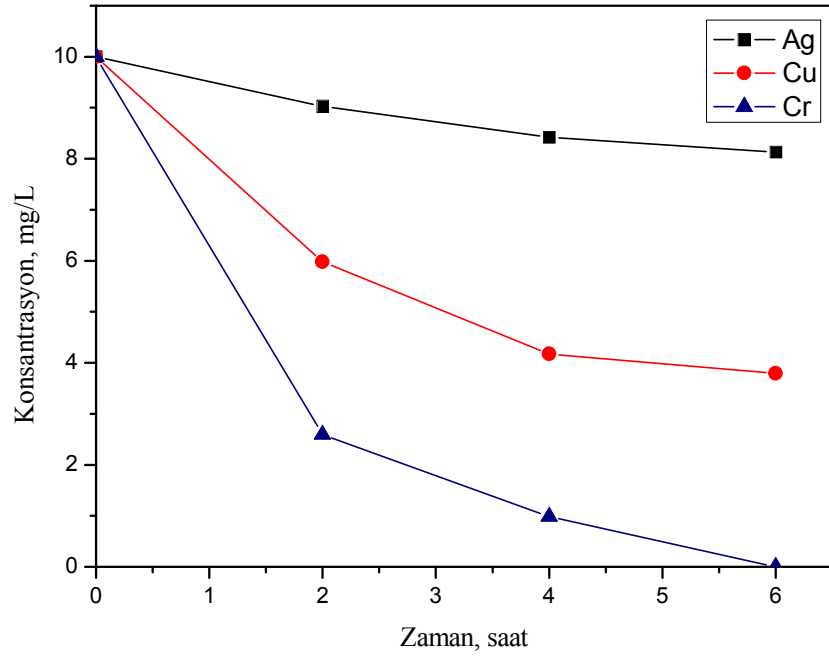
Şekil 4.10 (a) EDA, (b) HMDA, (c) ASA, (d) ATAL, (e) ABTAL, (f) FIDOZ ligandı ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerinin pH'si 3 olan metal çözeltileri ile muamele edilmesinin ardından metal iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği



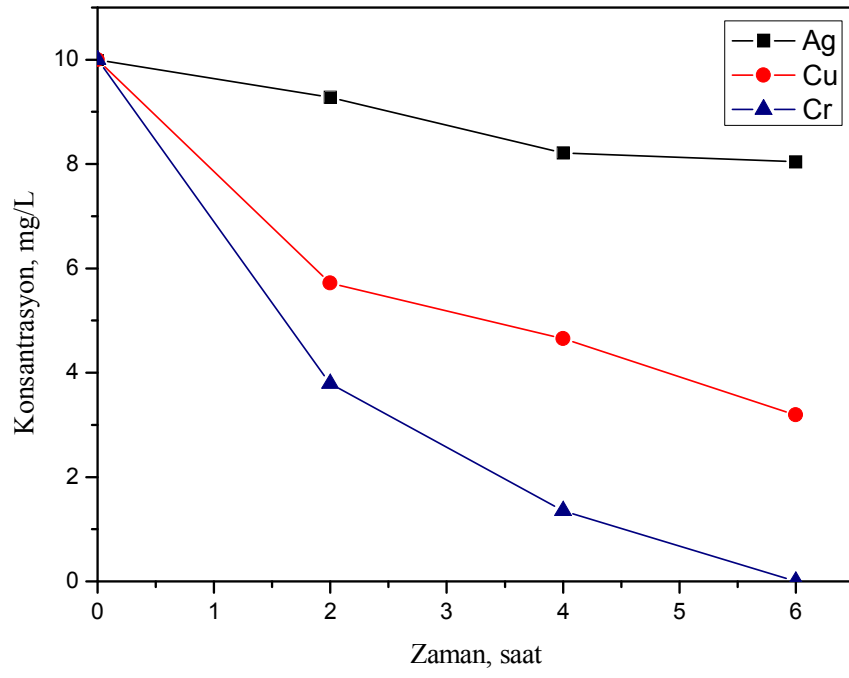
(a)



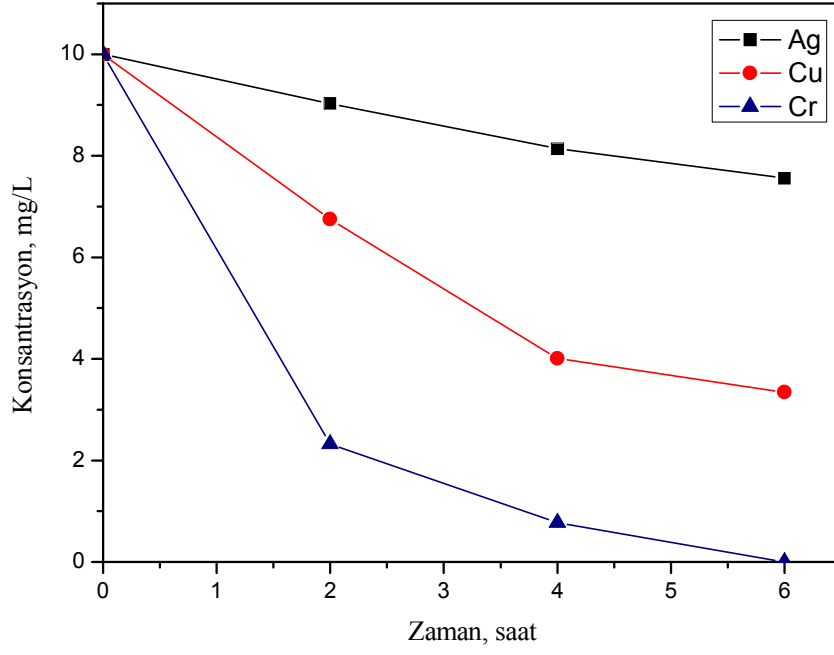
(b)



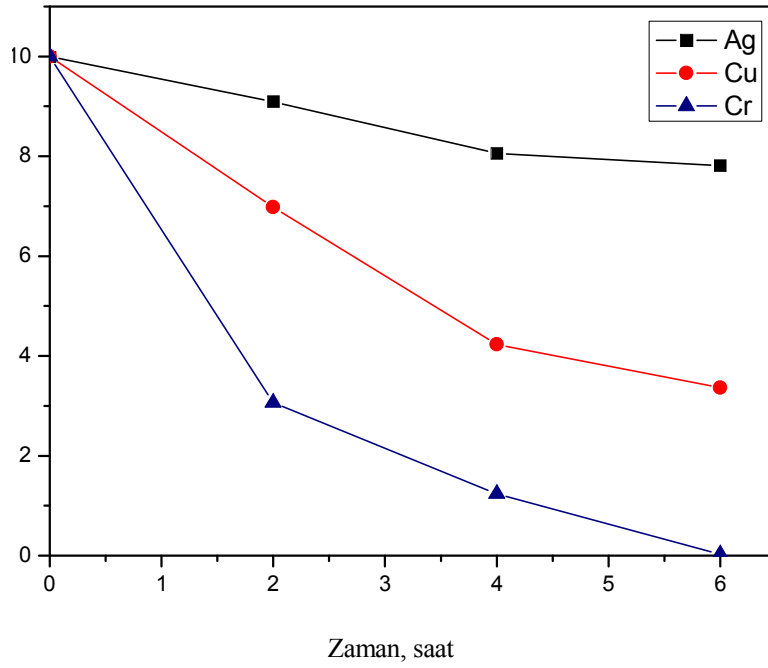
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.11 (a) EDA, (b) HMDA, (c) ASA, (d) ATAL, (e) ABTAL, (f) FIDOZ ligandı ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerinin pH'si 10 olan metal çözeltileri ile muamele edilmesinin ardından metal iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği

4.5 Pes-GMA Mikrokürelerinin Karakterizasyonu

4.5.1 Pes-GMA Mikrokürelerinin Oluşumuna Reaksiyon Koşullarının Etkisi

HIPE'ler, toplam emülsiyon hacminin en az %74'ü iç fazdan oluşan ve iç faz oranı %99'a kadar arttırılabilen yağ-içinde-su (w/o) tipindeki emülsiyonlardır (Barby, 1985). Bu tür emülsiyonlardan yola çıkılarak mikroküre hazırlanması, daha önceden hazırlanan HIPE'nin sulu süspansiyon sistemine damlalar halinde veya bir bütün halinde eklenmesi ile gerçekleştirilir. Yağ-içinde-su (w/o) tipindeki emülsiyonların sulu süspansiyon sistemlerine eklenmesi ile hazırlanan bu türdeki emülsiyonlar ise su-yağ-su (w/o/w) emülsiyonları veya genel olarak çoklu emülsiyonlar olarak adlandırılırlar. w/o/w tipindeki sistemler ile mikrokürelerin sentezlenmesinde sekonder su fazına eklenen birincil emülsiyon damlalarının homojen olarak dağıtılması büyük çoğunlukla sekonder su fazında kullanılan stabilizatöre bağlıdır. Stabilizatörün yanı sıra birincil emülsiyonun hazırlanmasında kullanılan çözücü, sekonder sistemde inorganik bir koruyucu kolloidin varlığı, sekonder su fazına eklenen başlatıcı ve birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçimi de mikrokürelerin oluşumunda oldukça büyük bir etkiye sahiptir.

4.5.1.1 Birincil emülsiyonun sisteme ekleniş biçiminin etkisi

HIPE yöntemiyle mikroküre sentezlenmesinde küresel yapıların oluşmasına polimerik stabilizatör içeren sekonder su fazına birincil emülsiyonun eklenme biçiminin etkisini belirlemek amacıyla, hazırlanan HIPE'ler farklı hızlarda sekonder su fazına eklenerek denemeler yapıldı. Bu denemelerin sonucunda, HIPE'lerin damlalar halinde ve yavaş yavaş sekonder su fazına eklenmesi sırasında, sekonder su fazı içinde birincil emülsiyon damlacıklarının kararlılıklarını koruyamadığı ve faz dönüşümlerinin meydana gelmesi ile şekilsiz yapıların oluştuğu belirlendi. Buna rağmen HIPE'lerin bir bütün halinde hızla sekonder su fazına eklenmesi ile sekonder su fazında emülsiyon damlacıklarının büyük çoğunlukla kararlılıklarını koruduğu ve küresel yapıların oluştuğu saptandı. Bu saptamanın ardından, Pes-GMA HIPE'leri bir bütün halinde ve hızla sekonder su fazına eklenerek Pes-GMA mikrokürelerinin sentezi gerçekleştirildi.

4.5.1.2 Stabilizatörün etkisi

Yapılan deneyler sonucunda kararlılığın sağlanmasında en az etki gösteren polimerlerin PVA ve PDDAC olduğu belirlendi. Birincil emülsiyonun PDDAC ile hazırlanan sekonder su fazına

bir bütün halinde eklenmesinin ardından oluşan emülsiyon damlalarının karalılıklarını koruyamadığı ve faz dönüşümüne uğradığı tespit edildi. Bunun yanı sıra, PVP ($\overline{M}_w = 58.000$ ve $\overline{M}_w = 1.400.000$) polimerlerinin %1–5 arasındaki çözeltilerini içeren süspansiyon ortamında ise emülsiyon damlacıklarının daha kararlı olduğu saptandı. Bu emülsiyon damlacıklarının bir kısmının faz dönüşümüne uğradığı diğer bir kısmının ise çapraz-bağlandığı belirlendi. Bunun sonucu olarak, faz dönüşümünün yüksek olması nedeniyle PVP polimerleri kullanılarak hem yoğun bir lateks hem de şekilsiz yapılarda polimer partikülleri elde edildi. HPC ve HEC polimerlerinin %1–5 arasındaki çözeltilerini içeren süspansiyon ortamında yapılan denemeler sonucunda selüloz türevlerinin sekonder faz içersinde emülsiyon damlacıklarının kararlılığını sağlamada daha etkin olduğunu saptandı. HPC'nin faz dönüşümünü PVP'ye kıyasla oldukça azalttığı belirlendi. Ayrıca, HPC ile sentezlenen mikrokürelerin partikül boyutunun geniş bir dağılım (polidispes) gösterdiği saptandı (Şekil 4.12). Bunun yanı sıra, HEC'nin ise faz dönüşümünü ihmal edilebilir düzeyde azalttığı ve HEC ile elde edilen mikrokürelerin partikül boyutlarının dar bir dağılım (monodispes) gösterdiği belirlendi (Şekil 4.13).

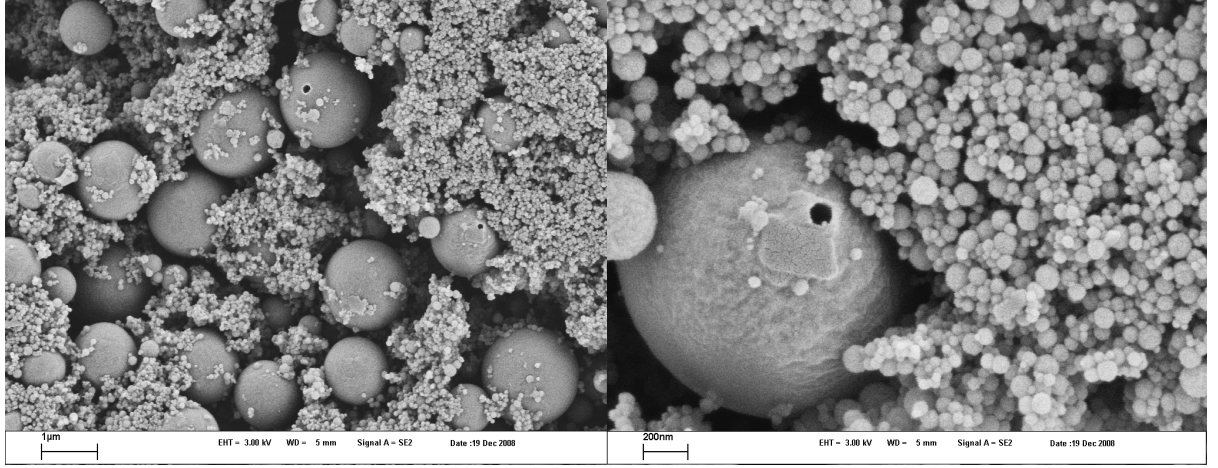
HIPE yöntemi kullanılarak sentezlenen mikrokürelerin SEM görüntülerinin incelenmesi ile mikrokürelerin sorpsiyon işlemleri için uygun, kabuk yapısında, içi boş ve yüzeyi gözenekli malzemeler olduğu belirlendi (Şekil 4.14).

