

**POLİ(GLİSİDİL METAKRİLAT-KO-ETİLEN GLİKOL  
DİMETAKRİLAT) MİKROKÜRE SENTEZİ VE DEĞİŞİK  
GRUPLARLA MODİFİYE EDİLMESİ**

**Ferhat ÇAKAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2006  
ANKARA**

Ferhat ÇAKAR tarafından hazırlanan POLİ(GLİSİDİL METAKRİLAT-KO-ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT) MİKROKÜRE SENTEZİ VE DEĞİŞİK GRUPLARLA MODİFİYE EDİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bekir SALİH

Üye : Prof. Dr. Senay TAŞÇIOĞLU

Üye : Doç. Dr. Nursel PEKEL

Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

Tarih : 07/08/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ferhat ÇAKAR

**POLİ(GLİSİDİL METAKRİLAT-KO-ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT)  
MİKROKÜRE SENTEZİ VE DEĞİŞİK GRUPLARLA MODİFİYE  
EDİLMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Ferhat ÇAKAR**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Ağustos 2006**

**ÖZET**

Ortalama büyüklükleri  $812 \pm 50$   $\mu\text{m}$  olan poli(glisidil metakrilat-ko-etilenglikoldimetakrilat) küreleri, süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenmiştir. PGMA küreleri önce 3,3- imminodipropilnitril ile modifiye edilmiştir. Sonra 3,3- imminodipropilnitril ile modifiye edilen PGMA küreleri, her monomerik biriminde iki yan zincir amidoksim grubu taşıyan yeni bir polimer elde etmek üzere hidroksilamin ile tepkimeye sokulmuştur. 3,3- imminodipropilnitril modifikasyonu ve nitril gruplarının amidoksime dönüştürülmesi, Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) spektroskopisi ile takip edilmiştir. PGMA ve modifiye edilmiş formlarının yüzey morfolojisi ve ısısal davranışları, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile karakterize edilmiş ve modifikasyon ve amidoksitleme tekrar doğrulanmıştır.

**Bilim Kodu : 201.1.117**  
**Anahtar Kelimeler : PGMA, süspansiyon polimerizasyon, amidoksim, modifikasyon,**  
**Sayfa Adedi : 89**  
**Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA**

**SYNTHESIS OF POLY(GLYCIDYL METHACRYLATE-CO-ETHYLENE  
GLYCOLE DIMETHACRYLATE) MICROBEAD AND ITS  
MODIFICATION WITH DIFFERENT GROUPS**

**(M.Sc. Thesis)**

**Ferhat ÇAKAR**

**GAZİ UNIVERSTY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**Agust 2006**

**ABSTRACT**

**Poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycole dimethacrylate) (PGMA) microbeads with an average size of  $812 \pm 50$   $\mu\text{m}$  were synthesized by suspension polymerization technique. The PGMA microbeads were first modified with 3,3-Imminodipropilnitril. Then, the 3,3-Imminodipropilnitril modified PGMA microbeads were reacted with hydroxylamine to obtain a novel polymer containing two pendant amidoxime groups in each monomeric unit. The 3,3-Imminodipropilnitril modification and the conversion of the nitrile groups to amidoxime were confirmed by FT-IR spectroscopy. Surface morphology and thermal behavior of PGMA and its modified forms were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques; further confirming modification and amidoximation.**

**Science Code : 201.1.117**

**Key Words : PGMA, suspension polymerization, amidoxime,  
modification**

**Page Number: 89**

**Adviser : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisansa başladığımdan bugüne kadar gösterdiği ilgi ve destekten dolayı değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince her zaman yanımda olan ve bana desteğini esirgemeyen değerli hocam Arş.Gör.Servet ÇETE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans yıllarında bana çalışmalarında yardımlarından dolayı Serkan DEMİRCİ, Talha GÖKMEN, Eylem TURAN, Ayşegül UYSAL, Gökçen BİRLİK ve Burcu BAŞER'e teşekkür ederim.

Bu tezin hazırlanmasında K120470-31 nolu proje kapsamında bulundukları katkı sebebiyle Devlet Planlama Teşkilatı'na (DPT) teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                              | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                                    | iv    |
| ABSTRACT.....                                                                | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                | vi    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                             | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                    | x     |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                                      | ix    |
| RESİMLERİN LİSTESİ.....                                                      | xiii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                 | xiv   |
| 1. GİRİŞ.....                                                                | 1     |
| 2. GENEL BİLGİ.....                                                          | 5     |
| 2.1. Süspansiyon Polimerizasyonu.....                                        | 5     |
| 2.1.1. Süspansiyon polimerizasyonuna etki eden faktörler.....                | 6     |
| 2.2. Tane Boyu Dağılımının Belirlenmesi – Elek Analizi.....                  | 13    |
| 2.2.1.Elek analizi uygulanacak maddeler.....                                 | 16    |
| 2.2.2. Eleme süresini etkileyen faktörler.....                               | 17    |
| 2.3. Şelat Polimerlerin Genel Özellikleri.....                               | 18    |
| 2.3.1. Yaygın kullanılan şelat polimerler.....                               | 19    |
| 2.3.2. Özel iyon seçici polimer destekli adsorbanlar.....                    | 23    |
| 2.3.3. Şelat polimerlerinin uygulamaları.....                                | 30    |
| 3. DENEYSEL KISIM.....                                                       | 32    |
| 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....                                       | 32    |
| 3.2. Süspansiyon Polimerizasyon Tekniği ile PGMA Mikrokürelerin Sentezi..... | 35    |

**Sayfa**

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1. PGMA mikrokürelerinin elde edilmesi.....                                                                              | 35 |
| 3.2.2. PGMA mikrokürelerinin sentez yöntemi.....                                                                             | 36 |
| 3.2.3. PGMA mikrokürelerinin epoksi gruplarının 3,3-iminodipropilnitril ile modifikasyonu.....                               | 37 |
| 3.2.4. 3,3-İminodipropilnitril ile modifiye edilmiş PGMA mikrokürelerinin –CN gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümü..... | 38 |
| 3.2.5. PGMA mikrokürelerinin epoksi gruplarının iminodiasetikasit ile modifikasyonu.....                                     | 40 |
| 3.3. Mikrokürelerin Karakterizasyonu.....                                                                                    | 40 |
| 3.3.1. Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi.....                                                                | 40 |
| 3.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....                                                                                    | 41 |
| 3.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....                                                                          | 41 |
| 3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....                                                                             | 41 |
| 4. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....                                                                                                 | 42 |
| 4.1. PGMA Mikro Küre Sentezi .....                                                                                           | 42 |
| 4.1.1. Tane boyu dağılımının belirlenmesi.....                                                                               | 45 |
| 4.1.2. PGMA mikrokürelerinin spektroskopik karakterizasyonu.....                                                             | 46 |
| 4.2. Tekrarlanan Birimlerde İki Amidoksim Grup İçeren PGMA Mikrokürelerin Hazırlanışı.....                                   | 49 |
| 4.2.1. Epoksi gruplarının 3,3-iminodipropilnitril ile modifikasyonu.....                                                     | 50 |
| 4.2.2. Nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümü.....                                                                 | 55 |
| 4.3. Epoksi gruplarının İminodiasetikasit ile modifikasyonu.....                                                             | 61 |
| 4.4. PGMA Mikrokürelerinin SEM Karakterizasyonu.....                                                                         | 65 |
| 4.5. PGMA Mikrokürelerinin Isısal Karakterizasyonu.....                                                                      | 70 |

|                                                       | <b>Sayfa</b> |
|-------------------------------------------------------|--------------|
| 4.5.1. Termogravimetrik analiz.....                   | 70           |
| 4.5.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi..... | 79           |
| 5. SONUÇLAR .....                                     | 81           |
| KAYNAKLAR.....                                        | 83           |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                         | 89           |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                           | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1 Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan bazı kararlı kılıcılar..... | 12    |
| Çizelge 2.2.Parçacık iriliği analizinde kullanılan bazı yöntemler.. .....         | 16    |
| Çizelge.4.1. Polimerizasyon koşulları.....                                        | 42    |
| Çizelge 4.2. PGMA mikrokürelerinin elek analizi sonuçları.....                    | 45    |
| Çizelge 4.3. TGA ve DTG termogramlarının sonuçlarının gösterilmesi.....           | 78    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                       | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen kürelerin tane boyu dağılımı.....                                       | 14    |
| Şekil 2.2. Şelatlaşmış polimerlerin sınıflandırılması.....                                                                  | 19    |
| Şekil 2.3. Metakrilat monomerlerinin yapısı.....                                                                            | 21    |
| Şekil 2.4. PGMA'nın nükleofilik yer değiştirme tepkime mekanizması.....                                                     | 21    |
| Şekil 2.5. Bazı poliolefin yapıları.....                                                                                    | 23    |
| Şekil 2.6. Polimerik amidoksim ligand.....                                                                                  | 24    |
| Şekil 2.7. PE-g-GMA destekli amin ligand.....                                                                               | 26    |
| Şekil 2.8. Poli(glisidil metakrilat)-destekli pirazol, imidazol ve 1,2,4-triazol.....                                       | 27    |
| Şekil 2.9. Tiyataç der kopolimerleri.....                                                                                   | 28    |
| Şekil 2.10. Poli(hidroksamikasit) reçinesi.....                                                                             | 29    |
| Şekil 3.1. Süspansiyon polimerizasyon tekniği ile PGMA mikroküre sentezinde kullanılan düzenek.....                         | 35    |
| Şekil 3.2. Modifikasyon ve amidoksimasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği düzeneğinşematik gösterimi.....                   | 39    |
| Şekil 4.1. GMA'nın EGMA ile kopolimerizasyon – çapraz bağlanma reaksiyon mekanizması.....                                   | 43    |
| Şekil 4.2. PGMA mikrokürelerinin tane boyu dağılımı.....                                                                    | 46    |
| Şekil 4.3. GMA monomeri ile PGMA polimerinin FT-IR spektrumları.....                                                        | 48    |
| Şekil 4.4. Tekrarlanan birimlerde iki amidoksim grup içeren PGMA mikrokürelerin sentez mekanizması.....                     | 50    |
| Şekil 4.5. PGMA mikrokürelerinin modifikasyonunda % dönüşümün zamanla değişimi.....                                         | 51    |
| Şekil 4.6. 3,3-İmmünodipropilnitril ile modifiye edilmiş PGMA 400-400 cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR spektrumları..... | 53    |

| Şekil                                                                                                                       | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.7. 3,3-İminodipropilnitril ile modifiye edilmiş PGMA 200-3700 cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR spektrumları..... | 54    |
| Şekil 4.8. PGMA Mikrokürelerinin amidoksimasyon sonucu AO grup yoğunluğu.....                                               | 55    |
| Şekil 4.9. Amidoksimlenmiş PGMA 400-4000 cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR spektrumları.....                              | 57    |
| Şekil 4.10. Amidoksimlenmiş PGMA 200-3800 cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR spektrumları.....                             | 58    |
| Şekil 4.11. FT-IR spektrumları; PGMA, modifiye edilmiş PGMA ve amidoksimlenmiş PGMA.....                                    | 60    |
| Şekil 4.12. İminodiasetik asit ile PGMA mikrokürelerinin epoksi gruplarının modifikasyonunun mekanizması.....               | 61    |
| Şekil 4.13. İminodiasetik asit ile PGMA mikrokürelerinin modifikasyonunda % dönüşümün zamanla değişimi.....                 | 62    |
| Şekil 4.14. İminodiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA 400-4000 cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR spektrumları.....     | 63    |
| Şekil 4.15. İminodiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA 1500-3800 cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR spektrumları.....    | 64    |
| Şekil 4.16. PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTGA termogramaları.....                                                           | 71    |
| Şekil 4.17. 3,3-İminodipropilnitril ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTGA termogramaları.....               | 73    |
| Şekil 4.18. Hidroksilaminhidroklorikasit ile amidoksimlenen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTGA termogramaları.....           | 75    |
| Şekil 4.19. İminodiasetik asit ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTGA termogramaları.....                    | 77    |
| Şekil 4.20. PGMA mikrokürelerine ait DSC termogramı.....                                                                    | 80    |

**RESİMLERİN LİSTESİ**

| <b>Resim</b>                                                                             | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Resim 4.1. PGMA mikro kürelerinin x18 büyütme SEM fotoğrafları.....                      | 44           |
| Resim 4.2. PGMA mikrokürelerinin x 50 büyütme SEM .....                                  | 66           |
| Resim 4.3. PGMA mikrokürelerinin çap ölçümlerinin x 50 büyütme SEM<br>fotoğrafları ..... | 67           |
| Resim 4.4. PGMA mikrokürelerinin x 30 büyütme SEM .....                                  | 68           |
| Resim 4.5. PGMA mikrokürelerinin x 1500 büyütme SEM fotoğrafları .....                   | 69           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Kısaltmalar  | Açıklama                                             |
|--------------|------------------------------------------------------|
| <b>GMA</b>   | Glisidilmetakrilat                                   |
| <b>EGDMA</b> | Etilenglikoldimetakrilat                             |
| <b>TCP</b>   | Trikalsiyumfosfat                                    |
| <b>PVP</b>   | Polivinilpirolidon                                   |
| <b>BPO</b>   | Benzoilperoksit                                      |
| <b>PGMA</b>  | Poli(glisidilmetakrilat-co-etilenglikoldimetakrilat) |
| <b>AO</b>    | Amidoksim                                            |
| <b>FT-IR</b> | Forier Transform Infrared                            |
| <b>DSC</b>   | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri                    |
| <b>TG</b>    | Termogravimetri                                      |
| <b>DTG</b>   | Diferansiyel Termogravimetri                         |
| <b>SEM</b>   | Taramalı Elektron Mikroskopisi                       |

## 1. GİRİŞ

Polimer – metal şelatlaşması son 30 yılda birçok araştırmacının ilgisini çekmiş ve birçok alanda başarıyla uygulanmıştır. Polimer – metal şelatlaşmasından yararlanarak polimer yüzeylere metal adsorpsiyonu da son yıllarda üzerine çok çalışılan konulardan birisidir. Polimer-metal şelatlaşmasına dayanan adsorpsiyonlar, literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Shaulina ve arkadaşları[1], akrilik asit ile çapraz bağladıkları imidazol polimerlerini metal adsorpsiyonunda kullanmıştır. Asidik ortamda altın, platin, palasyum ve gümüş iyonları adsorpsiyonu için kullanılan polimerlerin adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonuna yönelik çalışmalarda adsorplayıcı olarak kullanılacak yüzeyin polimerlerle modifiye edildiği çalışmalar da mevcuttur.

Şelatlaştırıcı gruplar içeren hidrofilik polimerlerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon çalışmaları oldukça incelenmiştir. Bu polimerler, monomerlerinden polimerleşme veya kopolimerleşme reaksiyonları ile elde edilebildiği gibi hazır polimer üzerinde fonksiyonel grup değişimi yapılarak da elde edilebilmektedir. Modifikasyon çalışmalarına örnek olarak sulu sistemlerden  $UO_2^{+2}$  iyonu adsorpsiyon çalışmasında poli(N-vinil-2-pirolidon) ve akrilonitril birlikte ışınlanmasıyla IPN (Interpenetrating Polymer Networks) yapısı oluşturmuştur[2]. Üzerinde modifikasyon yapılan IPN yapısının şelatlaşma özelliğinden faydalanan  $UO_2^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunda kullanımı araştırılmıştır. Bununla birlikte metal iyonlarının adsorpsiyonu için lifli tip poli(vinil alkol) üzerine akrilik asit (AA) ve akrilonitril (AN)'in ön ışıma ile kopolimerizasyonu ve bunu takiben hidroksilamin ile amidoksimasyonu ile karboksil ve amidoksim gruplar içeren adsorban sentezlenmiş ve bakır ve paladyum iyonları için adsorpsiyon kapasitesi ölçülmüştür[3]. Ayrıca altın iyonları için adsorpsiyon kapasitesi incelenen poli(akrilonitril amidoksim) şelat lifleri de sentezlenmiştir[4].

Bir şelatlaştırıcı vinil monomeri glisidil metakrilat (GMA) – İmmünodiasetik asit (IDA) arasında reaksiyon oluşturulmuştur. 3 polimerik şelatlaştırıcılar PGMA – IDA, PGMA – IDA – co – metilakrilat(MA), ve PGMA – IDA – co – akrilamid(AAm) de sentezlenmiştir. Poli(GMA – IDA) hidrojenlerinin sentezi veya diğer monomerlerle

kopolimerleştirilmesi gerçekleştirilmiş ve metal iyonlarının geri kazanılması ve organik katalizör sentezi alanlarında başarıyla kullanılmıştır[5].

Polimerik materyaller, karboksil, amit, nitril, imino asetik asit, amidoksim ve amonyum grupları vb. gibi sadece iyi hidrofilik özellikleri olmayan polifonksiyonel gruplara sahiptir. Fakat sulu çözeltilerden metal geri kazanımı için bu grupları uygun yapan özellik iyi iyon değiştirici olmalarıdır[6,7].

PGMA'da orijinal özelliklerinin kalıcılığı bozulmadan, toksit gazların adsorpsiyonu ve iyon değişimi gibi fonksiyonelliğe sahip olması için kolaylıkla modifiye edilebilir. Epoksi gruplarının modifikasyon için uygun olması nedeniyle bu konu, literatürde bir çok araştırma alanı bulmuştur. Örneğin PE liflerine GMA'nın ön-ışınlama ile aşılması ile farklı imin ve aminler ile modifiye edilmiştir[8]. Ancak çalışmanın bu bölümündeki amaca uygunluğu açısından literatürde, polimer yapısında epoksi gruplar bulunduğu için poli(stiren-ko-GMA-IDA) polimerleri hazırlanarak şelat polimerler elde edilmiştir[9]. Glisidil metakrilata iminodiasetik asit bağlanmasıyla hidrofilik akrilat elde edilmiştir[10].

Uranyum deniz suyunda en fazla değerlendirilebilen metaldir. Deniz suyunda uranyumtrikarbonatın derişimi  $3\text{mg/m}^3$  ve toplam hesaplanan rezervi  $5 \times 10^9$  tondur. Uranyum deniz suyunda genellikle trikarbonat şelat formunda,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$ , bulunur[11-12]. Deniz suyundan uranyum geri kazanılması gelecekte uranyum sağlanması için en kullanışlı tekniklerden birisi olarak belirtilmiştir. Uygulanan işlemler, özellikle tasarlanan ve geliştirilen adsorbanlar, çevrede uygun koruma, dağıtım kolaylığı uranyum için yüksek seçiciliği vb., nedenlerle uranyumun yeniden elde edilmesi, zenginleştirilmesi için oldukça etkili bir metot olarak düşünülmüştür. Deniz suyundan uranyumun geri kazanılması için şimdiye kadar çeşitli organik ve inorganik bir çok adsorban sentezlenmiştir.

Amidoksim gruplar içeren adsorbanlar, deniz suyu gibi çeşitli ortamlardan, eser metallerin izolasyonu ve ayrılmaları için olanak sağlar. Amidoksim grup içeren şelatlaşmış reçineler, Schenk ve Asthemier [13] ve Egawa ve Harada [14-16]'nın

çalışmalarında uranil iyonuna karşı seçicilikleri için özellikle seçilmiştir. Bazı metal iyonları ve sabit şelatlaştırmacılarla şelatlaşabilen, fonksiyonel gruplar içeren amidoksim şelat gruplar  $[-C=NOH(NH_2)]$  ile amidoksimlenmiş şelat lif, yıkanarak ayırmayla oldukça saf metal iyonları elde etmek için kararlı şelatlaştırmacılara neden olabilen ve şelatlaşabilen bazı metal iyonları için fonksiyonel gruplar içerir. Amidoksim şelat lifler, soy metal iyonlarının ayrılması ya da zenginleştirilmesi ve deniz suyundan uranyumun geri kazanılması için oldukça kullanışlıdır. Egowa ve arkadaşları, hidroksilamin ile akrilonitril-divinilbenzen kopolimer kürelerinin reaksiyonuyla amidoksim gruplar içeren, makro ağsı şelat reçineler hazırlanmıştır. Bu reçinelerin deniz suyundan uranyum için yüksek kapasiteye sahip olduğu belirtilmiştir[14-16]. Sulu çözeltilerden uranil iyonlarının tutuklanması için dengeleştirici hidrofilik ve amidoksim grup katkılarıyla yeni kopolimerlerin hazırlanması ve özelliklerinin Güven ve arkadaşları tarafından yapılan bir çok çalışma bulunmaktadır[17]. Amidoksim grup içeren küresel reçineler, boncuklar, lifler ya da dokusuz şelatlaşmış adsorbanlar kullanılarak deniz suyundan uranil iyonlarının adsorpsiyonunu içeren çalışmalar, bu grupların özellikle uranyum (VI) ve bazı metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve güçlü adsorpsiyon kabiliyetinin yanında oldukça yüksek seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu tür adsorbanların işlenebilirliği de kolaydır. Böylelikle amidoksim şelat fonksiyonel grubunu içeren lifli polimerik adsorbanlara gelecekte deniz suyundan uranyumun geri kazanılması için oldukça umut verici bir metot gözüyle bakılmaktadır. Bu adsorbanlar mikroküre formunda da bulunabilmektedir. Mikroküreler, bilim dünyasına girdiğinden günümüze kadar geçen zamanda, eczacılığa ait olan kontrollü çözme, kimyasal bağışıklık ve hücrelerin enkapsülasyonu için enzim tespit edilmesi ve biyokimyasal alanda geniş uygulama alanı bulmuştur. Son zamanlarda makro geçirgen mikroküreler, bazı metal iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır.

Bu bilgiler ışığında yapılan bu çalışmada, özellikle uranil gibi ağır metal iyonlarının deniz suyu ve sulu sistemlerden ayrılması, geri kazanılması ve zenginleştirilmesi için tekrarlanan birimlerinde iki amidoksim fonksiyonel grup içeren polimerik mikrokürelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Öncelikle destek materyali olarak süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile GMA monomerinden PGMA mikroküreleri sentezlenmiştir. PGMA mikrokürelerinde bulunan epoksi grupları 3,3-İmmindipropilnitril ile modifiye edilmiştir. Daha sonra PGMA mikrokürelerinin epoksi birimlerine bağlı iki nitril grubunun hidroksilaminhidroklorür ile amidoksim gruplarına dönüşümü sağlanmıştır. Böylece amidoksim fonksiyonel gruplarını içeren mikroküre formunda şelat polimer elde edilmiştir. Bu mikroküreler uranil iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilir.

Daha sonra ise süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PGMA mikrokürelerinin epoksi grupları İmmindiasetik asit ile modifiye edilerek ikinci bir şelat polimer elde edilmiştir. Bu mikroküre formundaki şelat polimerler ise kolon tekniğinde kolon dolgu maddesi olarak kullanılmak suretiyle biyomolekül adsorpsiyonunda kullanılabilir.

Bu çalışmaların her aşamasında, yapısal karakterizasyon için Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi, yüzey karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve ısısal karakterizasyon için Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİ

### 2.1. Süspansiyon Polimerizasyonu

Küçük monomer damlacıklarının süspansiyon ortamında dağıtılarak, polimerizasyonun bu ortamda gerçekleştirilebileceği düşüncesi, ilk olarak 1910 yılında ortaya atılmıştır [18,19]. Bu yöntemle ticari amaçlı üretilen ilk polimer, poli (vinil kloroasetat) olmuştur [20].

Süspansiyon polimerizasyonu, başlangıcından beri hızlı bir ilerleme göstermiş olup, günümüzde ticari öneme sahip poli(metil metakrilat), poli(vinil klorür), poli(vinil asetat) ve polistiren en çok bu yöntem ile elde edilmektedir.

Süspansiyon polimerizasyonu yönteminde; monomer, uygun bir dağıtma ortamında (genellikle su içerisinde) süspansiyon haline getirilir. Başlatıcı, suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak, monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon kararlılaştırıcıları ile, süspansiyonun kararlılığı sağlanır. Bu yöntemde; sistem parametrelerinin (kararlılaştırıcı derişimi, karıştırma koşulları, sıcaklık v.b.) ayarlanmasıyla, 50  $\mu\text{m}$ ' den 2000  $\mu\text{m}$ ' ye kadar istenilen çapta polimer kürelerinin eldesi mümkün olmaktadır [21]. Ancak ürün polimerin dane dağılımı genellikle geniştir.

Süspansiyon polimerizasyonu, temelde uygun bir ortam içerisinde yürüyen kütle polimerizasyonudur. Her monomer damlacığı yeterli başlatıcı içerir ve ısıtılırsa diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Reaksiyon hızı, kütle polimerizasyonuna göre daha yüksektir. Sonlanma ve zincir aktarımı yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır.

Bu yöntemin kütle polimerizasyonuna göre avantajları; düşük ortam viskozitesi, iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün çok iyi yapılabilmesi ve daha homojen bir molekül ağırlık dağılımı elde edilebilmesidir. Ayrıca dağıtma ortamı olarak

kullanılan suyun ucuz olması yanında, yanma, patlama ve toksik etkisi de yoktur. Ancak, sürekli karıştırma gerektirmesi, süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesi, veriminin düşük olması, ürünün yüzeyine adsorbe olan kararlı kılıcı maddelerin ürünü kirletmesi, ve homojen kopolimer kompozisyonunun elde edilmesinin zor olması bu yöntemin, kütle yöntemine göre dezavantajları olarak sayılabilir.

Süspansiyon polimerizasyonunun emülsiyon polimerizasyonuna göre önemli avantajları ise; ürün tanecik boyunun daha kolay ayarlanabilmesi, istenilen boy ve dane dağılım aralığında ürün elde edilebilmesidir. Ayrıca, katkı maddelerinin neden olduğu kirlenme, emülsiyon polimerizasyonuna göre daha az olup, ürün daha ucuz ve daha basit ayırma ve saflaştırma işlemleri gerektirir.

Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli noktalardan birisi; polimer yığılmasının önlenmesidir. Monomerin yaklaşık % 10-20' si polimere dönüştüğünde monomer küreleri, polimerin varlığı nedeniyle daha viskoz ve yapışkan hale gelir. Eğer gerekli önlem alınmazsa, yaklaşık % 50 dönüşümde, tanecikler son derece yapışkan bir hal alırlar ve yığılma sonucu bütün ortam bir blok haline dönüşebilir [22].

### **2.1.1. Süspansiyon polimerizasyonuna etki eden faktörler**

Süspansiyon polimerizasyonun temel ilkesi; kararlı bir süspansiyon ortamının oluşturulması ve polimerizasyon esnasında bloklaşmanın önlenmesidir.

Süspansiyon polimerizasyonunda tanecik oluşumu, üç devrede incelenebilir. İlk devrede sıvı-sıvı dispersiyonu vardır; sıvı monomer, sürekli faz içerisinde küçük damlacıklar halinde dağıtılır. Monomer damlacıkları karıştırma ve katkı maddeleri ile kararlı kılınır. İkinci devrede, damlacıkların viskozitesi dönüşüm arttıkça artar. Karıştırma ile dağıtılan damlacıklar, birbirleri ile çarpışarak tekrar birleşir. Monomer/polimer damlacıklarının bu dinamik dengesi, oluşan tanecik boyutunu

belirler. Üçüncü devrede ise; polimer küreleri katıdır ve daha fazla yapışmazlar. Tanecik teşhis noktası (particle identity point) olarak tanımlanan bu noktadan sonra, polimer kürelerinin vizkositesi çok yüksektir. Daha fazla büyüyemezler ve çapları sabit kalır [23].

Sürekli fazda monomer damlalarının kararlı bir şekilde dağıtılması için bazı koşulların sağlanması gereklidir [24]. Bunlar;

\*Sürekli ortam ve dağılmış damlalar arasında damlacıkların ani birleşmesini önleyecek olan koruyucu bir film tabakasının bulunması,

\*Karıştırma hızı ve pervane şekil ve büyüklüğü ayarlanarak yığılmaların önüne geçilmesi,

\*Yoğunluk farkından dolayı iki faz oluşumunu önlemek için, karıştırma hızının iyi ayarlanmasıdır.

