

**POLİ(VİNİL ALKOL) MEMBRANLARA İTAKONİK ASİT
AŞILANMASI**

Esra DEĞİRMENCİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Esra DEĞİRMENCİ tarafından hazırlanan POLİ(VİNİL ALKOL) MEMBRANLARA İTAKONİK ASİT AŞILANMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Oya ŞANLI
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Mehmet SAÇAK

Üye : Prof.Dr. Oya ŞANLI

Üye : Prof.Dr. Mehlika PULAT

Üye : Prof.Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye : Doç.Dr. Tuncer ÇAYKARA

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 bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra DEĞİRMENCİ

POLİ(VİNİLALKOL) MEMBRANLARA İTAKONİK ASİT AŞILANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Esra DEĞİRMENCİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006

ÖZET

Bu çalışmada itakonik asit (IA), UV ışınları ile poli(vinil alkol) (PVA) membranlar üzerine aşılandı. Aşılama, azot atmosferinde gerçekleştirildi ve benzofenon ışığa duyarlı madde olarak kullanıldı. Polimerleşme süresinin, monomer ve benzofenon derişimlerinin aşlamaya etkisi araştırıldı.

Çalışmada en uygun aşılama süresi 1 saat, monomer ve benzofenon derişimleri sırası ile 0,5 M ve 0,1 M olarak belirlendi. Belirlenen çalışma koşullarında kütlegece % 11 aşılama verimine ulaşıldı.

PVA membranların 0,5 M monomer ve 0,1 M benzofenon çözeltilerinde bekletilmelerinin etkileri araştırıldı. En yüksek aşılama verimi IA çözeltilisinde bekletilen membranlarda %14 olarak belirlendi.

Aşılama yüzdesini arttırmak amacı ile PVA membranlara, 1 saat UV ışınları ile azot atmosferinde daha sonra da azot atmosferinde UV ışınları kullanmadan IA aşılmasına devam edildi. Çalışma sıcaklığının ve aşılama süresinin aşılama yüzdesi üzerindeki etkileri araştırıldı. IA; PVA membranlar üzerine 40°C sıcaklıkta ve 2 saatlik süre sonunda %17 oranında aşılandı.

Aşılanmış PVA membranların intirinsik viskozite değerleri ve şişme yüzdeleri belirlendi. Aşı membranlar FTIR, DSC, SEM, ¹H-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bilim Kodu: 201.1.117
Anahtar Kelimeler: Aşılama, PVA membranlar, itakonik asit
Sayfa Adedi: 87
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Oya ŞANLI

**GRAFTING OF ITACONIC ACID ONTO POLY(VINYL ALCOHOL)
MEMBRANES
(M.Sc.Thesis)**

Esra DEĞİRMENCİ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2006**

ABSTRACT

In this study itaconic acid (IA) was grafted onto PVA membranes via UV radiation. Grafting process was carried out under nitrogen atmosphere and benzophenone was used as a photosensitizer. The effects of the polymerization time, monomer concentration and benzophenone concentration on the grafting were investigated.

The suitable polymerization period was determined as 1 hour, the concentration of the monomer and the initiator was optimized as 0,5 M and 0,1 M respectively. The grafting percentage was found as 11 % by weight under these conditions.

Effects of including of PVA membranes in 0,5 M IA and 0,1 M benzophenone on grafting were investigated. Optimum grafting percentage was found as 14 % for membranes dipped in IA solution.

To increase the grafting percentage, PVA membranes were irradiated for 1 hour by UV radiation and then carried out under the N₂ atmosphere without using UV radiation. The effect of temperature and grafting time on the grafting percentage, were investigated. IA was grafted on PVA membranes at a grafting percentage of 17 %, at 40°C for 2 hours.

Intrinsic viscosity values and swelling percentage of the grafted PVA membranes were determined. Grafted membranes were characterized by using FTIR, DSC, SEM and ^1H -NMR techniques.

Science Code: 201.1.117

Key Words:.. Grafting, PVA membranes, itaconic acid

Page Number: 87

Adviser : Prof. Dr. Oya ŞANLI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan, tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen sayın hocam Prof. Dr. Oya ŞANLI'ya teşekkürlerimi sunarım. Her konuda bana yardım eden, desteğini hep hissettiğim çok kıymetli hocam Sayın Dr. Gülsen ASMAN'a teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarımındaki yardımlarından laboratuvar arkadaşlarım; Dr Ebru KONDOLOT SOLAK, Gülşen TAŞKIN ve Didem TUNCEL'e teşekkürü bir borç bilirim. Hayatımın her aşamasında bana maddi manevi desteğini gösteren ve beni bugünlere getiren aileme sonsuz sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.1.1. Polimerlerin molekül ağırlığına göre sınıflandırılması.....	3
2.1.2. Polimerleri doğada bulunup bulunmamalarına göre sınıflandırma.....	4
2.1.3. Polimerleri yapılarına göre sınıflandırma	4
2.1.4. Polimerleri zincir yapılarına göre sınıflandırma.....	4
2.1.5. Polimerleri fiziksel ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırma.....	5
2.1.6. Polimerlerin ısıya karşı gösterdiği davranışa göre sınıflandırma.....	6
2.1.7. Polimerleri sentezlenme tepkimelerine göre sınıflandırma.....	6
2.2. Aşı Kopolimerler.....	10
2.2.1. Aşı kopolimerleşme yöntemleri	10
2.3. Polimerik Membranlar.....	21
2.3.1. Membranların tanımı ve sınıflandırılması.....	21

Sayfa

2.3.2. Membranların çökelme işlemleri.....	26
2.3.3. Membranları karakterizasyonu.....	30
2.4. PVA (poli vinil alkol).....	37
2.4.1. Fiziksel özellikler.....	39
2.4.2. Kimyasal özellikleri.....	40
2.4.3. Üretim.....	41
2.5. İtakonik Asit.....	41
3. MATERYAL VE METOD.....	44
3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Deneyde kullanılan cihazlar ve düzenekler.....	44
3.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler.....	46
3.2. Metod.....	47
3.2.1. PVA membranların hazırlanması.....	47
3.2.2. PVA membranların şişme yüzdelерinin bulunması.....	47
3.2.3. PVA – g – IA aşı kopolimerlerinin sentezlenmesi.....	48
3.2.4. Sadece azot atmosferinde kopolimerleşme.....	50
3.2.5. PVA mebranların monomer çözeltilerinde bekletilmeleri.....	50
3.2.6. PVA membranların başlatıcı çözeltilerinde bekletilmeleri.....	50
3.2.7. Aşılanmış membranların şişme yüzdelерinin tayini.....	50
3.2.8. Aşılanmış membranların intiristik viskozite değерlerinin belirlenmesi..	51
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	
4.1. PVA Membranların Şişme Çözücüsünün Belirlenmesi.....	52

Sayfa

4.2. PVA Membranların Metanoldeki Şişme Değerlerine, Çözücünde Bekletme Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi.....	54
4.3. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama Süresinin Etkisi.....	56
4.4. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Monomer Derişiminin Etkisi.....	58
4.5. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Başlatıcı Derişiminin Etkisi.....	60
4.6. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Membranları Monomer Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi.....	62
4.7. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Membranları Başlatıcı Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi.....	64
4.8. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Sıcaklığın Aşı Verimin Etkisi.....	66
4.9. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Süresinin Aşı Yüzdesine Etkisi.....	68
4.10. Aşılammış PVA Membranların % Şişme Değerleri.....	70
4.11. Aşılammış PVA Membranların İntiristik Viskozitelerinin Aşılama Yüzdesi Değişimi.....	71
4.12.SEM Analiz Sonuçları.....	72
4.13.FTIR Sonuçları.....	74
4.14. ¹ H – NMR Sonuçları.....	76
4.15. DSC Sonuçları.....	76
5. SONUÇLAR.....	79
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Örnek Gerilim- Gerinim eğrisi	36
Şekil 3.1 PVA membranlara İA aşılama düzeneği.....	45
Şekil 3.2. Azot atmosferinde aşılama düzeneği.....	45
Şekil 4.1. % Şişmeye sıcaklık ve sürenin etkisi.....	55
Şekil 4.2. % Aşının polimerleşme süresi ile değişimi.....	57
Şekil 4.3. % Aşının monomer derişimi ile değişimi.....	59
Şekil 4.4. % Aşının başlatıcı derişimi ile değişimi.....	61
Şekil 4.5. % Aşılamaya IA çözeltilisinde bekletme süresinin etkisi.....	63
Şekil 4.6. % Aşılamaya BP çözeltilisinde bekletme süresinin etkisi.....	65
Şekil 4.7. Aşılamaya sıcaklığın etkisi.....	67
Şekil 4.8. Aşılamaya sürenin etkisi.....	69
Şekil 4.9. PVA membran ve IA aşılannmış PVA membrannın FTIR spektrumu	75
Şekil 4.10. IA – g – PVA’nın ¹ H – NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.11. IA – g – PVA ve PVA’nın DSC eğrileri.....	78

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. IA'in özellikleri.....	42
Çizelge 4.1 PVA membranın çeşitli çözücülerdeki şişme yüzdeleri	53
Çizelge 4.2. Aşılanmış membranların şişme yüzdelerinin aşırı yüzdesi ile değişimi.....	70
Çizelge 4.3. Aşılanmış PVA membranların intristik viskozite değerleri	71

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. PVA membranın SEM mikrografi.....	72
Resim 4.2. PVA-g-IA membranın SEM mikrografi (%11 Aşı verimi).....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
H_w	Membranın içerdği su miktarı
W_0	Kuru membran kütlesi
W	Islak membran kütlesi
σ	Kopma dayanımı
γ_r	Tersinir uzama (veya gerinim)
t	Polimer çözeltilerinin akış süreleri
t_0	Çözücünün akış süresi
η_r	Bağıl viskoziteyi göstermektedir.
η_{sp}	Spesifik viskozite
c	Derişim

Kısaltmalar	Açıklama
PVA	Poli(vinil alkol)
IA	İtakonik Asit
BP	Benzofenon
UV Işınlr	Ultraviyole Işınlr
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

1. GİRİŞ

Poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinilasetat)'ın hidrolizi ile elde edilen bir polimerdir. Birçok organik çözücüye dayanaklı olan PVA, yüksek hidrofilik karaktere sahip olması nedeniyle endüstriyel alanda membranlı ayırma tekniklerinde suya karşı seçici membran hazırlamada temel polimer olarak kullanılır [1–3]. PVA membranlar pervaporasyon, ters ozmoz, biyomedikal ayırımlar ve daha birçok alanda genel olarak kullanılan bir membran türüdür [4-15]. Ancak suda çözünebilen bir polimer olması nedeniyle sulu karışımların ayrılmasında kullanılırken genellikle çapraz bağ yöntemi ile sudaki çözünürlüğünün azaltılması gerekir. Bu durum PVA membranların hidrofilik karakterlerinin de azalmasına neden olur, dolayısıyla da PVA membranların hidrofilik karakterlerinin arttırılacak yönde modifiye edilmesi gerekir. Bu amaçla kullanılabilecek yöntemler, blend oluşturma, hidrofilik polimerler varlığında çapraz bağlama, kopolimerleştirme veya hidrofilik grupların aşılama yolu ile yapıya sokulması sayılabilir. Polimer üzerine istenilen grubun aşılama sonrası, polimerizasyon sırasında kullanılan ve oluşan kimyasal türlerin uzaklaştırılması ve membranların ayırmada gösterdikleri performansın çok küçük miktarlardaki safsızlıklardan dahi etkilenmesi nedeniyle yüksek saflıkta kopolimer eldesi çoğu zaman oldukça büyük hacimlerde çözücü/çöktürücü kullanılmasını gerektirir. Özellikle döküm yöntemi ile membran hazırlanması durumunda sentezlenen kopolimer için uygun çözücü bulmak sıklıkla yaşanan problemler arasında yer almaktadır. Bu nedenlerle polimerik membranların oluşumu tamamlandıktan sonra modifiye edilmeleri cazip hale gelmiştir.

Ünal Şanlı ve Rostamlou [16] 1998 yılında yaptıkları çalışmada PET filmler üzerine akrilamit monomerini aşılayarak, PET filmlerin hidrofilik ve yapışkanlık özelliklerini iyileştirecek yönde modifiye etmişlerdir. Şanlı ve arkadaşları [17] 1993 yılında PET filmler üzerine akrilamit monomerini benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak aşılamışlar ve membranı modifiye etmişlerdir. Ünal ve Şanlı [18] 1996 yılında PET filmler üzerine 4-VP aşılayarak, PET filmleri modifiye etmişlerdir. Zhikang ve arkadaşları [19] 2002 yılında polipropilen membranlar üzerine akrilik asit aşılayarak,

poli propilen membranların hidrofilik özelliğini arttırmışlardır. Zhang ve arkadaşları [20] da 1990 yılında UV ışınları kullanarak, polietilen membranlara akrilamit ve akrilik asit aşıl原因arak membranların hidrofilik özelliğini iyileştirmişlerdir. Uyama ve arkadaşları [21] kaygan yüzeylere sahip membranlar elde etmek amacı ile 1990 yılında naylon 6 filmlerine UV ışınları kullanarak akrilamit aşıl原因amışlardır. Sabaa ve arkadaşları [22] selüloz fiberler üzerine 2002 yılında itakonik asit aşıl原因arak, selüloz fiberlerin hidrofilikliğini arttırmışlardır. Pashova ve arkadaşları [23] 1994 yılında PAN membranlarının seçiciliğini iyileştirmek amacı ile membran üzerine hidroksi etil metakrilat aşıl原因amışlardır.

Sunulan çalışmada PVA membranların hidrofilikliğini arttırmak amacıyla, PVA membranlar istenilen kalınlıkta döküm yöntemi ile hazırlandıktan sonra itakonik asit aşıl原因anmış, aşıl原因ama işlemi UV ışınları ile gerçekleştirilmiştir. PVA membranlar üzerine itakonik asit aşıl原因ama koşulları ve membran özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2. 1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Monomer: Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir.

Polimer: Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşan büyük moleküllerdir [24, 25]. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros kelimelerinden türemiştir.

Polimerleşme reaksiyonları: Monomer birimlerinden başlanarak polimer moleküllerinin eldesine yol açan reaksiyonlara “polimerleşme reaksiyonları” denir.

Molekül Kütlesi: Polimerlerin sentezi sırasında polimerleşme ortamında oluşacak zincirlerin uzunluğu kontrol edilemez. Polimerleşmenin her aşamasında farklı büyüklükteki polimer molekülleri bulunur ve polimerleşme sonucunda elde edilecek polimerler içinde aynı durum geçerlidir. Bu nedenle, polimerler için verilen molekül ağırlığı değerleri kesin değil ortalama sayılardır.

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için geniş bir sınıflandırmaları yapılmaktadır.

2.1.1. Polimerlerin molekül ağırlığına göre sınıflandırılması

Polimer moleküllerinde yer alan monomer sayısı, iki ile sonsuz arasında değişebilmektedir. Bu sayının az olduğu çok küçük molekül ağırlıklı polimerlere “oligomerler” denilir ve molekül ağırlığı 1500’den düşük olan, zincir uzunluları 50 Å’den küçük dimer, trimer, tetramer türü molekülleri bu gruba girer.

Monomer sayısının fazla olduğu büyük molekül ağırlıklı polimerlere ise “makromoleküller” denilir ve bunlar dört grupta incelenebilir:

a) Düşük molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 1500-5000 arası ve zincir uzunlukları 50-500 Å° arasında olan polimerlerdir.

b) Orta molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 5000-10000 arasında, zincir uzunlukları 500-2500 Å° arasında olan polimerlerdir.

c) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 10000 üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 Å°'dan büyük olan molekülüdür.

d) Çapraz bağlı polimerler: Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları molekül ağırlığı sonsuz olan molekülüdür.

2.1.2. Polimerlerin doğada bulunup bulunmamasına göre sınıflandırma

a) Doğal polimerler: Doğadaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşmuş ürünlerdir. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk, yün, pamuk gibi polimerlerdir.

b) Yapay (sentetik) Polimerler: Monomerlerden sentezlenen polimerlerdir. Polivinil alkol (PVA), polivinilklorür(PVC), polietilen(PE) ... gibi polimerlerdir.

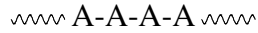
2.1.3. Polimerleri yapılarına göre sınıflandırma

a) Organik Polimerler: Ana zincirde karbon, hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerlerdir.

b) İnorganik Polimerler: Ana zincirde inorganik elementlerin (Si, P, O, S, Se gibi IIIA – IVA grubu elementleri) yer aldığı polimerlerdir.

2.1.4. Polimerleri zincir yapılarına göre sınıflandırma

a) Homopolimer: Tek tür monomerden oluşan polimerlerdir.



b) Kopolimer: İki tür monomerden oluşan polimerlerdir. Bu tür polimerler; tekrarlanan birimlerin diziliş tarzına göre üçe ayrılır [26].

Rastgele kopolimer: Monomerlerin yan yana gelişi rastgeledir.



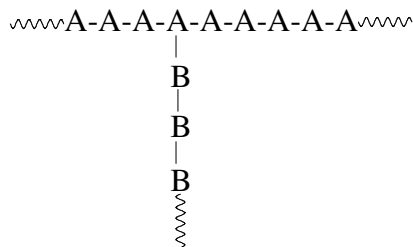
Tekrarlanan (alternating) kopolimer: Monomerlerin periyodik olarak tekrarlanan belli bir düzene uyduğu sıralama vardır.



Blok kopolimer: Farklı homopolimerlerin bir araya gelmesi ile oluşan polimerlerdir.



Aşı kopolimer: Ana zincir bir tür merden, yan dal ise başka bir merden oluşan kopolimerdir.

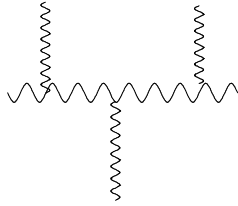


2.1.5. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre sınıflandırma

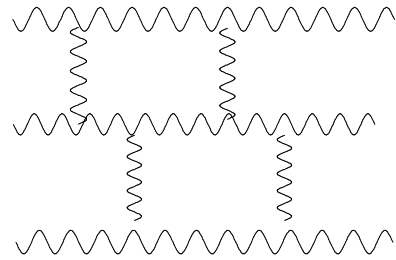
a) Lineer (Doğrusal Polimerler): Polimer zincirleri doğrusal yapıda olan polimerlerdir.



b) Dallanmış Polimerler: Polimer ana zinciri üzerinde yer alan bir karbon atomu başka polimer zincirine bağlanmış ise ‘dallanmış polimer’ olarak adlandırılır.



c) Çapraz bağlı polimer: Dallanmış bir polimerde her yan zincir bir ana zincire aittir. Eğer yan zincir birden fazla ana zincire ait ise ‘çapraz bağlı’ polimer oluşur.



2.1.6. Polimerlerin ısıya karşı gösterdiği davranışa göre sınıflandırma

a) Termoplastik: Isı ve basınç altında yumuşayan, akabilen ve tekrar tekrar eritilip çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerlerdir.

b) Termoset: Çapraz bağlı, çözünmeyen ve erimeyen polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözünme ve eritmekle şekillendirilemezler.

2.1.7. Polimerleri sentezleme tepkimelerine göre sınıflandırma

a) Basamaklı polimerleşme tepkimeleri: İki yada daha fazla fonksiyonel grubu bulunan monomer molekülleri polimer vermek üzere bir araya geldiğinde bu monomer moleküllerinden bir grup veya küçük bir molekülün ayrılması yoluyla yürüyen polimerleşme tepkimelerine ‘basamaklı polimerleşme’ denir [27].

Birleşmeye yatkın fonksiyonel gruplar genelde -OH, -COOH, -NH₂, -NCO ...gibi gruplardır.

Basamaklı polimerleşme tepkimesinin genel stokiometrisi şu şekilde gösterilir:

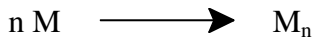


n tane monomer molekülünün (M) birleşmesiyle n tane mer taşıyan polimer zinciri meydana gelir ve (n-1) tane küçük molekül (A), yapıdan ayrılarak M_n polimeri oluşur. Genelde bu ayrılan moleküller; su, metanol, hidrojen klorür... gibi maddelerdir.

Basamaklı polimerleşme tepkimesi ile başlıca; poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, polianhidritler, polisloksanlar, selülozik polimerler, ve fenol-aldehit, üre-aldehit, üre-formaldehit, reçineleri oluşur.

b) Katılma polimerleşmesi tepkimeleri: Katılma polimerleşmesi, vinil türevleri ve dienler gibi doymamış monomerlerin yapısındaki çift bağın açılması sonucunda oluşan aktif uca, monomerlerin katılmasıyla yürüyen polimerleşme tepkimeleridir.

Katılma polimerleşmesi genel olarak;



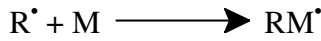
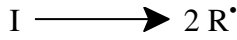
şeklinde gösterilebilir.

Katılma polimerleşmesi, ya serbest radikal üzerinden ya da iyonik bir mekanizma ile olur. Birinci türe serbest radikal polimerleşme tepkimesi, ikinci türe ise iyonik polimerleşme tepkimesi adı verilir.

i) Serbest radikal katılma polimerleşmesi: Serbest radikal üzerinden polimerleşmenin yürütmesi için önce monomer yapısındaki çift bağın açılması gerekir. Çift bağın açılması, sıcaklık veya ışık etkisi ile parçalanarak serbest radikal meydana getiren bir madde eşliğinde olur ki, bu görevi yapan maddelere “başlatıcı” denir.

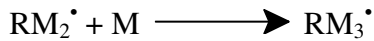
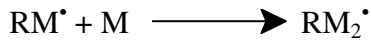
Serbest radikal katılma polimerleşme tepkimeleri, üç basamakta oluşur;

1) Başlama basamağı: bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal ($R^\bullet$) haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile sağlanabilir. En yaygın yöntem sisteme dışardan monomer ile birleşerek radikaller veren başlatıcı maddelerin ilave edilmesidir. I, bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama tepkimesi;



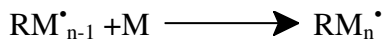
Şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

2) Büyüme basamağı: Başlama basamağında oluşan monomer radikalın çok sayıda monomer katılması ile polimer zincirinin hızla büyüdüğü basamaktır.



:

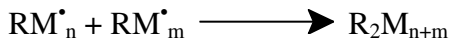
:



3) Sonlanma basamağı: Büyüyen polimer zincirlerinin aktivitesini kaybederek ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Aktif polimer zincirlerinin sonlanması “kombinasyonla” veya “disproporsiyonla” olmak üzere iki şekilde olabilir.

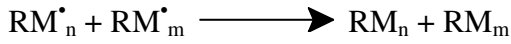
Kombinasyonla sonlanma iki radikalin zincir uçlarının birleşmesiyle gerçekleşir.

Kombinasyonla sonlanma tepkimesi şöyle gösterilebilir:

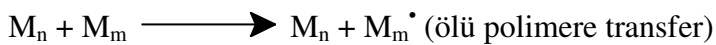
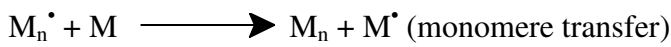
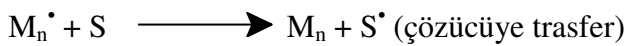
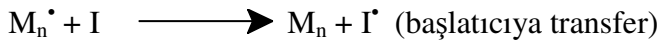


Disproporsiyonla sonlanma ise, bir hidrojen atomunun polimer radikalının birisinden diğerine geçmesi ile gerçekleşir. Hidrojen kaybeden radikalin zincir ucunda bir çift bağ meydana gelir. Diğer radikalik zincir ucu ise hidrojen katılması ile doymuş bağ oluşturur.