4.5.1.3 Çözücü etkisi

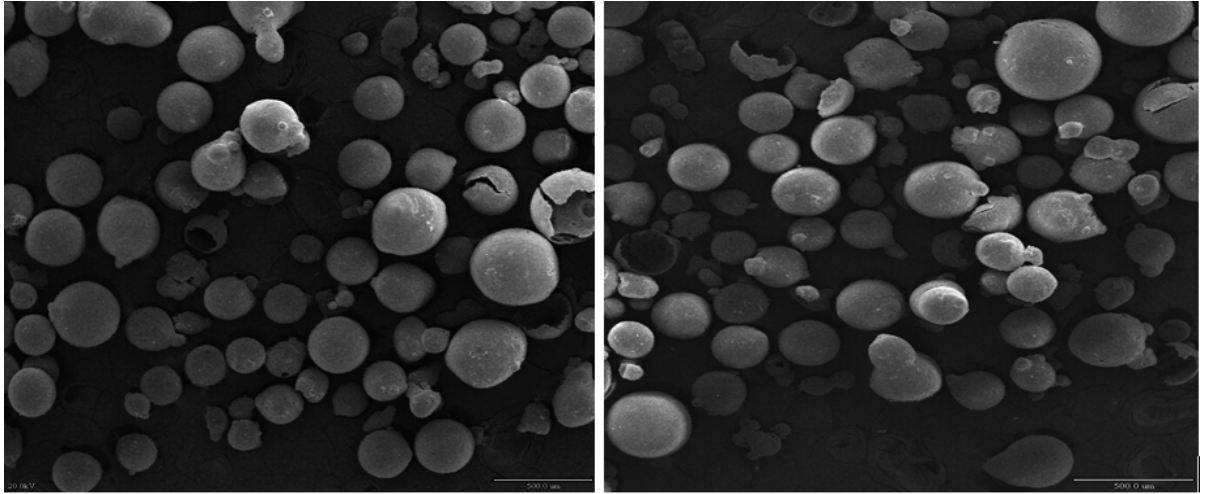
THF su ile her oranda karışabilen polar aprotik bir çözücüdür. Pes için çok iyi bir çözücü olmasına rağmen, su ile her oranda karışması birincil emülsiyonun sekonder su fazına eklenmesi sırasında THF'in sekonder su fazına geçişine neden olur. Bu nedenlerden dolayı THF kullanılan sistemlerde yüksek oranda faz dönüşümü gözlemlendi, şekilsiz ve küresel olmayan yapılar elde edildi.

T, THF'e göre sudaki çözünürlüğü son derece az olan apolar bir çözücüdür. T kullanılan w/o/w sistemlerinde faz dönüşümü daha düşük oranlarda görülmesine rağmen küresel yapılar elde edilemedi. CB ise hemen hemen tüm organik çözücülerin içinde çözünebilir, sudaki çözünürlüğü ihmal edilebilecek düzeydedir ve Pes için çok iyi bir çözücüdür. CB ile hazırlanan Pes esaslı HIPE'ler sekonder su fazına eklendiğinde CB'nin su fazına geçişi söz konusu olmadığından, bu yolla elde edilen w/o/w sistemlerinde faz dönüşümü gözlenmedi ve küresel yapı polimerler elde edildi.

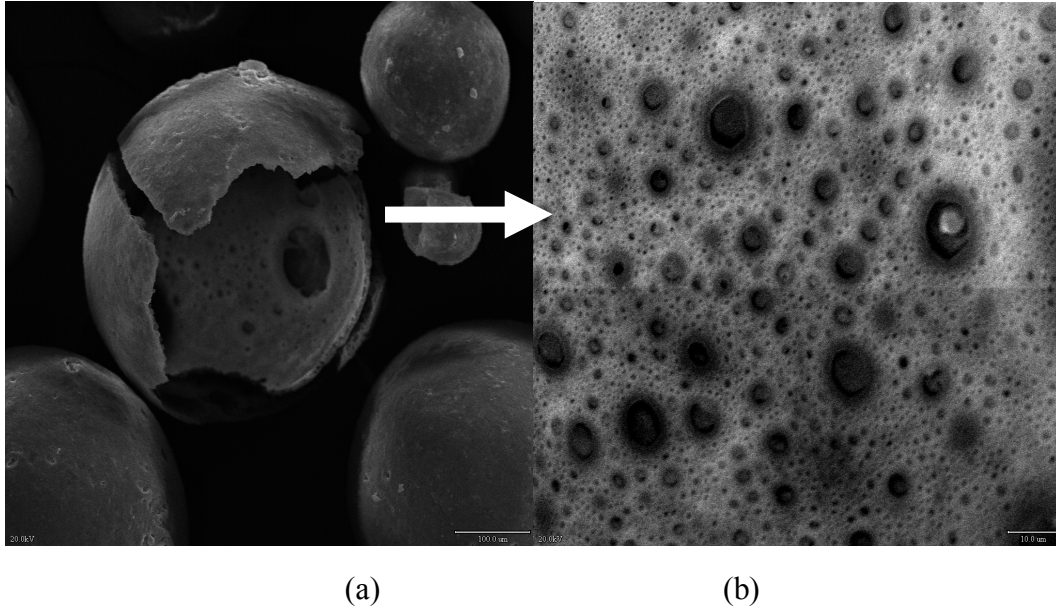
Porojen olarak CB ile hazırlanan Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin yüzey özellikleri BET yöntemi ile araştırıldı. Bet ölçümleri sonucunda Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin $10,01\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ortalama yüzey alanına, $4,50\text{\AA}$ gözenek boyutuna ve $2,25 \times 10^{-3}\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ gözenek hacmine sahip olduğu saptandı.