Birbiriyle karışmayan iki sıvının mekanik olarak karıştırılması ile sürekli bir faz ve bu sürekli faz içinde dağılmış küçük damlacıklardan oluşan iki ayrı faz oluşturulmaktadır. Bu damlacıkların sürekli olarak birleşme eğilimine rağmen, sabit bir dağıtma hızı korunursa sistemde dinamik bir denge durumu ortaya çıkar. Bu dengede, boyut dağılımına etki eden birçok faktör bulunmaktadır [24]. Bunlar;

#### i) Geometrik faktörler

\*Reaktör: tipi, büyüklüğü, yüksekliğinin çapına oranı

\*Karıştırıcı: tipi, yerleşimi, karıştırıcı çapının reaktör çapına oranı

\*Tampon levhalar (baffle): reaktörün iç yüzeyinde girdap sayısını arttıracak tampon levha olup olmaması, tipi, yerleşimi, büyüklüğü ve sayısı.

## ii) Çalışma parametreleri

- \*Başlatıcı türü ve derişimi, ilave zamanlaması,
- \*Polimerleştirme süresi,
- \*Oksijen varlığında/yokluğunda çalışma,
- \*Monomer/başlatıcı oranı,
- \*Karıştırıcı hızı,
- \*Monomer/su fazı oranı,
- \*Polimerleştirme sıcaklığı, ısıtma programı,
- \*Kararlı kılıcının tipi, derişimi ve ilave zamanı,
- \*Monomerin ilave şekli ve zamanlaması,

## iii) Süspansiyon ortamının fiziksel karakteri

- \*Dağılan faz ve dağıtma fazı arasındaki ara yüzey gerilimi,
- \*Dağılan faz ve dağıtma fazının yoğunluğu,
- \*Dağılan faz ve dağıtma fazının viskoziteleri,
- \*Kararlılaştırıcının dağılan faz damlacıklarının yüzeyini kaplama derecesi,

Tanecik boyutu, dağılımı ve morfolojisi, polimerin eldesini, depolanmasını işlenmesini ve uygulama özelliklerini etkilediği için çok önemlidir.

## Reaktör

Süspansiyon polimerizasyonu için reaktör tasarımı, diğer reaktör tasarımlarından oldukça farklıdır. Reaktörler genellikle, paslanmaz çelikten veya cam ile kaplanmış paslanmaz çelikten yapılır. Reaktör materyali seçilirken, polimerizasyonda kullanılacak olan kimyasal maddelerin özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Polimerizasyon işlemlerinde genellikle cam ile kaplanmış çelikler tercih edilir[25]. Bunun nedenleri; kimyasal inertliği sağlamak, korozyonu önlemek, diğer çeliklerde gözlenen yüksek orandaki yapışmaya ve polimerin bloklanmasına engel olmaktır.

Ayrıca cam ile kaplanmış reaktörlerde üretilen polimerin reaktörden ayrılması, çelik yüzeylere göre daha kolay ve hızlı olmaktadır.

Polimerizasyon sırasında açığa çıkan ısıнын uzaklaştırılması için genellikle ceket kullanılır. Bunun nedeni; karıştırma düzeninin bozulmamasıdır. Isıtma için yağ veya buhar kullanılırken, soğutma için su tercih edilir. İstenilen ürün özelliklerine ulaşılabilmesi için, karıştırma düzenini etkileyen reaktör tipi ve boyutları, karıştırıcı tipi, tampon levhaların boyutları ve sayısı gibi parametrelerin ayarlanması gereklidir. Genelde, pervane veya türbin tipi karıştırıcılar kullanılır [21].

Günümüzde süspansiyon polimerizasyonu konusundaki çalışmalar, dar dane dağılım aralığına sahip kürelerin elde edilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Tanecik boyunu etkileyen parametrelerin bazıları (reaktör geometrisi, karıştırıcı türü, karıştırma hızı, süspansiyon kararlı kılıcının yapısı ve derişimi, su/monomer oranı gibi) kontrol edilebilir olmasına karşın, diğerleri (monomer ve su fazlarının viskoziteleri ve yoğunlukları gibi) kontrol edilemezler. Bu nedenle, dar dane dağılım aralığında tanecik eldesi, reaktör tasarımının son derece eksiksiz olmasını gerektirir.

#### Karıştırma hızı

Süspansiyon polimerizasyonda birleşme ve yığılmayı önlemek için yeterli karıştırma hızı ve düzeni sağlanmalıdır. Karıştırma hızı ve düzeni aynı zamanda tanecik boyu ve dağılımını belirler. Ayrıca iyi bir karıştırma ile, sıcaklık kontrolü de iyi yapılabilir. Bu şekilde, ürünün molekül ağırlığı da iyi bir şekilde ayarlanabilir [24,26-27];

Nilson ve arkadaşları [28] yaptıkları bir çalışmada karıştırma hızını 350 den 700 devir/dak' ya çıkarttıklarında monomer damlalarının küçük ve tanecik dağılımının dar olduğunu gözlemiştir. Ayrıca karıştırma hızını 200 devir/dak dan 500 devir/dak' ya çıkartmışlardır. Başlangıçta damla büyüklüğü azalmış, ancak 500 devir/dak' dan 800 devir/dak' ya çıkardıklarında damla büyüklüğü artmıştır.

Genelde damla büyüklüğü karıştırıcı hızına karşı grafiğe geçirildiğinde, tipik bir U şekli verir [29]. Ayrıca karıştırma hızı arttıkça, polimerin gözenekliliği de artar [30].

#### Monomer - su oranı

Süspansiyon polimerizasyonunda ayarlanması gerekli diğer bir parametre de monomer/su oranıdır. Ortam viskozitesinin artmasını, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün zorlaşmasını önlemek amacıyla, monomer/su oranı 1/4-1/1 arasında olmalıdır. Reaksiyon ilerledikçe organik faz viskozitesinin değişimine bağlı olarak, ara yüzey gerilimi değişir ve bu durum tanecik boy ve dağılımını önemli derecede etkiler.

Monomer/su oranı, 1/1 oranından 1/9 oranına kadar değiştirilerek (1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/7, 1/8, 1/9), monomer/su oranında mikrokürelerin boyut ve şekline etkisi araştırılmıştır. Bu oran 1/1 ve 1/5 değerleri arasında tutulduğunda polimerizasyonun yığılmayla sonuçlandığı, 1/5 ve 1/9 değerleri arasında ise şekilsel bozukluklarla birlikte polimerizasyon veriminin düştüğü de gözlenmiştir. Monomer/su oranının düşük değerlerde tutulması, polimerizasyon ilerledikçe vizkozitede oluşabilecek artışı azalmakta ve bloklaşmanın önüne geçilmesini sağlamaktadır[31].

#### Sıcaklık

Diğer polimerizasyonlarda olduğu gibi, süspansiyon polimerizasyonunda da sıcaklık kontrolü son derece önemlidir. Polimerizasyonun başlatılabilmesi için önce, reaktörün belli bir sıcaklığa ısıtılması daha sonra polimerizasyonun gerçekleşmesi ile ortaya çıkan ısının uzaklaştırılması gerekir. İstenilen ürün özelliklerine göre belli bir sıcaklık programı uygulanmalı ve sıcaklık kontrolü çok dikkatli yapılmalıdır.

Sıcaklık, çarpışan damlacıkların kinetik enerjisini, polimerik kararlı kılıcılarının sudaki çözünürlüğü ve polimer kürelerinin yüzeyine adsorblanmasını etkileyerek, oluşan ürünün tanecik boyu üzerinde etkili olur.

Allsopp [30]'un yaptığı çalışmada sıcaklığın artması, kolloidal kararlılığı azaltarak erken kümeleşmelere neden olmuş, tanecik boyu artarken, sayısı azalmıştır. Sonuçta az gözenekli küreler elde edilmiştir.

### Kararlılaştırıcılar

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer küreciklerini dağıtmak, yığılma ve bloklaşmayı önlemek için kararlılaştırıcılar kullanılır. Bu maddeler, tanecik çapını ve şeklini etkilemekle kalmaz aynı zamanda elde edilen ürünün saydamlığına da etkiler.

Süspansiyon kararlılaştırıcılar tipi ve derişimi, ürünün morfolojik özelliklerinin (tanecik boyu ve dağılımı, şekli, yüzey özellikleri ve gözenek gibi) belirlenmesinde anahtar bir faktördür.

Önceki çalışmalar [20,32], suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin yığılmayı önlediğini göstermiştir. Daha sonraki çalışmalar [33-35] ile pudra, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatları, silikatları, fosfatları, sülfatları gibi suda çözünmeyen ince toz halindeki inorganik maddelerin de, benzer dağıtma etkisini gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, süspansiyon kararlılığı için sistemin viskozitesinin artmasından çok, adsorbsiyonun etkinliğinin önemli olduğunu göstermektedir [29].

Süspansiyon polimerizasyonunda üç tip kararlılaştırıcı kullanılır [36-38].

Bunlar:

\*Suda çözünen organik polimerler: doğal veya sentetik polimerler

\*Suda çözünmeyen ince toz halindeki organik maddeler (kolloidal

süspansiyon kararlı kılıcısı): Mg, Ca, ve Al tuzları

\*Karışık kararlılaştırıcı: Organik polimerlerle birlikte inorganik toz maddeler.

Munzer ve Trommsdorff [37]'un çalışmalarında geniş bir kararlılaştırıcı listesi verilmiştir,

Çizelge 2.1. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan bazı kararlı kılıcılar [37].

| Polimer                             | Kararlı Kılıcılar                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poli(vinil klorür) ve Kopolimerleri | jelatin, hidroksipropil metil selüloz, metil selüloz, poli(vinil alkol)                                                                                                                                                        |
| Stiren                              | jelatin, metil selüloz, poli(akrilik asit) ve tuzları, nişasta, Poli(vinil alkol), Poli(vinil pirolidon), toprak alkali fosfatlar, karbonatları ve siliatları, hidroksimetil selüloz                                           |
|                                     | Çinko oksit, magnezyum hidroksit ve siliatları, hidroksimetil selüloz, çinko oksit, magnezyum hidroksit ve siliatları, sodyum dodesilbenzen sülfonat, hidroksiapatit [ $3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] |
| Akrilik reçineler                   | gliserol, glikoller, poliglikoller, magnezyum karbonat, sodyum alkilsülfonat                                                                                                                                                   |
| Poli(vinil asetat)                  | hidroksietil selüloz, poli(vinil alkol)                                                                                                                                                                                        |

Polimerik kararlı kılıcılar, su fazında çözündüğünde iki şekilde etki eder [32]. Birincisi monomer damlası ve su arasındaki ara yüzey gerilimini azaltarak, damlaların dağılmasını sağlar. İkinci olarak, kararlı kılıcı molekülleri monomer damlalarının yüzeyinde adsorblanarak, çarpışma olduğu zaman birleşmeyi önleyen ince bir film tabakası oluşturur.

Kararlılaştırıcı olarak inorganik tozların, organik polimerlere göre bazı avantajları vardır [23]. Bunlar:

\*İnorganik toz kararlılaştırıcı, seyretik asitlerde kolayca çözündükleri için polimer yüzeyinde bir kirlilik yaratmazlar. Süspansiyon polimerizasyonunda taneciklerin saydamlığı önemlidir. Reaksiyona girmeyen monomer kolayca temizlenebilir.

\*Üretilen polimerin, reaktör duvarında ve diğer kısımlarında yığılmasını önlerler

\*Genellikle ucuzdurlar

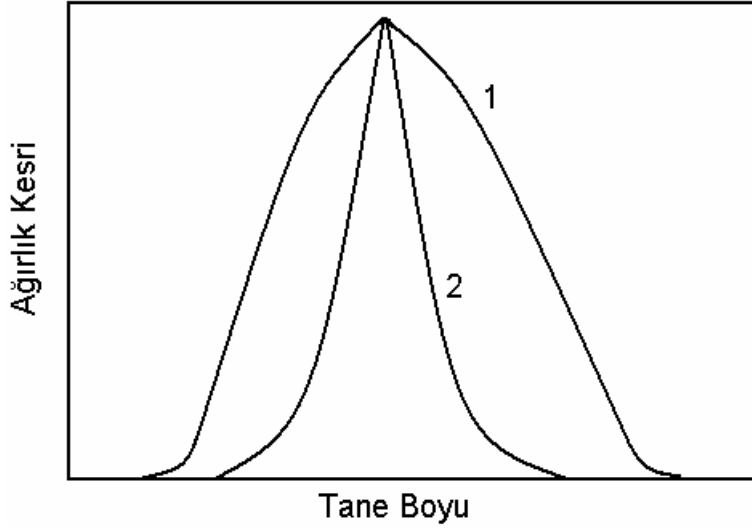
\*Çevre kirlilemeleri azdır

İnorganik tozların, süspansiyon polimerizasyonunda etkili bir kararlı kılıcı olabilmesi için, toz ve dağılmış faz arasındaki temas açısını 50° den fazla olması gerekir. Eğer bu açı 50° den küçük ise, damla kararlılığı azalır ve dispersiyon bozulur [23].

Kararlı kılıcının molekül ağırlığı ve derişimi de tanecik boyunu ve gözenekliliğini etkiler. Winslow ve ark. [35] polimerik kararlı kılıcıların molekül ağırlığı ve koloidal süspansiyon kararlı kılıcı derişiminin, ürün tanecik boyunun azalmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Nilsson ve ark. [28] yaptıkları çalışmada kararlı kılıcı olarak poli( vinil alkol) kullanmışlardır. Poli(vinil alkol)ün derişimindeki artışa bağlı olarak tanecik boyu küçülmüştür.

## **2.2. Tane Boyu Dağılımının Belirlenmesi – Elek Analizi**

Tane boyu dağılımı ve morfolojisi, mikrokürelerin depolanmasını, işlenmesini ve uygulama özelliklerini belirler[22]. Bu nedenle ortalama boy ve boy dağılımının belirlenmesi, süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen mikroküreler için önemli bir husustur. Genellikle elde edilen ürün için Şekil 2.1’deki gibi bir ağırlık kesri – boy grafiği oluşturulur.



Şekil 2.1. Süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen kürelerin tane boyu dağılımı

Süspansiyon sisteminin düzenine bağlı olarak değişik eğriler elde edilir. Örneğin Şekil 2.1'deki 1 eğrisi iyi bir sonuç değildir. Çünkü her boydan tanecik içerir yani çok geniş bir dağılım mevcuttur. 2 eğrisi ise daha dar bir dağılım gösterir. Bu grafikten elde edilen ortalama boy  $D$ , Eş.2.12. ile verilir.

$$D = \sum_{i=1}^n X_i \cdot D_i \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte  $X_i$ , belirli bir boyuta sahip taneciklerin kesrini,  $D_i$  ise bunların sahip olduğu boyutu göstermektedir. Eğer polimerizasyon sonucunda elde edilen küreler aynı boyda ise monodispers (eş boyutlu) olarak adlandırılır. Bir partikül topluluğunun monodispers olup olmadığını belirtmek için değişim katsayısı (coefficient of variation, CV) adı verilen kriterden yararlanılır[39].

$$CV = \frac{SD}{D} \times 100 \quad (2.2)$$

SD :  $D_i$  boyutuna sahip küreler için standart sapma

$\bar{D}$  : Ortalama küre çapı

CV derğeri 1'den küçükse mikroküre topluluğı monodisperstir. Ancak süspansiyon polimerizasyonu ile her zaman monodispers küre sentezlenmemektedir.

Süspansiyon polimerizasyonu, damlaların birleşmesi veya ayrılmasına yol açan bir türbülans ortamında gerçekleşir[40]. Coulaloglou ve Tavlarides, bunun arayüzey gerilimi ve film oluşumundan kaynaklandığını belirtmişlerdir[41]. Alvarez ve arkadaşları ise ortalama tane boyu ve molekül ağırlığını belirlemek üzere damla viskozitesi ve viskoelastik etkiyi de içeren bir denge popölasyon yaklaşımı geliştirmişler ve bunun sonucunda yüksek kararlı kılıcı konsantrasyonlarında ve karıştırma hızlarında monomer/su oranının azaltılması ile polidispersitenin düşürülebileceğini gözlemişlerdir[42]. Azad ve Fitch, düşük molekül ağırlıklı, suda çözünebilen katkı maddelerinin tane boyu dağılımına etkisini incelemişler ve bu maddelerin boy dağılımında belirgin bir daraltma göstermemesine rağmen belirli bir boyuttaki mikrokürelerin yüzdesini artırdığını belirtmişler[43].

Polimerizasyonlarda elde edilen maddelerin parçacık iriliğı tayini için bir çok farklı yöntem kullanılmaktadır. Maddelerin tane boyutlarına ve vasıflarına bağılı olarak Çizelge 2.2'de verilen tekniklerden birisi kullanılarak tane boyutu tayini yapılabilir.

Tane boyutu analizinde elek kullanımı popöler bir yöntem olmakla birlikte 40 µm'den daha küçük boyutlardaki maddelerin (tozların) daha küçük gözenekli eleklerle elenmesi ekonomik açıdan dolayı, yaygın olarak kullanılmaz.

Çizelge 2.2.Parçacık iriliği analizinde kullanılan bazı yöntemler

| Yöntem                    | Yaklaşık Tane Boyutu ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------------|----------------------------------------|
| Elek analizi              | 100000 – 40                            |
| Elutrasyon                | 50 – 5                                 |
| Mikroskopi (ışık)         | 50 – 0,25                              |
| Sedimentasyon (yerçekimi) | 20 – 1                                 |
| Sedimentasyon (santrifüj) | 5 – 0,05                               |
| Mikroskopi (elektron)     | 1 – 0,005                              |

Deney eleği tane iriliğini ölçmede kullanılan bir alettir. En yaygın şekli tellerin örülmesiyle elde edilen küçük, orta gözenekli eleklerdir. Bu nedenle tel örgü yerine metal levhalarda açılan deliklerle elek yapılır. 4 inch'den 37 mikrona kadar katı tanelerin büyüklükleri, hızlı ve verimli ölçümleri, deney elekleri ile ölçülebilir. 37 mikrondan küçük gözenekleri katı taneciklerle tıkanabilir.

### 2.2.1.Elek analizi uygulanacak maddeler

Elek analizi uygulanacak maddeler, kaba parçalar (taş ve kömür gibi) veya ince parçacıklar içeren (örneğin toz halinde boya ve kil gibi) maddelerden oluşabilir. Bu maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. Bir maddenin özelliklerine ait bilgiler, o maddenin elenme karakteristikleri hakkında bilgi vermeye yardımcı olduğundan bu özellikler olabildiği kadar araştırılıp belirlenmelidir. Bu nedenle numune türüne göre literatürde verilen standartlarla da belirtildiği gibi uygun bir elek analiz yöntemi seçilir.

Elek analiz yapılacak maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmemesinin önem taşıdığı daha önce de belirtilmiştir. Elek analiz yönteminde maddelerin, yoğunluk (etkin parçacık yoğunluğu, görünür kütle yoğunluğu), kolay ufalanma özelliği, aşındırıcı özelliği, nem, aşındırıcı özellikler, higroskopik özellikler, kuruma, parçacık şekli, tane büyüklüğü dağılımı, kohezyon özelliği, manyetik ve elektrostatik özellikleri analizi etkileyebilmektedir.

### 2.2.2. Eleme süresini etkileyen faktörler

Diğer ayırım işlemlerinde olduğu gibi, elemelerde de duyarlı bir ayırım yapılamaz. Elek açıklığından küçük olan birkaç tane, büyük tanelere yapışabilir veya açık bir delik bulamadığından ya da daha küçük açıklıklarla karşılaştığından, elek üstünde kalabilir. Buna benzer şekilde, elekte daha küçük açıklıklarla karşılaştığından, elek üstünde kalabilir. Buna benzer şekilde, elekte daha büyük taneler de elek altına geçebilir. Bu gibi aksaklıklardan dolayı, eleme işleminin tamamlanacağı kesin bir süre tayini yoktur. Eleminin bitiş noktası, denemelerle tayin edilir. Eleme süresi ise aşağıda verilen faktörlere bağlıdır:

- Maddenin özellikleri, örneğin; incelik, tane şekli, tane büyüklüğü dağılımı v.s.
- Eleğe koyulan numune miktarı
- Eleenecek maddenin yoğunluğu
- Eleğin anma elek açıklığı
- Havanın nemi

Eleme ile boyut analizinin yapılabilmesi çok önemlidir. Alternatif metotlar içinde en uygun elek analizidir. Hızlı ve güvenilir olması, endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Numunede tane iriliğinin dağılımı elek analizi ile tayin edilebilir ve kısımlara ayrılabilir. Bu kısımlar bağımsız hale getirilerek kirlenmeleri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimleri önlenir. Kısımlara ayrılan numune bağımsız bir şekilde istenirse analiz edilebilir. Bir çok endüstriyel hammadde ve ürünlerin tane iriliği dağılımı, belirli aralıklarda standardize edilir.

Parçacıkların tane boyu dağılımlarının belirlenmesinde çeşitli eleme yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler, el ile eleme, makine ile eleme, tozların giderilmesi ve yaş eleme şeklinde sınıflandırılabilir. Elek analizinde elde edilen verileri sunmak için çeşitli yollar kullanılır. Genellikle kümülatif yüzde grafikleri veya tabloları kullanılmaktadır.

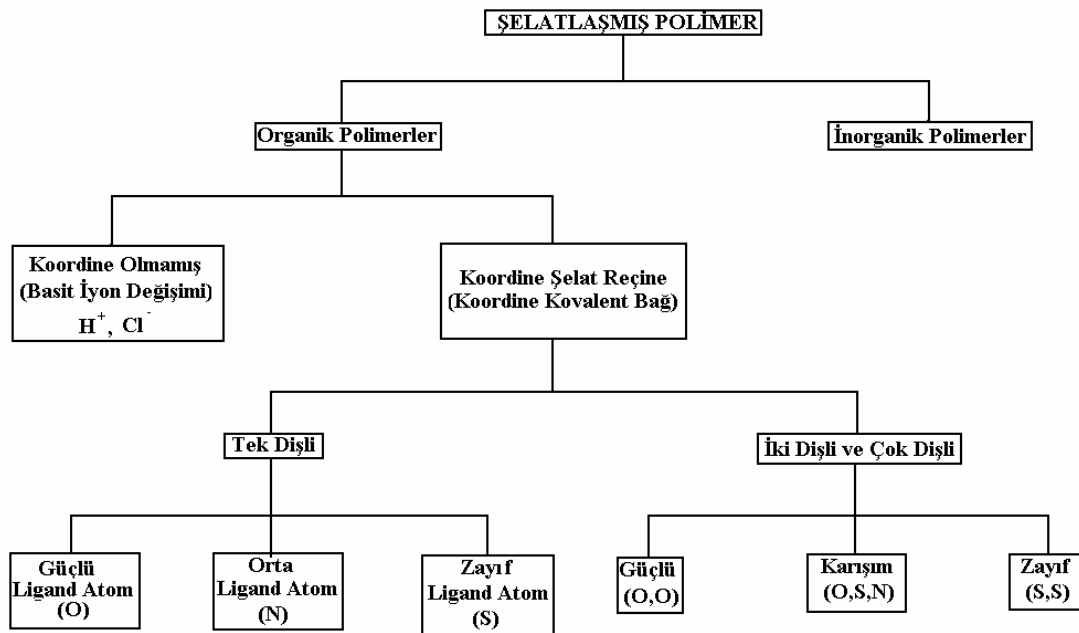
### 2.3. Şelat Polimerlerin Genel Özellikleri

Çevre kirliliği ve ekonomik açıdan. hidrometalurji ve diğer endüstrilerin atık sularında bulunan ağır metal iyonlarının miktarını azaltmak, metal iyonlarını uzaklaştırmak, geri kazanmak ve zenginleştirmek gerektiğinden, bu metal iyonlarını seçici, özel iyon değiştirici reçinelere ya da adsorbanlara duyulan ilgi artmaktadır[44].

Bilinen iyon değiştirici reçinelerin seçiciliklerinin yetersizliği belirli iyon seçici özelliğe sahip polimerlerin bulunmasına ve geliştirilmesine sebep olmuştur. Gerçekte bu polimerler, belirli iyonlar ile kompleksleşme ve şelatlaşma özelliğine sahip bileşiklerdir. Şelatlaşmış bir polimer gerçekte iki bileşenden oluşur. Bu bileşenler, şelatlaşan bir grup ve bir polimer matrisidir. Her iki bileşenin özellikleri esas alınarak, şelatlaşmış polimerin tasarımı ve sentezi gerçekleştirilmelidir. Şelatlaşma özelliğine sahip bu polimerik türler, Skogseid'in potasyum iyonları için seçici dipikrilamin grupları içeren modifiye polistiren sentezi ile başlamıştır [45]. Bunu, farklı türde polimerik matrislere iyon değiştirici özeliğe sahip, değişik şelat gruplarının katılması takip etmiştir [46]. Bundan sonra iyon seçici özelliğe sahip, şelatlaşmış iyon değiştirici polimerler sürekli olarak gelişim göstermiştir. Günümüzde, amidoksimler, aminokarboksilik asitler, schiff bazları, hidroksamik asitler, ditiyokarbomatlar, tiyoller, taç eterleri vb. ligandları içeren çok sayıda şelatlaşmış polimer, hem organik hem de inorganik türdeki polimerik destek veya matrise bağlanmıştır [37,46-47].

Kompleksleşmiş ve şelatlaşmış polimerlerin artmakta olan yararları ve uygulamaları, geçiş metallerinin yanında, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının ayrılmasında, ön düzenleme çalışmalarında ve nükleer kimyada, su ve atık su işlemlerinde, kirlilik kontrolü ve endüstriyel işlemlerde, hidrometalurjide ve bir çok alanda çeşitli muhtelif uygulamalarda da kullanılmaktadır.

Deniz suyunda bir metal iyonu, çeşitli anyonlar ile birleşerek ya bir hidrat iyonu ya da bir kompleks tür halinde bulunur. Bir metal iyonunu ekstrakte edilebilir bir türe dönüştürmek için yükü nötralize edilebilmeli ve hidrasyon suyunun bir kısmı veya tamamı yer değiştirmelidir. Bu nedenle metal türlerinin doğası ekstraksiyon sistemlerinde özellikle önem taşımaktadır. En önemlisi fonksiyonel grubun niteliği ve donör atomun çözelti içinde metal iyonları ile şelat oluşturma yeteneğidir. Bu özellik, şelatlaşmış polimerleri sınıflandırmanın temelini oluşturur. Ayrıca, şelatlaşmış polimerleri Şekil 2.2.'deki gibi sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırma metodu, küçük çapta genelleme yapılarak hazırlanmıştır. Gerçekte bazı polimerler deneysel koşullara bağlı olarak birden çok sınıfa ait olabilirler.



Şekil 2.2. Şelatlaşmış polimerlerin sınıflandırılması

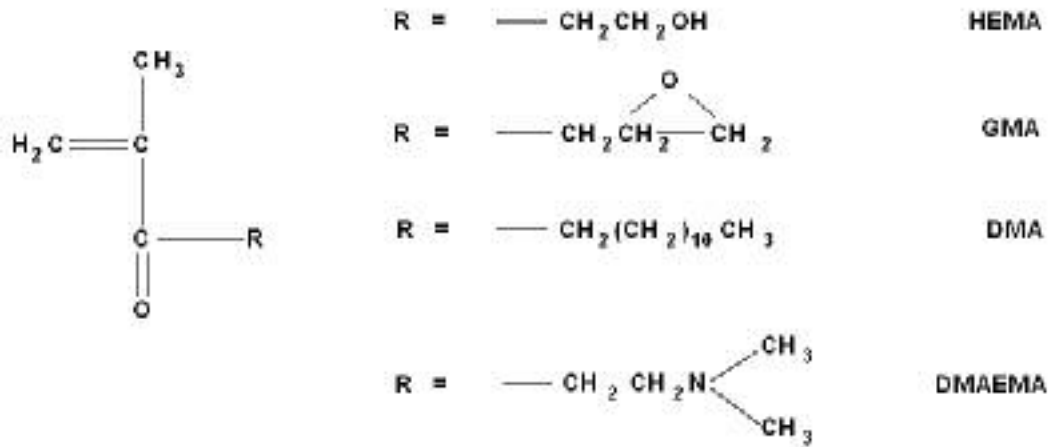
### 2.3.1. Yaygın kullanılan şelat polimerler

Doğal ve sentetik kökenli Poli(akrilamid), poli(etilenglikol), agar ve selüloz gibi çeşitli polimerik materyaller metal iyonlarının uzaklaştırılması, ayrılması ve geri kazanılması için kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda en yaygın kullanılan sentetik polimerik maddeler polimetakrilallar, poliolefinler, polistiren ve silikadır.