Disproporsiyonla sonlanma tepkimesi şöyle gösterilebilir:



Katılma polimerleşmesinde bu temel tepkimeler yanında transfer tepkimeleri de görülür. Büyümekte olan polimerik radikal aktifliğini, tepkime ortamında kullanılan maddelere (monomere(M), başlatıcıya(I), çözücüye(S) ve aktifliğini yitirmiş bir polimer molekülüne(M_m)) aktarabilir.



ii) İyonik katılma polimerleşmesi: İyonik katılma polimerleşmesinde, başlama basamağında başlatıcı ile monomer tepkimesi sonucu oluşan aktif uç iyonik karakterdedir. Zincir iyonunun karakterine bağlı olarak, anyonik veya katyonik bir şekilde devam eder. Aktif ucun anyonik veya katyonik oluşu başlatıcıya bağlıdır.

Anyonik polimerleşme başlatmak üzere bazik başlatıcılar (katalizörler) kullanılır. Bunlar genellikle alkali metaller, potasyum amit, alkil lityum ve grignard bileşikleridir. Katyonik polimerleşmede ise BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 gibi asidik özellikli Fridel Craft tipindeki katalizörler kullanılır.

Katyonik polimerleşmeye alkoksi, fenil, vinil, 1-1-dialkil gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler, anyonik polimerleşmeye ise nitril, fenil, karboksil, vinil gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler daha yatkındır. İyonik polimerleşmenin bu seçkinliği, anyonik veya katyonik büyüyen parçacıkların kararlılıkları için çok sıkı şartların bulunmasındandır ve bu nedenle de endüstrideki uygulama alanı oldukça kısıtlıdır.

2.2. Aşı Kopolimerler

Polimer molekülleri ile aktif polimer zincirleri arasında yürüyen zincir transfer tepkimelerinin meydana gelmesinin polimer moleküllerinde dallanmaya yol açabileceği ilk defa 1937 de Flory tarafından ileri sürülmüştür [28]. Daha sonra 1946 yılında Carlin ve Shakspeare tarafından saptanmıştır.

Bir polimerin ana zincirin sonunda değil de zincir boyunca herhangi bir yerde aktif merkez elde edilebilirse ikinci bir monomerin bu yerde aktif merkeze katılması ile aşı (graft) kopolimerler elde edilir.

Ana zincirde ve yan zincirde yer alan monomer türlerinin sayısına bağlı olarak değişik yapılarda aşı kopolimer elde etmek mümkündür.

İki farklı monomerin kopolimerleşmesinden elde edilen bir rasgele kopolimer, genellikle homopolimerlerin özellikleri arasında davranış gösterirken bir aşı

kopolimer kendisini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirir. Bu nedenle aşı kopolimerin polimer kimyasındaki yeri son derece önemlidir.

2.2.1. Aşı kopolimerleşme yöntemleri

Aşı kopolimerleşme yöntemlerinin temeli bir makromolekül üzerinden aşılama başlatabilecek aktif merkezleri oluşturmaya dayanır. Bu merkezler bir serbest radikal anyonik veya katyonik merkez veya basamaklı polimerleşmesini başlatabilecek bir kimyasal grup da olabilir.

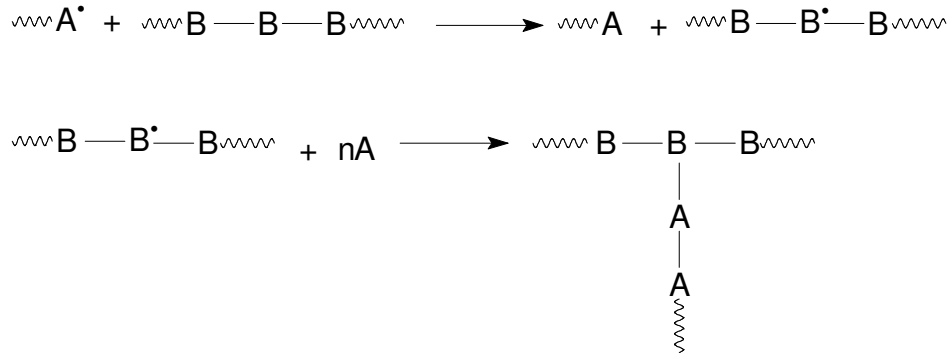
Ana polimer zincirinde aktif merkezlerin oluşturulmasında çeşitli yöntemler uygulanabilir. Bu yöntemler:

- ◆ Ana polimere radikal etkisi
- ◆ Ana polimerin hidroperoksidasyonu
- ◆ Redoks tepkimeleri
- ◆ Fotokimyasal yöntem
- ◆ İyonlaştırıcı ışınlar
- ◆ Diğer yöntemler

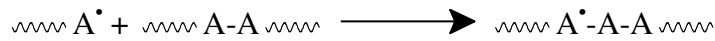
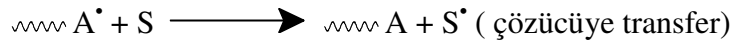
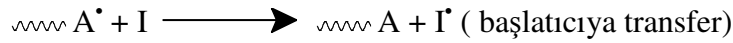
Ana polimere radikal etkisi

Bu yöntemle aşı kopolimer eldesi, zincir transfer tepkimelerinden veya doymamış polimere radikal etkisinden yararlanılarak gerçekleştirilir.

a) Zincir transfer tepkimeleri: Bir serbest radikalın bir polimer zincirinden bir atom (hidrojen vb.) kopararak aşılama için uygun bir aktif merkez oluşturmaya dayanır. Serbest radikalık büyüyen bir polimer zinciri veya bir başlatıcıdan gelmiş radikaller de olabilir. Bu tür bir zincir transferinin meydana gelebilmesi için polimerleşme sisteminde polimerleşebilen bir monomerin (A), bir polimer zincirinin (B_n) ve bir serbest radikal kaynağının ($A^\bullet$) bulunması gerekir. Böyle bir ortamda aşı kopolimer tepkimeleri stokiometrik olarak şu şekilde gösterilir:



Genelde etilenik veya vinil monomerlerinin serbest radikallerle başlatılan polimerleşmesinde gözlenen polimerik radikalın katıldığı transfer tepkimeleri monomer, başlatıcı, çözücü ve ölü polimer ile bu polimerik radikal arasında olur. Bu tepkimeleri şu şekilde sıralayabiliriz:



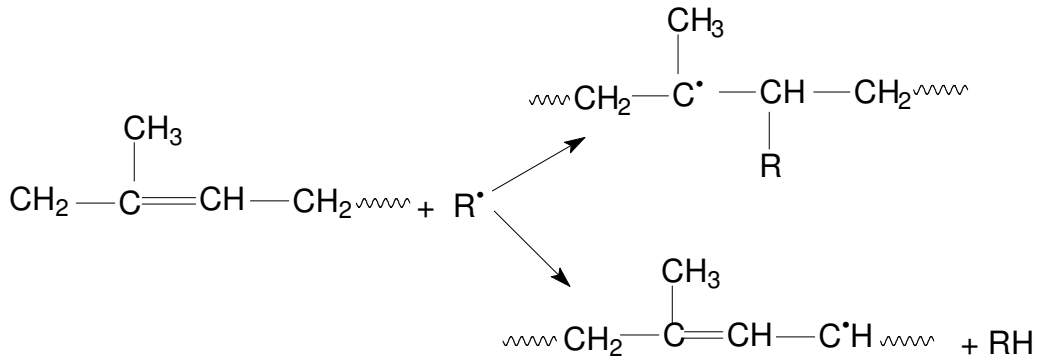
I, S, M sırası ile başlatıcı, çözücü, monomer molekülleridir.

Zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak yapılan bir aşırı kopolimerleşme işleminden sonra ortamda şu polimerler oluşur; aşırı kopolimer, aşılama kullanılan monomerin homopolimeri, aşılama tepkimesine katılmamış ana polimer.

Bu yöntemle aşılama yapılan monomerin homopolimerinin oluşması kaçınılmaz bir durumdur. Bu ise aşırı kopolimerleşme çalışmalarında istenmez ancak yöntem uygulanabilirliğindeki kolaylık nedeniyle sıkça kullanılır.

b) Doymamış polimere radikal etkisi: Doymamış yapı içeren bir polimerin aşırı kopolimerleşmesi iki aktif merkez üzerinden gerçekleşebilir. Doymamışlık noktaları radikal zincir polimerleşmesi için uygun yerlerdir. Ayrıca, serbest radikaller tarafından koparılacak atomlara da sahiptirler. Bu nedenle doğal ve sentetik kauçuk gibi ana zincir üzerinde çift bağ bulunduran polimerler aşırı kopolimerlerinin eldesinde yaygın olarak kullanılmıştır [29].

Doymamış polimerin radikal etkisi ile aşılmasına poli(izopren) örnek verilebilir.



Tepkimeden de görüldüğü gibi aşılama iki merkez üzerinden yürüyebilir. Bu yolla yapılan aşılama zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak yapılan aşılama daha kompleks bir özellik gösterir. Bu nedenle doğal ve sentetik kauçuk gibi ana zincir üzerinde çift bağ bulunduran polimerler aşırı kopolimerlerin eldesinde yaygın olarak kullanılmıştır [30].

Ana polimerin hidroperoksidasyonu

Aşırı kopolimerizasyonun ana zincir üzerinden yürümesi mümkün olmayan polimerlerde görülür. Bu yöntemde ana polimer zinciri boyunca rasgele yerlerde hidroperoksit grupları oluşturulur. Böylece çok işlevli bir başlatıcı elde edilir. Aşırı kopolimerleşme uygun bir monomer yanında bu hidroperoksit gruplarının aktivasyonu ile başlatılabilir.

Polimer zinciri boyunca hidroperoksit grupları oluşturma en kolay yolu uygun yan grupların doğrudan oksidasyonudur. Polimerin ozon ile etkileştirilmesi ile de hidroperoksitler oluşturulabilir. Bu yöntem doymamış yapı içeren polimerlere ve kararsız hidrojen atomları içeren polimerlere uygulanabilir.

Hidroperoksit oluşturmada elektrolizden yararlanılabilir. Polimerik asitler elektroliz edilirse ana zincir üzerinde radikaller oluşur. Serbest radikallerin oksijen ile birleşerek daha sonra hidroperoksitler oluşturmaları ile yan hidroperoksit grupları içeren polimerler elde edilebilir. Bu polimerin bir monomer yanında ısıtılması ile aşı kopolimer elde edilir.

Redoks tepkimeleri

Redoks sistemlerinin kullanılması ile aşı kopolimerleşmesinde ana polimer zincirlerinde aktif merkezlerin oluşturulması sağlanabilmektedir. Redoks sistemleri, iki veya daha fazla maddeden oluşan ve bunların etkileşimi ile radikal üreten sistemlerdir.

Mino ve Kaizerman NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi Ce^{+4} tuzlarının organik indirgenler yanında kuvvetli redoks sistemleri oluşturduğunu bulmuşlardır [31]. Bu indirgenler alkoller, tiyoller, glükoller, aldehytler ve aminlerdir. Yükseltgenme ve indirgenme, seryum iyonları ile vinil polimerleşmesini başlatan geçici serbest radikaller üretir.

İndirgen olarak alkol kullanıldığı zaman tepkime şöyledir:



Bu tepkimede,

Ce^{+4} : Sulu çözeltideki Ce(IV) kompleksini gösterir.

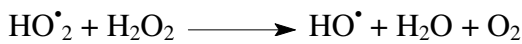
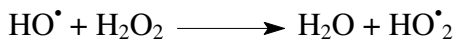
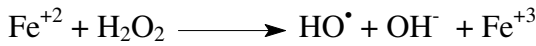
RC^*HOH : Serbest radikali gösterir.

İndirgen olarak polivinil alkol gibi polimerik bir indirgen kullanılırsa ve tepkime bir vinil monomeri yanında yapılırsa aşı kopolimer elde edileceği araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür. Böylece seryum amonyum nitrat kullanılarak düşük molekül ağırlıklı poli (vinil alkol) üzerine, akrilamit, akrilonitril ve metil metakrilat aşılması bu yolla yapılmıştır.

Redoks sistemi olarak sodyum tiyo sülfat – potasyum persülfat da kullanılmıştır. Bu yöntem süllüloz-akrilonitril aşı kopolimerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Potasyum permanganat- okzalik asit [32,33] ve demir(II)- hidrojen peroksit [34] redoks sistemleri de aşılama çalışmalarında kullanılmıştır.

Demir(II) – H₂O₂ sistemi için reaksiyonlar şu şekildedir:



Aşı kopolimerleşmeden sonra sorumlu radikaller HO[•] ve HO₂[•] radikalleridir. Bu tür redoks başlatıcılarla yapılan aşılama zincir tepkimeleri üzerinden yürür [34].

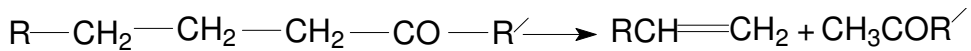
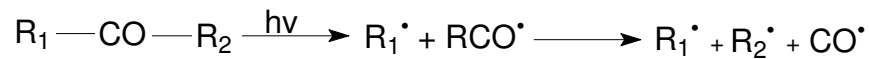


Fotokimyasal yöntem

Işığın etkisi ile vinil bileşiklerinin polimerizasyonu çok eskiden beri bilinmektedir. Fakat bu olay sistematik olarak 40'lı yılların başında araştırılmaya başlanmıştır. Bu da radikallerin ortalama yaşam sürelerini tayin etmek için Melville'nin ilk olarak fotokimyasal polimerizasyonu uyguladığı zamana rastlamaktadır [35].

Bir molekül görünür yada ultraviyole bölgede elektromagnetik bir ışını absorbe ediyorsa, onun enerjisi artar ve molekül uyarılmış bir durum alır. Enerji bakımından zenginleşen böyle bir molekül, ya serbest radikal verecek şekilde ayrışır ya da enerjisini tekrar yayar. Serbest radikaller aşırı kopolimerleşmesini başlatmak için kullanılırlar. Polimerdeki bağların ışıma ile kopması, fotosensitizer (ışığa duyarlı madde) katılması ile kolaylaştırılır.

Alifatik ketonlar fotosensitizer olarak kullanıldığında gaz veya çözelti fazında ışınlanmaları sonucunda şu iki reaksiyon meydana gelir:

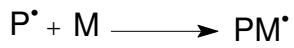
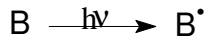


Birinci reaksiyonda serbest radikaller oluşur. İkinci reaksiyonda; moleküller bir olefin ve daha düşük karbonlu bir keton vermek üzere karbonil gruplarına göre α - β konumunda parçalanabilir. Bu da serbest radikallerin blok ya da aşırı kopolimer eldesinde kullanılabileceğini gösterir.

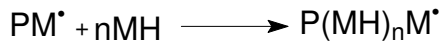
Guillet ve Norrish, karbonil grubu içeren vinil monomerlerinin ışınlama ile makromoleküller serbest radikaller oluşturabileceğini, oluşan makromoleküller serbest radikallerin blok ya da aşırı kopolimer eldesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [36].

Ultraviyole ışınları yardımıyla aşırı kopolimer oluşma mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir [20].

1. Başlama Basamağı



2. Gelişme Basamağı



3. Sonlanma Basamağı



B: Başlatıcı

PH: Polimer

MH: Monomer

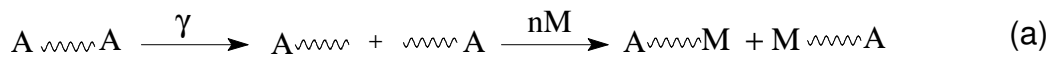
R[•]: Radikal

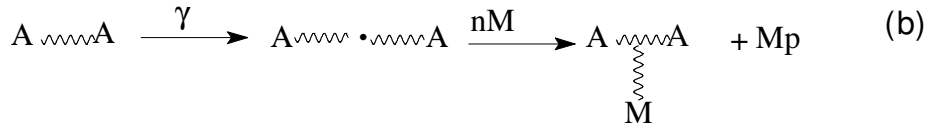
Karbon – hidrojen bağları gibi ışınlamaya duyarlı bağlar bir polimer içerisinde oluşturulup daha sonra bu polimerin bir monomer yanında ışınlaması da aşırı kopolimer eldesinde kullanılabilir.

İyonlaştırıcı ışınlar

Aşırı kopolimer eldesinde, polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturmak amacı ile iyonlaştırıcı ışınlardan yararlanılır. Yöntem değişik şekillerde uygulanabilir.

- i) Bir polimerin bir monomer yanında vakumda doğrudan ışınlanması,
- ii) Bir polimerin havada hidroperoksi grupları oluşturmak üzere ışınlanması, daha sonra bu polimerin monomerle havasız ortamda etkileştirilmesi,
- iii) Bir polimerin vakumda ışınlanması, böylece oluşan radikallerin daha sonra bir monomerle etkileştirilmesi,
- iv) İki farklı polimerin vakumda birlikte ışınlanması,
- i) İyonlaştırıcı ışınlardan yararlanılarak aşırı kopolimer eldesinde, bir polimerin monomerle birlikte vakumda ışınlanması ile yapılabilir. Şu tepkimelerle gösterilebilir:



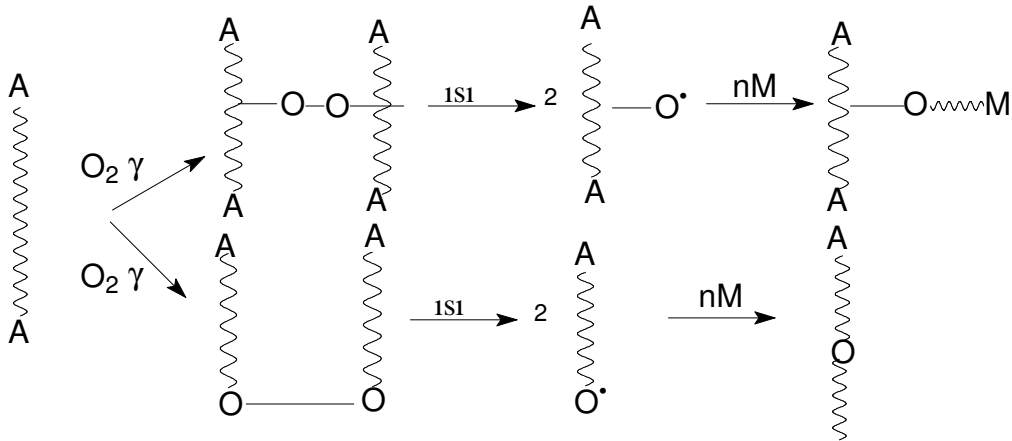


M_p : Ayrılmış küçük molekül.

Bu yolla oluşan polimer aşı veya blok kopolimerdir.

Eğer ana polimer, ışın etkisi ile degradasyona girebilecek bir polimer ise tepkime (a) meydana gelir, elde edilen polimerde bir blok kopolimerdir. Eğer ana polimer, çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer ise (b) tepkimesi meydana gelir ve elde edilen ürün bir aşı kopolimerdir.

ii) Polimerin hava ya da oksijenli ortamda ışınlanması peroksit veya hidroperoksit oluşumuna bağlı olarak iki durum gösterir. Peroksit bağının oluşması söz konusu ise, aşağıdaki tepkimeler meydana gelir:



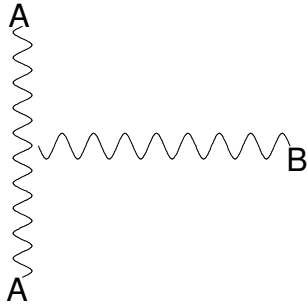
Tepkimeleri sonucu blok veya aşı kopolimer elde edilir.

Ana polimerin degradasyonu veya çapraz bağlanmaya girebilir türde olmasına bağlı olarak blok veya aşı kopolimer meydana gelir.

iii) Polimerin oksijensiz ortamda ışınlanması ile aktif hale geçebilir. Böyle bir ortamda monomer katılırsa aşı kopolimer elde edilebilir. Bu yöntemle oluşan radikaller uzun süre canlı kalırlar. Aşılama etkinliği canlı radikallerin sayısına bağlıdır. Radikal hareketliliği sıcaklığa ve sistemin fiziksel durumuna bağlı olduğu için düşük sıcaklıkta polimerin camsı durumunda bulunabileceği açıktır.

iv) Çapraz bağ vermeye yatkın iki veya daha fazla türde polimer karışımının ışınlanması ile aşı kopolimer elde etmek mümkündür. Aşılama tepkimelerini şu şekilde gösterebiliriz:

Eğer monomerin biri degradasyona yatkın ise aşağıdaki yapıda polimer elde edilir.



Diğer yöntemler

a) İyonik sentezler: Aşı kopolimer eldesini, iyonik mekanizmadan faydalanarak da gerçekleştirmek mümkündür. Katyonik polimerizasyonu başlatmada karbonyum iyonları rol alırken, anyonik polimerizasyon karbanyon iyonları ile yürür.

b) Mekaniksel parçalanma: Mekaniksel işlemlerden (öğütme, çiğneme, vb.) geçirilen bir polimerde bağ kopmaları sonucunda kopan zincirlerin sonunda serbest radikaller oluşur. Bu esnada ortam da monomer varsa, blok kopolimerleşme başlamaktadır. İki değişik türde polimer karışımı mekaniksel işlemden geçirilirse, iki farklı türde radikalin polimer zincirleri oluşur. Böylece iki farklı türde polimer zincirinin

birleşmesi ile blok kopolimer elde edilir. Mekaniksel parçalanma ile kopolimer eldesinde değişik yöntemler uygulanabilir.

Polimer-monomer ve polimer-polimer karışımlarının mekaniksel karışımlarının mekaniksel işlemlerden geçirilmesi blok kopolimer yanında, zincir transfer tepkimeleri nedeniyle aşı kopolimer oluşumuna da yol açar. Ürün, blok ve aşı kopolimerlerinin bir karışımıdır. Ancak, blok kopolimer miktarı aşı kopolimere oranla çoğu kez daha fazla olduğu için, bu yöntem blok kopolimer eldesi için uygundur.

c) Basamaklı ve halka açılması tepkimeleri: Hidroksil, karboksil, amin, tiyol ve ester grupları içeren polimer molekülleri basamaklı tepkime ile blok ve aşı kopolimerler oluşturabilirler. Fonksiyonel gruplar zincir sonlarında yer alırsa blok kopolimer elde edilir. Fonksiyonel grupların zincir boyunca yer alması ise aşı kopolimer verir.

Etilen oksit (epoksit) halka açılması ile polimerize ediliir. Bu halka açılması tepkimesi su ve glikol gibi hidroksil grupları içeren bileşikler ile yapılmaktadır.

Aromatik amino grubu içeren polimerlerden de faydalanarak aşı kopolimer elde etmek mümkündür. Poli(stiren)in aşı kopolimerizasyonuna hazırlanmasında, aromatik halka üzerinde radikalik aktif merkezin oluşması; poli(stiren)in nitrolanıp daha sonra indirgenmesi ile aromatik amino grubu içeren bir polimer elde edilir. Bu amino grubunun di azolanması ile polimerik diazonyum tuzu elde edilir. Bu tuzun, Fe^{+2} ile tepkimesi sonucu aşı kopolimerizasyonu başlatabilecek radikaller oluşur [37].

2.3. Polimerik Membranlar

2.3.1. Membranların tanımı ve sınıflandırılması

Membranlar, iki fazı birbirinden ayıran ve özel bir tarzda kimyasal türlerin taşınmasını sağlayan bir ara faz olarak tanımlanabilir [38,39].

