



**SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE GÖZENEKLİ SİTREN
DİVİNİL BENZEN (SDVB) KOPOLİMERİ SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Esra İNCE ÖZSOY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2014

Esra İNCE ÖZSOY tarafından hazırlanan “SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE GÖZENEKLİ SİTREN DİVİNİL BENZEN (SDVB) KOPOLİMERİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Göksel ÖZKAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Başkan : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Üye : Prof. Dr. Gülay ÖZKAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Tez Savunma Tarihi: 22/08/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,
- aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esra İNCE ÖZSOY

22/08/2014

SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE GÖZENEKLİ SİTREN DİVİNİL BENZEN (SDVB) KOPOLİMERİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Esra İNCE ÖZSOY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2014

ÖZET

Endüstride ve günlük hayatta oldukça yaygın olarak kullanılan stiren divinil benzen özellikle membran teknolojilerinde, membrana dayalı biyoreaktörlerde kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca, süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen sitren divinilbenzen küresel tanecikler, iyon değiştirici polimerlerin temelini oluşturur. Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu ile yüksek gözenekli kopolimer üretmek amacıyla farklı divinil benzen (DVB) oranlarında, farklı çözücü yüzdeleri ve amonyak boran katkılarında çapraz bağlı gözenekli sitren divinil benzen (SDVB) kopolimerleri sentezlendi ve karakterize edildi. Bu amaç doğrultusunda süspansiyon polimerizasyonunda radikal başlatıcı olarak benzol peroksit, stabilizatör olarak polivinil alkol (PVA) ve sodyum hidroksit (NaOH), organik çözücü olarak ikili toluen-hekzan karışımı kullanılmıştır. Ayrıca başlatıcıya katkı olarak gözenekliliği artırmak amacıyla farklı miktarlarda amonyak boran (AB) kullanılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalarda süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılmış ve polimerizasyon tepkimesi azot atmosferinde, 80 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Parametrik çalışmalar sonucu elde edilen kopolimer küreciklerinin yüzey alanı ve gözenekliliği (BET), Fourier transform infrared spektrometrisi (FTIR), partikül boyut dağılımı, yaş yöntem ile şişme tayini gibi bazı özellikleri belirlenmiş ve polimer dönüşümleri hesaplanmıştır. Deneyler sonucunda sentezlenen kopolimerlerin yüzey alanları ve gözenekliliklerinin değişimleri incelenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerde AB'nin gözenek oluşumuna ve partikül boyut dağılımına katkı sağladığı, DVB yüzdesinin artmasıyla polimer verimi artarken şişme yüzdelерinin azaldığı belirlenmiştir. Design Expert 8.0.7.1 (deneme sürümü) paket programı altındaki cevap yüzey yöntemi (CYY) kullanılarak iki seviyeli faktoriyel deneysel tasarım yöntemine göre optimum sentez koşullarının % 90 DVB; 0,05 g amonyak boran; %200 çözücü miktarında olduğu hesaplanmış ve bu koşullarda sentezlenen kopolimerlerin BET yüzey alanını 156 m²/g olarak ölçülmüştür. Asetonla yüzey modifikasyonu sonucu bu değer 274 m²/g değerine arttırılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelime : SDVB kopolimer, Süspansiyon polimerizasyonu
Sayfa Adedi : 84
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POROUS STYRENE DIVINYLBENZENE
(SDVB) COPOLYMERS WITH SUSPENSION POLYMERIZATION

(M.Sc. Thesis)

Esra İNCE ÖZSOY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2014

ABSTRACT

Styrene divinyl benzene which is used widely in industry and daily life, now found an area of usage especially in membrane technologies and bioreactors with membrane. Moreover, SDVB spherical beads, which are obtained by suspension polymerization, compose the bases of ion exchanging polymers. In this study, with suspension polymerization in different DVB proportions and in different ϕ percentages, ammonium boran added crosslinked macropore DVB copolymers are synthesized and characterized. In that purpose, in suspension polymerization, benzoylperoxide as radical initiator, polyvinyl alcohol (PVA) as stabilizer, sodium hydroxide (NaOH), toluene as organic diluent and hexane are used. In addition to initiator, different quantities of ammonia borane (AB) are used to increase porosity. In experimental studies, suspension polymerization is used and polymerization reaction is carried out under nitrogen atmosphere, 80 °C and under atmospheric pressure. As results of parametric studies, the surface area of spherical beads and porosity (BET), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), particle size distribution, by wet method, swelling analysis are done and polymer efficiency are calculated. After experiments, surface area variations and porosity variations of synthesized copolymers are investigated. It is seen that synthesized copolymers contribute to pore generation and particle size distribution, as DVB percent increases, polymer efficiency increases but swelling percent decreases. By using Design Expert 8.0.7.1 (trial version) RSM (Response Surface Method), according to two level factorial experimental design method, optimum conditions were found at 90% DVB; 0.05 g ammonia borane; 200% solvent quantity and under these conditions synthesized copolymers' BET surface area was found as 156 m²/g. As a result of surface modification with acetone, this value is increased to 274 m²/g.

Science Code : 912.1.094
Keywords : SDVB copolymers, Suspension polymerization
Page Number : 84
Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen hocam Arş. Gör. Derya ÖNCEL ÖZGÜR'e ayrıca beni hiç yalnız bırakmayan ve o güzel kalbiyle bana huzur veren canım dostum, kardeşim Yük. Müh. Tayyibe ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım aşamasında engin bilgileriyle beni yönlendiren bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatını bana ve kardeşime adayan, kucağı bu dünyadaki en güvenli sığınağım olan, ona her seslenişimde ya acımı dindiren ya sevgimi çoşturan biricik canım annem Nursel İNCE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tanıştığımız ilk günden beri her daim yanımda var olarak hayatımı güzelleştiren ve maddi manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, hayattaki en büyük şansım, mutluluk ve huzur kaynağım biricik eşim Cüneyt ÖZSOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Polimerler.....	5
2.2. Polistiren	7
2.2.1. Stirenin kopolimerleri.....	8
2.2.2. Polistirenin yapısal özelliklerinin geliştirilmesi	9
2.3. Polimerizasyon Reaksiyon Türleri.....	11
2.4. Polimerizasyon Prosesleri	11
2.4.1. Kütle (Bulk) polimerizasyonu	12
2.4.2. Çözelti polimerizasyonu	12
2.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu	13
2.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu	17
2.5. İyon Değiştirici Reçineler	18
2.5.1. Makro gözenekli ve jel reçineler	22
2.6. Cevap-Yüzey Yöntemi (Optimizasyon)	25
2.6.1. Deneysel verilerden matematiksel model geliştirilmesi.....	26
2.6.2. Deneysel tasarım.....	26
2.6.3. Sayısal optimizasyon	27

	Sayfa
2.6.4. Ağırlık oranı.....	28
2.6.5. Cevap-yüzey yönteminde modelin belirlenmesi	28
2.7. Kaynak Araştırması	28
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Malzemeler ve Cihazlar.....	35
3.1.1. Stiren ($C_6H_5CH=CH_2$)	35
3.1.2. Divinil-benzen ($C_6H_4(CH=CH_2)_2$).....	36
3.1.3. Stiren ve divinilbenzen için destabilizasyon işlemi.....	36
3.1.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve aletler	36
3.2. Stiren – Divinil Benzen Kopolimer Sentezi Deney Sistemi	37
3.3. Sentez Deneylerinin Yapılışı	38
3.4. Stiren Divinil Benzenin Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi	40
3.4.1. Şişme tayini	40
3.4.2. Polimerleşme dönüşümü.....	40
3.4.3. Partikül boyut analizi.....	41
3.4.4. FTIR analizleri.....	41
3.4.5. Yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri.....	41
4. DENEYSEL BULGULAR	43
4.1. Yüzey Alanı Optimizasyon Sonuçları	47
4.2. FTIR Analiz Sonuçları	51
4.3. Şişme Testi Sonuçları	53
4.4. Polimere Dönüşüm.....	55
4.5. Partikül Boyut Analiz Sonuçları	57
5. TARTIŞMA	65
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	71

	Sayfa
EK-1. Design expert program çıktıları.....	72
EK-2. SDVB kopolimerlerinin toluen içerisindeki denge şişmeleri.....	79
EK-3. FTIR sentezlenen SDVB 8,11,12,13,14,15,16,17 numunelerinin, ticari SDVB'nin ve amonyak boranın FTIR spektrumları.....	80
EK-4. Sentezlenen SDVB 21,22,23,24,25,26 numunelerinin, ticari SDVB'nin ve amonyak boranın FTIR spektrumları.....	81
EK-5. SDVB numunelerine yapılan elek analizi için örnek hesaplama	82
EK-6. Ticari SDVB, SDVB 8 ve amonyak boran için FTIR'dan alınan dalga sayıları	83
ÖZGEÇMİŞ	84

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Üç değişkenli merkezi kompozit tasarım	27
Çizelge 3.1. Stirenin Fiziksel Özellikleri	35
Çizelge 3.2. Divinil Benzenin Fiziksel Özellikleri	36
Çizelge 3.3. Bağımsız-bağımlı değişkenler ve değişim aralıkları	39
Çizelge 4.1. Deneysel plan matrisi	44
Çizelge 4.2. SDVB numuneleri için BET yüzey alanı ölçümleri ve ortalama gözenek çapları.....	45
Çizelge 4.3. Asetonla muamele edilen SDVB numuneleri için BET yüzey alanı ölçümleri	47
Çizelge 4.4. Stiren divinil benzen kopolimer sentezi bağımsız değişkenleri ve sistemden alınan cevaplar	48
Çizelge 4.5. Yapılan optimizasyon çalışmaları için sonuçlar	49
Çizelge 4.6. Ticari SDVB ve SDVB8 için Dalga Sayısı Tablosu	53
Çizelge 4.7. Amonyak Boran için Dalga Sayısı Tablosu.....	53
Çizelge 4.8. SDVB kopolimerlerinin toluen içerisindeki denge şişmeleri	54
Çizelge 4.9. SDVB kopolimerlerinin verimleri	56
Çizelge 4.10. Lazer parçacık boyut analizörü (600 µm altı) ve Standart elek analizi ile ölçülen ortalama partikül boyutları	60
Çizelge 4.11. SDVB 8 için elek analizi sonuçları.....	62
Çizelge 4.12. SDVB 11 için elek analizi sonuçları.....	62
Çizelge 4.13. SDVB 12 için elek analizi sonuçları.....	62
Çizelge 4.14. SDVB 13 için elek analizi sonuçları.....	63
Çizelge 4.15. SDVB 14 için elek analizi sonuçları.....	63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Stiren Divinil Benzen matriksli katyon iyon değiştirici reçine	19
Şekil 2.2. Stirenik anyon değiştirici reçinelerin üretim şekli.....	20
Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.2. Stiren-divinilbenzen Kopolimerlerinin Sentezinin Gerçekleştiği Deney Sistemi	38
Şekil 3.3. SDVB kopolimerleri için sentez prosedürü.....	39
Şekil 4.1. SDVB kopolimerleri için deneysel olarak gözlenen (actual) ve modelden hesaplanan (predicted) BET yüzey alanı grafiği	49
Şekil 4.2. SDVB kopolimerleri için sabit amonyak boran miktarı ve optimum şartlardaki yüzey alanı grafikleri.....	50
Şekil 4.3. Ticari SDVB'nin FTIR Spektrum	51
Şekil 4.4. Sentezlenen en yüksek yüzey alanlı SDVB8'in FTIR Spektrumu	52
Şekil 4.5. Amonyak Boran'ın FTIR Spektrumu	52
Şekil 4.6. Şişme testi sonuçları grafiği.....	55
Şekil 4.7. %Polimere dönüşüm grafikleri	57
Şekil 4.8. SDVB 8 partikül boyut analizi sonuçları.....	57
Şekil 4.9. SDVB 11 partikül boyut analizi sonuçları	58
Şekil 4.10. SDVB 12 partikül boyut analizi sonuçları.....	58
Şekil 4.11. SDVB 13 partikül boyut analizi sonuçları.....	59
Şekil 4.12. SDVB 14 partikül boyut analizi sonuçları.....	59
Şekil 4.13. SDVB 8,11,12,13,14 için kümülatif partikül boyutu dağılımı	63
Şekil 4.14. SDVB 8,11,12,13,14 için logaritmik boyut dağılım histogramı.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
m	Kütle, g
m_{polimer}	Elde edilen kopolimer miktarı, g
m_{monomer}	Başlangıçtaki stiren ve divinil benzenin toplam miktarı, g
M_A	Molekül ağırlığı, g mol ⁻¹
M_{AB}	Amonyak boran miktarı, g
k.n	Kaynama noktası, °C
e.n	Erime noktası, °C
d	Yoğunluk, g/cm ³
E_{polimer}	Elde edilen polimer miktarı, g
T_{madde}	Başlangıçta reaksiyona giren maddelerin toplam miktarı, g
d₅₀	Ortalama toz boyutu, µm

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Amonyak Boran
AIBN	Azobisisobütironitril
BET	Brunauer Emmett Teller Analizi
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
C₆H₅-CH₃	Toluen
C₆H₁₄	Hekzan
DVB	Divinil Benzen
FTIR	Fourier Transfer Infrared Spektroskopisi
GPC	Gel Permission Kromatografisi
NaOH	Sodyum Hidroksit
PVA	Poli Vinil Alkol
SDVB	Stiren Divinil Benzen

1. GİRİŞ

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal materyallere alternatif olan polimerlerin yaygın bir uygulama alanı vardır. Modern teknolojinin her geçen gün ilerlemesi üzerine polimer malzemelere olan ihtiyaç da katlanarak artmaktadır. Yaşantımızın hemen hemen her safhasında, geniş ölçüde polimere dayalı malzemeler kullanılmaktadır. Son yarım yüzyıldan beri naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimerik maddeler günlük yaşantımızın vazgeçilmez birer parçası haline gelmişlerdir. Bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlektan yapııştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamalarına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler başlı başına bir endüstri alanı oluşturarak ülke ekonomilerinde büyük bir yer tutmaktadır. Sentetik polimerlerden başka tabiatta var olan doğal polimerler de vardır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk gibi doğal polimerler insanların giyim, barınma ve yiyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılamaktadır [1].

İşlenmiş polimerler (plastik ve termoplastikler) hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özellikleri sebebiyle yalnız kimya mühendislerinin değil makina, tekstil, gıda, tıp, eczacılık ve fizik mühendisliği gibi alanlarda da ilgi çekmektedir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür [2].

Sanayide polistiren (PS) üretimi polietilen ve PVC'den sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Polistiren yüksek dielektrik özellikli, kimyasallara ve suya dayanıklı materyaldir, fakat ısı ve mekanik darbeye dayanıklılığı, adhezyon özelliği düşüktür. Stirenin birçok monomer ile çok kolaylıkla kopolimerleşme reaksiyonlarına girerek homopolimerinden daha farklı özelliklere sahip değişik tip kopolimer malzemeleri elde edilmektedir. Stirenin metilmetakrilat, akrilonitril, butadien gibi birçok monomerlerle kopolimerizasyonu sanayi uygulaması bulmuştur [3].

Gelişen teknoloji ile birlikte yeni kullanım alanları doğan farklı özellikte plastik malzeme ihtiyacını karşılamak amacıyla polimer maddelerin özelliklerinin değiştirilmesi, istenilen yeni özelliklerin sağlanması mümkündür [3].

Günümüzde kullanılan serbest radikal mekanizması ile üretilen polimerlerin büyük bir kısmı çapraz bağlı yapıdadır. Bu nedenle, serbest radikal mekanizma ile çapraz bağlı polimerlerin oluşum mekanizmaları, sentez şartları ve yapılarının belirlenmesi çalışmaları geçtiğimiz 70 sene boyunca yoğun araştırma konusu olmuş ve hala araştırmalar devam etmektedir [4].

1935'te Staudinger, sentezlediği SDVB karışımının ısıtılarak bile hiçbir çözücünde çözünmediğini ama bazı çözücülerde şiştiğini keşfetmiş ve buna polimerik jel adı verilmiştir. Polimerik jeller, çapraz yapı ile yapı içindeki çözücünden ibaret iki fazlı bir sistem olarak tanımlanmıştır. Özellikle bir veya daha fazla farklı monomerin ana monomere çapraz bağlanmasıyla elde edilen jeller kullanım alanlarına göre kopolimer veya reçine olarak da adlandırılmaktadırlar. Polimerdeki çapraz yapı, çözücünün jelin dışına akmasını engellerken çözücünde ağ yapısının çökmemesini sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda polimerik jellerde çapraz bağ yoğunluğunun homojen olmadığı ortaya çıkmıştır. Jel oluşumunda serbest radikal mekanizması sayesinde jelleşme noktasından önce divinil benzen (DVB) monomeri daha reaktif olduğu için ortamda daha fazla olması gerektiği görülmüştür. Ancak polimerik ağ yapıların özellikleri ile sentez şartları arasındaki ilişkiler halen tam olarak aydınlatılamamıştır [6,7].

Polimerik jeller yüksek çözücü absorplamaları ve jel halinde her türlü kimyasal reaksiyonu verebilmeleri nedeniyle yoğun araştırma konusu olmuştur. Polimerik jellerin bu gibi üstün özellikleri sonucu süper absorban, iyon değiştirici reçine, seçici reçine, jel permision kolon (GPC) dolgu maddesi, fotorezist katalizörler, dişçilik malzemeleri, kontakt lens, kontrollü salınım sistemi, yapay organlar, yapay kar, zirai uygulamalarda su tutucu gibi çok geniş uygulama alanları ortaya çıkmıştır [5].