### Metakrilat polimerleri

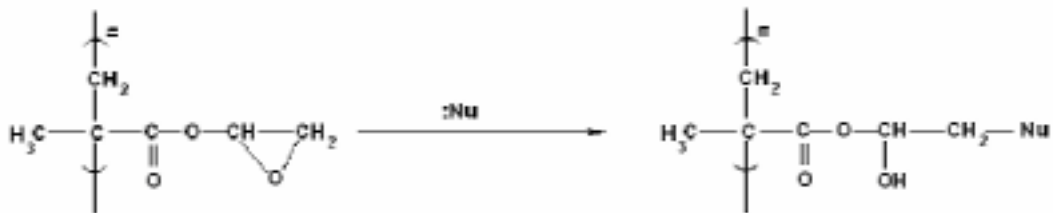
Metakrilat monomerleri, birçok farklı esterleşmiş veya amitleşmiş guruplu birimler ile genel metakroil yapısını içerir. Bu gruplar polimerizasyondan sonra, polimer ana zincirine asılı gruplar olarak farklı şekilde polimerin özelliklerini etkileyeceklerdir. En çok kullanılan metakrilatlar, bazı temel özelliklere sahiptir. Karbonil grubu, özellikle polistiren ve poliolefinlerle karşılaştırıldığında daha çok hidrofilik karaktere sahiptir. Esterin veya amit gruplarının hidrofilik ayrılması için duyarlılığa sahiptir. Fakat bu eğilim, belirli bir derece için, polimer ana zincirinde aynı karbon atomuna bağlı metil grubu tarafından ortadan kaldırılır. Bu metil grupları, metakrilatları kendisine yakın olan akrilat monomerlerinden ayırır ve bununla birlikte karbonil grubu üzerine ataklar için sterik engel sağlamasından dolayı da önemlidir. Ester/amit bağlı fonksiyonelliklerin, uzunluk, dallanma, hidrofillik vb. gibi boyut ve özellikleri (karakteristikleri) aynı zamanda hidrolitik kararlılığı da etkiler. Fakat metakrilatlar genellikle akrilat benzerlerinden daha kararlıdır. Metakrilik polimerler, bir çok çözücüye karşı inerttir ve çapraz bağlanma ile çözücüye karşı bu kararlılık daha da yükseltilebilir.

Metakrilatlar, aşağıda gösterildiği gibi çok yönlüdür ve ticari olarak elde edilebilir çok sayıda hidrofilik, hidrofobik, fonksiyonel ve reaktif monomerler bulunmaktadır. Reaktif monomerler, ya polimerizasyondan önce bir reaktif ile başka bir monomere dönüştürülebilirler, ya fonksiyonel gruplu yeni maddelerin sentezinde doğrudan kullanılabilir, ya da polimerizasyon sonrası başka fonksiyonelliklere dönüşümünde dolaylı olarak kullanılabilirler. Özellikle bu tür modifikasyonlar için uygun olan monomerler metakrilik asit, metakroilklorür, 2,3.epoksipropil metakrilat (glisidil metakrilat; GMA), hidroksietil metakrilat (HEMA), Dimetil amino etil metakrilat (DMAEMA) , Dodesil metakrilat (DMA)'dır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Metakrilat monomerlerinin yapısı

GMA polimerleri içindeki asılı epoksi grupları, önceden hazırlanan desteklere yeni fonksiyonellikler kazandırmak için kolay bir yol olarak önerilir. Epoksi grubu, yüksek bir reaktivlik ve çok sayıda reaksiyona girme yeteneği ile karakterize edilir. Bu reaktivliğin sebebi, üç üyeli gergin halkanın varlığıdır. Epoksitler, halka açılması reaksiyonuyla nükleofilik reaksiyon verir (Şekil 2.4) ve reaktivlik sırası  $\text{RS} \rightarrow \text{RSH} = \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} > \text{RO} \rightarrow \text{ROH}$  şeklindedir.



Şekil 2.4. PGMA'nın nükleofilik yer değiştirme tepkime mekanizması

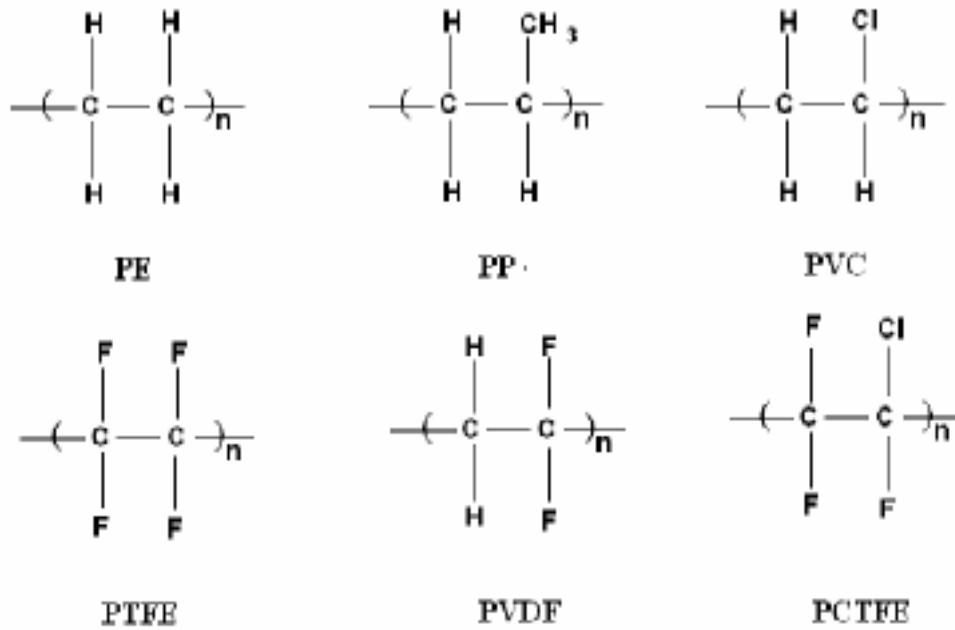
P(HEMA) polimerinin modifikasyonu Kahovec ve arkadaşları tarafından kapsamlıca araştırılmıştır [48]. Ayrıca aminler ve diğer grupların bağlanmasında epiklorohidrin ile epoksilenmiş poli-HEMA reçinelerini ara ürünler olarak kullanmışlardır [48,45]. Daha çok işlevsellik kazandırmak için uygun epoksi-grup tabanlı metakrilat reçineleri, GMA'nın kopolimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu konuyla ilgili bir çalışmada GMA ve divinilik çapraz bağlayıcı etilen dimetakrilattan, gözeneklilik ve gözenek boyutu vb. ile ilgili olarak farklı özellikler taşıyan kopolimerik maddeler

sentezlenilmiştir [50-51]. Ayrıca reçinelerin büyük bir kısmının özelliklerini, farklı aminlerle fonksiyonolize olmalarını, şelatlaşmalarını, iyon değişimi ve diğer özelliklerini araştırmışlardır [51-52]. Bu tür maddeler, öndüzenleme ve ayırma işlemlerinde numunelerin özelliklerinin iyileştirilmesinde adsorban, iyon değiştirici ve şelatlaştırıcı olarak yaygın kullanan alanına sahiptir.

### Olefinler ve olefin esaslı polimerler

Paliöfin yapılan, polietilen (PE), polipropilen (PP), vb. ve bunların poli(vinil klorür) (PVC), politetrafloroetilen (PTFE), polivinilidendiflorür (PVDF), poliklorotrifloroetilen (PCTFE) gibi korlanmış ve florlanmış, halojenik benzer yapılarından oluşurlar. Bu polimerlerin yapısal formülleri Şekil 2.5’de gösterilmiştir.

Bu polimerlerin tamamı oldukça hidrofobiktir ve hidrolizlenebilir grupların yokluğundan, asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklıdır. Düzenli yapılarından dolayı yüksek derecede kristalin yapı içerirler. Bu sebeple çoğu çözücüye karşı dirençlidirler. Halojenlenmemiş poliolefinlerin mekanik ve termal kararlılıkları polistiren, polimetilmetakrilatlar veya silanlar kadar iyi değildir. Poliolefinlere fonksiyonel grupların takılma zorluğu ve yüksek maliyet nedeniyle analitik amaçlı kullanımlarını engellemektedir.



Şekil 2.5. Bazı poliolefin yapıları

Bu maddelerin modifikasyonu, gama radyasyonu, iyon demeti ve plazma çalışması ile gerçekleştirilebilir. Seçimli olarak hidroksilasyon ve amidoksimasyon ile özellikleri daha da iyileştirilebilir. Poliolefinlerin en yaygın kullanılan modifikasyonu, reaktifin ya da fonksiyonel monomerlerin orjinal polimerik substrat üzerine aşılmasıdır ve bu halen polipropilen ve polietilenin şelatlaşmış polimerlere dönüşümünde kullanılmaktadır [46].

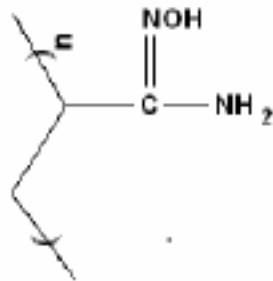
### 2.3.2. Özel iyon seçici polimer destekli adsorbanlar

Polimer-metal şelatlaşması, nükleer kimya, atık su işlemleri, gaz-membran ayırma, organik sentezlerin katalizörleri ve diğer alanlarda yaygın olarak çalışılan bir konudur [9]. Çeşitli iyonlar içeren sistemlerden, belirli bir metal iyonuna karşı seçici şelat reçinelerin kullanılması, metallerin ayrılmasında büyük önem taşımaktadır. Seçicilik, hedef metal iyonu ile şelatlaşabilen ya da koordine olabilen ligandlar ile arttırılabilir, Örneğin taç eterleri içeren polimerler, eşit derişimlerde farklı iyonları içeren çözeltilerden hedef metal iyonlarının seçicilikle uzaklaştırılabilmesi ve polimer matriksinde kovalent bağlanma özelliğine sahiptir [53].

Düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler gibi polimer ligandlar da, metal-ligand bağlarından metal iyonlarının ortaklaşmamış elektronlarına bağlanmaktadır. Bu nedenle, poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit), poli(vinilimidazol) gibi bilinen bir çok polimer, polimer-metal şelatları oluşturur [9]. Metal ile polimerin şelat oluşumunu sağlayan polimer yapısında bulunan ligandlardır. Bu ligandlar, amidoksim, amin, ditiyazon, karboksilik asil ve hidroksamik asit ile taç eterler, fenol esaslı ve fosfor esaslı ligandlardır.

### Amidoksim ligandlar

Genellikle amidoksim ligandlar elde etmek için, polimerik yapılar hidroksilamin ile etkileştirilir. Amidoksim ligandların kimyasal yapısı Şekil 2.6’da verildiği gibidir.



Şekil 2.6. Polimerik amidoksim ligand

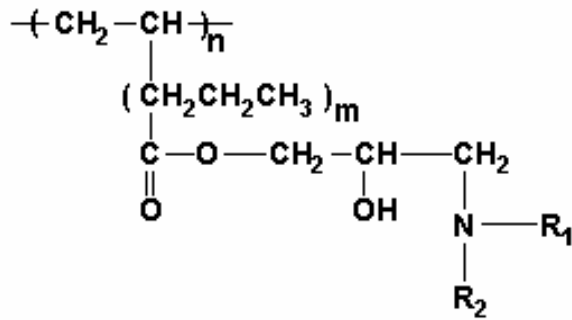
Literatürde, amidoksim ligandların yer aldığı bir çok araştırma bulunmaktadır. Özellikle deniz suyundan uranyum geri kazanmak için adsorbanlar geliştirilmiştir. Geliştirilen bu adsorbanların amidoksim ve imidoksim fonksiyonel grupları içermesinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır [13]. Benzer şekilde amidoksim gruplar içeren şelat polimerler hazırlanarak deniz suyundan uranyumun geri kazanılması için çalışmalar yapılmıştır [53]. Yapısında hem amidoksim hem de karboksi fonksiyonel grupları içeren bu tip poli(vinil alkol) polimerlerinin  $Pd^{+2}$  iyonları için adsorpsiyonu araştırılmıştır [3].

Polipropilenin ışınlanması ve akrilonitrilin aşılamaıyla hazırlanan polimer lifler, hidroksilamin ile etkileştirilerek amidoksim ligandlar elde edilmiştir. Bu polimer deniz suyundan U(VI) ve pH 6'da Cu(II) adsorpsiyonunda kullanılmıştır [54]. Poli(akrilonitril), poli(vinil alkol) liflerine aşılama ve hidroksilamin ile modifiye edilmiştir [55]. Modifiye edilen lifler, pH 2.8'de Au(III)/Ca(II)/Zn(II), Au(III)/Cr(III) ve Au(III)/Ni(II) içeren çözeltilerden Au(III) seçicilikle uzaklaştırılmıştır. Nişasta-akrilonitril kopolimeri, amidoksimlenerek pH 5'de seçicilik ilgisi  $\text{Hg(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn} > \text{Ni(II)} > \text{Cr(III)}$  sırasına göre azalmıştır [56].

#### Amin ligandlar

Literatürde, seçicilikle ayırma işlemlerinde amin içeren polimerler oldukça çok kullanılmaktadır. Poli(etilen) membranlar üzerine ön-ışılama metodu kullanılarak GMA aşılamaştır. Aşı polimer amin ligand içermesi için, dimetilamin (DMA), trimetilamin (TMA), etilendiamin (EDA), dietilentriamin (DETA), hekzametildiamin (HMDA) ve iminodiasitik asit (IDA) ile modifiye edilmiştir. Kimyasal formülü Şekil.2.7'da verilen şelat membranların  $\text{Pb}^{+2}$  ve  $\text{Pd}^{+2}$  iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir [57].

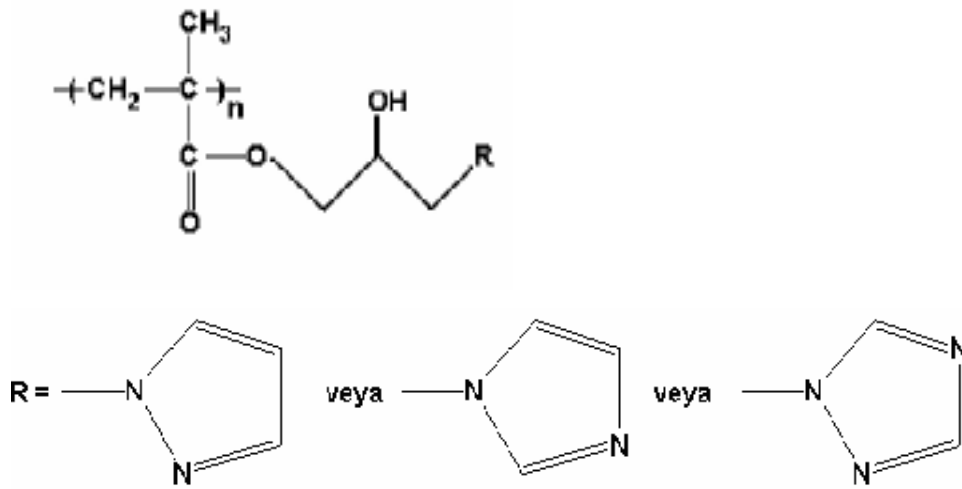
Poli(vinilbenzaldehit) ile poli(etilen imin)'in reaksiyonunda, Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) ve Zn(II) için yüksek seçiciliğe sahip bir reçine sentezlenmiştir [58].



Şekil 2.7. PE-g-GMA destekli amin ligand

Heterosiklik aminler de metal iyon ayırmada da kullanılmaktadır. N,N-dimetilakrilamid ve 1-(akrilamidoetil)-3-hidroksi-2-metil-4(IH)-pridinon'un kopolimeri kan plazmasında Fe(III) ile şelatlaşabilmektedir [59]. 1-(2-aminoetil)piperazin reçinesi 1-(2-aminoetil)piperazin ile poli(vinilbenzil klorid)'in reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu reçinenin, ağır metal iyonlarına ilgisi incelenmiştir ve 0,5 M HCl de Ru(III) ve Pd(III) yanında, 0,1 M HCl de Os(IV) ve Jr(IV), N(IV) ve Au(III) iyonları için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu reçine, Cu(II), Ni(II) ve Fe(III) ile bu iyonları için 0,1 M HCl çözeltisinden Au(III) ve Pd(II)'yi de ayırmıştır [60].

Poli(glisidil metakrilat) reçinesi, pirazol, imidazol ve 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiştir (Şekil 2.8). Bu üç reçine, 2,5'dan daha büyük pH'larda Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) içeren çözeltilerden Cu(II)'yi seçimli tutuklamıştır [61].

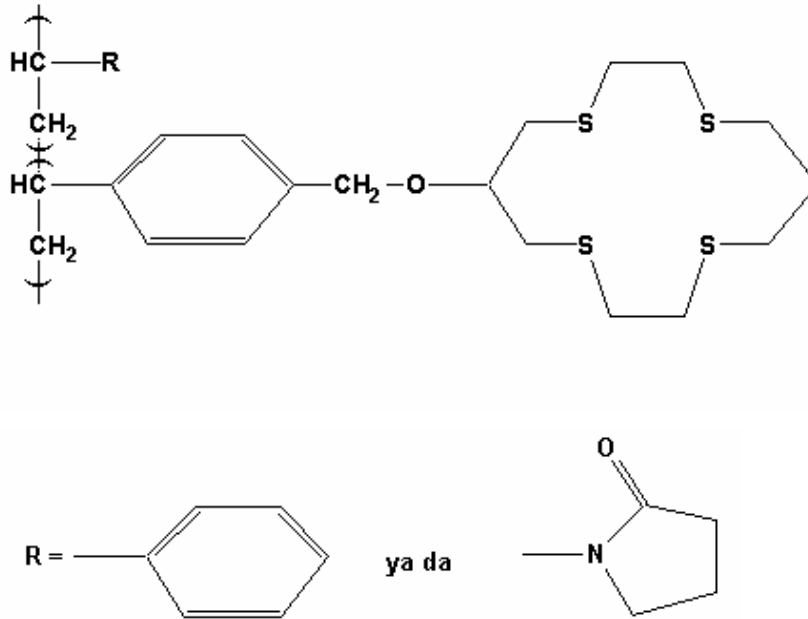


Şekil 2.8. Poli(glisidil metakrilat)-destekli pirazol, imidazol ve 1,2,4-triazol

#### Taç eter ligandları

Taç eter içeren polimerler, metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Formaldehit ve dibenzo-18-taç-6'nın kondenzasyon polimerizasyonundan elde edilen reçineler, fosfonat monoetilester ve fosfonik asit gruplar ile modifiye edilmiştir [46]. Fosfonat monoetilester reçinesi, pH<8'de Cs(I), Li(I), Na(I) ve Rb(I) varlığında K(I) için ve pH>8'de aynı çözeltilerden Li(I) için seçicilik gösterdiği kanıtlanmıştır. Fosfonik asit taç reçinesi ise pH>8'de Li(I) için seçicidir.

Formaldehit ile N-N-dibütil sym-(propil)dibenzo-16-taç-5-oksiasetamit'in kondenzasyon polimerizasyonundan hazırlanan reçine, Yamashita ve arkadaşları tarafından %80 (v/v) sulu metanolde Cs(I), K(I) ve Rb(I)'nin varlığında Na(I) için seçicidir. Tiyataç eter polimerler, N-vinilpirolidon ya da stiren ile 6-(4'-vinilbenzoloksi)-1,4,8,11-tetrathiasiklotetradekan'ın kopolimerizasyonundan hazırlanmıştır (Şekil 2.9). Tiyataç eter/stiren kopolimeri, 50/50 diklorometan/su çözeltilisinde Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) varlığında Hg(II) ve Ag(I) için seçicidir. Tiyataç eter/N-vinil pirolidon kopolimeri suda Cu(II)'dan daha çok Ag(I) için seçicidir [46].

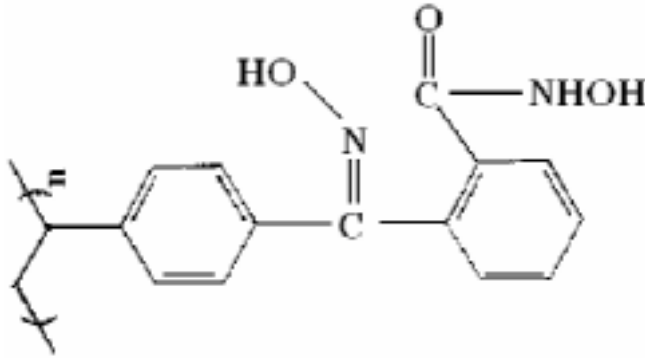


Şekil 2.9. Tiyataç eter kopolimerleri

#### Karboksilik asit ve hidroksamik asit ligandlar

Akrilik asit ve N-akrilodietiliminodiasetat birimi içeren kopolimerler, pH 4'te %97 oranında  $^{152}\text{Eu(III)}$  ile şelat oluşturmuştur [40]. Polistiren, poli(4-vinil-2'-karboksibenzofenon) reçinesini vermek için, Friedel-Crafts reaksiyonu ile ftalikanhidrit ile modifiye edilmiştir. Bu reçine Cd(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin varlığında Cu(II) için yüksek ilgiye sahip olduğu saptanmıştır. Üstelik bu reçine 3'den küçük pH'larda Cu(II) ve Ni(II)'nin üstünde Fe(III) için seçicilik göstermiştir[6].

Bir poli(hidroksamikasit) reçinesi, hidroksilamin ile poli(4-vinil-2'-karboksibenzofenon) un reaksiyonundan hazırlanmıştır (Şekil 2.10.). Bu reçinenin Cu(II) için yüksek tutuklama kapasitesine sahip olmasına karşın, pH<4'te Cu(II) ve Ni(II)'nin varlığında Fe(II)'yi seçicilikle uzaklaştırmıştır [6].



Şekil 2.10. Poli(hidroksamikasit) reçinesi

### 2.3.3 Şelat polimerlerinin uygulamaları

Buraya kadar olan kısımda şelatlaşmış polimerlerin hazırlanması ve genel özellikleri anlatılmıştır. Polimerizasyon metotlarının ve modifikasyon tekniklerinin çeşitliliği araştırmacıların pratik zekaları ile birleşmesi, şelatlaşmış materyallerin sayılarını bitmez tükenmezliğini sağlamaktadır. Şimdi bize bırakılan sulu sistemlerde polimer-metal bağlanması için gerekli özellikleri incelemektir.

Başarılı bir polimerik ligand, performansı ile göze çarpmalıdır. Bunun için istenilen kriterler;

- 1) Metal-bağlı gruplarının karakterize edilebilmesi,
- 2) Polar çözücülerde iyi-şişmeleriyle polimer karakterizasyonu yapılabilmesi,
- 3) Oksidatif, hidrofilik ve radyoaktif şartlara karşı metal bağlı grupların ve örgünün iyi bir kimyasal kararlılığa sahip olması,
- 4) Isısal ve osmotik etkilere karşı örgü kararlılığı,
- 5) Tersinir kompleksleşme / ayrılma özelliğine sahip olması,
- 6) Metal bağlama ve ayırmanın etkin olması.

Çoğu polimerik materyaller bu şartları kısmen yerine getirmektedir; örneğin organik ve inorganik matrisler 3. ve 4. maddelerde dikkate değer bir değişiklik gösterir. Kimyasal kararlılık, polimerizasyon metodunu, polimer taktisitesine, şelatlaşan

grupların dağılımı ve polimere ligandın bağlanma biçimine bağlıdır. Çok basamaklı modifikasyonlar yapısal olarak zararlı tanımlanmış polimerlere neden olurken, tek basamaklı modifikasyonlar genellikle daha belirgin yapılar oluşturur.

Metal iyonları için özgün materyaller olan şelatlaşmış polimerler sulu sistemlerle ilgili kimya dallarında özellikle bir çok uygulama alanına sahiptir. Şelatlaşabilen polimerlerin başlıca uygulama alanları, deniz soyundan metal iyonlarının ayrılması, ağır metal iyonlarının geri kazanılması ve ayrılması ile eser metal iyonlarının zenginleştirilmesini içerir.

Polimerik desteklere sıkıca bağlanan şelat ayıraçlar, çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu tür şelat ayıraçlar sadece belirli pH aralıklarında metal iyonları ile şelatlaşır. Seçilen eluent, ayırma esnasında reçine üzerindeki şelat bölümlerinden metal iyonlarının elenmesinde yardımcı olmalıdır. Genellikle bu, asitlerin kullanımıyla yani pH değişimiyle elde edilmektedir. Bu, reçinelerin yenilenmesinde yardımcı olur ve böylece şelat reçine tekrar kullanılabilir. Bazı ayırma yöntemlerinde kanserojen organik çözücülerin kullanılmasından uzak durulmaktadır ve doğa ile ekonomik açıdan arkadaştır.

Çeşitli polimerik reçineler eser metal iyonlarının, ön düzenleme, ayırma ve tayini için kullanılmaktadır.

Amidoksim gruplar, metal iyonları için ekstrakte bir ayıraç ya da fotometrik bir ayıraç olarak analitik kimyada kapsamlı olarak kullanılmaktadır. Geçiş metal iyonları (Cu, Ni, Co, Zn, V) ve uranyum gibi lantanitler için seçici olan amidoksim gruplar, bu metal iyonları için şelatlaştırıcı olarak büyük ilgi çekmektedir. Çeşitli amidoksim şelat polimerleri üzerinde  $UO_2^{+2}$ , V(V), Cu(II), Ni(II); Co(II) ve Zn(II) geçiş metallerinin ayrılması bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Örneğin bir çalışmada, amidoksim guruplar içeren lifli adsorbanlar, lifler üzerine akrilonitrilin radyasyonla yapay aşılınmasıyla sentezlenmiş ve bakır iyonu gibi ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu denenmiş ve sonuçta amidoksim gruplar kare

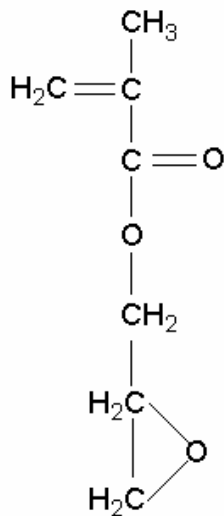
düzlemsel şelat oluşturan bakır iyonu ile şelat oluşturma için kullanılabilen iki amidoksim grubun, iki dişli olduğu düşünülmüştür [62].

### 3.DENEYSEL KISIM

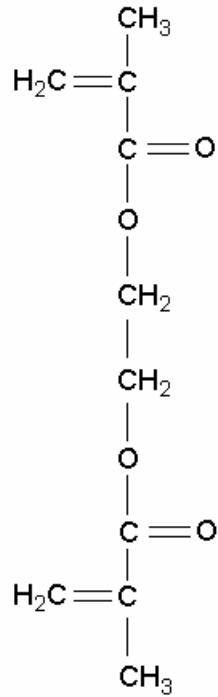
#### 3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan. 3,3-iminodipropilnitril Aldrich firmasının bir ürünüdür ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. 3,3-iminodipropilnitril çözeltisi 0.425 M derişimde Etil Alkol çözücüsünde hazırlanmıştır. Diğer bir reaktif olan hidroksilamin hidroklorür de yine Aldrich firmasının bir ürünüdür. Deneylerde kullanılmak üzere %6 (m/v) hidroksilamin hidroklorik asit çözeltisi, %50 (v/v) su-metanol çözeltisinde hazırlanarak pH'ı KOH ile 7 ye ayarlanmıştır. Polimerizasyon başlatıcısı olarak da Merck firmasının benzoil peroksit(BPO) kullanılmıştır. İminodiasetik asit ise yine Aldrich firmasının bir ürünüdür. İnorganik kararlı kılıcı olarak Merck firmasına ait trikalsiyumfosfat (TCP,%99 saflıkta) kullanılmıştır. Diğer kararlı kılıcı olarak BDH firmasına ait Poli(vinil pirolidon) PVP (ortalama molekül ağırlığı 1.300.000) kullanılmıştır. Çaprazbağlayıcı Aldrich firmasına ait etilen glikol dimetakrilat (EGMA) kullanılmıştır ve kullanılmadan önce herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır. Deneyin bu bölümünde kullanılan maddelerin kimyasal yapıları aşağıda verilmektedir.