Şekil 4.12 HPC kullanılarak sentezlenen mikrokürelerin $1\mu\text{m}$ ve 200 nm büyütmeyle çekilen SEM görüntüsü



Şekil 4.13 HEC kullanılarak sentezlenen mikrokürelerin $500\mu\text{m}$ büyütme ile çekilen SEM görüntüsü



Şekil 4.14 HEC ile sentezlenen mikrokürelerin (a) iç kesitinin, (b) iç duvarının sırasıyla 100 μm ve 10 μm büyütme ile çekilen SEM görüntüsü

4.5.2 Fonksiyonlu Pes-GMA Mikrokürelerinin Ligand Yüzdeleri

Elementel analiz yöntemi ile hesaplanan epoksi grubu dönüşümü yüzdeleri, monolit yapısındaki Pes-GMA poliHIPE polimerlerinde olduğu gibi Pes-GMA mikrokürelerinde de ligand bağlanma oranının ligandın kimyasal yapısı ile bağlantılı olduğunu ortaya koymaktadır (Çizelge 4.10). Hacimli grupların yarattığı sterik etki ve mikrokürelerin çapraz-bağlı yapısı ligand moleküllerinin epoksi grupları ile etkileşimi güçleştirmektedir.

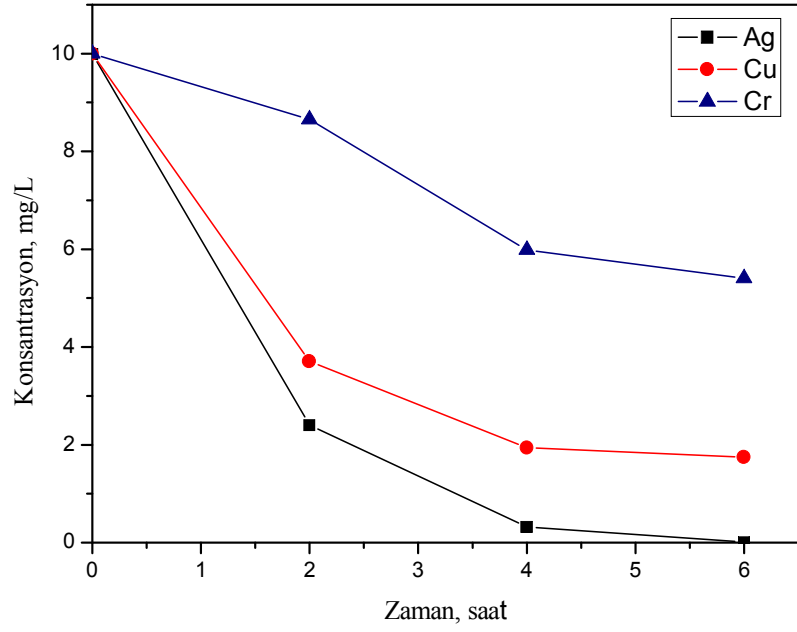
Çizelge 4.10 Şelatlı ligandlar ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin elementel analiz sonuçları ve epoksi grubu dönüşüm yüzdeleri

poliHIPE mükreleri	Elementel Analiz			Hesaplanan % Epoksi Grubu Dönüşümü
	C %	H %	N %	
EDA modifiye	56,67	6,11	2,97	83,52
HMDA modifiye	58,93	6,44	2,84	79,86
ASA modifiye	58,44	5,72	0,39	21,93

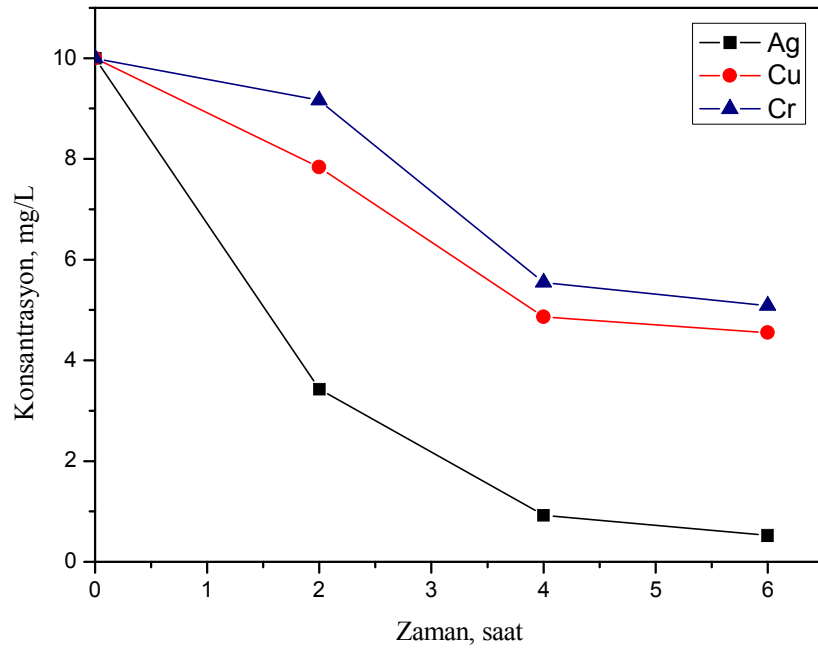
4.5.3 Fonksiyonlu Pes-GMA Mikrokürelerinin Ağır Metal Sorpsiyon Özellikleri

Fonksiyonlu Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin 1+, 2+ ve 3+ değerlikli metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliğini belirlemek amacıyla gümüş, bakır ve krom metallerinin standart

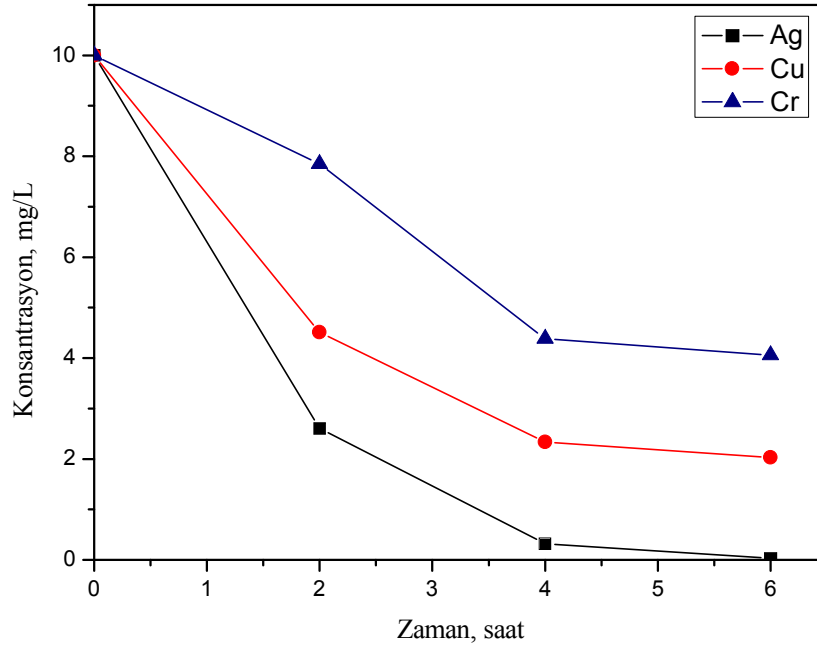
metal çözeltileri ile metal giderimi deneyleri yapıldı. Şekil 4.15’de fonksiyonlu Pes-GMA mikroküreleri ile muamele edilen metal çözeltilerinin metal iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen değişim verildi.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.15 (a) EDA, (b) HMDA, (c) ASA ligandı ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA mikrokürelerinin pH'si 3 olan metal çözeltileri ile muamele edilmesinin ardından metal iyonu konsantrasyonlarında meydana gelen değişimin zamana bağlı grafiği.