Membran proseslerinde ayırma, membran ara fazından kimyasal türlerin aktarma farkına dayanır [40]. Aktarım hızı ise her parçacık üzerinde etkin olan sürücü kuvvetlerin, parçacıkların mobilitesi (hareketliliği) ve ara fazdaki konsantrasyonu tarafından tayin edilir. Ara fazdaki mobilite ve konsantrasyon, verilen bir sürücü kuvvet altında ne kadar büyük bir akım oluşturduğunu belirler. Mobilite çözünenin büyüklüğü ve ara fazın fiziksel yapısı ile belirlenir. Ara fazdaki çözünen konsantrasyonu ise çözünen ile ara faz maddesi arasındaki uyumluluk ile belirlenir. Membranlarda aktarım işlemi bir denge olayı değildir. Bu tür proseslerde aktarım bir orantı katsayısı ile verilir. Membranla ayırma işlemlerinde önemli miktar madde akımına neden olan sürücü kuvvetler pratikte önemlidir, bu sürücü kuvvetler hidrostatik basınç farkı, konsantrasyon farkı, elektriksel potansiyel farkı olabilir. Sürücü kuvvetler ve kütle akıları arasındaki bağıntı geçirgenlik katsayıları ile verilir. Bunlar membranın kimyasal doğasına, fiziksel yapısına ve aktarılabilecek bileşenlere bağlıdır.

Membranlar doğal yapılarına göre;

- a) Doğal membranlar
- b) Sentetik membranlar

olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Doğal membranlar yaşamımız için önemli olan ve canlı-cansız türlerde bulunan membranlardır. Sentetik membranlar ise kimyasal yapıları göz önüne alınarak organik veya inorganik olabilirler [41].

Membranlar genel olarak 4 ana grupta toplanabilir [42];

- 1) Mikrogözenekli membranlar
- 2) Homojen membranlar
- 3) Elektrikle yüklü membranlar
- 4) Asimetrik membranlar

Mikrogözenekli membranlar

Mikrogözenekli membranlar kütle aktarım işlerinde kullanılan en basit membranlardır.

Mikrogözenekli membranlar bir katı matriksinde 5 µm'den 50 µm kadar çaplı

oyuklar ve gözenekler içerirler.Çeşitli kimyasal türlerin ayrılması gözenek çaplarına

ve parçacık büyüklüklerine bağlı olarak eleme mekanizması üzerinden yürür.

Bu tür membranlar 4 değişik yöntemle hazırlanabilir;

a) Sinterlenmiş membranlar hazırlama yöntemi: Bu yolla membran hazırlamada çok ince toz polimer 50-100 mm kalınlıktaki bir film halinde preslenir, daha sonra bu film polimerin erime noktasının hemen altına kadar ısıtılarak sinterlenir. Bu yöntemle %10-40 poroziteli ve daha ziyade düzgün olmayan ve geniş bir gözenek dağılımına sahip membranlar elde edilir. Kullanılan maddenin partikül büyüklüğü oluşan membranın gözenek büyüklüğünü belirleyen önemli bir parametredir. Sinterlenmiş membranlar özellikle kolloidal çözeltilerin, süspansiyonların, korrosif çözeltilerin örneğin; asit ve bazların yüksek sıcaklıklar da filtrasyonunda, ince gözenekli olanları gaz ayırma işlemlerinde kullanılır.

b) Gerilmiş membranlar: Bu membranlar hazırlanırken polimerden membran çekilir ve çekme yönüne dik yönde gerilir. İşlem polimer filminin çatlamasına neden olur ve gözenekler oluşur. Gerilmiş membranların yüksek porozitelerinden dolayı gazlara ve buhara karşı geçirgenlikler fazladır. Bu yöntem poliolefinlere ve politetrafloroetilene uygulanır.

c) Işınla aşındırma : Düzgün gözenekli membranların hazırlanmasında kullanılan ve membranların iki basamakta elde edildiği yöntemdir. Birinci basamakta polimer filmi α parçacıkları ile ışınlanarak zayıflatılır. İkinci basamakta da zayıflatılan noktalar kimyasal yolla aşındırılırlar. Bu teknikle elde edilen membranlar mükemmel bir gözenek boyutu ve dağılımı gösterirler.

d) Kapiler gözenekli membranlar: Ticari olarak en önemli faz dönüşüm membranları selülozik polimerlerden elde edilir. Genellikle uygun bir çözücünde çözülen polimer, sıvı bir film halinde döküldükten sonra bir çöktürücü sistemine daldırılır. Çöktürücü katı polimerin ayrılmasına ve çözücünün sıvı faza geçmesine neden olur. Polimer derişimi, çöktürücü ortamı çöktürücü sıcaklığını değiştirerek çeşitli gözenek boyutlarında farklı kimyasal, mekanik, termal özelliklere sahip pek çok mikrogözenekli membranlar elde edilir. Bu tür membranlar bulanık çözeltilerin arıtılmasında enzimlerden bakterilerin uzaklaştırılmasında, yapay böbrekte, kanın toksit maddelerden arıtılmasında, patolojik bileşenlerin tutulmasında kullanılır.

e) Plazma polimerizasyonu: Son yıllarda geliştirilmiş yeni bir teknik olup daha çok kompozit membran üretiminde kullanılır. Plazma polimerizasyonu ile diğer yöntemlerle elde edilen membranların yüzey özelliklerinin de geliştirilmesi mümkündür.

Homojen membranlar

Homojen membranlar yoğun ve devamlı bir film tabakasından oluşan, yapılarında gözenek bulundurmayan, katı veya sıvı yapıda olabilen membranlardır. Aktarım hızı türlerin difüzlenebilirliği ve membran fazındaki konsantrasyonu tarafından belirlenir. Bu tür membranlarda kütle aktarımı oldukça küçüktür ve olabildiğince ince hazırlanır. Gaz ayırımı, pervaporasyon, kanın oksijenlendirilmesi, kontrollü ilaç salınımı gibi bir çok alanda kullanılırlar.

Homojen membranlar; homojen metal veya polimer membranlar ve sıvı membranlar olarak gruplandırılır.

a) Homojen metal veya polimer membranlar: Levhalar veya içi boş lifler şeklinde hazırlanırlar. Levha şeklinde olanlar çözeltilerden döküm yapılarak veya presleme ile elde edilirler. İçi boş lifler şeklinde olanlar, eritilen polimerin içinden hava üflenerek elde edilirler. Bu tür membranların en önemli uygulama alanı gaz ayırma ve membranlı destilasyondur. Homojen membranlar ayrıca metal ve alaşımlardan da

yapılabilirler. Örneğin; paladyum-gümüş, paladyum-itriyum bu tür alaşım membranlardır ve hidrojenin ayırma ve saflaştırılmasında kullanılır.

b) Homojen sıvı membranlar: Yüksek aktarım hızına sahip, oldukça seçimli membranlardır. Emülsiyon tipi membranlarda membran olarak etkileyecek madde sıvı veya diğer emülsiyon yapıcı madde ile emülsiyon yapılır. Ayrıca emülsiyonu kararlı kılacak maddeler eklenir ve bu emülsiyon üçüncü bir faza dağıtılır.

Bu tür membranlar çözücü ekstraksiyonunun yerine organik maddeleri (aromatik ve parafinik hidrokarbonları), metal iyonlarını ayırmada veya değiştirmede kullanılır. İkinci tür sıvı membranlar sabit sıvı membranlardır. Bu tür membranlar da sıvı membran, gözenekli bir yapı içine doldurularak kullanılır.

Elektrikle yüklü membranlar

Bu tür membranlar sabit pozitif ve negatif yükler taşıyan oldukça şişmiş jellerdir. Sabit pozitif yük taşıyanlar anyon değiştirici membranlar olarak çalışırlar ve çevresindeki akışkandan anyonu bağlarlar. Sabit negatif yük taşıyanlar da katyon değiştirici olarak görev yaparlar. Yüklü membranlarda ayırma karşıt iyonların uzaklaştırılması ile olur. Ayırma gerek membranlarda gerekse membran etrafında bulunan akışkan içindeki iyonların yükü ve konsantrasyonu ile belirlenir. Elektrik ile yüklü bu membranlar polimer matriksinde iyon değiştirici bir maddenin dağıtılması ile veya iyonik monomerden film oluşturacak şekilde polimerleşmesi ile elde edilir [43].

Bu tür membranlarda en yaygın sabit iyon grubu, katyon değiştirici iyonlarda sülfonik asit, daha az olarak da karboksil gruplarıdır. Bununla birlikte fosforik, selenik gruplarda bazen kullanılmaktadır.

Anyon değiştirici membranlarda sabit gruplar genellikle qarterner amonyum daha az olarak da sülfonyum gruplarıdır.

Bir iyon değiştirici membran işlerliği ters yüklü iyonlara karşı seğiciliği, mekanik ve kimyasal kararlılığı ile belirlenir. Bu zellikler polimer matriksinde iyonik grupların doğası ve yoğunluğuna bağlıdır. Fakat bu membranlar kolayca şişmezler ve evre iyonun mobilitesi azdır.

Diğer taraftan az çapraz bağlı membranlar kolayca şişerler, iyonik mobiliteleri fazladır, fakat mekanik dayanıklılık azdır. Bu nedenle yüklü grup yoğunluğu ve çapraz bağ derecesi iyi bir şekilde dengelenmelidir.

Asimetrik membranlar

Günümüzde ayırma yöntemlerinde kullanılan en önemli membranlar asimetrik yapıda oluşturulurlar. Asimetrik membranlar yüksek kütle aktarım hızına ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Bu tür membranlarda 100-200 μm kalınlığında oldukça gözenekli bir alt tabaka üzerinde, 0,1-1 μm kalınlığında bir deri tabakası vardır [44].

İnce deri tabakası gerçek membranı temsil eder. Gözenekli alt tabaka ince ve hassas olan deri tabakası için destek görevi yapar. Kütle aktarımında etkili değildir. Bu tür membranlardan ters osmoz, ultrafiltrasyon, gaz ayırımı gibi basınçlı sistemlerde yararlanılır. Asimetrik membranlarda daha ziyade faz dönüşümü ile elde edilirler. Bu yöntem ile membran elde etmek için polimer çözücü veya çözücü-çöktürücü karışımlarında çözülür, cam veya metal bir tabaka üzerine dökülür ve polimeri çöktürmek için özel bir yönteme baş vurulur.

2.3.2. Membranların kelme işlemleri

Çökelme işlemleri dört yolla yapılabilir:

a) Buhar fazında kelme: Buhar fazında çökelme ile membran eldesinde polimerzeltisi üzerine çöktürücünün buhar fazında difüzyonu ile membran elde edilir. Gözenekli membran deri tabakası içermez, gözenekler rasgele dağılmış

durumdadır. Gözenek büyüklüğü, sıcaklığın değiştirilmesi ile veya polimer derişiminin değiştirilmesi ile düzenlenir.

b) Kontrollü buharlaştırma ile çökelme: Bu yöntemde polimer kolayca buharlaşabilen iyi bir çözücü ve zayıf bir çözücü karışımında çözülür. Buharlaştırma sırasında karışım, daha yüksek çöktürücü içeriğine kaydığında polimer çöker. Gözenekli membran elde etmek isteniyorsa çözeltiye bir veya birkaç çöktürücü eklenebilir. Kullanılan çözücülerin kaynama noktası çöktürücünün kaynama noktasından en az 30°C düşük olmalıdır. Membranın asimetrisi polimer çözeltinin üst tabakasından çözücünün hızla buharlaşması sonunda sağlanır ve deri tabakalı bir membran oluşur.

c) Daldırarak çöktürme: Çöktürücü banyoya, döküm yapılar hazırlanan filmin daldırılması ile yapılır. Polimer, çözücü kaybı ve çöktürücü difüzyonu ile çöker. Deri oluşumu filmin üst tabakasinda polimer derişiminin artışı ile belirlenir.

d) Termal çökelme: Bu yöntemde ise polimer yüksek sıcaklıkta bir çözücü-çöktürücü karışımında çözülür, sıcaklığın düşmesi ile çözelti kararsız hale gelir ve gözenekli bir yapı oluşur. Polimer karışımından, çözücünün buharlaşması önlenemezse üzerinde bir deri tabakası oluşur.

Faz dönüşümü ile elde edilen membranlar parmaksı, süngersi ve geçirgen olmayan bir yapı gösterirler. Daldırarak çöktürmede çöktürücü, döküm yapılmış film içine çözücünün difüzlenmesinden daha hızlı girer ve parmaksı yapıya sahip membranlar oluşur. Parmaksı yapılar tuz tutmazlar, hidrodinamik geçirgenlikleri fazladır. buharlaştırma ile çöktürme işlemlerinde süngerimsi yapıda membranlar oluşur. Süngersi yapılar iyi tuz tutma yeteneğine sahiptir ve mekanik açıdan daha sağlamdır. Deforme olmadan, sıvı geçirgenlikleri değişmeden 100 atm basınca kadar çalışabilirler.

Kullanım amacına uygun gözenek ve morfolojik yapıda faz dönüşümü membranları elde edebilmek için bazı parametreler göz önüne alınmalıdır. Bu parametreler:

- i) Polimer derişimi
- ii) Çözücü
- iii) Çöktürücü
- iv) Çökelme hızı
- v) Polimer çözücü-çöktürücü karışımı
- vi) Buharlaşma süresi
- vii) Sıcaklık
- viii) Plastikleştirici

olarak sıralanabilirler.

i) Polimer derişimi: Membran oluşturmak üzere seçilen bir polimerin döküm çözeltisindeki derişimi çoğunlukla % 5-20 arasında tutulur. Düşük polimer derişimleri çözücü-çöktürücü değişiminin yavaş olduğu bir faz dönüşümü verir. Sonuçta parmaklı yapıya sahip oldukça gözenekli membranlar oluşur. Yüksek derişimler jel halinde çözelti verir ve membran dökmek için uygun değildir. Genel olarak polimerin derişimi arttıkça geçirgenlik, gözeneklilik, çökelme hızı azalır ve tuz tutma oranı artar.

ii) Çözücü: Membran hazırlama işlemlerinde çözücü seçiminde bir fikir vermek üzere çözücü parametrelerinden yararlanılır. Bir polimer için en iyi çözücü, çözünürlük parametresi kendisine en yakın olanıdır. Bu nedenle polimerin çözünürlük parametresine yakın olan bir çözücü seçilmelidir. Eğer çözücü karışımı kullanılmak istenirse karışım için çözünürlük parametresi hesaplanır ve elde edilen değerin polimerinkine yakın olması istenir. Membran oluşumu işlemleri bir çok parametreden etkilendiği için çözünürlük parametresi daha çok polimer - çözücü uyumu konusunda bir fikir verir.

iii) Çöktürücü: Membran üretimi işlemlerinden polimer - çözücü sistemi buharlaştırma işlemleri ile çözücü kaybettiği zaman polimerleşme artar ve jelleşme olur. Bu şekilde gözenekli polimer filmleri elde edilir. Gözenekli yapılar ise çöktürücü veya çözücü karışımı, döküm çözeltisine eklendiğinde oluşur.

iv) Çökelme hızı: Membran yapısının oluşumu sırasında yüksek çökelme hızları daima parmaksı yapıda sonuçlanır. Düşük çökelme hızları süngersi yapılarda asimetrik membranları meydana getirir.

v) Polimer çözücü – çöktürücü karışımı: Çözücü ve çöktürücü hem karışımdaki polimerlerin aktiflik katsayılarını hem de çökme ve katılma noktasındaki polimerlerin derişimini belirler. Fakat polimer çözücü - çöktürücü için aktiflik katsayısı değerlerini ve aktifliklerin bileşimine bağımsızlığını elde etmek güçtür.

Bununla beraber polimer çözücü etkileşimi çözücülük parametrelerinin karşılaştırılması ile tahminen ifade edilebilir. Polimer ve çözücünün çözücülük parametreleri ne kadar birbirine yakınsa uyuşumları da o kadar yakındır. Aynı polimer için farklı çözücü ve çöktürücüler kullanılarak değişik gözenek yapılarına sahip membranlar elde edilebilir.

vi) Buharlaştırma süresi: Membran üretim işlemlerinden sonra ürkütmeye kadar bir buharlaştırma süresi uygulanır. Çözücü karışımı uçuculuk sırasına göre döküm filminden buharlaşarak uzaklaşır. Buharlaştırma sırasında yüzeyde polimer derişimi artar. Ortamda çöktürücü olmadığı zaman buharlaştırma yolu ile jelleşme olur ve gözeneksiz polimer filmler elde edilir. Buharlaştırma süresi deneylerle belirlenir.

vii) Sıcaklık: Çöktürme işlemi sırasında sıcaklık, çöktürücü girişi ve çözücünün çöktürücünden ayrılma hızını değiştiren bir etkidir. Gözenek büyüklükleri ve sayısı da böylelikle değiştirilmiş olur. Bu nedenle işlem sırasında sıcaklık sabit tutulmalıdır.

viii) Plastikleştirici : Polimer bir materyalin yapısal düzenlenmesi için katı veya sıvı haldeki bazı katkı maddeleri kullanılabilir.

Plastikleştirici denilen bu maddeler membranların dayanıklılıklarını, esnekliklerini, iyi işlenebilme gibi mekanik özelliklerini değiştirir. Küçük miktarda plastikleştirici kullanmakla gerçekte mekanik dayanıklılığı arttırdığı bulunmuştur.

2.3.3. Membranların karakterizasyonu

Membranların birbirleri ile karıştırılabilmeleri ve verilen bir çözünene göstereceği tutma davranışını belirlemeye yarayacak bazı parametrelere ihtiyaç vardır. Bu parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- ◆ Geçirgenlik
- ◆ Gözenek büyüklüğü dağılımı
- ◆ Tuz tutma oranı
- ◆ Membranların su absorpsiyonu
- ◆ Mekanik özellikler

Geçirgenlik

Membranların geçirgenlikleri ayırma tekniğine göre farklılıklar gösterir. Çözücü ve belli büyüklükteki çözünen türler, basınç farkı altında membranlardan geçirilirler. Proseslerde tutulan parçacıklar küçük makromoleküllerden (MA:500) 0,2 µm çapındaki kolloidal parçacıklara kadar uzanır. Mikroskobik seviyede gerçek ayırma molekülleri şekil ve büyüklüklerine göre birbirinden ayrıldığı bir eleme mekanizması gibi düşünülebilir. Çözücü ve çözünen geçişi için ayrı ayrı inceleme yapmak yararlıdır. Membranların sıvı geçirgenliği sürücü kuvvetlerle orantılıdır. Farklı sıcaklıklarda ölçülen su akısı, viskozite ile ters orantılı olduğundan aşağıdaki bağıntı ile standart bir geçirgenlik katsayısı tanımlanabilir.

$$J_s = \frac{L_s \cdot \Delta P}{\eta_s} \quad (2.1)$$

L_p : Standart geçirgenlik kat sayısı (mLcm⁻²)

J_s : Akı (mL cm⁻² s⁻¹)

ΔP : Basınç farkı (g cm⁻¹ s⁻²)

η_s : Saf suyun viskozitesi (g cm⁻¹s⁻¹)

Gözenek büyüklüğü dağılımı

Bir membranın yüzeyindeki gözenek büyüklüğü dağılımının değerlendirilmesi bir çok araştırmaya konu olmaktadır. Değişik teknikler arasında en çok kullanılanlardan biri olarak tarama elektron mikroskopundan yararlanılmaktadır. Bu mikroskopla alınan yüzey fotoğraflarındaki gözenek doğrudan sayılabilir.

Tuz tutma oranı

Basınçla çalışan membran sistemlerinde bir çözünenin gözlemlenen tuz tutma kat sayısı “R” aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$R = 1 - \frac{c}{c_0} = \frac{c_0 - c}{c_0}, \frac{c}{c_0} = \emptyset \quad (2.2)$$

R : Tuz tutma katsayısı

c : Son derişim

c_0 : Başlangıç derişimi

$\emptyset$: Eleme kat sayısı

Membran üretiminde çözünen geçişi için bir üst molekül ağırlığı sınırı bulunur. Bu kabaca bir değer olup %5-10 oranında esnekliğe sahiptir. Membranın çeşitli çözünenlere karşı gösterdiği geçirgenlik genellikle saflaştırılmış proteinlerle belirlenir. Tutmanın % 95 olduğu sınır ‘nominal geçirgenlik sınırı’ olarak adlandırılır.

Membranlar gözenek boyutları açısından bir dağılım gösterdikleri için kesin bir geçirgenlik sınırı elde etmek zordur. Aynı zamanda çözünen geçişi, molekül ağırlığı

kadar şekline de bağlıdır. İnce uzun bir molekül küçük bir kapiler gözenekten dik olarak geçebilir. Ayrıca akış hızı, basınç, çözünen membran etkileşimlerinin de bu sınırı belirlemede etkili oldukları görülmüştür.

Membranlarla ayırma uygulamalarında tutulan maddeler yüzeyde birikme eğilimindedirler. Bu eğilim gözeneklerin tıkanmasına ve membranların bozunma sürecinin hızlanmasına yol açar. Derişim polarlığı denilen bu olayın en önemli sonucu basınçtaki bir artışa karşılık membranın geçirgenliğinde yeterli artışın gözlenmeyişidir. Derişim polarlığı yıkama, karıştırma, membran yüzeyinde paralel akış, küçük derişimlerle çalışma gibi önlemlerle giderilebilir. Biyolojik kaynaklı besleme çözeltileri ile çalışıldığında membran üzerinde zamanla çökelmeler oluşur.

Membranların su absorpsiyonu

Membranların su absorpsiyonu, membran morfolojisine göre değişiklikler gösterir. Süngerimsi yapıdaki membranlar parmaklı yapıya göre , daha fazla su absorplar.

Bir membranını içerdği su miktarı H_w ile gösterilir ve şöyle tanımlanır:

$$H_w = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2.3)$$

H_w : Membranın içerdği % su miktarı

W_0 : Kuru membranın kütlesi

W : Islak membranın kütlesi

Mekanik özellikler

Polimerik malzemeler, yapılarına işlenme tekniklerine ve kullanıldıkları çevre koşullarına göre değişen mekanik özellikler gösterirler. Polimerik bir malzemedan beklenenlerin başında kullanılacağı yere göre belirli sertlik ve sağlamlıkta olması ve mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi gelir. Polimerlerin mekanik

özelliklerini belirtmek amacı ile çeşitli parametreler tanımlanmış ve bu parametrelerin ölçüldüğü testler geliştirilmiştir.

Polimerik malzemenin mekanik özellikleri; dış kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan, uzama, akma, kopma, vb. deformasyonlardır [45].

i) Viskoelastisite: Polimerik malzemeye bir dış kuvvet uygulandığı zaman malzeme şekil ve boyut değiştirerek cevap verir. Eğer uygulanan kuvvet kaldırıldığında malzeme ilk haline dönüyorsa bu deformasyon ‘ideal elastik deformasyon’ olarak tanımlanır. Bu deformasyon, moleküler düzeyde bir molekülün atomları arasındaki bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucu görülen bir deformasyondur.

Bir polimerik malzemenin geometrik durumundaki değişme ‘*gerinim*’, malzeme içinde, dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de ‘*gerilim*’ olarak adlandırılır [45].

Polimerik malzemelerde üç değişik gerinim oluşabilir.

- a) Basit çekme
- b) Basit kayma
- c) Eşdeğer sıkıştırma

Basit çekmede, polimerik malzeme tek yönde çekilince boyu uzar. Uzama ile çekme gerilimi arasındaki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\sigma = E \cdot \gamma_r \quad (2.4)$$

Burada;

σ : Uygulanan gerilim

γ_r : Tersinir uzama (gerinim)

E: Çekme modülü (young modülü)

Polimerik malzemelerde, çekme ile malzemenin boyu uzarken eni daralır. Daralmanın uzamaya oranı ‘poisson oranı (K)’ olarak bilinir [45]. K’nın değeri bir çok polimer için 0,5 civarındadır.