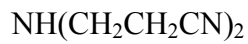
- Monomer; epoksi halkası içeren Glisidilmetakrilat (GMA)-  
(2,3 epoksipropilmetakrilat)



- Çaprazbağlayıcı ; Etilenglikoldimetakrilat (EGMA)



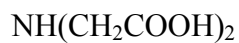
- PGMA Mikrokürelerin epoksi gruplarının modifiye edilmesi için kullanılan kimyasal; 3,3-İmminodipropilnitril



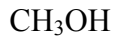
- 3,3-İminodipropilnitril çözücüsü ; Etil Alkol



- PGMA Mikrokürelerin epoksi gruplarının modifiye edilmesi için kullanılan diğer kimyasal; İminodiasetikasit



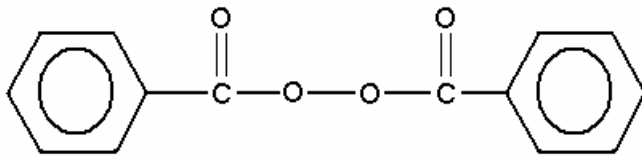
- İmmünodiasetikasit çözücüsü ; Metil Alkol



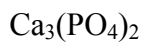
- Amidoksimasyon kimyasalı ; Hidroksilaminhidroklorür



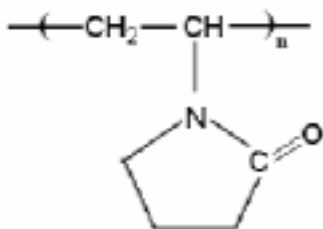
- Polimerizasyon başlatıcısı ; Benzoilperoksit (BPO)



- İnorganik kararlılaştırıcı ; Trikalsiyumfosfat (TCP)



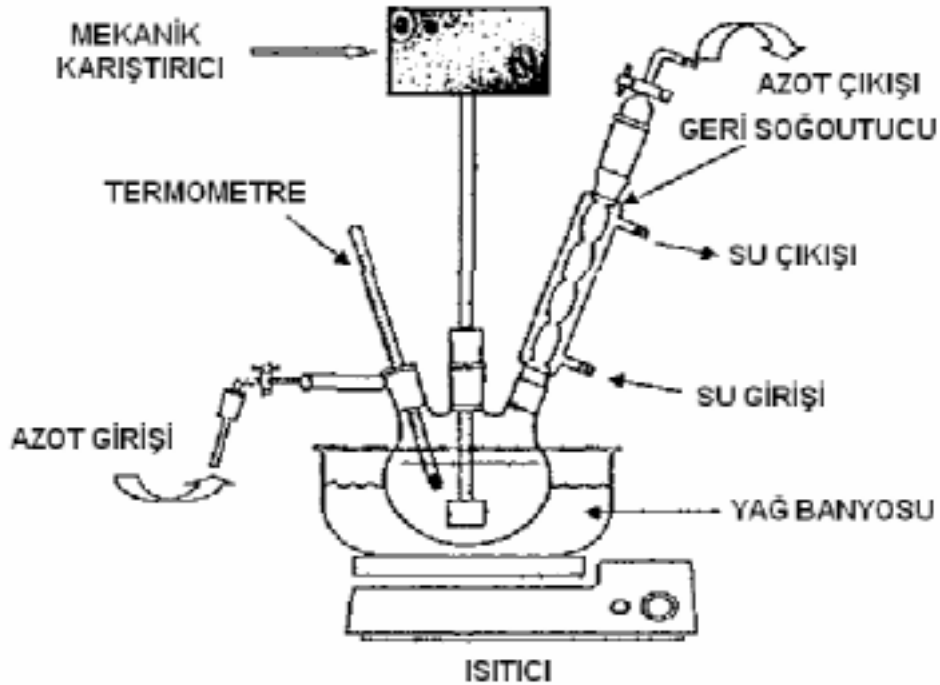
- Organik karalı kılıcı ; poli(N-vinil-2-pirolidon)-(PVP)



### 3.2. Süspansiyon Polimerizasyon Tekniği ile PGMA Mikrokürelerin Sentezi

#### 3.2.1. PGMA mikrokürelerinin elde edilmesi

Süspansiyon Polimerizasyon Tekniği ile PGMA mikroküre sentezinde 250 mL hacimli, camdan yapılmış üç girişli, laboratuvar tipi bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör merkezindeki ana giriş kısmına mekanik karıştırıcı, yan girişlerden birine termometre, diğerine ise geri soğutucu yerleştirilmiştir. Termometre girişi olarak kullanılan vidalı bölmeden azot gazı girişi sağlanmıştır. Isıtma, sabit sıcaklığı sağlanan gliserol banyosunda yapılmış, banyo sıcaklığı civalı termometre ile kontrol edilmiştir ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Karıştırma işlemi reaktör tabanından 2 cm yüksekliğe yerleştirilen ve mekanik karıştırıcıya monte edilmiş olan kare şeklindeki metalden yapılmış karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon düzeneği Şekil 3.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Süspansiyon polimerizasyon tekniği ile PGMA mikroküre sentezinde kullanılan düzenek.

### 3.2.2 PGMA mikrokürelerinin sentez yöntemi

Süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle PGMA mikro küre sentezinde, sırasıyla aşağıda verilen işlemler uygulanmıştır.

- İnorganik (TCP) ve polimerik(PVP) kararlı kılıcı, gerekli miktarda damıtık su içinde polimerizasyon reaktörüne konularak 80°C’de 600 devir/dakika (rpm) karıştırma hızında bir saat süreyle karıştırılarak dağıtma ortamı hazırlanmıştır.
- İçersinde etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcısının çözündüğü glisidilmetakrilat monomerine, belirlenen miktarda başlatıcı (BPO) ilave edilerek reaktörün içersine konulmuştur.
- Polimerizasyona 600 rpm karıştırma hızında 80°C sıcaklıkta ve azot atmosferinde sekiz saat süreyle devam edilmiştir. Bu süre ön çalışmalar sırasında dönüşümün tamamlandığı süre olarak belirlenmiştir.
- Polimerizasyon tamamlandığında karıştırma işlemine devam edilerek ortamın soğutulması sağlanmıştır. Oda sıcaklığına ulaşıldığında ortam %37’lik HCl ilave edilerek TCP çözülmüştür.
- Oluşan küreler süzülerek ortamdan ayrılmış, kararlılaştırıcı (PVP) ve asitten temizlemek için su ile birkaç defa yıkanıp bir gün süreyle su içinde bekletilmiş ve daha sonra alkolle yıkanmıştır. Mikrokürelerin kurutma işlemi bir gün oda sıcaklığında, bir hafta da 40°C’deki vakum etüvünde bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

#### Süspansiyonun kararlılığının incelenmesi

Reaktörden alınan 5mL hacimdeki örnek 10 mL’lik bir mezüre koyulup yaklaşık beş dakika bekletilmiştir. Üstteki faz damlacıklar halinde ayrı bir faz olarak bekletilen sürede durumunu koruyor ise süspansiyon kararlıdır denir[63]. Buna dayanarak

süspansiyon kararlılığı reaksiyon süresince reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerle kontrol edilmiştir.

#### Monomer dönüşümünün belirlenmesi

Reaksiyon süresince reaktörden belirli zaman aralıklarıyla örnekler alınarak bu işlem gerçekleştirilmiştir. Alınan örneklerde, süspanse edici inorganik madde HCl (pH=2-2,5'da) ilavesi ile çözülmüştür. Yapışma olup olmadığına bakılarak dönüşüm oranının düşük yada yüksek olduğu kalitatif olarak tahmin edilmiştir. Eğer yapışma olursa, dönüşümün düşük olduğu düşünülür. Bu işlem reaksiyon süresince tekrarlanmıştır. Dönüşüm %95'e yükseldiğinde polimer damlacıklarında yapışma gözlenmez.

#### Tane boyutu dağılımının belirlenmesi

Elde edilen mikrokürelerin tane boyutu dağılımı elek analizi yapılarak belirlenmiştir. Belirli miktarda bulunan mikroküreler tartıldıktan sonra analiz için elek seti en büyük gözenekli en üstte bulunan eleğe konulduktan sonra kapağı kapatılmıştır ve mekanik titreşim yapan sisteme monte edilmiştir. Elekler sıkıca tutturulduktan sonra elek motoru 10 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılarak analiz tamamlanmıştır. Deneyde 250µm- 1mm gözenek aralığındaki elekler kullanılmıştır. Eleme sonunda her bir elek üstü kalıntılar alınarak tartılmıştır ve yüzde dağılımlar elek üstündeki miktarlara göre verilmiştir.

### **3.2.3. PGMA mikrokürelerinin epoksi gruplarının 3,3-İminodipropilnitritil ile modifikasyonu**

PGMA mikrokürelerinin epoksi gruplarının modifikasyon işlemi, Etilalkol çözücüsü içersinde hazırlanmış 0,425 M 3,3-iminodipropilnitritil çözeltisinde yapılmıştır. PGMA mikrokürelerinin Şekil 3.2.'de verilen reaksiyon düzeneğinde, farklı zaman aralıkları için 80°C'de 3,3-iminodipropilnitritil çözeltisi ile reaksiyon vermesi

sağlanmıştır. 0-96 saat süresince, her 24 saate bir örnek alınarak dönüşümün hangi derecede olduğu belirlenmiştir.

PGMA dallarında bulunan epoksi halkalarının açılması ve –CN gruplarının bağlanmasından sonra, reaksiyona girmeden kalan epoksi grupları, 80°C’de 2 saat süresince asit çözeltisi ile hidroliz edilmiştir. Daha sonra mikroküreler metanol ile yıkandıktan sonra ilk olarak oda sıcaklığında ve devamında 40°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Epoksi gruplarının modifikasyonunda dönüşüm derecesinin belirlenmesinde aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_t - m_0}{m_m} \times 100 \quad (3.1)$$

$m_0$  = Kuru halde bulunan PGMA mikrokürelerinin toplam ağırlığı

$m_t$  = t sürede modifiye edilmiş PGMA mikrokürelerin toplam ağırlığı

$m_m$  = Modifikasyon işlemi için ortama katılan 3,3-İmmünodipropilnitril miktarı

#### **3.2.4. 3,3-İminodipropilnitril ile modifiye edilmiş PGMA mikrokürelerinin – CN gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümü**

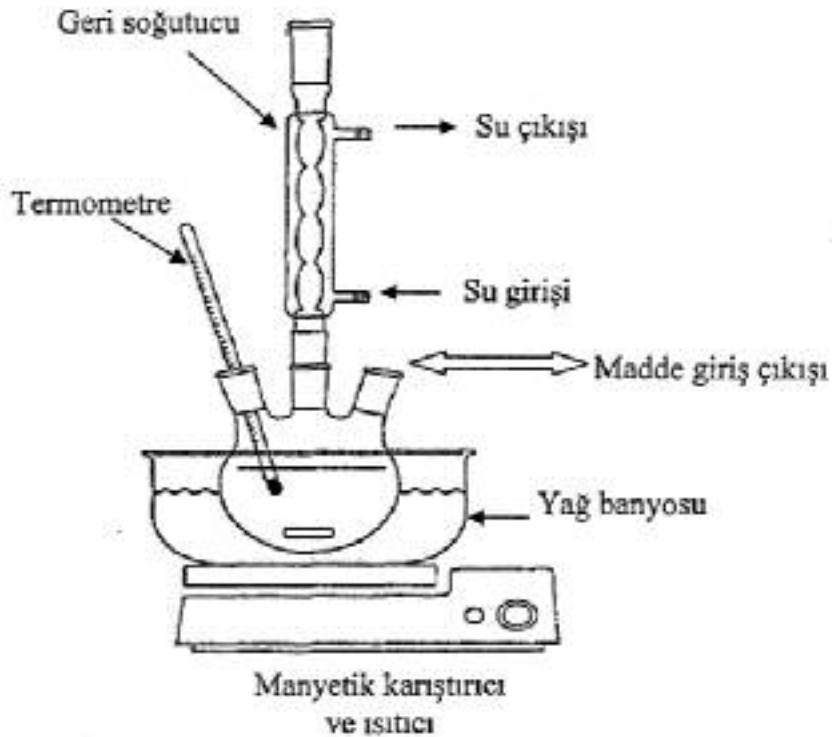
%6 (m/v)’lik hidroksilamin-hidroklorür ( $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ ) çözeltisi, %50(v/v)’lik su/metanol çözücülerini kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çözelti pH’sı KOH çözeltisi ile 7’ye ayarlanmıştır. Modifiye edilmiş PGMA mikroküreleri Şekil 3.2.’de verilen düzenekte 80°C de belirlenen zamanlarda –CN gruplarının amidoksim gruplarına dönüşüm derecesi incelenmiştir.

Amidoksim grup yoğunluğunun bulunmasında aşağıda verilen Eş. 3.2 kullanılmıştır.

$$\text{AO Yoğunluğu (mmol/g)} = \frac{m_s - m_i}{m_i \times 33} \times 1000 \quad (3.)$$

Bu eşitlikte  $m_i$  ve  $m_s$  sırasıyla 3,3-iminodipropilnitril ile modifiye edilmiş ve hidroksilamin-hidroklorikasit ile amidoksimlenmiş PGMA mikrokürelerinin toplam ağırlıklarıdır. 33 değeri ise hidroksilaminin molekül kütlesidir.

Amidoksim reaksiyonu tamamlandıktan sonra mikroküreler, 2 saat süresince 80 °C'de %2,5 KOH çözeltisi ile muamele edilmiş ve daha sonra alkalisiz kalıncaya kadar saf su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.2. Modifikasyon ve amidoksimasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği düzeneğin şematik gösterimi

### 3.2.5. PGMA mikrokürelerinin epoksi guruplarının iminodiasetikasit ile modifikasyonu

Modifikasyon işlemi için Metanol/su (%50) 50 ml çözücüsü içersinde İminodiasetikasit (0.3048g) çözeltisi hazırlanmıştır. PGMA mikrokürelerinin Şekil 3.2.'de verilen reaksiyon düzeneğinde, 80°C'de İminodiasetikasit çözeltisi ile 2 , 4, 6, 8, 12, 24, 36 ve 48 saat boyunca reaksiyon vermesi sağlanmıştır.

Daha sonra mikroküreler metanol ile yıkandıktan sonra ilk olarak oda sıcaklığında ve devamında 40°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Epoksi guruplarının modifikasyonunda dönüşüm derecesinin belirlenmesinde aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_t - m_0}{m_m} \times 100 \quad (3.)$$

$m_0$  = Kuru halde bulunan PGMA mikrokürelerinin toplam ağırlığı

$m_t$  = t sürede modifiye edilmiş PGMA mikrokürelerin toplam ağırlığı

$m_m$  = Modifikasyon işlemi için ortama katılan İminodiasetikasit miktarı

## 3.3. Mikrokürelerin Karakterizasyonu

### 3.3.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi

Mikrokürelerin yapısal karakterizasyonu için, Thermo Nicolet 6700 model FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Sıvı olan GMA monomerinin FT-IR spektrumları Nicolet Smart Orbit aksesuarı ile doğrudan alınmıştır. PGMA mikrokürelerinin, Modifiye edilmiş PGMA mikro kürelerinin ve Amidoksimlenmiş PGMA mikrokürelerinin FT-IR spektrumları Smart Collector aksesuarı kullanılarak (Si-Carbon yüzeyine alınan numunelerden) alınmıştır.

### **3.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Mikrokürelerin termal karakterizasyonu TA Instrument 9600 model bir termogravimetrik analizör kullanılarak yapılmıştır. Termogravimetrik çalışmalar azot gazının akış hızı 20 ml/dak olacak şekilde ayarlanmış ve 10 °C/dak'lık ısıtma hızında 25-700 °C sıcaklık aralığında, sıcaklıkla % ağırlık kaybının değişimi kaydedilmiştir.

### **3.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

DSC ölçümleri, TA Instrument 2010 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile yapılmıştır. 3 – 6 mg ağırlığındaki örnekler alüminyum örnek kaplarında tartılmış, örnek kabı alüminyum kapakla kapatılıp, sıkıştırılarak kapsül haline getirilmiştir. Referans olarak alınan boş alüminyum kapsül ve örnek ısıtma hücresine konulmuştur. Analizler 10 °C/dak ısıtma hızında, 20 ml/dak N<sub>2</sub> akış hızında 20 – 300 °C aralığında ısıtılarak yapılmıştır.

### **3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)**

Mikrokürelerin yüzey karakterizasyonu JEOL JSM-6360 LV SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Saf, modifiye edilmiş(3,3-iminodipropilnitril ve iminodiasetik asit ile) ve amidosimlenmiş numuneler altın ile kaplanarak 30, 500 ve 1500 büyütme oranlarında SEM fotoğrafları çekilmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

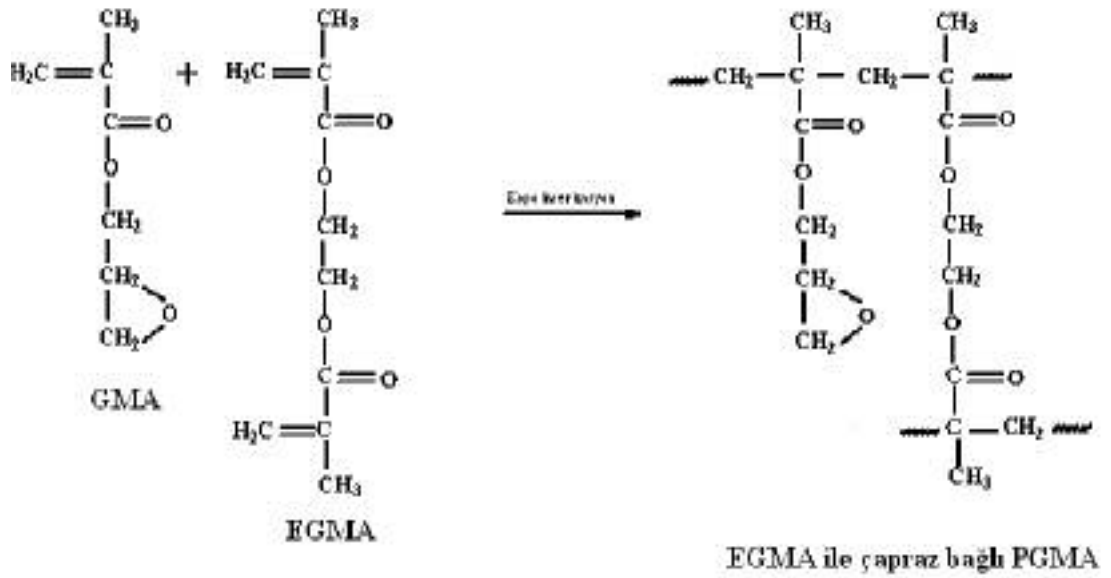
### 4.1 PGMA Mikro Küre Sentezi

Yapılan deneysel çalışmalar polimerizasyon koşullar değiştirilerek istenilen boyut ve boyut dağılımına sahip mikrokürelerin elde edilebileceği gözlenmiştir. Bu çalışmada amaca uygun olarak belirlenen boyutlarda mikrokürelerin sentezi Çizelge 4.1 'de verilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1. Polimerizasyon koşulları

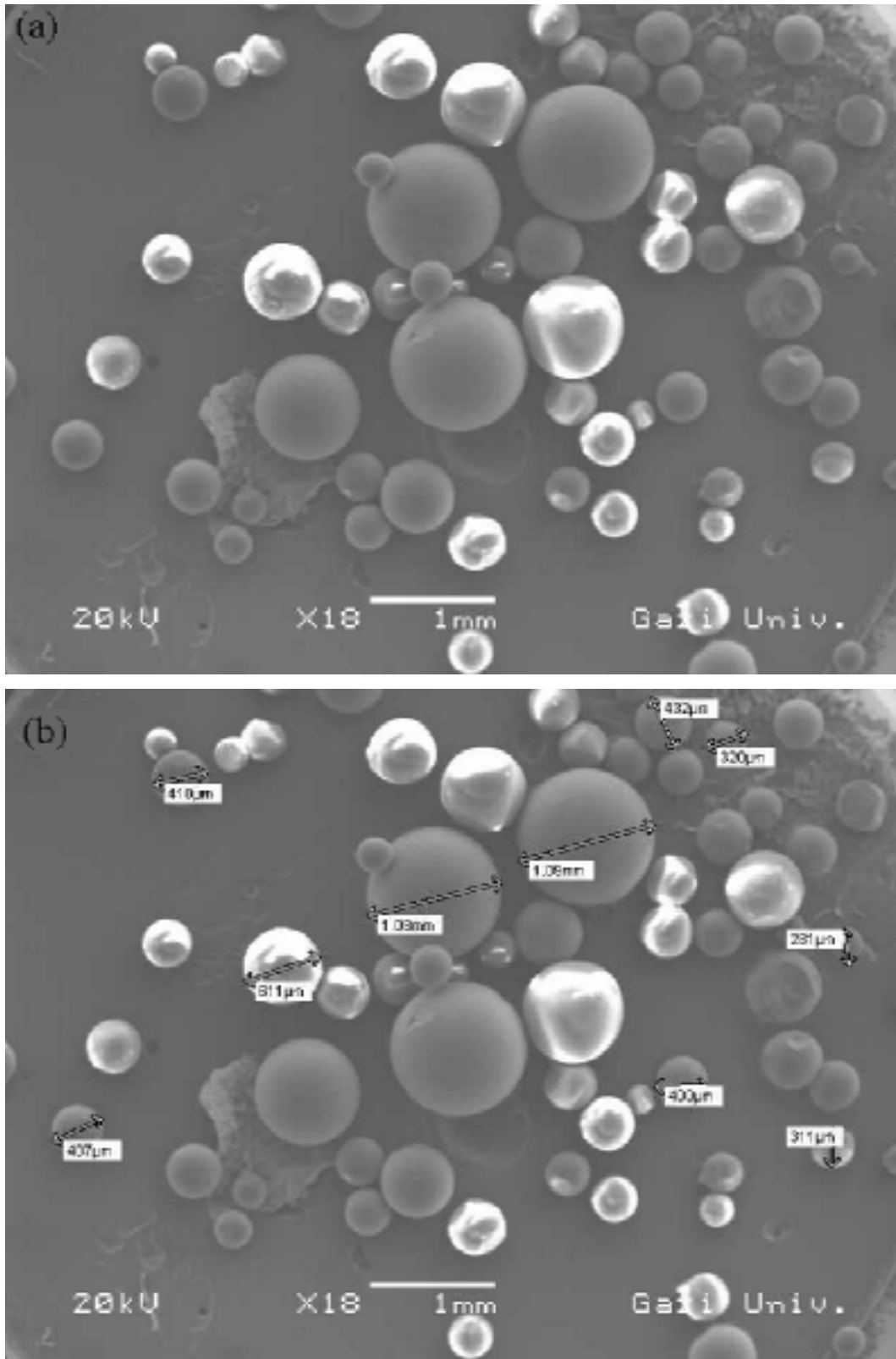
|                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| Monomer / Su oranı       | 1/5                              |
| Başlatıcı miktarı        | 0,02g BPO / g GMA                |
| Çapraz Bağlayıcı/Monomer | 0,03                             |
| Kararlı kılıcı derişimi  | (0,015 g TCP + 0,015g PVP) ml Su |
| Karıştırma hızı          | 600 devir / dakika               |
| Sıcaklık                 | 80 °C                            |

PGMA mikroküreleri %3 oranında çift fonksiyonlu etilenglikoldimetakrilat (EGMA) çapraz bağlayıcısı içermektedir. Çapraz bağlı PGMA mikrokürelerinin oluşum mekanizmasının, glisidil metakrilat monomerinin serbest radikal mekanizması ile yürüyen kopolimerizasyon – çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Reaksiyonun başlangıcında ortama eklenen başlatıcının parçalanması sonucunda makromoleküller zincir oluşumunu sağlayan serbest radikaller oluşmakta, monomer ve çapraz bağlayıcının bu zincirlere katılmasıyla reaksiyon tamamlanmaktadır. GMA'ın EGMA ile kopolimerizasyon – çapraz bağlanma reaksiyon mekanizması Şekil 4.1'de verilmiştir [64].



Şekil 4.1. GMA'ın EGMA ile kopolimerizasyon – çapraz bağlanma reaksiyon mekanizması

Çizelge 4.1.'de verilen koşullar altında sentezlenen PGMA mikroküreleri, son derece düzgün küresellikte ve şeffaf görünümlü tanecikler olarak elde edilmiştir. Resim 4.1'de elde edilen %3 oranında EGMA ile çapraz bağlı PGMA mikro kürelerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Resim 4.1. (a) ve (b)'de PGMA mikrokürelerinin X18 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafları görülmektedir. (b)'de mikrokürelerin çapları da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi elde edilen mikro kürelerin çapları 281  $\mu\text{m}$  – 1.09 mm arasında değişmektedir ve ortalama çap değeri  $812 \pm 50 \mu\text{m}$  dir.



Resim 4.1. PGMA mikro kürelerinin SEM fotoğrafları; a) X18 büyütme , b) çap ölçümlü X18 büyütme SEM fotoğrafları

Deneyisel kısımda da anlatıldığı gibi reaksiyon süresince reaktörden belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak dönüşüm incelenmiştir. Alınan örneklerde, süspanse edici inorganik madde, HCl (pH = 2-2.5) ilavesi ile çözülmüştür. Yapışma olup olmadığına bakılarak dönüşüm oranının düşük yada yüksek olduğu tahmin edilmiştir. Eğer yapışma olursa, dönüşümün düşük olduğu düşünülür. Bu işlem reaksiyon süresince tekrarlanmıştır. Dönüşüm %95'e yükseldiğinde polimer damlacıklarında yapışma gözlenmez. Bu nedenle reaksiyon yapışmanın olmadığı zamana kadar devam ettirilmiştir.

#### 4.1.1. Tane boyu dağılımının belirlenmesi

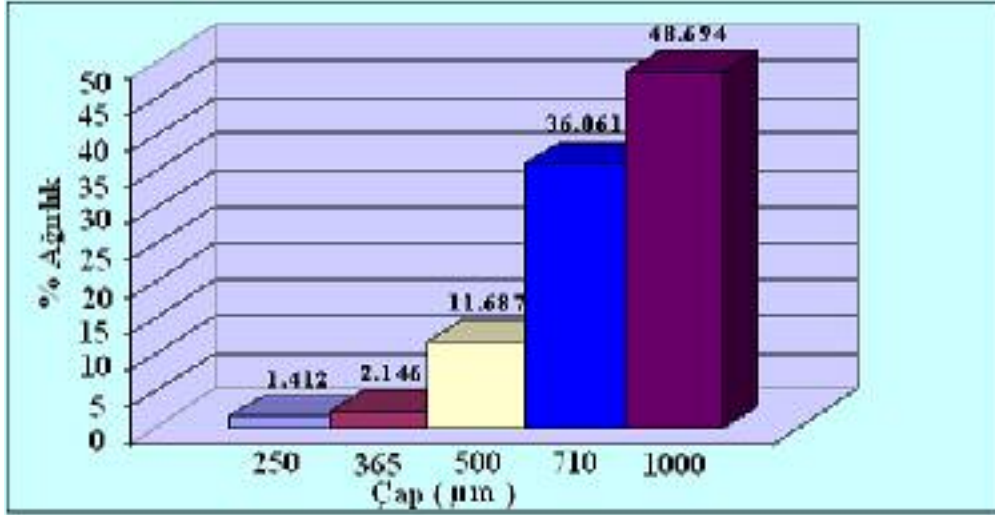
Çizelge 4.1. 'de verilen şartlar altında elde edilen PGMA mikrokürelerinin tane boyu dağılımları için yapılan elek analizi sonuçları Çizelge 4.2.' de verilmiştir. Bu çizelgede görüldüğü gibi elek göz açıklığı ve elek üstü ağırlıklar ile % ağırlık değeri hesaplanarak verilmiştir.