AAS ile yapılan ölçümler sonucunda EDA, HMDA ve ASA ligandları ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA mikrokürelerinin asidik ortamda sulu çözeltilerden gümüş, bakır ve krom metal iyonlarını uzaklaştırmada oldukça etkili olduğu saptandı. EDA, HMDA ve ASA ile fonksiyonlandırılmış Pes-GMA mikrokürelerinin her üçünün de ortamda bulunan Ag^+ iyonunun neredeyse tamamını, Cu^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının ise yaklaşık %50'sini yakaladığı saptandı (Şekil 4.15).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1 Sonuç

Bu çalışmada; Pes-St-AC ve Pes-GMA monolit yapıları poliHIPE malzemeleri ile Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen farklı bileşimlere ve özelliklere sahip polimerik malzemelerin uygulama özellikleri belirlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki bulgular elde edildi:

5.1.1 Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri;

- i) Pes-St-AC HIPE'leri hazırlanırken, emülsiyonların organik fazına eklenen aktif karbon taneciklerinin miktarının artmasının çapraz-bağlanma sırasında faz dönüşümlerine yol açtığı; sonuçta elde edilen çapraz-bağlı kompozit malzemelerin morfolojilerinin bozulduğu ve yüzey özelliklerinin bölgesel farklılıklar gösterdiği saptandı.
- ii) Kullanılan aktif karbon tanelerinin tanecik boyutunun artmasıyla, çapraz-bağlanma gerçekleşene kadar aktif karbon tanelerinin emülsiyonda çökelmeye uğradığı gözlemlendi ve sonuçta elde edilen kompozit malzemelerin bazı bölgelerinde aktif karbon yoğunluğunun oldukça az olduğu, malzemenin üst yüzeyinde ise neredeyse hiç aktif karbon bulunmadığı gözlemlendi. Aktif karbon miktarının ve boyutunun yarattığı olumsuzluklar sonucunda Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin yüzey özelliklerinin düzenli bir değişim göstermediği saptandı.
- iii) BET ölçümleri ile sentezlenen Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin yüzey alanlarının $3,02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ile $139,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aralığında değiştiği belirlendi. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin düzenli morfolojik özellikler göstermemesi ve kompozit yapıların kendi içinde bölgesel farklılıklar olması nedeniyle SO_2 adsorpsiyonunun beklenen oranlarda ve kompozit bileşiminde bulunan aktif karbon miktarıyla orantılı olarak gerçekleşmediği saptandı. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri SO_2 adsorpsiyonunun ardından SO_2 grupları üzerinden sülfonlandı. Ancak sülfonasyon derecelerinin de yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı çok düşük olmasa da beklenen değerlerin altında olduğu belirlendi.
- iv) Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerleri ile yapılan metal iyonu giderilmesi çalışmaları sonucunda; Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin özellikle asidik ortamda iki değerlikli metal iyonlarının giderilmesinde kullanılmasının daha uygun

olduğu, tek değerlikli metal iyonları için seçiciliklerinin daha düşük olduğu saptandı. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin metal iyonlarının giderilmesindeki etkinliklerinin beklenen değerlerin altında olması, bu malzemelerin düzensiz morfolojik yapılarından kaynaklanmaktadır.

- v) Pes-St-AC poliHIPE malzemelerinin birer petrol türevi olan pentan, hegzan, heptan ve benzin içindeki şişme davranışlarının incelenmesi sonucunda en yüksek şişme değerine benzin ile yapılan deneyler sonucunda ulaşıldığı görüldü. Ancak petrol atığı olmayan ve aromatik yapıda olan benzen ile gerçekleştirilen şişme deneyleri sonucunda, benzine kıyasla daha yüksek şişme değerleri elde edildi.

5.1.2 Pes-GMA poliHIPE polimerleri

- i) Pes-GMA HIPE'leri için organik fazda bulunan Pes oranının arttıkça faz dönüşümünün azaldığı saptandı. HIPE'lerin organik fazında kullanılan Pes oranı ağırlıkça %70 iken faz dönüşümünün önemsenmeyecek düzeyde olduğu ve çapraz-bağlanma sonucunda istenilen morfolojik yapıya sahip poliHIPE polimerlerinin oluştuğu saptandı.
- ii) Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin hazırlanmasında çapraz-bağlayıcı monomer türünün büyük bir etkiye sahip olduğu belirlendi. Yapılan araştırmalar sonucunda, sadece GMA kullanılarak istenilen morfolojik yapıda poliHIPE polimerlerinin elde edilemeyeceği, GMA'nın yanı sıra çapraz-bağlayıcı ko-monomer(lerin) de kullanılması gerektiği saptandı. GMA, DVB ve St ile yapılan denemelerde DVB'nin St'ye kıyasla daha etkili olduğu belirlendi. Yapılan deneyler sonucunda; %70 oranında Pes, %18 GMA ve %12 DVB içeren HIPE'ler ile %70 oranında Pes, %24 St ve %6 GMA içeren HIPE'lerin faz dönüşümü ve faz ayrılması olmaksızın çapraz-bağlanması ile Pes-GMA poliHIPE polimerleri elde edildi.
- iii) Pes-GMA HIPE'lerinin hazırlanması sırasında emülsiyonun organik fazına katılan porojenik çözücülerden T'nin, bu HIPE'lerin çapraz-bağlanması ile oluşan poliHIPE polimerlerinin yüzey alanını büyük oranda arttırdığı saptandı. Bu çözücü ile yüzey alanı $76,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olan poliHIPE polimerleri elde edildi.
- iv) Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin fonksiyonlandırılmasında kullanılan şelatlı ligandların (EDA, HMDA, ASA, ATAL, ABTAL, FIDOZ) kimyasal yapısının bağlanma oranlarını doğrudan etkilediği saptandı. Bağlanma oranı en yüksek olan ligand, sterik etkisi en düşük olan EDA'dır.

- v) Şelatlı ligandların Pes-GMA poliHIPE polimerlerine bağlanma oranları düşük de olsa, asidik ve bazik ortamda 1+, 2+ ve 3+ değerlikli metal iyonlarının giderilmesinde oldukça etkili oldukları saptandı. Fonksiyonlu Pes-GMA polimerlerinin asidik ortamda Ag^+ iyonları için, bazik ortamda ise Cr^{3+} iyonları için seçici davrandığı belirlendi. Özellikle pH 10'da ortamda bulunan Cr^{3+} iyonlarının neredeyse tamamının uzaklaştırıldığı saptandı.