Polimerdeki çapraz bağ yapı özelliklerini, bu yapıdaki çapraz bağ sayısı belirler. Örneğin, düşük çapraz bağlı polimer çok şişer. Dolayısı ile kimyasal reaksiyona kolaylıkla girer, ancak mekanik dayanıklılığı düşük ve çok yumuşak olduğu için kullanımı zorlaşır. Yüksek çapraz bağlı polimerler sert ve dayanıklıdır ve çözücülerde çok az şiştiklerinden tepkimelere sadece yüzeyleri ile katılırlar. Hem dayanıklılığı yüksek hemde kolaylıkla reaksiyona girebilmesi için yapıya gözeneklilik kazandırılmalıdır. Makro gözenekli polimer ağ yapı sentezi 1967'de Seidl'le tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yapılar günümüzde iyon

değiştirici reçine, seçici reçine ve absorban olarak geniş oranda kullanılmaktadır. Gözeneklilik, ağ yapı oluşum sırasında ortamda inert bir çözücü veya polimerin seyreltici varlığı ile bir faz ayrımı neticesinde sağlanmıştır. Ağ yapıların sentez şartları ile gözenek özellikleri arasındaki ilişki pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [6,7].

Polimerik jeller, çapraz yapı ile yapı içindeki çözücünden ibaret iki fazlı bir sistem olarak tanımlanır. Polimer çapraz yapı, çözücünün jelin dışına akmasını engellerken çözücüde ağ yapısının çökmemesini sağlar. Polimerik jeller yüksek çözücü absorplamaları ve jel halinde her türlü kimyasal reaksiyonu verebilmeleri nedeniyle yoğun araştırma konusu olmuştur. Polimerik jellerin bu gibi üstün özellikleri sonucu süperabsorban, iyon değiştirici reçine selektif reçine, GPC kolon dolgu maddesi, fotorezist katalizörler, dişçilik malzemesi, kontakt lens, kontrollü salınım sistemi, yapay organlar, yapay kar, zirai uygulamalarda su tutucu gibi çok geniş uygulama alanları ortaya çıkmıştır [5].

Gözeneklilik seyreltıcının cinsi, miktarı, monomer / çapraz bağlayıcı monomer oranı polimerizasyon koşulları gibi pek çok parametreye bağlıdır. İyi bir seyreltici küçük gözenekli ve yüksek yüzey alanlı polimer kürecikleri verirken, kötü seyreltici büyük gözeneklilik verebilmektedir. Bunun yanında polimerik jeller çeşitli çözücüler ile muameleye tabi tutularak da gözenek yapılarının geliştirilebildiği bilinmektedir [6].

Bu çalışmada, farklı miktarlarda amonyak boran varlığında, yüksek gözenekliliğe sahip homojen boyutlu SDVB kopolimer küreciklerinin değişik çapraz bağlayıcı monomer oranları ve ikili seyreltici yüzdelerinde süspansiyon polimerizasyon tekniği (serbest radikal mekanizması) ile üretimi amaçlanmıştır. Sentezlenen küreciklerin yüzey alanı gözenekliliği (BED), FTIR analizleri, partikül boyut analizi gibi bazı karakteristik özellikleri, şişme özellikleri ve yüksek yüzeyli gözenekli SDVB üretimi için optimum sentez koşulları belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerler

Polimerler; çok sayıda aynı ya da farklı monomer gruplarının kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir deyişle yüksek molekül kütleli bileşiklerdir.

Polimerler doğal ya da sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu sonucu elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir [1]. Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan, “mer” veya “monomer” olarak ifade edilen basit birimlerden oluşur. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara “polimerizasyon reaksiyonları” denir. Gerek laboratuvar gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genel olarak, 5,000-250,000 molekül kütlesi bölgesinde bulunur [2]. Molekül kütlesi 500 -600 arasında olan polimerlere “oligomer” denir. Bir polimerin gerekli fiziksel özelliğe sahip olabilmesi için molekül kütlesinin 104’ün üzerinde olması gerekir. Yüksek molekül kütleli bileşikler çoğu zaman, daha uygun bir sözcük olan “makromoleküller” olarak da ifade edilir.

Doğal polimerlerin bazıları farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Biyopolimerler olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol oynayan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bu tür doğal polimerlere birer örnektir [3].

Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda sınıflandırılırlar. Örneğin, alifatik veya aromatik olabilirler. Genellikle, aşağıda örneklendiği gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne “poli” sözcüğü konularak, ilgili polimerin adı türetilmektedir. Polimerleri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile homopolimerler oluşurken, birden daha fazla farklı monomerin oluşturduğu polimerler “kopolimer” olarak adlandırılır [3].

İki ya da daha çok monomerin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına “kopolimerizasyon”, böyle bir reaksiyon ile elde edilen ürüne ise “kopolimer” denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında

farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre her zaman aynı oranda olması zorunlu değildir. Kopolimerizasyon işleminin uygulamada getirdiği çeşitlendirmeleri görmek için polistirenin incelenmesi klasik bir örnek olarak bilinir. Polistiren kolay kırılan, darbe direnci düşük, çözücülere dayanıksız bir plastik olup oldukça sınırlı yerlerde kullanılır. Stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilebilen polimerik ürünler ise polistirenin kullanılma alanlarını genişletmekte ve bu polimerin bildiğimiz en faydalı malzemelerden biri yapmaktadır. Stirenin kopolimerleri (ve termopolimerleri) sadece plastik olarak değil, elastomer olarakta kullanılabilmektedir. Stirenin akrilonitril ile kopolimerizasyonu ile darbe direnci yüksek, çözücülere dayanıklı polimerler elde edilmektedir. Butadien ile oluşturduğu kopolimerler ise elastometrik özelliklere sahip olup stirenin akrilonitril ve bütadien ile oluşturduğu termopolimerlerde ise her üç özellik aynı anda geliştirilebilir. Etilen-propilen kopolimerlerinde, ikinci bileşenin miktarını değiştirmekle plastik özelliklerine geçen polimerler elde edilmiştir [8]. Kopolimerler ya da homopolimerler oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik ya da homopolimerik yapılar elde edilebilir [3].

Homopolimerik veya kopolimerik zincirler doğrusal, dallanmış ya az sayıda çapraz bağlanmış ya da yüksek oranda çapraz bağlı yapılarda bulunabilmektedirler. Doğrusal ve dallanmış polimerler zincir yapılarına bağlı olarak polar ve apolar çözücülerde çözünebilirler. Dallanmış polimerlerde her dallanma tek bir zincire aittir. Doğrusal bağlı bir polimer uygun bir çözücü ortamında çözünebilirken, çapraz bağlı polimerlerde zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlandığı için çözücülerde çözünmeyip jelleşir ve şişer. Çapraz bağlı ve ağ yapısına sahip polimerler monomerlerinden saf olarak veya çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte, kimyasal veya iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak; kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı ve plazma polimerizasyonu sonucunda elde edilebilirler. Çapraz bağlı polimerlerin termal olarak başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilebildikleri bilinir. Bununla birlikte çapraz bağlayıcı maddeler ile çapraz bağ oluşumunun hızlandırıldığı ve artırıldığı da bilinmektedir. Çapraz bağlı polimerlerin tanınması için çapraz bağlı zincirin uzunluğu, dallanma noktası, çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül kütlesi, çapraz bağ yoğunluğu ve etkin çapraz bağların molar derişimi gibi önemli özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir [9]. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak, ağ yapıda bulundukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlandıkları için genellikle çözücülerde çözünmezler. Uygun seçilmiş çözücüler içinde bir süre bekletilen

çapraz bağlı polimerler şişmeye başlar. Bu durumda, şişmiş halde bulunan çapraz bağlı polimerlere jel adı verilir. Genel anlamda, bünyesine çözücü olarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı kopolimerler veya homopolimerlere "kserojel" denir. İçerisine kütlesinin %20'sinden daha fazla su alabilen çapraz bağlı polimerik yapılara ise "hidrojel" adı verilir [3].

2.2. Polistiren

Polistiren kolay işlenebilen ve özellikleri iyi olan bir termoplastiktir. Kolay işlenmesi ve ucuzluğu sayesinde kağıt, tahta ve metallerin yerini almaktadır. Polistirenin monomeri olan stiren, petrol rafinelerinde bazı ürünlerin krakinginden ayrılan fraksiyonlardan veya sanayide etil benzenin katalizör ortamında dehidrojenasyonu ile sentezlenmektedir. Stiren, kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere dört şekilde polimerleştirilir. Katyonik metotla stirenin polimerleşmesinden düşük molekül kütleli polistirenler elde edilirken, radikalik metotla stirenin polimerleşmesinden amorf ve büyük molekül kütleli polistirenler elde edilmektedir.

Polistiren ilk olarak II. Dünya Savaşı öncesi üretilmiş ve özellikle Almanya ve Amerika'da kullanılmıştır. 1970'de polistiren ve stirenin kopolimerlerinden elde edilen plastikler dünyada üretimi yapılan plastiklerin %13'ü kadardı. Polistiren zinciri 750–1300 monomer birimden meydana gelen, 100 °C'nin altında şeffaf ve katı, 100 °C'nin üzerinde yumuşayarak akışkan hale dönüşebilen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir.

Polistiren renksiz, şeffaf, suya dayanıklı, yüksek dielektrik özelliğine sahip olan lineer bir polimerdir. Ticari polistiren ataktik ve amorfudur. Polistiren sıcaklığa karşı dayanıklı değildir. Polistiren açık alevde tutuşabilir, fakat çok yavaş yanar. Polistiren metallere göre, kimyasal ve çevresel etkilere karşı daha dayanıklı olabilir. Demirin kolayca paslanmasına, alüminyumun bazlara, bakırın asitlere karşı dayanıksız olmasına karşın polistiren bu maddelerden etkilenmemektedir. Polistiren, optik açıdan tabii olarak berraktır. Ancak berrak saydamlıktan donuk siyahlığa kadar çeşitli renkler verilebilir. Isıya ve darbeye karşı fazla dayanıklı olmaması kullanım alanını daraltmaktadır, bu istenmeyen özelliklerinin geliştirilmesi için stirenin aşırı ve blok kopolimerleri sentezlenebilir.

Polistirene kolayca şekil verilebilir ve 80–150°C’de elastik yapıya sahiptir, 200 -250°C’de ise parçalanır. Plastik optik parçalar yapımında kullanılır. İyi bir elektrik yalıtkanıdır. Isı ve elektrik yalıtkanı olarak, ambalaj malzemesi olarak, şişe mantarı, kondensatörler için kaplamalar, kabloların izolesi için kablo sanayisinde, bardak, makine aksamı, mutfak malzemeleri yapımında kullanılmaktadır [4].

2.2.1. Stirenin kopolimerleri

Stirenin ana kopolimerleri stiren-akrilonitril (SAN), stiren-butadien (SBR), akrilonitrilstiren- butadien kopolimerleridir. Stiren birçok elastomerlerle kauçuk gibi karıştırılabilir. Bu metodla polistirenin bazı eksik özellikleri (ısıya ve darbeye karşı fazla dayanıklı olmaması) giderilebilir.

Stirenin yukarıda söz edilen kopolimerleri darbeye karşı oldukça dayanıklıdır ve bunlara darbeye karşı dayanıklı polistiren denilir. Stirenin bütadien ve akrilonitril ile olan üçlü kopolimerleri darbeye karşı daha yüksek dayanıklılığa sahip olup, ABS plastikleri adı altında üretilir.

Stiren-akrilonitril kopolimeri çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemleri ile elde edilir. Kopolimerin yapısında %10–30 akrilonitril olmalıdır. %20 akrilonitril ve %80 stiren olan kopolimerin mekanik özellikleri ve ısıya dayanıklılığı polistirene göre daha yüksektir.

Stirenin metilmetakrilatla kopolimeri süspansiyon metotla elde edilmektedir. Kopolimerleşme için %40 stiren ve %60 metilmetakrilat karışımı kullanılmaktadır. Bu kopolimerlerden basınç altında dökme metodu ile benzine dayanıklı malzemeler hazırlanabilir.

Sanayide stiren, akrilonitril ve metilmetakrilatdan oluşan terpolimerleri de üretilmektedir ve bu monomerlerden her biri kopolimerin belirli bir özelliğini iyileştirmektedir. Örneğin, akrilonitril kopolimerin ısı ve mekanik dayanıklılığını yükseltir. Metilmetakrilat kırılgenliğini azaltırken, stiren ise dielektrik ve suya dayanıklılık özelliklerini iyileştirmektedir. Böyle terpolimerler benzoil peroksit başlatıcısı ortamında süspansiyon

polimerleşme yöntemi ile elde edilir. Kopolimerleşme için %52,2 metilmetakrilat, %40 stiren ve %7,5 akrilonitril kullanılmaktadır.

Stirenin metilstirenle kopolimeri daha yüksek ısıya dayanıklı olup, yüksek dielektrik özelliğine sahip olmaktadır. Böyle kopolimerler emülsiyon polimerleşme yöntemi ile elde edilmektedir.

Stiren-butadien kopolimeri sentetik kauçuk olarak kullanılmaktadır, emülsiyon polimerleşme metodu ile elde edilmektedir. 5 °C'de yapılan bu işlemde amonyak gazı soğutucu olarak kullanılmaktadır. Stiren-butadien kauçuğu doğal kauçuktan farklı olarak kristallenmez ve vulkanize edildiğinde daha üstün özellikler kazanmaktadır. Araba lastiği üretiminde ve aynı zamanda lateks olarak kullanılmaktadır [4].

Sitrenin en önemli komonomerlerinden biri divinil benzendir (DVB) ve çapraz bağlı polistiren reçinelerin üretiminde kullanılan özel bir monomerdur. Orta, meta, para dietil benzen karışımının dehidrojenasyonu ile üretilmektedir. Süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen stiren-DVB kopolimerleri, iyon değiştiricisi reçinelerin temelini oluşturur. Küresel yapıdaki çapraz bağlı kopolimerler iyon değiştiricinin kararlılığını artırırken, şişmeyi en aza indirir.

2.2.2. Polistirenin yapısal özelliklerinin geliştirilmesi

Bir termoplastik olan polistirenin üretiminin oldukça ucuz olması ve birçok metal de dahil olmak üzere, diğer malzemelere iyi bir alternatif olması, polistirenin özelliklerinin geliştirilerek yeni özellikler kazandırılması ihtiyacını gerektirir. Modifikasyonu fiziksel, kimyasal ve yüzey modifikasyonu olmak üzere üç şekilde yapılabilir.

Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri artırılabilir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polistiren bazı kauçuklarla (reçinelerle): polibütadien, polibütadienstiren, polikloropren vs. mekanik olarak karıştırılmaktadır. Bu metotla elde edilen polistirenlerin elastikliği yüksek olup darbeye karşı dayanıklıdır. Fakat polistirenle karıştırılmış kauçuğun yapısında bulunan çift bağdan dolayı dayanıklılığı azdır; çift bağ atmosfer oksijeniyle oksidasyona uğrayarak, materyalin bozulmasına ve darbeye karşı dayanıklılığının azalmasına neden olur. Polistirenin fiziksel

modifikasyon yönteminde birbirine karışmayan iki fazlı sistem meydana gelir. Kauçuk küçük parçacıklar halinde polistiren fazında yayılır. Bu fazlar arasında hiçbir kimyasal bağ olmadığı için zamanla materyalin özelliklerinde değişme gerçekleşir ve istenen özelliklerini kaybeder. Polistiren plastiklerinin yüksek fiziko mekanik özelliklere sahip olabilmesi için bu fazlar arasında kimyasal bağ olmalıdır [5,8].

Yüzey modifikasyonu materyallerin temel özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel veya kimyasal değişimler meydana gelmesini sağlar. Poliolefinler kimyasal bileşimleri sebebiyle kolayca yanma özelliğine sahiptir. Polimerlerin bu dezavantajı farklı modifikasyon yöntemleriyle giderilebilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Polimerlere yanmazlık özelliği kazandırmak için genellikle katkı maddeleri (bor türevleri, halojenler, fosfor bilesikler, silikon, antimon vb.) eklenir. Halojen katkı maddelerinden özellikle brom içeren yanma geciktirici katkıları bu alanda kullanılan en önemli katkı maddelerindendir. Son yıllarda çevre örgütlerinin halojen içeren katkıların kullanımlarına kısıtlamalar getirmesi sebebiyle araştırmacılar çevreye zarar vermeyen alternatif yöntemler üzerinde çalışmalara yönelmişlerdir. Plazma yüzey modifikasyonu yöntemiyle poliolefin filmlerin yüzeyinde nanoboyutta bor-silika içerikli yanmayı geciktiren film oluşturulmasıyla polimerlerin aleve karşı dayanıklılık özelliği kazandırılması ve yüksek mukavemetli polimer filmlerin hazırlanması hedeflenmektedir. Yüzey modifikasyonları fiziksel, radyasyon, biyolojik moleküller ve kimyasal reaksiyon tekniklerinden biri veya ikisi kullanılarak yapılabilmektedir [10].

Kimyasal modifikasyon ise polimerlerin, farklı küçük molekül kütleli bileşikler ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucu oluşmaktadır. Bu metotla farklı özellikte polimer maddeler sentezlenebilmektedir. Son yıllarda modern tekniğin taleplerini karşılayabilen çeşitli polimer materyallerine olan ihtiyacın artmasıyla birlikte bu metot sürekli gelişme göstermekte ve özellikle polifonksiyonel gruplu polimerler kimyası sürekli gelişmektedir [8].

Kullanılan değişik yapı düzenleyiciler sayesinde ve uygun katalizörler ortamında yapılan kimyasal modifikasyon sonucu elde edilebilen modifiye ürünlerin yapı analizleri ve kazandıkları yeni özellikleri araştırılmakta ve sanayide kullanım alanı her geçen gün artmaktadır. Düşük maliyeti ve kolaylığı sayesinde uygun monomer ile sentezlenemeyen

pek çok polimer sanayide kimyasal modifikasyon ile üretilebilmektedir. Fakat kimyasal modifikasyon metodunda, elde edilen modifiye ürünün yanında yan ürünler de oluşabilmektedir. Bu yan ürünlerin esas üründen ayrılması fiziksel ve kimyasal metotlarla mümkün olsa da seçilen modifikasyon metoduna bağlı olarak yöntem seçilmektedir. Yüksek molekül kütleli polimerlerde eklenen monomerin kimyasal bağlanma oranı düşük olabilir. Uygun reaksiyon şartları ve komponent oranları uygulandığında en yüksek oranda bağlanma gerçekleştirilir ve ortamda reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini esas üründen ayırmak mümkündür.[10]

2.3. Polimerizasyon Reaksiyon Türleri

Sentetik polimerik maddeler öncelikle Carothers'ın yaptığı bir sınıflamaya göre kondensasyon ve katılma (zincir) polimerleri adı verilen iki bölüme ayrılırlar. Kondensasyon polimerleri; kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilebilen protein, DNA, karbonhidratlar gibi polimerik maddelerdir.