Basit kayma geriniminde, malzemenin hacmi sabit kalır, buna karşılık, uygulanan gerilim ile kayma ortaya çıkar. Kayma gerilimi kayma açısının (α) tanjantı ile doğru orantılıdır. Bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\tau = G. \tan\alpha \quad (2.5)$$

Burada;

τ : Kayma gerilimi

α : Kayma açısı

G: Kayma modülü

Kayma modülü ile çekme modülü arasında şöyle bir ilişki vardır:

$$1 + K = E / 2G \quad (2.6)$$

Eşdeğer sıkıştırmada, sıkışmaya neden olan gerilim basınç olup, basınç uygulanması ile malzemenin şekli aynı kalırken, hacmi küçülür. Bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$P = B. \Delta V / V \quad (2.7)$$

Burada;

P: Basınç

ΔV : Hacim değişimi

V: Orijinal hacim

B: Blok modülü

İdeal elastik davranış Hook Kanunu ile aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\text{Gerilim} = \text{Sabit} \times \text{Uzama} \quad (2.8)$$

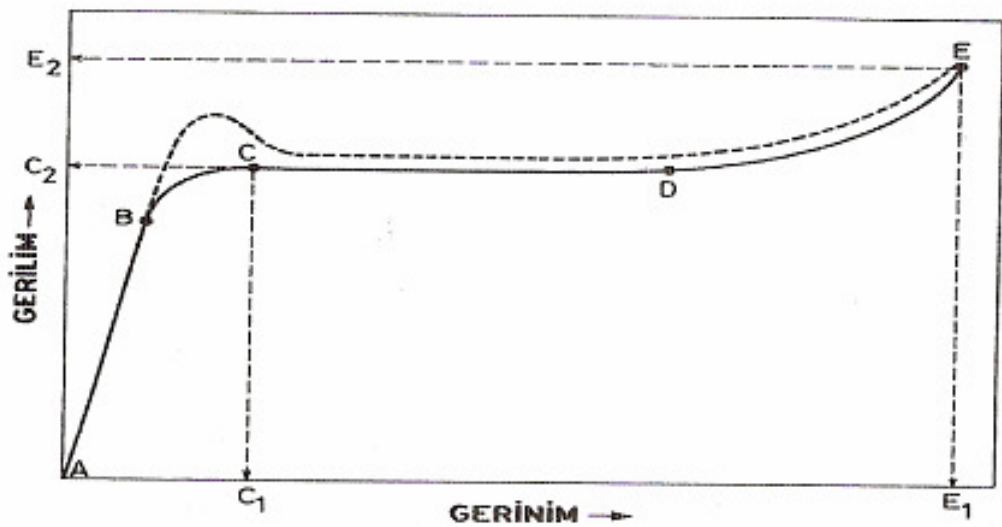
Bu ifade de görüldüğü gibi uzama gerilim ile orantılı olarak artar ve orantı kat sayısı (sabit), uygulanan gerilim çekme olduğu için Young modülünün karşılığı olarak düşünülür.

Viskoz deformasyon; tersinmez deformasyon akış halini ifade eder. Burada uygulanan kuvvetin etkisi ile yapıdaki moleküller birbiri üzerinden kayarak tersinmez olarak yer değiştirirler, akarlar. Kayma gerilimi kayma hızı ile aşağıdaki gibi doğru orantılıdır.

$$\text{Kayma gerilimi} = \text{Sabit} \times \text{Kayma hızı} \quad (2.9)$$

Burada orantı kat sayısı (sabit) akma hızı gösteren viskozitedir.

ii) Gerilim – Gerinim eğrileri: Gerinim veya yüzde uzamaya karşı gerilimin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğriler, polimerik malzemenin mekanik özellikleri ile ilgili bir çok bilgi vermektedir.



Şekil 2.1. Örnek gerilim – gerinim Eğrisi

Şekil 2.1. dikkate alınarak bir gerilim – gerinim eğrisinden elde edilecek bilgiler aşağıdaki gibi özetlenebilir [45,46].

Eğrinin AB bölgesi, doğrusaldır ve polimerik malzemede elastik deformasyonu temsil eder. AB eğrisinin eğimi polimerik malzemenin sertliğini gösteren Young modülünü (E), Doğrunun altında kalan alan da polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan absorplayabileceği enerji miktarını verir.

BC bölgesinde viskoelastik deformasyon görülmektedir. Malzemede az da olsa kalıcı deformasyon olmuştur. ‘C’ noktasına ‘akma verimi’ denir.

C_2 noktasında okunan değer polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yük miktarını verir.

C_1 noktasından bulunan değer de polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri ‘akma veriminde uzamayı’ verir. Bu değer malzemenin elastikiyetini gösterir.

CD bölgesinde, uygulanan gerilim değişmeden, polimerik malzeme önemli ölçüde uzamaktadır. ‘Plastik akma’ plastik malzemelerde gözlenen bir deformasyondur. Fiberler ve elastomerlerde akma veriminde, akma olmaksızın kopma gözlenir.

Genellikle yarı kristalin polimerlerde T_g ’nin üzerinde ve amorf polimerlerde T_g ’nin altında yapılan çekme deneylerinde, incelenen örnekte plastik akma başlamadan önce boyun oluşumu gözlenmektedir. Boyun oluşumu, gerilim – gerinim eğrilerinde, Şekil 2.1’de kesikli çizgilerle belirtilen eğride görüldüğü gibi, akma verimi civarında bir tepe noktası ile kendini belli eder.

Gerilim – gerinim eğrisinin DE bölgesinde gerilimde önemli bir artış gözlenir. Bu artış polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlenmesi sonucu sertliğin artmasını ifade eder. E noktasında kopma gözlenir.

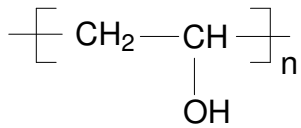
E₁ noktasında okunan değer “kopmada uzama” olarak adlandırılır ve ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklıdır.

E₂ noktasından bulunan gerilim değeri, polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği yükü gösterir ve “kopma gerilimi” olarak adlandırılır.

ABCDE eğrisinin altında kalan alan polimerik malzemenin sağlamlığının (kırılmazlığının) bir ölçüsüdür. Bu değer ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılmalıdır.

2.4. PVA (Polivinil Alkol)

PVA’nın açık formülü;



şeklindedir.

PVA, bir poli hidroksi polimerdir [47]. En geniş hacimli, sentetik ve suda çözünebilen bir reçinedir.

PVA ticari olarak polivinilasetatın hidrolizinden üretilmiştir. PVA’nın buluş tarihi 1924’lere dayanır. Herman ve Hechnel alkaliyi poli(vinil asetat)’ın alkol çözeltisine eklemişler ve fildişi renkli poli (vinil alkol) elde etmişler.

Staudinger alkol ve poli(vinil asetat) arasındaki tersinir dönüşümler olan esterleşme ve sabunlaşma reaksiyonlarını çalışmıştır. Poli(vinil alkol) üzerine ilk bilimsel rapor 1927de yayınlanmıştır.

Mükemmel kimyasal direnci ve fiziksel özellikleri ile PVA reçineleri geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahiptir. PVA polimeri mükemmel bir yapışkandır. Bazı polimerlere benzer olarak çözücü ve yağ direncine sahiptir.

Poli(vinil alkol) filmleri yüksek gerilim gücüne ve aşınma direncine sahiptir. Yüzeyin düşük gerilme gücü nedeniyle emülsiyon ve koruyucu kolloid özellikleri mükemmeldir.

PVA'nın kullanım alanları; liflerde, yapışkanlarda, emülsiyon polimerizasyonunda, poli(vinil bütiral) üretiminde, tekstil ve kağıt yapımında kullanılır [48].

Önemli miktarda yapı inşaatlarında, çimento eklemlerinde, böcek, bitki zehiri ve gübreler için soğuk suda çözülebilir ambalaj yapımında, kozmetikte emülsiyonlaştırıcı, kontrollü erozyon için toprak bağlamada kullanılır.

Televizyon tüplerinde fosforesans pigmentlerinin ve boyalarının bağlayıcısı olarak ve polarizlenme merceklerinde kullanılır.

PVA'nın en çok üretildiği yer olan Japonya'da, başlıca sentetik lif ve filmlerinin imalinde başlangıç maddesi olarak kullanılır [49]. Bir homo polimer veya kopolimer olarak sosis ve sucuk bağırsaklarının hazırlanmasında kullanılır.

2.4.1. Fiziksel özellikleri

Poli(vinil alkol)'ün fiziksel özellikleri diğer polimerlerden farklı olarak, hazırlanmasındaki metoda bağlıdır. Son özellikleri poli(vinil asetat)'ın polimerizasyonundan, hidrolizden, kurutmadan ve öğütmeden etkilenir [50].

Kristalizasyon ve erime noktası: Kristal derecesinin çözülebilirliği; suya duyarlılığa, gerilme gücüne, oksijen bariyer özelliğine, ve termoplastik özelliklerine önemli etkileri vardır.

Kristalin erime noktası mükemmelliğe ve boyuta bağlıdır. Poli(vinil alkol)ün erime noktası çeşitli deneysel değerlerle rapor edilmiştir. 220 ve 267 °C aralığında PVA tam olarak hidrolizlenmiştir. Kristalin erime noktasının tam olarak belirlenmesi için veri tekniği kullanılır.

Camsı geçiş sıcaklığı: Tam hidrolizlenmiş PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı yüksek molekül ağırlıklı materyaller için 85°C olduğu saptanmıştır. %87-89 hidrolizlenmiş PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı 58°C dir. Bu da polimerizasyon derecesine bağlıdır.

Çözünürlük: Poli(vinil alkol) yüksek polar ve hidrofilik çözücülerde çözünür. Su, DMSO, asetamid, glükol ve DMF gibi çözücülerde iyi çözünür.

Çözelti viskozitesi: PVA çözeltilerinin viskozitesi tam olarak molekül ağırlığına, konsantrasyona, hidrolize ve sıcaklığa bağlıdır.

Mekanik özellikler: Plastiklenmemiş PVA'nın gerilme gücü hidrolizin derecesine, moleküler ağırlığa ve bağıl neme bağlıdır. Isı işlemi gerilme gücünü artırır. Plastikleştirici gerilme gücünü azaltır bundan dolayı su duyarlılığı artar.

Çözücü direnci: Poli(vinil alkol) hidrokarbonlardan, hayvan ve bitki yağlarından etkilenmez. Organik çözücülerin direnci hidrolizin artması ile artar.

Gaz bariyer özellikleri: Düşük nemli ortamda, PVA'nın oksijen bariyer özelliği en iyidir. Fakat bariyer performansı %60 olduğunda kötüleşir.

Yüzey gerilme gücü: PVA'nın sulu çözeltisinin gerilme gücünü konsantrasyon, sıcaklık, hidroliz derecesi ve PVA omurgası üzerine asetat dağılımı çeşitlendirir.

Öz viskozite ve moleküler ağırlık: PVA'nın öz viskozitesi sıcaklıkla düşer. Öz vizkozitesi ile moleküler ağırlık arasındaki ilişki polimerin hidroliz derecesi ile değişir.

2.4.2. Kimyasal özellikler

Poli(vinil alkol) diğer ikincil polihidrat alkollere benzer olarak belirli bir yöntem içinde kimyasal reaksiyonlara uğrarlar. En büyük ticari önemi aldehytler ve asetaller arasındaki reaksiyonlarıdır.

Esterleşme: Borik asit ve halkalı boraks formu poli(vinil alkol)ile esterleşir. Reaksiyon pH'a duyarlıdır ve çözünmez jel pH 4.5 – 5.0 civarında biçimlenir. Poli(vinil alkol) ve sülfür tri oksit pli(vinil sülfat)'ı verir.

Poli (vinil alkol) ve fosfor penta oksit veya fosforik asit poli (vinil fosfat)'ı verir.sınırsız sayıda organik esterler poli(vinil alkol)'ün standart sentez reaksiyonlarından hazırlanabilir [47].

Eterleşme: Poli (vinil alkol)'ün eterleri kolayca biçimlenir. Çözünmez iç eterler suyun uzaklaştırılması ile biçimlenir. Reaksiyon mineral asitler ve alkali tarafından katalizlenir.

Termal bozunma: PVA'nın termal olarak bozunması oksijen eksikliğinde iki evrede oluşur. Birinci evre 200°C'de başlar ve başlıca dehidrasyon uçucu ürünlerinin oluşumu ile birlikte bulunur. Kalıntılar 400 – 500°C kadar ısıtıldığında karbon ve hidrokarbonları oluşturur.

Biyokimyasal bozunma: Poli (vinil alkol) tamamen kimyasal bozunmaya uğrayan sentetik bir polimerdir.

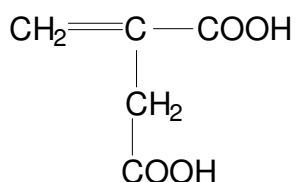
Çapraz bağlanma : Poli (vinil alkol) su direncini geliştirebilmek için çapraz bağlanabilir. Üre-formaldehit ve melamin-formaldehit çapraz bağlama için kullanılır. Trimetilolmelamin düşük sıcaklık gerektiğinde kullanılabilir. Çok fonksiyonlu bileşikler hidroksil grupları ile reaksiyon verdikleri için kullanılabilirler.

2.4.3. Üretim

Poli(vinil asetat), poli(vinil alkol)’e doğrudan hidrolizlenerek dönüştürülür [46]. Reaksiyon; sülfürik asit, hidroklorik asit gibi kuvvetli asitlerle veya sodyum alkolat, potasyum hidroksit tarafından katalizlenebilir. Alkol çözeltisindeki poli (vinil asetat)’ın alkolle parçalanarak katalizlenmesi son derece hızlı bir reaksiyondur. Hidrolizin derecesi; çalışma zamanı, kataliz konsantrasyonu, sıcaklık ve eklenenler tarafından kontrol edilir. Hem sürekli hem de kesikli prosesin ticari kullanımı vardır, sürekli proses daha baskındır.

2.5. İtakonik Asit

Beyaz, kokusuz, kristalin bir madde olan itakonik asit (IA), oda koşullarında katı halde bulunur. Su, alkol ve asetonda rahatlıkla çözünür. Küf yada karbonhidratların fermantasyonundan elde edilir. Reaktif özellikleri nedeni ile polimerleşme için son derece önemli monomerlerden biridir. IA’nın açık formülü;



şeklindedir.

Çizelge 2.1. IA’in özellikleri

Molekül ağırlığı (g/mol)	130,1
Erime noktası (°C)	165,0 – 168,0
Yoğunluk (g/mL)	1,5 – 1,6
Sudaki Çözünürlüğü (%)	8,0 – 9,5

IA'in sıklıkla kullanıldığı alanlar şu şekilde sıralanır

IA akrilik elyafın üretiminde üçüncü monomer olarak kullanıldığında elyafa kolay boyanabilme ve iyi temas edebilme gibi özellikler katar. Akrilik elyafların üretiminde uluslar arası standart miktar bellidir. (%1,3 – 1,8)

IA; dolgu maddesi olarak da kullanılabilir. Plastiklerin ve paltoluk kumaşların üretiminde IA % 1 – 5 arasında kullanıldığında ürüne kolay boyanabilme, izolasyon, su geçirmezlik ve korozyon önleyici özellikler katar. Kağıt yüzeylerinde halıların döşenmesinde bulunduğu gibi yüksek dayanıklılıkta plastik ve cam elyafın yapımında kullanılır.

Tutkal materyali olarak kullanılır. IA den yapılan akrilik asit emülsiyonu dokuma olmayan elyaflar için kusursuz bir yapıştırıcıdır. IA içeren monomerik poli (vinil klorür) (PVC) tutkalı, kağıt ve selüloit için en iyi yapıştırıcıdır.

Dişçiliğe ait yapışkanların üretiminde IA kullanılabilir. Çok değerlikli metal oksitlere sahip olan AA-IA'nın çapraz bağlanmasından oluşan dişçiliğe ait yapışkanlar, basınca dayanıklı ve fizyolojik uyarlanabilir özelliktedir.

IA içeren polimerler parlak ve saydam özellikteki özel lenslerin ve yapay kıymetli taşların yapımı için uygundur.

Lekelerin çıkarılmasında ajan olarak kullanılabilir. IA – AA polimeri bir çeşit yüksek moleküllü şelatlaştırıcıdır. Bu polimer buhar kazanında veya temizleme işlerinde kullanılan aletlerin soğutulmasında, sudaki alkali magnezyum ve alkali kalsiyum kirlerinin oluşumuna karşı özel bir etkiye sahiptir.

Çeşitli kopolimerleşme tepkimelerinde, reçine eldesinde kullanılır [51].

Plastikleştirici ve yağ üretiminde katkı maddesi olarak uygulama alanına sahiptir

Plastikleştirici ve yağ üretiminde katkı maddesi olarak uygulama alanına sahiptir.[52]

Eczacılıkta ise kontrollü ilaç salım sistemlerinde denenmektedir [53,54].

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyde kullanılan cihazlar ve düzenekler

UV polimerleşme düzeneği

PVA membran üzerine itakonik asit (IA) aşılınması G.R.E. 125W Helios Italqartz model UV polimerleşme düzeneği ile yapıldı

Kimyasal Aşı kopolimer sentezleme düzeneği

PVA membran üzerine itakonik asit (IA) aşılınmasına UV olmadan, Şekil 3.2'deki düzenek ile devam edildi.

Etüv

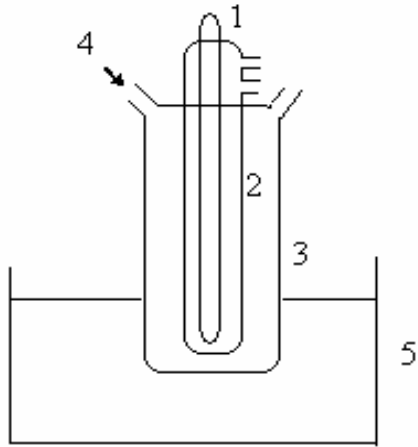
Çalışmada kullanılan membranların kurutulması ve sabit tartıma getirilmeleri için Memmert model etüv kullanıldı.

Termostat

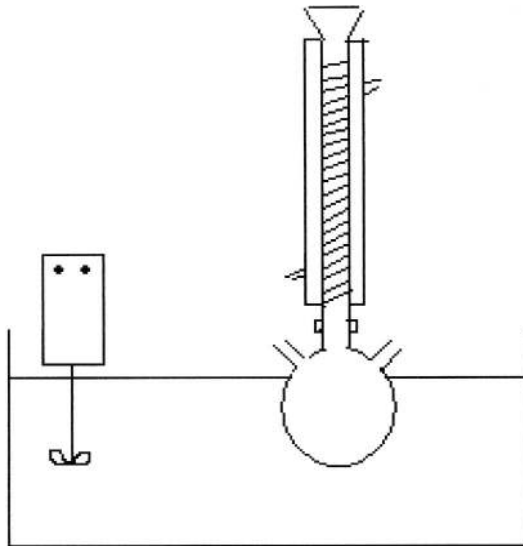
Çalışmalarda sabit sıcaklığın sağlanması için Medline Scientific Limited BS-21 model ve Clifton marka termostatlar kullanıldı.

Analitik terazi

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler Precisa markalı XB 220A model analitik terazi ile tartıldı.



Şekil 3.1 PVA membranlara IA aşılama düzeneği: 1. UV lambası 2. Su banyosu
3. Aşılama hücresi 4. Azot gazı girişi 5. Geri soğutucu



Şekil 3.2. Azot atmosferinde aşılama düzeneği: 1. Geri soğutucu 2. Termostat
3. Aşılama hücresi 4. Azot gazı girişi 5. Su banyosu

Mikrometre

Membran kalınlıklarının ölçümünde Aldrich marka Z 16904-8 model mikrometre kullanıldı.

Mekanik test cihazı

Aşılanmış membranların mekanik dayanımı Shimadzu Corporation marka AG-1 model mekanik test cihazı ile yapıldı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Membran örneklerinin migrografları numuneler altın ile kaplandıktan sonra JSM-6400 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alındı.

Viskozimetre

Aşılanmış membranların viskozitesi ubbelohde viskozimetresi ile ölçüldü.

3.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Poli (vinil alkol)

72,000 g/mol molekül ağırlıklı PVA Merck firmasından temin edildi ve membran hazırlamada kullanıldı.

İtakonik asit

Sigma firmasına ait 130,1 g/mol molekül ağırlıklı itakonik asit PVA üzerine aşılama monomer olarak kullanıldı.

Benzofenon

Fluka firmasına ait 182,22 g/mol molekül ağırlıklı benzofenon aşılama işleminde başlatıcı olarak kullanıldı.

Metanol

Merk firmasına ait 32,04 g/mol molekül ağırlıklı, 0,79 kg/L yoğunluklu metanol itakonik asit çözücüsü olarak kullanıldı.

Sodyum hidroksit

BDH firmasına ait 40 g/mol molekül ağırlıklı sodyum hidroksit aşı sonrası kalan itakonik asit miktarını belirlemek amacıyla ayarlı NaOH çözeltilerinin hazırlanmasında kullanıldı.

3.2. Metod

3.2.1. PVA membranların hazırlanması

PVA'nın suda %5 (m/v)'lik çözeltisi hazırlanarak, bu çözeltiden, farklı kalınlıklarda membranlar elde etmek amacı ile değişik hacimlerde alınarak cam petri kaplarına döküldü. 50°C'de tam kuruluğa kadar etüvde kurutuldu. Elde edilen membranların kalınlığı 20µm olarak belirlendi. Hazırlanan membranlar daha sonra aşılama işlemlerinde kullanıldı.

3.2.2. PVA membranların şişme yüzdelerinin bulunması

Bölüm 3.2.1 de anlatıldığı şekilde hazırlanan PVA membranlar sabit tartıma getirildi. Sabit tartıma getirilen membranlar farklı sıcaklık ve sürelerde metanolde bekletilerek, tartımları alındı. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak şişme yüzdeleri tespit edildi.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{m_i - m_k}{m_k} \times 100 \quad (3.1)$$

m_i ve m_k sırası ile, ıslak ve kuru membran kütleleridir.