5.1.3 Pes-GMA poliHIPE mikroküreleri

- i) Pes-GMA HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan çözücünün küresel polimerin oluşumunu etkilediği belirlendi. CB'nin hem Pes için iyi bir çözücü olmasından hem de su ile karışmamasından dolayı faz dönüşümüne yol açmadığı ve küresel yapılı polimerler elde etmek için en uygun çözücü olduğu saptandı.
- ii) Pes-GMA HIPE'lerinin sekonder su fazına eklenerek çapraz-bağlanması ile $10,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip mikroküreler elde edildi. Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin fonksiyonlandırılmasında kullanılan şelatlı ligandlardan (EDA, HMDA, ASA) bağlanma oranı en yüksek olan ligandın EDA olduğu belirlendi.
- iii) Ligand çözeltilerinin, küçük partiküller halindeki mikrokürelerle temas yüzeyi monolit yapısındaki polimerlere göre daha fazladır. Bu nedenle, Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin ve Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin kimyasal bileşimi aynı olmasına ve aynı yöntem kullanılarak fonksiyonlandırılmalarına rağmen Pes-GMA mikrokürelerine ligand bağlanma oranları daha yüksektir.
- iv) Fonksiyonlu Pes-GMA poliHIPE mikrokürlerinin 1+, 2+ ve 3+ değerlikli metal iyonlarının gideriminde oldukça etkili oldukları saptandı. Fonksiyonlu mikrokürelerin asidik ortamda metal çözeltilerinde bulunan Ag^+ iyonlarının neredeyse tamamını uzaklaştırdığı, bununla birlikte ortamda bulunan Cu^{2+} iyonlarının %50'sinden fazlasını ve Cr^{3+} iyonlarının yaklaşık %50'sini yakaladığı belirlendi. Fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinden 1+, 2+ ve 3+ değerlikli metal iyonlarının giderilmesinde en etkili olanın ASA ile fonksiyonlandırılan mikroküreler olduğu saptandı.

Sonuç olarak; özellikle Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin ve mikrokürelerinin metal iyonlarının gideriminde oldukça etkili olduğu belirlendi. Pes-St-AC poliHIPE kompozit polimerlerinin ise metal iyonlarının gideriminde Pes-GMA poliHIPE polimerleri ile Pes-

GMA poliHIPE mikroküreleri kadar etkili olmadığı, ancak organik sıvı atıklarının ve petrol atıklarının uzaklaştırılmasındaki etkinliklerinin oldukça yüksek olduğu saptandı.

5.2 Öneriler

PoliHIPE malzemeler sahip oldukları eşsiz özelliklerinden ötürü çok farklı alanlarda kullanım olanağı bulurlar. Ancak HIPE hazırlamada kullanılan monomer fazının bileşimi poliHIPE malzemelerinin özelliklerini doğrudan etkilemektedir. En kararlı poliHIPE malzemeler hidrofobik monomer karışımları ile elde edilebilmektedir, bu da HIPE sistemlerinde kullanılabilecek fonksiyonlandırmaya açık monomerlerin sayısını kısıtlamaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak ve fonksiyonlandırılmak suretiyle çok farklı alanlarda kullanılabilecek poliHIPE malzemeler üretebilmek için farklı emülgatör sistemlerinin HIPE hazırlamadaki etkinlikleri ile ilgili yeni çalışmalar yapılması zorunludur.

Gözenekli, polimerik, küresel yapıli malzemeler geometrik şekillerinden ötürü oldukça ilgi çekicidir. Bu tür polimerler özellikle ilaç salınım sistemlerinde kullanmak için idealdir. Ancak literatürde HIPE'lerin süspansiyon ortamında damlacıklar halinde polimerleştirilerek gözenekli küresel yapılar elde edilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu tez çalışması sonucunda elde edilen bulgular, farklı bileşimlerdeki monomer fazları ile fonksiyonlandırmaya açık poliHIPE mikrokürelerinin sentezlenmesinin mümkün olduğunu ortaya koymaktadır. Farklı monomer bileşimlerine sahip HIPE'lerle mikroküre sentezlenmesi ile ilgili yeni çalışmalar yapılarak literatürdeki bu açık kapatılmalıdır.

Bu tez çalışması sonucunda Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin şelatlı ligandlar ile fonksiyonlandırılmalarının ardından 1+, 2+ ve 3+ değerlikli metal iyonlarını uzaklaştırmada oldukça etkili olduğu belirlendi. Bu noktadan hareketle, fonksiyonlandırılmış Pes-GMA poliHIPE polimerlerinin farklı ağır metal iyonları için (Hg(II), Cd(II), Ar(II), Pb(II), v.b.) asidik ve bazik ortamda metal iyonu yakalama etkinlikleri ile ilgili çalışmalara devam edilerek bu malzemelerin metal iyonlarının giderimindeki seçicilikleri saptanmalıdır. Asidik ortamda 1+, 2+ ve 3+ değerlikli metal iyonlarının gideriminde kullanılan fonksiyonlu Pes-GMA poliHIPE mikrokürelerinin bazik ortamdaki etkinlikleri de araştırılarak saptanmalıdır. Ayrıca bu malzemelerin de farklı ağır metal iyonları için seçicilik özellikleri incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- Aronson, M.P. ve Petko, M.F. (1993), “Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions: Influence of Electrolyte on Their Properties and Stability”, *J. Coll. Interf. Sci.*, 159:134-149.
- Barby, D. ve Haq Z. (1985), “Low Density Porous Cross-linked Polymeric Materials and Their Preparation and Use as Carriers for Included Liquids”, U.S. Patent 4,522,953.
- Barbetta, A., Dentini, M., Leandri, L., Ferraris, G., Coletta, A. ve Bernabei, M. (2009), “Synthesis and Characterization of Porous Glycidylmethacrylate–Divinylbenzene Monoliths Using the High Internal Phase Emulsion Approach”, *React. Funct. Polym* 69:724–736.
- Baykut, S. ve Biran, M. (1986), *Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Becher, P. (1966), *Emulsions: Theory and Practice*, Reinhold Publishing Corporation, NewYork.
- Benicewicz, B.C., Jarvinen, G.D., Kathios, D.J. ve Jorgensen, B.S (1998), “Open-celled Polymeric Foam Monoliths For Heavy Metal Separations Study”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 235:31-35.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Binks, B.P. (1998), *Modern Aspects of Emulsion Science*, RSC, Cambridge.
- Blackley, D.C. (1975), *Emulsion Polymerisation*, Applied Science Publishers, London.
- Bulut, M. (1988), *Poliester Esaslı Kompozit Malzemeler*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Busby, W., Cameron, N.R. ve Jahoda, C.A.B. (2001), “Emulsion-derived (PolyHIPE) Foams Containing Poly(e-caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering”, *Biomacromolecules*, 2:154-164.
- Busby, W., Cameron, N.R. ve Jahoda, C.A.B. (2002), “Tissue Engineering Matrixes by Emulsion Templating”, *Polym. Int.*, 51:871-881.
- Bhumgara, Z. (1995), “Polyhipe Foam Materials as Filtration Media”, *Filtr Separat.*, 32:245-251.
- Cameron, N.R. ve Sherrington, D.C. (1996), “High Internal Phase Emulsions (HIPEs)-Structure, Properties and Use in Polymer Preparation”, *Adv. Polym. Sci.*, 126:163-214.
- Cameron, N.R., Sherrington, D.C., Ando, I. ve Kurosu, H. (1996), “Chemical Modification of Monolithic Poly(styrene/divinylbenzene) PolyHIPE Materials”, *J. Mat.Chem.*, 6 :719-726.
- Cameron, N.R. (2005), “Emulsion Templating as a Route to Well-defined Porous Polymers”, *Polymer*, 46:1439-1449.
- Cetinkaya, S., Khsoravi, E. ve Thopson, R. (2006), “Supporting Ruthenium Initiator on PolyHIPE”, *J. Macromolecular Catalysis A: Chemical*, 254:138-144.
- Conrad, J.P., Dyer, J.C., Hartel, T.C., ve Westerndorf, R.D. (2001), U.S. Patent 6,245,297.
- Corapcioglu, Y. (1996), *Advances in Porous Media*, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- Desfoges, A., Arpontet, M., Deleuze, H. ve Mondain-Monval, O. (2002), “Synthesis and