Çizelge 4.2. PGMA mikrokürelerinin elek analizi sonuçları

| Elek göz<br>açıklığı (µm) | Ağırlık<br>(g) | Ağırlık yüzdeleri |
|---------------------------|----------------|-------------------|
| 250                       | 0,19063        | 1.412             |
| 365                       | 0,2898         | 2.146             |
| 500                       | 1,5782         | 11.687            |
| 710                       | 4,8697         | 36.061            |
| 1000                      | 6,5756         | 48.694            |

Elde edilen bu veriler göre elek göz açıklığı yani çapa karşı elek üstü % ağırlık grafiğe alınmıştır (Şekil 4.2). Daha önce de bahsedildiği gibi tane boyutuna etki eden bir çok faktör bulunmaktadır. Grafikten de görüldüğü gibi az da olsa farklı

boyutlarda bir dağılım olmakla birlikte ortalama mikroküre boyutu 1000  $\mu\text{m}$  civarındadır.



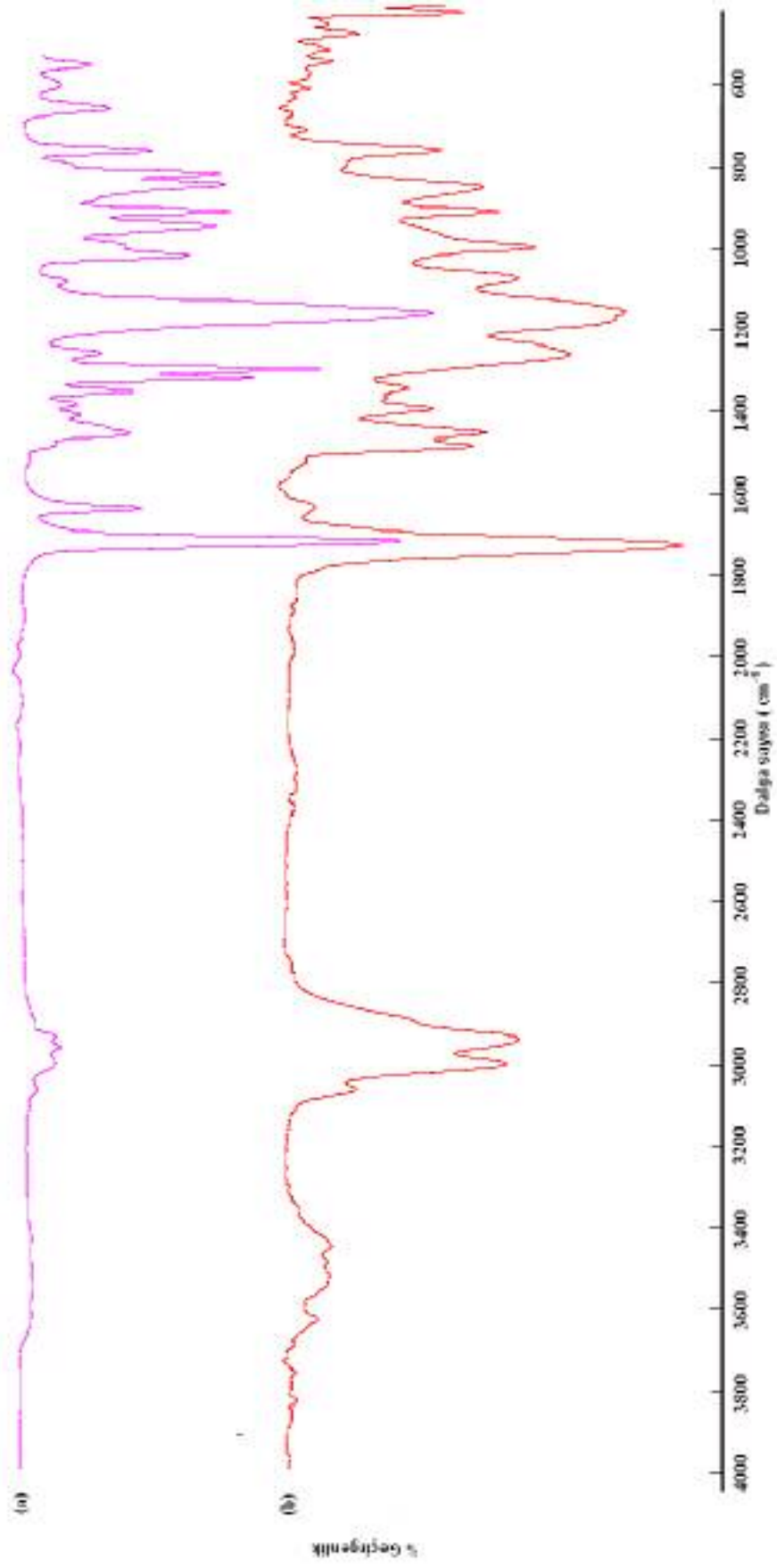
Şekil 4.2. PGMA mikrokürelerinin tane boyu dağılımı

Elde edilen bu grafikten yararlanılarak ortalama tane boyu (D), standart sapma (SD) ve değişim katsayısı (CV) hesaplanmıştır (Eş. 2.12-2.13). Polimerizasyon süresince karıştırma düzeninin salım hareketlerinden dolayı sabit kalmaması tane boyu dağılımını belirgin şekilde etkilemiştir. Yapılan hesaplamalara göre ortalama tane boyu (D); 812.771  $\mu\text{m}$ , standart sapma (SD) ise 208.586 ve değişim katsayısı (CV); 0.26 olarak bulunmuştur. CV değeri 1'den küçük olduğu için mikroküre topluluğu monodisperstir diyebiliriz.

#### 4.1.2. PGMA mikrokürelerinin spektroskopik karakterizasyonu

Şekil 4.3'da GMA monomeri ile PGMA polimerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. 900-3100  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen titreşim bandları C-H gerilmelerine aittir. 1640  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen şiddetli band C=C gerilmesine ait bandır ve ayrıca bu vinil gurubuna ait C-H gerilmesinden kaynaklı, 3080  $\text{cm}^{-1}$  civarında omuz şeklinde bir band gözlenmektedir. GMA'daki epoksi guruplarının -CH gerilmesi 3040  $\text{cm}^{-1}$ 'e görülmüştür ve epoksi halkasına ait -CH<sub>2</sub> gurubunun gerilmesi de 3050  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir omuz şeklinde görülmektedir. 1250-1265  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen band, epoksilerin

simetrik halka gerilmesine ait özel bir banttır.  $810\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  aralığında asimetrik halka eğilmesinden kaynaklı ve  $750\text{-}840\text{ cm}^{-1}$  arasında epoksitlerin  $\text{-CH}$  eğilmesinden kaynaklı bandlar da GMA yapısındaki epoksi gurubuna ait bandlardır.



Şekil 4.3. GMA ve PGMA'nın FT-IR spektrumları; (a) GMA ve (b) PGMA

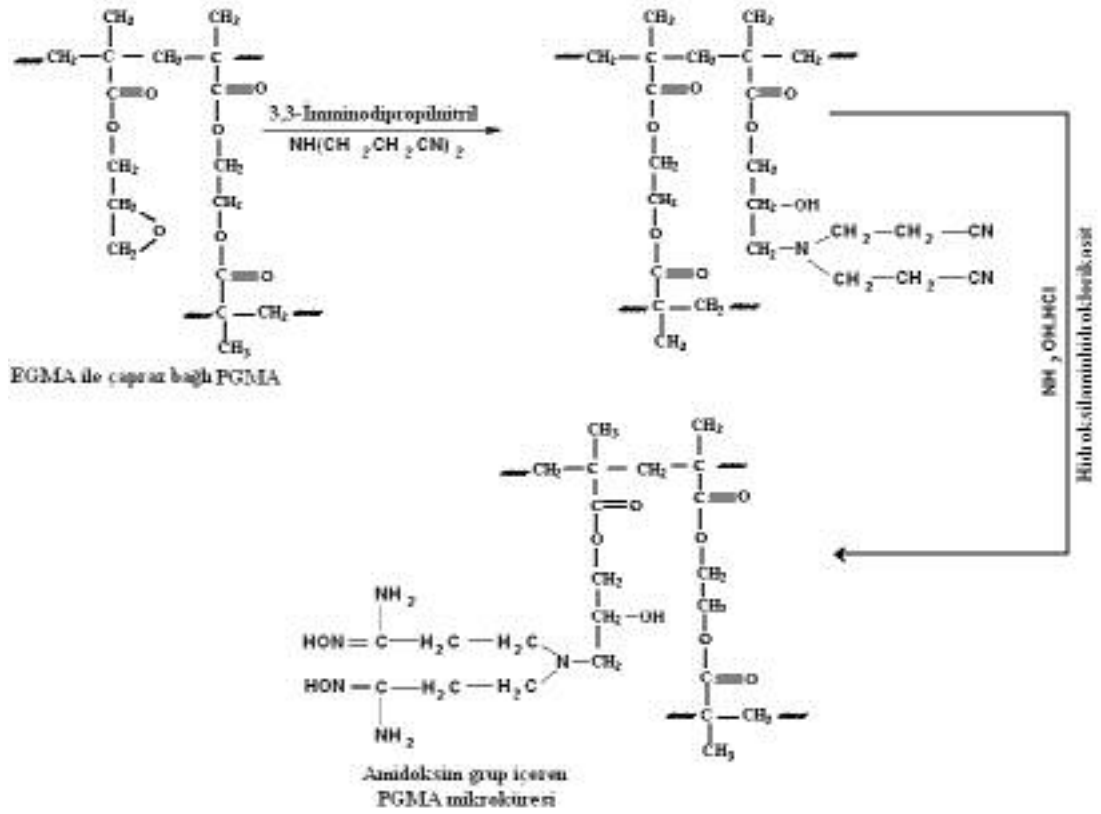
PGMA polimerinin FT-IR spektrumuna bakıldığında, GMA monomerinin FT-IR spektrumunda gözlenen  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{C}=\text{C}$  gurubuna ait titreşim bandı PGMA polimerinde görülmemektedir. Ayrıca monomere ait  $3080\text{ cm}^{-1}$ 'deki vinil gurubunun  $\text{C-H}$  titreşim bandı da polimer spektrumunda gözlenmemektedir. Bu nedenle polimerizasyonun vinil grubu üzerinden yürüdüğünü ve  $\text{C}=\text{C}$  çift bağına ait titreşim bandının polimerde kaybolmasından dolayı, polimerleşmenin %95'i üzerinde olduğunu söyleyebiliriz. Bununla birlikte polimere ait FT-IR spektrumunda  $750\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ ,  $860\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen bandlar ile birlikte  $1250\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $3050\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bandlar çapraz bağlanmış polimer yapısında da açılmamış epoksi halkalarının bulunduğu göstermektedir.

#### **4.2. Tekrarlanan Birimlerde İki Amidoksim Grup İçeren PGMA**

##### **Mikrokürelerin Hazırlanışı**

Yapılan bu çalışmada tekrarlanan birimlerinde iki amidoksim grup içeren şelat reçinenin hazırlanması Şekil 4.4' de gösterdiği gibi iki adımda gerçekleştirilmiştir:

- 1) 3,3-İmmünodipropilnitril ile polimerdeki epoksi gruplarının modifikasyonu,
- 2) Aşılınmış zincirde  $-\text{CN}$  gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümü.

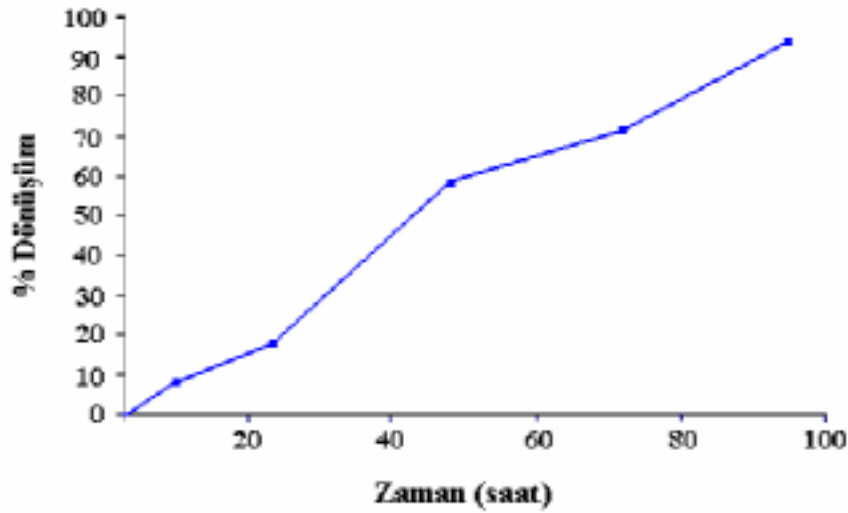


Şekil 4.4. Tekrarlanan birimlerde iki amidoksim grup içeren PGMA mikrokürelerin sentez mekanizması

#### 4.2.1. Epoksi gruplarının 3,3-iminodipropilnitril ile modifikasyonu

Yapısında epoksi halkaları bulunan PGMA mikrokürelerinin, 3,3-İminodipropilnitril ile modifiye edilişi deneysel bölümde anlatılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi epoksiler üç üyeli bir halkanın geometrisi sonucu  $60^\circ$  lik açılara sahiptirler. Bu nedenle halka bağlarını oluşturan orbitaller maksimum örtüşme yapamazlar. Dolayısıyla epoksi halkaları gergindir. Bu halka gerginliği ve C-O bağlarının polarlığı, diğer eterlere göre epoksitlerin daha etkin olmalarını sağlar. Dolayısıyla üç üyeli gergin bir halkanın açılması daha düşük enerjili ve daha kararlı bir ürün verir. PGMA polimerdeki epoksi halkalarının 3,3-İminodipropilnitril eklenerek açılması, PGMA mikrokürelerinin yapısında hem  $-\text{OH}$  fonksiyonel grubu oluşmasına hem de  $-\text{CN}$  fonksiyonel grupları bağlanmasına sebep olmuştur. Bu nedenle oluşan yeni polimerik yapı, daha düşük enerjili ve daha kararlıdır.

Modifikasyon dönüşümü, deneysel kısımda verilen Eş. 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır. % Dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.5’da verildiği gibidir.

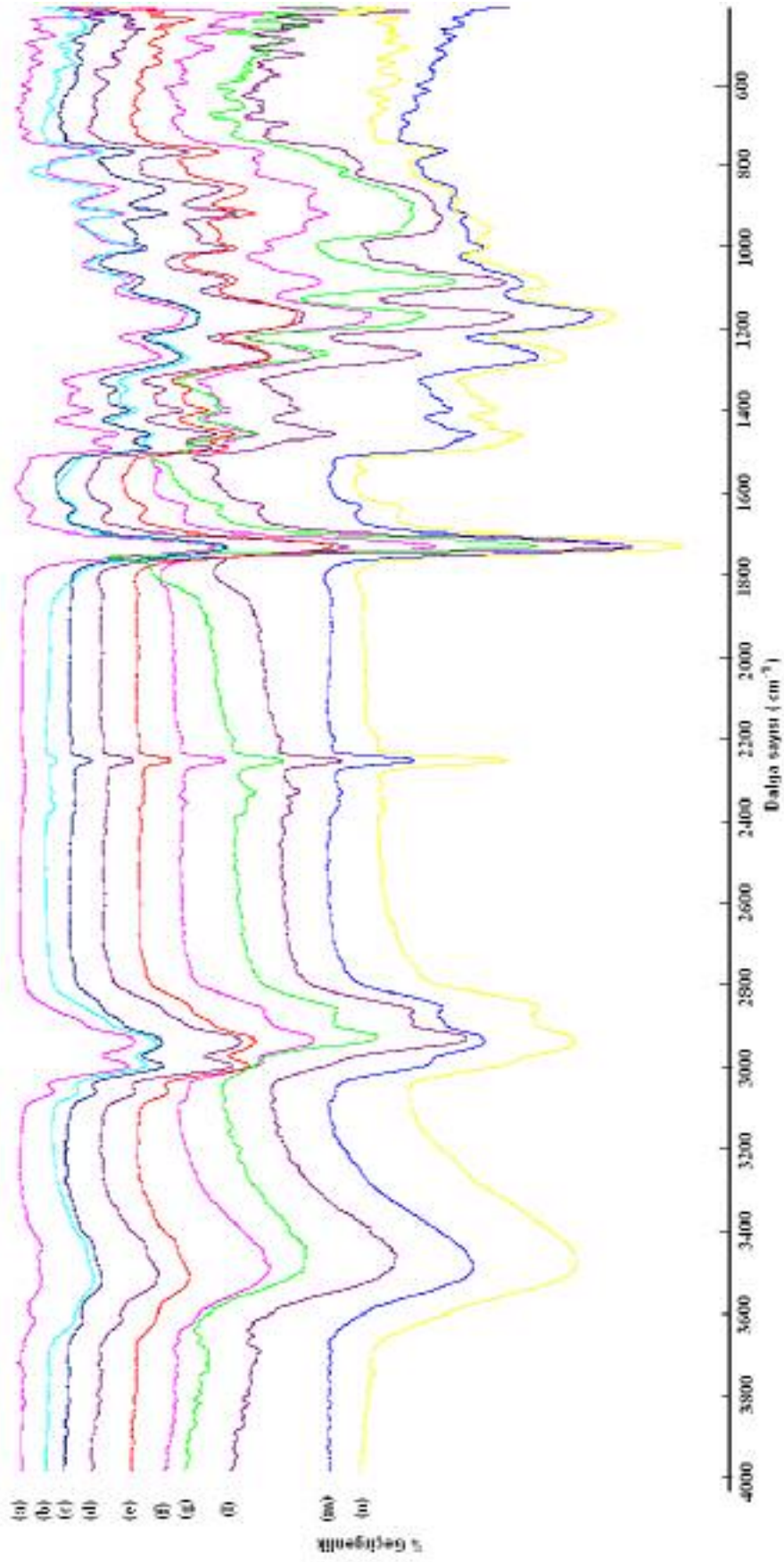


Şekil 4.5. PGMA mikrokürelerinin modifikasyonunda % dönüşümün zamanla değişimi

Grafikte de görüldüğü gibi modifikasyon süresi arttıkça, % dönüşüm değeri de artmaktadır.

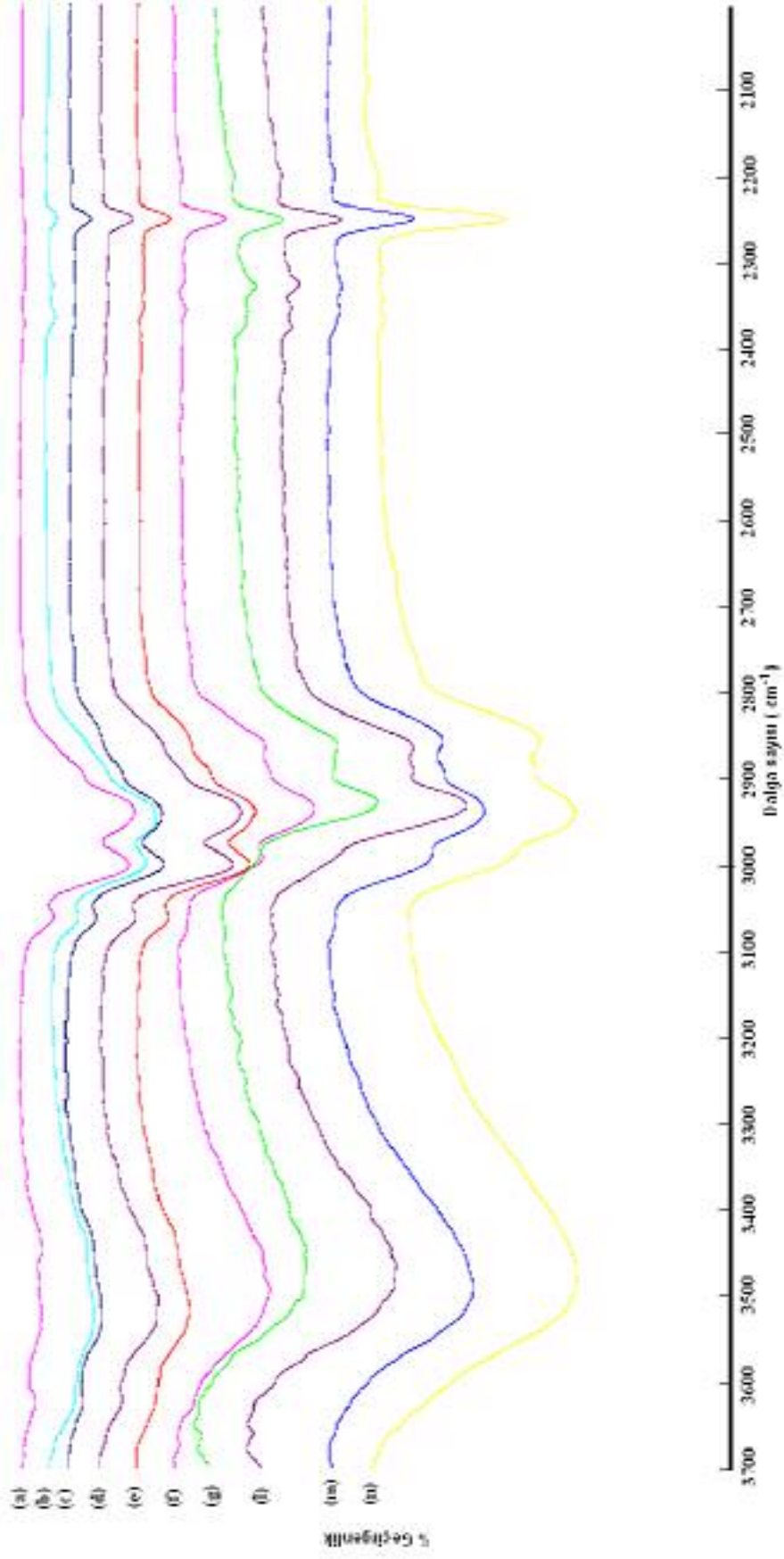
PGMA mikroküreleri ve 3,3-İmminodipropilnitrit ile farklı zaman aralıklarında modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin yapısal karakterizasyonu için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.6’de görüldüğü gibidir. Bölüm 4.1 de açıklanan PGMA polimerine ait spektrumlardan farklı olarak, modifikasyona uğrayan mikrokürelerin FT-IR Spektrumlarında  $3300-3700\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $-\text{OH}$  gerilme bandı görülmektedir. Ayrıca  $2249\text{ cm}^{-1}$ ’de keskin olarak gözlenen band konjuge olmamış  $-\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna aittir ve spektrumlarda modifikasyon süresince arttıkça  $-\text{C}\equiv\text{N}$  bandının şiddetinin de arttığı görülmektedir. Fonksiyonel grupların dönüşümünün daha belirgin gözlenmesi amacıyla  $2100 - 3700\text{ cm}^{-1}$  aralığında alınan FT-IR spektrumlarından da görüldüğü gibi PGMA’a ait epoksi halkaları, katılma reaksiyonu ile modifikasyon sonucunda açılarak PGMA yapısına  $-\text{C}\equiv\text{N}$  ve  $-\text{OH}$

fonksiyonel grupları bağlanmıştır. Şekil 4.7’de  $-C\equiv N$  ve  $-OH$  fonksiyonel gruplarına ait bandların değişimi daha net görülmektedir. Sonuç olarak optimum modifikasyon çalışma şartları, maksimum zaman aralıklarında belirlenmektedir.



Şekil 4.6 Modifiye edilmiş PGMA 400-400cm<sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR Spektrumları;

(a) 0 saat, (b) 2 saat, (c) 4 saat, (d) 6 saat, (e) 8 saat, (f) 10 saat, (g) 24 saat, (ğ) 48 saat, (m) 72 saat ve (n) 96 saat



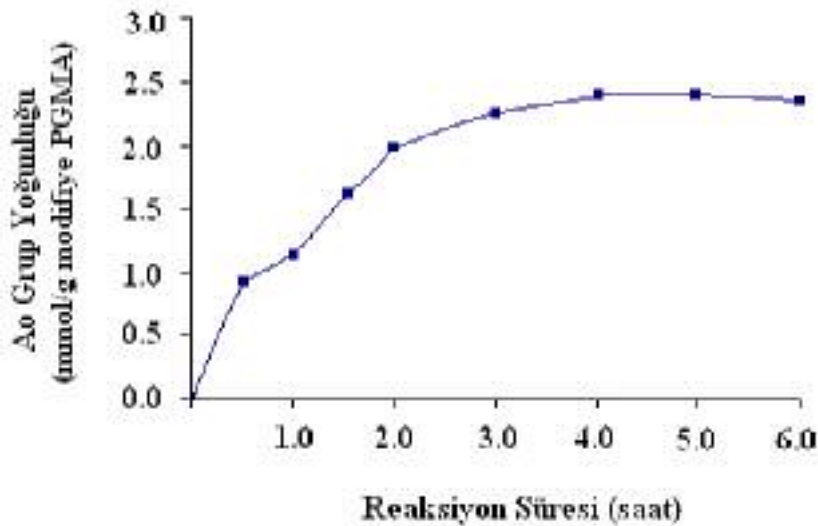
Şekil 4.7. Modifiye edilmiş PGMA 2000 - 3700 cm<sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR Spektrumları;

(a) 0 saat, (b) 2 saat, (c) 4 saat, (d) 6 saat, (e) 8 saat, (f) 10 saat, (g) 24 saat, (h) 48 saat, (i) 72 saat ve (n) 96 saat

#### 4.2.2. Nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümü

Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi yüzeylerinde aşırı amidoksim gruplar taşıyan şelat mikrokürelerin hazırlanmasındaki son aşama, modifikasyon sonucunda bağlanan nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümüdür. Bunun için PGMA yapısında bulunan epoksi birimlerine bağlı ikili nitril grupları, hidroksilamin ile muamele edilerek amidoksim gruplara dönüşümü sağlanmıştır.

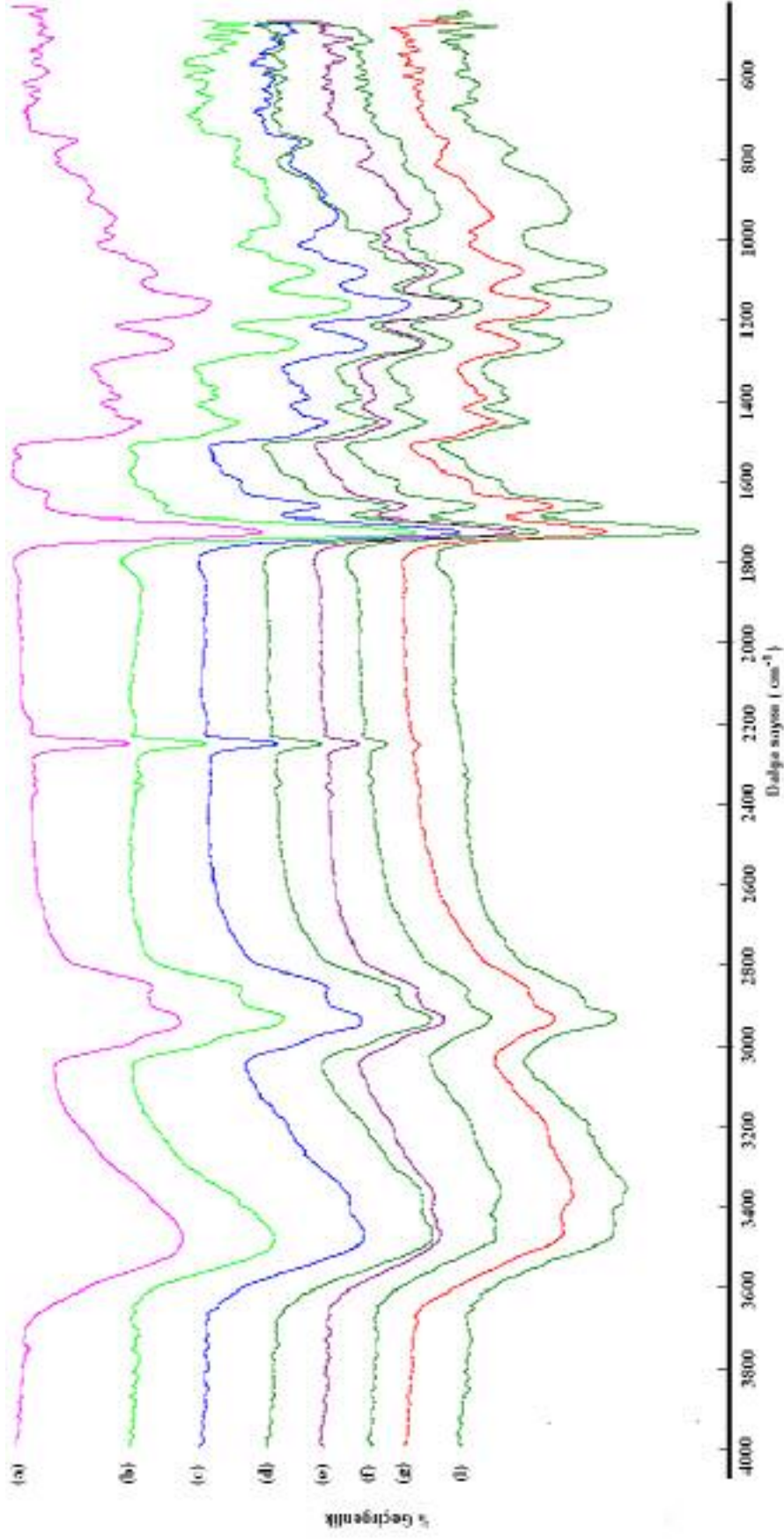
Amidoksim gruplarının yoğunluğu Eş. 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler AO grup yoğunluğuna karşı, reaksiyon süresi olarak grafiğe alınmıştır. Şekil 4.8’ de görüldüğü gibi 3 - 4 saatlik dönüşüm süresinde AO gruplarının yoğunluğu maksimuma ulaşmıştır. İki saatlik süreden daha uzun reaksiyon sürelerinde AO grup yoğunluğunda biraz azalma görülmektedir. Bunun nedeni, daha önceki bölümde de anlatıldığı gibi iki saatten daha uzun sürelerde AO gruplarının bozulması olabilir.



Şekil 4.8. PGMA Mikrokürelerinin amidoksimasyonu sonucu AO grup yoğunluğu

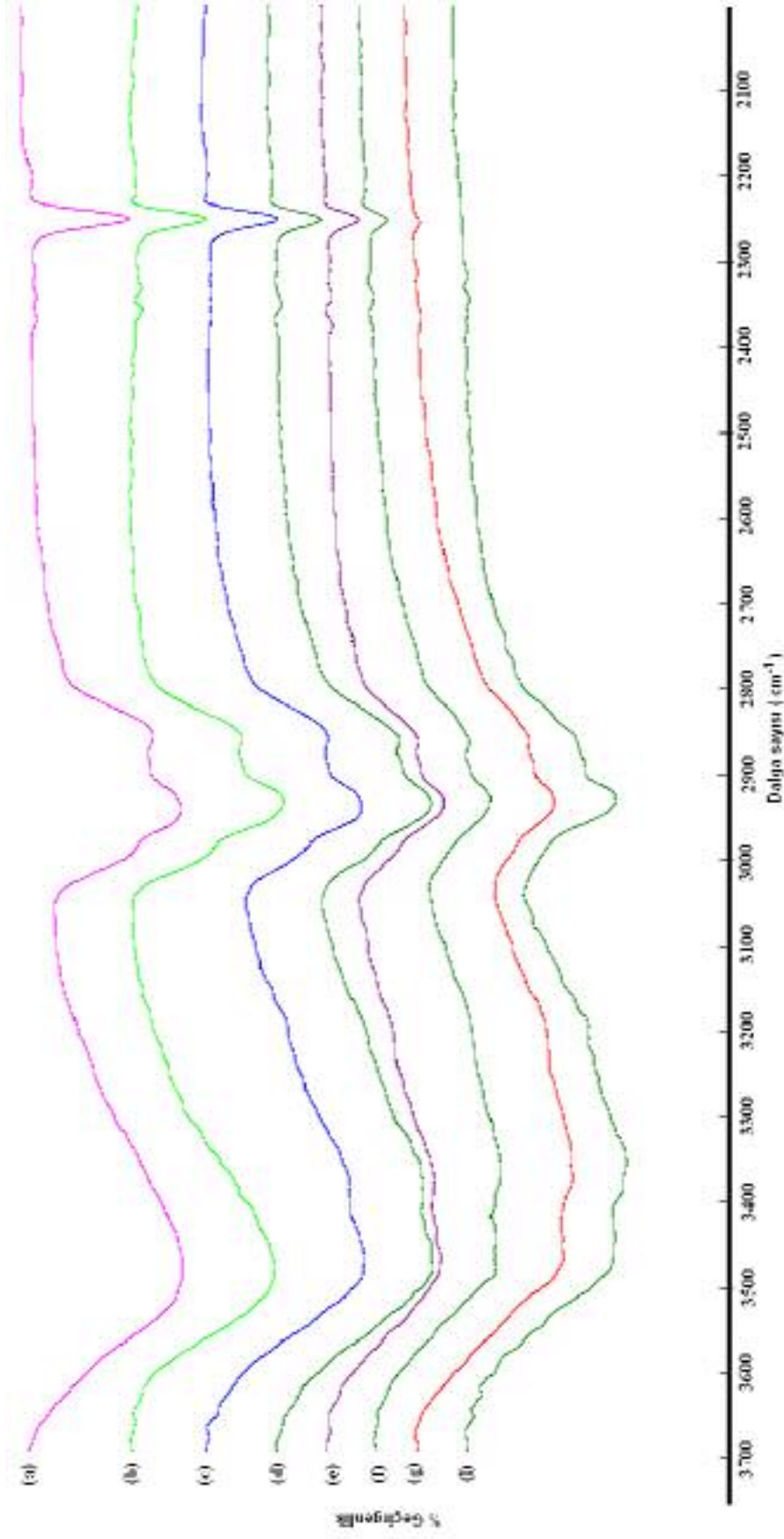
Şekil 4.9’de farklı amidoksimleme reaksiyonu sürelerinde PGMA mikrokürelerinin yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektrumlarını vermektedir. Şekilde görüldüğü gibi optimum şartlarda modifiye edilen PGMA mikroküreleri ile 0,5-6 saat aralığında PGMA mikrokürelerinin spektrumları verilmektedir. Modifikasyon sonucunda

epoksi birimlerine bağlanan  $-C\equiv N$  grupları, amidoksimleme reaksiyonu sonucu ile  $-C=N-$  gruplarına dönüşmektedir. Bu nedenle FT-IR spektrumlarında,  $-C\equiv N$  gruplarına ait  $2249\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilme bandının şiddetinin reaksiyon süresi arttıkça, daha önceden de bahsedildiği gibi azalması gerektiği bilinmektedir. Bununla birlikte  $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 'de  $>C=N-$  gerilmelerine ait bandların oluşması beklenmektedir. Spektrumlarda da görüldüğü gibi reaksiyon süresinin artışı ile artan  $>C=N-$  gerilmelerine ait bandlar her bir reaksiyon süresi için alınan spektrumlarda gözlenmektedir. Ayrıca amidoksimleme reaksiyonu ile polimer yapısına  $-NH_2$  grupları da bağlanmaktadır. Ancak yapıda  $-OH$  grupları da bulunmaktadır. Her iki grup da hemen hemen aynı aralıkta gerilme bandı verdiklerinden dolayı birbirlerini kapatabilir.  $-NH_2$  grupları genellikle  $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$  aralığında ikiye yarılmış keskin bir band verir. Ancak polimer yapılarında  $-NH_2$  bandı yayvan olarak  $3200 - 3400\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenir. Şekil 4.9'ye bakıldığında modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin FT-IR spektrumunda bulunan  $-OH$  bandı, amidoksimleme işleminden sonra artan reaksiyon süresiyle giderek yayvanlaşmakta ve band ikiye yarılmaya yerine köşelenmektedir. Şekil 4.10'de amidoksimleme çalışmalarının  $2000 - 3800\text{ cm}^{-1}$  aralığında alınan FT-IR spektrumları verilmektedir.



Şekil 4.9. Aramidoksimlenmiş P(GMA) 400-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki FT-IR Spektrumları;

(a) 0 saat, (b) 0.5 saat, (c) 1 saat, (d) 1.5 saat, (e) 2 saat, (f) 3 saat, (g) 4 saat ve (h) 6 saat

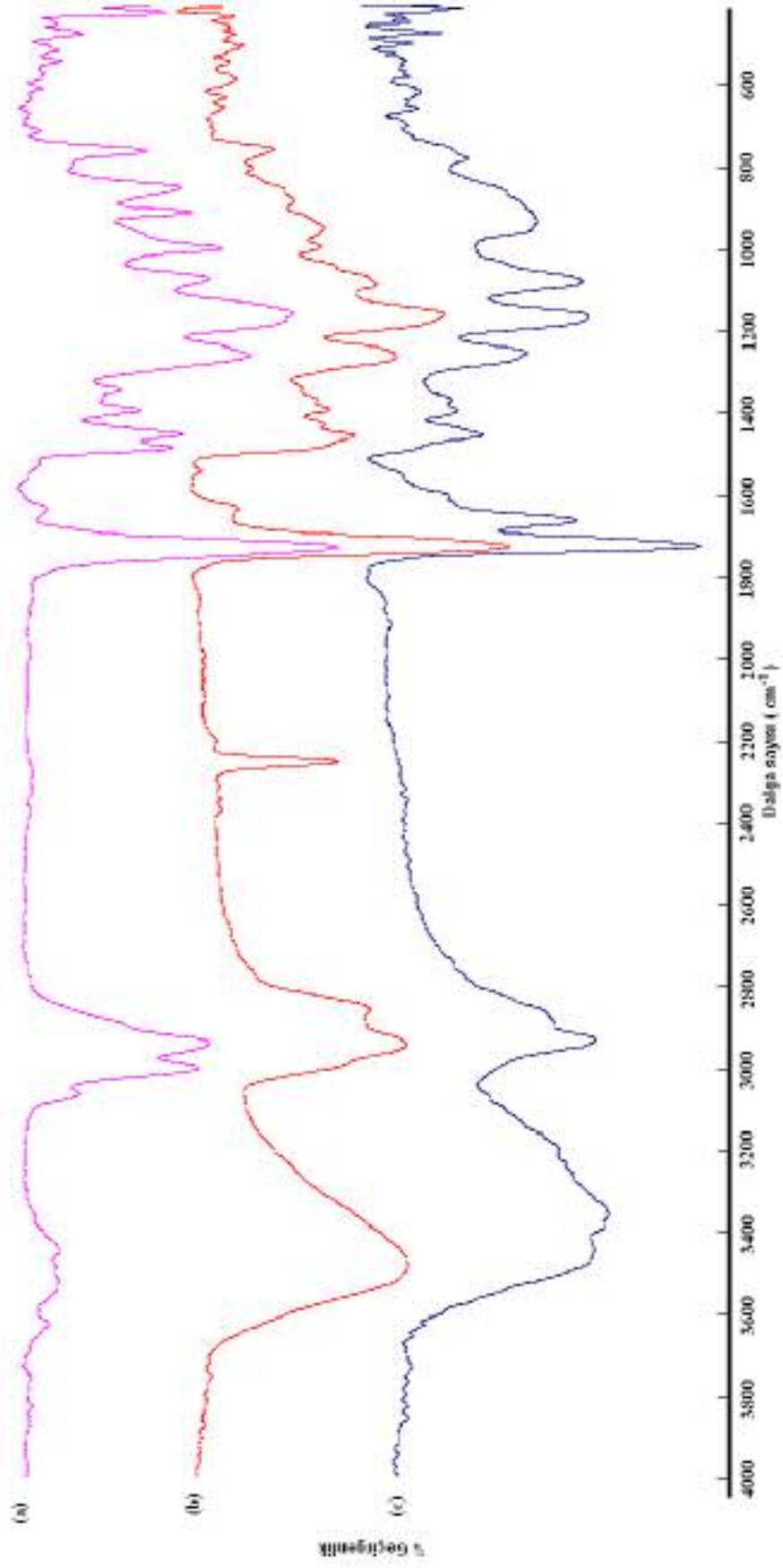


Şekil 4.10. Amidoksimslenmiş PGMA 200-3800  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki FT-IR Spektrumları;

(a) 0 saat, (b) 0.5 saat, (c) 1 saat, (d) 1.5 saat, (e) 2 saat, (f) 3 saat, (g) 4 saat ve (h) 6 saat

-NH<sub>2</sub> grubuna ait belirgin bir köşelemenin, -C≡N grubuna ait 2249 cm<sup>-1</sup>'deki band şiddetinin minimuma indiği ve ~1670 cm<sup>-1</sup>'de >C=N- gerilmelerine ait bandın maksimum şiddete ulaştığı reaksiyon süresi 3 – 4 saattir. Tüm bu koşulların sağlanmasından dolayı amidoksimleme reaksiyonu için optimum reaksiyon süresi 4 saat olarak kabul edilebilir.

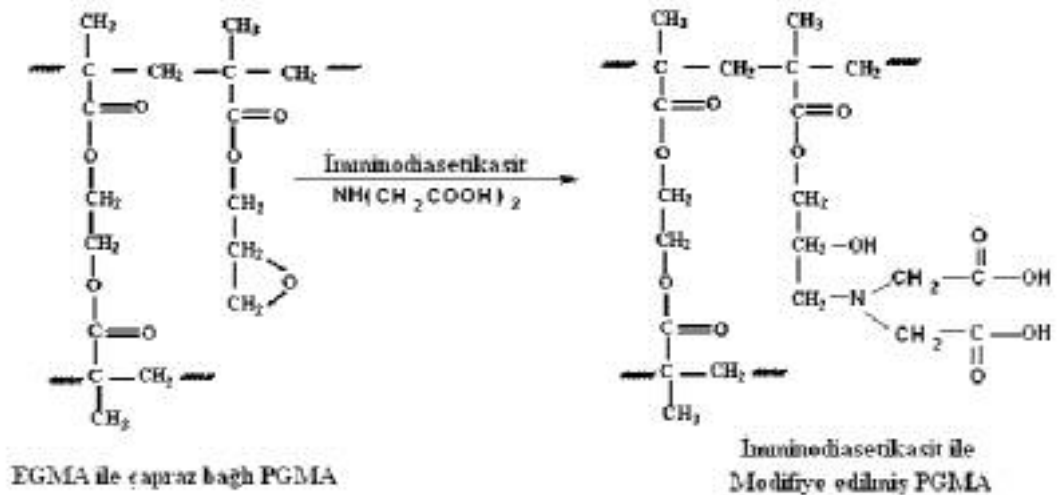
Sonuç olarak çalışmamızda tekrarlanan birimlerinde çift amidoksim grup içeren şelat polimerik mikroküre elde edilmiştir. Modifikasyon ve amidoksimleme işlemlerinde gerçekleşen yapısal değişikliklerin daha net gözlenebilmesi için Şekil 4.11'de PGMA, modifiye edilmiş PGMA ve amidoksimlenmiş PGMA'nın FT-IR spektrumları verilmektedir.



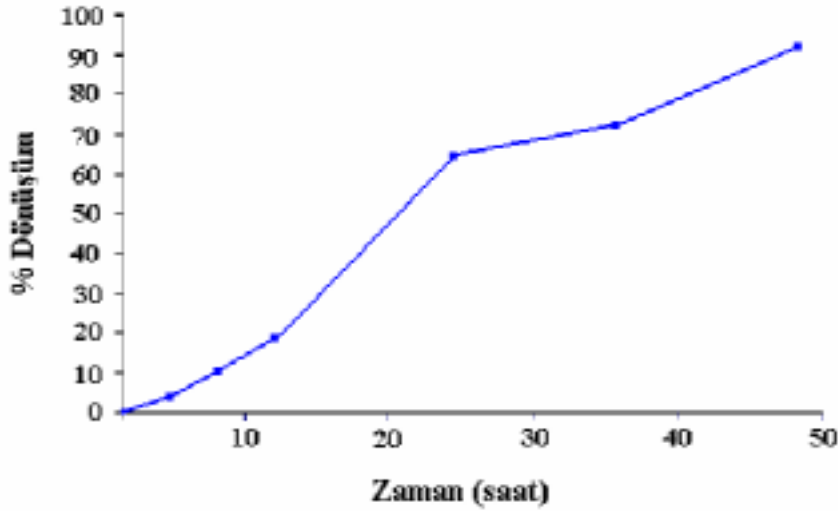
Şekil 4.11. FT-IR Spektrumları; (a) PGMA, (b) Modifiye edilmiş PGMA ve (c) Aroidoksimlenmiş PGMA

### 4.3. Epoksi gruplarının iminodiasetik asit ile modifikasyonu

PGMA mikrokürelerinin yapısındaki epoksi gruplarının, İminodiasetik asit ile modifiye edilişi deneysel bölümde anlatılmıştır. Epoksiler 60°C'lik açılara sahip üç üyeli bir halkanın geometrisine sahip olmasından dolayı halka bağlarını oluşturan orbitaller maksimum örtüşme yapamazlar. Dolayısıyla epoksi halkaları gergindir. Bu halka gerginliği ve C-O bağlarının polarlığı, diğer eterlere göre epoksitlerin daha etkin olmalarını sağlar. Dolayısıyla üç üyeli gergin bir halkanın açılması daha düşük enerjili ve daha kararlı bir ürün verir. PGMA polimerdeki epoksi halkalarının İminodiasetik asit eklenerek açılması, PGMA mikrokürelerinin yapısında hem -OH fonksiyonel grubu oluşmasına hem de C=O yoğunluğunun artmasına sebep olmuştur. Bu nedenle oluşan yeni polimerik yapı, daha düşük enerjili ve daha kararlıdır. Modifikasyon da % Dönüşümün zamanla değişimi, deneysel kısımda verilen Eş. 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır. % Dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.12'de verildiği gibidir.



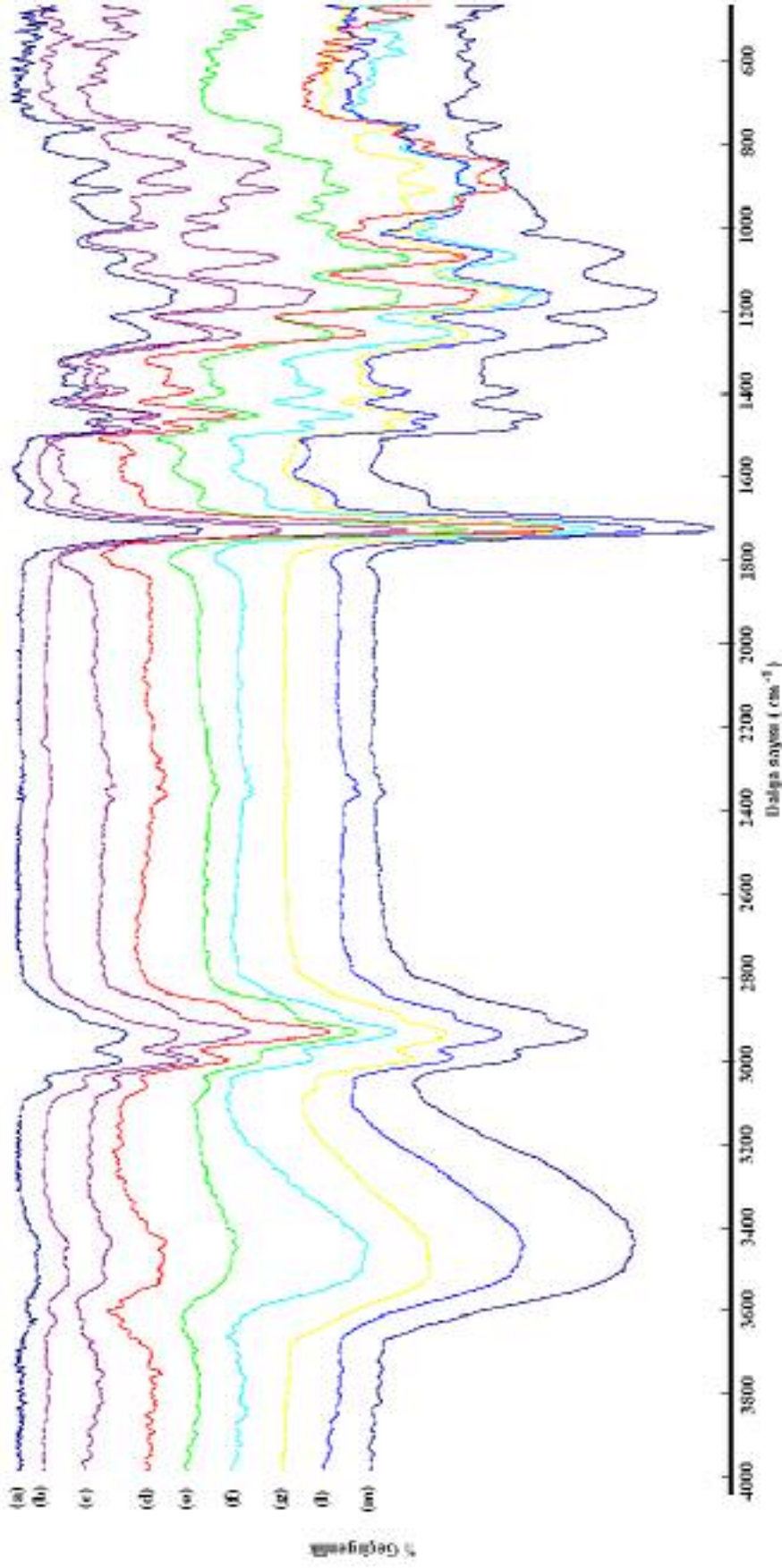
Şekil 4.12. İminodiasetik asit ile PGMA mikrokürelerinin epoksi gruplarının modifikasyonunun mekanizması



Şekil 4.13. İmmunodiasetik asit ile PGMA mikrokürelerinin modifikasyonunda % Dönüşümün zamanla değişimi

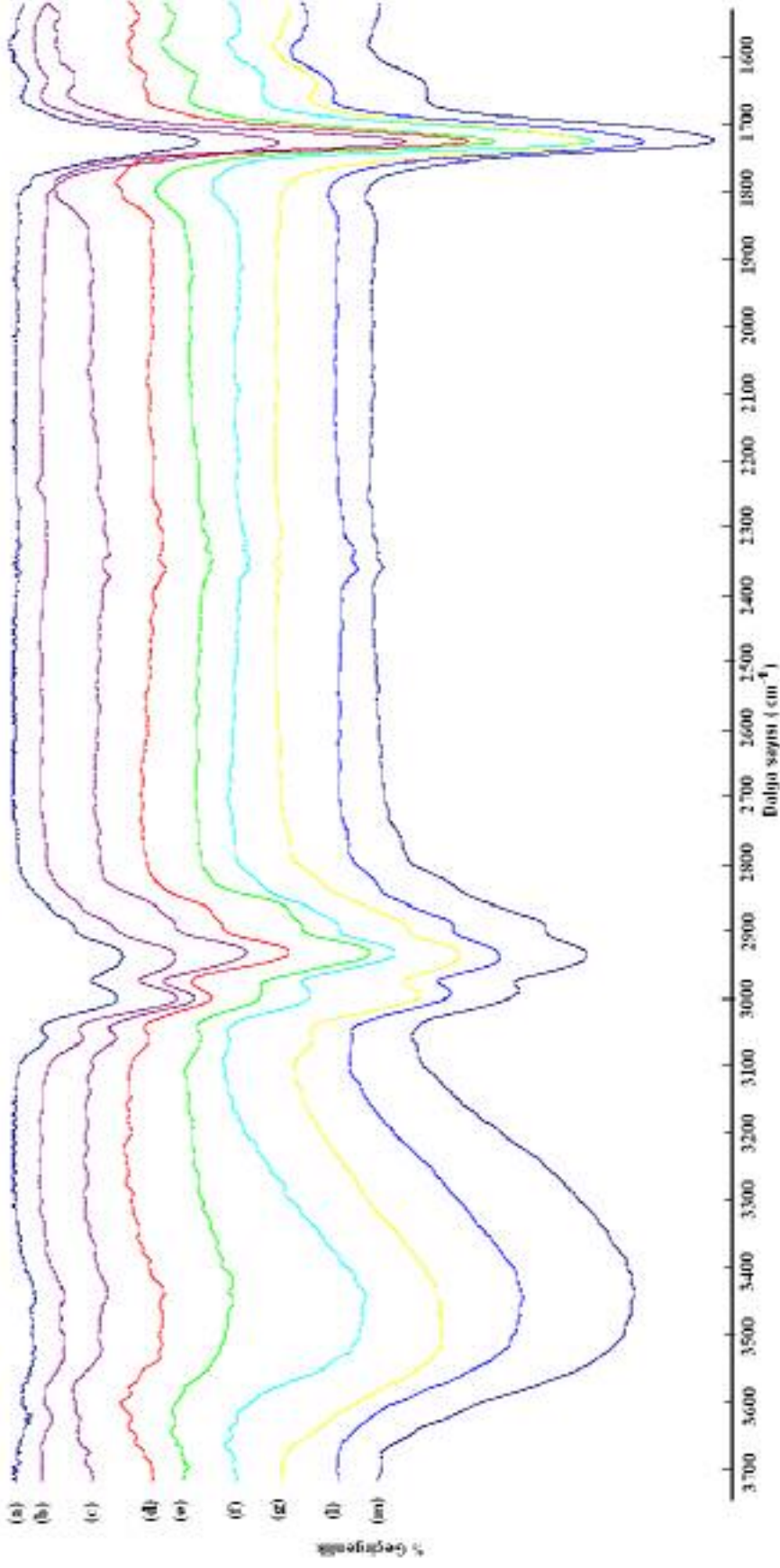
Grafikte de görüldüğü gibi modifikasyon süresi arttıkça, % dönüşüm değerleride artmaktadır.

PGMA mikroküreleri ve İmmunodiasetik asit ile farklı zaman aralıklarında modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin yapısal karakterizasyonu için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.14’da görüldüğü gibidir. Bölüm 4.1 de açıklanan PGMA polimerine ait spektrumlardan farklı olarak, modifikasyona uğrayan mikrokürelerin FT-IR Spektrumlarında  $3300-3700\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $-\text{OH}$  gerilme bandı görülmektedir. Ayrıca,  $1729\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen PGMA ait  $\text{C}=\text{O}$  bandının şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Bunun nedeni İmmunodiasetik asitin yapısında bulunan karbonil gruplarından dolayı polimer yapısında  $\text{C}=\text{O}$  yoğunluğu artmaktadır. Bu nedenle bu grubun verdiği bandın şiddetinde artma gözlenmektedir. Şekil 4.15’da  $-\text{OH}$  ve  $\text{C}=\text{O}$  gruplarına ait bandların değişimi daha net gözlenmektedir.



Şekil 4. 14. İminodiasetikasit ile modifiye edilmiş PGMMA 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR Spektrumları;

(a) 0 saat, (b) 2 saat, (c) 4 saat, (d) 6 saat, (e) 8 saat, (f) 12 saat, (g) 24 saat, (h) 36 saat ve (m) 48 saat



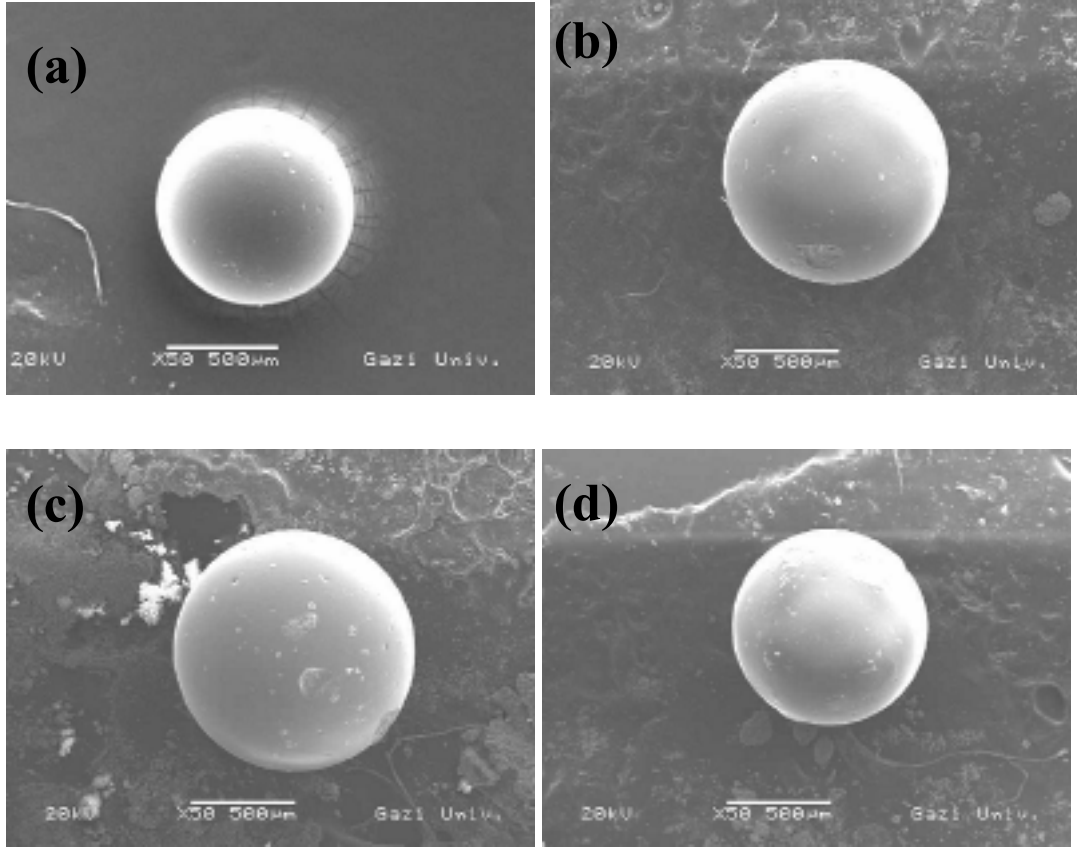
Şekil 4.15. İminodiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA 1500-3800  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki FT-IR Spektrumları;

(a) 0 saat, (b) 2 saat, (c) 4 saat, (d) 6 saat, (e) 8 saat, (f) 12 saat, (g) 24 saat, (h) 36 saat ve (m) 48 saat

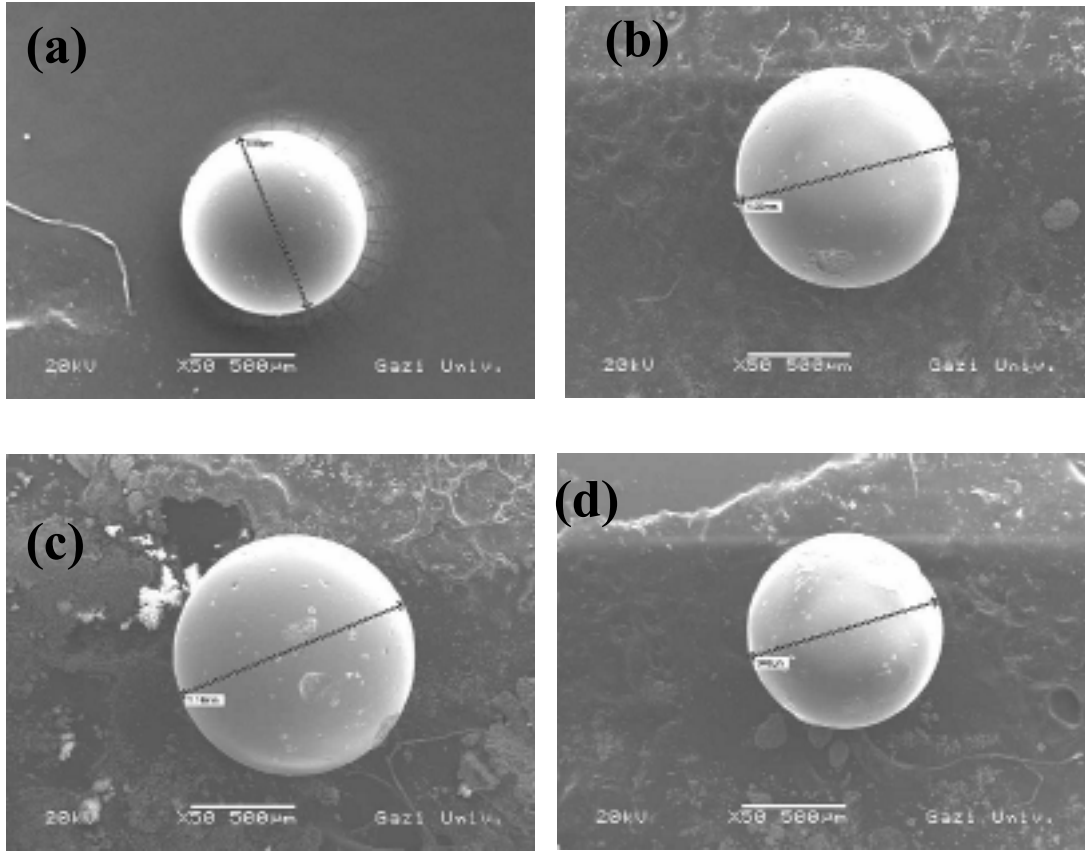
#### 4.4. PGMA Mikrokürelerinin SEM Karakterizasyonu

Polimerler üzerinde, amidoksimasyon reaksiyonundan sonra ya da modifikasyon ve dönüşüm prosesi esnasında gerçekleşebilen fark edilir fiziksel değişimler varsa SEM karakterizasyonu ile bu farklılıklar gözlenebilir.

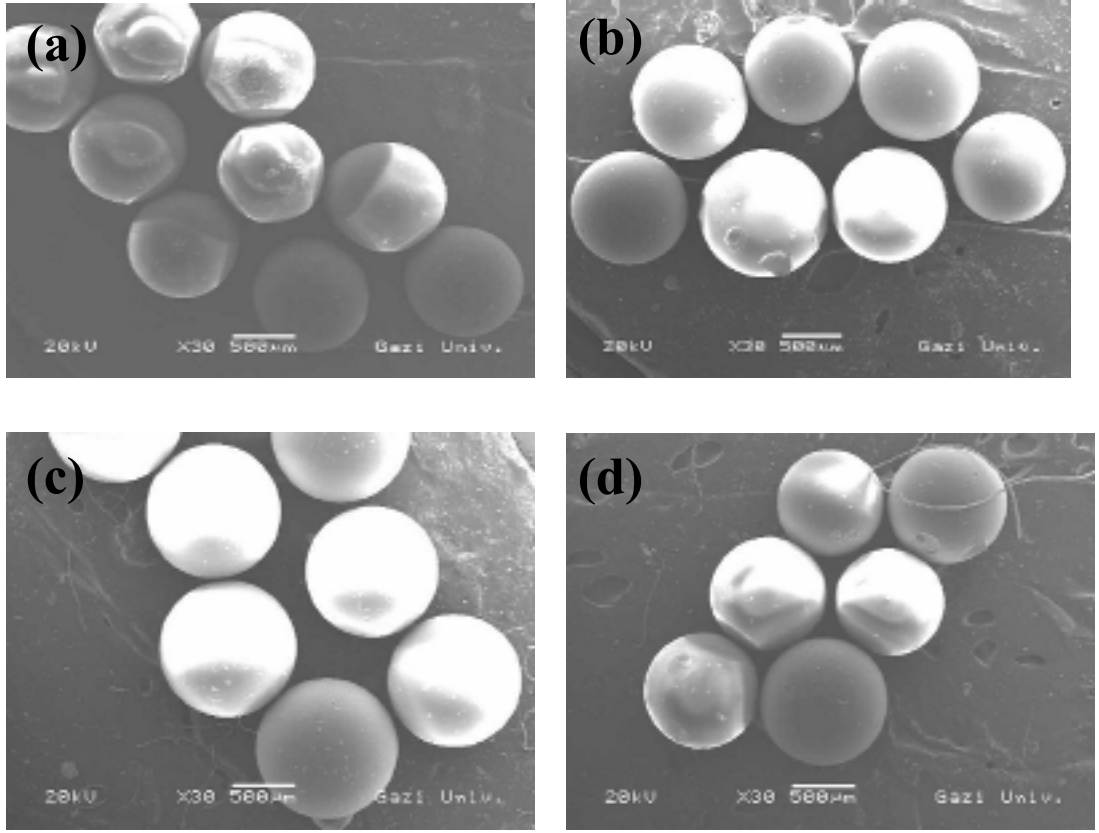
Çalışmamızın bu bölümünde, PGMA mikrokürelerinin SEM ile yüzey karakterizasyonunda hiçbir işleme tabi tutulmayan PGMA, 3,3-İmmünodiproopilnitril ile modifiye edilmiş PGMA, amidoksimlenmiş PGMA ve İmmünodiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA mikrokürelerinin yüzeylerindeki fiziksel değişimler incelenmiştir. PGMA, 3,3-İmmünodipropilnitril ile modifiye edilmiş PGMA, Amidoksimlenmiş PGMA ve İmmünodiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA mikrokürelerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde modifikasyon işlemleri ve amidoksimleme işlemlerin sonrası kürelerin yüzeyinde değişim görülüyor. Bu işlemlerin mikrokürelerin morfolojisini değiştirdiği görülmüştür.



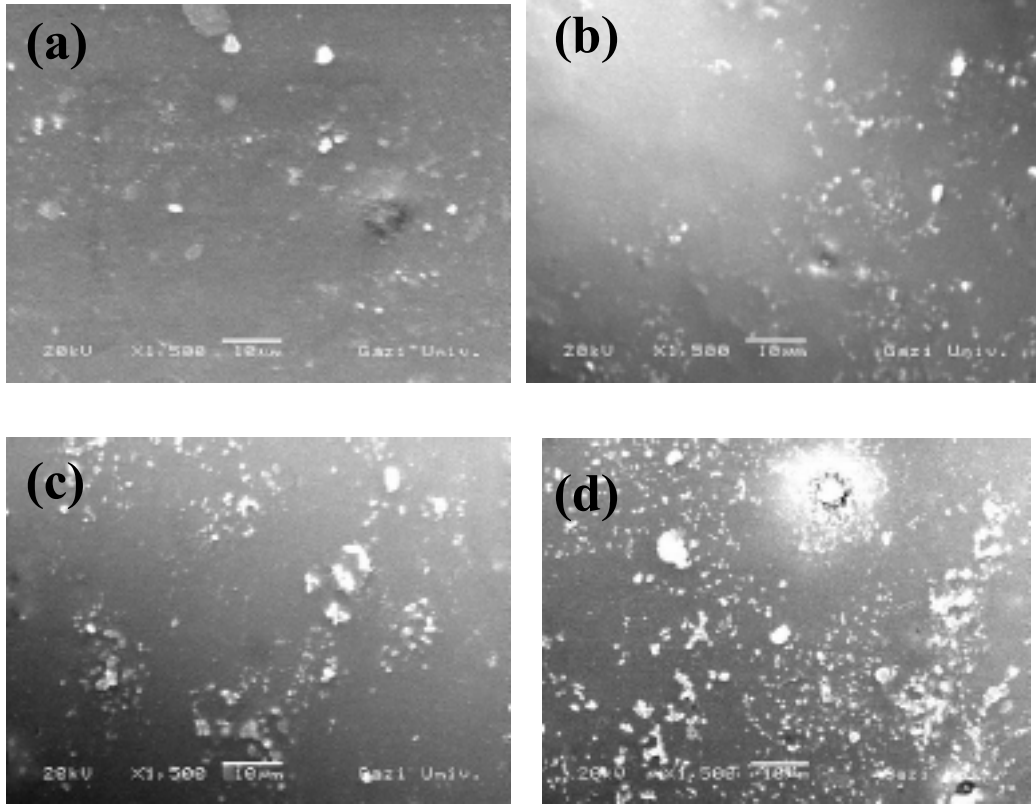
Resim 4.2. PGMA mikrokürelerinin x 50 büyütme SEM fotoğrafları ; (a) PGMA, (b) 3,3-İmmünodipropilnitril ile modifiye olmuş PGMA (c) Amidoksimlenmiş PGMA (d) İmmünodiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA



Resim 4.3. PGMA mikrokürelerinin çap ölçümlerinin x 50 büyütme SEM fotoğrafları ; (a) PGMA, (b) 3,3-İmmünodipropilnitril ile modifiye olmuş PGMA (c) Amidoksimlenmiş PGMA (d) İmmünodiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA



Resim 4.4. PGMA mikrokürelerinin x 30 büyütme SEM fotoğrafları ; (a) PGMA, (b) 3,3-İmmindipropilnitril ile modifiye olmuş PGMA (c) Amidoksimlenmiş PGMA (d) İmmindiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA



Resim 4.5. PGMA mikrokürelerinin x 1500 büyütme SEM fotoğrafları ;  
(a) PGMA, (b) 3,3-İmmindipropilnitril ile modifiye olmuş PGMA  
(c) Amidoksimlenmiş PGMA (d) İmmindiasetik asit ile modifiye edilmiş PGMA

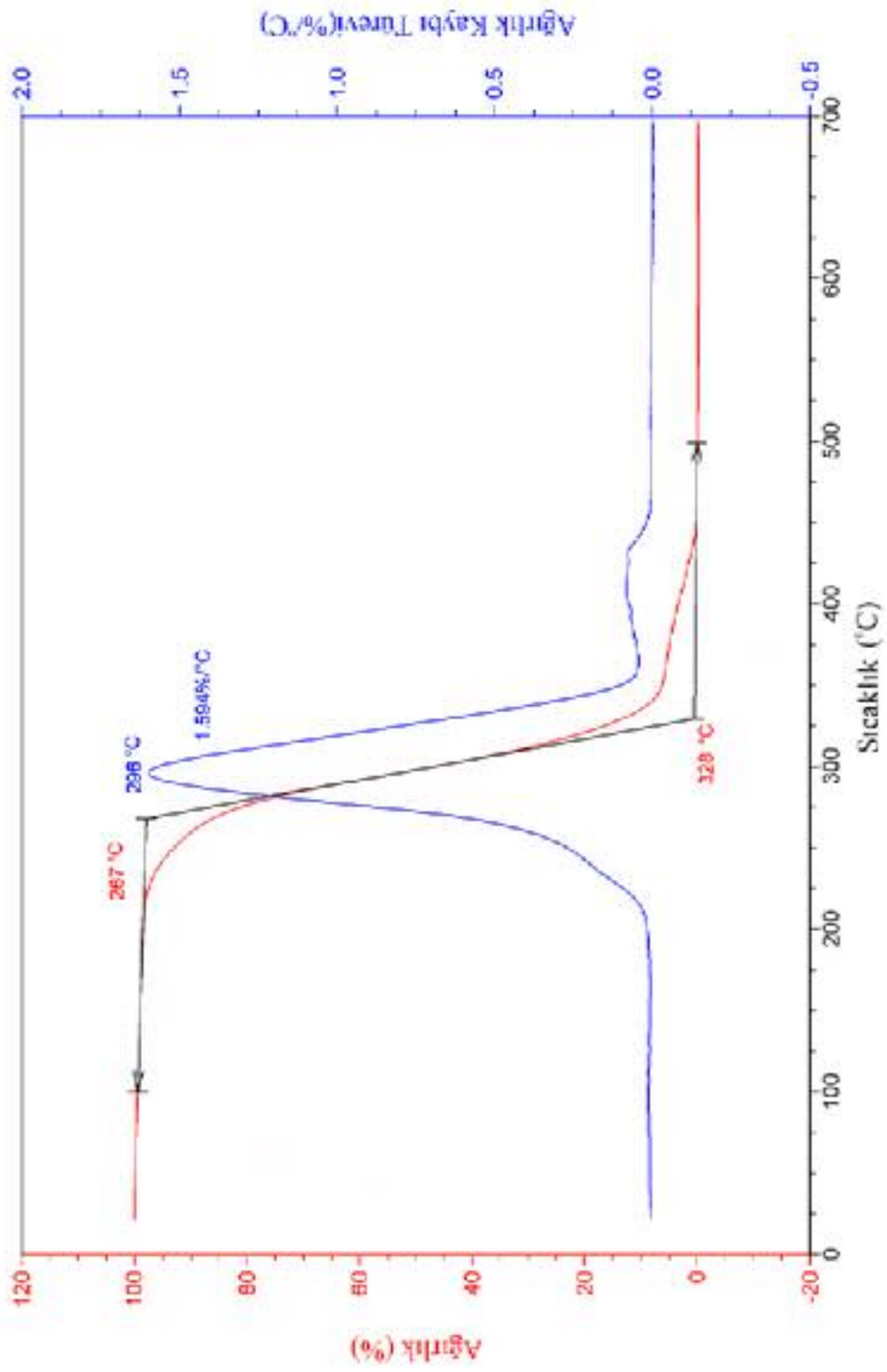
#### 4.5. PGMA Mikrokürelerinin Isısal Karakterizasyonu

Yapılan Literatür araştırmalarına bakıldığında benzer bir çok çalışmada ısısal analiz yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir. Örneğin, süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle polisitiren boncuk üretiminde TGA ve DSC teknikleri kullanılarak polisitiren boncukların ısısal özellikleri incelenmiştir[65]. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Buna ek olarak bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bu maddelerin tanımlanmalarında da kullanılabilmektedir.

Çalışmanın bu bölümünde ise amidoksim grup içeren PGMA mikrokürelerinin sentezinde, her bir aşamasında elde edilen mikrokürelerin ısısal kararlılıkları incelenmiştir. Öncelikler PGMA, epoksi grupları 3,3-iminodipropilnitrit ile modifiye edilen PGMA, amidoksimlenmiş PGMA ve epoksi grupları İmminodiasetik asit ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin ısısal kararlılıkları, TGA ve DSC yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.

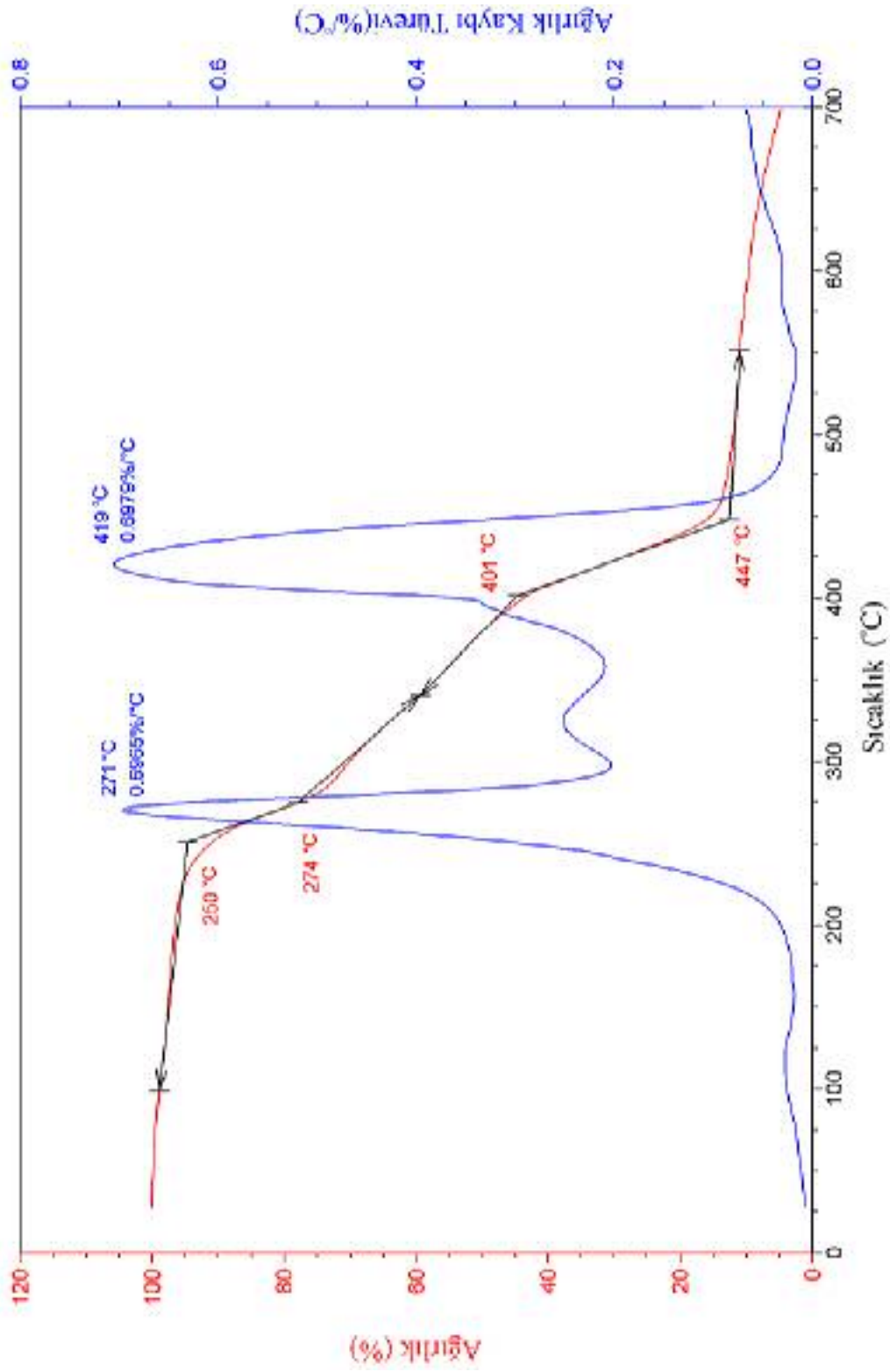
##### 4.5.1. Termogravimetrik analiz

N<sub>2</sub> atmosferi altında alınan PGMA polimerlerinin dinamik ve türev termogramları, Şekil 4.16' da verilmektedir. % 3 oranında EGMA çapraz bağlayıcısı içeren PGMA mikrokürelerinin ısısal bozunması, tek basamak prosesi ile ilerlemiştir. Mikrokürelerin maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 296 °C olarak belirlenmiştir. Bozunma yaklaşık 267°C başlamakta ve 328°C sonlanmaktadır.



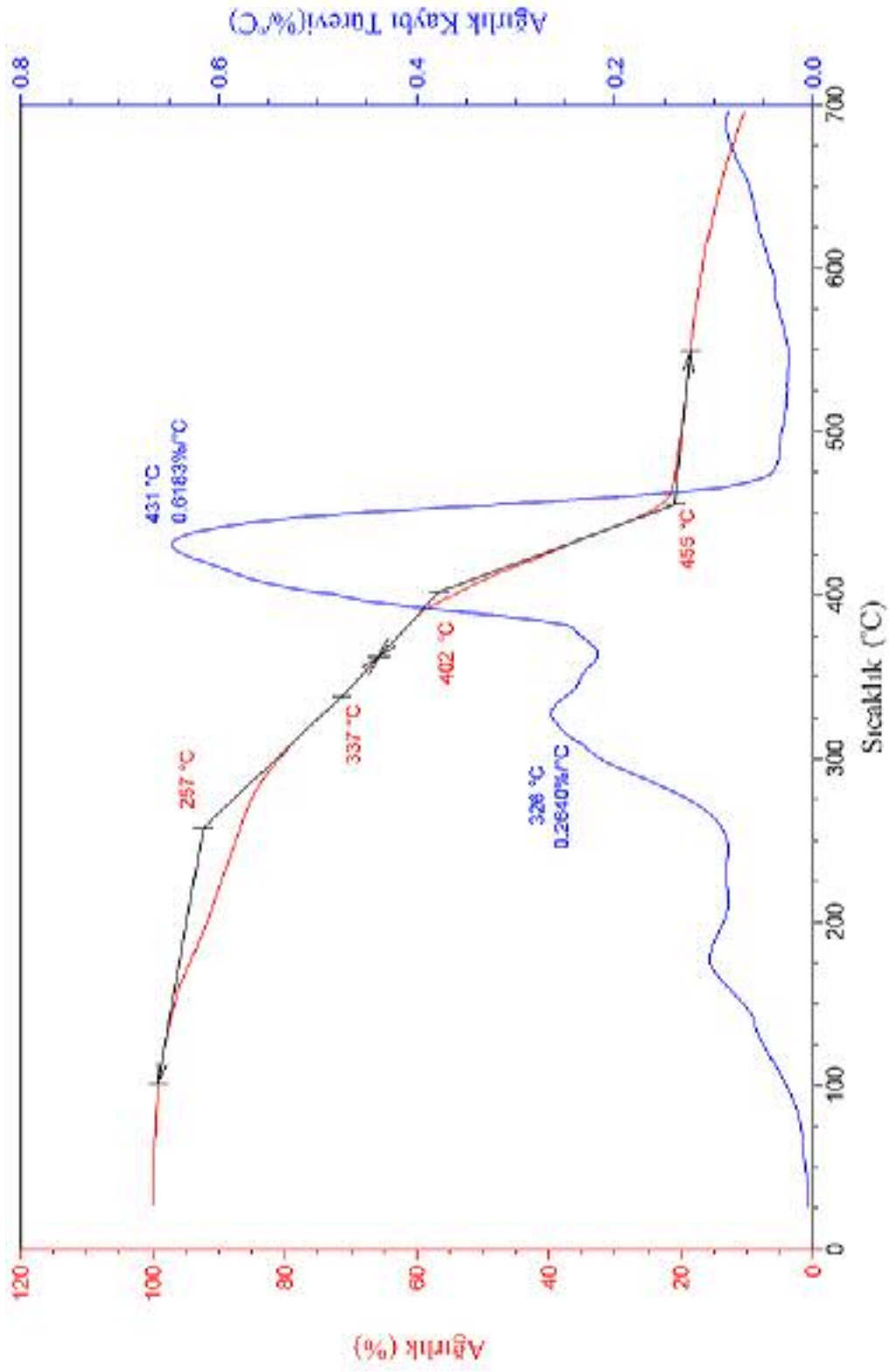
Şekil 4.16. PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları

Şekil 4.17.'de 3,3-iminodipropilnitril ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları görülmektedir. Bozunma, iki basamaklı bozunma süreci ile gerçekleştirilmiştir. Birinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 271°C olarak belirlenmiştir. Birinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 250°C başlamakta ve 274°C sonlanmaktadır. Bu bozunmanın, mikrokürelere modifiye edilen 3,3-İmminodipropilnitril gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 419°C olarak belirlenmiştir. İkinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 401°C başlamakta ve 447°C sonlanmaktadır. TGA eğrilerinin türev eğrisi olan DTG eğrilerine bakıldığında maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklığın, birinci basamak için 271°C, ikinci basamak için 401°C olduğu görülmektedir. Sonuç olarak PGMA mikrokürelerine takılan 3,3-İmminodipropilnitril'e ait kimyasal birimler, TGA termogramlarında farklı bozunma basamaklarının ve DTG termogramlarında da farklı bozunma piklerinin oluşmasına sebep olmuştur. Bu nedenle, modifikasyon sonucunda farklı ısısal bozunma piklerinin varlığı ile PGMA mikrokürelerinin ısısal bozunma mekanizmasının değiştiği söylenebilir.