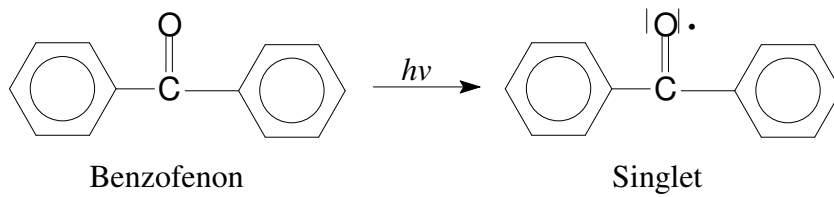
3.2.3. PVA-g-IA aşı kopolimerlerinin sentezlenmesi

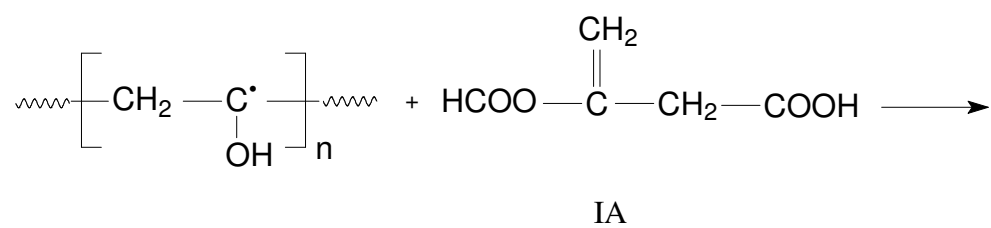
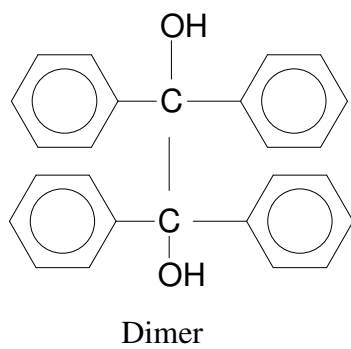
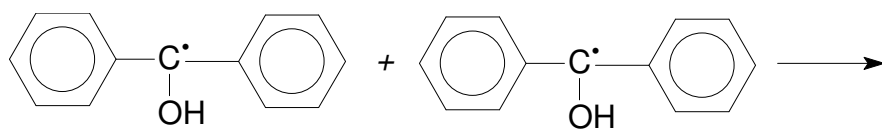
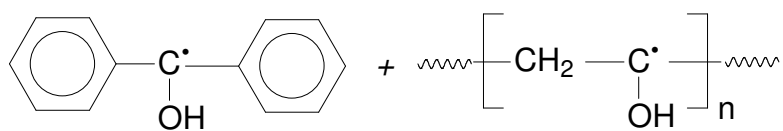
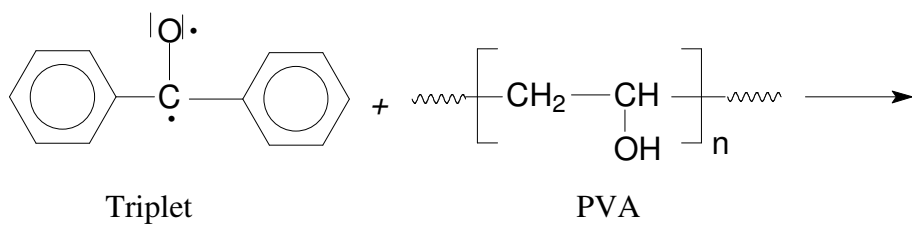
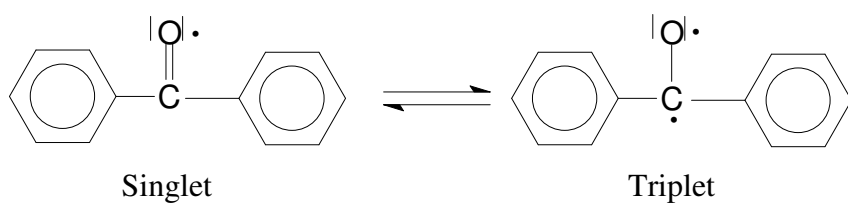
PVA-g-IA aşı kopolimerleri , IA monomerinin UV ışınları ile polimerleştirilmesiyle hazırlandı. Monomer derişimi 0,5M, benzofenon derişimi 0,1M olacak şekilde metanolde 100mL çözelti hazırlandı. Şişirilmiş PVA membran aşılama hücresine konuldu. Hazırlanan karışım 30 dakika azot atmosferinde karıştırıldı. 1 saat süre ile UV ışınına maruz bırakılarak kopolimerleşme gerçekleştirildi. Bu sürenin sonunda membran çözelti içinden alınarak, kalan çözeltideki monomer derişimi ayarlı NaOH ile titre edilerek belirlendi. Monomer derişiminden kütesine geçildi ve aşılama verimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

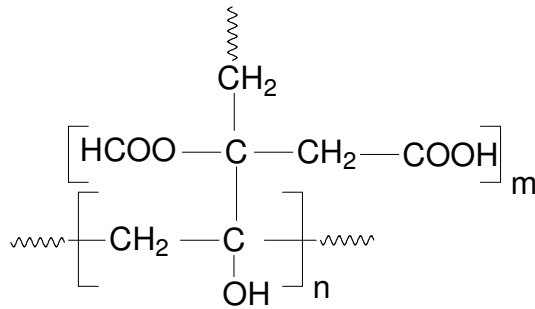
$$\% \text{Aşılama Verimi} = \frac{m_b - m_s}{m_b} \times 100 \quad (3.2)$$

Eşitlikteki m_b ve m_s sırası ile, aşılama başlangıcı ve aşılama sonrası çözeltilerdeki monomer kütleleridir.

PVA membranlara IA aşılama için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir ve polimerizasyonun; benzofenonun 340 – 360 nm dalga boylarında UV ışınlarını absorplayarak singlet hale uyarılması, sonrada triplet hale dönüşerek film yüzeyinden hidrojen kopartmasıyla başladığı düşünülmektedir [57].







PVA – g – IA

3.2.4. Sadece azot atmosferinde kopolimerleşme

UV ışınları ile 1 saat kopolimerleşmeden sonra sadece azot atmosferinde aşılamaya devam edildi. Aşılama yüzdesini arttırmak için sıcaklık ve süre değiştirilerek aşılama yapıldı. Aşılama verimi Eş. 3.2 yardımı ile hesaplandı.

3.2.5. PVA membranların monomer çözeltisinde bekletilmeleri

Metanolde 0,5 M 100 mL monomer çözeltisi hazırlandı. PVA membranlar monomer çözeltisinde değişik sürelerde, karanlık ortamda bekletilerek aşılama verimi üzerindeki etkileri araştırıldı.

3.2.6. PVA membranların benzofenon çözeltisinde bekletilmeleri

Başlatıcı olarak kullanılan benzofenonun metanolde 0,1 M 100 mL çözeltisi hazırlandı. PVA membranlar benzofenon çözeltisinde değişik sürelerde, karanlık ortamda bekletildi. Aşılama verimi üzerindeki etkileri araştırıldı.

3.2.7. Aşılanmış membranların şişme yüzdelерinin tayini

Aşılanan membranların şişme kapasitelerini belirlemek üzere aşılanmış numuneler sabit tartıma getirildi. Daha sonra oda sıcaklığında numuneler metanol içerisinde belirli sürelerde bekletildi. Membranların üzerindeki metanol uzaklaştırılarak ıslak kütleleri belirlendi. Şişme yüzdesi Eş. 3.1 yardımı ile hesaplandı.

3.2.8. Aşılammış membranların intrinsik viskozite değerklerinin belirlenmesi

Aşılama yüzdesinin PVA'nın intrinsik viskozitesine etkisini belirlemek üzere değışik yüzdelerde aşılammış membranlar suda çözülmerek 25°C'deki su banyosuna yerleştirildi. Sıcaklık dengesi sağlandıktan sonra Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri ölçülerek aşağıdaki eşitliklerle bağıl ve spesifik viskoziteleri hesaplandı.

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

t: polimer çözeltilerinin akış süreleri (s)

t₀: çözücünün akış süresi (s)

η_r: bağıl viskoziteyi göstermektedir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3.4)$$

η_{sp}: spesifik viskozite

Daha sonra η_{sp}/C, C'ye karşı grafiğe alındı ve sıfır derişime ekstrapole edilerek intrinsik, [η], değeri ordinattan okundu.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada UV ışınları kullanılarak PVA membranlara itakonik asit aşılandı, aşılama süresinin, monomer ve benzofenon derişiminin, membranları monomer ve benzofenon çözeltilerinde şişirme sürelerinin, aşılama üzerindeki etkileri araştırıldı.

Çalışmanın birinci aşamasında; aşılamaya elverişli kalınlıkta membranlar hazırlanarak uygun aşılama ortamı (çözeltilisi) belirlendi. Membranların çözünmedikleri ancak mümkün olduğunca yüksek şişme yüzdesi gösterdikleri çözücü cinsi, şişme süresi ve sıcaklığı belirlendi.

İkinci aşamasında; UV ışınları ile PVA membranlara IA aşılanarak aşılama süresinin, monomer ve benzofenon derişiminin, membranın monomer ve benzofenon çözeltilerinde şişirme sürelerinin aşılama yüzdesine etkileri araştırıldı.

Üçüncü aşamasında; UV ışınları kullanarak yapılan aşılama işleminden sonra, yalnız azot atmosferinde aşılama sürdürülerek süre ve sıcaklığın aşılama yüzdesine etkileri araştırıldı.

Son olarak dördüncü bölümde; aşılanmış membranların şişme yüzdeleri tayin edildi, limit viskozite sayıları bulundu. Aşılanmış membranlar SEM, FTIR, DSC ve ^1H – NMR ile karakterize edildi.

4.1. PVA Membranları Şişirme Çözücüsünün Belirlenmesi

PVA membranlara itakonik asitin aşılanması aşamasında, monomerin polimerik membran içerisine mümkün olduğunca yüksek miktarlarda difüzlenebilmesini sağlamak amacıyla, PVA membranın çözünmediği ancak yüksek şişme gösterdiği çözücü belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla PVA membranların Çizelge 4.1.'de verilen çözücülerde şişme davranışları incelendi.

Uygun kalınlıkta hazırlanan membranlar sabit tartıma getirildikten sonra çizelge 4.1’de verilen çözücülerde 24 saat süre ile bekletilerek ıslak tartımları alındı ve şişme yüzdeleri Eş.3.1 yardımı ile hesaplandı.

Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi hazırlanan PVA membranlarda en düşük şişme yüzdesi dioksan için gözlenirken, metanolde daha yüksek yüzdelerde şişmeye ulaşıldı. Aşılama çalışmaları metanollü ortamda sürdürüldü.

Çizelge 4.1 PVA membranın çeşitli çözücülerdeki şişme yüzdeleri

Çözücü	% Şişme (m/m)	Çözücü Parametresi (cal/cm^3) ^{1/2}
Benzen	1,92	9,2
Toluen	1,52	8,9
Metanol	13,00	14,5
THF	1,20	9,1
Dioksan	0,28	10,0
Aseton	1,47	9,9
Etil Asetat	1,16	9,1
Karbontetraklorür	2,40	8,6

(PVA’nın çözücü parametresi: 12,60)

Ünal ve Şanlı [18] PET filmlerin DMSO çözücüsündeki şişme davranışlarını incelemişlerdir.

4.2. PVA Membranların Metanoldeki Şişme Değerlerine, Bekletme Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi

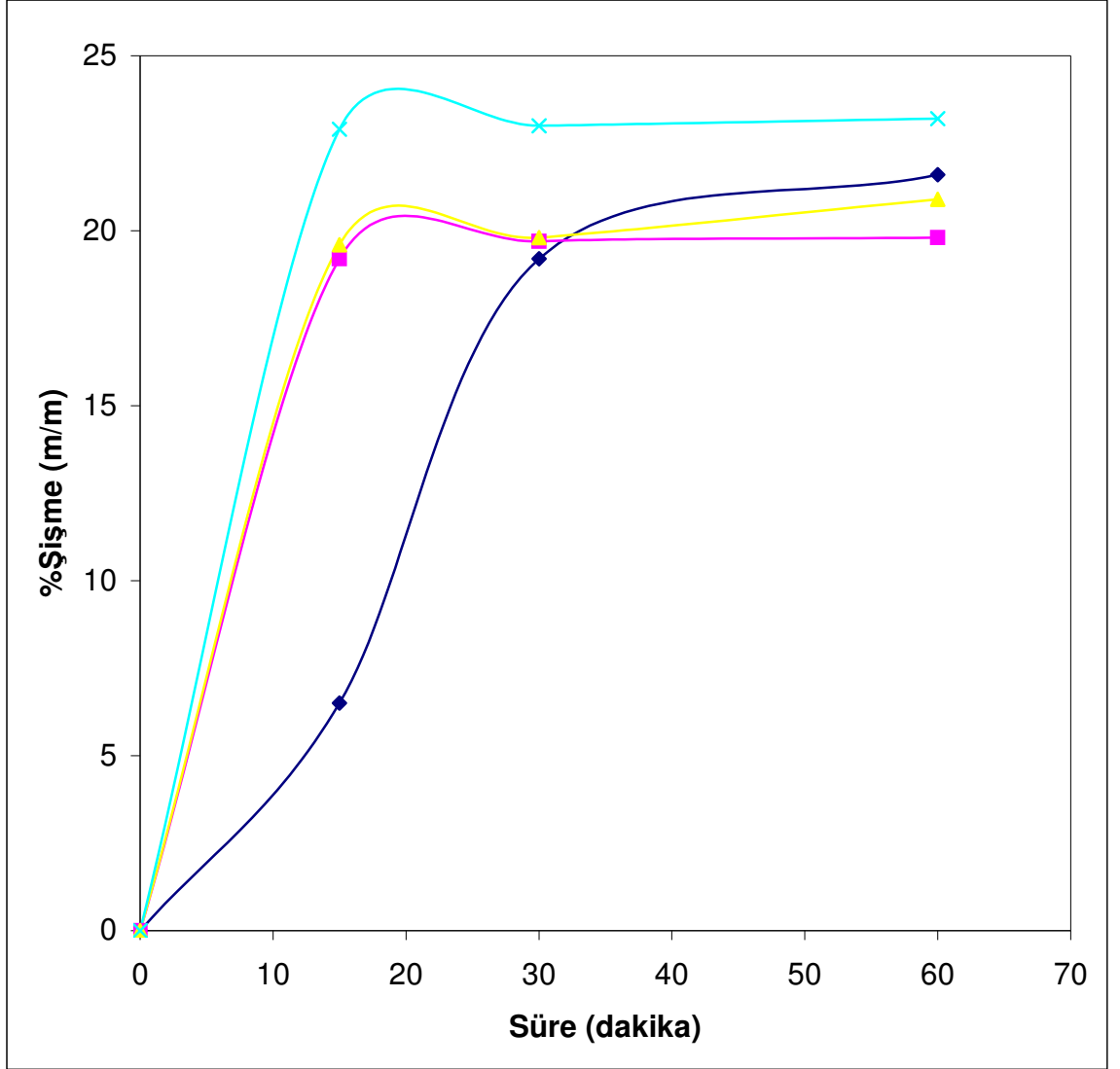
Farklı sıcaklık ve sürelerde metanolde bekletilen PVA membranların Eş. 3.1 ile hesaplanan şişme yüzdeleri Şekil 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1’in incelenmesinden de görüldüğü gibi en yüksek şişme yüzdesine 60°C’de ve 30 dakika sürede ulaşıldı.

Sıcaklığın etkisi altındaki rasgele hareketliliğin frekansı ve zincir atlamalarının yüksekliği artarak daha geniş serbest hacim oluşur [55,56].Serbest hacimdeki artış çözücü moleküllerinin polimer zincirleri arasına nüfuzu kolaylaştırır ve şişme yükselen sıcaklık ile artar.

Ünal ve arkadaşları da [16] PET filmlerde şişmenin sıcaklık ile arttığını belirlemişlerdir. Şanlı ve arkadaşları [17] benzer sonuçları bulmuşlardır.

Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında PVA membranlar 60°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile metanolde bekletildikten sonra aşılama işleminde kullanılmıştır.



Şekil 4.1. % Şişmeye sıcaklık ve sürenin etkisi (♦ 30°C, ▪ 40°C, ▲ 50°C, x 60°C)

4.3. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama Süresinin Etkisi

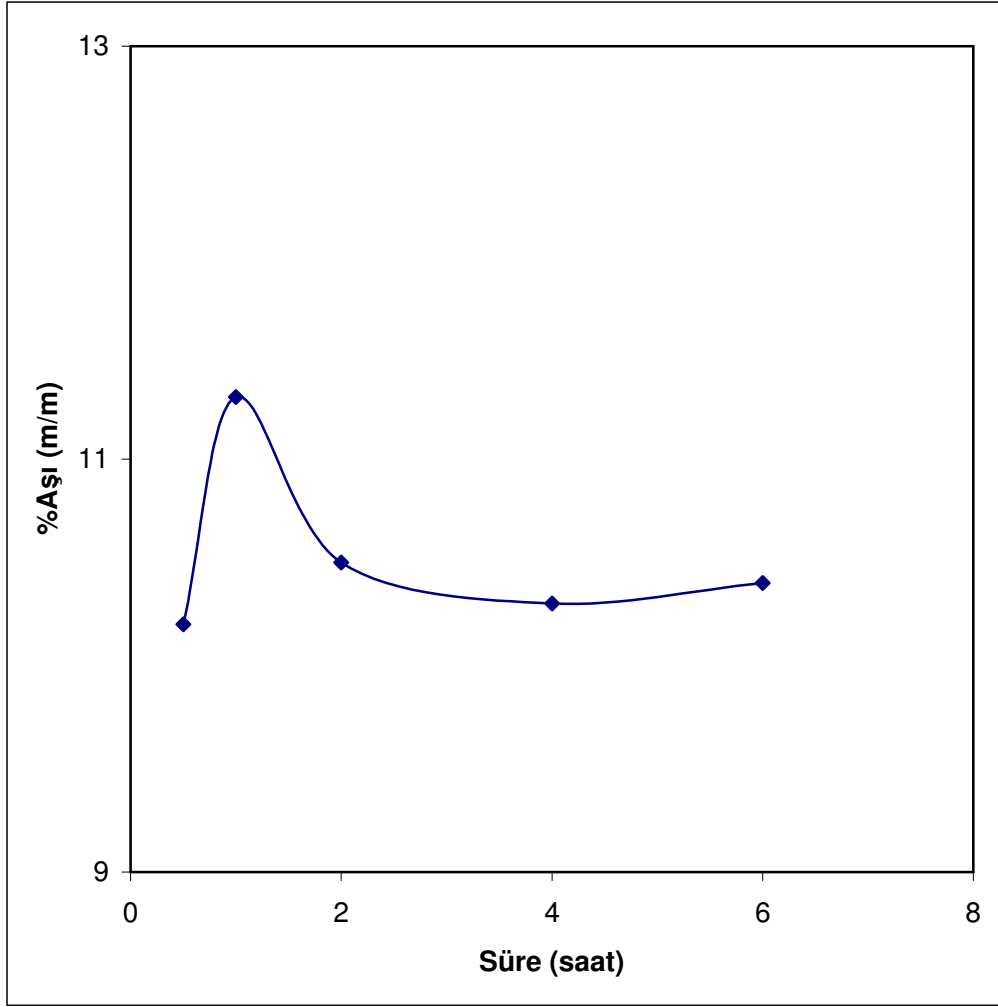
Bölüm 3.2.3 de anlatılan şekilde hazırlanan aşılama hücresine, belirlenen sıcaklık ve sürede şişirilmiş PVA membranlar yerleştirilerek aşılama verimine aşılama süresinin etkisi araştırılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.2 de verilmiştir.

Şekil 4.2'in incelenmesinden de görüldüğü gibi aşılama verimi ilk önce artmış daha sonra biraz azalarak sabit kalmış. En yüksek aşılama verimine 1 saat süresinde ulaşılmıştır.

Polimerleşme süresi arttıkça PVA membran içerisine difüzlener monomer ve benzofenon miktarı artacağından PVA membran üzerinde oluşacak aktif merkez sayısı da artar. Aktif merkez sayısının artması aşılama yüzdesini arttıracaktır. Aşılama veriminin ilerleyen süre ile azalması, uzun süren tepkimelerin daha çok homopolimer oluşumuna yol açması ve polimerleşme ortamında oluşan homopolimer zincirlerinin monomere karşı bir engel oluşturması ile açıklanabilir. Aynı zamanda PVA membranların yüzeyinde oluşan aktif merkezlerin belirli bir süre sonunda doygunluğa ulaşması ile de aşı verimindeki değişme açıklanabilir.

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. PET filmler üzerine akrilamit aşılama sırasında [16], naylon 6 filmleri üzerine akrilamit aşılama sırasında [21] en yüksek aşı verimine 1 saatte ulaşılmıştır.

Benzer sonuçlar Zang [20], Şanlı [17], Ünal [18], Ranby [57], Hebeish [58], Mostafa [59], Vera-pacheco [60], Ghoch [61], Saçak [62], Yang ve arkadaşlarının [63] çalışmalarında da gözlenmiştir.



Şekil 4.2. % Aşının polimerleşme süresi ile değişimi [IA]: 0,5 M ; [BP]: , 01 M, T=25°C

Elde edilen 1 saatlik aşılama süresi bundan sonraki deneylerde optimum aşılama süresi olarak kullanılmıştır.

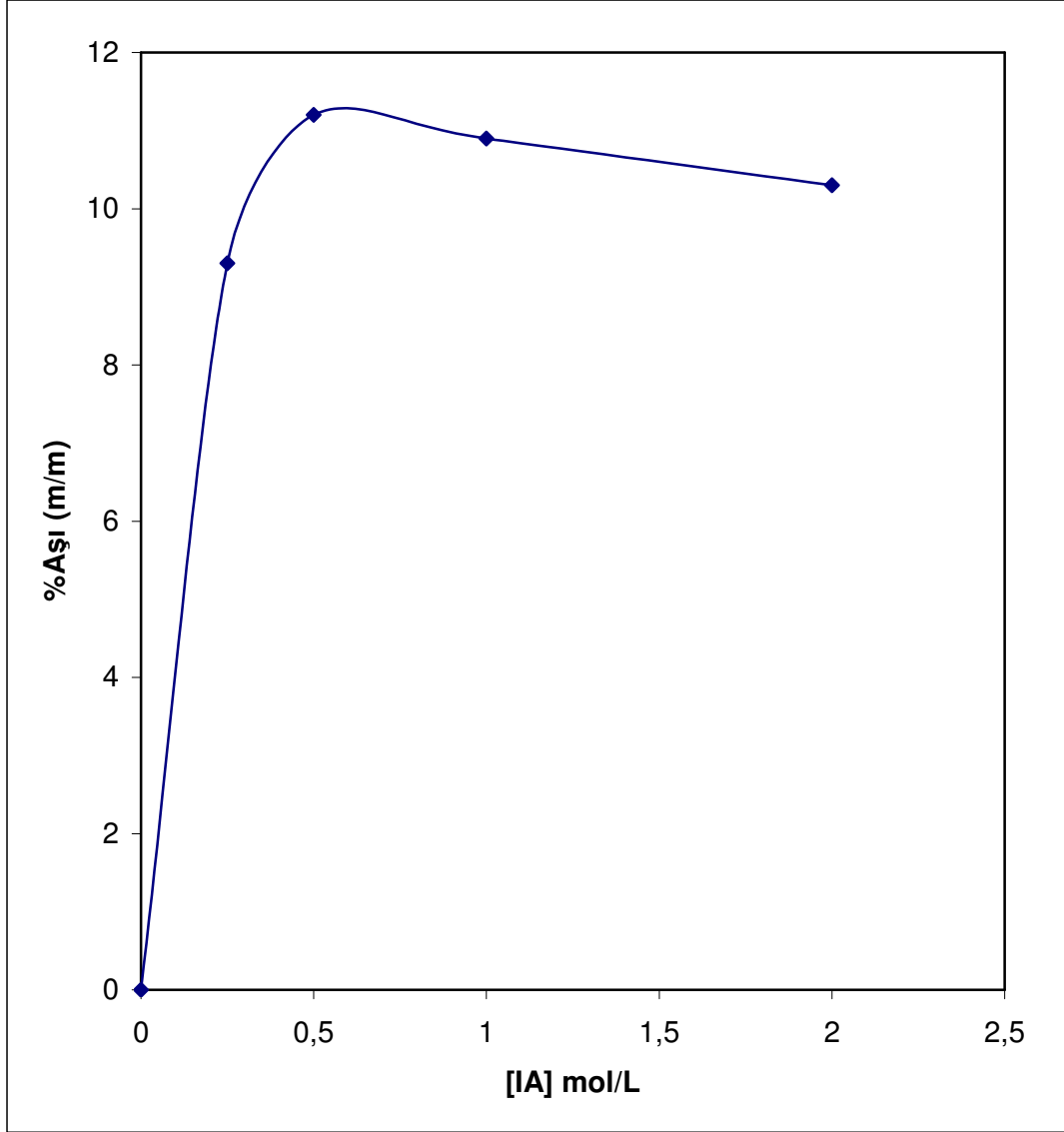
4.4. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Monomer Derişiminin Etkisi

Monomer derişiminin aşı yüzdesine etkisini araştırmak amacı ile 1 saat süre ile $[BP] = 0,1 \text{ M}$ 'da sabit tutularak $0,25 \text{ M} - 2 \text{ M}$ aralığında 4 farklı monomer derişiminde aşılama yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.3'de verildi.

Şekil 4.3'ün incelenmesinden de görüldüğü gibi monomer derişiminin artması ile aşılama yüzdesinde önceleri bir artış görülmüş, daha sonra doygunluğa ulaşarak aşılama yüzdesinde bir miktar azalma gözlenmiştir.