Functionalisation of PolyHIPE® Beads”, *React. Funct. Polym.*, 53:183-192.

Dickinson, E. (1981), “Interpretation of Emulsion Phase Inversion as a Cusp Catastrophe”, *J. Coll. Intref. Sci.*, 84:284-287.

Fink, J.K. (2005), *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, William Andrew Publishing., Norwich.

Ford, R.E. ve Furmidge, C.G.L. (1966), “Studies at Phase Interfaces: II. The Stabilization of Water-in-Oil Emulsions Using Oil-Soluble Emulsifiers”, *J. Coll. Interf. Sci.*, 22:331-341.

Ganguly, S., Krishna Mohan, V., Jyothi Bhasu, V.C., Mathews, E., Adiseshaiah, K.S. ve Kumar, A.S. (1992), “Surfactant-Electrolyte Interactions in Concentrated Water-in-Oil Emulsions: FT-IR Spectroscopic and Low-temperature Differential Scanning Calorimetric Studies”, *Coll. Surf.*, 65:243-256.

Hainey, P., Huxham, I.M., Rowatt, B. ve Sherrington, D.C. (1991), “Synthesis and Ultrastructural Studies of Styrene-Divinylbenzene Polyhipe Polymers”, *Macromol.* 24:117-121.

Horie, K., Mita, I. ve Kambe, H. (1967), “Copolymerization of Unsaturated Polyester with Styrene in Inverted Emulsion”, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11:57-71.

Horie, K., Mita, I. ve Kambe, H. (1968), “Water-containing Resin Based on Unsaturated Polyester”, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12:13-21.

Ikladious, N.E., Doss, N.L. ve Mohsen, R.M. (1987), “Some Studies on Water-extended Polyester”, *Acta Polym.*, 38:226-229.

Kiezling, J. ve Kronberg, B. (1990), “On the Formation and Stability of Concentrated Water-in-Oil Emulsions, Aphrons”, *Coll. Surf.*, 50:131-140.

Kim, G.V., Salovey, R. ve Aklonis J.J. (1990), “Model Filled Polymers”, *Pol. Bulletin*, 23:543.

Krajnc, P., Brown, J.F. ve Cameron, N.R. (2002), “Monolithic Scavenger Resins by Amine Functionalizations of Poly(4-vinylbenzyl chloride-co-divinylbenzene) PolyHIPE Materials”, *Org. Lett.*, 4:2497-2500.

Krajnc, P., Stefanec, D., Brown, J.F. ve Cameron, N.R. (2005), “Aryl Acrylate Based High-Internal-Phase Emulsions as Precursors for Reactive Monolithic Polymer Supports”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 43:296-303

Krajnc, P., Leber, N., Brown, J.F. ve Cameron, N.R. (2006), “Hydroxy-derivatised Emulsion Templated Porous Polymers (PolyHIPEs):Versatile Supports for Solid and Solution Phase Organic Synthesis”, *React. Funct. Polym.*, 66:81-91.

Krajnc, P., Leber, N., Stefanec, D., Kontrec, S. ve Podgornik, A. (2005), “Preparation and Characterisation of Poly(High Internal Phase Emulsion) Methacrylate Monoliths and Their Application as Separation Media”, *J. Chromatography A*, 1065:69-73.

Kunieda, H., Solans, C., Schida, N. ve Parra, J.L. (1987), “The Formation of Gel-emulsions in a Water/Nonionic Surfactant/Oil System”, *Coll. Surf.*, 24:225-237.

Kunieda, H., Yano, N. ve Solans, C. (1989), “The Stability of Gel-emulsions in a Water/Nonionic Surfactant/Oil System”, *Coll. Surf.*, 36:313-322.