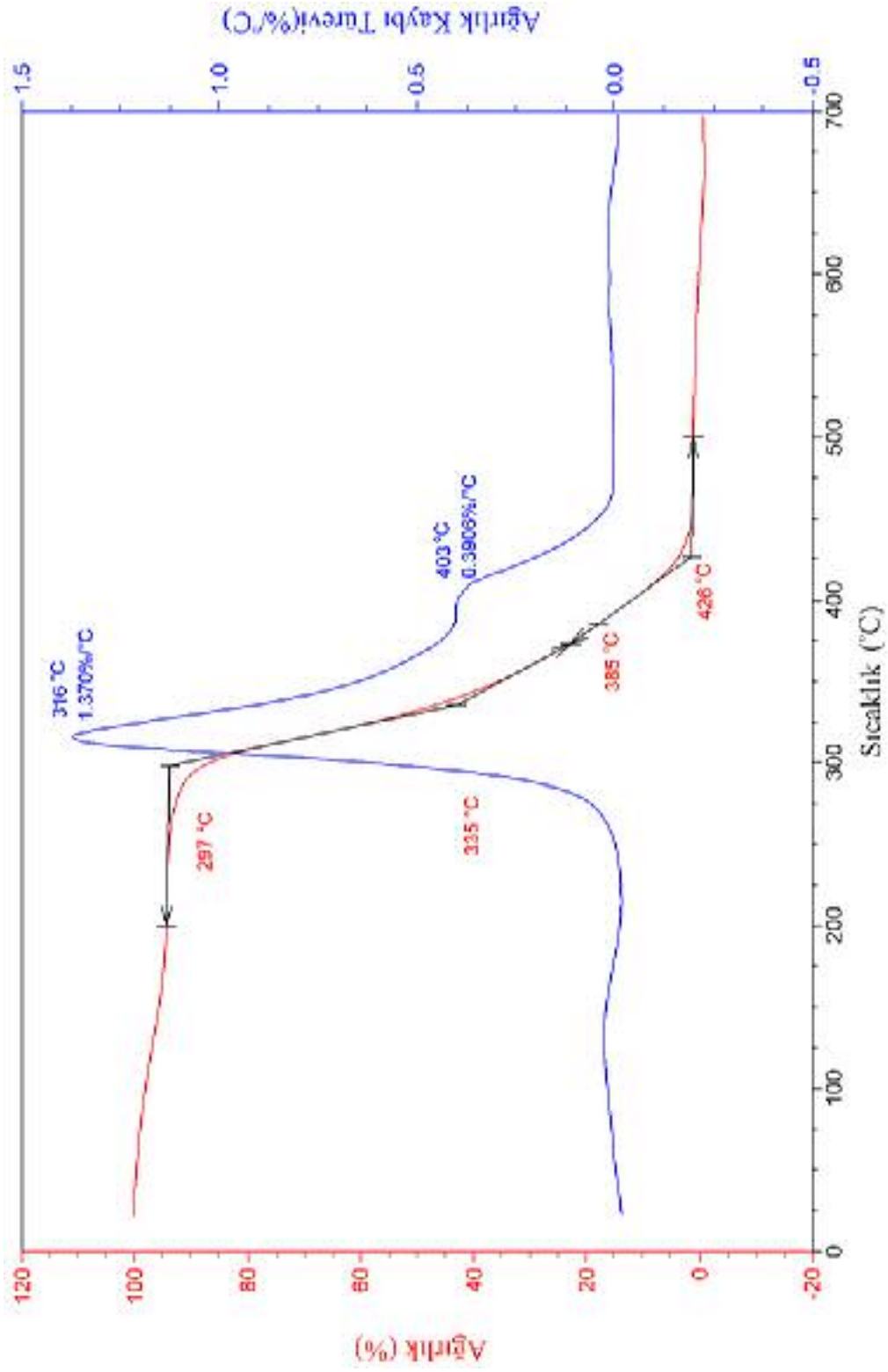
Şekil 4. 17. 3,3'-iminodipropionitril ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları

Şekil 4.18.'de Hidroksilaminhidroklorür ile amidoksimlenen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları görülmektedir. Bozunma, iki basamaklı bozunma prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Birinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 326°C olarak belirlenmiştir. Birinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 257°C başlamakta ve 337°C sonlanmaktadır. Bu bozunmanın, mikrokürelere modifiye edilen 3,3-iminodipropilnitril gruplarının Hidroksilaminhidroklorür ile amidoksimlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 431°C olarak belirlenmiştir. İkinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 402°C başlamakta ve 455°C sonlanmaktadır.



Şekil 4.18. Amidoksimlenmiş PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları

Şekil 4.19.'de İmmünodiasetik asit ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları görülmektedir. Bozunma, iki basamaklı bozunma prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Birinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 316°C olarak belirlenmiştir. İkinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 403°C olarak belirlenmiştir. Bozunma sıcaklığı yaklaşık 297°C başlamakta ve 426°C sonlanmaktadır. Sonuç olarak PGMA mikrokürelerine bağlanan İmmünodiasetik asit'e ait kimyasal birimler, TGA termogramlarında farklı bozunma basamaklarının ve DTG termogramlarında da farklı bozunma piklerinin oluşmasına sebep olmuştur. Bu nedenle, modifikasyon sonucunda farklı ısısal bozunma piklerinin varlığı ile PGMA mikrokürelerinin ısısal bozunma mekanizmasının değiştiği söylenebilir.



Şekil 4.19. İrinodiasetikasit ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin TGA ve DTG termogramları

PGMA mikrokürelerinin modifikasyon ve amidoksimleme işlemlerinin her bir aşamasında elde edilen mikrokürelerin ısısal kararlılıkları incelenmiştir. Çizelge.5.3. incelendiğimizde bozunma sıcaklıklarının değiştiği görülmektedir. Bu da bize ısısal bozunma mekanizmasının değiştiğini yani modifikasyon ve amidoksimleme işlemlerinin gerçekleştiğini göstermektedir.

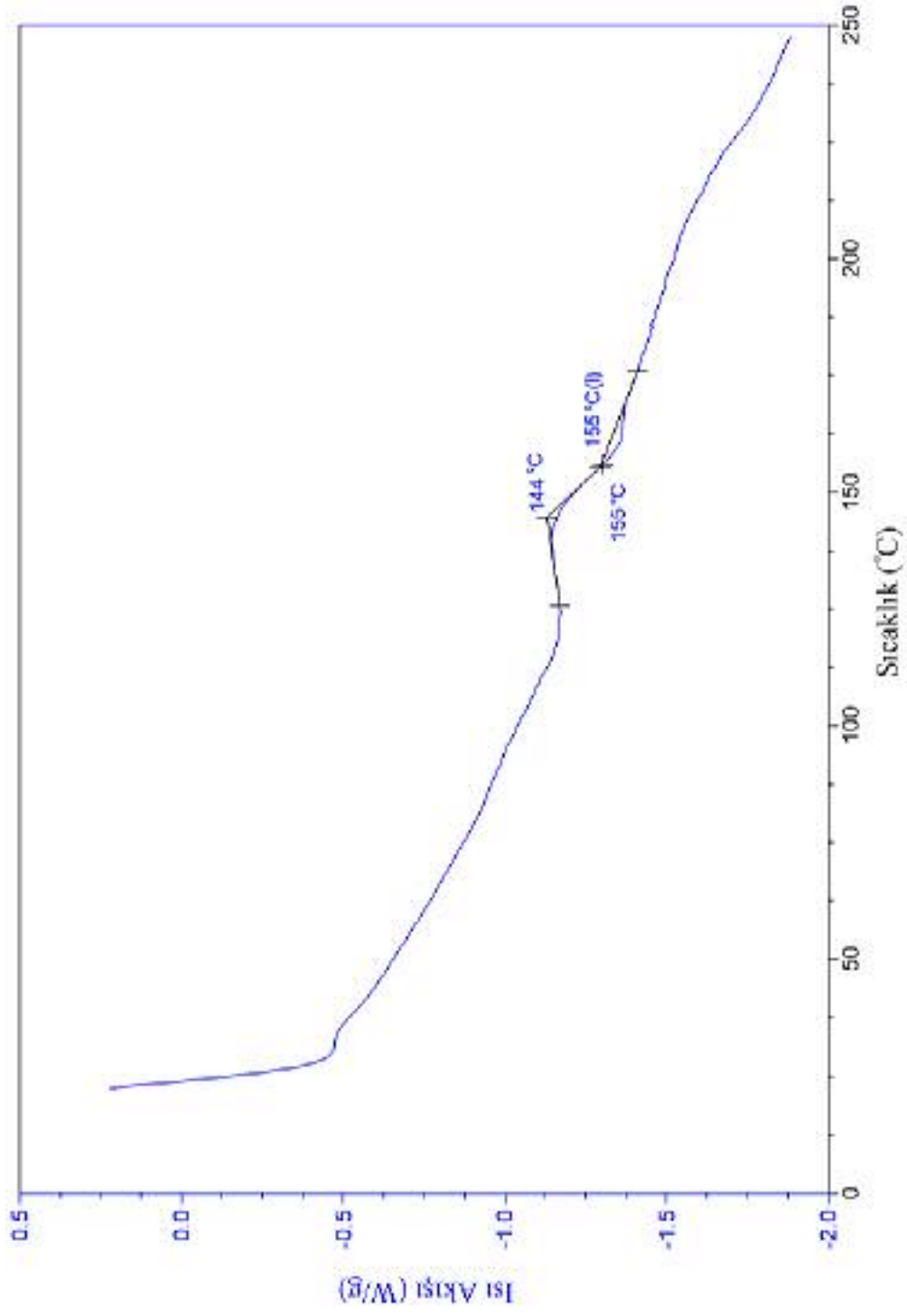
Çizelge 4.3.TGA ve DTG termogramlarının sonuçlarının gösterilmesi

|                                                | 1.Basamak         |                    |                                                | 2.Basamak         |                    |                                                |
|------------------------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------------------------|
|                                                | Başlama sıcaklığı | Sonlanma sıcaklığı | Mak. ağırlık kaybı hızının gözlendiği sıcaklık | Başlama sıcaklığı | Sonlanma sıcaklığı | Mak. ağırlık kaybı hızının gözlendiği sıcaklık |
| Saf PGMA                                       | 267 °C            | 329 °C             | 296 °C                                         | -                 | -                  | -                                              |
| 3,3-İmmünodipropilnitril modifiye edilmiş PGMA | 251 °C            | 275 °C             | 271 °C                                         | 402 °C            | 448 °C             | 419 °C                                         |
| Amidoksimlenmiş PGMA                           | 258 °C            | 338 °C             | 327 °C                                         | 402 °C            | 455 °C             | 431 °C                                         |
| İmmünodiasetikasit ile modifiye edilmiş PGMA   | 297 °C            | 335 °C             | 316 °C                                         | 385 °C            | 426 °C             | 403 °C                                         |

#### 4.5.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi

Çalışmanın bu bölümünde ise, amidoksim grup içeren PGMA mikrokürelerinin sentezinde, her bir aşamada elde edilen PGMA mikrokürelerin ısı davranışları, DSC yöntemi ile incelenmiştir. Öncelikle saf PGMA, epoksi grupları modifiye edilen PGMA ve amidoksimlenmiş PGMA mikrokürelerinin DSC termogramları elde edilmiştir. Modifikasyonun yüzeyde gerçekleştirilmesi nedeniyle amidoksimlenmiş ve modifiye edilmiş kürelerin Tg değerlerinde fazla fark gözlenmemiştir.

Şekil 4.20. EDGMA çapraz bağlayıcısı içeren PGMA mikrokürelerine ait DSC termogramı görülmektedir. % 3 oranında EDGMA çapraz bağlayıcısı içeren PGMA mikrokürelerinin DSC termogramı incelendiğinde, camsı geçiş sıcaklığı (Tg) yaklaşık olarak 155 °C olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.20. PGMA mikrokürelerine ait DSC termogramı

## 5. SONUÇLAR

- ✓ Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak EGDMA ile çapraz bağlı poli(glisidil metakrilat) mikroküreleri sentezlenmiştir. İstenilen çapta mikroküre elde etmek için polimerizasyon koşullarının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalar sonucunda polimerizasyon için optimum şartlar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre karıştırma hızı 600 rpm (devir/dakika), monomer/su oranı 1/5 ve polimerizasyon sıcaklığı 80 °C olarak belirlenmiştir.
- ✓ PGMA mikrokürelerinin tane boyunun belirlenmesinde elek analizi yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen verilerden yararlanarak ortalama tane boyu (D), standart sapma (SD) ve değişim katsayısı (CV) hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre ortalama tane boyu(D);  $812 \pm 50$   $\mu\text{m}$ , standart sapma (SD); 208  $\mu\text{m}$  ve değişim katsayısı (CV); 0,26 olarak belirlenmiştir. CV değeri 1'den küçük olduğu için mikroküre topluluğu monodispers olduğu belirlenmiştir.
- ✓ PGMA polimeri ve GMA monomerinin FT-IR spektrumları değerlendirilerek, GMA monomerinin FT-IR spektrumunda gözlenen  $1640\text{ cm}^{-1}$  deki C=C grubuna ait titreşim bandı PGMA polimerinde gözlenmemiştir. Bu nedenle polimerizasyonun vinil grubu üzerinden yürüdüğü belirlenmiştir.
- ✓ Tekrarlanan biriminde iki amidoksim grup içeren şelat polimerin hazırlanması, 3,3-İmmindipropilnitril ile polimerdeki epoksi gruplarının modifikasyonu ve oluşan -CN gruplarının Hidroksilaminhidroklorür ile amidoksim gruplarına dönüşümü ile iki adımda gerçekleştirilmiştir.
- ✓ PGMA mikrokürelerinin 3,3-İmmindipropilnitril ile modifikasyonu sonrasında -CN gruplarının bağlandığını, FT-IR spektrumlarında  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna ait  $2249\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  aralığında -OH gerilmelerine ait bandın varlığıyla belirlenmiştir.

- ✓ PGMA mikrokürelerine bağlanan  $-CN$  gruplarının amidoksim gruplarına dönüşümü, FT-IR spektrumlarında  $>C=N-$  grubuna ait  $\sim 1670\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilme bandının oluşması ve reaksiyon süresine bağlı olarak şiddetin artması,  $-C\equiv N$  grubuna ait  $2249\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın şiddetinde reaksiyon süresine bağlı olarak azalması ve  $-NH_2$  gruplarının bağlanması sebebiyle  $3200-3400\text{cm}^{-1}$  aralığında yayvan bir bandın oluşmasından belirlenmiştir.
- ✓ PGMA mikrokürelerinin epoksi gruplarının İmmünodiasetik asit ile modifikasyonunu, FT-IR spektrumunda  $3300-3700\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $-OH$  gerilme bandının oluşmasından ve  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $C=O$  grubuna ait bandın şiddetinin artmasından belirlenmiştir.
- ✓ PGMA'dan şelat polimer sentez prosesinden elde edilen SEM fotoğrafları mikrokürelerin bu işlemler morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir.
- ✓ Şelat polimerlerin sentezinin her aşamasında saf PGMA, epoksi grupları modifiye edilen PGMA ve amidoksimlenmiş PGMA mikrokürelerin ısısal kararlılıkları, TGA ve DSC yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.
- ✓ PGMA mikrokürelerinin ısısal bozunması tek basamakta ilerlediği, epoksi grupları 3,3-İmmünodipropilnitril ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin ısısal bozunması iki basamakta ilerlediği, amidoksimlenmiş PGMA mikrokürelerinin ısısal bozunması iki basamakta ilerlediği ve İmmünodiasetik asit ile modifiye edilen PGMA mikrokürelerinin ısısal bozunması iki basamakta ilerlediği görülmüştür.
- ✓ TGA termogramlarındaki farklı bozunma basamakları ve bozunma sıcaklıkları, DTG termogramlarındaki farklı bozunma piklerinin gözlenmesi sentez proseslerinin (amidoksimleme ve modifikasyon işlemlerinin) gerçekleştiğini göstermiştir.
- ✓ PGMA mikrokürelerine yüzey modifikasyon ile camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  değişmemiştir

## KAYNAKLAR

1. Shaulina, L. P., Skushnikova, A. I., Domnina, E. S., Povlova, A. L. Golentouskaya, I. P., “ Sorption of noble metal ions vinylimidazole polymers cross – linked with acrylic acid ”, *J. of Appl. Chem. of the USSR.*, 64 (1): 182-184 (1991).
2. Şahinler, N. , Pekel N. , and Güven , O., “ Radiation synthesis of N-vinyl-2-pyrilidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks and their use in uranium recovery from aqueous systems ”, *Radiat, Phy. Chem.* ,12:98 (1988).
3. Zhanhai, Y., Lei, R., Jun, X., “ Synthesis of a new type of adsorbenttaining carboxyl and amidoksime groups by preirradiation grafting and its adsorbtion of metal ions ”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83: 1986 – 1992 (2002).
4. Yin, X., Stöver, H. D., “ Hydrogel microspheres by thermally induced coacervation of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-glycidyl methacrylate) aqueous solutions ”, *Macromolecules*, 36: 9817-9822 (2003).
5. Chuh-Yean Chen, “Stability constants of water-sluble and latex types of chelating polymers containing iminodiacetic acid with some transition-metal ions”, *Euro. Polym. J.*, 39: 991-1000 (2003).
6. Kamble, K. J., Patkar, D.N., “Synthesis and characteriztion of hydroxamic acid resin of poly(4-vinyl-2-carboxybenzophenone)”, *J.Appl. Polym. Sci.*, 52: 1361-1364 (1994).
7. Warshawsky, A., Rodriguez, F., “Modern resarch in ion exchange”, *Ed. Martinus Nijhoff Pub., Sci. and Tech.*, 126-132(1986).
8. Skogseid, A., “A simple and inexpensive procedure for chloromethylation” *Norway Pat.*, 72: 583 (1947).
9. Chen C. Y., Chen C. Y., “Stability constants of polymer-bound iminodiacetate-type chelating agents with some transition-metal ions”, *J. of App. Polym. Sci.*, 86: 1986-1994 (2002).
10. Wang, C.-C., Chen, C.-C., Chang, C.-Y., ‘‘Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application’’, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 84: 1353-1362 (2002).
11. Saito, K.Miyauchi, T. “Recovery of uranium ions from sea water”, *Kagaku Koagugu Ronbunshu*, 7:545 (1981).

12. Saito, K., Miyauchi, T., J. "Uranium ions in sea water", *Nucl. Sci. Technol.*, 19:145 (1982).
13. Schenk, H. J., Astheimer, L., Witte, E. G., Schwochau, K. "Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater part 1. assessment of key parameters and screening studies of sorber materials", *Sepertion Sci. and Tech.*, 17 (11): 1293-1308 (1982).
14. Egawa, H., Harada, H., "Amidoksime ligands for recovery uranium ions", *Nipp. Kag. Kaishi*, 27:1767, (1980a).
15. Egawa, H., Harada, H., "Amidoksime ligands for recovery uranium ions", *Nipp. Kag. Kaishi*, 29:1773, (1980b).
16. Egawa, H., Harada, H., "Amidoksime ligands for recovery uranium ions", *Nipp. Kag. Kaishi*, 25:958, (1979).
17. Akkaş, P., Güven, O., "Enhancement of uranyl ion uptake by prestructuring of acrylamide-maleic acid hydrogels", *J. Of Appl. Polymer Sci.*, 78: 284-289 (2000).
18. Schildknecht C.E. (Ed), "Polymer Processes" *Inter. Pulpl. Inc.*, New York, 106 (1956).
19. Bovey F.A., Kolthoff I.M., Medalia A.I., Meehan E.J., "Emulsion Polimerization", *Inter. Pulpl. Inc.*, New York, 129 (1955).
20. Bamford C.H., Barb W.G., Jenkins A.D., Onyon P.F., "The Kinetics of vinyl polimerisation by radical mechanisms", *Butt. Sci. Pulp.*, London, 176 (1958).
21. Hohenstein W.P.; H.F. Mark, "Polimerization of olefins and dilefin in suspension and emülsiyon", *J. Polym. Sci.*, 1,127 (1946).
22. Okubo, M., Minami, H. and Yamashita, T., "Macromoleculs", *Macromol. Symn.*, 101: 509-516 (1996).
23. Yuan H.G.; Kalfas G; Ray W.H.,JMS-Rew., "Suspension polymerzation", *Macromol. Chem. Phys.*, 31: (283), 215-219 (1991).
24. Church J.M., R. Shinnar, "Stabilizing liquid-liquid dispersions by agitation", *Ind. Eng. Chem.*, 53: 479 (1961).
25. Ambler C. M., "In Polymerization and Polycondesation Processes", *Ame. Chem. Soc.*, 34: 235 (1962).

26. Bodugöz, H., “Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile gözenekli ve gözeneksiz, çapraz bağlı poli(izo-bütıl metakrilat) mikrokürelerinin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi”, Bilim uzmanlık tezi, *H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, 15-32 (1997).
27. Trommsdorff, E., “Über perlpolymerisation”, *Macromol. Chem.*, 13, 76 (1954).
28. Nilsson H.; T. Norviit; C. Silvegren; B. Tornell, “Suspension stabilizers for PVC production III: Control of resin porosity”, *J. Vinyl Technol.*, 7: 119-122 (1985).
29. Smallwood P.V., “Vinyl Chloride Polymer, Polymerization”, in *Enc. of Polym. Sci. and Eng.*, 17:301, New York (1985).
30. Allsopp M.W. “The development and importance of suspension pvc morphology” *Pur. Apple. Chem.*, 53, 449-465 (1981).
31. Mendizabal, E., Castellanosortega, J. R., Puig, J., “Preparation and characterization of titanium dioxide core/polymer shell hybrid composite particles prepared by emulsion polymerization”, *Colloids and surfaces*, 63: 3-4, 209-217 (1992).
32. Lagisetty, J.S., Das, P.K., Kumar, R., Gandhi, K.S., “Suspension polymerization”, *Chem. Eng. Sci.*, 41(1): 65-72 (1986).
33. Grulke, E., “Encyclopedia of polymer science and engineering”, ed. Mark, H.F., John, *Wiley & Sons*, New York, 443 (1989).
34. TUNCEL, S.A., “Biyolojik uygulamalar için modifiye emisyon ve süspansiyon polimerizasyon ile polistiren partikül üretimi, üretim yönetimi optimizasyonu ve matematiksel modellenmesi”, Doktora tezi, *H.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 82 (1989).
35. Winslow F.H., W. Matreyek, “Particle size in suspension polimerisation”, *Ind. Eng. Chem*, 43,1108, (1951).
36. Grulke E.A., “Süspansiyon Polymerization” *In Ency. of Polym. Sci. and Techno.*, 16: 443 (1985).
37. Kiyohara, S., Sasaki, M., Saito, K., Sugo, T., “Aminoacid addition to apoxy group containing polymer chain grafted onto a porous membrane” , *J. Membrane Sci.*, 109: 87-92 (1996).
38. Nilsson H. C. Silvegren, B. Tornell, “Influences of individual and composed poly(vinyl alcohol) suspending agents on particle morphology of suspension poly(vinyl chloride) resin”, *J. Vinyl Technol.*, 7: 123-127 (1985).

39. Bodugöz, H., “Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile gözenekli ve gözeneksiz, çapraz bağlı poli (izo-bütıl metakrilat) mikrokürelerinin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi” , Bilim uzmanlık tezi, **H. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 15-32 (1977).
40. Montembault, V., Folliot, V., Soutif, J.C., Brosse J.C., “Synthesis of chelating molecules as agents for magnetic-resonance-imaging 2. synthesis and comlexing properties of n-acryloil diethyl iminodiacetate copolymers”, **React. Polym.**, 22: 81-89, (1994).
41. Coulalog, C. and Tavlarides, L. L., “Süspansion systems” **Chem. Eng. Sci.**, 32: 1289-1297 (1977).
42. Alvarez, J. Alvarez, J. and Hernandez, M., “Polymer synthesis”, **Chem. Eng. Sci.**, 49 (1): 99-113 (1994).
43. Azad, A.R., Fitch, R. M., “Comprehensive Polymer Science” **Perg.**, New York, 4: 231 (1989).
44. Berkel, P.M.V., Driessen, W. L., Parlevliet, F.J., Reedijk, J., Sherrington, D.C., “Metal-uptake behaviour by a novel pyrazole – containing ligand immobilised on to poly(glycidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate)”, **Eur. Polym. J.**, 33 (2): 129-135 (1997).
45. Turkova, J., Blaha, K., Horacek, J., Vajcner, J. i Frydrychova A. Coupek, J., “Hydroxylalkyl methacrylate gels derivatized with epichlorohydrin assupports for large-scale and high-performance affinity choromatography”, **J. Chromatogr. A**, 215: 165-179 (1981).
46. Akkaş, P., “Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için amidoksim gruplarınca zenginleştirilmiş polimerik şelat sentezlenmesi”, Doktora tezi, **H. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 10-50 (2003).
47. Kavaklı, C., Özvatan, N., Tuncel, S. A., Salih, B., “1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane bound to poly(p-cholormethylstyrene-ethyleneglycol dimetacrylat) microbeads for selective gold uptake”, **Anal. Chim. Acta.**, 464(2): 313-322 (2002).
48. Khovec, J., Coupek, J., “Chemical modification of macroreticular 2-hydroxyethyl metacrylate polymers”, **React. Polym.**, 8: 105-111 (1998).
49. Turkova, J., Blaha, K., Horacek, J., Vajcner, J. i Frydrychova A. Coupek, J., “Hydroxylalkyl methacrylate gels derivatized with epichlorohydrin assupports for large-scale and high-performance affinity choromatography”, **J. Chromatogr. A**, 215: 165-179 (1981).

50. Svec, F., Hradil, J., Coupek, J., Kalal, J., "Reactive polymer I. Macroporous methacrylate copolymers containing epoxy group", *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, 48: 135-143 (1975).
51. Svec, F., Jehlickova, A., "Reactive polymer 47. sorption properties of the reaction-product of macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) with 8-aminoquinoline", *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, 121: 127-135 (1984).
52. Azanova., V.V., Hradil, J., Svec, F., Pelzbauer, Z., Panarin, E. F., "Reactive polymers 60. glycidyl methacrylate-styrene-ethylene dimethacrylate terpolymers modified with strong-acid groups", *React. Polym.*, 12: 247-260 (1990).
53. Sugasaka, K., Katoh, S., Takai, N., Takahashi, H., Umezawa, Y., "Recovery of uranium from seawater", *Seperation Sci. and Tech.*, 16(9): 971-985 (1981).
54. Kabay, N., Egawa, H., "Kinetic behavior of lightlu crosslinked chelating resins containing amidoxime groups for batchwise adsorption of  $\text{UO}_2^{+2}$ ", *Seperation Sci. and Techn.*, 28: 1985-1993 (1993).
55. Weiping, L.i Ruowen, F., Yun, L., Hanmin, Z., "Preparation of amisoxime group-containing chelating fibers and their gold absorption properties, II. A preliminary investigation of the absorption behaivor of  $\text{Au}^{+3}$  onto chelating fibers containing amidoxime groups", *React. Polym.*, 22: 1-8 (1994).
56. Zhang, B.W., Fischer, K., Bieniek, D., Kettrup, A., "Synthesis of amidoxime-containing modified starch and application for the removal of heavy-metals", *React. Polym.*, 20: 207-216 (1993).
57. Choi, S., Nho, Y.C., Kim, G., "Adsorption of  $\text{Pb}^{+2}$  and  $\text{Pd}^{+2}$  on polyethylene membrane with Amino group modified by radiation-induced graft copolymerization", *J. of App. Polym. Sci.*, 71: 643-650, (1999).
58. Chanada, M., Rempel, G.L., "Polyethyleneimine adduct of poly(viniylbenzaldehyde) – a highly selective sorbent for iron(III)", *React. Polym.* 19: 213-223 (1993a).
59. Helffericich, F., "Ion exchange", *McGraw-Hill*, New York, 20-32 (1962).
60. Yi-Yong, C., Xing-Zhong, Y., "Synthesis and properties of 1-(2-aminoethyl)piperazine resin used in the sorption of the platinum group and gold ions", *React. Plym.*, 23:165-172 (1994).

61. Berkel, P.M.V., Dijkstra, D.J., Driessen, W. L., Reedijk, J., “Sherrington, D.C., selective and rapid uptake of Cu(II) by bis(benzimidazole) modified oxirane and thiirane resins”, *React. Funct. Polym.*, 28(1): 39-54 (1995).
62. Okamoto, J., Sugo, T., Katakai, A., Omichi, H., “Amidoxime-group-containing adsorbents for metal ions synthesized by radiation-induced grafting”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30: 2967-1977, (1985).
63. Kılıçaslan, E., ‘Süspansiyon polimerleştirmesi ile polistiren boncuk üretimi’, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniv. Fen Bil. Ens.*, Ankara, 25 (2002).
64. Nuyken, O. and Lattermann, G., ‘Handbook of polymer synthesis’, *Kricheldorf, H., R.*, Part a, 251 (1992).
65. Ertuğrul K., “Süspansiyon polimerleşmesi ile polistiren boncuk üretimi”, *Gazi Üniver. Fen Bilim. Enst.*, Ankara, 27-28 (2002).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı adı : ÇAKAR, Ferhat  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 21.02.1981, Suluova  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0(312)244 23 81  
Fax : -  
E-mail : [fercakar@yahoo.com](mailto:fercakar@yahoo.com).

| Eğitim Derece | Eğitim Birimi                  | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|--------------------------------|------------------|
| Lisans        | Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü | 2003             |

### Yabancı Dil

İngilizce