Düşük monomer derişimlerinde, aşı yüzdesinin düşük olması, PVA membran içerisine difüzlenebilecek monomer miktarının az olmasından kaynaklanmakta ve monomer derişimi arttıkça membrana difüzlenebilecek monomer miktarı artacağından aşı yüzdesinde artış gözlenmektedir. Belli bir monomer derişiminden sonra aşı yüzdesindeki azalma ise monomer derişimindeki artışın homopolimer oluşumuna ve ortam viskozitesinin artmasına neden olmasına, dolayısıyla da PVA membranlara monomer difizyonunun engellenmesine atfedilebilir.

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Polietilen film yüzeyine akrilamit aşılmasında [20], polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılmasında [16], selüloz fiberlerine itakonik asit aşılmasında [22], poli (akrilo nitril) membranlara poli(etilen glikol) aşılmasında [64], stiren – butadien – stiren üzerine vinil piridin aşılmasında [63] monomer derişimi arttıkça aşı veriminin arttığı ve belli bir değerden sonra azaldığı gözlenmiş. Uyama ve arkadaşları [21], Şanlı ve arkadaşları [17], Ünal ve arkadaşları [18], Yao ve arkadaşları [65] da aşılama yüzdesine monomer derişiminin etkilerini araştırmışlar ve monomer derişimi arttıkça aşı veriminin arttığı ve belli bir değerden sonra sabit kaldığını gözlemişlerdir. Monomer derişiminin etkisi ayrıca [66,67,68]'da da incelenmiş ve benzer sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 4.3. % Aşının monomer derişimi ile değişimi [BP] = 0,1 M ;
t = 1 saat

Maksimum aşılama yüzdesinin elde edildiği monomer derişimi ([IA] = 0,5 M), daha sonraki deneylerde monomer derişimi olarak kullanılmıştır.

4.5. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Benzofenon Derişiminin Etkisi

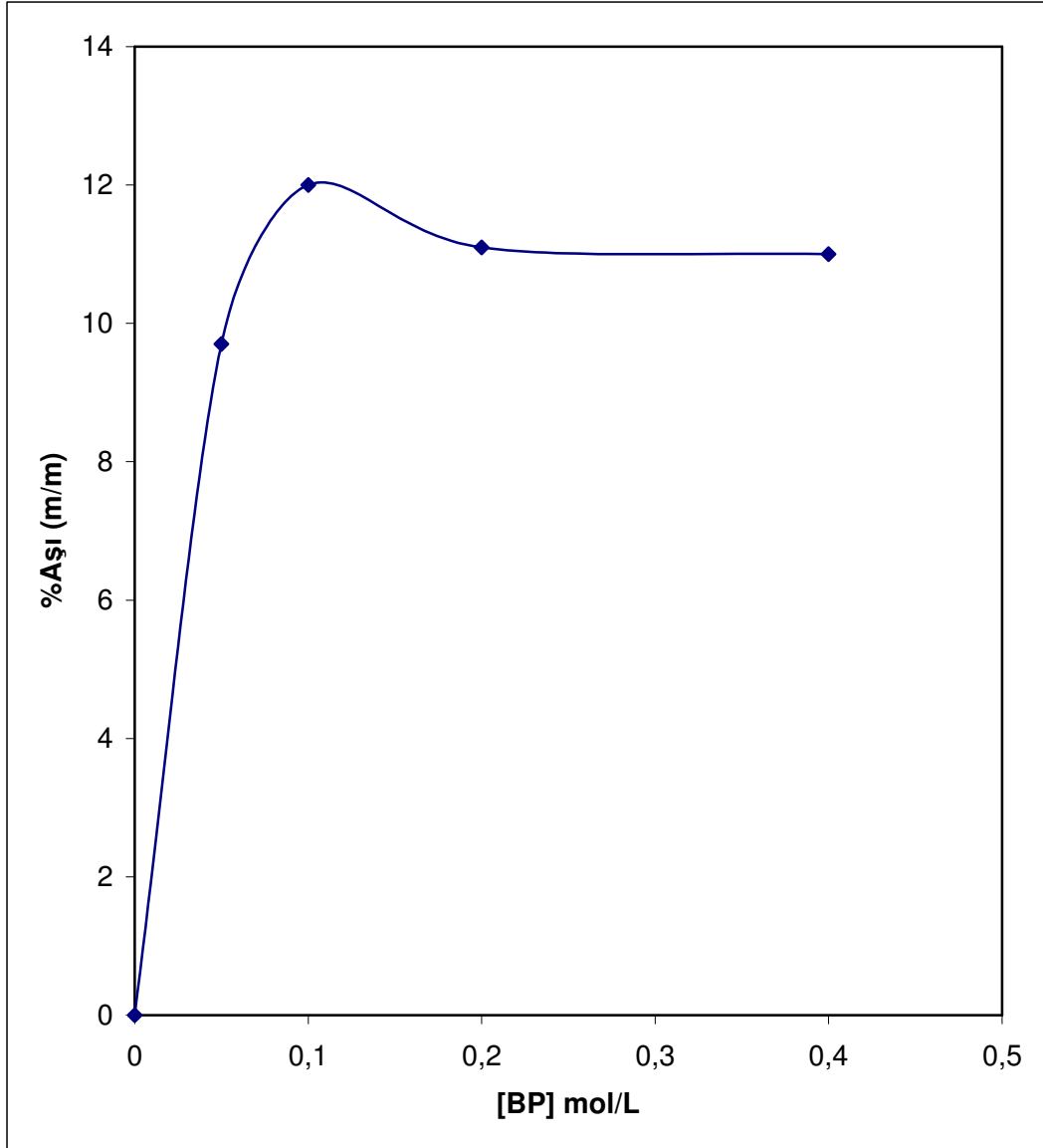
Aşılama veriminin benzofenon derişimi ile değişimini incelemek amacı ile 0,05 M – 0,4M derişim aralığında benzofenon kullanılarak UV ışınlarıyla 1 saat süre ile monomer derişimi 0,5 M’da sabit tutularak aşılama yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.4’de gösterildi.

Şekil 4.4’ün incelenmesinden de görüldüğü gibi aşı verimi 0,1 M benzofenon derişimine kadar artmış, daha yüksek derişimlerde azalmıştır.

Aşılama mekanizması incelendiğinde, UV ışınları ile radikal hale getirilmiş benzofenon PVA membran yüzeyinden hidrojen kopararak radikal oluşturur. Oluşan aktif radikale metilen grubundan itakonik asit bağlanması ile PVA membran üzerine aşılammış kopolimer elde edilir. Benzofenon derişimi arttıkça radikal sayısı da artacağından aşılama veriminde artış gözlenir. Başlatıcı derişiminde 0,1 M’ın üzerine çıkıldığında, benzofenon derişimindeki artış ile homopolimer oluşum hızı artar, başlatıcı radikalleri PVA membran yüzeyindeki radikallerle sonlanma tepkimesi verir, ortamda fazla miktarda bulunan benzofenon radikalleri kendi aralarında sonlanma reaksiyonu vererek polimerleşme başlatma yeteneğini kaybeder. Bu nedenlerle dolayı başlatıcı derişiminde 0,1 M’ın üzerine çıkıldığında aşı verimi azalır.

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Selüloz fiberlerine itakonik asit aşılmasında [22], polietilen film yüzeyine akrilamit aşılmasında [20], Polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılmasında [16], PET filmler üzerine akrilamit aşılmasında [17] başlatıcı derişimi arttıkça aşılama veriminin arttığı ve belli bir değerdan sonra azalarak sabitlendiğı görülmüştür.

Başlatıcı derişiminin etkisi [58, 60, 69, 70]’de de araştırılarak, benzer sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 4.4. % Aşının benzofenon derişimi ile değişimi [IA] = 0,5 M ,
t = 1 saat

Elde edilen sonuçlardan benzofenon derişimi 0,1 M olarak belirlenmiş, çalışmanın bundan sonraki aşamalarında [BP] = 0,1 M olarak alınmıştır.

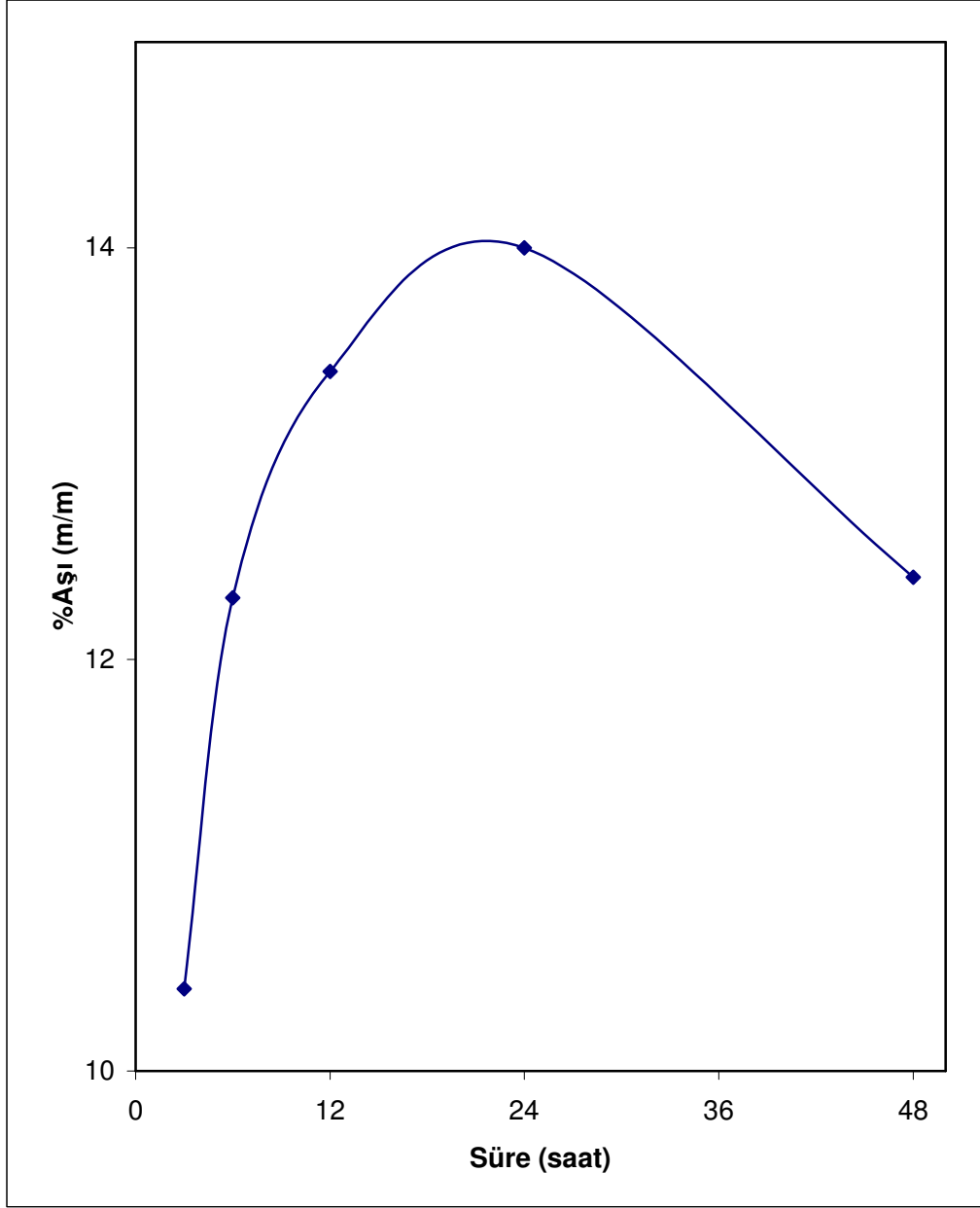
4.6. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Membranları Monomer Çözeltilisinde Bekletme Süresinin Etkisi

Aşı yüzdesine PVA membranların IA çözeltisinde bekletilme süresinin etkisini incelemek amacı ile 60°C’de, 30 dakika süre ile metanolde şişirilmiş membranlar, 0,5M IA çözeltisinde oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 3 – 48 saat aralığında bekletildikten sonra optimize edilen koşullarda aşılama işlemi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5’de verildi.

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi en yüksek aşı yüzdesine monomer çözeltisinde 24 saat bekletme süresi ile ulaşıldı.

PVA membranların monomer çözeltisinde bekletilme sürelerinin uzaması ile aşı yüzdesinde gözlenen artışın, bu süre içinde PVA membranlara daha fazla monomer difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Belli bir bekletme süresinden sonra aşılama yüzdesindeki azalma, uzayan süre içinde homopolimer oluşumundaki artış ve PVA membranların monomer miktarında doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Ünal ve arkadaşları polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılama [16], PET üzerine 4-vinil pirdin aşılama [18] monomer çözeltisinde bekletme süresi arttıkça aşı veriminin arttığı gözlemişlerdir.



Şekil 4.5. % Aşılamaya IA çözeltisinde bekletme süresinin etkisi
[IA] = 0,5 M ; [BP] = 0,1 M ; t = 1 saat

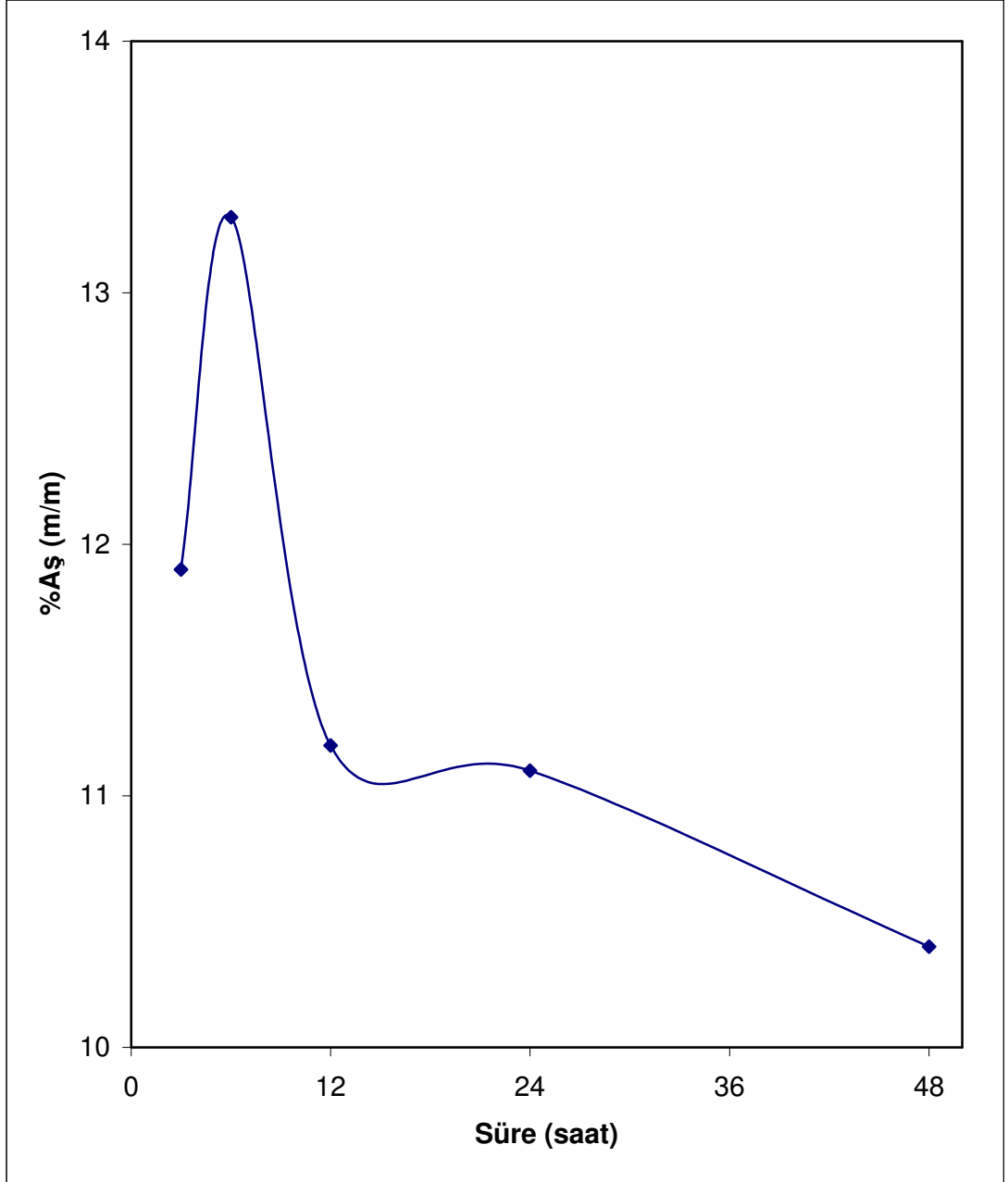
4.7. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Membranları Benzofenon Çözeltilisinde Bekletme Süresinin Etkisi

Aşı yüzdesine PVA membranların BP çözeltisinde bekletilme süresinin etkisini incelemek amacı ile 60°C’de ve 30 dakika süre ile şişirilen membranlar 0,1 M BP çözeltisinde oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 3 – 48 saat aralığında bekletilerek aşılama işlemine geçildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6’da verildi.

Şekil 4.6’nın incelenmesinden de görüldüğü gibi en yüksek aşı verimine benzofenon çözeltisinde 6 saat bekletme ile ulaşılmıştır.

PVA membranın başlatıcı çözeltisinde bekletme süresi arttıkça aşı veriminde gözlenen artış bekletilme süresi uzadıkça PVA membran içerisine difüzlenen benzofenon miktarının artması ile açıklanabilir. Bekletme süresi uzadığında, UV ile aşılama sırasında ortamda fazla miktarda bulunan benzofenon radikalleri kendi aralarında sonlanma reaksiyonu vererek polimerleşme başlatma yeteneğini kaybeder.

Ünal ve arkadaşları [16] polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılama sırasında, Şanlı ve arkadaşları [17] PET filmler üzerine akrilamit aşılama sırasında benzer sonuçları belirtmişlerdir.



Şekil 4.6. % Aşlamaya BP çözeltisinde bekletme süresinin etkisi $[IA] = 0,5 \text{ M}$; $[BP] = 0,1 \text{ M}$; $t = 1 \text{ saat}$

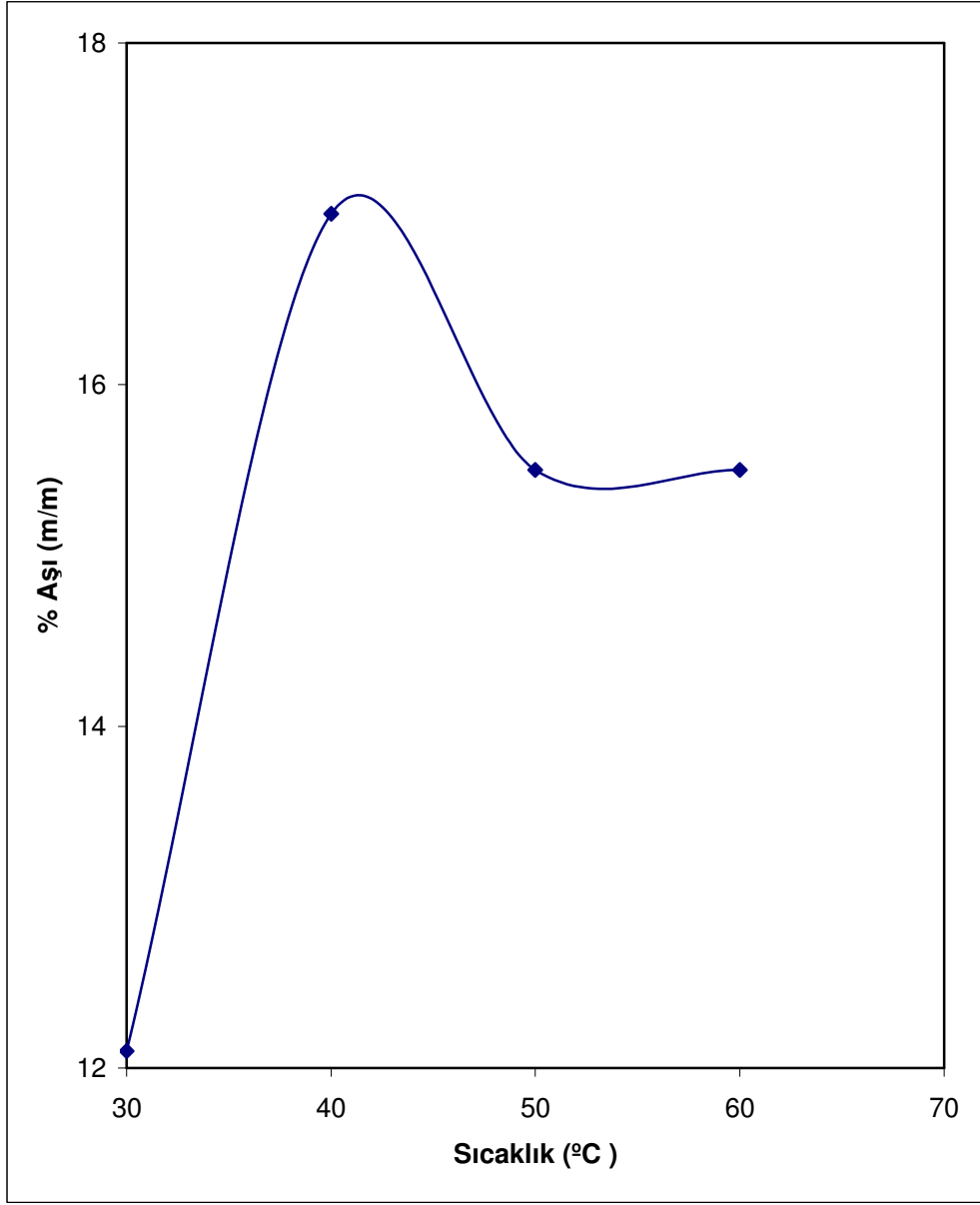
4.8. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Sıcaklığın Aşı Verimine Etkisi

Aşılama yüzdesini arttırmak amacı ile optimize edilen koşullarda; 1 saat süreyle UV ışınları kullanılarak yapılan aşılamadan sonra, 2 saat süre ile aşılama UV ışını kullanmaksızın azot atmosferinde devam edilerek sıcaklığın aşı yüzdesi üzerindeki etkileri araştırıldı ve sonuçlar Şekil 4.7’de verildi.

Şekil 4.7’den de açıkça görüldüğü gibi en yüksek aşılama verimine 40°C’ de ulaşıldı.

Sıcaklıktaki artış zincir hareketliliği, monomer ve benzofenon moleküllerinin hareketliliğini artırır. Aynı zamanda sıcaklığın artması büyüme basamağının hızının artmasına da sebep olur. Bu nedenlerden dolayı aşılama verimi 40°C’ye kadar artış göstermektedir. Sıcaklıktaki daha fazla artış sonlanma basamağının da hızlanmasına neden olarak aşı verimini azaltıcı yönde etki yapar.

Benzer sonuçları, Ünal ve arkadaşları [16] PET üzerine akrilamit aşılamasında, Yang ve arkadaşları [63] SBS üzerine VP aşılamasında, Sabaa ve arkadaşları [22] selüloz fiberler üzerine itakonik asit aşılama, Şanlı ve arkadaşları [17] PET üzerine akrilamit aşılama, Nagaty [71] metakrilik asit aşılama gözlemiştir.



Şekil 4.7. Aşılamaya sıcaklığın etkisi ($[IA] = 0,5 \text{ M}$; $[BP] = 0,1 \text{ M}$;
1 saat UV ışınları ile, 2 saat yalnız azot atmosferinde aşılama.)

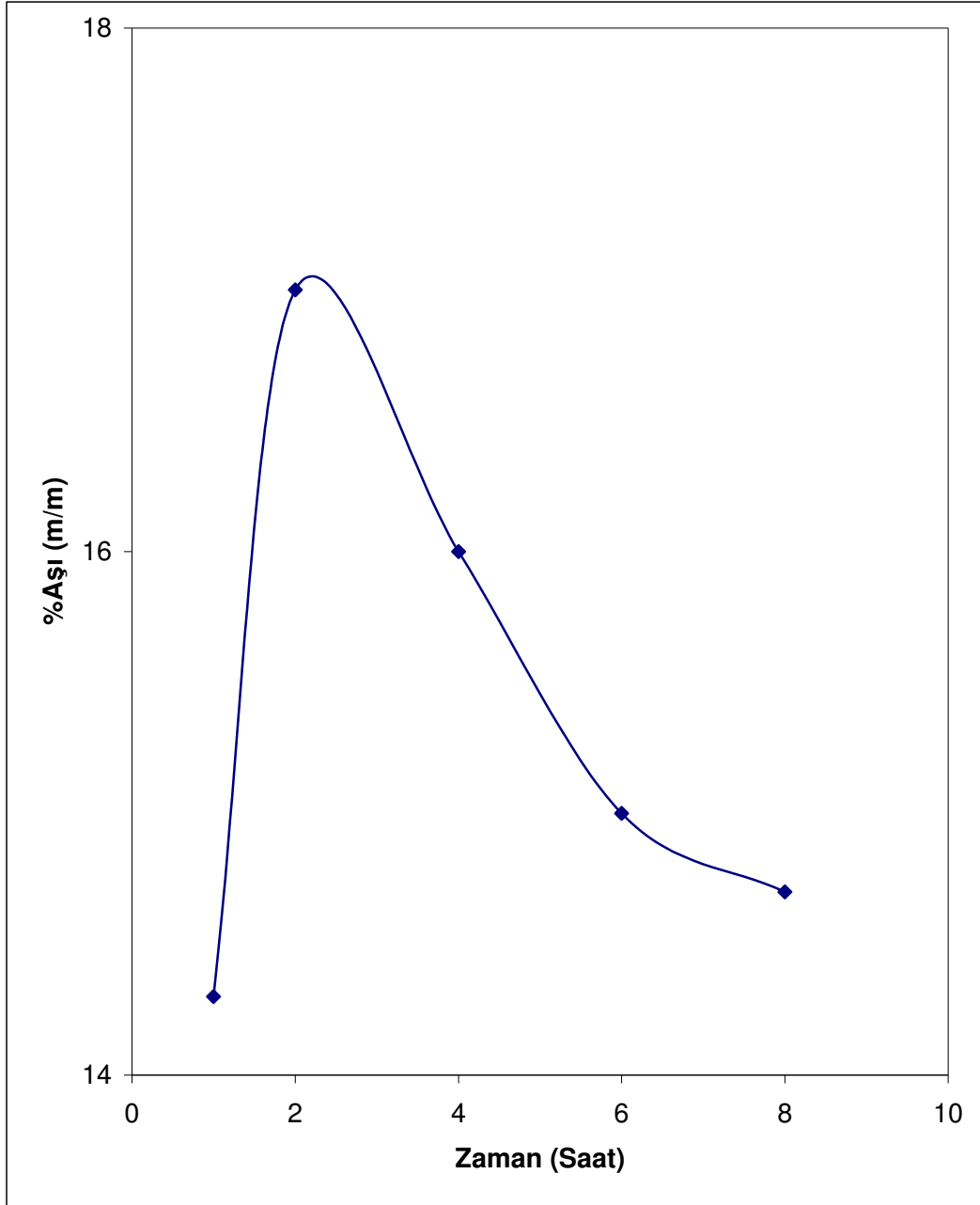
4.9. PVA Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Süresinin Aşı Yüzdesine Etkisi

Aşılama yüzdesini arttırmak amacı ile optimize edilen koşullarda; 1 saat süreyle UV ışınları kullanılarak yapılan aşılama sonrasında, 40°C sıcaklıkta UV ışını kullanmaksızın azot atmosferinde devam edilerek sürenin aşı yüzdesi üzerindeki etkileri araştırıldı ve sonuçlar Şekil 4.8’de verildi.

Şekil 4.8’den de görüldüğü gibi en yüksek aşılama verimine 2 saat azot atmosferinde aşılama ile ulaşıldı.

UV ışınları ile aşılama işleminde en yüksek aşılama verimine 1 saat sürede ulaşılmıştı. Aşılama süresinin arttıkça aşılama veriminin azalarak sabitlendiği belirlenmişti. Aşı verimini arttırmak amacı ile UV ışınları ile aşılama sonrasında polimerleşmeye azot atmosferinde devam edildiğinde ise en yüksek aşılama verimine 2 saat süre sonunda ulaşıldı. Sürenin artması beklenildiği gibi aşılama veriminin azalmasına ve sonra sabit kalmasına sebep oldu. Aşılama veriminin ilerleyen süre ile azalması, uzun süren tepkimelerin daha çok homopolimer oluşumuna yol açması ve polimerleşme ortamında oluşan homopolimer zincirlerinin monomere karşı bir engel oluşturması ile açıklanabilir. Aynı zamanda PVA membranların yüzeyinde oluşan aktif merkezlerin belirli bir süre sonunda doygunluğa ulaşması ile de aşı verimindeki değişme açıklanabilir.

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Şanlı ve arkadaşları [17], Ünal ve arkadaşları [18] aşılama süresi arttıkça aşı veriminin artarak belli bir değerden sonra sabitlendiğini, Yang [63] SBS üzerine viinil piridin aşılama süresinde aşılama süresi arttıkça aşı veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca Zang [20], Hebeish [58], Mostafa [59], Vera-pacheco [60], Ghoch [61], Saçak [62] de aşılama verimine sürenin etkilerini incelemişler ve benzer sonuçlar gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.8. Aşılamaya sürenin etkisi ($[IA] = 0,5 \text{ M}$; $[BP] = 0,1 \text{ M}$; 1 saat UV ışınları ile, 40°C sıcaklıkta UV ışınları olmadan yalnız azot atmosferinde aşılama.)

4.10.Aşılanmış PVA Membranların % Şişme Değerleri

Aşılanmış PVA membranların şişme kapasitelerini bulmak amacı ile, sabit tartıma getirilmiş farklı aşı yüzdelerindeki membranlar metanol içerisinde oda sıcaklığında belirli sürelerde bekletildi. Aşılanmış membranlar süzgeç kağıdı ile kurulandıktan sonra ıslak tartımları alındı. Şişme yüzdeleri Eş.3.1 yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.2.'de verildi.

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi aşı verimi arttıkça % şişme de artmaktadır.

Çizelge 4.2. Aşılanmış membranların şişme yüzdelerinin aşı yüzdesi ile değişimi

%Aşı(m/m)	%Şişme (m/m)
0,0	10,3
12,1	12,9
13,1	13,6
14,4	13,7
15,5	16,4

Aşılama yüzdesi arttıkça şişme yüzdelerindeki artış, itakonik asit monomerinden gelen hidrofilik grupların PVA membran üzerine aşılmasına atfedilebilir. Bu durum itakonik asit monomerinin PVA membran üzerine aşılandığını gösteren bir kanıt olarak da düşünülebilir.

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılmasında [16], nişasta üzerine akrilamit aşılmasında [72] aşı yüzdesi arttıkça şişme yüzdesinin arttığı gözlenmiştir.

4.11. Aşılanmış PVA Membranların İntresik Viskozitelerinin Aşılama Yüzdesi İle Değişimi

Orijinal ve değişik aşı yüzdelere sahip membranlar suda çözüldükten sonra Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 25°C’de akış süreleri bulundu. Eş. 3.3 ve Eş. 3.4 kullanılarak bağıl viskozite ve spesifik viskozite değerleri hesaplandı. Daha sonra η_{sp}/C , C ’ye karşı grafiğe alındı ve sıfır derişime ekstrapole edilerek intrinsik, viskozite $[\eta]$ değeri ordinattan okundu. Sonuçlar Çizelge 4.3’de gösterildi.

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi aşı verimi arttıkça intrinsik, viskozite $[\eta]$ değeri artmaktadır.

Çizelge 4.3. Aşılanmış PVA membranların intrinsik viskozite değerleri

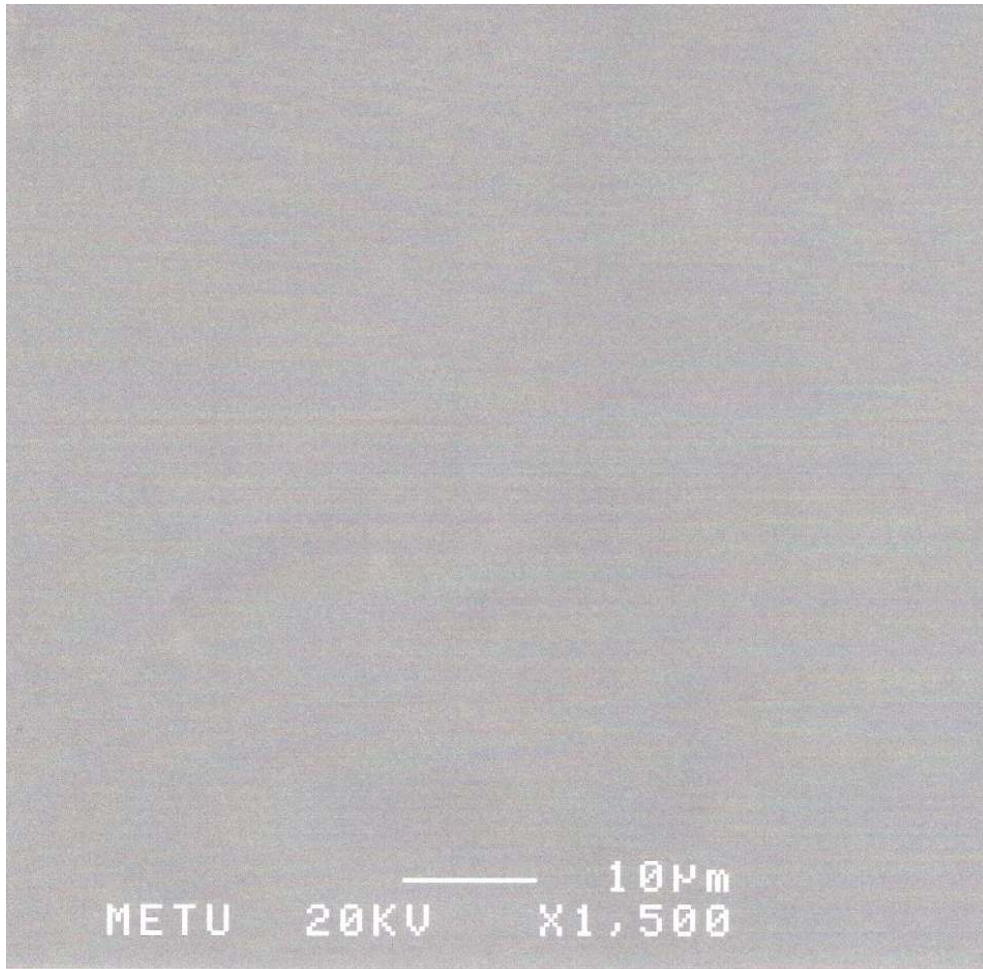
%Aşı(m/m)	η (dL/g)
0,0	0,34
13,1	0,46
14,6	0,60
15,6	0,71

Aşılama yüzdesi arttıkça intrinsik, viskozite $[\eta]$ değerindeki artış, PVA membran üzerine itakonik asit aşılmasına atfedilebilir. Bu durum itakonik asit monomerinin PVA membran üzerine aşılandığını gösteren bir kanıt olarak da gösterilebilir.

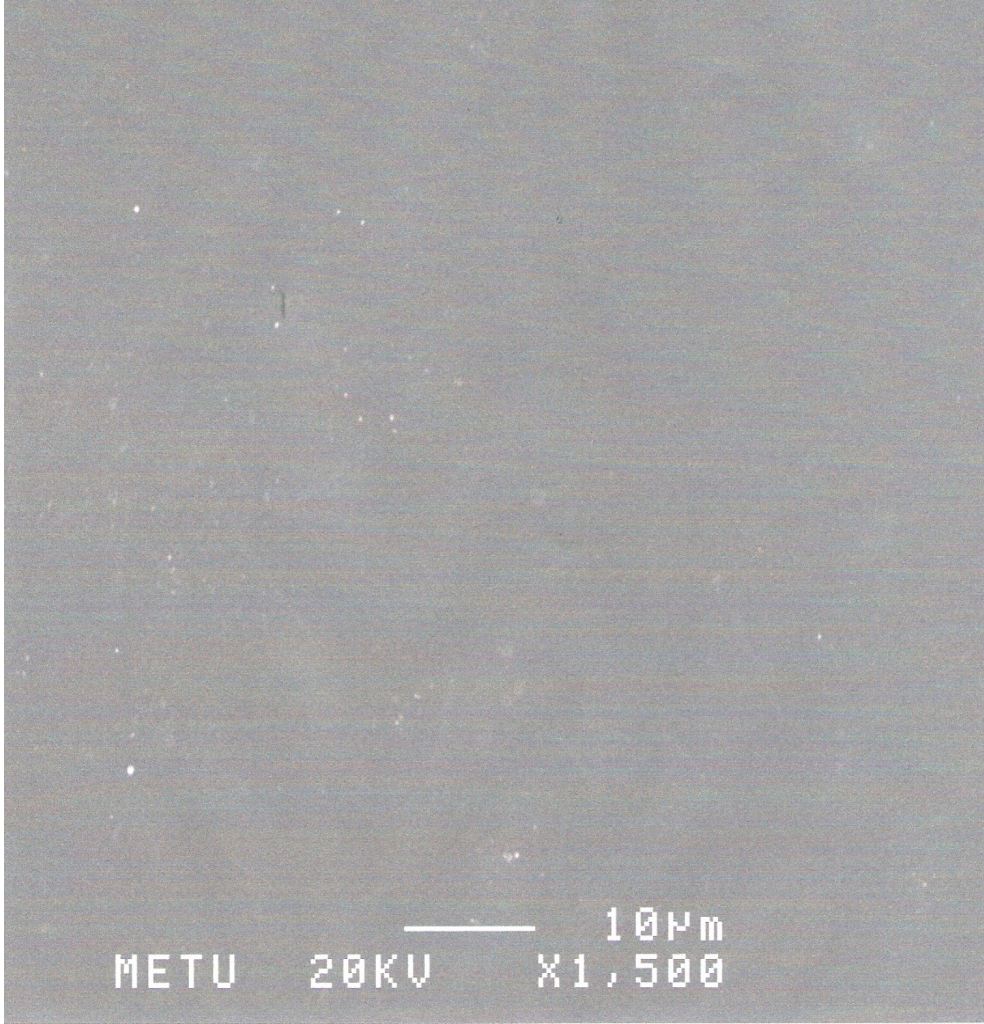
Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılmasında [16], PET üzerine VP aşılmasında [18], nişasta üzerine metil akrilat aşılmasında [73], Hofreiter ve arkadaşları [74], Rath ve arkadaşları [75], Weaver ve arkadaşları [76] aşılama verimi arttıkça intrinsik, viskozite $[\eta]$ değerinde artış gözlemişlerdir.

4.12. SEM Analiz Sonuçları

PVA ve PVA-g-IA membranlarının yüzey morfolojisinin incelenmesi amacı ile SEM mikrografı alınmış, Resim 4.9. ve Resim 4.10 da sunulmuştur. Yüzey yapısından, membranın homojen ve gözeneksiz olduğu görülmüştür. Yüzey yapısının fazla değişmemesi aşılama veriminin çok yüksek olmamasından kaynaklandığı düşünülebilir.



Resim 4.1. PVA membranın SEM mikrografı

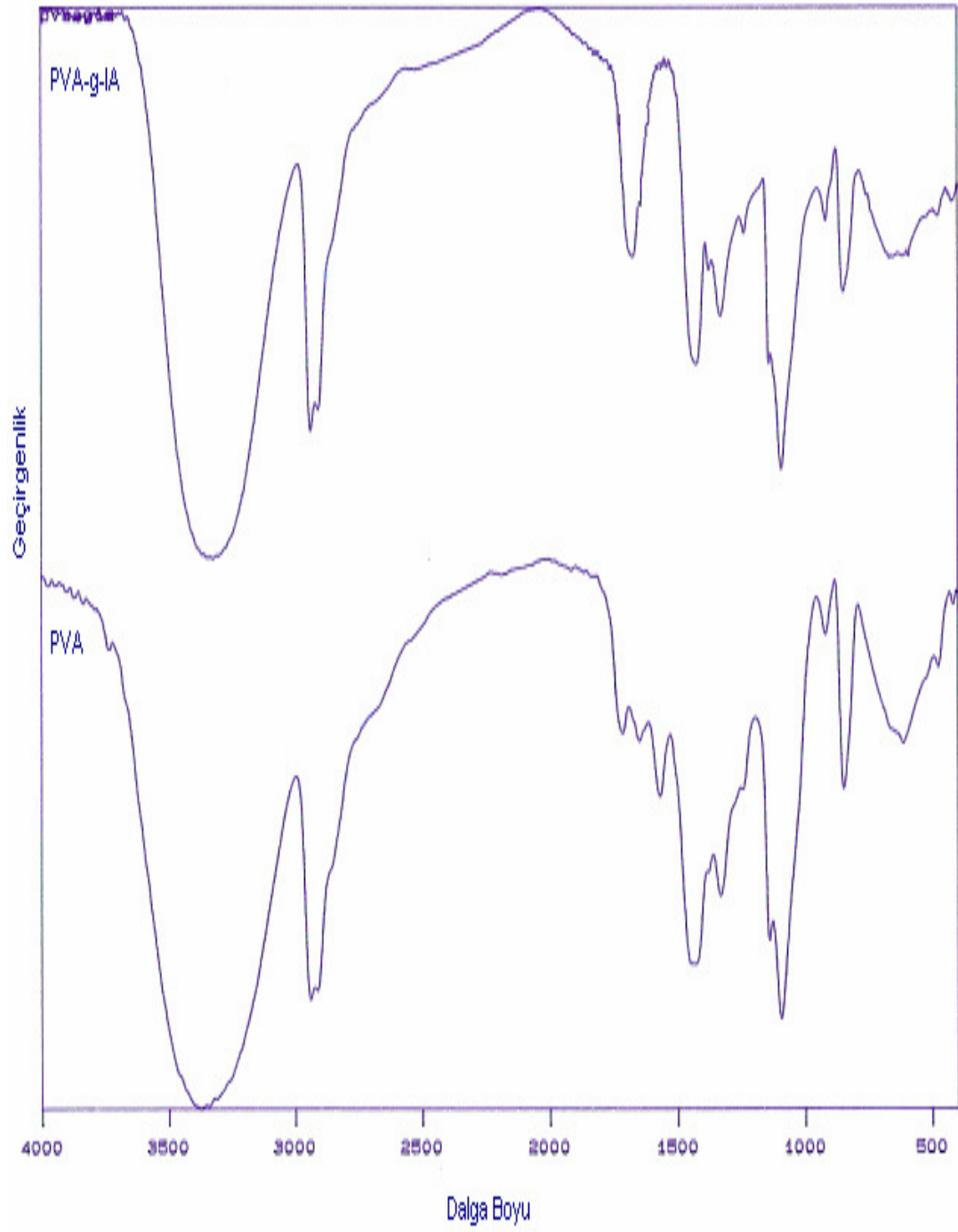


Resim 4.2. PVA-g-IA membranının SEM mikrografı (%11 Aşı verimi)

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır Polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılama [16], Poli (propilen) membranlar üzerine akrilik aşılama [19] aşılama membranlar SEM ile karakterize edilmiştir. Benzer şekilde yüzey yapısından, membranın homojen ve gözeneksiz olduğu gözlemlenmiştir.

4.13. FTIR Sonuçları

Şekil 4.12’de aşılانmış ve aşılانmamış PVA membranının FTIR spektrumları görölmektedir. PVA’da 1715 cm^{-1} deki gerilme, PVA’de %2 hidrolize olmamış vinil asetat grubundaki C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Aşılانmış PVA membranda bu pikin şiddetinin artması yapıya itakonik asit girdiğini göstermektedir. Genel olarak bakıldığında, yine $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ de O – H gerilme bandı, $3000 - 2850\text{ cm}^{-1}$ de C – H gerilme bandı ve $1150 - 1000\text{ cm}^{-1}$ de vinil asetatın gelen C– O gerilme bandı gözlenmiştir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır [77].



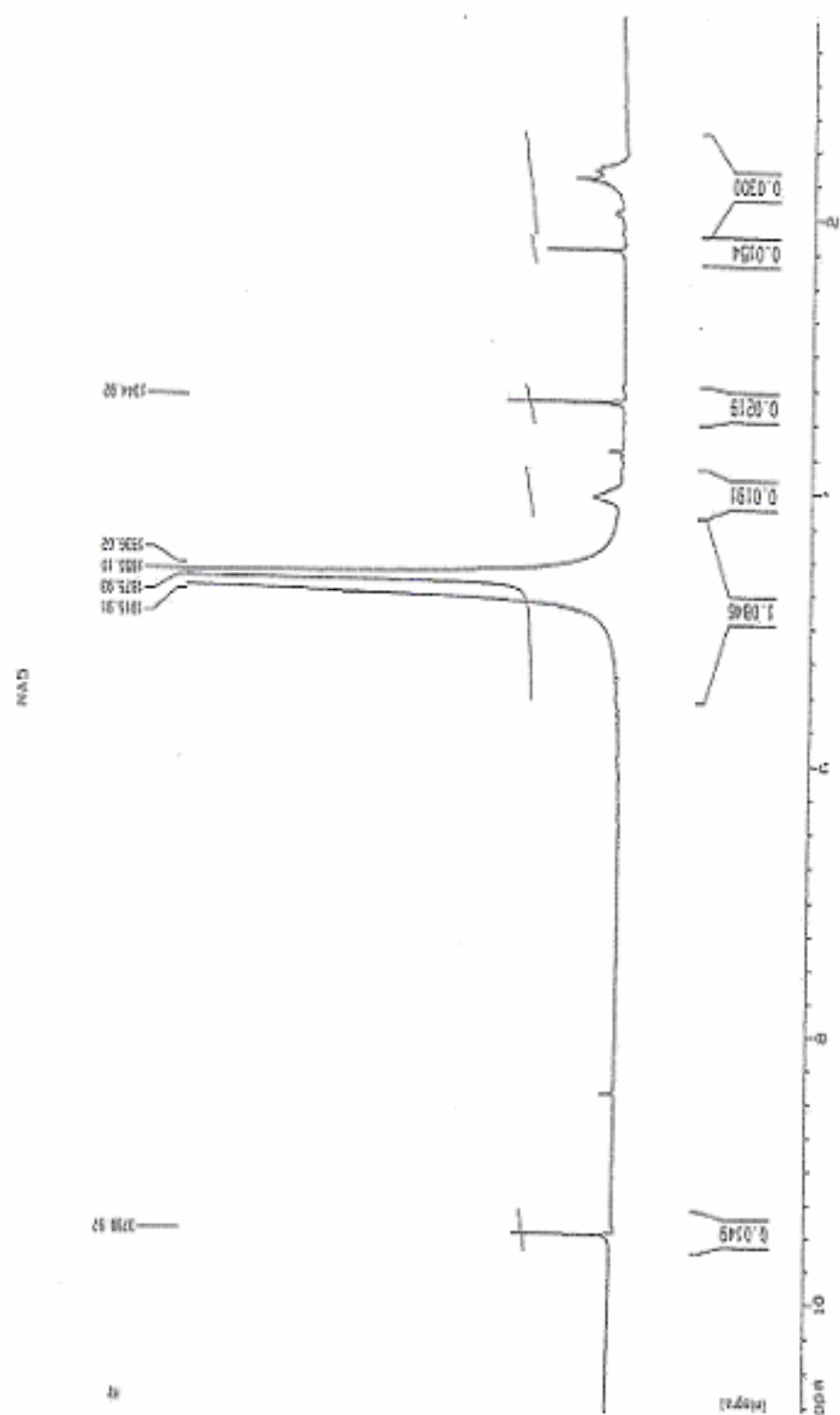
Şekil 4.9. PVA membran ve IA aşılanmış PVA membranın FTIR spektrumu

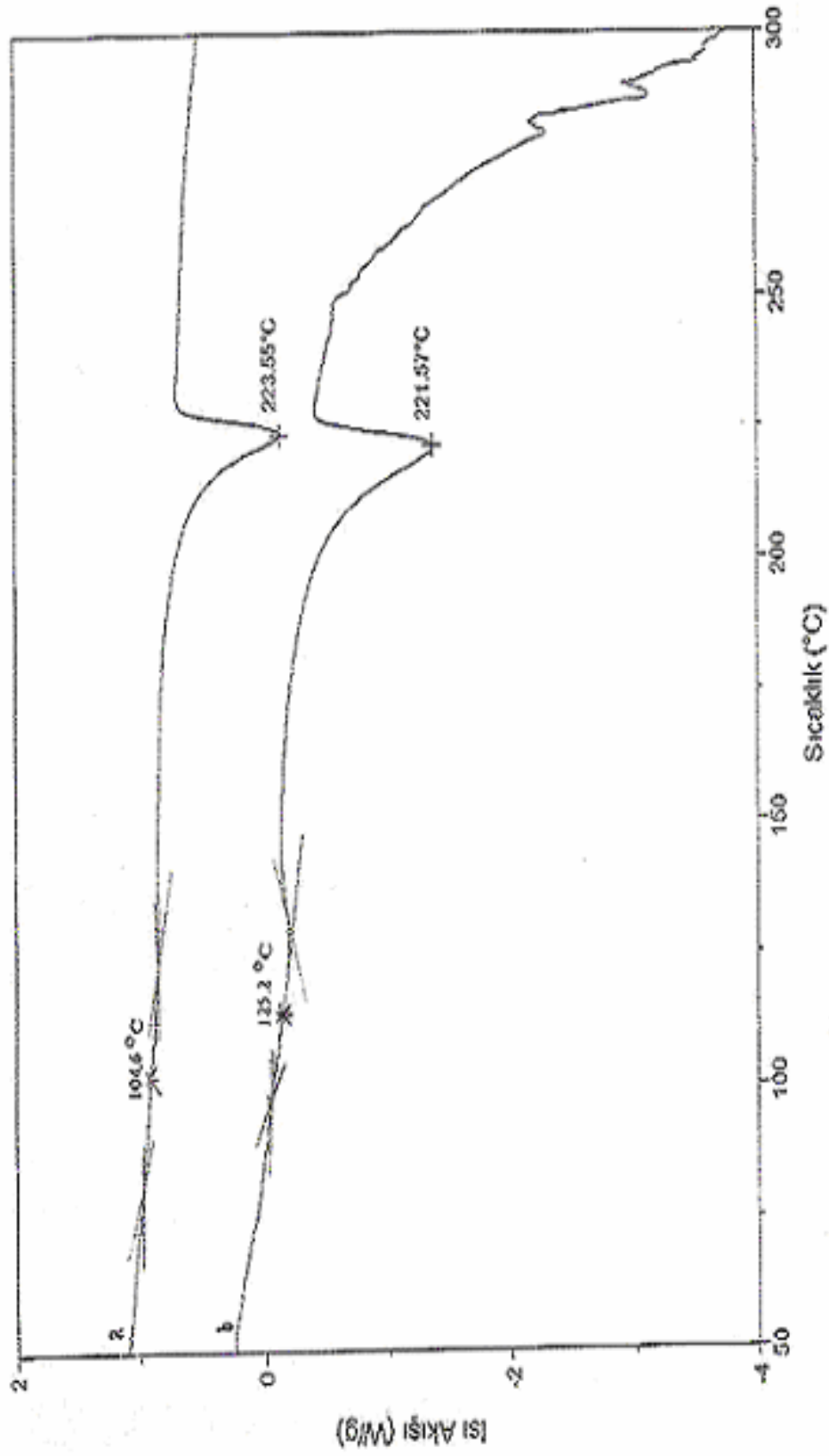
4.14. ^1H – NMR Sonuçları

Aşılanmış PVA'nın karakterizasyonunu desteklemek amacı ile ^1H – NMR spektrumu alınmış ve Şekil 4.13'de sunulmuştur. 9,5 ppm civarındaki pikin karakteristik asit grubundan kaynaklandığı düşünülmüştür ve yapıya itakonik asitin girdiği desteklemektedir. Çünkü alkole ait H'in kimyasal kayma değeri 0 – 5 ppm aralığında çıkarken, asit grubuna ait proton türlerinin kimyasal kayma değerlerinin 8 – 12 ppm aralığında çıktığı bildirilmiştir [78].

4.15. DSC Sonuçları

Şekil 4.14'de itakonik asit aşılanmış PVA ve PVA membranlarının DSC eğrileri sunulmuştur. Eğriden aşırı kopolimerin camı geçiş sıcaklığı 125,2°C olarak bulunmuştur. PVA membrana göre (104,6 °C) yüksek çıkması zincir halindeki polimere itakonik asit aşılanması ile dallanmanın artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.





Şekil 4.11. (a) PVA, (b) PVA - g - IA membranları için karşılaştırmalı DSC eğrisi

5. SONUÇLAR

1) PVA membran üzerine UV ışınları kullanılarak itakonik asit aşılama sırasında, uygun aşılama süresi 1 saat, başlatıcı derişimi 0,1 M ve monomer derişimi 0,5 M olarak belirlendi. Bu çalışma koşullarında en yüksek % 11 aşılama yüzdesine ulaşıldı.

2) Aşılama yüzdesine; PVA membranların 0,5M monomer çözeltisinde ve 0,1M başlatıcı çözeltisinde bekletilmesinin etkisi araştırıldı. Bu işlemler sonucunda; en yüksek aşılama yüzdesi monomerde bekletilen membranlarda %14 olarak belirlendi.

3) Aşı yüzdesini arttırmak amacı ile 1 saatlik UV aşılama sonrasında sonra aşılama işlemine UV kullanmadan azot ortamında devam edilerek sıcaklığın ve sürenin etkisi araştırıldı. 40°C sıcaklıkta ve 2 saat sürede en yüksek %17 aşılama yüzdesine ulaşıldı.

4) Aşılanmış PVA membranların intiristik viskozite değerlerinin yüzde aşılama artışına bağlı olarak arttığı belirlendi.

5) Aşılanmış PVA membranların şişme yüzdelilerinin yüzde aşılama artışına bağlı olarak arttığı belirlendi.

6) DSC eğrilerinden, PVA ve PVA – g – IA membranların camsı geçiş sıcaklıkları sırası ile 104,6 ve 125,2 olarak bulunmuştur.

KANAKLAR

1. Rhim, J.W., Yoon, S.W., Kim, S.W., Lee, K.H., "Pervaporation Separation and Swelling Measurement of Acetic Acid-Water Mixtures Using Crosslinked PVA Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 63: 521 (1997).
2. Chen, F.R., Chen, H.F., "A Diffusion Model of the Pervaporation Separation of Ethylene Glycol-Water Mixtures Through Crosslinked Poly (vinyl alcohol) Membrane", *J. Membr. Sci.*, 139: 201 (1998).
3. Nonaka, T., Ogata, T., Kurihara, S., "Preparation of Poly (vinyl alcohol)-Graft-N-Isopropylacrylamide Copolymer Membranes and Permeation of Solutes Through The Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 52: 951 (1994).
4. Rhim, J.M., Sohn, M.Y., Joo, H.J., Lee, K.H., "Pervaporation Separation of Binary Organic-Aqueous Liquid Mixtures Using Crosslinked PVA Membranes. I. Characterization of the Reaction Between PVA and PAA", *J. Appl. Polym. Sci.*, 50: 679 (1993).
5. Nam, S.Y., Chun, H.J., Lee, Y.M., "Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixture Using Carboxymethylated Poly (vinyl alcohol) Composite Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 72: 241 (1999).
6. Yeom, C.K., Lee, K.H., "Pervaporation Separation of Water-Acetic Acid Mixtures Through Poly (vinyl alcohol) Membranes Crosslinked with Glutaraldehyde", *J. Membr. Sci.*, 109: 257 (1996).
7. Kim, J.K., Lee, S.B., Han, N.W., "Effects of the Degree of Crosslinking on Properties of Poly (vinyl alcohol) Membranes", *Polym. J.*, 25 (12):1295 (1993).
8. Lee, K.H., Kim, H.K., Rhim, J.W., "Pervaporation Separation of Binary Organic Aqueous Liquid Mixtures Using Crosslinked PVA Membranes. III. Ethanol-Water Mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, 58: 1707 (1995).
9. Miyata, T., Iwamoto T., Uragami T., "Characteristics of Permeation and Separation for Propanol Isomers through Poly (vinyl alcohol) Membranes Containing Cyclodextrin", *J. Appl. Polym. Sci.*, 51: 2007 (1994).
10. Nguyen, T.Q., Essamri, A., Clement R., Neel, J., "Synthesis of Membranes for the Dehydration of Water-Acetic Acid Mixtures by Pervaporation, I. Polymer Material Section", *Makromol. Chem.*, 188: 1973 (1987).
11. Yeom, C.K., Lee, K.H., "A Study on Permeation Behavior of a Liquid Mixture Through PVA Membranes Having a Crosslinking Gradient Structure in Pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59: 1271 (1996).

12. Rhim, J.W., Sohn, M.Y., Lee, K.H., "Pervaporation Separation of Binary Organic-Aqueous Liquid Mixtures Using Cross-Linked PVA Membranes. II. Phenol-Water Mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, 52: 1217 (1994).
13. Yamasaki, A., Shinbo, T., Mizoguchi, K., "Pervaporation of Benzene / Cyclohexane and Benzene/n-Hexane Mixtures Through PVA Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 64: 1061 (1997).
14. Richau, K., Schwarz, H.H., Apostel, R., Paul, D., "Dehydration of Organics by Pervaporation with Polyelectrolyte Complex Membranes: Some Considerations Concerning the Separation Mechanism", *J. Membr. Sci.*, 113: 31 (1996).
15. Chen, F.R., Chen, H.F., "A Diffusion Model of the Pervaporation Separation of Ethylene Glycol-Water Mixtures Through Crosslinked Poly (vinyl alcohol) Membrane", *J. Membr. Sci.*, 139: 201 (1998).
16. Ünal, H.İ., Rostamlou, M., Şanlı, O., "Grafting of Acrylamide on 1,1,2,2- tetra – Chloroethane Preswelled Poly (ethylene terephthalate) Films Using Azobisisobutyronitrile Initiator", *Pure Appl. Chem.*, A35(9):1541 – 1560 (1998).
17. Şanlı, O., Pulat, E., "Solvent – Assisted Graft Copolymerization of Acrylamide on Poly (ethylene terephthalate) Films Using Benzoyl Peroxide Initiator", *J. Appl. Polym. Sci.*, 47: 1 –6 (1993).
18. Ünal, H.İ., Şanlı, O., "Swelling – Assisted Graft Copolymerization of 4 – vinyl Pyridine on Poly(ethylene terephthalate) Films Using a Benzoyl Peroxide Initiator", *J. Appl. Polym. Sci.*, 62: 1161 –1165 (1996).
19. Xu, Z., Wang, J., Shen, L., Men, D., "Microporous Polypropylene Hollow Fiber Membrane Part I. Surface Modification by the Graft Polymerization of Acrylic Acid", *J. Polym. Sci.*, 39:196, 221 – 229 (2002).
20. Yao, Z.P., Ranby, B., "Surface Modification by Continuous Graft Copolymerization I. Photoinitiated Graft Copolymerization onto Polyethylene Tape Film Surface", *J. Appl. Polym. Sci.*, 40:1647 – 1661 (1990).
21. Uyama, Y., Tadokoro, H., Ikada, Y., "Surface Lubrication of Polymer Films by Photoinduced Graft Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 39: 489 – 498 (1990).
22. Saaba, M.W., Mokhtar, S.M., "Chemical Induced Graft Copolymerization of Itaconic Acid onto Cellulose Fibers", *Polym. Test.*, 21: 337 –343 (2002).
23. Pashova, V.S., Georgiev, G.S., Dakov, V.A., "Photoinitiated Graft Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and 2 – Hydroxyethyl Methacrylate onto Polyacrylonitrile and Application of the Synthesized Graft Copolymers in Penicillin – Amidase Immobilization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 51: 807 –813 (1994).

24. Saçak, M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2 (2004).
25. Akovalı, G., “Temel ve Uygulamalı Polimer”, *Tumka*, Ankara, 2 – 8 (1984).
26. Baysal, B., “Polimer Kimyası”, Ankara , *ODTÜ*, 4 – 9 (1994).
27. Odian, G., “ Principles of Polymerization”, College of Staten Island, *Wiley – Interscience*, New York, 39 – 44 (2003).
28. Flory, P.J., “Principles of Polym. Chem.”, *Cornell Univ. Press, Ithaca*, New York, 104 (1953).
29. Ceresa, R.J., “Block and Graft Copolymerization”, *John Wiley and Sons., Inc.*, 2: 485 – 528 (1973).
30. Smets, S.G., Poot, A.Mullier, M., and Bex, J.P., “Synthesis of Graft Copolymers”, *J.Poym. Sci.*, 34: 287 (1959).
31. Mino, G. and Kaizerman, S., “A New Method for the Preparation of Graft Copolymers, Polymerization Initiated by Ceric Ion Redox Systems”, *J.Polym. Sci.*, 31: 242 – 243 (1958).
32. Pradhan, A.K. Pati, N.C. and Noyak, P.L., “Grafting Vinyl Monomers onto Polyesters Fibers, III. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly (ethylene terephthalate) Using Potassium Permanganate-Oxalic Acid Redox System”, *J.Appl.Polym.Sci.* ,27: 2131-2138 (1982).
33. Pradhan, A.K. , Pati N.C. and Noyak, P.L., “Grafting Vinyl Monomers onto Polyesters Fibers VI. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET Fibers Using Tetravalent Cerium as Initiator”, *J.Appl.Polym.Sci.* 27: 1873-1881 (1982).
34. Hebeish, A.; Shalaby, S. , Waly, A. and Bayazeed, A., “Polymerization of Glycidyl Methacrylate with Poly (ethylene terephthalate) Fibers Using Fe^{+2} – H_2O_2 Redox Systems”, *J.Appl.Polym.Sci.*, 28: 303-310 (1983).
35. Tsuruta, T., “Polimer Kimyası”, Mustafaev, M., *Şe Yayınevi*, İstanbul, 28 (2001).
36. Gulliet, J.E. , Norrish, R.G.W., Photolysis of Polymethyl Vinyl Keton Formation of Block Polymers, *Nature*, 173: 625-627 (1954).
37. Fettes, E.M., “Chemical Reactions of Polymers, High Polymers, Interscience”, *John Wiley and Sons Inc.* , New York, 19: 609 (1964).

38. Kesting, R.B., "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd ed., **Wiley – Interscience**, New York, 39-42, (1995).
39. Scott, K., and Hughes, R., "Industrial Membrane Separation Technology", **Blackie Academic and Professional**, London, 1 – 8, (1996).
40. Howell, J.A., Saez, V. And Field, R.W., Membranes in Bioprocessing, Teory and Applications, **Chapman and Hall**, USA, 13 – 306 (1993).
41. I. Cabasso in M. Grayson, ed. Kirk – Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd. Ed. ,12: **John And Sons Inc.**, New York, 117-118, (1980).
42. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Tecnology, **Kluwer Academic Publishers**, London, 2 – 243 (1992).
43. Matson, S.L., Lapez, J. and Quin, J.A., "Seperation of Gases with Synthetic Membranes", **Chem. Eng. Sci.**, 38: 503 (1983).
44. Stannett, V.T., Koros, W.J., Paul, D.R., Lonsdale, H.K., and Baker, R.W., "Membrane Systems", **Adv. Polym. Sci.** , 32: 69 (1979).
45. Pişkin, E., "Polimer Teknolojisine Giriş", **Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara 147 – 151 (1987).
46. Ebevele, R.O., "Polymer Science and Technology", **Faculty of Engineering Universty of Benin City.**, Nigeria, 1233 (2000).
47. Pritchard, J.G., "Poly (vinyl alcohol) Basic Properties and Uses", **Gardon and Breach**, New York, 1235 (1985).
48. I. Sakurada, "Poly (vinyl alcohol) Fibers", **Marcel Dekker Inc.**, New York, 1236 (1958).
49. Çapan, Y., "Formulation de Comprimes de Nitrofurantoin a Liberation Modifiee Obtenus Par Compression Directe", **Labo – Pharm – Probl. Tech.**, 31: 837 – 841 (1983).
50. Finch, C.A., ed., "Poly (vinyl alcohol)", **John Wiley and Sons Inc.**, London (1973).
51. Kalagasidis, M.K., Dzunuzovic, E., Trifunovic, S., Flipovic, J., "Polyacrylamide and Poly (itaconic acid) Complexes", **Eur. Poly. Jour.**, 40: 793 – 798 (2004).
52. Hawley, G.G., Van Nostrand Remhold, "The Condensed Chemical Dictionary", **Wiley-Interscience**, USA, 1256 (2001).

53. Blanco, D:M., Garcia, O., Figo, R.M., Teijan,M.J. and Katime, I., “5- Fluoracil Release From Copolymeric Hydrogels of Itaconic Acid Monoester”, *Biomaterials*, 19:1061 (1997).
54. Karadağ, E., Saraydın, D. And Guven, O., “Interaction of Nicotine and its Pharmaceutical Derivates with Acrylamide / Itaconic Acid Hydrogels”, *Apply, Polym. Sci.*, 66: 733 – 739 (1997).
55. Şanlı, O., Asman, G., “Release of Diclofenac Through Gluteraldehyde Crosslinked Poly (vinyl alcohol) / Poly (acrylic acid) Alloy Membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91: 72 – 77 (2004).
56. Algezawi, N., Şanlı, O., Aras, L., Asman, G., “Seperation of Acetic Acid – Water Mixtures Through Acrylonitrile Grafted Poly (vinyl alcohol) Membranes by Pervaporation”, *Chemical Engineering And Processing*, 44: 51 – 58 (2005).
57. Ranby, B., Yang,W.T., Tretinnikov, O., “Surface Photografting of Polymer Fibers, Films and Sheets”, *Nucl. Instr. and Meth. İn Phys. Res.B* 151: 301 –305 (1999).
58. Hebeish, A., Beliakava, M.K., Bayazeed, A., “Improved Synthesis of Poly (MAA) Starch Graft Copolymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68: 1709 – 1715 (1998).
59. Mostafa, K.H.M.; “Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Starch Using Potassium Permanganete Acid (Redox System)”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65: 263 – 269 (1995).
60. Vera – Pacheco, M., Vazquez – Torres, H., Conche – Escamilla, G., “Preparation and Characterization of Hydrogels Obtained by Grafting of Acrylonitrile onto Cassava Starch by Ceric Ion Initiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47: 53 – 59 (1993).
61. Gghoch, P., Dov, and Somanla, A.K., “Graft Copolymerization of Acrylamide on Cotton Cellulose in a Limited Aqueous System Following Pretreatment Technique”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58: 1727 – 1734 (1995).
62. Saçak, M., Eska, N. And Talu, N., “Graft Copolimerization of Methyl Metacrylate onto Poly (ethylene tereftthalate) Using Benzoyl Peroxide”, *J.M.S. – Pure Appl. Chem.*, A32(10): 1735 – 1749 (1995).
63. Yang, J.M., Wang, M.C., Hsu, Y.G., Chang, C.H., “Preparation of SBS – g – VP Copolymer Membrane by UV Radiation Without Degassing”, *John Wiley and Sons*, 109 – 116 (1996).
64. Ulbricht, M., Matuschewski, H., Oechel, A., Hicke, H.G., “Photo – Induced Graft Polymerization Surface Modifications for the Preparation of Hydrophilic and Low – Protein – Adsorbing Ultrafiltration Membranes”, *J. Membr. Sci.*, 115: 31 – 47 (1996).

65. Yao, Z.P., Ranby, B., "Surface Modification by Continuous Graft Copolymerization III. Photoinitiated Graft Copolymerization onto Poly (ethylene terephthalate) Fiber Surface", *J. Appl. Polym. Sci.* 41: 1459 – 1467 (1990).
66. Ezra, G., Zilkha, A. "Anionic Graft Polymerization of Propylene Oxide on Starch", *Eur. Polym. J.*, 6: 1305 – 1311 (1970).
67. Saçak, M., Baştuğ, N. And Talu, M., "Azobisisobutyronitrile – Initiated Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly (ethylene terephthalate) Fibers", *J. Membr. Sci.*, 50: 1123 – 1129 (1993).
68. Klidal, K., Olafsen, K. And Steri, A., "Peroxide – Initiated Grafting Of Acrylamide onto Polyethylene Surface", *J. Appl. Polym. Sci.*, 44: 1893 – 1898 (1992).
69. Saçak, M., and Çelik, M, "Hydrogen Peroxide Initiated Grafting of Acrylamide onto Poly (ethylene terephthalate) Fibers in Benzyl Alcohol", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59: 1191 – 1194 (1996).
70. Nabil, M. And El – Din, S., "Ceric Ion – Initiated Grafting of Acrylonitrile Hydrolyzed onto Cotton", *J. Appl. Polym. Sci.*, 43: 1017 – 1023 (1991).
71. Nagaty, A., Abd – El – Moutit, F., Monsour, O.Y., "Graft Polymerization of Vinyl Monomers onto Starch by Use of Tetravalent Cerium, *Eur. Polym. J.*, 16: 343 – 346 (1979).
72. Fanta, G.F., Burr, R.C., Doane, W.M., "Graft Polymerization of Acrylamide and 2 – Acrylamide – 2 – Methyl Propanesulfonic Acid onto Starch", *J. Appl. Polym. Sci.*, 24: 2015 – 2023 (1979).
73. Dannenberg, R.J., Bothast, R.J., Abbott, T.P., "Anew Biodegradable Plastic Made From Starch Graft Poly (methyl acrylate) Copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, 22: 459 – 465 (1978).
74. Hofreiter, B.T., "Amylose Graft Polymers Made by Ca Gamma Irradiation", *J. Appl. Polym. Sci.*, 21: 761 – 772 (1977).
75. Rath, S.K., Singh, R.R., "Flocculation Characteristics of Grafted and Ungrafted Starch, Amylose and Amylopectin", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66: 1721 – 1729 (1997).
76. Weaver, M.O., Gugliemelli, L.A., Doane, W.M., Russell, C.R., "Hydrolyzed Starch – Polyacrylonitrile Graft Copolymers, Effect of Structure on Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 15: 3015 – 3024 (1971).

77. Işıklan, N. Şanlı, O., “Permation and Seperation Characteristics of Acetic Acid/Water Mixtures Through Poly (vinyl alcohol – g – itaconic acid) Membranes by Pervaporation, Evapomeation and Temperature Difference Evapomeation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93: 2322 – 2333 (2004).
78. Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, *Gazi Büro Kitapevi*, 271 (1993).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEĞİRMENCİ, Esra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.05.1982 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 328 69 63
e-mail : esra2304@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans(Tezli)	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	
Yüksek lisans(Tezsiz)	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2006
Lisans	Kırıkkale Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2003
Lise	Esenevler Lisesi	1999

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Müzik dinlemek, yürüyüş yapmak, kitap okumak, dans etmek