Katılma polimerleri; zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşmaktadır. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon ve katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal olarak adlandırılan etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, kararsız maddelerin (katalizör, monomer gibi) parçalanması ile oluşmaktadır [11].

2.4. Polimerizasyon Prosesleri

Endüstriyel anlamda polimer üretimi için uygun olan sistemlerin seçiminde göz önüne alınması gereken kriterler, polimerizasyon reaksiyonunun özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Çünkü polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir ve ortaya çıkan ısının dikkate alınması gerekmektedir. Polimerlerin ısı iletkenlikleri azdır ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü güçtür. Başka bir nokta da ortamın viskozitesinin, genel olarak molekül ağırlığının artışına paralel olarak artmasıdır. Polimerizasyon tepkimelerinde karşılaşılan bu tip fiziksel, kimyasal aktarım olayları ve polimerizasyonun tipine bağlı olarak kullanılan sistemler başlıca 4 tiptir.

- K t le (Bulk) Polimerizasyonu
-    elti Polimerizasyonu
- S sپansiyon Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu yöntemler genellikle homojen ve heterojen yöntemler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Homojen polimerizasyonda monomer, başlatıcı,     c , zincir transfer ajanı ve diğer katkı maddeleri aynı fazdayken, heterojen polimerizasyonda bunlardan herhangi biri farklı fazda bulunmaktadır. K t le polimerizasyonu ve    elti polimerizasyonu homojen polimerizasyon, s sپansiyon ve emülsiyon polimerizasyonları da heterojen polimerizasyon teknikleridir. Bu tekniklerden s sپansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu daha çok mikroküre üretiminde kullanılır [12].

2.4.1. K t le (Bulk) polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer veya karışımı belli sıcaklık ve basınçta polimerle tirilmektedir. Reaksiyon ortamında sadece monomer ve gerekli ise başlatıcı bulunmaktadır. Bu yüzden oldukça saf polimerler elde edilebilir, ancak polimerleşme ekzotermik bir reaksiyon olduğu için ve genellikle reaksiyon termik olarak ba latıldığından yüksek ısı a  a çıkması söz konusudur. Bu polimerizasyon tekniğinde sıcaklığın kontrolü güçtür. Bu yüksek ısının uzaklaştırılmasına, yüksek viskozite ve d    k ısı iletkenlik engel olmaktadır. D    k difüzyon hızlarından dolayı son üründen reaksiyona girmemiş monomer birimlerini uzaklaştırmak güçtür. Yine aynı nedenden dolayı monomerin tamamen polimere dönüştürülmesi de bu sistemlerde oldukça güçtür [12].

2.4.2.    elti polimerizasyonu

   elti polimerizasyonu ortamında monomer yanında     c  ve gerekiyor ise ba latıcının bulunduğu polimerizasyon tekniğidir.     c n n önemli avantajı; ısı transferini kolaylaştırılması, viskoziteyi d    rerek dönüşümün artmasını sağlamasıdır. Bu yöntemde     c n n seçimi dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Üretim sonunda     c n n ürünlerden ayrılması gerektiğinde, olacak ek masraflar bu polimerizasyon sisteminin dezavantajlarındandır [12].

2.4.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu günümüzde birçok ticari polimerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Bugün, akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür ve daha pek çok doymamış monomerin polimerizasyonunda kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Düzgün küresel tanecik oluşturması nedeniyle bu teknik, boncuk veya inci polimerizasyonu olarak da adlandırılmaktadır [13].

Bu teknikte monomer veya monomerler sürekli karıştırma ile suda asılı damlalar halinde bulunur, böylelikle birbiri ile karışmayan iki ayrı faz oluşturulur. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılmaktadır. Polimerizasyon asılı damlacıklar içinde yürütülür. Bu sırada su fazı, ısı transfer ortamı haline gelir. Damlaların çapı 10–100 µm mertebesinde. Damlacıklar sıvı halden katı hale geçerken yapışkan bir hale gelir. Viskozitesi gittikçe artan bu taneciklerin yapışmasını önlemek ve ortamın kararlılığını sağlamak için süspansiyon ajanlarından yararlanılmakta ve sürekli karıştırma uygulanmaktadır [14].

Bu yöntemin önemli avantajları; düşük ortam viskozitesi, sıcaklık kontrolünün iyi yapılabilmesi ve daha homojen bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesidir. Süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyon alanı küçük damlalara bölündüğünden polimerizasyon ısısı daha kolay uzaklaştırılabilmektedir. Ancak sürekli karıştırma gerektirmesi, süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesi, verimin düşük olması, ürün yüzeyine adsorbe olan yüzey düzenleyici (sümfaktant) maddelerin ürünü kirletmesi, tane boyu dağılımının dar olmaması ve homojen kopolimer kompozisyonunun elde edilmesinin zor olması bu yöntemin önemli dezavantajlarındandır [14].

Süspansiyon polimerizasyonuna etki eden faktörler

Sürekli fazda monomer damlalarının kararlı bir şekilde dağıtılması için bazı koşulların sağlanması gerekir. Bunlar; sürekli ortam, dağıtılmış damlalar arasında ani birleşmeyi önleyecek olan koruyucu bir tabakanın bulunması, karıştırma hızı ve sistem parametreleri iyi ayarlanarak yığılmaların önlenmesidir. Kütle polimerizasyonunda molekül ağırlığı dağılımını açıklamak için deneysel ve teorik yaklaşımlar, süspansiyon polimerizasyonu için de uygun sonuçlar verdiği belirtilmektedir [15]. Tane boyut dağılımını ayarlamaya yönelik

pek çok çalışma hala yapılmaktadır. Süspansiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki sıvı fazdaki damlacıkların sürekli olarak birleşme eğilimine rağmen, sabit bir karıştırma hızı sağlanması sistemde dinamik bir denge durumu ortaya çıkarmaktadır. Bu dengede boyut dağılımını etkileyen birçok faktör bulunur. Bunlar geometrik faktörler (reaktör çapı, tipi, sayısı, büyüklüğü, yüksekliğinin çapına oranı, yerleşimi gibi), çalışma parametreleri (polimerizasyon süresi, karıştırma hızı, monomer/su fazı oranı, polimerizasyon sıcaklığı, sürfaktant tipi, derişimi ve ilave zamanı) ve süspansiyon ortamının fiziksel karakterleri (dağıtma hızı, fazlar arasındaki ara yüzey gerilimi, sürekli fazların yoğunluğu, sürekli fazların viskoziteleri) olarak sınıflandırılabilir [16].

Reaktör ve tipi

Süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon reaksiyonlarında genellikle kesikli veya yarı kesikli çalışan paslanmaz çelik reaktörler tercih edilmektedir. Çoğunlukla kimyasal inertliği sağlamak, korozyonu önlemek, çeliklerde gözlenen yüksek orandaki yapışmayı ve polimerin bloklaşmasını engellemek, ürünün reaktörden kolaylıkla ayrılmasını sağlamak için düşük porozlu parlatılmış çelik tercih edilir. Bu reaktörlerde polimerizasyon ilerledikçe açığa çıkan ısının uzaklaştırılması amacıyla genellikle ceketli ısı değiştirici kullanılır. İstenilen ürün özelliklerine ulaşılması için reaktör boyutları, karıştırıcı tipi ve boyutlarının çok iyi ayarlanması gerekir. Küçük tane boyu dağılımında mikroküre elde etmek için genellikle reaktör yüksekliğinin çapına oranının 1,5 ve karıştırıcı çapının reaktör çapına oranının da 0,6 olması önerilmiştir [17].

Karıştırma hızı

Karıştırma hızı ve düzeni, taneciklerin birleşme ve dağılmasını etkilediği için, boy ve partikül dağılımını belirleyen önemli faktörlerden biridir. Genel olarak karıştırma hızı artırıldığında tane boyutu küçülürken, dağılımı daralmaktadır. Fakat belirli bir hız değerinden sonra birbiri ile çarpışan tanecikler birleşmeye ve tane boyutu da büyümeye başlamaktadır [18].

Monomer / su oranı

Monomer/su oranı, süspansiyonun gerçekleştiği ortamın viskozitesini belirlemektedir. Viskoziteye bağlı olarak ara yüzey gerilimi değişmektedir. Bu da tanecik yapısını, boyut ve dağılımını etkilemektedir. Ticari reaktörlerde monomer/ su oranı 1:5' ten 1:1' e kadar farklılaşmaktadır. Daha düşük oranlar ekonomik nedenlerle tercih edilse de ısı boşa harcadığı ve süspansiyonunun kararsızlığına yol açtığı için uygun olmamaktadır [18].

Sıcaklık

Süspansiyon polimerizasyonunda sıcaklık ve sıcaklık kontrolünün iyi yapılması son derece önemli parametrelerdendir. Başlatıcının parçalanması ve polimerizasyonun başlamasını sağlamak amacıyla reaktör belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır. Ancak polimerizasyon reaksiyonu başladıktan sonra ise ortaya çıkan ısının uzaklaştırılması gerekmektedir. Sıcaklık, sürfaktantların çözünürlüğünü ve ortam viskozitesini etkilediğinden tane boyutunu da etkilemektedir. Polimerizasyon, sürekli fazın reaktör basıncı altındaki kaynama noktasından düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmelidir [19]. Ayrıca, polimer taneciklerinin camı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığından çok düşükse oluşan küreler kolaylıkla deforme olmaktadır. Bunun sonucunda %20 dönüşümlerde yığılma gözlenmektedir [13].

Başlatıcının Etkisi

Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı ile dağıtma ortamında bulunan monomerlerin serbest radikal oluşumu sağlanır ve bu radikaller ile etkileşen stiren monomeri uygun koşullarda polistirene dönüşür. Başlatıcı miktarının artmasıyla dağıtma ortamındaki serbest radikal oluşumu artacağından ve stiren monomerinin etkileşimi artacağından toplam monomer dönüşümü artar. Fakat başlatıcı miktarının artmasıyla birlikte partikül çapında azalma olmaktadır bu yüzden başlatıcı miktarının süspansiyon polimerizasyonunda optimize edilmesi gerekir [17].

Çapraz bağlayıcı etkisi

Çapraz bağın yoğun olması “ağ-yapılı” polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağ, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir [18].

Stabilizatör etkisi

Süspansiyon polimerizasyonunda stabilizatör, stiren monomerlerinin reaksiyon süresince birbirine yapışmasını önlemek amacıyla kullanılır. Bu nedenle stabilizatör miktarındaki artış daha fazla monomer yüzeyinde kaplanacağından serbest radikallerle etkileşim azalır ve toplam dönüşümde azalma olur. Stabilizatör miktarının artmasıyla partikül boy dağılımında belirgin bir azalma olur bu yüzden stabilizatör miktarı da optimize edilmesi gereken parametrelerdendir [13].

Süspansiyon Ajanları

Süspansiyon esnasında özellikle taneciklerin yapışkan bir hal aldığı ikinci aşamada koagülasyonu engellemek için reaksiyon ortamına süspansiyon ajanları (sümfaktant) eklenmektedir. Bu amaçla suda çözünen polimerler ve inorganik tuzlar kullanılmaktadır. İnorganik toz sümfaktant ajanlarının, organik sümfaktantlara göre birtakım avantajları vardır. Bunlar; seyreltik asitlerde kolaylıkla ayrılmalrı, genellikle ucuz olmaları, taneciklerin yapışmasını ve polimerin reaktör duvarında yapışmasını önlemeleridir. Ancak konuyla ilgili çalışmalarda, suda kolaylıkla dağılabilen, küçük tane yapılı talk, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar ve fosfatlar gibi inorganik tuzların yüzey aktif maddelerle kullanımının yararlı olduğu belirtilmektedir. Sümfaktant olarak kullanılan polimerler, jelâtin, proteinler, selüloz türevleri, polisakkaritler gibi biyopolimerler veya poli(vinil alkol), poli(vinil pirrolidon) gibi sentetik polimerlerdir [20].

Süspansiyon ajanlarının ne tür bir mekanizma ile kararlı kılma işlevi gördükleri henüz tam olarak anlaşılamamakta ve iki şekilde etkili olabileceği düşünülmektedir. Birincisi, monomer damlaları ile sulu faz arasındaki ara yüzey gerilimi azaltmakta bu da dispersiyonu hızlandırmakta ve damla boyutunu küçültmektedir. İkincisi, monomer damlacıkları üzerinde koruyucu bir film tabakası oluşturmaktadır ve böylelikle birbiri arasındaki çarpışmalarda damlacıkların yapışmaları önlenmektedir. Sürfaktant derişimi kullanılan suyun %0,1 ‘i ile %1 ‘i arasında değişmelidir. Yüksek derişimlerde sürfaktant, sulu ortam viskozitesini artırmakta, bu da damlacıkların hareketliliğini ve çarpışma sonucunda süspansiyon kararlılığını azaltmaktadır. Çalışılan süspansiyon sisteminde sürfaktantın belirlenmesi oldukça zaman alıcı ve hata olasılığı yüksek bir işlemdir. Çoğunlukla sürfaktant etkinliğinin anlaşılabilmesi için, polimerizasyonun gerçekleştirilmesi gerekmektedir [20].

Castelanos ve Mendizabal yılında polimerizasyonu gerçekleştirmeden önce en iyi yüzeyde bulunan maddeyi seçmek üzere bir teknik geliştirmişler ve bu amaçla reaksiyon ortamına başlatıcı ilave etmeksizin reaksiyon için gereken aynı sıcaklık, karıştırma koşulları ve monomer/su oranı oranında oluşan damlaların kararlılığını karşılaştırmışlardır. Stiren, butil metakrilat, bütıl akrilat gibi suda çözünmeyen monomerlerin polimerizasyonunda, reaksiyon öncesi sistemin kararlılığı çok düşük olduğu zaman polimerizasyon gerçekleştirildiğinde yığılma sonucu şekilsiz bir kütle gözlemişlerdir. Bunun aksine reaksiyon öncesi sistemin kararlılığı çok yüksek olduğu zaman çok zayıf tanecikler içeren kümeler elde etmişlerdir, bu kümelerin baskı ile ayrıldığını gözlemişlerdir. Reaksiyon öncesi sistemin kararlılığı bu ikisi arasında olduğu zaman (10 – 60 dakika) reaksiyon sırasında da aynı kararlılığı göstermiş ve düzgün küresel tanecik elde edebilmişlerdir. Benzer sonuçları suda çözünen metakrilik asit ve akrilonitril için de gözlemişlerdir [21].

2.4.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu mikron altı kürelerin üretiminde kullanılan bir heterojen polimerizasyon yöntemidir. Süspansiyon polimerizasyonu ile 100 - 5000 µm aralığında mikroküre sentezi yapılırken, emülsiyon polimerizasyonunda 1 µm ‘dan büyük mikroküre elde edilemez.

Süspansiyon polimerizasyonuna benzeyen bu proseste polimerizasyon genellikle sulu ortamda yürütülmektedir. Monomer çok küçük damlalar halinde dağıtma ortamında dağıtılmaktadır. Ortamda monomer ve başlatıcının yanı sıra emülgatör ve köpük kesici gibi maddeler de bulunmaktadır. Süspansiyon polimerizasyonuna göre en önemli farkları; başlatıcının sulu fazda olması, elde edilen polimer taneciklerinin boyutunun çok daha küçük olmasıdır. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonunda ürün bir lateks, diğer bir deyişle polimer taneciklerinin sulu ortamdaki kararlı emülsiyonu şeklindedir. Katkı maddelerinin çokluğu ürünün kirli olmasına yol açmaktadır. Kirlilikten kurtulmak için ek sistem ekipmanları gerekmektedir ve bu da ek harcamalar gerektirir [23].