- Kunieda, H., Evans, D.F., Solans, C. ve Yoshida, M. (1990), "The Structure of Gel-emulsions in A Water/ Nonionic Surfactant/Oil System", *Coll. Surf.*, 47:35-43.
- Lange, K.R. (1999), *Surfactants a Practical Handbook*, Hanser Publishers, Munich.
- Lepine, O., Birot, M. ve Deluze, H. (2005), "Preparation of Macrocellular PU-PS Interpenetrating Networks ", *Polymer*, 46:9653-9663.
- Lifshitz, I.M. ve Slezov, V.V. (1961), "The Kinetics of Precipitation From Supersaturated Solid Solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35-50.
- Lissant, K.J. (1966), "The Geometry of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions", *J. Coll. Intref. Sci.*, 22:462-468.
- Lissant, K.J. ve Mahyan, K.G. (1973), "A Study of Medium and High Internal Phase Ratio Water/Polymer Emulsions ", *J. Coll. Intref. Sci.*, 42:201-208.
- Lissant, K.J. (1974), *Emulsions and Emulsion Technology*, Marcel Dekker, Inc., NewYork.
- Lissant, K.J., Peace, B.W., Wu, S.H. ve Mahyan, K.G. (1974), "Structure of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions", *J. Coll. Intref. Sci.*, 47:416-423.
- Mannheimer, R. J. (1972), "Anomalous Rheological Characteristics of a High-Internal-Phase-Ratio Emulsion", *J. Coll. Interf. Sci.*, 40:370-382.
- Milton J. R. (2004), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley&Sons, NewYork.
- Menner, A. ve Bismarck, A. (2006), "New Evidence for the Mechanism of the Pore Formation in High Internal Phase Emulsions or Why PolyHIPEs Have an Interconnected Pore Network Structure", *Macromol. Symp.*, 242:19-24.
- Mercier, A., Deleuze, H. ve Mondain-Monval, O. (2000), "Preparation and Functionalization of (Vinyl)polystyrene PolyHIPE®.: Short Routes to Binding Functional Groups Through a Dimethylene Spacer", *React. Funct. Polym.*, 46:67-79.
- Mercier, A., Deleuze, H. ve Mondain-Monval, O. (2001), "Thiol Addition to the Pendant Vinylbenzene Groups of (Vinyl)polystyrene PolyHIPE via a Batch and a Cross-flow Method", *Macromol. Chem. Phys.* 202:2672-2680.
- Moine, L., Deleuze, H. ve Maillard, B. (2003), "Preparation of High Loading PolyHIPE Monoliths as Scavengers for Organic Chemistry", *Tetrahedron Lett.*, 44:7813-7816.
- Mukesh, D., Das, A.K. ve Ghosh, P.K. (1992), "Concentrated Emulsions. 2. Effect of the Interdroplet Film Thickness on Droplet Size and Distortion in Mono- and Bidisperse Face Centered Cubic Packings", *Langmuir*, 8:807-814.
- Normatov, J. ve Silverstein, M.S. (2007), "Porous Interpenetrating Network Hybrids Synthesized Within High Internal Phase Emulsions ", *Polymer*, 48:6648-6655.
- Ostwald, W. (1910), *Kolloid Z.*, 6:103.
- Ostwald, W. (1910), *Kolloid Z.*, 7:64.
- Pons, R., Solans, C., Stèbè, M.J., Erra, P. ve Ravey, J.C. (1992), "Stability and Rheological Properties of Gel Emulsions", *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 89:110-112
- Pons, R., Ravey, J.C., Sauvage, Stèbè, M.J., Erra, P. ve Soalns, C. (1993), "Structural Studies

on Gel Emulsions”, *Coll. Surf.*, 76:171-177.

Princen, H.M. (1990), “Gravitational Syneresis in Foams and Concentrated Emulsions”, *J. Coll. Interf. Sci.*, 134:188-197.

Pulko, I., Kolar, M. ve Kranjc, P. (2007), “Atrazine Removal by Covalent Bonding to Piperazine Functionalized PolyHIPEs”, *Science of The Total Environment*, 386:114-123.

Rosen, M. J. (2004), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Chapter 1 Characteristic Features of Surfactants, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication, New Jersey.

Scheirs, J. ve Long, T.E. (2003), *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.

Shinoda, K. ve Saito, H. (1969), “The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers: The Emulsification by PIT-Method”, *J. Coll. Intref. Sci.*, 30:258-263.

Schulz, D.N. ve Patil, A.O. (1998), *Functional Polymers: An Overview*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington.

Silverstein, M.S., Tai, H., Segeienko, A., Lumelsky, Y. ve Pavlovsky, S. (2005), “PolyHIPE: IPNs, Hybrids, Nanoscale Porosity, Silica Monoliths and ICP-Based Sensors”, 46:6682-6694.

Solans, C., Azemar, N. ve Para, J.L. (1988), “High-Internal-Phase-Volume Emulsions in Water/Nonionic Surfactant/Hydrocarbon Systems”, *Progg. Coll. Polym. Sci.*, 76:224-227.

Solans, C., Pons, R., Zhu, S., Davis, H.T., Evans, D.F., Nakamura, K. ve Kunieda, H. (1993), “Studies on Macro- and Microstructures of Highly Concentrated Water-In-Oil Emulsions (Gel Emulsions)”, *Langmuir*, 9:1479-1482.

Solans, C., Esquena, J. ve Azemar, N. (2003), “Highly Concentrated (gel) Emulsions, Versatile Reaction Media”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8:156-163.

Stefanec, D. ve Kranjc, P. (2005), “4-Vinylbenzyl Chloride Based Porous Spherical Polymer Supports Derived From Water-in-Oil-in-Water Emulsions”, *React. Funct. Polym.*, 65:37-45.

Tai, H., Sergeienko, A. ve Silverstein M.S. (2001), “High Internal Phase Emulsion Foams: Copolymers and Interpenetrating Polymer Networks”, 41(9):1540-1552.

Tamer, Y.B. (2008), “Doymamış Poliester Esaslı PoliHIPE Malzemelerinin Özellikleri Üzerine Reaksiyon Koşullarının Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Taşdemir, M. ve Binici, V. (1993), *Poliester Reçine Uygulamaları, Bitirme Tezi*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi.

Thaler, W.A. (1983), “Hydrocarbon-soluble Sulfonating Reagents. Sulfonation of Aromatic Polymers in Hydrocarbon Solution Using Soluble Acyl Sulfates”, *Macromol.*, 16:623-628.

Tadros T.F. (2005), *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim.

Thomson, W. (Lord Kelvin), *W. Proc. R. Soc. Edinburgh* (1870) 7:63–68; (1871) 42:448–452.

Tunalı, N.K. ve Özkar, S. (1999), *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.

- Turbak, A.F. (1962), "Polymer Sulfonation Without Cross Linking. The Sulfur Trioxide-Phosphate System", *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1:275-278.
- Vaessen, G.E. ve Stein, H.N. (1995), "The Applicability of Catastrophe Theory to Emulsion Phase Inversion", *J. Coll. Intref. Sci.*, 176:378-387.
- Vink, H. (1981), "A New Convenient Method for the Synthesis of Poly(styrenesulfonic acid)", *Macromol. Chem.*, 182:279-281.
- Williams, J.M. (1988), "Toroidal Microstructures From Water-in-Oil Emulsions", *Langmuir*, 4:44-49.
- Williams, J.M. ve Wroblewski, D.A. (1988), "Spatial Distribution of the Phases in Water-in-Oil Emulsions. Open and Closed Microcellular Foams From Cross-linked Polystyrene", *Langmuir*, 4:656-662.
- Williams, J.M., Gray, A.J. ve Wilkerson, M.H. (1990), "Emulsion Stability and Rigid Foams from Styrene or Divinylbenzene Water-in-Oil Emulsions", *Langmuir*, 6:437-444.
- Williams, J.M. ve Langmuir (1991), "High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions: Influence of Surfactants and Cosurfactants on Emulsion Stability and Foam Quality", 7:1370-1377.
- Wakeman, R.J., Bhungara, Z.G. ve Akay, G. (1998), "Ion Exchange Modules Formed From Polyhipe Foam Precursors", *Chem. Eng. J.*, 70:133-141.
- Zhang, H. ve Cooper, A.I. (2005), "Synthesis and Applications of Emulsion-templated Porous Materials", *Soft Matter*, 1:107-113.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 30.06.1983

Doğum yeri İstanbul

Lise 1997-2000 Özel Uğur Lisesi

Lisans 2000-2004 Ege Üniversitesi Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2004-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Doktora 2006-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurum

2009-Devam ediyor Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Polimer Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi