

Gözenekli Poli(stiren-Glisidil Metakrilat) Latekslerin Sentez, Karakterizasyon ve
Uygulama Çalışmaları

Funda Çıtak

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Temmuz - 2014

Synthesis, Characterization and Application Studies of Porous Poly(styrene-Glycidyl
Methacrylate) Latexes

Funda ıtak

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

July - 2014

Gözenekli Poli(stiren-Glisidil Metakrilat) Latekslerin Sentez, Karakterizasyon ve
Uygulama Çalışmaları

Funda Çıtak

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Polimer Bilim ve Teknolojileri Anabilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Temmuz – 2014

ONAY

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Funda Çıtak'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Gözenekli Poli(stiren-Glisidil Metakrilat) Latekslerin Sentez, Karakterizasyon ve Uygulama Çalışmaları” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Üye : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Doç. Dr. Taner ARSLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Macit NURBAŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu tez kapsamında, gözenekli poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) latekslerin sentezi, modifikasyonu ve sulu ortamdan ortamın pH'ına ve yüzeyin modifikasyonuna bağlı olarak borik asit adsorpsiyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak, 0,1 mm çaplı gözenekli PSGMA lateksleri süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından PSGMA lateksi yapısında bulunan epoksi grupları (1) etanol amin, (2) N-metil-D glukamin veya (3) tris(hidroksimetil)aminometan (THAM) ile reaksiyona sokularak üç farklı –OH zengin türevler (MPSGMA) elde edilmiştir. Başka bir çalışma ile ise, sentezlenen PSGMA lateksi, glisidil metakrilat ile kaplanarak iki tabakalı –OH zengin lateksler (CPSGMA) elde edilmiş, ardından yukarıda bahsedilen fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek yeni modifiye lateks partikülleri oluşturulmuştur. Elde edilen bu gözenekli ve –OH zengin yeni lateksler (MPSGMA ve CPSGMA) uygun pH ortamında sulu çözeltiden borik asit (BA) adsorpsiyon prosesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

İkinci olarak, PSGMA lateksler farklı organik fazlarda da sentezlenerek gözenekli yapı ve lateks morfolojisi üzerine çeşitli faktörlerin etkisi incelenmiştir. Dağıtıcı fazdaki (su) organik faz miktarı, organik faz türü, stabilizör, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı miktarı değişiminin latekslerin morfolojisi, boyutu ve ebat dağılımları üzerine etkileri sistematik olarak araştırılmıştır.

Son olarak PSGMA, MPSGMA, CPSGMA latekslerinin borik asit adsorpsiyon kapasiteleri farklı ortam pH'larında incelenmiştir. Borik asit yüklemeye önce ve sonra, tüm öncü ve türevsel lateksler infrared spektrometresi, taramalı elektron mikroskobu, termogravimetrik analiz kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süspansiyon polimerizasyonu, borik asit, -OH zengin yapılar, lateks, mikropartikül.

SUMMARY

In this study, synthesis and modification of porous poly(styrene-glycidyl methacrylate) latexes and their usage in boric acid (BA) adsorption process from aqueous media depending on both solution pH and their surface modification have been studied.

Firstly, porous PS-GMA latexes were synthesized via suspension polymerization with a diameter of 0.1 mm. Their modification were successfully carried out by reacting GMA epoxy groups with (1) ethanol amine, (2) tris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM) or (3) N-methyl-D-glucamine to get three different -OH rich derivatives. In another study, PSGMA latexes were coated with PGMA layer with an additional process to get two layer latex (CPSGMA) with epoxy-rich surface. CPSGMA latexes were also modified to get -OH rich surface. The related porous -OH rich MPSGMA and PSGMA latexes were successfully used in BA adsorption process in aqueous media at a suitable pH.

Secondly, PSGMA latexes were also synthesized in different organic phases to examine the effects of different parameters on porous structure and latex morphology. It was investigated that both latex sizes and size distributions depended on the type and amount of organic solvent, water/organic solvent ratios, and amount of stabilizer, initiator and crosslinker.

Finally, boric acid adsorption capacities of all PSGMA, MPSGMA, and CPSGMA latexes were investigated at different solution pH values of the medium. Before and after BA loading, all precursor and derivative latexes were characterized by using scanning electron microscope, infrared spectroscopy and thermo-gravimetric analysis.

Keywords: Suspension polymerization, boric acid, -OH rich structures, latexes, microparticles.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, araştırmalarımın planlanmasında ve yürütülmesinde benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Vural BÜTÜN' e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, evlatları olmaktan gurur duyduğum anneme ve babama, içten sevgisi ve dostluğuyla her zaman yanımda olan kardeşim Erkan'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Ayrıca birlikte çalışmaktan keyif duyduğum, tecrübelerinden yararlandığım başta Araş. Gör. Gökhan KOÇAK olmak üzere polimer kimya laboratuvarı üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
EŞİTLİKLER DİZİNİ.....	XI
TABLO DİZİNİ	XII
ŞEMA DİZİNİ.....	XIII
KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
GİRİŞ	1
1. POLİMER	2
1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	3
1.2 Polimerlerin Sentezi	4
1.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon	4
1.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	5
1.3. Heterojen Polimerizasyon İşlemleri	14
1.3.1. Yığın (Bulk) Polimerizasyonu	15
1.3.2. Emülsiyon Polimerizasyonu	16
1.3.3. Dispersiyon Polimerizasyonu	18
1.3.4. Süspansiyon Polimerizasyonu	19
2. BOR TARİHÇESİ	23
2.1. Bor Cevherleri	24
2.2 Bor Kimyası	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1 Kullanılan Kimyasallar	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	39
3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	39
3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)	39
3.2.3. İnfrared spektrometresi (IR)	39
4. LATEKSLERİN SENTEZİ	40
4.1 Gözenekli Poli(stiren-glisidilmetakrilat) Kopolimerlerinin Sentezi	40
4.2. Gözenekli Poli(Stiren-Glisidil Metakrilat) Kopolimerlerinin Çekirdek Kaplama Yöntemi Kullanılarak PGMA ile Kaplanması	41
4.2.1. CPSGMA ve PSGMA Lastekslerinin –OH Zengin Fonksiyonel Gruplar ile Modifikasyonu.....	45
4.3 Borik Asit Adsorpsiyonu.....	46
4.4. Bakır ve Borik Asit İlişkisinin İncelenmesi	48
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	50
GENEL SONUÇ	59
KAYNAKÇALAR DİZİNİ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Yığın polimerizasyonunun şematik gösterimi	15
Şekil 1.2 Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.3 Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.4 Süspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.1 B ₂ O ₃ -H ₂ O sistemi faz diyagramı	29
Şekil 2.2 pH' ın bir fonksiyonu olarak borik asidin ¹¹ B NMR kimyasal kayması	31
Şekil 2.3 Borik asidin bor okside dönüşümüne ilişkin sıcaklık diyagramı (TGA).....	34
Şekil 4.1 PSGMA'nın PGMA ile kaplanması.....	42
Şekil 4.2 PGMA'nın PSGMA lateks yüzeyini EGDMA çapraz bağlayıcı eşliğinde kaplaması	43
Şekil 4.3 Ortama stabilizör konulmadan elde edilen kümelenmiş CPSGMA latekslerini göstermektedir.	44
Şekil 4.4 Bakır ile kompleks yapan borik asit yüklü lateks örneği.....	49
Şekil 4.5 Bakır ile kompleks oluşturmayan yalın haldeki PSGMA lateks örneği	49
Şekil 5.1 IR spektroskopisine göre pH 2'de -OH pikindeki güne bağlı değişim.....	50
Şekil 5.2 Latekslerin çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifiyesi ve borik asit adsorpsiyonu sonrası IR'deki spesifik bor pikleri.....	52
Şekil 5.3 TGA'ya göre, PSGMA latekslerinin herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan borik asit adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kalan %bor oksit miktarı	53
Şekil 5.4 TGA'ya göre, CPSGMA lateksinin etanol amin ile modifikasyonu sonucu borik asit adsorpsiyonunun öncesi ve sonrasında kalan % bor oksit miktarı 54	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.5 TGA'ya göre, MPSGMA latekslerinin N-metil-D-glukamin ile modifikasyonu sonucu borik asit adsorpsiyonunun öncesi ve sonrasında kalan %bor oksit olarak	54
Şekil 5.6 EGDMA/ monomer oranı < 2 olduğu durumlar	56
Şekil 5.7 Heptanol organik fazında sentezlenen PSGMA lateksi.....	57
Şekil 5.8 Sikloheksanol organik fazında sentezlenen PSGMA lateksi.....	58
Şekil 5.9 Toluen organik fazında sentezlenen PSGMA lateksi	58

EŞİTLİKLER DİZİNİ

<u>Eşitlik</u>	<u>Sayfa</u>
Eşitlik 1 Başlama basamağında monomerlerin radikallerine dönüşmesi.....	6
Eşitlik 2 Radikalin monomere katılması.....	7
Eşitlik 3 Termal ayrışım ile bir molekülü ayrılmalarda iki radikal elde edilmesi.....	7
Eşitlik 4 Stirenin doğrudan ışınlanma ile bozunması.....	8
Eşitlik 5 Benzoin eterinin fotokimyasal uyarılmasıyla bozunması.....	8
Eşitlik 6 Ortamda bulunan radikalin birleşerek sönmülmesi	11
Eşitlik 7 Ortamda bulunan radikallerin kimyasal reaksiyon ile sonlanması.....	11
Eşitlik 8 Vinil monomerindeki JI bağının homolitik ve heterolitik bağ kırılmasıyla başlatıcı boşluklarındaki en uygun etkileşimi.....	13
Eşitlik 9 Anyonik polimerizasyon	13
Eşitlik 10 Katyonik polimerizasyon	13

EŞİTLİKLER DİZİNİ (devam)

<u>Eşitlikler</u>	<u>Sayfa</u>
Eşitlik 11 Kuvvetli protonik asitlerin uygun iyonlaşarak proton vermesi	14
Eşitlik 12 Bor oksitin borik asitin dehidrasyonu ile hazırlanması	28
Eşitlik 13 Borik asitin zayıf bir monobazik olması	30
Eşitlik 14 Borik asitin düşük konsantrasyonlarda monomer gibi davranması.....	31
Eşitlik 15 Borik asitin yüksek konsantrasyonlarda poliborat olarak bulunması.....	31

TABLO DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1 Bazı monomer ve polimerizasyon tarzları.....	10
Tablo 2.1 Ticari açıdan önemli bor mineralleri çıktı alınca.....	25
Tablo 2.2 Dünya bor (B_2O_3) üretim ve rezervi dağılımı.....	26
Tablo 2.3 Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	28
Tablo 2.4 Borik Asidin Sudaki Çözünürlüğü	32
Tablo 2.5 Borik asitin buhar basıncı.....	33
Tablo 3.1 Kullanılan monomerlerin kimyasal özellikleri.....	37
Tablo 4.1 Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen başarılı numuneler ve numunelerde kullanılan kimyasalların miktarları verilmiştir.....	40
Tablo 5.1 Modifiyesiz PSGMA lateksi ile farklı fonksiyonel gruplar ile ayrı ayrı modifiye edilen MPSGMA ve CPSGMA latekslerindeki adsorplanan borik asitin TGA'ya göre % bor oksit miktarı.....	53

ŞEMA DİZİNİ

<u>Şema</u>	<u>Sayfa</u>
Şema 1.1 Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve bozunma sıcaklıkları.....	8
Şema 1.2 Bazı redoks başlatıcıları	9
Şema 1.3 İyonlaştırıcı radyasyon ile radikallerin oluşması	9
Şema 1.4 Serbest radikal polimerizasyonundaki büyüme basamağı	10
Şema 1.5 Serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı.....	11
Şema 2.1 Borik asitin hidrojen bağlı yapısı	30
Şema 2.2 Borik asitin demir nanopartikülleriyle mümkün reaksiyon mekanizmaları	34
Şema 2.3 Borik asitin Cu^{+2} ile oluşturduğu borik asit bakır tuzu	35
Şema 4.1 Poli(stiren-glisidil metakrilat) Latekslerinin Oluşum Mekanizması.....	41
Şema 4.2 PSGMA ve CPSGMA latekslerinin fonksiyonel gruplarla modifiyesi	45
Şema 4.3 PSGMA ve CPSGMA latekslerinin N-metil-D-glukamin ile lateks yüzey modifikasyonu ve borik asit ile adsorpsiyon mekanizması	47
Şema 4.4 PSGMA ve CPSGMA latekslerinin tris base ile lateks modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyon mekanizması	47
Şema 4.5 PSGMA ve CPSGMA latekslerinin etanol amin ile lateks modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyon mekanizması	48

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
EGDMA	Etilenglikol dimetakrilat
GMA	Glisidil Metakrilat
S	Stiren
PSGMA	Poli (Stiren –glisidil metakrilat)
PVA	Polivinil alkol
MPSGMA	Modifiye Poli(Stiren- glisidil metakrilat)
CPSGMA	Kaplanmış Poli(Stiren- glisidil metakrilat)
AIBN	2-2-Azobis-izobutironitril
THF	Tetrahidrofur
THAM	Tris(hidroksimetil)aminometan
BA	Borik asit
SDS	Sodyum dodesil sülfat
TGA	Isısal Ağırlık Analizi
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
IR	Infrared Spektroskopisi
K_i	Başlangıç basamağı hız sabiti
K_d	Başlangıç ayrışma hız sabiti
K_a	Aktivasyon hız sabiti
pK_a	Asitlik sabiti
pK_b	Bazlık sabiti
rpm	Dakikadaki dönüş hızı

GİRİŞ

Dünya bor rezervinin yüzde 70'ine sahip olan ülkemizde, borun yaşayan organizmalar için önemi her geçen gün artmakta birlikte, mineraller ve enzimler üzerindeki etkileri araştırılmaya devam edilmekte, gelişen bilim ve teknoloji sayesinde kullanım alanları giderek genişlemektedir.

Ülkemiz gerek bor minerallerinin sahip olduğu kaynak, gerekse tenör avantajları ile dünyada en önemli potansiyele sahiptir. Bu nedenle bor, ülkemizin geleceğinde çok önemli bir rol oynayacak bir maden olup, özellikle son yıllarda bor kimyasında yapılan araştırmalar yönünü bor ve bor bileşiklerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları üzerine çevirmiştir.

Bilindiği gibi bor adsorpsiyon prosesinde $-OH$ grubu son derece etkili ve spesifik bir gruptur. Özellikle şeker türevleri (altı $-OH$ fonksiyonel grup içerir) sorbitol, mannitol ve N-metil-D-glukamin oldukça yüksek bor bağlama kapasitesine sahip olmakla birlikte epoksi grubu halka açılması ile önemli bir çift $-OH$ kaynağı olarak kullanılabilir. Bu nedenle, glisidol fonksiyonlu polimerik sistemler borik asit ile şelatlaşmada çok tercih edilen malzemelerdendir.

Polimerik bor içeren malzemeler, malzeme doğasına göre hazırlık süreci gerektirir. Bu yöntemlerin, elde edilecek malzeme doğasına bağlı olarak seçilmesi gerekmektedir. Bor içeren latekslerin sentezi için özellikle heterojen polimerleşmeler kullanılmaktadır. Bu yöntemler elde edilecek partikül boyutuna göre küçükten büyüğe, emülsiyon, dispersiyon veya süspansiyon olarak seçilebilir. Tercih edilenlerin başında emülsiyon polimerizasyonu gelmektedir. Bu tez kapsamında ise süspansiyon polimerizasyonu tekniğinden yararlanarak, gözenekli ve adsorplama kapasitesi yüksek lateksler sentezlenmiştir.

1. POLİMER

Polimerler, ard arda tekrarlanan onlarca birimlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturulan yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküllerdir. Polimerlerin varlığı ilk olarak 1920'li yıllarda Hermann Staudinger'in Makromolekül Hipotezi'ni ileri sürülmüş ve oğünden bu güne polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Hermann, doğal kauçuk ve polistirenin küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürerek, polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtulmasını sağlamıştır. Bu hipotez, ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamış ve sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. Hermann bu alanda yürüttüğü çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır (Zugenmaier, 2009).

1930 yılında Wallace Carothers'un naylonu sentezlemeyi başarmasıyla (Viswanathan, 2010) ikinci dünya savaşından bu yana birçok polimer, laboratuvarlarda üretilmiş ve ardından endüstriyel ölçekte de üretimine geçilmiştir. 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetil metakrilat, 1929'da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Özellikle ikinci dünya savaşında stirenbütdien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuşlardır. 1931'de yine ilk sentetik kauçuk olan neopren üretimi başlamıştır. 1936'da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937'de poliüretan, 1938'de teflon ticari ismi ile anılan politetrafloroetilen 1939'da melamin formaldehit reçineleri, 1940'da bütül kauçuğu ve silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941'de polietilen, polietilen teraftalat 1942'de doymamış poliesterler ve orlon ticari isimli poliakrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

1950'de Max Planck Enstitüsü araştırmacılarından K. Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir (Lendlein, 2011). Ziegler ve Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. Böylece 1954'te polikarbonat ve 1956'da polifenil oksit sentezlenmiştir.

Son yıllarda ise yüksek ısıl ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütül teraftalatpolietereketon,

polifenil gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. Polimerlerin hafif, korozyona karşı dayanıklı oluşları ve kolay işlenebilirlik avantajlarına sahip olması gibi üstün özellikleri sebebiyle yapı malzemeleri olarak da polimerlerin çok büyük bir önemi olmakla birlikte polimerik malzemelerin kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır (Okay, 2008).

1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler daha iyi anlaşılabilmesi ve incelenebilmesi için sınıflandırılmaları gerekmektedir. Amaca uygun olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırmalar öne çıkmaktadır.

- Molekül ağırlıklarına göre,
 - Oligomer
 - Makromolekül
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre,
 - Doğal
 - Sentetik
 - Yarı doğal
- Organik ya da anorganik olmalarına göre,
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre,
 - Termosetler
 - Termoplastikler
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre,
 - Düz
 - Dallanmış
 - Çapraz bağlı
 - Kristal
 - Amorf polimerler
- Zincir yapısına göre,
 - Homopolimer
 - Kopolimer

- Sentezlenme şekillerine göre,
 - Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleri
 - Zincir (Katılma) Polimerleri

1.2 Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde, değişik kimyasal tepkimelerinden yararlanır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından Carothers sınıflandırmasına göre; basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve zincir (katılma) polimerizasyonu olmak üzere iki temel polimerizasyon yöntemi altında incelenir.

1.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon, kondenzasyon polimerizasyonu olarak da adlandırılır. Bu tür polimerizasyonda, önce iki fonksiyonel gruplu monomerler birleşerek dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimer oluşur ve böyle adım adım polimerin zincir boyu uzayarak makro yapılar oluşmaktadır (Stille, 1981). Polimerizasyon ilerlerken, ortamda farklı uzunlukta polimer zincirleri bulunabilir. Bu sebeple zincir sonlarındaki fonksiyonel grupların da kondensasyon verme yeteneklerinin zincir boylarına göre farklılıklar göstereceği düşünülmektedir (Saçak, 1998).

Basamaklı polimerizasyonda polimer, bir monomer çekirdeğine bağlı iki fonksiyonel grup arasında, küçük bir molekülün (genellikle su) ortadan kaldırılmasını içine alan reaksiyonla meydana gelir. Polimerizasyonda monomerin fonksiyonel grupları analogları ile aynı reaktiviteye sahip olduğu kabul edilir. Klasik esterleşme, amidleşme, üretan oluşumu, aromatik süstitüsyon gibi mekanizmalar bu yöntemin temelini oluşturmakta, yüksek mol ağırlıklı polimerlerin elde edilebilmesi için uzun reaksiyon süresi gerekmektedir.

Kondenzasyonda bir molekül ortamdan ayrıldığı için, kondenzasyon polimerinin tekrar eden biriminin kimyasal formülü ve katılma formülü, katılma

polimerizasyonunda olduğu gibi monomerin formülüyle aynı değildir. Fonksiyonel gruplar meydana gelerek kondenzasyon polimerinin türünü belirler. Böylece kondenzasyon polimerizasyonu ile özellikleri birbirinden çok farklı olan pek çok değişik polimer elde edilebilir.

-COOH grubu ile -OH grupları arasındaki reaksiyon yaygın bir kondenzasyon reaksiyonudur. Bu iki grup arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ise, tekrar eden birimde bağlantının -COO- ile belirdiği, bir poliesteri meydana getirir.

Diğer bir yaygın kondenzasyon reaksiyonu ise -COOH ile -NH₂ grupları arasındaki reaksiyonudur. Bu iki grup arasındaki kondenzasyon reaksiyonuna dayalı polimerde daima tekrarlanan birimleri arasındaki bağ -CONH- ile beliren bir poliamid (veya naylon) ile sonuçlanmaktadır (Ođian, 2004). Kullanılan monomerler en az iki karboksil ve en az iki amin grubu içermelidir.

1.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, aynı moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilirler. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, vinil klorür gibi dien veya vinil monomerlerinin çifte bağın etrafındaki substitute grupların etkisi ile yüklü bir yapı oluşur (Saçak, 1998).

Vinil monomerleri arasında bir karşılaştırma yapılırsa genel olarak, etilendeki karbon atomlarından birine yapılan tam substitusyonundan viniliden klorür (CH₂=CCl₂) örneğinde olduğu gibi, polimerizasyonu engellemediği görülür. Fakat 1,2-dikloroetilendeki gibi etilenin her iki karbon atomunda yapılan substitüsyon, genel olarak polimerleşmeyen bir monomer verir. CF₂=CXY tipindeki bazı monomerlerin de polimerleştiği bilinmekte olup, monosubstitüye etilenlerde -COOH, -Cl, -CN gibi grupların polimerleşme eğilimini düşürdüğü yine bilinenler arasındadır. Substitüye

grupların etkinlik sırası; $-\text{C}_6\text{H}_5>-\text{CH}=\text{CH}_2>-\text{COCH}_3>-\text{CN}>-\text{COOR}>-\text{Cl}>\text{CH}_2\text{Y}>-\text{COOCH}_3>-\text{OR}$, şeklinde verilmektedir.

Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli özelliği, zincir büyümesinden sorumlu olan aktif merkezin, çok sayıda monomer birimlerinin katılması sırasında, tek bir polimer molekülüne bağlı kaldığı belirtilmektedir. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer bulunmaktadır. Böylece reaksiyonun daha başlangıcında polimer moleküllerin oluştuğu ve sistemde monomer ile yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hiçbir ara molekülün bulunmadığı görülür. Zamanın daha da ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artarken oluşan polimer zincirlerin boyu fazla değişmemektedir (Steven B. Carpenter). Zincir katılma mekanizması; serbest radikal ve iyonik polimerizasyon (anyonik ve katyonik) olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

1.2.2.1. Serbest radikal polimerleşmesi

Serbest radikal polimerleşmesi, zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen bir türü olup seçiciliği yoktur. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma basamakları olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak Eşitlik 1'deki başlama basamağında monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür.

Başlatıcının bozunması:



k_d : Başlatıcı ayrışma hız sabiti

Radikalin monomere katılması Eşitlik 2'de verilmiştir.



k_i başlangıç basamağı hız sabiti

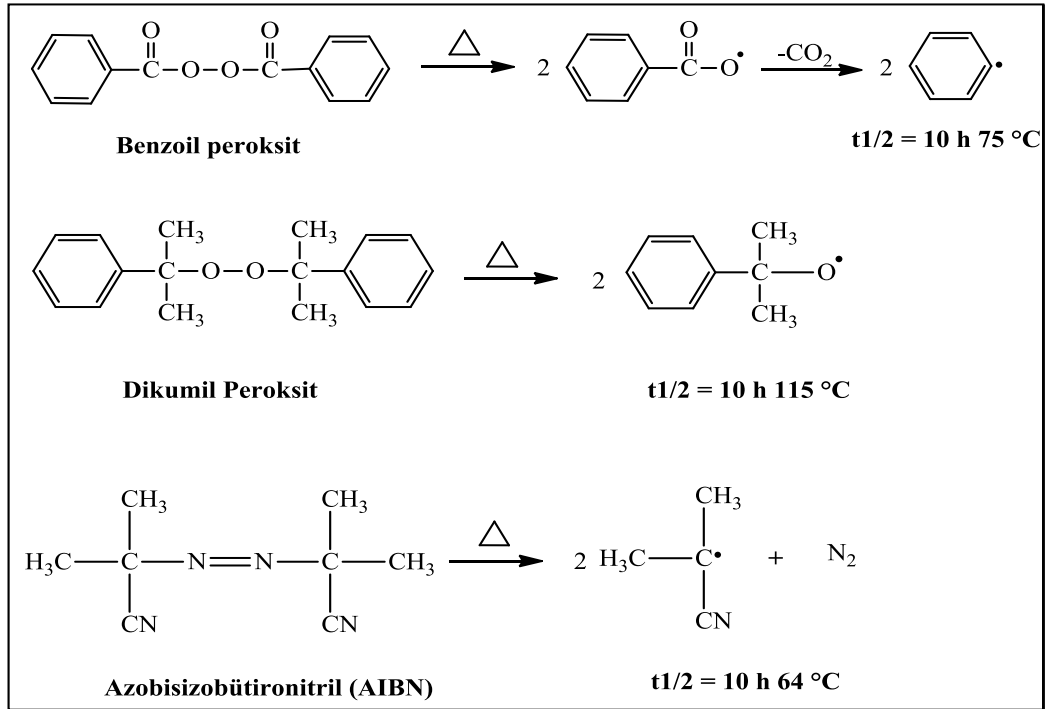
Radikal oluşumu dört şekilde gerçekleşebilmektedir.

- 1-) Termal ayrışım (Δ)
- 2-) Fotokimyasal başlama ($h\nu$)
- 3-) Redoks başlatıcıları (e^-)
- 4-) İyonlaştırıcı radyasyon (γ)

Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yapar ve polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikal, monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatır. Termal ayrışım ile bir molekülü ayrılmalarda genellikle iki radikal elde edildiği Eşitlik 3'te gösterilmiştir.

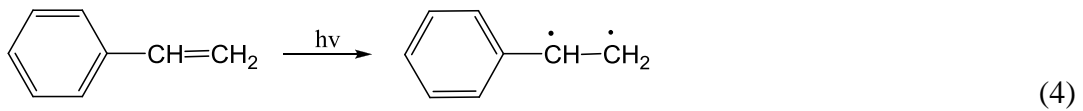


Bağ kopma enerjisi yaklaşık 100-165 kJ/mol (24-39 kcal/mol) olup, gerekli reaksiyon sıcaklığı 0-100° C arasındadır. Başlatıcının aktivitesi belirlenen sıcaklıkta $t_{1/2} \sim 10$ s olarak belirtilmiştir. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, redoks çiftleri ve azo bileşikleri kullanılır (Şema 1.1). Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir.

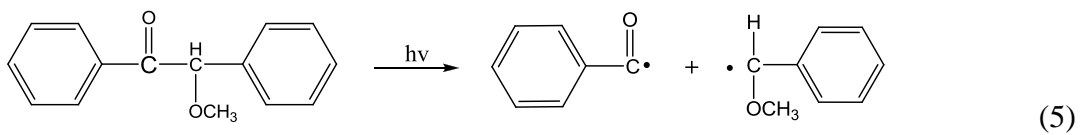


Şema 1.1. Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve bozunma sıcaklıkları

Fotokimyasal başlama stiren gibi, monomerlerin doğrudan ışınlanmasıyla Eşitlik 4'teki gibi ya da AIBN veya benzoin eterleri gibi başlatıcıların fotokimyasal uyarılmasıyla Eşitlik 5'teki gibi gerçekleşmektedir.

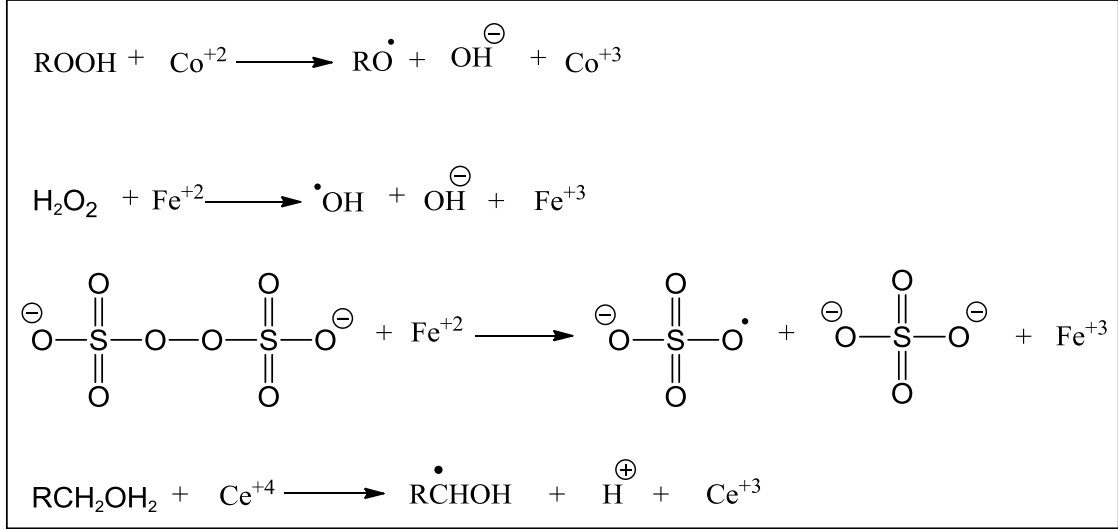


Stirenin doğrudan ışınlanmasıyla bozunması



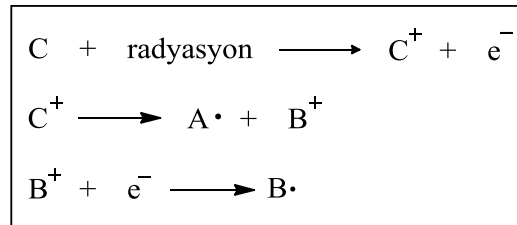
Benzoin eterinin fotokimyasal uyarılmasıyla bozunması

Şema 1.2’de ise bazı redoks başlatıcıları verilmiştir. Redoks başlatıcıları, peroksitleri, persülfatları veya metalik iyonları içermektedir. Bunlardan bazıları suda çözünebilir olmakla birlikte kullanımı emülsiyon polimerizasyonu için uygundur.



Şema 1.2. Bazı redoks başlatıcıları ve radikal oluşumu

İyonlaştırıcı radyasyon ise yüksek enerji yayınımlı gerçekleşmekte ve radikallerin oluşumuyla daha sonraki moleküller Şema 1.3’te olduğu gibi uyarılmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon $E = 10 \text{ keV} - 100 \text{ meV}$ sahip olup bulk ve çözelti polimerizasyonları için uygun ve kullanışlı bir metottür.



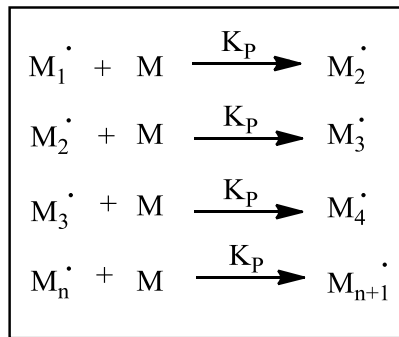
Şema 1.3. İyonlaştırıcı radyasyon ile radikallerin oluşması

Tablo 1.1’de gösterildiği gibi monomer olarak özellikle $\text{CH}_2=\text{CHX}$ tercih edilirken, oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.

Tablo 1.1. Bazı monomerler ve uygun polimerizasyonlar

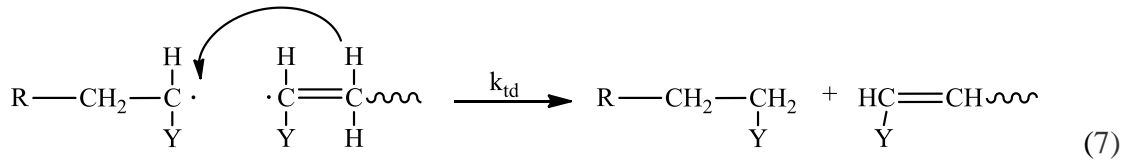
Monomer	Radikal	Katyonik	Anyonik
Etilen	+		+
1,3-dienler	+	+	+
Stiren	+	+	+
Halojenli alkenler	+		
Akrilatlar	+		+
Akrilonitril	+		+
Vinileter		+	

İkinci aşama, diğer bir ifadeyle büyüme basamağında polimerizasyon ilerler, polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Bu durum şema 1.4’te gösterilmiştir. Hızlı bir aşamadır ($10^2 - 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Burada k_p çoğalma hız sabitini temsil eder.

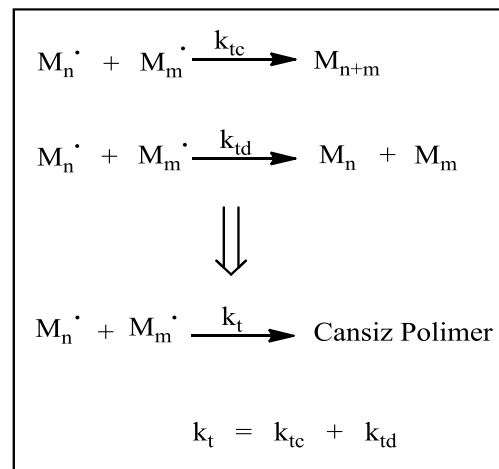


Şema 1.4. Serbest radikal polimerizasyonundaki büyüme basamağı

Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sonlanma basamağında iki şekilde (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönümlenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır. Bunlardan ilk olanı birleşme reaksiyonu olup, Eşitlik 6 en yaygın yolu ifade etmektedir. İkincisi ise Eşitlik 7'deki kimyasal reaksiyonla sonlanmadır. Radikal merkezdeki beta hidrojenin başka bir radikal merkeze transferiyle gerçekleşir.



Genel olarak sonlanma;



Şema 1.5. Serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı

Polimerizasyon önleyici olarak (radikal tutucular) nitrobenzen, 1,3,5-trinitrobenzen, p-benzokinon, DPPH, FeCl₃, CuCl₂, sülfür, anilin, fenol, hidrokinon ve oksijen kullanılmaktadır. Fakat bu maddeler aynı zamanda yavaşlatıcı olarak da rol

üstlenebilirler. Bunların etkinliği kullanılan monomerin türüne bağlı olarak değişmektedir.

1.2.2.2. İyonik Polimerizasyon

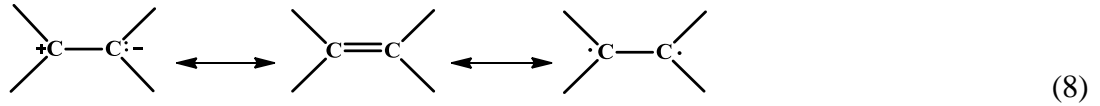
Bir elektrofil veya nükleofilin vinilik bir monomerleşmesiyle etkileşimi sonucu oluşan seçimli bir polimerizasyon türü olup, genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Vinilik monomerler ve epoksi tarzı halkalı monomerler en önde gelen monomer türlerindedir. Bunun yanında aldehit ve ketonlarda iyonik polimerleşmeye müsaittirler.

İyonik reaksiyonlar elektrostatik kuvvetlerden etkilenmekte olup, bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hızı, ortamın polaritesi, iyon çifti yakınlığı ile değişir. Reaksiyon genelde hızlı bir şekilde ilerlediği için bu polimerizasyon türü sistemdeki safsızlıklardan çok fazla etkilenir. Bu nedenle çoğu kez tekrarlanabilir kinetiklerin sağlanması zordur.

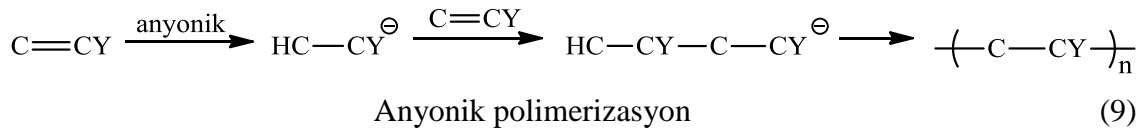
İyonik polimerizasyon reaksiyon hızı, radikal polimerizasyonuna göre daha hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bir monomerin iyonik yöntemle polimerleşmesi onun yan grubunun kimyasal bağ yapısına bağlıdır. Bu yan grubun çift bağ elektron yoğunluğu üzerine etkisi ve oluşacak olan anyon ya da katyonu kararlı kılma yeteneği polimerizasyonun tipini belirlemektedir.

Bunun dışında iyonik polimerizasyonda iyonların sonlanmaması için alkol ve sulu ortamlardan kaçınılarak uygun çözücüler seçilmelidir. Ayrıca oluşacak olan anyon ya da katyonun çözücü ile solvate olabilmesi için polar çözücülerin kullanılması gerekir. Aşırı polar çözücülerde katalizörün sonlanmasından ve keto yapılı bileşiklerin karmaşık bir yapıya gitmesi nedeniyle pek tercih edilmemelidir.

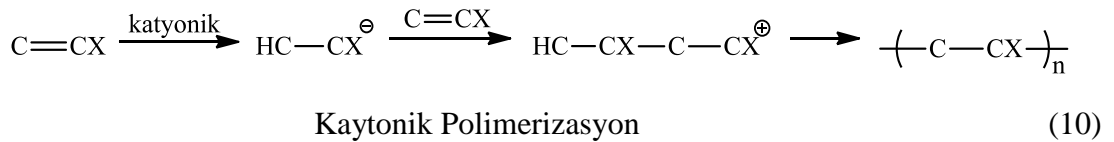
Vinil monomerinin π bağı, homolitik ve heterolitik bağ kırılmasıyla başlatıcı boşluklarında en uygun etkileşimi göstermesi sonucu Eşitlik 8'deki gibi farklılıklar meydana gelir (Su, 2013).



Radikal, katyonik ve anyonik başlatıcılar zincir polimerizasyonunda kullanılırken, vinilklorür gibi halojenlenmiş viniller ve vinil esterler yalnızca radikaller ile polimerleştirilirler. Yan grup $-\text{CN}$, $-\text{CO}$, fenil vinil gibi elektron çekici özellikte ise, $\text{C}=\text{C}$ bağı radikalın bağlı olduğu karbon atomuna doğru çekilir. Dolayısı ile Eşitlik 9'da görüldüğü gibi anyonik polimerizasyon için zemin hazırlar.



Y nitril, karboksil gibi elektron-çekici bir grup olmalıdır. Fakat, vinil monomeri elektron verici gruplara sahipse yalnızca Eşitlik 10'daki gibi katyonik polimerizasyon gerçekleşir (X). (X alkoksi, fenil, vinil, 1,1-dialkil gibi elektron verici bir grup olmalıdır).



Anyonik polimerizasyonlarda genelde sonlanma tepkimeleri gözlenmez. Aşırı egzotermik olması nedeniyle çözücü ortamında gerçekleştirilir. Büyüme adımları ortamdaki monomer molekülleri tamamen harcanana kadar sürer. Su, alkol, karbon dioksit gibi dışarıdan ortama katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklar

bu tür reaksiyonların sonlanmasına neden olabileceğinden, polimerizasyonun sonlanmaya gitmemesi için diklorometan, THF, etil asetat gibi çözücüler kullanılır.

Katyonic polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyon olup, kuvvetli protonik asitler ve lewis asitleriyle başlatılabilir. Kuvvetli protonik asitler Eşitlik 11'deki gibi uygun olarak iyonlaşıp, kolayca proton verirler.



Kuvvetli protonik asitler (Saçak, 1998) (11)

Lewis-asitleri yaygın kullanılan başlatıcılardır ve AlCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 gibi lewis asitleri katyonic polimerizasyonu başlatabilir. Bu asitler genelde tek başlarına katyonic polimerizasyonu başlatmada yetersiz olup, proton verme özelliğine sahip katalizörler ya da yardımcı katalizörler denilen bileşikler yanında etkilidirler.

1.3. Heterojen Polimerizasyon İşlemleri

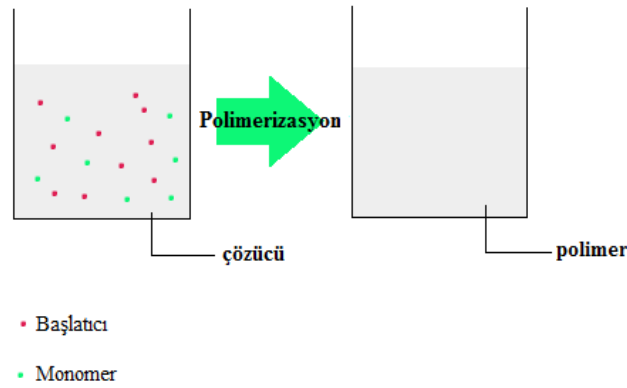
Polimerizasyon işlemleri başlıca dört grup altında incelenmektedir. Bunlar;

- Bulk polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu
- Dispersiyon polimerizasyonu
- Süspansiyon (tane) polimerizasyonu

Bu dört yöntemde uygun düzeneklerle serbest radikal polimerizasyonunda çeşitli polimerlerin ticari üretiminde kullanılmaktadır. Basamaklı polimerizasyonları ise genellikle bulk ve dispersiyon işlemiyle gerçekleştirilir. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerizasyonlar ise, başlatıcılar sulu ortamda etkinliklerini kayb ettikleri için yalnızca yığın ve dispersiyon yöntemleriyle üretilirler (Saçak, 1998).

1.3.1. Yığın (Bulk) Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir (Saçak, 1998). Bu yöntemin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Yöntemde, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi işlemleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makina ve teçhizat gerektirdiğinden, işlem çok basit ve ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilir.



Şekil 1.1 Yığın polimerizasyonunun şematik gösterimi

Bu yöntemin en önemli dezavantajı, ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu durum özellikle radikal polimerizasyonunda son derece önemlidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermik olup, yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olmaktadır. Meydana gelen yerel sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilmektedir.

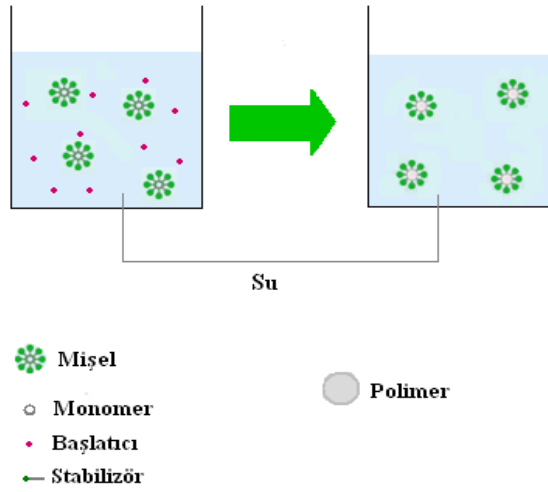
1.3.2. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu ilk olarak ikinci dünya savaşında 1,3-bütadien ve stirenden sentetik kauçuğun üretilmesinde kullanılmıştır. Böylece Amerika'da sentetik kauçuk üretimi başlamıştır. Üretim Japon Deniz Kuvvetlerinin Güneydoğu Asya'daki doğal kauçuk kaynaklarına erişmek için bulunduğu tehditler üzerine hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir.

Emülsiyon polimerizasyonu vinil asetat, kloropren, birçok akrilat kopolimerizasyonunun ticari polimerizasyonunda ve stiren - akrilonitril ile vinil asetatın kopolimerizasyonunda halen etkili bir yöntemdir. Ayrıca vinil klorür, akrilamid, bazı florlanmış etilen ile metakrilatların polimerleştirilmesinde de kullanılır. Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin özsu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemi örneğidir. Kauçuk özsuunda, poliizopren tanecikleri su içinde süt gibi koloidal bir dispersiyon halinde dağılmış ve doğal proteinlerle (emülsiyon yapıcı) örtülmüş olan taneciklerin pıhtılaşması önlenmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir avantaj sağlar. Bunun için, suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağıtılması ve polimerizasyonun burada sürdürülmesi gerekir. Klasik bir emülsiyon sisteminin en önemli girdileri yüzey aktif madde, başlatıcı ve emülsiyon ortamıdır.

Bir emülsiyon sisteminde emülsiyon yapıcı maddenin seçimi polimerizasyon yolunu etkilemesi bakımından büyük önem taşır. Emülsiyon yapıcı maddeler yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içermektedir (Hammond, 2006). Bu moleküllerin çok az bir kısmı suda çözünürken, önemli bir kısmı misel oluşturur. Misel yapıcının apolar uçları misel merkezine, polar uçları ise misel yüzeyine doğru yönelir.



Şekil 1.2. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi

Emülsiyon polimerizasyonundaki temel prensipler:

- Monomer suda çözünmeyip serbest radikaller ile polimerleşmeli
- Suda çözünebilen bir başlatıcı kullanılmalı,
- Çözücü ortamı su olup, ortamda stabilizör bulunmalı (Hammond, 2006).

Emülsiyon sistemlerinin fiziksel durumu reaksiyonun kolay bir şekilde kontrol edilmesini sağlamakta olup belirgin özelliklere sahiptir. Bulk polimerizasyonuna göre sıcaklık ve viskozite problemleri oldukça düşüktür. Emülsiyon polimerizasyonunun üretimi lateks olarak adlandırılmakta olup, polimerizasyon ürünleri, bir ayırmaya uğratılmadan doğrudan doğruya, ya da gerekli bir karıştırma işlemi sonunda kullanılabilir (O'dian, 2004).

Emülsiyon ve diğer polimerizasyon yöntemlerin fiziksel farklılıkları bir yana, en önemlisi kinetik farklılıktır. Diğer yöntemler için, polimer molekül ağırlığı ile polimerizasyon oranı arasında ters bir ilişki vardır. Kullanılan zincir transfer ajanları ile polimerizasyon oranı değişmeden polimerin moleküler kütlelerinde büyük azalma olabilir. Ancak moleküler ağırlıktaki büyük artışlar, yalnız azalan polimerizasyon oranı, düşük başlatıcı konsantrasyonu veya düşük reaksiyon sıcaklığı ile gerçekleşebilir.

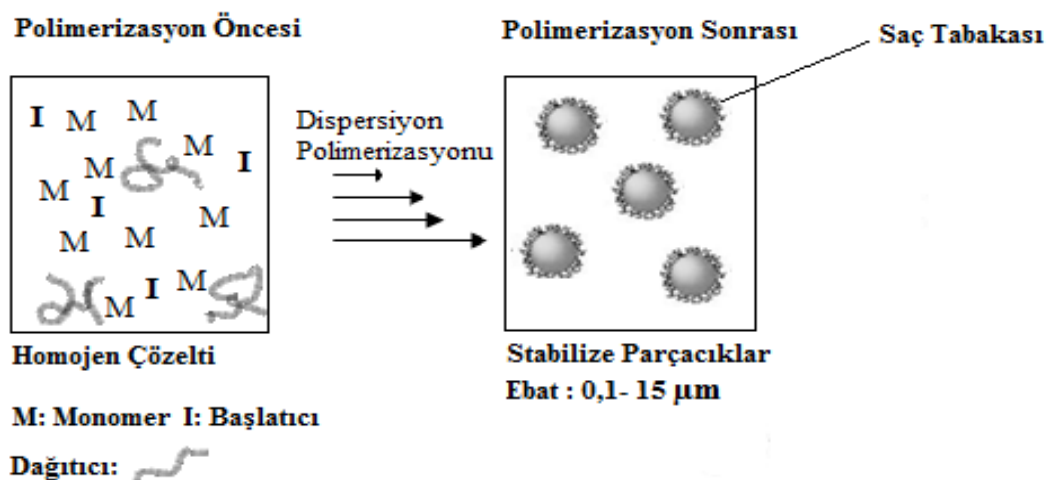
Emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyon oranında azalma olmaksızın, polimer molekül ağırlığının artırılmasını sağlaması ile benzersiz bir süreçtir. Farklı reaksiyon mekanizması sebebiyle emülsiyon polimerizasyonu aynı anda yüksek molekül ağırlıklı

ve yüksek reaksiyon oranına ulaşabilme avantajına sahiptir. Dezavantajı ise, katkı maddesi içermesinden dolayı kirlenme fazla olup, ekstra ayırma ve saflaştırma işlemleri gerektirmesinden dolayı maliyeti arttırmaktadır.

1.3.3. Dispersiyon Polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu metodu ile mikron çapında 1-10 μm arasında tekdüze küresel polimer parçacıklar elde edilir. Reaksiyon ortamındaki polimerik bir stabilizatör varlığında monomerin polimerizasyonunun gerçekleştiği bir çökme polimerizasyonu olarak da tanımlanabilmektedir (Barrett, 1975; Wang et al., 2002; Winnik et al., 1987; Kawaguchi, 2005).

Bu polimerizasyon metodunun özelliği monomer fazı, dağıtma fazında çözünürken, polimerizasyon işlemi sonunda oluşan polimer dağıtma fazında çözünmemektedir. Bu nedenle dispersiyon polimerizasyonunu uygulayabilmek için reaksiyon ortamı olarak seçilen çözücü, hem monomer hem de başlatıcı için iyi bir çözücü, oluşturulan polimer içinse iyi bir çözücü niteliği taşımamalıdır.



Şekil 1.3. Dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (Kawaguchi, 2005).

Polimerizasyon önce homojen bir ortamda başlar. Daha sonra büyüyen polimer partikülleri kritik zincir uzunluğuna eriştikten sonra faz ayrımı gerçekleşir ve ilk partiküllerin oluşumu tamamlanmış olur. Ortamdaki stabilizör, bu partiküllerin üzerine adsorplanır ve partiküllerin topaklanmasını önler. Bu aşamadan itibaren stabilize edilmiş partiküllerin içine ortamdaki monomerler girer ve polimerizasyon artık burada ilerler. Kararlı polimer dispersiyonlarının elde edilebilmesi için sterik stabilizör olarak kullanılan blok kopolimerler oldukça önemlidir. Blok kopolimerin bir bloğu oluşan ve çökme eğiliminde olan polimere, tutunan diğer bloğu ise polimerizasyon ortamında iyi çözünürlüğe sahip olan ve stabilizasyonu sağlayan kısımdır (Kawaguchi, 2005).

Metot bulk polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşım olup, uygun monomer, çözücü ve seyreltici faz seçimi ki monomerin kendisi çoğu kez bir seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur, stabilizörün stabilizasyonu sağlayan kısmının molekül ağırlığı ve reaksiyon sıcaklığının doğru olarak seçimi başarılı bir dispersiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi için oldukça önemlidir.

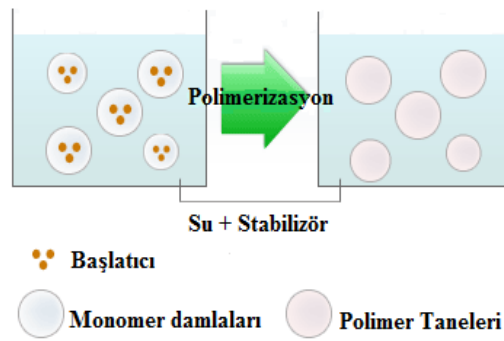
1.3.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

İnci veya tane polimerizasyonu da denilen süspansiyon polimerizasyonu günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitede üretiminde kullanılmaktadır. 1900'lu yılların başında sentetik lastik üretilmesi arayışı içerisinde Almanya'da geliştirilmiş olan bu polimerizasyon yöntemi ile ilk üretilen polimer polivinilkloroasetattır. Ardından Munzer ve Trommsdorff tarafından bu çalışmalar diğer polimer sentezlerine uygulanmış ve ilk polimer parçaları piyasalardaki yerini 1930'lu yıllarda almıştır. Bugün akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen ve daha birçok doymamış monomer bu proses ile polimerleştirilmektedir.

Endüstride büyük miktarlarda polimer üretiminde yaygın olarak kullanılan süspansiyon polimerizasyonu ile polimerizasyon şartlarına bağlı olarak parça büyüklüğü 1 µm- 0,5 cm çaplarında gözenekli ve gözeneksiz partiküller elde edilebilmektedir.

Süspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 1.4'te yer almaktadır. Oluşan parçaların büyüklükleri; karıştırma hızı, karıştırıcının ebatı, reaktantların oranı, süspansiyon ajanı ve ısıya bağlı olarak değişmektedir.

Süspansiyon polimerizasyonu diğer heterojen tekniklerden (emülsiyon, dispersiyon, çökeltme polimerizasyonları) farklı olup, sadece serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmaktadır. Başlatıcı olarak organik fazda benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril (AIBN) veya suda çözünebilen amonyum persülfat (APS) gibi başlatıcılar kullanılabilir. Fakat genellikle organik fazda çözünebilen başlatıcılar tercih edilir. Ayrıca kullanılan başlatıcılar monomerde çözünmekte olup bozunmaları daha çok sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşmektedir (Brooks, 2010; Tong, 2007).



Şekil 1.4. Süspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi

Süspansiyon yönteminde her bir monomer damlacığı yeterli başlatıcı içerir ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Burada reaksiyon hızı yığın polimerizasyonuna göre yüksektir. Sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır. Reaksiyon süreci partiküllerin giderek viskozlaşmasına neden olmakta ve özellikle birleşme ve ayrılma kinetiği partiküllerin reolojisi ile yakından etkilenmektedir. Bu nedenle süspansiyon polimerizasyon reaksiyon kinetiği, tepkime hızını kontrol etmenin yanı sıra final partikül ebat dağılımının kontrolü için oldukça önemlidir (Santos, 2008).

Yığın yöntemine göre en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır. Dezavantajları ise,

sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesidir. Ayrıca yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle elde edilen ürünün kirlenmesidir.

Süspansiyon yönteminin, emülsiyon proseslerine göre önemli avantajlarından biri, ürün tanecik boyutunun çok daha kolay ayarlanabilmesi ve istenilen boyda ve dar boy dağılımında ürün elde edilebilmesidir. Ayrıca bu yöntemde katkı maddelerinin neden olduğu kirlenme emülsiyon polimerizasyonuna göre daha azdır. Ürün göreceli olarak daha ucuz, basit ayırma ve saflaştırma işlemlerinden sonra piyasaya sunulabilmektedir.

Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli nokta, polimer yığılmasının engellenmesidir. Monomerin yaklaşık %10-20'si polimere dönüştüğünde monomer küreler, polimerin varlığı nedeniyle daha viskoz ve yapışkan hale gelip, çökme ve yapışarak yığılma eğilimi gösterirler. Eğer gerekli önlemler alınmazsa yaklaşık %50 dönüşümde tanecikler son derece yapışkan bir hal alır ve yığılma ile tüm ortam blok haline geçer ve faz ayrımı gözlenir.

Süspansiyon yönteminde birleşme ve yığılmayı önlemek için alınması gereken ilk önlem, üretim ortamında yeterli karıştırma hızı ve düzeninin sürekli sağlanmasıdır. Ayrıca iyi karıştırma ile iyi sıcaklık kontrolü yapılabilir. Böylece ürünün molekül ağırlığı dağılımı daha iyi ayarlanabilir. Kararlı bir süspansiyon ve istenilen ürün özellikleri için karıştırma hızı optimize edilmelidir. Fakat burada yalnız karıştırma hızı değil düzeni de önemlidir. Süspansiyon polimerizasyon ortamında kullanılan manyetik karıştırıcıların cinsinin yanında, tampon sisteminin de karıştırma düzeni üzerine etkisi vardır.

Süspansiyon polimerizasyonunda yığılma ve bloklaşmayı önlemek ve bir ölçüye kadar ürün tanecik boyutunu ayarlamak ve dolayısıyla polimerizasyon derecesini kontrol etmek için ortama stabilizörler ve benzeri katkı maddeleri ilave edilir (Gottlieb, 1997). İlk yıllarda süspansiyon stabilizörü olarak suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden biri olan polivinilalkol kullanılırken günümüzde jelatin, stiren-maleik asit anhidritin sodyum tuzu, talk, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum, magnezyum karbonatlar, silikatlar, fosfat ve sülfatlar, alüminyum hidroksit, vb. gibi birçok madde değişik ortamlarda stabilizör olarak kullanılmaktadır. Tüm bunlar

monomer-su ara yüzeyini azaltarak süspansiyonu kararlı hale getirirler. Günümüzde ortama tuz (NaCl) ilavesinin, monomer çözünürlüğünü azaltarak daha küçük boyutta polimer taneciklerinin elde edilmesini sağlarken, fazla tuzun süspansiyonun bozulmasına yol açtığı ortaya konulmuştur.

Yüzey aktif madde konsantrasyonu da dikkat edilmesi gereken hususlardan biridir. Eğer bu maddelerin konsantrasyonu kritik bir değeri aşarsa (kritik misel konsantrasyonu) ortamda yüzey aktif maddelerin miselleri oluşur ve bu miseller içinde, emülsiyon polimerizasyonu benzeri polimerizasyon reaksiyonları gözlenir. Süspansiyon polimerizasyonunda yüzey aktif madde konsantrasyonu, genellikle % 0,01 civarında tutulur.

Süspansiyon polimerizasyonunda, diğer polimerizasyon süreçlerinde olduğu gibi, sıcaklık kontrolü çok önemlidir. Polimerizasyonun başlatılması için önce rektörün belli bir hızla ısıtılması gerekir. Daha sonra polimerizasyonun başlaması ile ortaya çıkan ısı uzaklaştırılmalıdır. İstenilen özelliklerde ürün elde edilmesi için, ısıtma ve soğutma işlemlerinin optimize edilmesi ve sıcaklık kontrolünün çok iyi yapılması gerekir.

Süspansiyon polimerizasyonunda dikkat edilmesi gereken başka bir parametre de monomer/su oranıdır. Ortam viskozitesinin artmasını, dolayısıyla karıştırma düzeninin değişmesini ve sıcaklık kontrolünün zorlaşmasını önlemek için monomer/su oranını geçmemelidir. Genellikle 1/4 - 1/1 arasında değerler seçilerek çalışılır.

2. BOR TARİHÇESİ

Borun en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Farklı kullanım alanları ve yararları bulunan bor minerali, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren bilinmektedir. Altın ve gümüş kuyumcuları tarafından akışkanlığı artırdığı için; seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Ayrıca mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından yine tedavi amaçlı ve mumyalama işlerinde; Eski Yunanlılar tarafından ise temizlik maddesi olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir. Ancak bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı metine, 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanıyor. Bu tarihten kısa bir süre sonra Çin'e; sonrasında da Avrupa'ya, kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu 12. ve 13. yüzyılda taşınmıştır. 15. yüzyıla gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş ve 200 yıl kadar onlar tarafından devam ettirilmiştir.

17. yüzyılda Hollandalılar ticareti üstlenmiş, islenmesi konusunda da oldukça fazla bir bilgi birikimine sahip olmuşlardır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılan borik asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor ilk kez Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Humpry Davy tarafından %50 saflıkta izole edilmiştir (Moseman, 1994). Fakat bu kişiler bu maddeyi element olarak tanımlayamamışlardır. 1824 yılında Jöns Jacob Berzelius tarafından ilk kez tanımlanmış, saf bor üretimi ise ilk kez Amerikalı kimyacı W. Weintraub tarafından 1909 yılında gerçekleştirilmiştir.

Modern bor endüstrisi 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır (Devlet Planlama Teşkilatı Raporu, 2001).

Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye'de bilinen ilk borat yatakları Batı Anadolu'da bulunmuştur. Bu yatakları Fransız şirket 20 yıl sürekli olarak işletmiştir. 1887 yılında ise bor yatakları işletme hakkı 65 yıl süreli olarak İngilizlerin eline geçmiştir. 20. yy'da yabancı

işletmelerin birçoğu 1944 yılına dek ulusallaştırılmış olmasına karşın, İngilizler Boraks işletmesi ayrıcalıklarını koruyabilmiştir. 1904 yılında İngiliz William Vitaller, 1927 yılına değin John Owen Rid ve ardından da Lord Mewen Mervil ile 1938 yılında Desmond Abel Smith bu yatakların işletme hakkını almıştır. 1950 yılında bu ayrıcalık Boraks Consolidated Ltd. Şirketine geçmiş, 1955 yılında 6224 sayılı Yabancı Sermayeyi Teşvik Kanunu ile 1309 sayılı ‘maden kanunu’ hükümlerinden yararlanmak için bu tekel %94 payı kendisinin, %2’si yerli, %4’ü İngiliz ortaklarının olan Türk Boraks AŞ adlı paravan bir şirket kurmuştur.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet’te kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka’da boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında %3 olan payını 1962’de %15, 1977’de %39 düzeyine yükselmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD'nin en önemli rakibi haline gelmiştir.

1970’li yılların sonuna gelindiğinde ülkemizde toplam 25 bor işletmesinin sadece 5’i devlet işletmesi olup diğerleri özel kuruluşlarca işletilmektedir. Bu özel işletmelerin 17’si çalıştırılmamaktadır ve ikisi Türk Boraks A.Ş.’nin denetimindedir.

1980’lere gelindiğinde ara ve rafine ürün olarak borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum perborat üretilmekte iken günümüzde ağırlıklı üretim konsantre tinkal, kolemanit ve ülesit ile ara ve rafine ürün olarak çok daha düşük ölçülerde susuz boraks, boraks penta ve deka-hidrat, Na-perborat ve borik asitte yoğunlaşmaktadır.

2.1. Bor Cevherleri

Yeryüzünde yaklaşık 230 borat minerali bilinmesine rağmen bunların çok azının ticari açıdan önemi vardır (Tablo 2.1). Tablodaki ilk üç mineral bor bileşiklerini üretiminde sorun yaratan magnezyum, silisyum ve demir içermemektedir ve ülkemizin temel bor minerallerini oluşturmaktadır. Sadece İtalya’da bulunan ve saf borik asit olan sassolit minerali ise ekonomik anlamda tükenmiştir (Tübitak Bor Raporu, 2013).

Dünyada bor üretimi Türkiye, ABD ve Rusya da büyük ölçekte yapılmakta olup bunları Arjantin, Şili ve Çin takip etmektedir (Tablo 2.2) (Yiğitbaşıoğlu, 2004). Türkiye’de kolemanit, üleksit ve boraks mineralleri ve borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks ticari olarak üretilmekte ve üretimin büyük bir bölümü ihraç edilmektedir. ABD’de kernit minerali ve borik asit, boraks pentahidrat, susuz boraks, bor oksit, sodyum metaborat, sodyum penta borat, potasyum pentaborat gibi bor ürünleri ticari amaçlarla üretilmektedir.

Tablo 2.1. Ticari açıdan önemli bor mineralleri

Yapı	Mineral Adı	Kimyasal Formül	%B ₂ O ₃ içeriği
Sodyum Borat	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	48,8
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0
Kalsiyum Borat	Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8
	İnyoit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6
	Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8
Sodyum-kalsiyum Borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6
Magnezyum Borat	Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41,4
	İnderit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37,3
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ .3H ₂ O	42,5
Magnezyum-kalsiyum Borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5
Borosilikat	Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,8
Magnezyum-demir Borat	Ludyigit	Mg ₂ FeBO ₅	17,8
Magnezyum klorür çifte tuzu	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2
Hidrojen Borat	Sassolit	H ₃ BO ₃	56,4

Tablo 2.2. Dünya bor (B_2O_3) üretim ve rezervi dağılımı (Crangle, 2013).

Ülke	2011	2012	Kaynaklar
ABD	Açıklanmamış	Açıklanmamış	40.000
Arjantin	600	600	2.000
Bolivya	135	140	Yok
Çili	489	500	35,.000
Çin	100	100	32.000
İran	1	1	1.000
Kazakistan	30	30	Yok
Peru	293	300	4.000
Rusya	400	400	40.000
Türkiye	2.500	2.500	60.000
Toplam	4.550	4.600	210.000

Dünyada bor tüketimi bölgesel olarak değişmektedir. Bor minerali Kuzey Amerika'da cam, Avrupa'da deterjan ve Latin Amerika ve Asya'da seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Türkiye'de ise boratların tüketimi çok düşük seviyede olup, dünya tüketiminin %1-2'si civarındadır. 2000 yılı itibariyle Türkiye'de borun %27'si demir-çelik, %12'si cam ve cam elyafı, %38'i seramik ve firit, %12'si deterjan, %5'i kimya ve %6'sı diğer sektörlerde tüketilmiştir (Şener, 1995).

Borik asit, cam sanayisinde, seramik sanayisinde, temizleme ve beyazlatmada, inşaat ve çimento sanayisinde, nükleer uygulamalarda, elektronik sektöründe, fotoğrafçılıkta, ilaç sektöründe ve alev geciktirici ajan gibi daha birçok uygulama alanına sahip olup, alev geciktirici mekanizmasının yaygın olarak yüksek sıcaklıkta ahşap yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturmada rol oynadığı kabul edilmektedir (Winandy, 2004).

Bor, dünya üzerinde yaygın olarak borik asit ve bor tuzları olarak bulunmaktadır. Borun düşük konsantrasyonu bitki gelişimi için temel mikro-besin kaynağı iken, yüksek konsantrasyonları ki bu durum genelde sulama sularında görülmekte, bitki gelişimini olumsuz etkilemesi nedeniyle çevresel açıdan zararlı kimyasal olarak nitelendirilmektedir (Goldberg, 1997). Dünya sağlık örgütü organizasyonu ise içme suyundaki en yüksek bor konsantrasyonunun insan sağlığını olumsuz etkileyebileceği endişesinden dolayı 0,3 ppm'i geçmemesi gerektiğini

belirtmiştir. Ayrıca borun biyolojik önemi üzerine yapılan son araştırmalar çeşitli metabolik, besinsel, hormonal ve fizyolojik proseslerde borun bitkiler için zaruri olup olamayabileceği fakat insan ve hayvanlar için zorunlu olduğunu işaret etmektedir. Bor sağlık ve kemik gelişimi açısından metabolik olarak önemli olup, çeşitli bilimsel araştırmalar sonucu, mineral metabolizmasında, bağışıklık ve endokrin sistemleri üzerindeki bor uygulamalarının işe yaradığı gözlenmiştir. Özellikle son yıllarda biyokimyasal anlamda borla ilgili çalışmalar yönünü kanser hastalığını önleyici ve kemoterapik ajan olarak kullanılmak üzere borlu bileşiklere çevirmiştir (Eckhert, 2006; Popa, 2010).

Bugün, dünya ölçüsünde 21. yüzyılın petrolü olarak nitelenen bor madenleri, Türkiye'nin stratejik önemi olan maden varlığıdır. Yerine ikamesi olmayan bor madenleri bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara bakıldığında 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir "teknolo-ekonomik" unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir (Tübitak Bor Raporu, 2013).

Tüm bu nedenlerden dolayı özellikle borun sulu ortamdan geri alınarak kazanılması ve yüksek bor konsantrasyonuna sahip su kaynaklarını, tuzdan arındırılmış tatlı su gibi alternatif su kaynaklarına dönüştürülmesi son derece önemlidir. Ayrıca geri kazanılan bu bor ve borlu bileşiklerin etkin bir şekilde uygun alanlarda kullanılması yine beklentiler arasındadır.

2.2 Bor Kimyası

Bor periyodik tabloda 3 (IIIA) grubunda bulunup, bu grubun tek ametalidir. Doğal olarak ^{10}B (% 20) ve ^{11}B (% 80) olmak üzere iki izotopu bulunmaktadır (Rahman, 2009). Metal dışı bir bileşik gibi davranırsa da, saf bor elektrik iletirken,

kristalize bor neredeyse elmas kadar serttir. Borun elementel formu doğada kararsız olup, erime noktasının yüksek oluşundan ve korozif özelliğinden dolayı saf elementel borun eldesi çok zordur. Bu nedenle bor silikatlar ve borat tuzlarının büyük bir kısmı sıklıkla oksijenli kombinasyonlarında bulunurlar.

Tablo 2.3 Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değeri
Atom Ağırlığı	10,811 ± 0,005 veya 0,007
Ergime Noktası	2190 + 20 °C
Kaynama Noktası	3660 °C
Isıl Genleşme Katsayısı (25'-1050'C arası, 1'C için)	5 x 10 ⁻⁶ – 7x10 ⁻⁶
Knoop Sertliği	2100 – 2580 HK
Mohs Sertliği	11
Vickers Sertliği	5000 HV

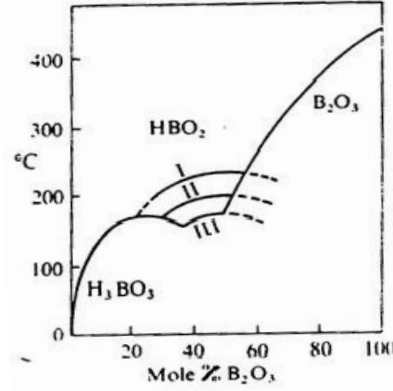
Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlı olup, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere çeşitli allotropik formlarda bulunmaktadır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay bir şekilde reaksiyona girmez.

Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C sıcaklık üzerinde bozulur ve 1500 °C sıcaklıkta beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C sıcaklık üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor erime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşmektedir.

1937 yılına kadar yalnızca camsı hali bilinen bor, daha sonra yeryüzünde çoğunlukla bor oksit olarak bulunduğu anlaşılmıştır. Kristalleşmesi en zor olan maddelerden biri olan bor oksit genellikle borik asidin dikkatlice dehidrasyonu ile Eşitlik 12'ye göre hazırlanmaktadır.



B_2O_3 'ün ($d=1,83 \text{ g/cm}^3$) camsı halinde muhtemel altı üyeli $(BO)_3$ halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO_3 birimlerinin ağını içerir. Yapı yüksek sıcaklıklara gidildikçe düzensizleşmeye başlar ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde polar $-B=O$ grupları oluşur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. $B_2O_3.H_2O$ sistemi faz diyagramı (Kocakuşak, 1998).

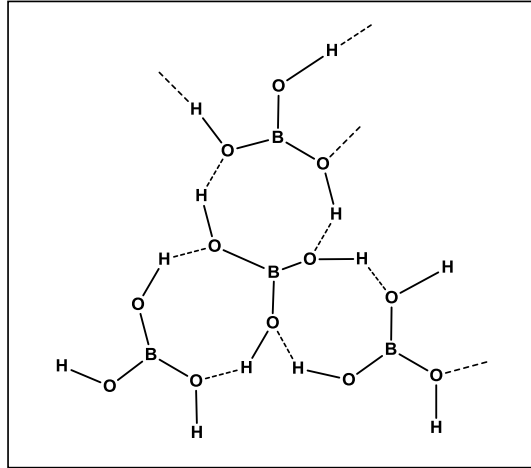
Borun yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girmesiyle oluşan borik asit yine borun mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak yine borik asit oluşur.

Birçok uygulama alanı olan borik asit cam sanayisinde; ısıya karşı dayanıklılık ve yüzey sertliği gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde, seramik sanayisinde yer karoları gibi seramiklerin yüzey kaplamalarını oluşturan emaye frittlerin akışkanlıklarını arttırıp, yoğunluklarını ve doyumlaşma ısılarını düşürmek için boraks ve borik asit kullanılırken, yine tarımda bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre sanayisinde, borik asit ve boraksın bileşiminden elde edilen okta borat yapımında, veya istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı yapımında kullanılmaktadır.

Ayrıca ahşap sanayisinde, ahşap malzemelerin borik asit ve borakstan elde edilen % 30'luk sodyum okta borat çözeltisi ile muamelesiyle malzemelerin kullanım ömürlerinin uzatılmasını ve selülozik maddelerde tutuşma sıcaklığı gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırıp ileri bir yanmayı engellemekte ve böylece selülozik maddelerin ateşe karşı dayanıklılığını sağlamaktadır.

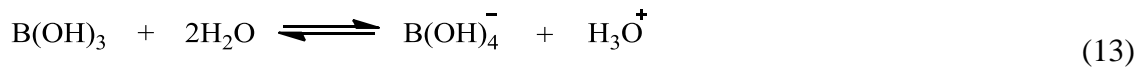
Borik asit beyaz yaprakçıklar halinde kristalleşen bir katıdır. Antiseptik özelliği vardır. Düşük dozda zehirli olması ve tamamen parçalanabilmesi nedeni ile çevre dostu olan borik asit yeşil bileşik olarak da nitelendirilmektedir (Hall, 2005).

Suda az, sıcak suda daha çok çözünür. Bu özelliği ile suda yeniden kristallendirilerek arıtılır. Çok zayıf bir asittir. Borik asit (H_3BO_3) genellikle borakların çözünmesiyle elde edilmekte olup, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]$, florobat, perboratlar, bor karbür, boroksit, bor esterleri ve diğer bor alaşımları gibi çok sayıda borat üretimi için başlangıç malzemesidir. Ayrıca grafitte geniş ölçüde benzeyip, moleküller arası hidrojen bağlı formu (Şema 2.1) ile hegzagonal tabakalı yapıya yakın sert düzlemlidir. Tabakalar arası mesafe 3.18 \AA dur.

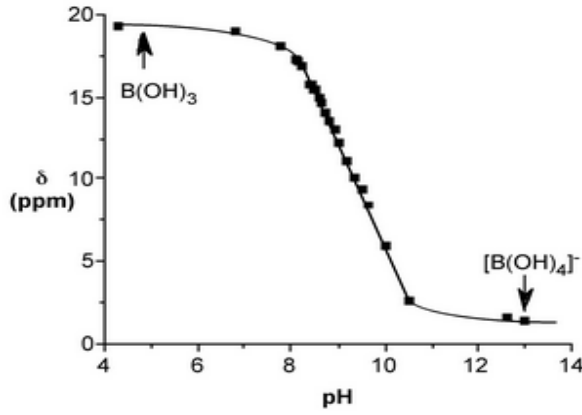


Şema 2.1. Borik asitin hidrojen bağlı yapısı

Borik asit bir lewis asidi, diğer bir ifadeyle proton kaynağı olmaktan ziyade Eşitlik 13'te de gösterildiği gibi bir hidroksil iyonu olan çok zayıf mono bazik asittir (Sabine Goldberg, 2004). Borik asit $B(OH)_3$ ve anyon borat $B(OH)_4^-$ diğer oksijen-anyonlardan çok farklı çözelti kimyasına sahiptir. Hidroksil grupların trigonal düzlemler borik asit molekülüne katılmasıyla borat formları oluşmaktadır.

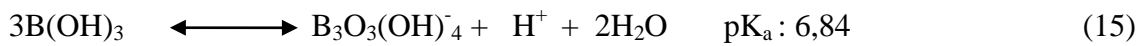


Reaksiyon, kimyasal kaymalardaki farklılıklarından yola çıkılarak ^{11}B NMR spektroskopisi ile takip edilebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. pH'ın bir fonksiyonu olarak borik asidin ^{11}B NMR (ppm) kimyasal kayması (Cui, 2009).

Borik asit ve borat düşük konsantrasyonlardaki çözeltilerinde Eşitlik 14'te gösterildiği üzere genel olarak monomer gibi (25 M altında), yüksek konsantrasyonlarda ise Eşitlik 15'te olduğu gibi poli-borat polimerleri olarak bulunmakta (Peak, 2003) ve bu poliboratların oluşumu asitliğin arttığını göstermektedir.



Tablo 2.4. Borik Asidin Sudaki Çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	gH ₃ BO ₃ / 100g doymuş çözelti w/H ₂ O (Linke,1958)	g H ₃ BO ₃ /100g H ₂ O (Perry, 1997)	g H ₃ BO ₃ / 100g H ₂ O (Lange, 1992)
0	2,70	2,66	2,67
5	3,14	-	-
10	3,52	3,57	3,73
15	4,17	-	-
20	4,65	5,04	5,04
25	5,43	-	-
30	6,34	6,60	6,72
35	7,19	-	-
40	8,17	8,72	8,72
45	9,32	-	-
50	10,23	11,54	-
55	11,54	-	-
60	12,96	14,81	14,81
65	14,42	-	-
70	15,75	16,73	-
75	17,40	-	-
80	19,06	23,75	23,62
85	21,01	-	-
90	23,27	30,38	30,38
95	25,22	-	-
100	27,53	40,25	40,25

Borik asit, H₃BO₃, suda kısmen çözünebilmekte olup, ($\approx 0,4$ M ve 0 °C, 0,9 M ve 25 °C ve 3 M ve 80 °C) çözelti sıcaklığının artırılması ile borik asidin sudaki çözünürlüğü artmaktadır. Çözünürlük veri derlemeleriyle ilgili ilk referans 1939'da Blasdale ve Slansky tarafından verilmiştir. Aynı kaynak için farklı yayınlarda rapor edilen sıcaklıklar ve verinin kendisi de dahil olmak üzere bu derlemelerde bazı farklılıklar görülmüştür. Karşılaştırma için kullanılabilir bir dizi veri birimi Tablo 2.4'te çözünürlük diyagram verisi molariteye dönüştürülerek verilmiştir (su ve borik asit için varsayılan 1 g/mL çözelti yoğunluğu).

Borik asit genellikle ortoborik asit (H₃BO₃) ile ilişkilendirilmektedir. Borik asitin değişik formları; bor oksit hidratları ve ortoborik asit için B₂O₃.3H₂O / B(OH)₃,

metaborik asit için $B_2O_3 \cdot H_2O / HBO_3$ olarak kabul edilebilir (Kocakuşak, 1998). Ortoborik asit ısıtıldığı zaman borik asit son ürün olarak elde edilir.

Borik asitten su uzaklaştırıldığında (≤ 130 °C sıcaklıkta), ilk ürün $HBO_2(III)$ kristallerinin karışımı ve borik asittir. Eğer suyun uzaklaşması daha yüksek sıcaklıkta devam ediyorsa ürün $HBO_2(II)$ kristallerine dönüşür. Sıcaklık 150 °C sıcaklığa kadar arttırılıyorsa yaklaşık 170 °C sıcaklıkta viskoz sıvı karışımı $HBO_2(I)$ ve B_2O_3 elde edilir. Orto ve metaborik asit $104-200$ °C sıcaklık aralığında yüksek uçuculuğa sahiptir. Ortoborik asit triklinik kristalin formunda beyaz renge sahiptir. Normal erime noktasına (170 °C) ve yoğunluğa sahiptir. Su buharı basınçları ile ilişkili bozunmalar Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Borik Asitin Buhar Basıncı

Sıcaklık (C°)	H_3BO_3 üzerinde suyun buhar basıncı	
	$HBO_2 - III$ (kPa)	$HBO_2 - II$ (kPa)
25	0,048	0,16
100	8,4	16,0
130	39,9	62,5
150	102,0	143,0

Ortoborik asit yaklaşık 100 °C sıcaklığa kadar ısıtıldığında bir su molekülü kaybederek metaborik aside dönüşür. Metaborik asit beyaz, kübik kristalin katıdır ve sadece kısmen suda çözünmektedir. Metaborik asidin 3 ayrı kristal formu vardır.

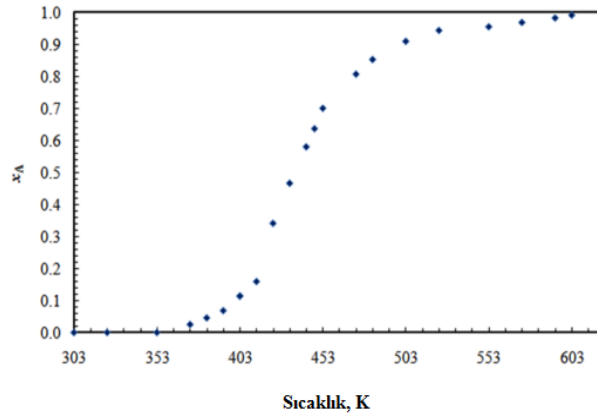
Ortorombik metaborik asit : (HBO_2-IU , ergime noktası = 176 °C)

Monoklinik metaborik asit: (HBO_2-n , ergime noktası = $200,9$ °C)

Kübik metaborik asit. (HBO_2-I , ergime noktası = 236 °C)

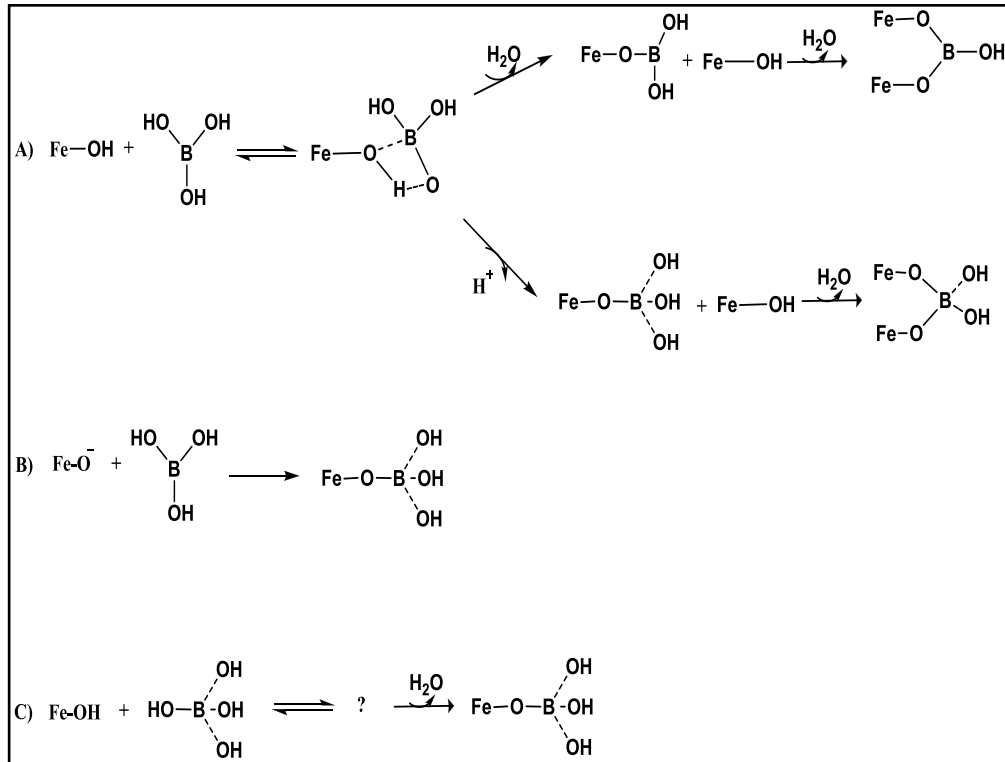
Kristal susuz borik asit 450 °C sıcaklıkta erir. Amorf susuz borik asit belli bir ergime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C sıcaklıkta yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500 °C sıcaklıkta tamamen akışkan hale gelir. Şekil 2.3'te verilen TGA analizinde $50-350$ °C sıcaklık arasında elde edilen ağırlık kaybı borik asidin ağırlık

kaybı olup (F. Sevim), borik asidin (H_3BO_3) tamamen ayrışması sonucunda bor oksit (B_2O_3) oluşur (Balci, 2012).

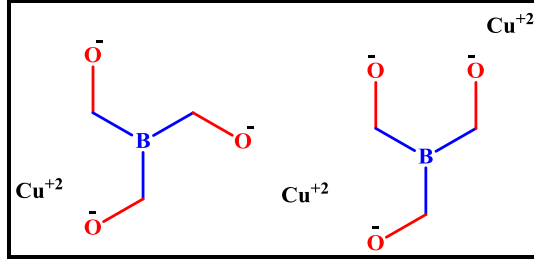


Şekil 2.3. Borik asidin bor okside dönüşümüne ilişkin sıcaklık diyagramı (TGA)

Borik asit demir nanopartikülleri ile reaksiyon verip (Şema 2.2), Al, Ca ve $CuSO_4$ gibi metaller ile borik asit bakır tuzunu (Şema 2.3) oluşturmaktadır.



Şema 2.2. Borik asidin demir nanopartikülleriyle mümkün reaksiyon mekanizmaları (Peak, 2003)



Şema 2.3. Borik asitin Cu^{+2} ile oluşturduğu borik asit bakır tuzu

Daha çok reçine üzerinden yürüyen borik asit adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları günümüzde farklı polimerizasyon yöntemleri ve kimyasallarla geliştirilerek birçok alanda rahatlıkla ve etkin bir şekilde kullanılabilmektedir. Bu nedenle özellikle son yıllarda giderek borun önemi ve etkinliğinin anlaşılması ile çalışmalar hız kazanmış olup, ülkemizde bor ve bor bileşenlerinin sulu ortamdan adsorpsiyonu ve elde edilen bu değerli bileşenleri uygun alanlarda kullanmak üzerine çalışmalar devam etmekte ve desteklenmektedir. Literatürden bazı çalışmalara göz atacak olursak;

Bailey ve arkadaşları bor yüklü antibakteriyel ajanlar ve bakterilerin çeşitli kültür şartları altındaki gelişim ve morfolojileri üzerine etkileriyle ilgili çalışmalarını 1980 yılında ortaya koymuşlardır. Bu çalışmayla elde edilen bileşiklerin canlı dışındaki gram negatif bakterilerin enterik grubunda ve hayvan hastalıklarında oldukça güçlü antibakteriyel etki gösterdiği gözlenmiştir.

Sabine ve çalışma arkadaşları (1996), kil ve toprak ile anyon etkileşiminin bor adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Buna göre bor adsorplama aralığı genel olarak bor ve etkileşen rekabetçi anyonların serbest davranışlarına özgü olmakla birlikte rekabetçi anyonların bor adsorpsiyonu üzerindeki artış etkisi fosfat > molibdat > sülfat olarak belirlenmiştir. Ayrıca bor adsorpsiyonunun pH3'ten pH8'e doğru arttığı da çalışmalar sonucu elde ettiği veriler arasındadır.

Qingwen ve çalışma arkadaşları (2004) borik asit ile ahşap yüzeyini koruyucu bir tabaka olarak kaplanmışlar ve yüksek sıcaklıkta borik asitin yangın geciktirici kimyasal mekanizması üzerine odaklanmışlardır. Bu mekanizma fiziksel bir mekanizma olmasına rağmen bazı araştırmalar ile sandalye konformasyon mekanizması öngörülmüştür.

Gazi ve Bıçak (2007) yaptıkları bir çalışmada süspansiyon polimerizasyon yöntemini tercih etmiş ve elde ettikleri küresel formdaki tanecikleri 2-hidroksietiamino propilen glikol fonksiyonları ile modifiye ederek uygun pH aralığında su ortamında seçimli borik asit eldesinde kullanmışlardır.

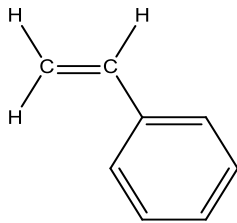
Quan Li ve arkadaşları (2009) tetraetoksisilan, (3-glisidoksipropil) trimetoksisilane ve N-metilglukamin sentezlenen bor seçici fonksiyonel gruplu yeni hibrit jel ve ticari reçine D564 kullanarak bor adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Ardından pH, iyonik şiddet, sıcaklık ve sulu çözeltideki başlangıç bor konsantrasyonu değişimi ile ticari reçine D564 ve hibrit jelin bor adsorplama kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

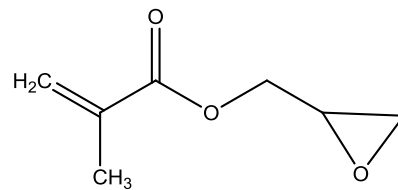
3.1 Kullanılan Kimyasallar

Küresel formu ve morfolojisi kontrol edilmiş poli(stiren-glisidil metakrilat) kopolimerlerinin sentezi süspansiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, tüm reaksiyonlar inert atmosferde (kuru azot gazı altında) gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cam malzemeler sırasıyla asit ve baz banyolarında bekletilmiş, ardından su ve aseton ile temizlendikten sonra kullanılmıştır. Kimyasal transferinde kullanılan kanulalar (uzun transfer iki ucu açık iğneleri) ise aseton ve su ile yıkandıktan sonra 140 °C sıcaklıktaki fırında kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Polimerizasyonda dağıtıcı faz olarak çift distile su kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Aldrich markadır.

Monomer: Reaksiyonda kullanılan glisidil metakrilat (GMA) ve stiren (S) monomerleri içerisinde bulunan hidrokinon metil eter inhibitörünü uzaklaştırmak amacıyla bazik alümina (Merck) kolonundan geçirilerek inhibitör ve safsızlıklardan arındırılmıştır. Monomerler -18 °C sıcaklıklı derin dondurucuda muhafaza edilmişlerdir. Reaksiyon öncesinde degaz işlemine tabi tutularak kullanılmışlardır.



Stiren

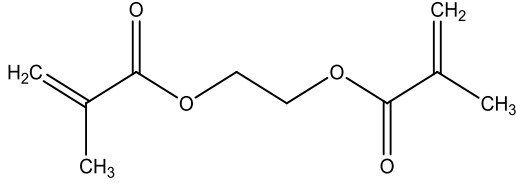


Glisidil metakrilat

Tablo 3.1. Kullanılan monomerlerin kimyasal özellikleri

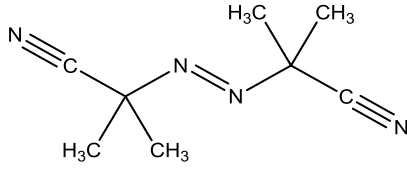
	S	GMA
Lineer Formülü	$C_6H_5CH=CH_2$	$C_7H_{10}O_3$
Mol ağırlığı	104,15 g/mol	142,1546 g/mol
Yoğunluğu	0,909 g/cm ³	1,07 g/cm ³

Çapraz Bağlayıcı: Lateks sentezi çalışmalarında etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.



Etilen glikol dimetakrilat

Başlatıcı: Polimerizasyonda başlatıcı olarak azobis izobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanılmıştır.

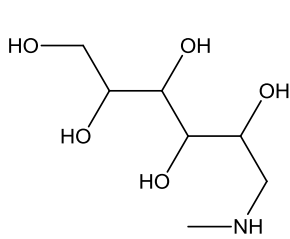


Azobis izobütironitril

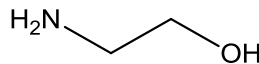
Organik Faz: Dağılan faz (organik) olarak bazı süspansiyon polimerizasyonlarında toluen, 1-heptanol ve sikloheksanol kullanılmıştır.

Stabilizör: Polimerizasyonda stabilizör olarak genel olarak polivinilalkol (PVA) kullanılmakla birlikte PSGMA latekslerinin PGMA ile kaplanması sırasında ise sodyum dodesilsülfat (SDS) kullanılmıştır.

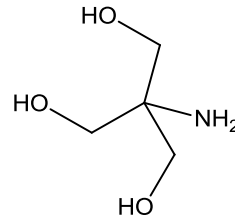
OH- zengin fonksiyonel gruplar: Yüzey fonksiyonel grup zenginleştirmede etanol amin, N-metil-D glukamin ve 2-amino-2-(hidroksimetil)-1,3-propandiol (Tris Base) kullanılmıştır.



N-metil-D-glukamin



Etanol amin



Tris(hidroksimetil)aminometan (THAM)

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Makro boyuttaki gözenekli lateksler Jeol Jsm 5600LV taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir.

3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentez ve modifikasyon sonucu elde ettiğimiz latekslerde borik asidin termal bozunma kromotogramları (Suzuki ve arkadaşları, 1978 ve Coats-Redfern, 1964) TGA cihazı ile incelenmiş olup, borik asidin ayrışma kinetiğinin iki kademe halinde meydana geldiği ve yapıya adsorplanan borik asit miktarı termogravimetrik analiz işlemi sonucu bor oksit olarak tayin edilmiştir.

3.2.3. İnfrared spektrometresi (IR)

Sentezlenen ve modifikasyon sonrası elde edilen latekslerin yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemede ve yapıdaki epoksi halkası açılmasıyla gerçekleşen –OH pikindeki değişimi gözlemlemek amacıyla kullanılmıştır.

4. LATEKS SENTEZİ

4.1 Gözenekli Poli(stiren-Glisidilmetakrilat) Kopolimerlerinin Sentezi

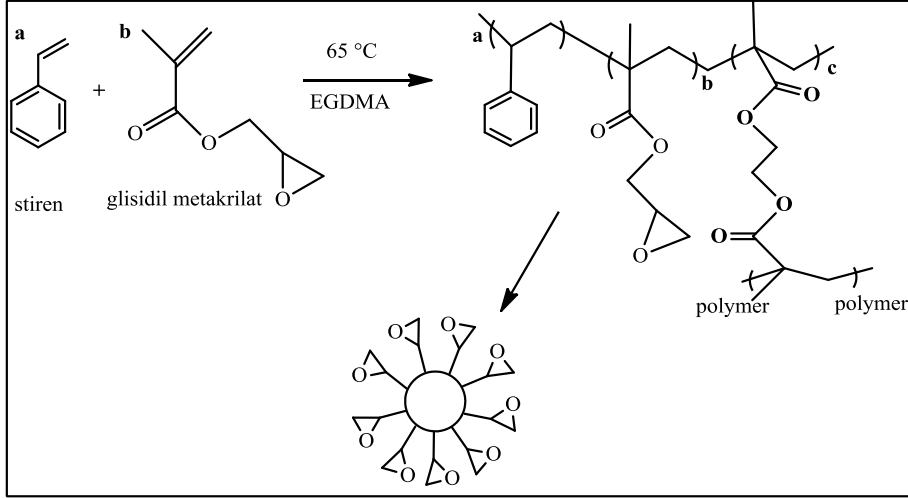
Uygun hacimli cam balon (1) içerisinde ilk olarak Tablo 4.1’de verilen miktarlarda dağıtıcı faz, damlaların birleşmesini önlemek amacıyla stabilizör (PVA), ara yüzey gerilimini düşürmek, sulu fazın yoğunluğunu arttırmaya ve sulu fazdaki monomerin çözünürlüğünü düşürmeye yardımcı olması sebebiyle NaCl ve MgSO₄ konulup degaz işlemine tabi tutularak manyetik karıştırıcı yardımıyla başlangıçta 400 rpm’de karıştırıldı.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen başarılı numuneler ve numunelerde kullanılan kimyasalların miktarları verilmiştir.

Balon (1)	Dağıtıcı Faz (Su)	Stabilizör (PVA)	MgSO ₄	NaCl	
FC1/FC2/FC3	25 mL	0,4 g	0,25 g	0,25 g	
Balon (2)	Dağıtılan Faz (Organik)	S	GMA	EGDMA	AIBN
FC1	10 mL heptanol	2,5 mL	1,5 mL	2 mL	0,04 g
FC2	10 mL sikloheksanol		2,5 mL	4 mL	
FC3	10 mL toluen		2,5 mL	5 mL	

Bir yandan uygun başka bir cam balon (2) içerisine belirtilen miktarda organik faz konularak degaz işlemine tabi tutulup manyetik karıştırıcı yardımıyla 400 rpm hızında karıştırıldı. Bu esnada bir yandan da monomerler, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı uygun hacimli küçük şişelerde degaz işlemine tabi tutulmuş, ardından beşer dakika aralıklar ile önce stiren ardından sırasıyla başlatıcı, glisidil metakrilat ve son olarak çapraz bağlayıcıyı balon (2)’ye kanulalar yardımıyla ilave edilmiştir.

Bu işlemden birkaç dakika sonra balon (2)’deki karışım yine kanulalar aracılığı ile balon (1)’e aktarılmıştır. Bu aşamada karıştırma hızı homojen bir dağılım sağlamak için oldukça önemlidir. Bu nedenle ilk birkaç dakika için karışım, 1400 rpm hızında yapılmış, ardından uygun 1100 rpm seviyesine düşürülerek 65 °C sıcaklığındaki yağ banyosunda bir gece boyunca polimerleşmesi sağlanmıştır (genel şema için bkz Şema 4.1).



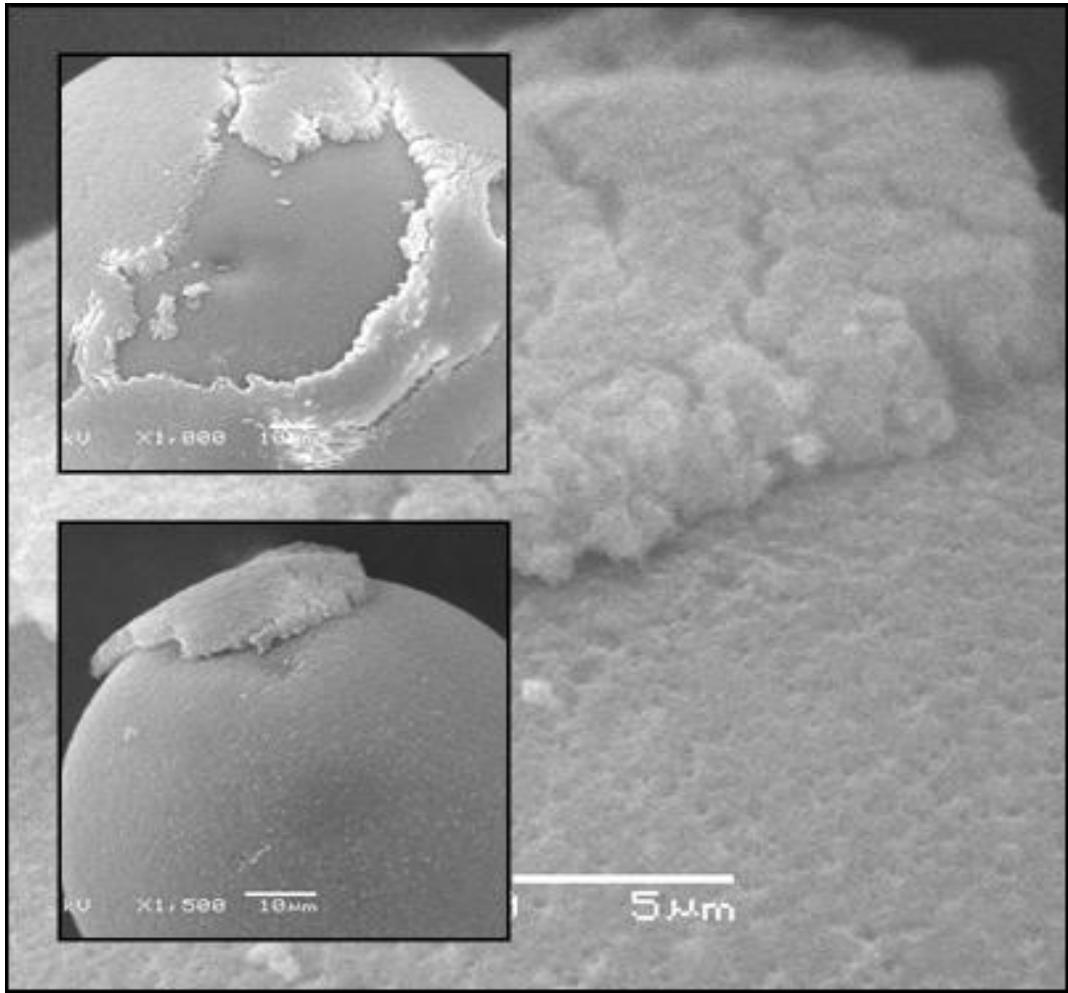
Şema 4.1. Poli(stiren-glisidil metakrilat) latekslerinin oluşum mekanizması

Elde edilen ortalama 0,1 mm çapındaki gözenekli lateksler 10 kez distile su ile yıkanarak yapıdaki safsızlıklardan arındırılmış ve freeze dryer ile iyi bir şekilde kurutulmuştur. Elde edilen ürün dört eşit parçaya bölünmüş ve bunlardan üçü farklı kimyasal ile modifiye edilerek farklı fonksiyonel gruplar içeren lateksler sentezlenmiştir. Ayrıntılardan 4.2.1 konu başlığı altında söz edilecektir.

4.2. Gözenekli Poli(Stiren-Glisidil Metakrilat) Kopolimerlerinin Çekirdek Kaplama Yöntemi Kullanılarak PGMA ile Kaplanması

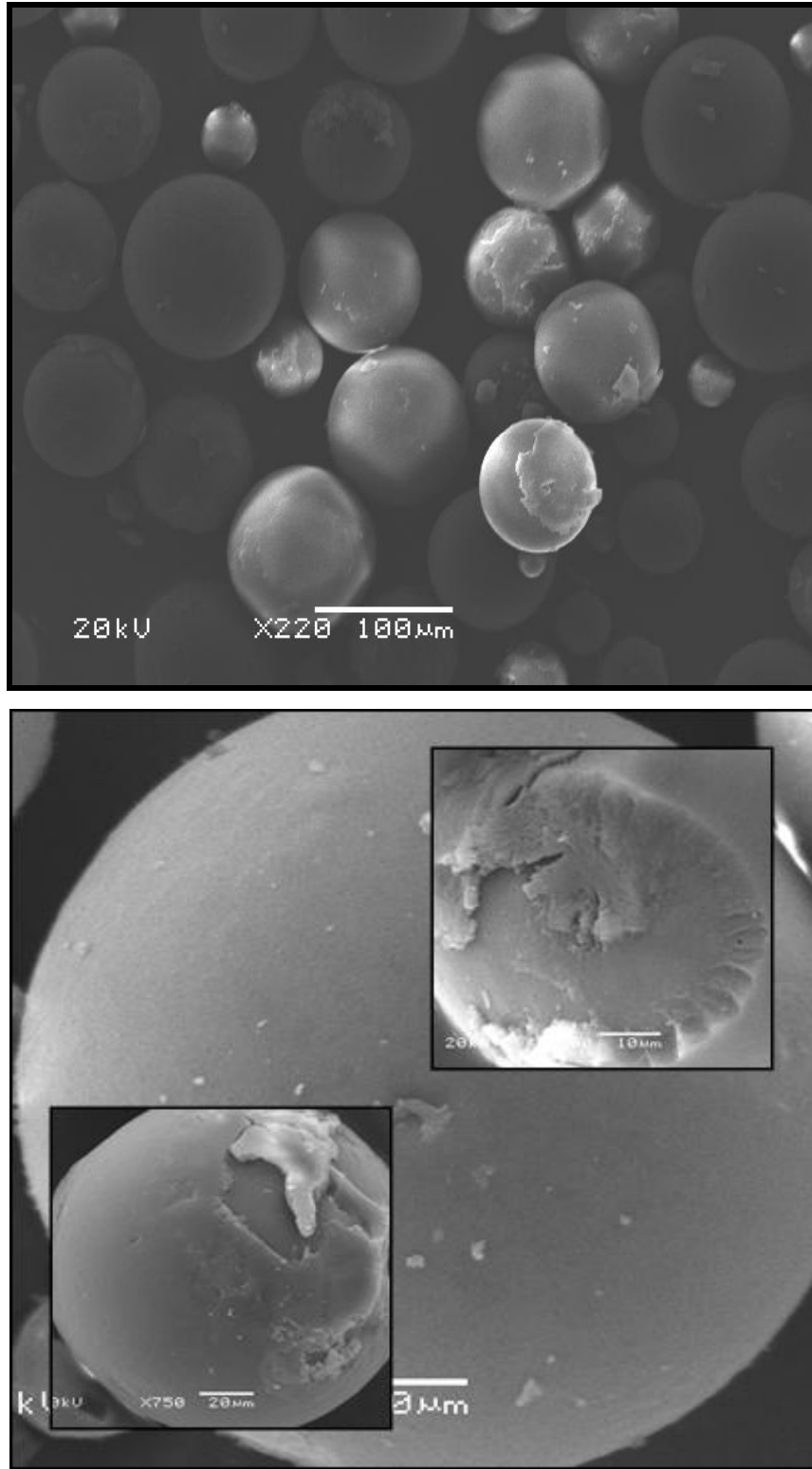
İlk olarak, süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen PSGMA'nın (0,5 g) GMA (1 mL) ve 0,25 mL toluende çözülmüş olan başlatıcıyı emmesi sağlanmıştır. Lateksin GMA ve başlatıcıyı emmesinin ardından (≈ 1 saat), içi 20 mL çift distile su ile dolu 50 mL'lik cam balona aktararak 0,2 g stabilizör (SDS) ve manyetik karıştırıcı eşliğinde 80 °C' sıcaklıkta ve 400 rpm hızında 5 saat boyunca GMA'nın PSGMA lateks çeperinde polimerleşmesi sağlanmıştır. SEM görüntüleri ile PSGMA lateksi çeperinde yer alan PGMA tabaka kalınlığı yaklaşık 2 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.2). Fakat Şekil 4.1'den de anlaşıldığı gibi PGMA'nın lateks yüzeyine fiziksel bağ ile tutunduğu düşünülmektedir. PSGMA lateks çeperini kaplayan PGMA kolay bir şekilde yapıdan ayrılmakta ve yüzey morfolojisi korunmamaktadır. Bu nedenle, aynı çalışma GMA'nın

ortama ilavesinin ardından ortama EGDMA ilave edilerek yaklaşık 2 ile 5 μm kalınlığındaki PGMA'nın yüzeye kimyasal bağla kaplanması sağlanmış, yüzey morfolojisi sağlam -OH zengin CPSGMA lateksler elde edilmiştir (Şekil 4.2). Etkili bir borik asit adsorpsiyonu elde edebilmek için bu yeni lateksler üç farklı fonksiyonel grup ile aşağıda açıklanacağı gibi modifiye edilerek türevlendirilmiştir (Bölüm 4.2.1).

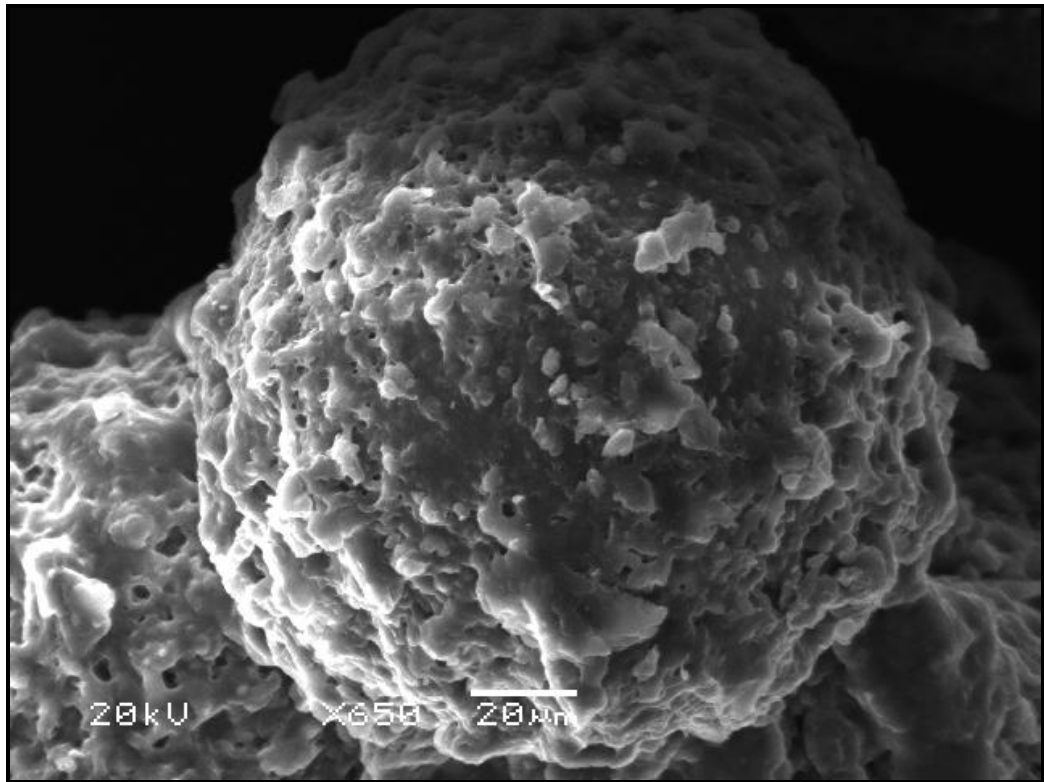
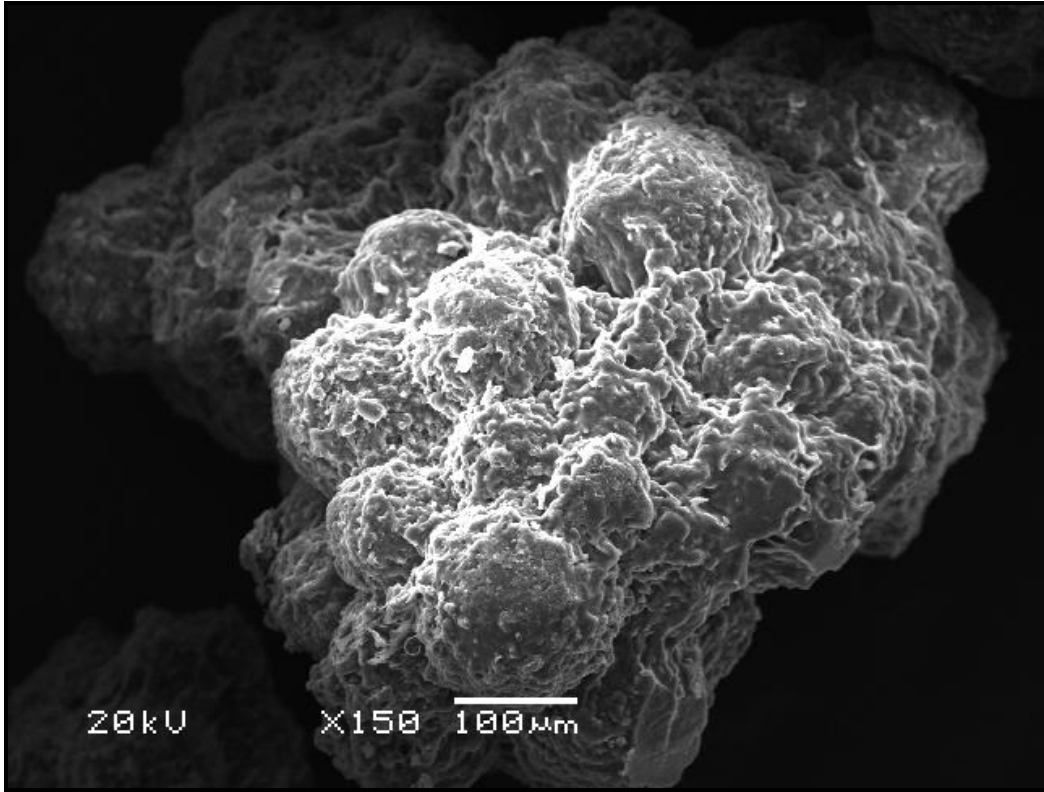


Şekil 4.1. PSGMA lateksinin PGMA ile kaplanması

PSGMA lateks çeperi kaplanmasında dikkat edilmesi gereken bir diğer husus GMA polimerleştirirken ortama stabilizör ilavesinin unutulmamasıdır. Çünkü ortama ilave edilecek olan stabilizör monomer-su ara yüzeyini azaltarak süspansiyonu kararlı hale gelmesini sağlamaktadır. Aksi takdirde birbirine yapışık küreler elde edilmekte (Şekil 4.3) ve yüzey alanı azalan CPSGMA latekslerin BA adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

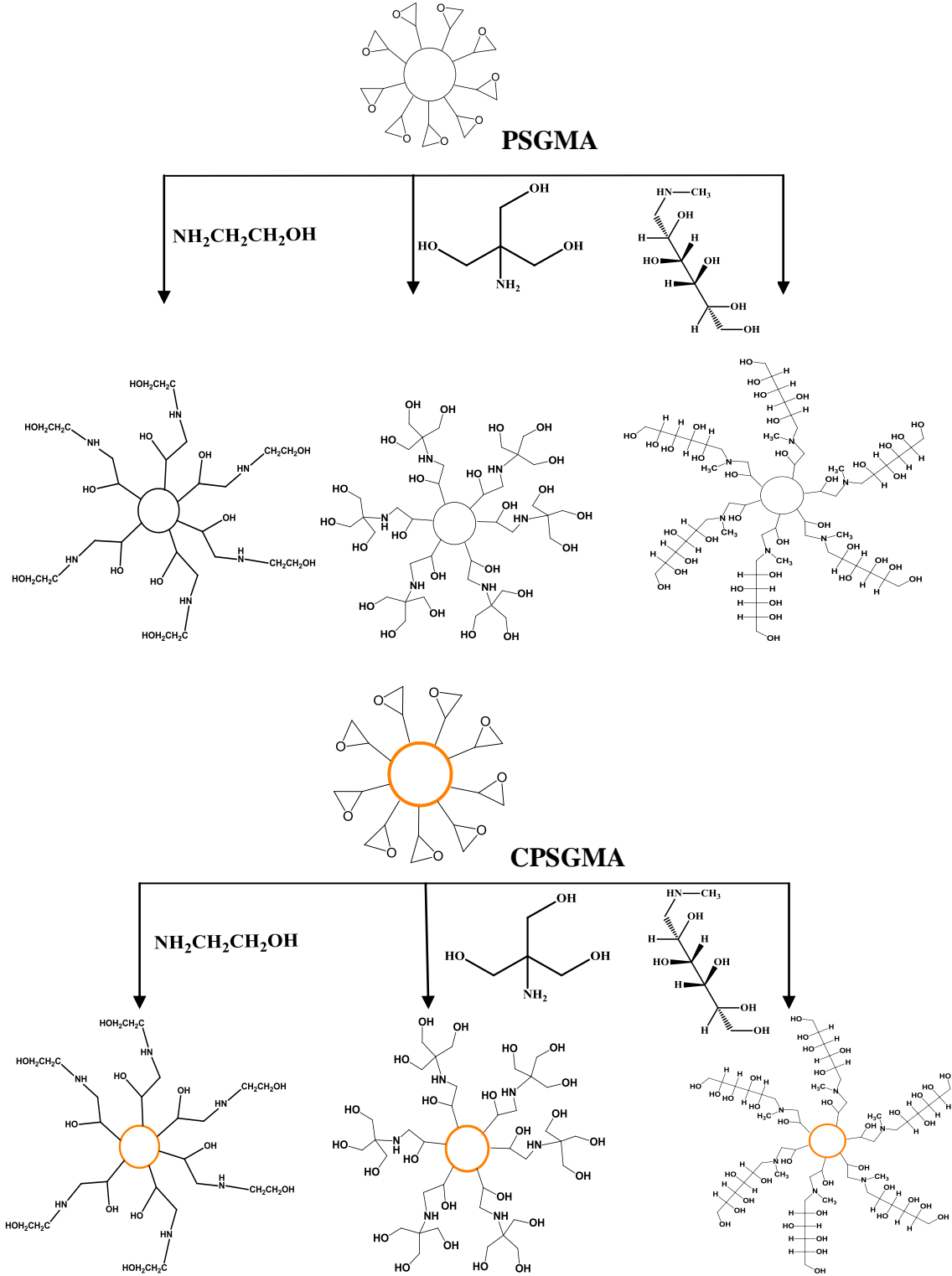


Şekil 4.2. PGMA'nın PSGMA lateks yüzeyine EGDMA çapraz bağlayıcı eşliğinde kaplaması



Şekil 4.3. Ortama stabilizör konulmadan elde edilen kümelenmiş CPSGMA latekslerini göstermektedir.

4.2.1. CPSGMA ve PSGMA Lasteklerinin –OH Zengin Fonksiyonel Gruplar ile Modifikasyonu



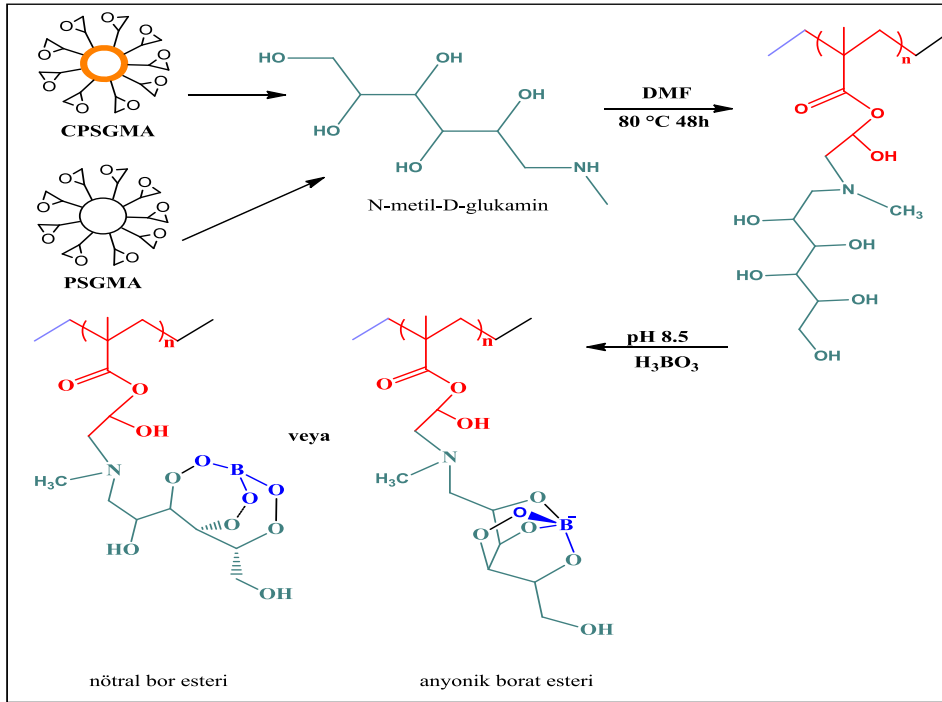
Şema 4.2. PSGMA ve CPSGMA lateklerinin fonksiyonel gruplarla modifiye edilmesi

Borik asit adsorpsiyonunda –OH grubu oldukça spesifik bir gruptur. Bu nedenle CPSGMA ve PSGMA lateks yüzeyi –OH zengin fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek borik asit adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır.

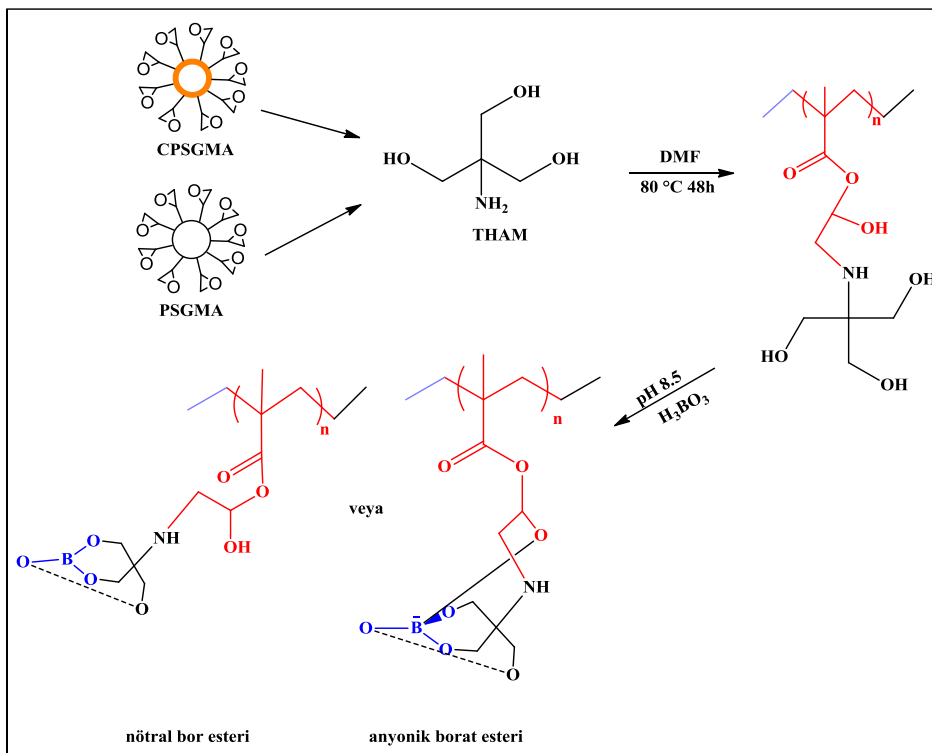
Öncelikle CPSGMA ve PSGMA lateks numunelerinden 0,5'er gram alınarak üç ayrı kontrol grubu oluşturulmuş ve her biri 1 mL etanol amin, N-metil-D-Glukamin veya tris(hidroksimetil)aminometan kullanılarak 80 °C sıcaklıkta 48 saat modifiye edilmiştir (Şema 4.2). Ardından pH 8,5'de 0,05 M'lık borik asit çözeltisinden borik asit adsorpsiyonu yapılmıştır.

4.3 Borik Asit Adsorpsiyonu

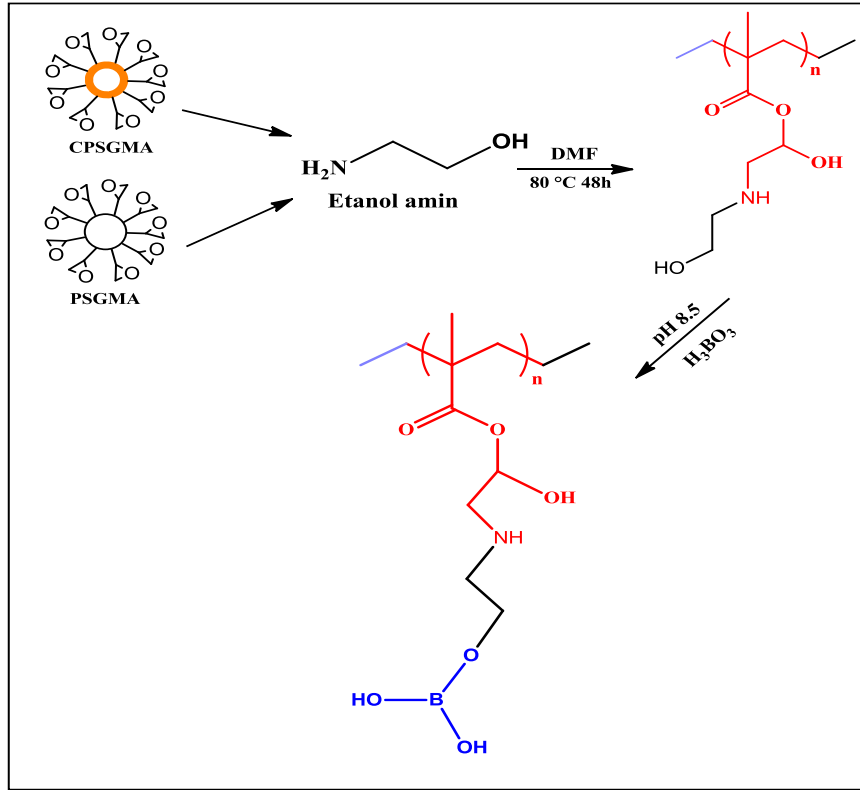
Süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PSGMA ve CPSGMA lateksler amin grubu içeren –OH gruplu fonksiyonel gruplarla ayrı ayrı modifikasyona tabi tutulup, bu amin grubundaki doymamış elektronların epoksi halkasındaki ikincil karbona atak yaparak epoksi halkasını açması sağlanmıştır. Üç veya daha fazla hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip olan moleküller, karşı iyon olarak proton verip borik asit ile nötral borat esteri ya da borat kompleksi oluşturma eğiliminde olup, epoksi halkasının açılmasıyla bazik ortamda (pH 8,5) lateks dispersiyonlarına takılan fonksiyonel gruplardaki hidroksil uçlar üzerinden borik asit adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir (bkz Şema 4.3, 4.4, 4.5). Adsorpsiyon olduğu ve oranı TGA cihazından elde edilen kromotogramlardan belirlenmiştir.



Şema 4.3. PSGMA ve CPSGMA latekslerinin N-metil-D-glukamin ile lateks yüzey modifikasyonu ve borik asit ile adsorpsiyon mekanizması



Şema 4.4. PSGMA ve CPSGMA latekslerinin THAM ile lateks modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyon mekanizması



Şema 4.5. PSGMA ve CPSGMA latekslerinin etanol amin ile lateks modifikasyonu ve borik asit adsorpsiyon mekanizması

4.4. Bakır ve Borik Asit İlişkisinin İncelenmesi

Kalitatif gözlemler sonucunda borik asit içeren MPSGMA ve CPSGMA latekleri bakır ile şelatlaşarak bakırın mavi rengini aldığı (Şekil 4.4), borik asit adsorpsiyonu yapılmayan lateks numunelerinde (Şekil 4.5) ise herhangi bir değişme olmadığı ve bu nedenle orijinal rengi olan beyaz rengini muhafaza ettiği saptanmıştır. Bu bize kalitatif olarak borik asidin yapıya girdiğini gösterir.



Şekil 4.4. Bakır ile kompleks yapan borik asit yüklü lateks örneği



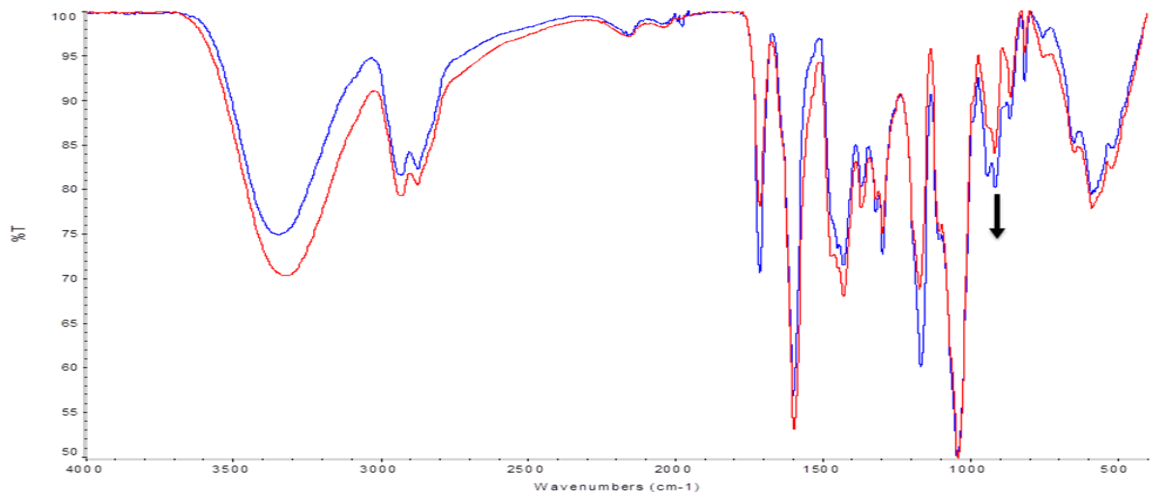
Şekil 4.5. Bakır ile kompleks oluşturmayan yalın haldeki PSGMA lateks örneği

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

Hidroksil fonksiyonları bor bağlamasında spesifik olup, üç ya da daha fazla hidroksil fonksiyonları karşıt iyon gibi proton ile borat kompleks iyon veya nötral bor esterleri şeklinde borik asiti kuvvetli bir şekilde bağlayabilmektedir (Niyazi Bicak , 18 July 2005). Bu temel prensip doğrultusunda poli(stiren-glisidil metakrilat) bazlı latekslerdeki epoksi grubu –OH zengin fonksiyonel gruplar ile reaksiyona sokularak yapı –OH bakımından zenginleştirilmiştir.

Borik asit adsorpsiyonu çalışmaları ilk olarak PSGMA latekslerinden başlanmıştır. Öncelikli olarak 1,0 g PSGMA lateksi alınarak asidik sulu ortamda (pH 2) iki gün süreyle GMA'daki epoksi halkaları açılmış ve her bir GMA biriminde iki -OH içeren yapı elde edilmiştir. Halka açılmasının gerçekleşip gerçekleşmediği ise IR analizinde 3000-3500'de gözlenen –OH pikindeki değişimden anlaşılmış olup ikinci günden sonra net bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.1).

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, epoksi halkalarının asit yardımı ile açılması sırasında pH'tan etkilenecek yapıdan uzaklaşma ihtimalidir. Yapıda epoksi grubunun korunup korunmadığını anlamak için ise IR spektroskopisinde yaklaşık 920 cm^{-1} 'de (Yu. M. Evtushenko, April 2003) karşılık gelen ve epoksi grubunu simgeleyen pike bakmak yeterlidir.



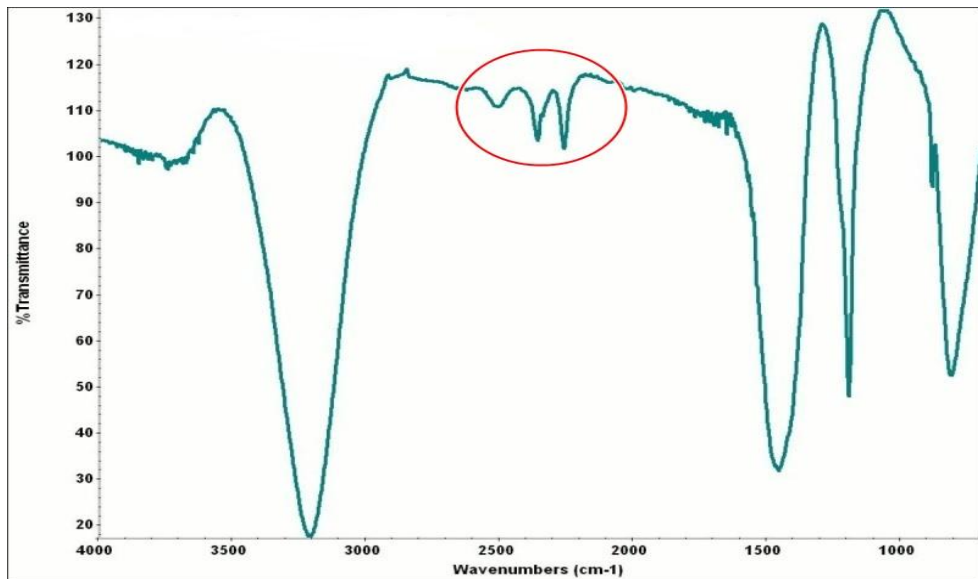
Şekil 5.1 IR spektroskopisine göre pH 2'de –OH pikindeki güne bağlı değişim

Ardından epoksi halkaları açılmış olan PSGMA lateksi hazırlanan 0,05 M'lık borik asit çözeltisine konulmuş ve pH 8,5'e ayarlanmıştır. İki gün sonra TGA analizi sonucunda PSGMA lateksine % 0,5 oranında bor oksit yüklendiği gözlenmiştir.

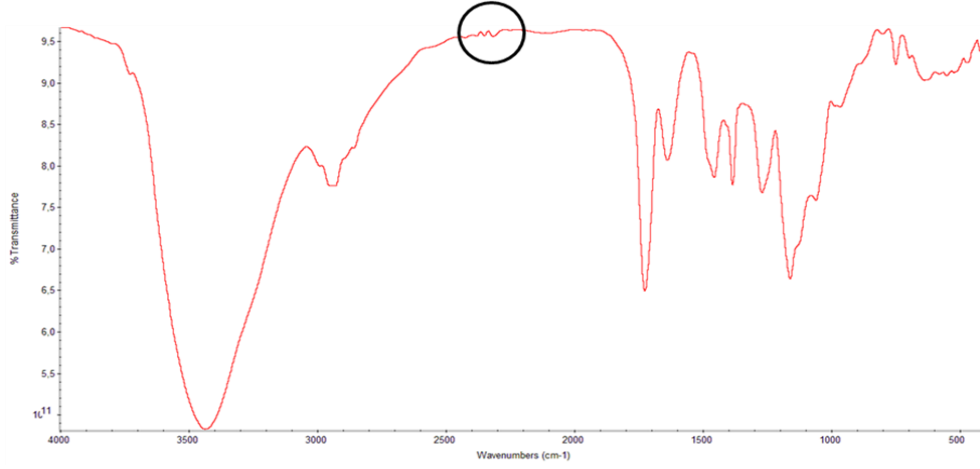
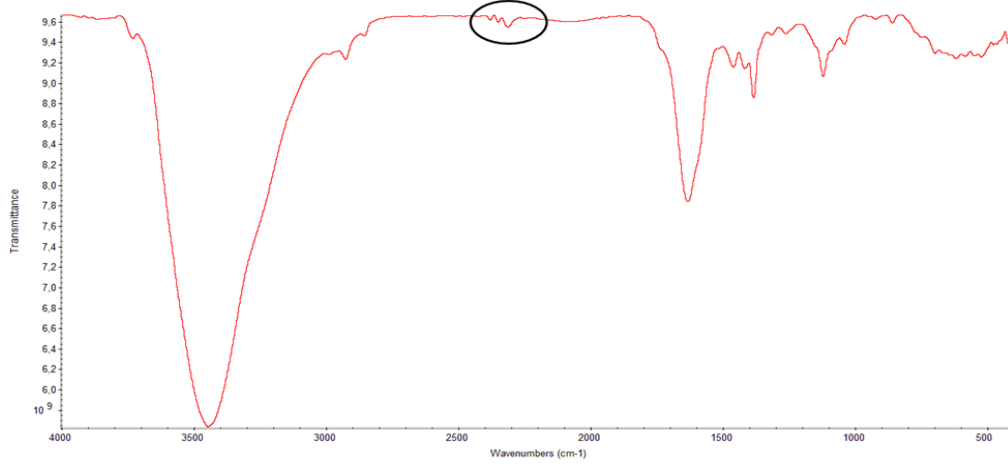
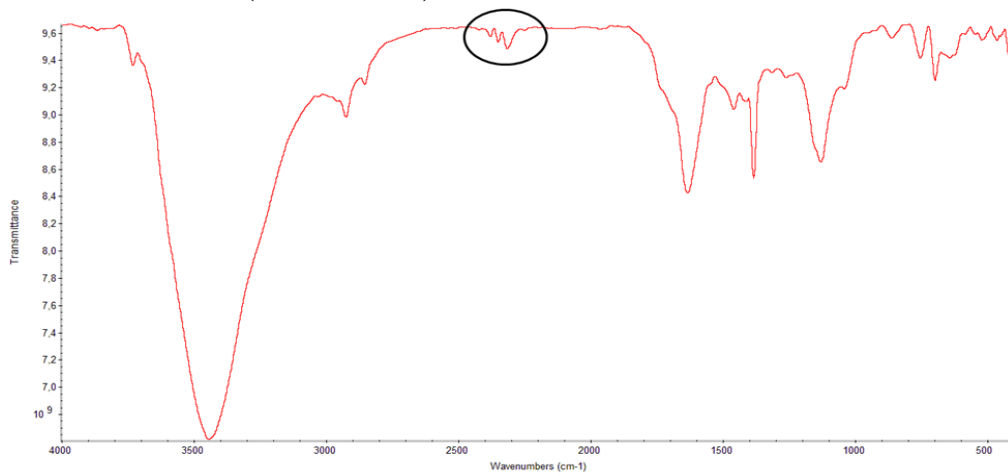
Bunun üzerine yapı borik asit adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla -OH zengin kimyasallarla modifiye edilmiştir. Devamında borik asit (BA) adsorpsiyonu için 0,05 M'lık borik asit çözeltisine konulan numuneler ikinci günün sonunda IR ile karakterize edilmiş olup, 2300'de spesifik BA pikine rastlanmıştır (Şekil 5.2).

Spesifik borik asit piki şekil 5.2' de gösterilmiş olup, IR sonuçlarında borik asit adsorpsiyonuna tabi tutulmamış numunelerde herhangi bir spesifik borik asit pikine rastlanılmazken, borik asit adsorpsiyonuna tabi tutulan numunelerde yaklaşık 1062-1015 cm^{-1} 'te BO_4 (Derek Peak, 2003) ve 2259, 2359 ve 2514 cm^{-1} de (E. F. Mendelev, 2007) spesifik bor piklerine rastlanılmıştır.

TGA sonuçlarının da desteklediği gibi modifiye yapılmamış halde borik asit adsorpsiyonu çalışılan PSGMA latekslerindeki adsorpsiyon kapasitesi, modifiye edilen MPSGMA ve CPSGMA latekslerine göre oldukça düşüktür (Tablo 5.1). Bunun sebebinin lateksin iç kısımlarında istenildiği kadar borik asit ile kompleks oluşmamasına bağlanırken, çeperde PGMA olduğu durumda borik asit adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir.



Şekil 5. 2 Borik asit IR spektrumu

PSGMA (etanol amin)**MPSGMA (N-metil-D-glukamin)****CPSGMA (Etanol amin)**

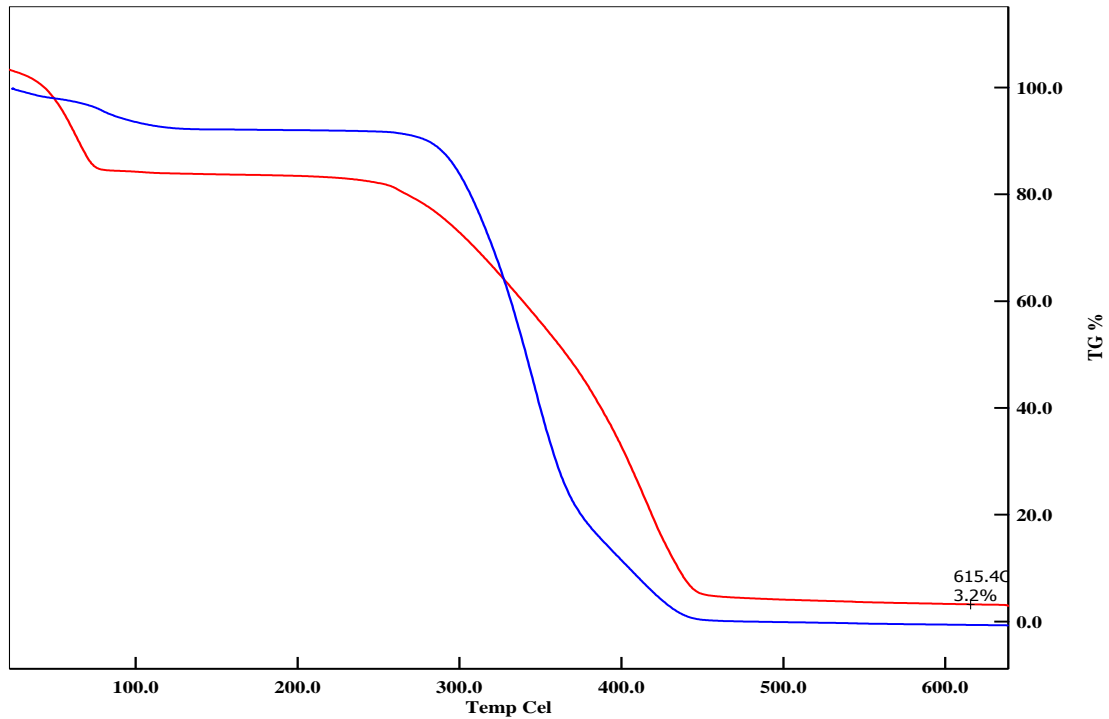
Şekil 5.3. Latekslerin çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifiyesi ve borik asit adsorpsiyonu sonrası IR'deki spesifik bor pikleri

Tablo 5.1. Modifiyesiz PSGMA lateksi ile farklı fonksiyonel gruplar ile ayrı ayrı modifiye edilen MPSGMA ve CPSGMA latekslerindeki adsorplanan borik asitin TGA'ya göre % bor oksit miktarı

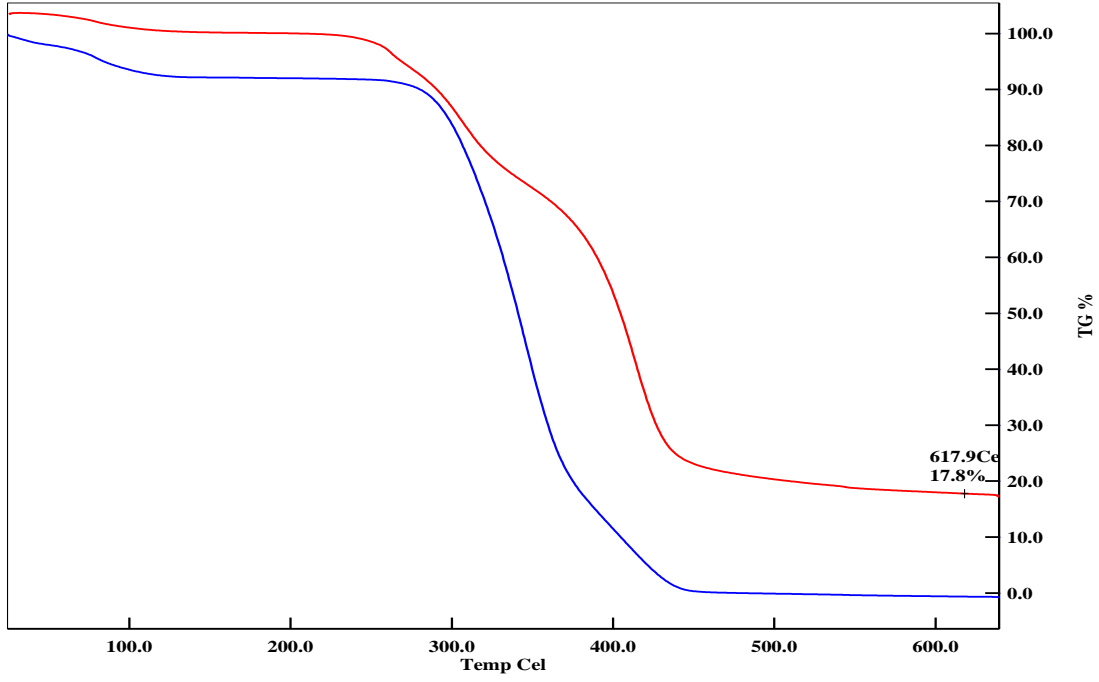
	PSGMA	PSGMA	PSGMA
% Bor oksit miktarı	0	0,5	3,2

	MPSGMA N-metil-D- glukamin	MPSGMA THAM	MPSGMA Etanol amin
% Bor oksit miktarı	10	6,3	9,9

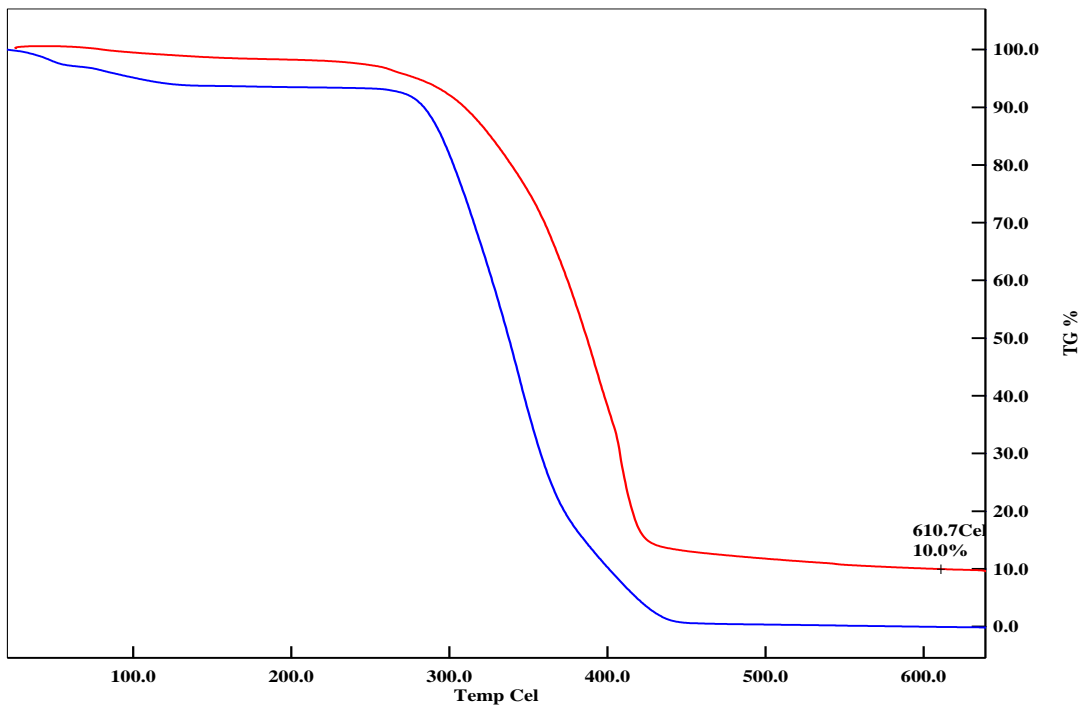
	CPSGMA N-metil-D-glukamin	CPSGMA THAM	CPSGMA Etanol amin
% Bor oksit mik.ı	6,9	5,7	17,8



Şekil 5.4. TGA'ya göre, PSGMA latekslerinin herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan borik asit adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kalan %bor oksit miktarı