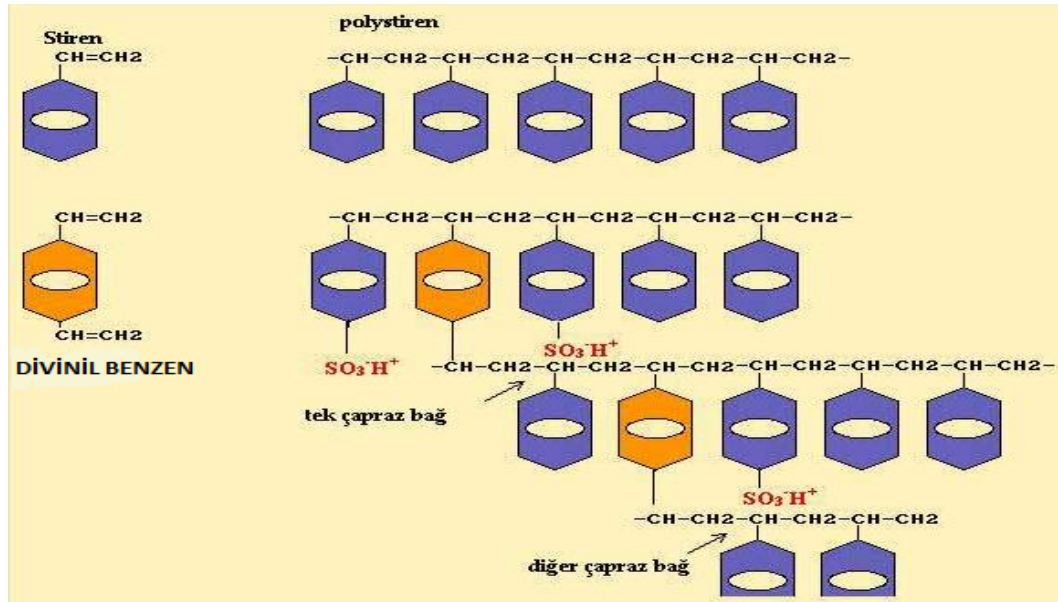
Emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon yüzeyaktif maddelerin varlığında oluşturulan miseller içersinde olmaktadır. Bu sebeple polimerizasyon kinetiği süspansiyon polimerizasyonunkinden farklıdır [22]. Emülsiyon yapıcılar anyonik, katyonik, iyonik olmayan veya polimerik yapıda olabilmektedir. Oluşan miseller sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağılmaktadır. Aynı yüklü oldukları için birbirlerini itmeleri, özütün (lateks) kararlılığını sağlamaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünen iyonik başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon üç aşamadan oluşmaktadır. Birincisi çekirdeklenme adı verilen basamaktır ve misel oluşumu bu basamakta gerçekleşmektedir. Monomer bu damlaların dışındadır. Çekirdeklenme sulu fazda başlamakta ve burada oluşan radikaller polaritenin azalmasından dolayı misel yapısı içine girmektedirler. İkinci aşamada monomer molekülleri sulu fazdan misel içine difüzlenererek polimerizasyon başlatılır. Bu basamağın hızı oldukça yavaştır. Son basamakta, misel yapısı içinde bütün monomerler tamamıyla kullanıldığında uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanmasını sağlamaktadırlar. Tüm miseller aynı boyda olduğu için elde edilen mikroküreler de aynı boyutludurlar. Bu sebeple emülsiyon polimerizasyonunda tane boyu dağılımı çok küçüktür. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra zincirlerin içindeki emülsiyon ajanları uzaklaştırmak için iyon değıştiricileri kullanılmaktadır. [23].

2.5. İyon Değıştirici Reçineler

İyon değıştiriciler, değışebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünmeyen katı maddelerdir. Bu sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşmaktadır. İyon değıştirici maddelerin yapısını üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da (matrix) elastik oluşturmaktadır. Diğer kısmını

ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturmaktadır. Organik ağları sabittir ve genel olarak laboratuarda kullanılan çözücülerde çözünmezler. Ayrıca tüm pratik amaçlar için kimyasal inert maddelerdir. Fakat matrixe bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptirler. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların doğasıyla belirlenmektedir. Başlıca iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları sulu ortamların katyonlarıyla reaksiyona giren katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları sulu ortamların anyonlarıyla reaksiyona giren anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını almaktadır.

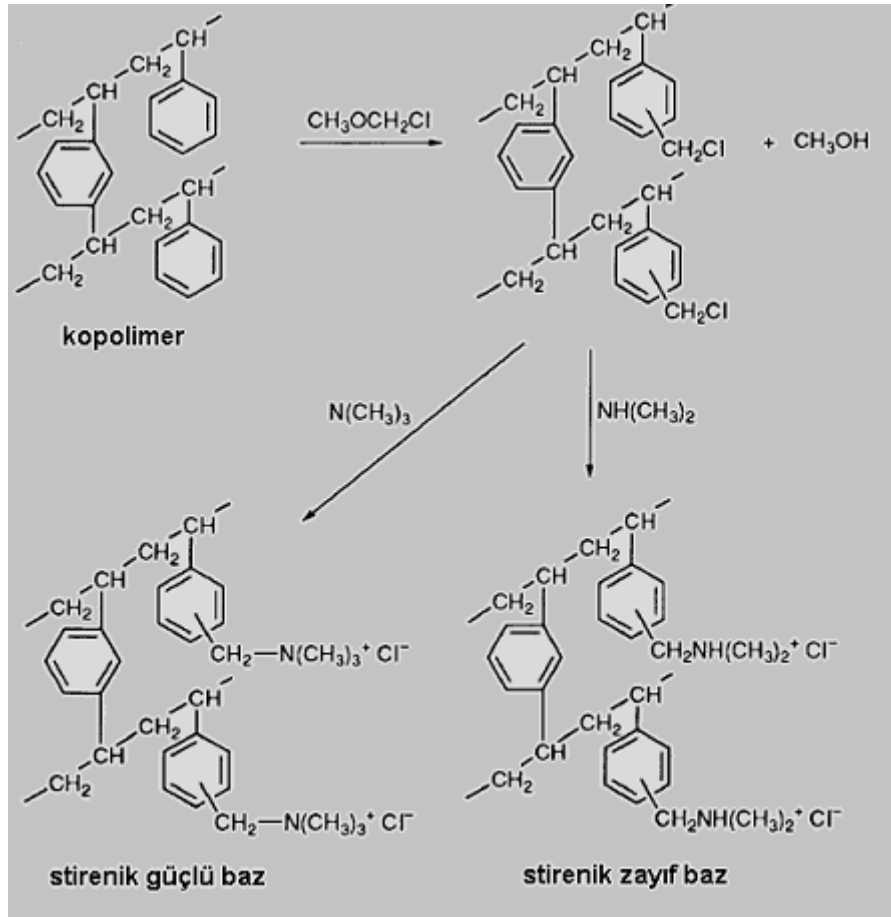
Tipik bir katyon değiştirici reçinesi olan, sitiren divinil benzen polimeri stiren ve divinil benzen monomerlerinin kopolimerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Polimer kopolimerizasyon tepkimesi sırasında polistirenin çapraz bağlarıyla belli aralıklarla dönüşümlü olarak kovalent bağla bağlanmaktadır. Sonuçta, üç boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşmaktadır. Eğer daha sonra sülfirik asit, polimerle birlikte reaksiyona sokulursa, sülfonik asit grupları (SO_3H^+), stiren divinil benzen polimerinin, benzen zincir çemberlerine girer ve son madde olarak yapısı Şekil 2.1’de gösterilen katyon iyon değiştirici reçinesini oluştururlar.



Şekil 2.1. Stiren Divinil Benzen matrisli katyon iyon değiştirici reçine

Reçinenin birim hacmindeki fonksiyonel grupların toplam sayısı onun teorik iyon değiştirme kapasitesini belirlemektedir. Tipik bir zayıf asidik katyon değiştiricisi divinil benzenin ve metakril asidin veya resorsilik asit ve formaldehitin kopolimerizasyonu ile hazırlanmaktadır.

Zayıf ve güçlü bazik anyon değiştirici reçinelerin üretiminde; stiren ve divinil benzenin kopolimer matriksinin oluşmasından sonra, önce klorometilasyon ve ardından aminasyon uygulanmaktadır. Burada klorometilasyon basit bir reaksiyon olarak görülmekte esasında sentezde kritik bir aşamadır. Reaksiyonda klorometilasyon için $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ bileşiği kullanılmaktadır. Klorometilasyonun ardından fonksiyonel gruba sahip olan reçineye aminasyon işlemi uygulanmaktadır ve aminasyonda $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ bileşiği kullanılmaktadır. Stirenik anyonik reçinelerin üretim mekanizması Şekil 2.2' de verilmektedir.



Şekil 2.2. Stirenik anyon değiştirici reçinelerin üretim şekli

Anyon değiştiricilerinin kimyasal stabiliteleri, katyon değiştiricilerden çok daha azdır. Yüksek sıcaklıkta aminler hemen hidrojenlenerek iyon değiştiricinin kapasitesini azaltır ve çözeltinin çözünebilen organik madde ile bulaşmasına sebep olur. Bu apraz bağlı vinilbenzen reçinelerinin önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Mesela derişik asitlerde, bazlarda ve tuzlarda çözünmezler ve oksidasyon, rediksiyon ve radyasyona karşı dirençlidirler. Reçineler mükemmel bir termal yatkınlığa ve yüksek bir iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Stiren-divinil benzen matrixinin benzen zincirlerinin büyük orandaki eklenmiş iyonik fonksiyonel grupları içermesi gerektiği anlamına gelmektedir. Reçine matrix'ine kovalent bağla bağlanmış olan iyonik gruplar sulu çözeltilerde gösterdikleri özellikleri göstermektedir ve sanki serbest monomerik formlarındaymış gibi davranmaktadır. Sonuç olarak, polimere bağlı olan iyonik grup, iyon değiştirici materyalin yapısını belirlemektedir. Bu nedenle zayıf ve güçlü iyonlu asit ve bazlarda olduğu gibi iyon değiştirici reçinelerinde bu tür sınıflandırılmaları yapılabilmektedir [24].

İyon değiştiriciler yüksek oranda polar gruplar ihtiva ettiklerinden reçineler kuvvetli hidrofilik yapıda olup su ekerler. şişip büzülürler, higroskopik jel gibi davranırlar. Kuru reçinenin bir gramı 0,5-1 g su absorblayabilir.

Reçinenin iyon değiştirme mekanizması içerdiği fonksiyonel gruplara bağlıdır. Kuvvetli bir asidik reçine (sülfonik asit tipi) bütün şartlarda az çok hidroliz olmaktadır. Karboksilik asit ve fenolik reçineler zayıf elektrolit gibi davranmaktadırlar. Bunların teorik kapasitesine sadece bazik çözeltilerde ulaşılabilir. Zayıf bazik reçineler iyi iyonlaşmadıklarından zayıf asitlerin absorbsiyonunda kullanılmamaktadır. Fakat kuvvetli bazik reçineler (quarternar aminler gibi) H_2SiO_3 ve H_2CO_3 'le yer değiştirme reaksiyonları vermektedir. Kuvvetli reçinelerin tuzları yıkamayla hidroliz olamazlar. Zayıf reçinelerin tuzları ise zayıf bir şekilde hidroliz olurlar. Eğer reçine tuz formundaysa değiştirme hızı büyük olur.

Hafıf ve gözenekli katılar olan iyon değiştirici reçineler küre, boncuk ya da levhalar halinde hazırlanmaktadır.

Bunların başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Endüstride sulardaki Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlarının uzaklaştırılması (suyun yumuşatılması)
- Şekerin saflaştırılması
- Minerallerden altın, gümüş ve uranyum gibi değerli elementlerin ayrılması
- Esterleşme ve hidroliz reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması [24].

2.5.1. Makro gözenekli ve jel reçineler

Reçineler temel yapısal farklılıklara sahip olan makro gözenekli ve jel reçineler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Makro gözenekli reçineler, polimerizasyon esnasında gözenek oluşturan bir monomerin katılmasına bağlı iyon değiştirici reçinelerdir. Sıvı ortamda şişebilen çapraz bağlı polimerlere polimerik jel denilmektedir. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması ile oluşan polimerik jeller hiç bir çözücüde çözünmez ancak şişebilir [25]. Geniş iç yüzeye sahip olan makro gözenekli iyon değiştiriciler kolay ve tam olarak sülfolandırılabilir ve jel tiptekilerin tersine bu iyon değiştiricilerin yüzeyleri son derece düzgündür. Makro gözenekli reçineler, düşük kapasiteleri ve yüksek rejenerasyon maliyetleri nedeniyle ekonomik olarak sınırlı kullanım alanına sahiptir ve bu tür reçineler herhangi bir ön işlem gerektirmezler. Bu tür reçinelerin su içerikleri çok düşük olduğundan kurutulmalarına gerek yoktur [26].

Makro gözenekli reçinedeki protonlar herhangi bir direnç olmaksızın aynen homojen reaksiyonlarda olduğu gibi reaksiyon sistemi içinde mevcuttur. Çünkü gözenekler o kadar büyüktür ki reaktanlar gözeneklerin içine, ürünler de herhangi bir dirençle karşılaşmaksızın dışarı difüze olabilmektedirler. Dolayısıyla çözeltideki ve gözeneklerdeki reaktanların konsantrasyonu hemen hemen aynıdır ve sıvı fazda homojen reaksiyona yol açar. Diğer bir deyişle reaksiyonu katalizlemeden sorumlu olan protonlar homojen reaksiyonlardaki gibi reaksiyonun ilerlemesine imkan verecek şekilde gözenekler içinde sürekli bulunmaktadır [27].

Bir reaktan kendi başına matriksi şişirme yeteneğine sahip olmadıkça, dağılmış jel küresi hemen hemen hiç katalitik aktivite sergilemez. Böylece, reaktanların şişme yeteneği jel reçineler tarafından kataliz için gereklidir. Jel reçineler genelde %12' nin altındaki

divinilbenzen içeriğiyle tanımlanır. Bu tür reçineler sadece şişme ortamında etkin bir katalizatör olarak etki ederken, makro gözenekli reçineler şişme olmayan çözgenlerde de etkindir. Genellikle reçinelerde katalitik reaksiyon hızı; asitliğin ve aktif merkezlere etkin ulaşılabilirliğinin fonksiyonu olarak verilir [28].

Asitlik, asit gruplarının türü, sayısı, divinilbenzen içeriği ve reaksiyon ortamının fonksiyonu, ulaşılabilirlik ise divinilbenzen içeriği, partikül büyüklüğü, porozite, reaksiyon ortamı ve difüzyonuna bağlıdır [28].

İyon değiştirici reçineler, katalizatör olarak pek çok spesifik özelliğe sahiptirler ve bu özellikleri kullandıkları reaksiyonların kinetik parametreleri üzerinde oldukça etkindir. Bu nedenle iyon değiştirici reçinelerin bu tür özellikleri üzerinde durmak faydalı olacaktır. Bunlardan en önemlileri; çapraz bağlanma derecesi, kapasite, su içeriği, şişme miktarı, tanecik büyüklüğü, gözeneklilik şeklinde sıralanabilir [28].

Çapraz bağlanma derecesi

Polistiren bazlı bir iyon değiştiricinin çapraz bağlanma derecesi, stiren divinil benzen kürecikleri hazırlanırken reaksiyon karışımına eklenen divinilbenzen kesri olarak ifade edilir ve ticari ürünlerde bu oran %1 ile %16 arasında değişmektedir. Çapraz bağlanma derecesi, reçine küreciklerinin fiziksel yapısını köklü bir şekilde etkiler. Örneğin düşük çapraz bağlı iyon değiştiriciler çok şişer ve şişme durumlarında hem yumuşak hem de mekanik olarak kararsızdır. Sonsuz miktardaki iyon değiştirici reçineyle denge durumunda, reçinenin yapısına yerleşmiş su aracılığıyla iç çözeltinin seyrelmesi ve komşu iyonlar arasındaki elektrostatik itmelerin düşmesi neticesinde sistemin serbest enerjisi azalmaktadır. Çapraz bağlanma sonucu oluşan bu proses reçinenin sonlu elastikiyetiyle sınırlıdır [29]. Çapraz bağlanmanın azalmasıyla, daha fazla şişme olacağından hacim başına değişim kapasitesi düşerken, yüksek çapraz bağlanma derecesiyle iyon değiştiricinin nem miktarı ve şişmesi azalır. Bu durumda iyon değişim tepkimeleri sadece düşük seviyedeki gözenek ve reçine yüzeylerinde gerçekleşir. Ayrıca çapraz bağlanma oranının artması iyon değişimi reaksiyonlarında iyon seçimliliğini de etkiler. Yani yüksek divinil benzen içeriği reçinenin şişme yeteneğini düşürecek ve seçimliliğini azaltacağı için iyonların fonksiyonel gruplara (kataliz) ulaşılabilirliğini azaltacaktır. Oysa çapraz bağ oranı fazla makro gözenekli iyon değiştiricilerin aktivitesi artan yüzeyleri nedeniyle çapraz bağ oranını artıracaktır [30].

Kapasite

Bir iyon değiştiricinin karşı iyonlarından kantitatif olarak ne kadarının değişebileceğini belirlediğinden, kapasite iyon değiştirici için en önemli özelliklerden biridir. Bir gram kuru iyon değiştirici reçinenin, yüzeyinde adsorplanmış bulunan karşı iyonların meq (miliekivalent) değerine iyon değiştirici reçinenin kapasitesi denir. Çapraz bağlanmanın artması ile polimerik yapıya fonksiyonlu grupların sokulması güçleştiğinden, reçinedeki her bir aromatik halka bir bağlı iyon içeremez. Bu nedenle reçinenin kapasitesi artan çapraz bağlanma derecesi ile değişir. Uygulamada önemli olan reçinedeki değişebilen iyonların miktarıdır [24].

Su içeriği

Ticari iyon değiştiriciler, hidroskopik olduklarından gözeneklerinde önemli miktarda su içerirler. İyon değiştiricilerin gözeneklerine girmiş suyun miktarı, fonksiyonlu grupların biçimine, miktarına, şekline ve özelliğine bağlıdır. Su miktarı, ağırlıkça yüzde su miktarı, kuru reçinenin ağırlıkça yüzde su miktarı veya eşdeğer değişim kapasitesi başına suyun ağırlığı veya mol sayısı olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma derecesi divinilbenzen miktarıyla arttığından tutulan su miktarı (gözeneklere giren su miktarı) azalır [31].

şişme miktarı

Bir iyon değiştiricinin hacmi; iyon değiştirici reçinenin bulunduğu ortama (hava, su, organik çözücüler), reçine iskeletinin yapısına (matriks tipi ve çapraz bağlanma derecesi), yük yoğunluğuna (iyonik grupların yapısı ve konsantrasyonu) ve karşı iyonların tipine bağlıdır. Değişik faktörlere bağlı olarak, hacimdeki değişmeye şişme denir. Mutlak şişme, kuru iyon değiştiricinin şişmesi olup havada kurutulmuş iyon değiştiricinin nem tutması ile meydana gelir ve reçinede tutulmuş su miktarına bağlıdır. Çapraz bağlı polistiren sülfonik asit reçinesi suda sınırlı bir şişmeye sahiptir. Çapraz bağlanmanın artması ile iyon değiştiricinin gözeneklerinin su tutma kapasitesi azalır. Eğer su bir elektrolit içerirse, şişme elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişir [31].

Tanecik büyüklüğü

İyon değiştirici tanecikleri veya granülleri büyüklüğü 0,04 ve 1 mm arasında değişir. Tanecik büyüklükleri “mm” ya da “mesh” birimleriyle tanımlanır (16/mesh = mm olarak tanecik çapı). İyon değiştirici tanecikleri, kuru ve yaş halde iken farklı hacme sahiptir. Bu nedenle tanecik büyüklükleri farklıdır. Bu fark iyon değiştiricinin fonksiyonlu gruplarının tabiatına ve çapraz bağlanma derecesine göre değişen su tutulmasıyla ilgilidir [31].

Gözeneklilik

İyon değiştirici reçinelerin gözenekliliği, çapraz bağlanma derecesine ve oluşan matrikse bağlıdır. Gözeneklerin artması nem kapasitesinde artmaya neden olurken, çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak gözenek çaplarındaki azalma reçinenin daha az şişmesine neden olur. Ayrıca, iyon değiştiricilerde çapraz bağlanmaya bağlı olarak küçük gözenek sayısının artması iyon değiştiricinin kapasitenin artmasına neden olur.

Gözeneklilik, seçimlilik ve kapasite gibi iyon değiştiriciye ait temel özellikleri etkiler. Eğer iyon değiştirici gözenekli değilse; sadece yüzeydeki fonksiyonel gruplara bağlı karşı iyonlar iyon değişiminde kullanılır. Buna bağlı olarak iyon değiştiricinin kapasitesi çok düşük olur. Gözenek sayısının artması sonucu; gözenekler içindeki fonksiyonlu gruplara bağlı olan karşı iyonların değişimi artacağından iyon değiştiricinin kapasitesi de artar. Burada değişebilecek iyonların sayısını, gözenek büyüklüğünün iyon büyüklüğüne oranı belirler. Çünkü gözenek büyüklüğü elek etkisi yapar. Bu da belirli büyüklükteki iyonların seçilmesine neden olur [31].

2.6. Cevap-Yüzey Yöntemi (Optimizasyon)

Yapılan araştırmalarda incelenen kimyasal reaksiyonun veya reaksiyon zincirinin mekanizmasının bilinip bilinmemesi önem arz etmektedir. Mekanizması bilinen reaksiyonlar zincirinin girdileri ve koşullar bilindiğinde model oluşturularak sonuçlar tahmin edilebilmekte ve deneyler bu şekilde planlanabilmektedir. Fakat daha önce mekanizması açığa çıkarılmamış, kompleks, birden fazla reaksiyon zincirinin ve mekanizmasının aynı ortamda aynı zaman dilimi içinde farklı hızlarla geliştiği durumlarda deneylerin planlanması ve model oluşturulması daha güçtür. Bu tarz deneylerin planlanması

ve yürütülmesinde son yıllarda yaygınlaşan cevap-yüzey metodu (response-surface methodology) kullanımı artmıştır.

Bu metotta sistemin vereceği cevaba veya cevaplara uygun olarak matematiksel ve istatistiksel verileri bir algoritma ışığında düzenleyerek uygun bir yaklaşım fonksiyonuyla deney sonuçlarını modellemek ve genelleştirilmektedir. Son yıllarda bilimsel araştırmalarda ve sanayi uygulamalarında bu yöntem sıklıkla kullanılmaktadır.

İstenen cevap veya cevaplara uygun bir algoritma geliştiren bu yaklaşım ve bu yaklaşımla çalışan bilgisayar programları bağımsız değişkenler üzerinden deneylerin planlanması, yürütülmesi ve model oluşumunu sağlamaktadır. Binomial olarak rastgele istenen cevap veya cevapların eldesinden sonra ise cevap-yüzey metodu tüm bağımlı ve bağımsız değişkenleri birbirine bağlayan ve aralarındaki ilişkiyi ortaya çıkartan bir matematiksel model geliştirmektedir. Modelin uyumluluğunun istatistiksel olarak sınanmasından sonra öngörülen alanda cevapları elde etmek ve istenen optimizasyonu geliştirmek mümkün olmaktadır [32].

2.6.1. Deneysel verilerden matematiksel model geliştirilmesi

Deneysel veriler sonucunda açığa çıkan ve incelenmekte olan etkin tüm değişkenler metodik olarak bir araya getirilip çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model (doğrusal, quadratik v.b.) oluşturulmaktadır. Bu analizler sonucunda deney koşullarındaki çalışma prensipleri ve yaklaşım fonksiyonu tanımlanarak sistem cevabı öngörülmektedir [32].

2.6.2. Deneysel tasarım

Deneylerin planlanması ve tasarımında merkezi kompozit tasarım en uygun yaklaşım olarak kullanılır. Kompozit tasarımlar, ikinci derece yüzeylerin katsayılarını belirleyebilmek için nokta sayısı arttırılmış birinci dereceden faktöriyel tasarımlardır. Üç farklı bağımsız değişkene sahip ve araştırmacı tarafından a, b ve c olarak tanımlanan bir merkezi kompozit tasarım şekli planı Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Üç değişkenli merkezi kompozit tasarım

DENEY NO	A	B	C
1	$+\alpha$	0	0
2	$+\alpha$	$+\beta$	$+\theta$
3	0	0	$+\theta$
4	$+\alpha$	$-\beta$	$-\theta$
5	$+\alpha$	$-\beta$	$+\theta$
6	0	0	$-\theta$
7	0	$+\beta$	0
8	$-\alpha$	$+\beta$	$+\theta$
9	$-\alpha$	$-\beta$	$+\theta$
10	0	$-\beta$	0
11	$-\alpha$	$-\beta$	$-\theta$
12	$+\alpha$	$+\beta$	$-\theta$
13	$-\alpha$	0	0
14	$-\alpha$	$+\beta$	$-\theta$

Burada α , β , θ değerleri sırasıyla a, b ve c değişkenlerinin bulunduğu aralığın tanımlanması için kullanılır. α , β ve θ değerleri aralıktaki orta değerden pozitif ve negatif yönde ne kadar uzaklaşılacağını gösterir [33].

2.6.3. Sayısal optimizasyon

Sayısal optimizasyonda cevap-yüzey metodunu kullanan Design-Expert 8.0.7.1 bilgisayar programı cevapların ve faktörlerin gereksinimlerine ve birbirleriyle ilişkilerine göre farklı faktör seviyelerinin kombinasyonlarını ortaya çıkarmaktadır.

Optimizasyon için uygulanabilen amaçlar doğrultusunda istenen yaklaşım fonksiyonu; maksimize veya minimize edilebilmekte, hedef, fonksiyon, kısıtlama fonksiyonları getirilerek veya istenen değerler arasında sınırlamalarla en uygun değerler belirlenmektedir. İşlemde, öncelikle her parametre için minimum ve maksimum seviyeler belirlenir. Her amaç için istenen yaklaşım fonksiyonunun şekli büyüklüğü belli bir ağırlık oranı atanarak ayarlanır [33].

2.6.4. Ağırlık oranı

Ağırlık oranı programca 1'den 5'e kadar atanan bir değişkenin önem ve programlayıcının öngörüsüne bağlı olarak hangi derecede modele katılacağı konusunda algoritmaya verilecek değerdir.

Değişkenlerin birbirlerine maliyet, önem vb bakımından üstünlükleri farklı olduğundan değişkenlerin biri veya daha fazlası minimize, optimize veya maksimize edilerek istenilen en verimli optimum koşulların eldesi sağlanmaktadır. Tüm bu yaklaşımlar ve sonuçları Design-Expert 8.0.7.1 paket programı tarafından gerçekleştirilerek cevaplar matematiksel ve iki veya üç boyutlu grafiksel formlarda araştırmacıya sunulmaktadır [33].

2.6.5. Cevap-yüzey yönteminde modelin belirlenmesi

Design-Expert 8.0.7.1 programı belirtilen kriterlere en iyi uyum gösteren polinom modelini otomatik olarak önermektedir. Model uyumunda özetlenen istatistiksel bilgiler incelenebilir, çalışma için farklı modeller de seçilebilmektedir. Model sonuç değeri Eşitlik 3.1 ve 3.2'de tanımlanmıştır.

$$\text{Sonuç Değeri1} = (M)(L)(\text{Pred R-Squared}) \quad (3.1)$$

$$\text{Sonuç Değeri2} = (M)(L)(\text{Adj R-Squared}) \quad (3.2)$$

Yukarıdaki M ardışık modeldeki farkların karelerinin toplamını, L ise uyum göstermeyen sonuç değerlerini gösterir. Pred R-Squared, modelde belirlenen kısıtlayıcı verilerin varyasyonunun ölçüsü; Adj R-Squared ise modelde belirlenmiş tüm değerlerin ortalamadaki varyasyonunun ölçüsünü ifade eder. Adj R-Squared modele değer katkısı olmayan terimlerin sayısı arttıkça azalmaktadır. Pred R-Squared ve Adj R-Squared değerlerinin birbirinden 0,2' den fazla olduğu durumlarda deneysel verilerde veya uygulanan modelde bir sorun olduğu anlaşılır [33].

2.7. Kaynak Araştırması

Okay SDVB sentez çalışmasında gözenek yapısının çözücüye bağlı olarak değişimini, polimerin homojen olmamasına yani çapraz bağ yoğunluğunun polimerin her bölgesinde

aynı olmamasına bağlamıştır [6]. Ancak dayanıklı ya da dayanıksız gözenek yapısı polimerizasyon reaksiyonunun hangi safhasında olduğu Erbay'ın yaptığı çalışma ile belirlemiştir [7]. Yazarlara göre, toluende kurutulan küreciklerde sadece dayanıklı olan gözenekler kalmakta olup, metanolde kurutulan küreciklerde ise tüm gözenekler değişmeden kalmaktadır. Dayanıklı gözenekler kopolimerin hemen başlangıcında yeni jelleşme noktası civarında oluştuğuna yer verilmiştir. İlk olarak faz ayırımına uğrayan ve çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan bölgelerdeki gözenekler kurutma işlemi ile çökmekte ve gözenekli yapının kararlı kısmını oluşturduğu, bu gözenek sayısı polimerizasyon sonuna dek değişmediği polimerizasyonun sonlarına doğru oluşan gözeneklerin ise kararlı olmayıp kurutma işlemi sırasında çökmediğini saptamışlardır.

Okay ve diğerleri, bir diğer çalışmada DVB oranındaki artış veya seyreltici kalitesi arasındaki farkın (($\delta 1 - \delta 2$)'nin artması) düşmesi ile gözenekliğin arttığını, toluen ve metanolde kurutulan SDVB küreciklerinin 10 nm çapındaki gözeneklerinin kaybolduğunu, metanolde ise tekrar ortaya çıktığını bunun tersinir olduğunu dolayısı ile ilk oluşan gerçek gözenekliliğin (polimerizasyonun ilk safhasında) değişmediğini saptamışlardır. Yazarlar seyreltici kalitesinin düşmesi (($\delta 1 - \delta 2$)'nin artması) veya DVB konsantrasyonunun azalması ile gözeneklerin dayanıksız hale geçtiğini, gözenek yapısındaki değişimin boyutlarının arttığını çalışmalarında vurgulamışlardır [7].

Başka bir çalışmada stirenin 2-etilakrilat ve metakrilik asitle emülsiyon terpolimerizasyonu yapılmış, yüzey aktif madde miktarı ve cinsinin polimerizasyona etkisi incelenmiştir. Emülsiyon yapıcı ajanlar olarak; anyonik emülsifiyer sodyum lauril sülfat, anyonik etoksillenmiş emülsifiyer Alipal CO-436, ve non-iyonik emülsifiyerler denemişler [34].

Stiren-glisidil metakrilat-etilen glikol terpolimerleri süspansiyon radikalik polimerizasyonla Azanova ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve yüksek kapasiteye sahip asidik iyon değiştirici elde etmek için kullanılmıştır. Sülfonat grupları içeren terpolimerin yapısı IR spektrumu ile aydınlatılmıştır [35].

Stirenin akrilik asitle kopolimerizasyonu düşük sıcaklıklarda (77–300K) kalorimetri ve ESR spektroskopisi yöntemleriyle yapıldığı bir çalışmada; stirenin polimerizasyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olduğu ve sıcaklığın düşmesiyle kapasitenin azaldığı belirlenmiştir.

Polimerizasyon 320-340K sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde, stirenin reaksiyona daha kolay girebildiği ve proseste yavaşlamanın olmadığı görülmüştür [36].

Karboksillenmiş stiren-butadien kauçuğunun lateksleri emülsiyon kopolimerizasyonla akrilik asidin değişik miktarlarında Mahdavian ve Abdollahi tarafından hazırlanmış. Partikül oluşumuna akrilik asit miktarının etkisi incelenmiş, partikül sayısının ve polimerleşme hızının asit miktarı arttıkça arttığı belirlenmiştir. Polimerizasyon hızı, sıvı fazdaki lateks partikül birimlerinin sayısı gibi bazı parametreler belirlenmiştir [37].

Puig ve ark. mikro emülsiyon tekniğini kullanarak iki kutup arasında meydana gelen polimerizasyonun hidrofilik ve hidrofobik bölgeler arasında büyük arayüz alanı oluşturmak için stirenin akrilik asitle katyonik emülsiyon kopolimerizasyonunun dodesil trimetil amonyak bromürle yapıldığını açıklamışlardır. Dönüşümün %60 olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen lateks, monodispers küresel 21 nm çapında partiküllerden oluştuğunu belirtmişlerdir [38].

Sosanwo ve ark. tarafından N-(3-dimetilamino-6-metilfenil) maleamik (I) ve N- (2,4,6-trimetilfenil) maleamik (II) asitleri sentezlenmiş, ve bunların stiren ve butadienle radikalik kopolimerizasyonunu araştırmışlardır. Reaksiyonlar için monomer oranlarını belirlemişler ve kopolimerleşme sabitlerini hesaplamışlardır. Radikal polimerizasyon inhibitörlerinin, stirenle kopolimerleşmeyi durdurduğu fakat butadienle kopolimerleşmede etkili olmadıklarını belirlemişlerdir [39].

Yapılan diğer bir çalışmada metakrilatların ve stirenin Co (III) dioksimatlarla (kobalt oksimler) radikalik kopolimerizasyonunun önemli yönleri incelenmiştir. Metil metakrilat ve metakrilik asit oligomerlerinin radikalik kopolimerizasyonla çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezlenebileceği açıklanmıştır. Kobalt oksimlerin yapısı ile onların katalitik özellikleri arasındaki bağ araştırılmıştır [40].

Okay tarafından çözücü karışımı içerisinde hazırlanan SDVB kopolimerlerinin gözenek kararlılığı; DVB'nin konsantrasyonu, çözücü bileşenleri ve seyreltme fonksiyonu olarak incelenmiş ayrıca sülfonasyon reaksiyonu boyunca porozitedeki değişiklikler araştırılmıştır ve DVB içeriği % 40-60 arasında nispeten küçük ve gözenekli mikroküreler 5-50 µm elde etmişlerdir [6].

Monte ve arkadaşları yaptıkları çalışmada süspansiyon polimerizasyonu ile çözücü olarak heptan ve toluen varlığında başlatıcı olarak AIBN kullanarak 70°C sıcaklıkta 400 rpm karıştırma hızında mikro büyüklükte mezo gözenekli SDVB kopolimer tanecikleri üretmişlerdir. Bu mezo gözenekli mikro küreleri kalıp olarak kullanarak, optik kararlı CdS nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Bu CdS nanopartiküllerini karakterize etmek için, Raman spektroskopisi ve mikro-foto ışına kullanılmıştır [41].

Matheel ve arkadaşları tarafından süspansiyon polimerizasyonu ile farklı mol yüzdeli DVB içerikli makro gözenekli SDVB kopolimer tanecikleri sentezlenmiştir. Parametre olarak süspansiyonda kopolimere gözeneklilik veren farklı içerikte ve türde çözücüler (toluen, heptan, metanol) kullanılmıştır. DVB %12,7-20'ye arttığında yığın yoğunluğu artmıştır (0,24g/cm³-0,27g/cm³). DVB yüzdesi %16 olarak sabit tutulduğunda toluen yüzdesi arttırıldığında (50-60-72 %), yığın yoğunluğu azalmıştır (0,28-0,26-0,25 g/cm³). Çözücü olarak cyclohexane ve n-butanol kullanılıp yüzdesi sabit tutulduğunda (72%), DVB yüzdesi 24%'ten 30%'a çıkarıldığında, gözeneklilik yoğunluğu 0,36 g/cm³' ten 0,36 g/cm³'e yükselmiştir [42].

Phelan ve arkadaşları tarafından allil lakton ve disülfid monomerlerinin stiren ve metil metakrilatla kopolimerizasyonu 70-80°C'de benzen ile AIBN (azobisisobütironitril) katalizörlüğünde yapılmış, elde edilen kopolimerler vakum etüvde 20°C'de 2 gün boyunca kurutulmuş ve yapıları NMR analizi ile incelenerek kopolimerlerde çapraz bağlanmanın oluşmadığı tespit edilmiştir [43].

Mishra ve Daswal stiren ve metil metakrilatın piren, 1-asetilpiren ve 1- bromoasetil piren ortamında fotokimyasal polimerizasyonunu incelemişlerdir. Pirenin reaksiyon için etkili olmadığını ve 1-asetil piren ise 15 saat sürede etkili olabildiğini gözlemlemişlerdir. 1-asetil pirenin -metil grubuna Br dahil edilmesi polimerizasyon verimini önemli ölçüde arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu nedenle stirenin metil metakrilatla Br-piren fotobaşlatıcı ile kütle polimerizasyonunun mekanizmasını ve kinetiğini detaylı şekilde araştırmışlardır. Ayrıca polimerizasyonun serbest radikal mekanizmasıyla gerçekleştiğini ve benzokinonun inhibitör etkisini belirlemişlerdir [44].

Stirenin butil akrilatla %99 verimle emülsiyon radikal kopolimerizasyonu 80°C'de Roberge ve Dube tarafından incelenmiştir. Çalışmada gravimetri ve ATR-FTIR spektroskopi

yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen lateks polietilen tereftalat plaka üzerine kaplanmış ve 2 gün süresince oda sıcaklığında kurutulmuştur. Adhezyon özelliklerine kopolimerin tane boyutunun ve yapısının etkisini incelemişlerdir. Kopolimerin molekül kütlesi ve Mark–Houwink parametrelerini belirlemişlerdir [45].

Diğer bir çalışmada bazı bitkisel yağların stiren ve divinil benzenle katyonik $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizör varlığında 12 saat 60°C 'de ve 24 saat 110°C 'de kopolimerleri ve çapraz bağlı terpolimerleri sentezlemişlerdir. Yağların doymamış yağlı asit içeriğini NMR spektroskopisi ile belirlemişler, terpolimer veriminin bitkisel yağın doymamışlık derecesinin yükselmesi ile arttığını gözlemlemişlerdir. Polimerlerin incelenmesi için FTIR, TGA ve NMR analiz metotlarını kullanmışlar, polimerlerin 200°C 'ye kadar dayanıklı olduklarını bulmuşlardır [46].

Shi ve arkadaşları stirenin akrilonitrille su-yağ emülsiyon sistemde polimerizasyonunu $70-85^\circ\text{C}$ aralığında yapmışlardır. Reaksiyonda suda çözünen potasyum persülfat ve yağda çözünen AIBN' yi başlatıcı, n-bütanolü yüzey aktif madde olarak kullanmışlar ve reaksiyon sonucu dayanıklı polimer lateksleri elde etmişlerdir. Kopolimerleşme reaksiyonuna başlatıcı ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemişler, kopolimerin molekül kütlesini GPC analiz metoduyla tayin etmişlerdir. n-Butanol miktarının artırılması sonucu kopolimerizasyon hızının yavaşladığını fakat tane boyutunun arttığını belirtmişlerdir. Kopolimerizasyon hızı sıcaklık arttıkça artmış, potasyum persülfatla ise daha yüksek verim elde etmişlerdir [47].

Bir çalışmada α -olefinlerin (C_nH_{2n} , $n = 6, 8, 10, 12, 16$ ve 18) homopolimerizasyonu ve stirenle kopolimerizasyonu 60°C 'de toluen varlığında yapılmıştır. Başlatıcı olarak difenil çinko–etenil-bis-indenil zirkonyum diklorür–metil alüminoksan kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda izotaktik kopolimerler elde edilmiş, metanolla çöktürülmüş ve 60°C 'de vakum altında kurutulmuştur. Aynı sistemde elde edilen polistirenin ise ataktik yapıya sahip olduğu NMR spektroskopi yardımıyla belirtilmiştir [48].

Mohammed ve arkadaşları süspansiyon polimerizasyonu ile gözenekli kopolimer reçinelerini elde etmek için çözücü tipi ve oranının etkisini çalışmışlar. Mikro, mezo ve makro gözenekliliği yüksek materyaller elde etmek için düşük molekül ağırlıklı organik çözücülerden toluen, hekzan, siklohekzan, 2- etil hekzanol, p-ksilen, n-heptan, yüksek

molekül ağırlıklı organik çözücü olan poli-etilen glikol ve inorganik çözücülerden sodyum klorit, silika, sodyum hidrojen karbonat kullanmışlardır. Süper kritik karbon dioksit ortamında reçineler sentezlemişler ve yüzey alanlarını araştırmışlardır. Çözücü olarak dimetil formamid 30% + 70% toluen kullanarak sentezledikleri stiren divinil benzen kopolimerinin yüzey alanını 555 m²/g bulmuşlardır [49].

Liu ve arkadaşları öncelikle Hummers metodunu kullanarak sodyum dodeksil sülfat, potasyum per sülfat, metil alkol varlığında stiren divinil benzen kopolimer mikro tanecikleri sentezlemişlerdir. Daha sonra bu SDVB taneciklerini hidrofilik katı ürün haline getirmişler ve uranyum adsorpsiyonunda test etmişlerdir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinden daha önce belirlenmiş optimum koşullar altında pH, temas süresi ve başlangıç uranyum konsantrasyonunun uranyumun SDVB üzerindeki adsorbsiyon verimliliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Böylece SDVB'nin adsorbsiyon kapasitesi uranyum iyonları için önemli derecede arttığını gözlemlemişlerdir [50].

Cordova ve arkadaşları atomistik moleküler dinamik simülasyonlar kullanarak sülfonik asitle işlem görmüş stiren co divinil benzen membranlarındaki H⁺ iyonlarının uyarılmış elektrik alan taşınımalarını araştırmışlardır. Uygulanan elektrik alan yönündeki difüzyon katsayısı dik yönlerden daha yüksek olmasına rağmen difüzyon kabiliyetinin elektrik alan ile birlikte arttığını gözlemlemişlerdir. Hidratlı membranlar içindeki hidronyum iyonları ve su molekülleri arasındaki etkileşimi analiz etmişler ve uygulanan elektrik alanının etkisini göz önünde bulundurarak incelemişlerdir [51].

Moura ve arkadaşları bu çalışmada oksidasyon ajanı olarak benzoil peroksit kullanarak anilinin polimerizasyonu tarafından polianilin ve stiren divinil benzen kopolimerlerini baz alarak kompozitler hazırlamak için bir metod sunmuşlardır. Bu kompozitleri yüksek ve düşük yüzey alanlarına sahip kopolimerlerden elde etmişlerdir. Kopolimerler ve onların ilgili bileşik karakterizasyonları IR, TGA, fiziksel nitrojen adsorbsiyon-desorbsiyon ölçümleri, morfoloji analizi, elementel analiz ve bronsted asit bölgelerini belirlemişlerdir [52].

Parvulescu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kullandığı katalizörleri nötral ve mono katyonik bakır komplekslerinin dört farklı dialkil fosfonat parçaları ile işlevsel hale getirilmiş stiren divinil benzen kopolimerleri üzerinde test etmişlerdir. Fosfanat gruplarının oluşumunu FTIR spektrumları ile incelemişler ayrıca TGA sonuçları ile polimer desteğin termal

kararlılığının eklenen fonksiyonel gruba bağılı olduğunu açığa çıkarmışlardır. Katalitik aktivite sonuçlarına göre bakır komplekslerinin seçiciliği ve aktivitesi sterik faktör ve etkisi açığa çıkan indüktif elektronları arasındaki dengeye bağılı olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca en iyi seçiciliği bütün katalizörler için anisolün, fenolün ve sitrenin oksidasyonundan elde etmişlerdir [53].

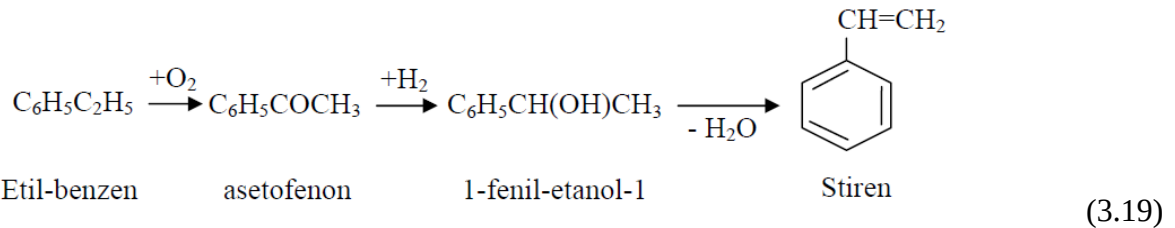
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Malzemeler ve Cihazlar

Çalışmada stiren (99% saflıkta), p-divinil benzen (DVB, 80% saflıkta), radikal başlatıcı benzol peroksit, stabilizatör olarak polivinil alkol (PVA) ve sodyum hidroksit (NaOH), amonyak boran, organik faz olarak toluen ve hekzan ve deiyonize su kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerden stiren, DVB, PVA, benzol peroksit, amonyak boran Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Sentezde kullanılan kimyasal maddelerden bazılarının özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

3.1.1. Stiren ($C_6H_5CH=CH_2$)

Eş. 3.1.'e göre önemli petrokimyasal doymamış aromatiklerden biri olan stiren; genellikle etil benzenin dehidrojenasyonu ile elde edilmektedir. Stiren açık sarı renkte, yağimsı, kendine özgü kokuya sahip bir sıvıdır [13].



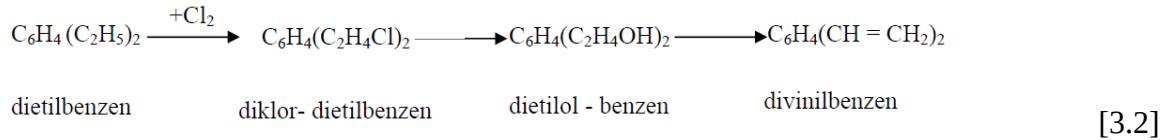
Sigma-Aldrich firmasından temin edilen stiren 99 % saflığa sahip olup fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Stirenin Fiziksel Özellikleri

Formülü	$C_6H_5CH=CH_2$
MA(g/mol)	104,15
k.n.($^{\circ}C$)	145-146
e.n.($^{\circ}C$)	-31
d (g/cm ³)	0,906
Çözünürlük	Metanol, etanol, aseton
Viskozite 20 $^{\circ}C$	0,781

3.1.2. Divinil-benzen ($C_6H_4(CH=CH_2)_2$)

Yüksek sertliğe sahip, ısıya dayanıklı kopolimerler ve çözünmeyen iyon değıştirciler üretiminde kullanılmaktadır. Sanayide dietil benzenden Eşitlik 3.2'ye göre elde edilmektedir [13].



Sigma-Aldrich firmasından temin edilen divinil benzen 80 % saflığa sahip olup fiziksel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Divinil Benzenin Fiziksel Özellikleri

Formülü	$C_6H_4(CH=CH_2)_2$
MA(g/mol)	130,19
k.n.($^{\circ}C$)	195
e.n.($^{\circ}C$)	31
d (g/cm ³)	0,914 (25 $^{\circ}C$)

3.1.3. Stiren ve divinilbenzen için destabilizasyon işlemi

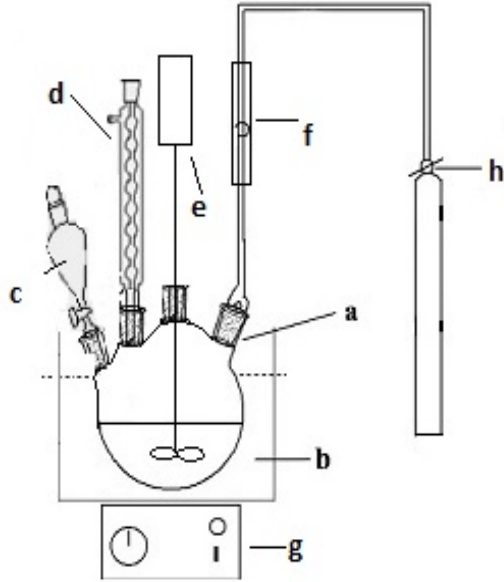
Stiren ve divinil benzenin içerisindeki fenollerini gidermek için önce destabilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için 250 ml stiren 500 ml'lik erlene alınmıştır. Daha sonra %10 luk NaOH fazı çözeltisi ile yıkanmış ve ayırma hunisine alınarak bir süre faz ayrımı için beklenmiştir. Bu sayede NaOH stirenden uzaklaştırılmıştır. Sonra aynı işlem saf su ile 3 kez tekrarlanmıştır. En son olarak içerisine 10-15 g silika jel atılarak nem uzaklaştırılmıştır. Aynı işlem DVB'ne de uygulanmıştır.

3.1.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve aletler

Yürütülen çalışmalarda Jasco 480 Plus model FTIR-spektrofotometresi (Gazi Üniversitesi Müh-Mim Fak. Kimya Mühendisliği), Quantachrome nova 2200 e model yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazı (G.Ü. Müh.- Mim.Fak. Kimya Müh. Bölümü), analitik terazi, mekanik karıştırıcı, etüv, su banyosu, pyrex cam reaktörü, azot tüpü ve hız ölçer gibi alet ve cihazlar kullanılmıştır.

3.2. Stiren – Divinil Benzen Kopolimer Sentezi Deney Sistemi

Kopolimerleşme reaksiyonu, şematik gösterimi Şekil 3.1’de, resmi Şekil 3.2’de verilen dört boyunlu cam balon reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Isıtma için kontrollü ısıtmalı elektrikli magnetik karıştırıcılı bir ısıtıcı kullanılmıştır. 500 ml’lik cam reaktör, su banyosu içine yerleştirilmiş, içerisine bir magnetik balık yerleştirilmiş çıkış boyunlarından birine mekanik karıştırıcı, diğer boyuna bir geri soğutucu bağlanmıştır. Diğer bir boyuna Şekil 3.1’deki gibi azot gazı bağlanarak tepkime sırasında oluşan radikallerin hava içinde ve çözücünde çözünmüş oksijen ile yok olmaları engellenmiştir. Ayrıca, reaktör sıcaklığını gözlemek için termometre de sisteme ilave edilmiş ve ısıtıcının üzerinde bulunan yağ banyosu içine reaktör yerleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

(a):N₂ girişi, (b): yağ banyosu, (c):organik faz girişi, (d): geri soğutucu, (e): mekanik karıştırıcı, (f): rotametre, (g): magnetik karıştırıcılı sıcak plaka, (h): N₂ gaz tüpü

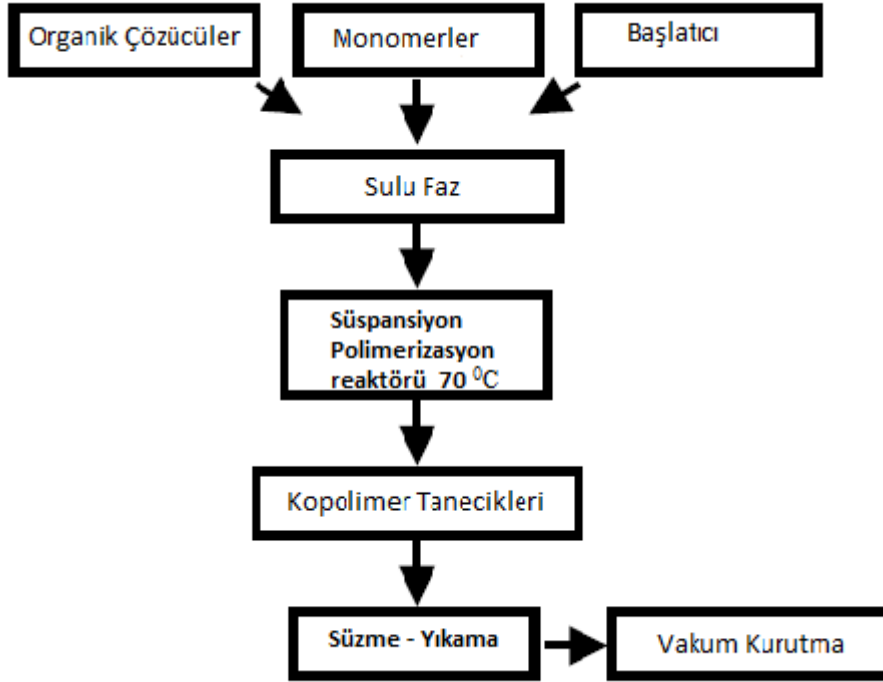


Şekil 3.2. Stiren-divinilbenzen Kopolimerlerinin Sentezinin Gerçekleştiği Deney Sistemi

3.3. Sentez Deneylerinin Yapılışı

Cevap Yüzey metodu ile optimum sentez koşullarını bulmak amacıyla deneylerin plan matrisi oluşturulmuş ve bu doğrultuda deneyler yapılmıştır. Deneylerde stiren ve DVB'nin serbest radikalik polimerizasyonu Şekil 3.3'te verilen temel prosedüre göre 500 ml hacminde, soğutmalı, 4 boyunlu cam bir reaktör içinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Reaktör dibinden ortama sürekli azot gazı gönderilerek ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) tepkime sırasında oluşan radikallerin hava içinde ve çözücünde çözülmüş oksijen ile yok olmaları engellenmiş ve tepkime ortamının manyetik karıştırıcı ve mekanik karıştırıcı ile birlikte karışması sağlanmıştır. Aynı zamanda buharlaşan çözücüler için (toluen + hekzan) bir geri soğutucu sisteme bağlanmıştır. Reaktöre saf su, stabilizatör, başlatıcı ve amonyak boran konularak homojen çözelti elde edilene kadar manyetik bir karıştırıcı ile karışımı sağlanmış ve belli bir ısı reaktöre verilmiştir. Sistem tepkimenin başlayacağı sıcaklığa (70°C) geldiğinde reaktöre stiren, DVB ve organik çözücülerden oluşan karışım beslenerek polimerleşme tepkimesi başlatılmıştır. Tepkime sıcaklığı 80°C olacak şekilde sabitlenmiş 6 saat boyunca reaksiyon

devam ettirilmiştir ve sonra soğumaya bırakılmıştır. Karıştırma durdurulduktan sonra çökeltinin üzerinde yüzen sıvı yavaşça boşaltılmıştır. Polimer kürecikleri birçok defa sıcak deiyonize su ile yıkanmış, süzölmüş ve vakum altında gece boyunca 60 °C de kurutulmuştur.



Şekil 3.3. SDVB kopolimerleri için sentez prosedürü

Deney sisteminde sayısal optimizasyon amacıyla deney parametrelerinden stiren/ DVB oranları çözücü hekzan ve toluen oranları ve amonyak boran miktarlarının alınması gereken alt ve üst sınır değerleri literatürden belirlenerek (Çizelge 3.3) yapılması gereken parametrik deney planı Design Expert paket programıyla belirlenmiş ilgili parametrelerle deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde sıcaklık, karıştırma hızı, su miktarı dağıtıcı ajanlarının miktarı ve oranları sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.3. Bağımsız-bağımlı değişkenler ve değişim aralıkları

Bağımsız Değişken	Değişim Aralığı	Bağımlı Değişken
% DVB	30-90	BET yüzey alanı m ² /g
Amonyak Boran miktarı	0,05-0,1 g	
% Çözücü	100-200	

3.4. Stiren Divinil Benzenin Karakteristik Özelliklerinin Belirlenmesi

Farklı divinil benzen oranlarında, farklı çözücü yüzdelinde ve farklı amonyak boran miktarları ile sentezlenen SDVB kopolimerlerinin bazı karakteristik özelliklerini belirlemek için şişme tayini, polimere dönüşüm, BET yüzey alanı, FTIR analizleri, partikül boyut dağılımı test ve analizleri yapılmıştır.

3.4.1. Şişme tayini

Üretilen stiren divinil benzen numunelerinden yaklaşık 0,01-0,02 gram tartılarak 50 ml’lik dereceli bir balon içine konuldu ve üzerine 25 ml tolueen konulup karıştırıldıktan sonra balonun kapağı kapatılarak oda sıcaklığında 2 gün şişmeye bırakıldı. 2 gün sonra tolueen içerisinden nüce hunisiyle süzülen numuneler ön kurutma işlemine tabi tutuldu ve ardından şişmiş SDVB’ler tartıldı. Ağırlıkça şişme yüzdeleri Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Dengede Ağırlıkça Şişme Yüzdesi, \%} = (m_{\infty} - m_0 / m_0) \times 100 \quad (3.1)$$

m_{∞} , SDVB’lerin 2 gün süre sonunda dengede şişmeye ulaştığı zamandaki ağırlığı, m_0 ise SDVB’lerin kuru haldeki ağırlığıdır.

3.4.2. Polimerleşme dönüşümü

Deneysel çalışmalarda kullanılan stiren ve monomer miktarlarına karşı üretilen SDVB kopolimerlerinin miktarları analitik terazi yardımıyla belirlenerek kütlece yüzde polimere dönüşümler Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Dönüşüm} = (m_{\text{polimer}} / m_{\text{monomer}}) * 100 \quad (3.2)$$

Eşitlikte m_{polimer} , elde edilen kopolimer miktarı; m_{monomer} , başlangıçtaki stiren ve divinil benzenin toplam miktarıdır.

3.4.3. Partikül boyut analizi

Sentezlenen SDVB tozlarının boyut analizi, Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Toz Metalurjisi Laboratuvarında bulunan Malvern Mastersizer E lazerle parçacık boyutu ölçme cihazında yapılmıştır.

Parçacık boyut dağılımı yaş yönteme göre belirlendiğinden, analiz öncesinde katı-su karışımının hazırlanması önemlidir. Katı-su karışımı yüksek hızlı karıştırıcı yardımıyla hazırlandığı gibi doğrudan analizörün sirkülasyon beherine karıştırılarak da hazırlanabilmektedir. Her iki durumda da parçacıkların mükemmel dağılmasını sağlamak için cihazda bulunan ultrasonik sistemle zaman zaman 10'ar saniye etkileşim uygulanmıştır. Böylelikle dispersiyon (dağılım) sağlanmıştır. Ölçümler için hazır hale getirilmiş katı-su karışımı, lazer ışın demetinin geçtiği hücreden güçlü bir pompa yardımıyla döngüleştirilmiştir. Böylece ışın demeti parçacıklar üzerinden geçerken kırılmalara uğrayarak, enerjilerindeki değişimden parçacık boyutu saptanmıştır. Bu amaçla cihazın yazılım programı kullanılmıştır. Analiz sırasında belirli boyut üstündeki parçacıkların boyutlarını belirlemek için lazer ışın demeti kullanılırken, çok küçük boyutlu parçacıklar için mavi ışın (blue light) cihaz tarafından otomatik olarak kullanılmıştır. Cihazın yazılım programı sonuçlarından parçacık boyut dağılım grafikleri ve toplamı (kümülatif) değerler alınmıştır.

3.4.4. FTIR analizleri

Sentezlenen stiren divinil benzen kopolimerleri öncelikle etüvde kurutulmuş ve agat havanında öğütülmüş ve potasyum bromür ile tabletler oluşturulmuştur. Daha sonra elde edilen tabletler JASCO 480 PLUS model FTIR sisteminin örnek hücresine yerleştirilerek kırınım açılarına karşı absorbands değerlerini veren eğriler alınmış ve örneğin yapısının aydınlatılmasına yönelik veriler elde edilmiştir.

3.4.5. Yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri

Cihazın cam tüp şeklindeki örnek haznesine konulan her bir numunenin dört haneli sabit tartımları yapılmış ve 80 °C de 3 saat boyunca N₂ gazı ortamında degaz işlemi

gerçekleştirilmiştir. Degaz bölümünden çıkarılan numune hücreleri azot absorpsiyon cihazına bağlanarak sıvı azot sorpsiyonu tekniği ile BET yüzey alanları ve gözenek dağılımları analiz edilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR

Yüksek yüzey alanlı ve gözenekli SDVB kopolimerlerinin en uygun koşullarda sentezinin amaçlandığı çalışmada; DVB oranı, çözücü tipi ve miktarının yüzdesinin etkisi ile amonyak boranın miktarı parametre olarak seçilmiştir.

Seçilen bu parametreler için yapılan literatür araştırması sonucu DVB oranının alt ve üst sınırlarının %2-98 arasında, çözücü oranlarının ise % 50-200 arasında değiştiği ve çoğunlukla toluenin çözücü seçildiği, bazı sistemlerde ise ikili çözücü sistemlerinin seçildiği gözlenmiştir. İkincil çözücü olarak hekzan, heptan, siklo hekzanon vb. gibi değişik çözücülerin kullanıldığı görülmüş olup bunlardan hekzan seçilerek toluen-hekzan yüzdeleri ikinci parametre olarak ele alınmıştır. Üçüncü parametre olarak seçilen amonyak boran ise daha çok 70-100 °C arasında bozunduğu için yapısındaki H₂'ni kolaylıkla verir. Bu nedenle gözenek oluşturunca olarak ilk defa bu çalışmada denenmiştir. Seçilen üç parametre ile yürütülen deneysel çalışmalarda bu parametrelerin alt ve üst sınırları DVB için % 30-90 (stiren ve divinil benzenin toplamı 100 kabul edilmiştir), çözücü için stiren ve divinil benzenin toplam miktarına göre hacimce % 100-200 arasında (hekzan/toluen=1:1 hacim oranında sabit tutulup), amonyak boran için 0,05- 0,1 g olarak seçilmiştir. Bu parametrelerin optimum değerlerini belirleyebilmek amacıyla 2 seviyeli plan matrisi oluşturulmuş ve Çizelge 4.1.' de verilmiştir.

Daha sonra her bir SDVB sentezi için, belirlenen sınır değerleri Design Expert paket programına girilerek sistemin önerdiği deneyler yine önerilen koşullarda yapılarak optimizasyon prosedürü uygulanmıştır. Optimum koşullar belirlenirken Design-Expert 8.0.7.1 programı deneme sürümü altındaki Cevap-Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılmıştır. Bu program, deneysel sonuçlar kullanılarak bir matematiksel model oluşturmak ve seçilen kriterlere göre optimum üretim koşullarını belirlemek amacıyla değerlendirilmiştir. Bu programın kullanılmasının ana nedeni en az sayıda deney yaparak sistemin bütünleşik cevabını fonksiyon olarak görebilmek ve optimizasyonu gerçekleştirebilmektir. Bu programın genel işleyişinde sistemden alınan cevap, cevabı etkileyen parametrelerin aynı anda değiştirilmesi ile sağlanmıştır. Böylece sistemden alınan cevaba, etkileyen faktörlerin iç etkisinin olup olmadığı da incelenmiştir. Program uygulanırken ve etkin parametreler saptanırken aşağıda verilen temel kriterler izlenmiştir:

- 1- Deney sistemini etkilediği düşünölen ve araştırmacı tarafından bağımsız ve kolay olarak değiştirilebilen parametreler göz önüne alınmıştır. Bu parametreler seğıilirken literatür taraması yapılmış ve bu doğrultuda üretimi etkileyen kritik parametrelere karar verilmiştir.
- 2- Sistemde değiştirilen her bağımsız değişkene karşı sistemin tepkisinin net olarak ölçölebilmesi bağımsız değişkenlerin saptanmasında göz önüne alınan temel bir unsurdur.
- 3- Bağımsız değişkenler için, değişim aralığının mümkün olduğu kadar dar seğıilmesine önem verilmiştir.
- 4- Deney sayısını en aza indirmek için bağımsız değişken sayısı mümkün olan en az seviyeye (üç tane) düşürölmüştür.

Çizelge 4.1. Deneysel plan matrisi

Deney no	%DVB (hacimce)	AB, g	%çözücü (hacimce)
1	90	0,08	150
2	90	0,10	200
3	60	0,08	200
4	90	0,05	100
5	90	0,05	200
6	60	0,08	100
7	60	0,10	150
8	30	0,10	200
9	30	0,05	200
10	60	0,05	150
11	30	0,05	100
12	90	0,10	100
13	30	0,08	150
14	30	0,10	100

Çizelge 4.1'e göre toplam 14 deney yapılmış ve her bir deneyde parametreler sistematik olarak değiştirilerek çıktı parametresi olarak BET yüzey alanları ve gözenekleri incelenmiştir. Bunun için Quantachorome model cihazda numunelerin yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları çok nokta analiz tekniğiyle ölçülmüştür. Ölçülen değerler Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. SDVB numuneleri için BET yüzey alanı ölçümleri ve ortalama gözenek çapları

Numune	%DVB ml	AB, g	%Çözücü, (hacimce)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å ⁰)
SDVB 8	90	0,10	200	115	24
SDVB 13	90	0,10	100	86	19
SDVB 21	90	0,08	150	215	16
SDVB 11	90	0,05	100	55	23
SDVB 12	90	0,05	200	109	23
SDVB 22	60	0,08	200	73	19
SDVB 23	60	0,08	100	16	19
SDVB 24	60	0,10	150	61	18
SDVB 25	60	0,05	150	112	19
SDVB 14	30	0,05	100	83	19
SDVB 15	30	0,05	200	75	19
SDVB 26	30	0,08	150	48	18
SDVB 17	30	0,10	200	74	19
SDVB 16	30	0,10	100	51	19
Ticari SDVB	2	-	-	34	-

DVB içeriklerine göre örneklerin yüzey alanları toplu bir şekilde karşılaştırıldığında çapraz bağlayıcı miktarı (DVB) arttıkça yüzey alanı artmış, ortalama gözenek çapı sabit kalmıştır. Çözücüyle birlikte çapraz bağlayıcı miktarının artması, yüzey alanını daha da artırmıştır, ortalama gözenek çapı ise önemli bir artış olmamıştır. Çapraz bağ oranının artmasının polimerlerde gözenekliliği artırdığı yönünde literatürde verilen sonuçlarla oldukça paralel olmuştur. SDVB'nin literatürde reçine amaçlı kullanımında %15'ten yüksek oranda kullanımının mezo gözeneklerde genişlemeyi engellediği ve çökmeler nedeniyle tercih edilmediği bilinmesine karşın bu çalışmada mikro-makro gözenekli yapılarında oluşturulması amaçlandığı için yüksek DVB oranlarına çıkılmıştır. Özellikle katalitik ve gaz fazı fiziksel işlemlerde (adsorpsiyon, membran vb. gibi) yüksek gözenekli polimerik yapılarda son yıllarda yaygın uygulama alanları bulmaya başlamıştır. Ayrıca % 2 DVB içeren ticari SDVB'nin de BET yüzey alanı ölçülmüş ve Çizelge 4.2'de ilave olarak verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi üretilen SDVB kopolimerlerinin yüzey alanları

10-215 m²/g olarak ölçülmüşken, ticari SDVB'nin (şişirme işlemi yapılmamış) yüzey alanı 34 m²/g mertebesinde çıkmıştır. Bu sonuçta önemli ölçüde çapraz bağ oranına dolayısıyla DVB yüzdesine bağlanmıştır. Yine çizelgeden de görüldüğü gibi sabit çözücü (%150) ve AB (0,08 g) değerlerinde %30-90 arasındaki SDVB oranıyla elde edilen deneysel sonuçlarda yüzey alanını 48 m²/g'dan 215 m²/g'a hızla artırmıştır. Ortalama gözenek çapının ise 16 °A değerine düşmesi mikro gözeneklerin arttığını desteklemiştir.

AB'nin etkisi ise tam anlaşılamamıştır. AB'nin azalışı bazı deneylerde yüzey alanını artırmış bazılarında ise azaltmıştır. Yüksek yüzey alanlarına ulaşılan %90 DVB oranında ve % 200 çözücü oranında AB'nin 0,05 g'dan 0,1'a artmasıyla yüzey alanında az artış gözlenirken (109-115 m²/g) çözücü yüzdesi %100 de iken alan 55 m²/g'dan 86 m²/g'a artmıştır. Öte yandan %60 DVB ve %150 çözücü için AB miktarıyla alan 112 m²/g'dan 83 m²/g'ye düşmüştür. Benzer durum %30 DVB oranında da gözlenmiştir. Ancak deneylerde AB'nin ortalama gözenek çapına etki ettiği, AB oranı azaldıkça gözenek çapının büyüme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir.

AB katılmasının ve diğer iki bağımsız parametrenin daha iyi anlaşılabilmesi için literatürde verilen sonuçların genellikle uygun bir çözelti (asidik veya bazik çözelti, aseton, metanol gibi) içerisinde şişirilip kurutulduktan sonra ölçüldüğü görülmüştür. Bu nedenle önce üretilen numuneler aseton ile yıkanmış ve kurutularak yüzey alanları ölçülmüştür. Bu amaçla sentezlenen SDVB numuneleri kaynama noktasında 12 saat boyunca aseton ile muamele edilmiş etüvde kurutulmuş sonra yüzey alanları ölçülmüş ve Çizelge 4.3'de sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.3. Asetonla muamele edilen SDVB numuneleri için BET yüzey alanı ölçümleri

Numune	%DVB,ml	AB, g	%Çözücü,ml	Yüzey Alanı (m ² /g)	Asetonla yıkamadan sonra yüzey alanı(m ² /g)	Yüzey alanı artış yüzdesi
SDVB 8	90	0,1	200	115	235	104,35
SDVB 13	90	0,1	100	86	115	33,72
SDVB 21	90	0,08	150	215	271	26,05
SDVB 11	90	0,05	100	55	97	76,36
SDVB 12	90	0,05	200	109	93	-14,68
SDVB 22	60	0,08	200	73	223	205,48
SDVB 23	60	0,08	100	16	48	200,00
SDVB 24	60	0,1	150	61	185	203,28
SDVB 25	60	0,05	150	112	149	33,04
SDVB 14	30	0,05	100	83	54	-34,94
SDVB 15	30	0,05	200	75	34	-54,67
SDVB 26	30	0,08	150	48	45	-6,25
SDVB 17	30	0,1	200	74	54	-27,03
SDVB 16	30	0,1	100	51	63	23,53

Çizelge 4.3'e bakıldığında, genel olarak asetonla jelleştirme yüksek DVB oranlı SDVB numunelerinin yüzey alanlarını bir miktar daha artırırken, düşük DVB oranlı SDVB numunelerinin yüzey alanlarının bir miktar azalmasına sebep olmuştur. Literatürde polimerizasyonun jelleşme sırasında oluşan gözenekliliğin kararlı, reaksiyon sonuna doğru oluşan gözenekliliğin ise kararsız olduğu ve bu nedenle mikro gözenekliliğin çökebileceğinden bahsedilmektedir. %30 DVB oranında bu durum gözlenmiş oysa %60 ve %90 DVB oranlarında tersine baskın oluşan mikro gözenekler olduğu için, bu gözeneklerin açılması veya kırılması söz konusu olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1. Yüzey Alanı Optimizasyon Sonuçları

Yüksek yüzey alanlı stiren divinil benzen kopolimeri sentezi deneylerinde optimum koşullarının belirlenmesi için Design Expert 8.0.7.1 (deneme sürümü) paket programı

altındaki cevap yüzey yöntemi (CYY) kullanılmıştır. Yapılan deneylerde yüzey alanı üzerine etkisi olan parametrelerden, çalışmaların birinci aşamasında belirlenen DVB yüzdesi, amonyak boran miktarı ve çözücü yüzdesi bağımsız parametreler olarak belirlenmiş ve program yardımıyla istatistiksel deney tasarımı yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı sonuçları bağımlı değişkenler (sistemden alınacak cevaplar) olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.4’de sentez parametreleri ve sistemden alınan cevaplar verilmiştir.

Çizelge 4.4. Stiren divinil benzen kopolimer sentezi bağımsız değişkenleri ve sistemden alınan cevaplar

		Bağımsız Değişkenler			Bağımlı Değişken (Hesaplanan)
Std	Run	%DVB (hacimce)	AB, g	% Çözücü (hacimce)	BET Yüzey alanı, m ² /g
10	1	90	0,08	150	215
8	2	90	0,10	200	115
14	3	60	0,08	200	73
2	4	90	0,05	100	55
6	5	90	0,05	200	109
13	6	60	0,08	100	16
12	7	60	0,10	150	61
7	8	30	0,10	200	74
5	9	30	0,05	200	75
11	10	60	0,05	150	112
1	11	30	0,05	100	83
4	12	90	0,10	100	86
9	13	30	0,08	150	48
3	14	30	0,10	100	51

Design Expert 8.0.7.1 paket programı yardımı ile gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda BET yüzey alanını tanımlayan modelin mean & lineer model olduğuna karar verilmiştir. Bunun sistem tarafından seçilmesindeki etken R^2 (Adj RSquared) ve tahmin edilen R^2 (Pred R-Squared) değerleri arasındaki farkın tüm koagülant türleri için birbirine diğer modellere nazaran daha yakın olmasından kaynaklanmıştır. Yüzey alanı modellenmesine ilişkin paket programdan alınan istatistiksel analiz sonuçları sırasıyla Ek-1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Paket program kullanılarak yapılan analizler sonucunda yüzey alanı için seçilen bağımlı parametreyi bağımsız parametrelere bağlayan matematiksel ifade (Eşitlik 4.1) elde edilmiştir.