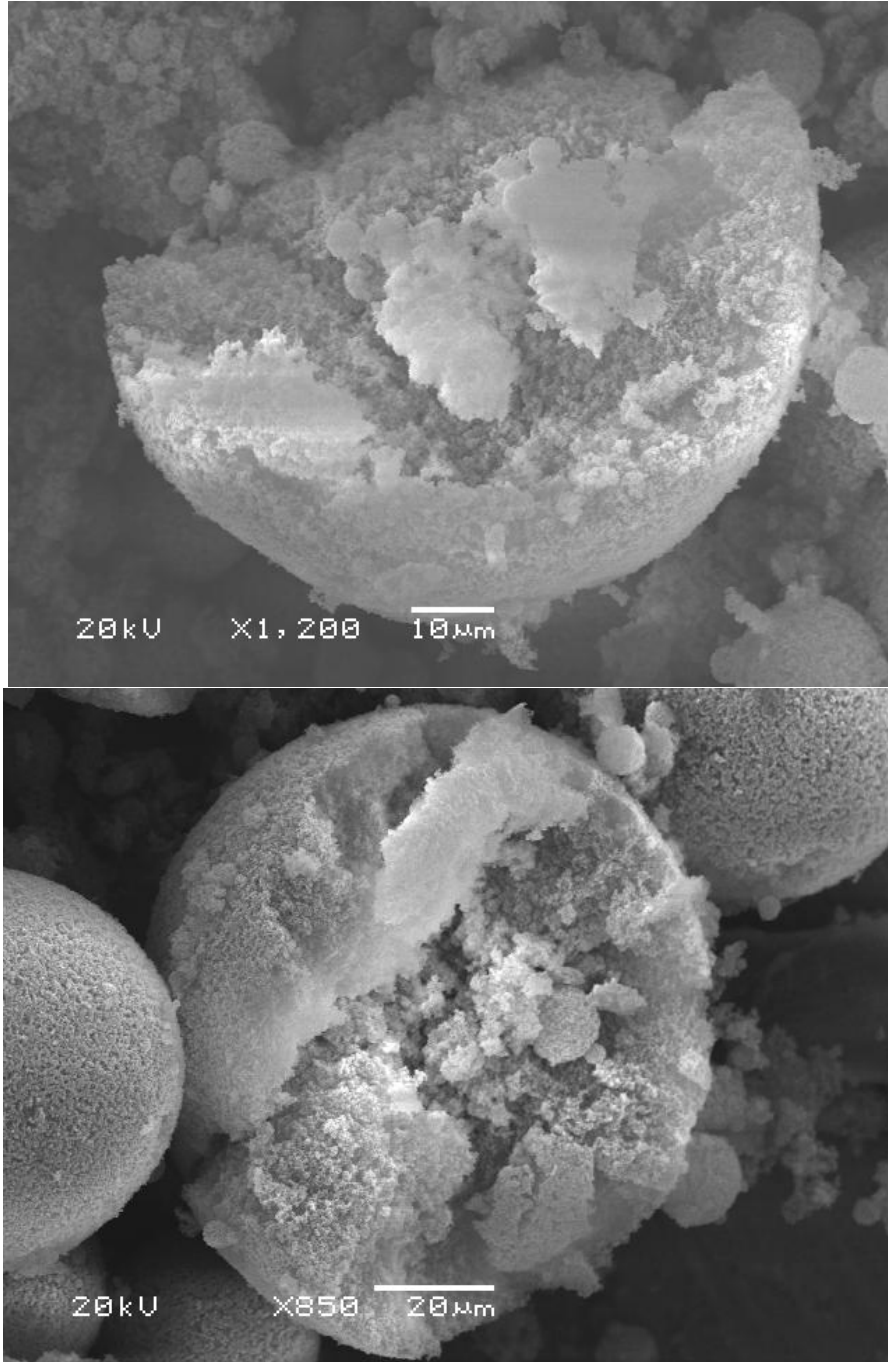
Şekil 5.5. TGA'ya göre, CPSGMA lateksinin etanol amin ile modifikasyonu sonucu borik asit adsorpsiyonunun öncesi ve sonrasında kalan % bor oksit miktarı



Şekil 5.6. TGA'ya göre, MPSGMA latekslerinin N-metil-D-glukamin ile odifikasyonu sonucu borik asit adsorpsiyonunun öncesi ve sonrasında kalan %bor oksit olarak

Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5'te PSGMA, MPSGMA ve CPSGMA latekslerinin borik asidi adsorplamadan önceki temel hali ile adsorplama sonrası kalan bor oksit yüzdeleri TGA ile karakterize edilmiştir. Bu değerlere göre CPSGMA ve MPSGMA latekslerinin PSGMA latekslerinden çok daha iyi adsorplama kapasitesine sahip olduğu anlaşılmıştır.

Reaksiyonda dikkat edilmesi gereken bir diğer hususta çapraz bağlayıcı miktarı olmaktadır. EGDMA miktarının fazla olması yapıda çapraz bağlanmayı arttırarak reaksiyonun jelleşmeye gidilmesine yol açarken, az miktarda olması ise polimerizasyon sırasında sağlam morfolojide PSGMA latekslerinin sentezlenmemesine (Şekil 5.6), farklı çözücü ve pH ortamında dayanıklı bir şekilde kalmamasına neden olmaktadır. Bu nedenle EGDMA/monomer oranı için 2/1 en ideal durumdur.

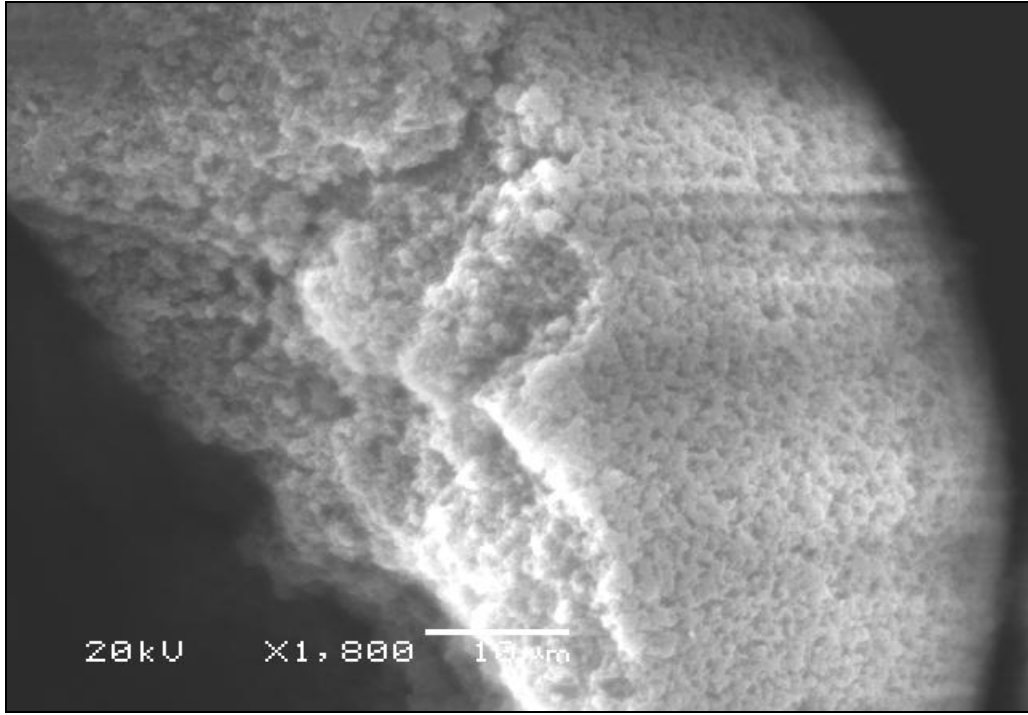


Şekil 5.7. EGDMA/ monomer oranı < 2 olduğu durumlar

Buna ek olarak reaksiyonda kaplama sırasında az miktarda GMA kullanılması, yüzeyin tamamen kaplanamamasına neden olurken, fazla miktarda kullanılan GMA'nın ise reaksiyonun 3D ağ örgülü yapıya gitmesine neden olmaktadır. Bu nedenle uygun oranda GMA kullanımı ile yapıdaki epoksi halkasının açılması ve farklı kimyasallarla etkileştirilmesi ile lateksin -OH zenginleşmesi sağlanarak bor adsorplama kapasitesi

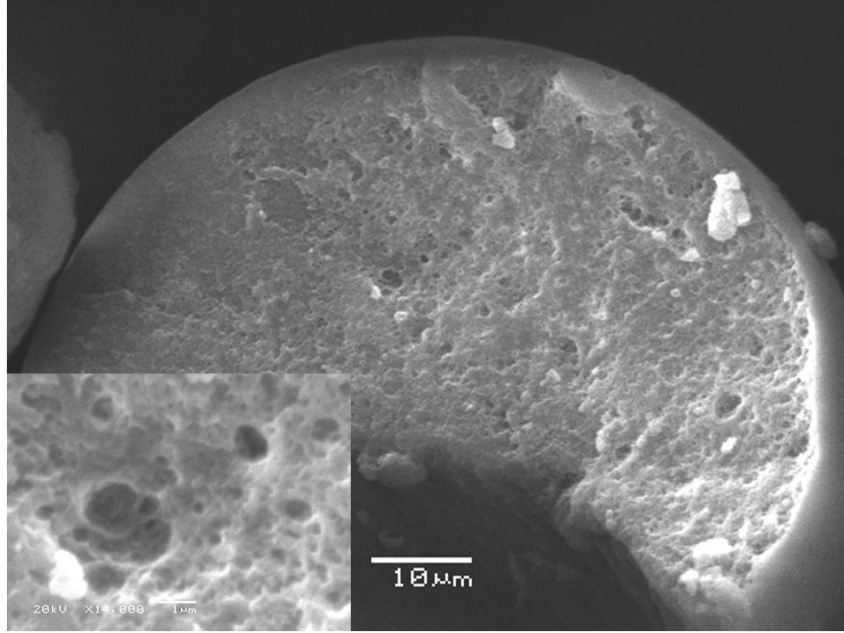
arttırılabilmektedir. Bu nedenle GMA miktarı borik asit adsorpsiyonu açısından oldukça önem taşımaktadır.

Ayrıca kullandığımız organik faz cinsinin elde sentezlenen poli(stiren-co-glisidil metakrilat) latekslerinin adsorpsiyon çalışmaları üzerinde pek bir etkisi gözlenmezken, gözenek boyutu üzerine etkisi oldukça büyüktür. Düz zincirli alkollerle ve çeşitli organik çözücülerle nanometre ebatında gözenekli yapılar elde edilirken (Şekil 5.7/ 5.9), sikloheksanol gibi halkalı yapıli alkollerle yaklaşık 0,2 μm ebatında gözenekli (Şekil 5.8) lateks yapıları elde etmek mümkündür.

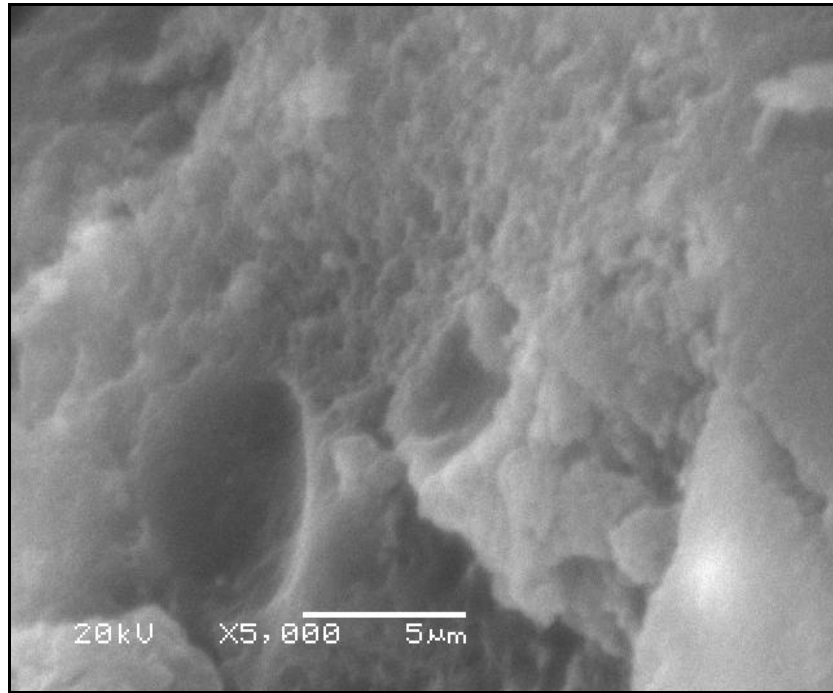


Şekil 5.8. Heptanol organik fazında sentezlenen PSGMA lateksi

Ayrıca PSGMA latekslerinin sentezi sırasında, literatürdeki birkaç makaleden esinlenerek su/organik faz kuramında, ortama dağıtıcı faz olarak iki farklı türde organik faz konularak uygulanan polimerizasyon prosesinde farklı morfolojide PSGMA lateksleri elde edilmesinden dolayı bu yöntemden vazgeçilmiştir.



Şekil 5.9. Sikloheksanol organik fazında sentezlenen PSGMA lateksi



Şekil 5.10. Toluene organik fazında sentezlenen PSGMA lateksi

GENEL SONUÇ

Bu tez kapsamında, süspansiyon yöntemi ile sentezlenen gözenekli PSGMA lateksleri ve karakterizasyonları kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda toplu bir şekilde verilmiştir.

- ❖ PSGMA lateks sentezinde lateks morfolojisi ve ebat dağılımı üzerinde kullanılan karıştırıcının ebat ve yapısı dışında, karıştırma hızının da son derece önemli olduğu gözlenmiştir. 1100 rpm karıştırma hızında yaklaşık olarak 100 µm çapında lateks küreleri elde edilirken, 500 rpm karıştırma hızında yaklaşık olarak 400 µm çapında küreler elde edilmiştir.
- ❖ PSGMA lateks sentezi sırasında $2,5 < \text{su/ organik faz oranının} < 1,5$ aralığı dışında oluşan polimerlerin kümelenmesine neden olmaktadır.
- ❖ Genel bilgiler kısmında verilen reaksiyonlardan demir nanopartikülleri ve bakır ile kantitatif denemeler gerçekleştirilmiş olup, bunun sonucunda borik asit yüklü MPSGMA ve CPSGMA demir nanopartiküllerini 24 saatten daha kısa sürede adsorplayabildiği, yalın haldeki PSGMA latekslerin ise biraz daha uzun sürede adsorpsiyon yaptığı gözlemlenmiştir.
- ❖ TGA analizleri sonucunda PSGMA latekslerinin tek başına borik asit adsorpsiyonunda yetersiz olduğu, fakat çeşitli fonksiyonel gruplarla bu lateksler modifiye edilerek veya PGMA ile kaplanarak borik asit adsorpsiyon kapasitesinin ciddi oranda arttığı görülmektedir (bkz Tablo 5.1).
- ❖ Yine TGA analizi sonucunda borik asit adsorpsiyon yüzde başarı değerleri, modifikasyon edilen fonksiyonel gruplar ile, sırasıyla etanol amin > N-metil-D-glukamin > tris(hidroksimetil)aminometan şeklindedir. Etanol amin türevli latekslerin adsorpsiyonda diğerlerinden daha başarılı olmasının nedeni, onun amin grubu üzerinde sterik engelin diğerlerine göre daha az oluşudur denilebilir.
- ❖ Borik asit katkılı lateksler genel itibariyle yangın geciktirici ve ahşap koruyucu ajan olmanın yanı sıra biyoteknolojiyi de kapsayan birçok alanda kullanılabilir. Sentezlenen ve modifiye edilen lateksler oldukça iyi borik asit adsorpsiyonu göstermelerine rağmen, lateks çaplarının büyük olmasından dolayı şuan için uygun bir uygulama alanında kullanılamamaktadır.

- ❖ Bu açıdan hem yüzey alanı artışı sağlamak hem de uygulamada etkinlik açısından ebatların küçültülmesi gerekmektedir. Yakın gelecekte emülsiyon polimerizasyonu ile daha küçük çaplı borlu latekslerin sentezi çalışılacaktır.

KAYNAKÇALAR DİZİNİ

Balcı, S., Eren E., 2012, Boron oxide production kinetics using boric acid as raw material, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 11091–11096

.

Barranco, W.T., Eckhert, C.D., 2006, Cellular changes in boric acid-treated DU-145 prostate cancer cells, *British Journal of Cancer*, 94, 884 – 890.

Bicak, N., Gazi, M., Senkal B.F., 2005, Polymer supported amino bis-(cis-propan 2,3 diol) functions for removal of trace boron from water, *Reactive & Functional Polymers*, 65, 143-148.

Brooks, B., 2010, Suspension Polymerization Processes, *Chem. Eng. Technology*, 33, 1737–1744.

Crangle, R.D., 2013, Mineral commodity summaries, U.S. Geological Survey, 32-33

Devlet Planlama Teşkilatı (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Raporu, 2001.

Evtushenko, Yu.M., Ivanov, V.M., Zaitsev, B.E., 2003, Determination of epoxide and hydroxyl groups in epoxide resins by IR spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry*, 58, 4, 347-350.

Mendelev, E.F., Komarevskaya, A.Sh., 2007, Ir spectroscopy study of the phase composition of boric acid as a component of glass batch, *Springer Science + Business Media*, 64, 8-12.

Sevim F., M. Bilen, dehydration kinetics of boric acid using thermogravimetric data.

Goldberg, S., 1997, Reactions of boron with soils, *Plant and Soil*, 193, 35–48.

Goldberg, S., Suarez, D.L., Basta, N.T., Lesch, S.M., 2004, Predicting boron adsorption isotherms by midwestern soils using the constant capacitance model, *Soil Sci. Soc. Am.*, 68, 795–801.

KAYNAKÇALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Gottlieb, H.E., Kotlyar, V., Nudelman, A., 1997, NMR Chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities, *J. Org. Chem.*, 62, 7512-7515.

Hall, D.G., 2005, Structure, properties, and preparation of boronic acid derivatives. Overview of their reactions and applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Hammond, P., 2006, Processing approaches: Emulsion polymerization processes.

Hugo, E., Gottlieb, V.K., Nudelman, A., 1997, NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities, *J. Org. Chem.*, 62, 7512-7515.

Ito, S.K.K., 2005, Dispersion polymerization, *Adv Polym Sci.*, 175, 299–328.

Santos, J. C., 2008, Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions, *Brazilian J. Chem. Eng.*, 25, 399 - 407.

Kawaguchi, S., Ito, K., 2005, Dispersion polymerization, *Adv. Polym. Sci.* 175, 299–328.

Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, J., Savaşçı, T., Tolun, R., 1998 , Akışkan yatakta bor oksit üretim teknolojisinin geliştirilmesi, Tübitak Araştırma Merkezi.

Kocakuşak, S., Köroğlu, H.J., Tolun R. , 1998, Drying of wet boric acid by microwave heating, *Chem. Eng. Proc.*, 37, 197–201.

Lendlein, A., Philipp, B., 2011, Polymers in the Berlin–Brandenburg Region: A Brief Review on the History on the Occasion of the 20th Anniversary of the German Reunification, *Macromol. Chem. Phys.*, 212, 000–000.

Odian, G., 2004, Principles of polymerization, John Wiley & Sons, Inc.

Okay, O., 2008, Polimerik malzemelerin bugünü ve yarını.

Özbayoğlu, Ş., 1995, Separation of ulexite from colemanite by calcination minerals engineering, 8, 697-704.

KAYNAKÇALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Peak, D., Luther, G., Sparks, D., 2003 , ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2551–2560.

Scorei, R.I., Popa, R., 2010, Boron-containing compounds as preventive and chemotherapeutic agents for cancer, *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 10, 346-351.

Cui, Q., Muscatello, M., Asher, S., 2009, Photonic crystal borax competitive binding carbohydrate sensing motif, *The Royal Society of Chemistry*, 134, 875–880.

Rahman, I., 2009, Removal of boron from produced water by co-precipitation/adsorption for reverse osmosis concentrate, Master of Science in Civil and Environmental Engineering, The Faculty of California Polytechnic State University, 116 p. (unpublished).

De Bussetti S.G., Ferreiro E.A., Helmyh A.K., 2004, Predicting boron adsorption isotherms by midwestern soils using the constant capacitance model, *Soil Sci. Soc. Am.*, 68, 795–801

Santos, C.N., Lopes, M.M., Reis, Giudici R., Sayer,C., Machado R.A.F., Araújo, P.H.H., 2008, Comparison of Techniques for the Determination of conversion during suspension polymerization reactions, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 399 - 407.

Scorci, I.R., Popa, R., 2010, Boron-containing compounds as preventive and chemotherapeutic agents for cancer, *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 10, 346-351.

Sevim F., Okur H., Demir F., Termogravimetrik verilerden borik asitin dehidratasyon kinetiği dehydration kinetics of boric acid using thermogravimetric.

Stille, J.K., 1981, Step-growth polymerization, *Journal of Chemical Education*, 58, 11.

KAYNAKÇALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Su, W.F., 2013, Principles of polymer design and synthesis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Şener, S., Ozbayoglu, G., 1995, Separation of ulexite from colemanite by calcination, Minerals Engineering, 8, 697-704.

Tong, Z., 2007, Water-based suspension of Polymer Nanoclay Composite Prepared via Miniemulsion Polymerization, Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology.

Tübitak Bor Raporu, 2013.

Viswanathan, A., Carothers W., 2010, More than the inventor of nylon and neoprene, World Patent Information, 32, 300–305.

Yiğitbaşıoğlu, H., 2004, Türkiye için önemli bir maden: Bor, Initial submission.

Zugenmaier, P., 2009 ,Contribution to the historical development of macromolecular chemistry - exemplified on cellulose, Cellulose Chem. Technology , 43 (9-10), 351-378.