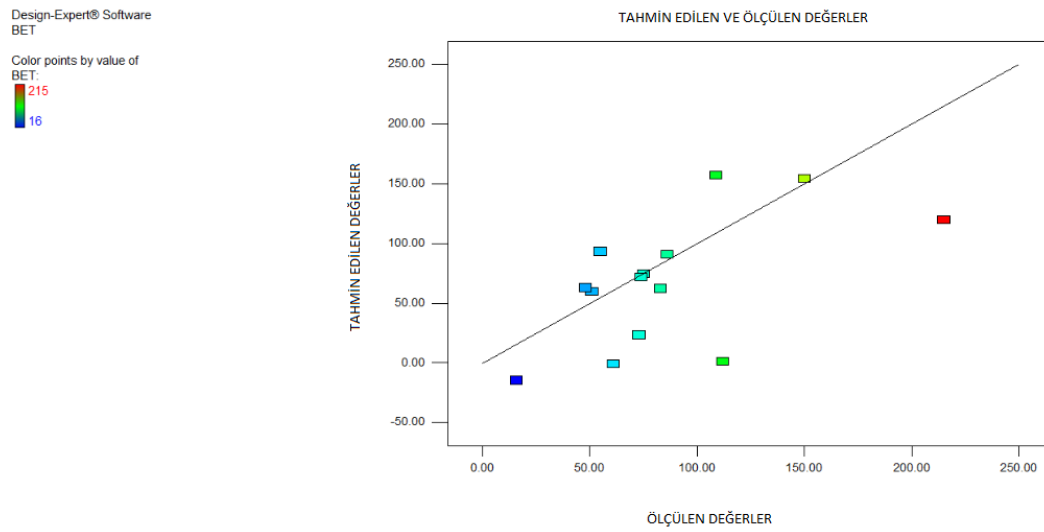
$$BET = 28.40 * X_{\%DVB} - 1.20 * Y_{AB} + 19.00 * Z_{\%ÇÖZÜCÜ} + 12.88 * X_{\%DVB} * Z_{\%ÇÖZÜCÜ} + 91.22 * (X_{\%DVB})^2 + 4.22 * (Z_{\%ÇÖZÜCÜ})^2 \quad (4.1)$$

$X_{\%DVB}$: Divinil Benzen Yüzdesi

Y_{AB} : Amonyak Boran miktarı

$Z_{\%ÇÖZÜCÜ}$: Çözücü yüzdesi

Şekil 4.2.'de önerilen model ile deneysel olarak gözlenen yüzey alanı grafikleri verilmiştir. Grafik üzerindeki sistem tarafından otomatik olarak belirlenen renk kutucuklarının maviden kırmızıya doğru dönüşmesi, yüzey alanının arttığını ifade etmektedir.



Şekil 4.1. SDVB kopolimerleri için deneysel olarak gözlenen (actual) ve modelden hesaplanan (predicted) BET yüzey alanı grafiği

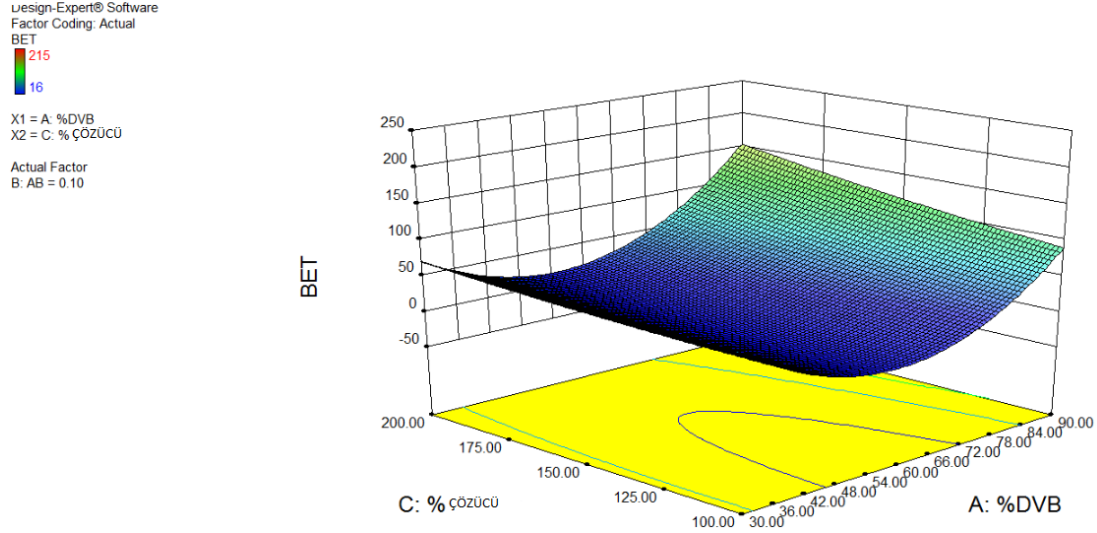
Şekil 4.1 incelendiğinde BET yüzey alanının modelle arasındaki kısmen de olsa uyumluluk olduğu ve verilen modelin sistem parametreleri çerçevesinde uygun olarak kabul edilebileceğini göstermiştir. Özellikle yüksek yüzey alanında sapmalar göze çarpmaktadır.

Stiren divinil benzen kopolimerleri sentezlendikten sonra Design Expert programı kullanılarak Çizelge 4.3 verileri ve Eşitlik 4.1 kullanılarak ortalama doğrusal model yaklaşımı ile optimizasyon çalışmaları yapılmış ve Çizelge 4.5 optimum yüzey alanını veren bağımsız parametreler elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Yapılan optimizasyon çalışmaları için sonuçlar

% DVB, ml/ml	AB miktarı, g	%Çözücü, ml/ml	BET, m ² /g
90.00	0.05	200.00	156.92

Şekil 4.2’de ise optimizasyon sonucu üç parametre için yine program tarafından oluşturulan dağılım (countour) eğrileri çizilmiştir.



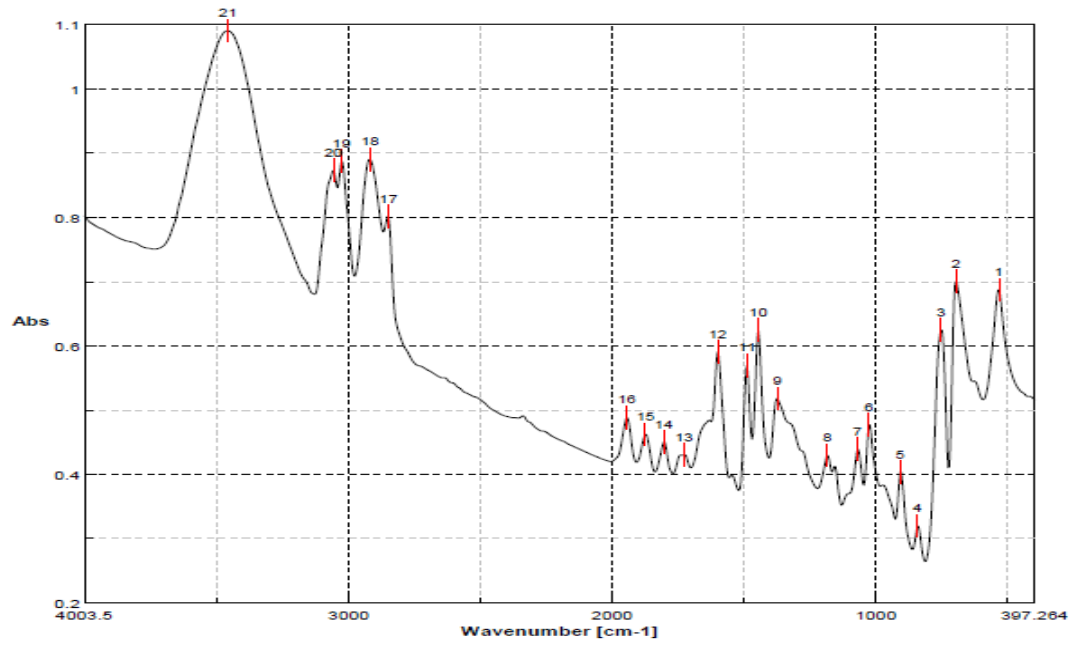
Şekil 4.2. SDVB kopolimerleri için sabit amonyak boran miktarı ve optimum şartlardaki yüzey alanı grafikleri

Şekil 4.2 incelendiğinde DVB yüzdesi ve çözücü yüzdesi arttığında yüzey alanı da artmıştır. Yüzey alanı sonuçları DVB yüzdesinin artması %200 çözücü kullanılarak sentezlenen SDVB numuneleri, %100 çözücü kullanılarak sentezlenen SDVB numunelerine göre daha fazla arttırmıştır.

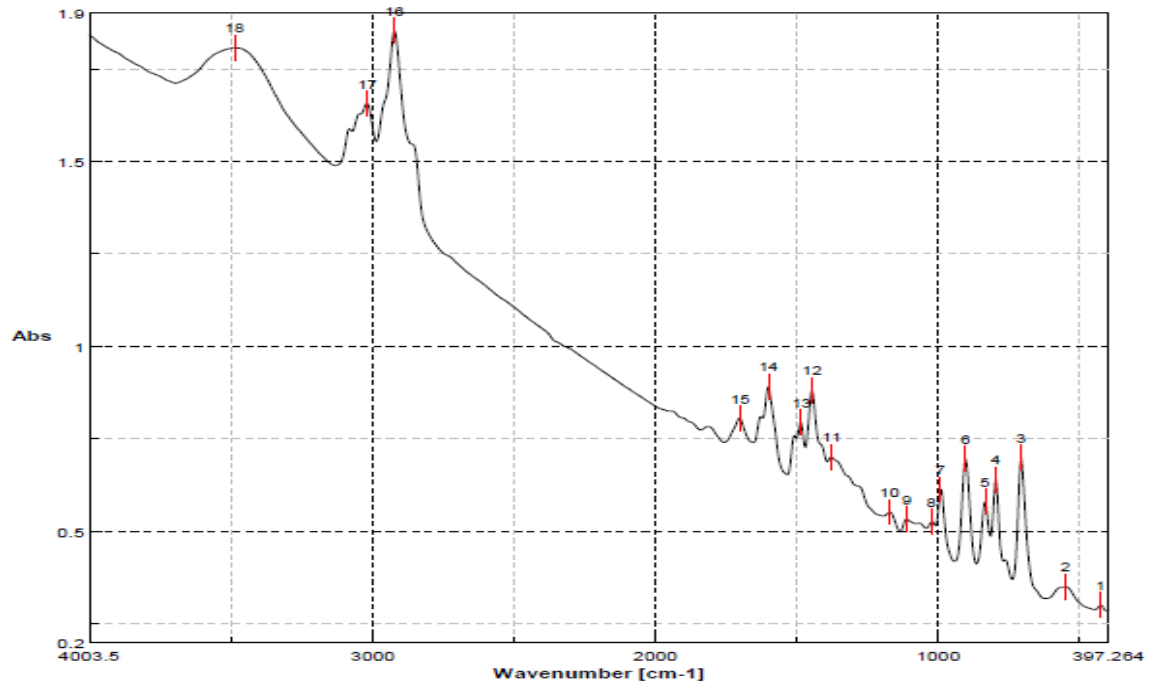
%90 DVB ve 0,10 g AB içeren numuneler incelendiğinde çözücü yüzdesi arttığında yüzey alanı artmış; %90 DVB ve 0,05 g AB içeren numuneler incelendiğinde ise yine çözücü yüzdesi arttığında yüzey alanı artmıştır. %30 DVB ve 0.10 g AB içeren numuneler incelendiğinde çözücü yüzdesi arttığında yüzey alanı artarken %30 DVB ve 0.05 g AB içeren numunelerde çözücü yüzdesi arttığında yüzey alanı azalmıştır. Yüksek DVB oranına sahip olan reçinelerde çapraz bağlanma yoğunluğu fazla olduğu için yüzey alanları yüksekken, düşük DVB oranına sahip olan reçinelerde çapraz bağlanma yoğunluğu düşük olduğu için yüzey alanları düşüktür. Bu literatürle oldukça uyumludur [48].

4.2. FTIR Analiz Sonuçları

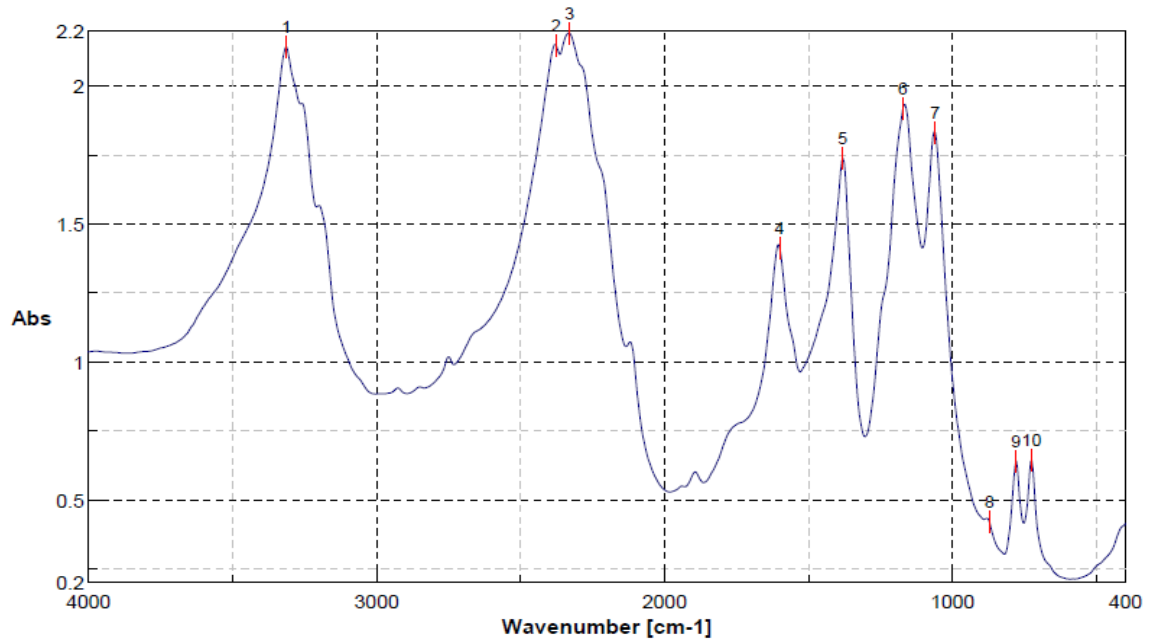
Sentezlenen SDVB kopolimerlerinin karakteristik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla FTIR spektrumları alınarak, ticari SDVB spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Bu numunelerden SDVB 8'in tipik bir spektrumu Şekil 4.4'de, diğer spektrumlar Ek 3'te verilmiştir. Şekil 4.5'de ise ticari %97 saflıktaki AB'nin de FTIR eğrileri verilmiştir. Ayrıca ticari SDVB,SDVB 8,Amonyak boran için FTIR'dan alınan dalga sayıları tabloları Ek 6'da verilmiştir.



Şekil 4.3. Ticari SDVB'nin FTIR Spektrum



Şekil 4.4. Sentezlenen en yüksek yüzey alanlı SDVB8'in FTIR Spektrumu



Şekil 4.5. Amonyak Boran'ın FTIR Spektrumu

Çizelge 4.6. Ticari SDVB ve SDVB8 için Dalga Sayısı Tablosu

(Dalga Sayısı) _{litaretür} (cm ⁻¹)	(Dalga sayısı) _{TSDV-SDVB8} (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3200-3570	3459-3490	O-H bağına ait
2950-2850	2850-2923	-CH ₂ (C-H gerilmesi)
1430-1480	1446-1446	-CH ₂ (C-H düzlem içi eğilmesi)
1450-1500	1446-1446	C = C bağına ait
1150-1300	1184-1172	C – C bağına ait
1100-700	1068-991	-CH ₂ (C-H düzlem dışı eğilmesi)
775-900	840-833	Benzen halkası
1620-1670	1630-1645	-CH=CH ₂

Çizelge 4.7. Amonyak Boran için Dalga Sayısı Tablosu

(Dalga Sayısı) _{litaretür} (cm ⁻¹)	(Dalga sayısı) _{referans} (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3300	3313	N-H gerilme
2400	2375	B-H gerilme
1625	1600	N-H eğilme
1383	1380	N-H bükülme
1180	1172	B-H eğilme
1065	1060	
782	779	B-H bükülme
727	725	B-N gerilme

Şekil 4.3 ile 4.4 karşılaştırıldığında üretilen SDVB ile ticari SDVB (referans)'nin aynı dalga boylarında ve hemen hemen aynı şiddetlerde bire bir uyumlu pikler verdiği gözlenmiştir. Ticari ve sentezlenen SDVB arasındaki küçük adsorbans farklılıkları pellet yapmak için kullandığımız KBr miktarlarındaki farklılıklardan kaynaklanmıştır. Çünkü KBr diskinin kalınlığındaki farklılıklar karakteristik pikleri maskeleyebilir. Yapıdaki 3200-3500 cm⁻¹ dalga boyunda C-H bağına içeren alken ve aromatikler, 1450-1500 cm⁻¹ dalga boyunda C=C çift bağına içeren aromatlere ait olduğu gözlenmiştir. 1492, 1450, 759 ve 698 cm⁻¹ dalga boylarında destek yapı olan polistirenin parmak izi piklerini gösterdiği, 1630 cm⁻¹ noktasındaki pikin DVB izomerlerinin kalan vinil gruplarından kaynaklandığı görülmüştür.

Amonyak boran piki ile SDVB pikleri karşılaştırıldığında B-H ya da B-N piklerine rastlanamamıştır. Dolayısıyla AB'nin kopolimerin yapısına katılmadığı ancak süspansiyon ajanı görevi yaptığı ve gözenek oluşumuna katkı sağlayıcı rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

4.3. Şişme Testi Sonuçları

Sentezlenen stiren divinil benzen kopolimerlerinin şişme oranları Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.8'de eğilim çizgileri ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

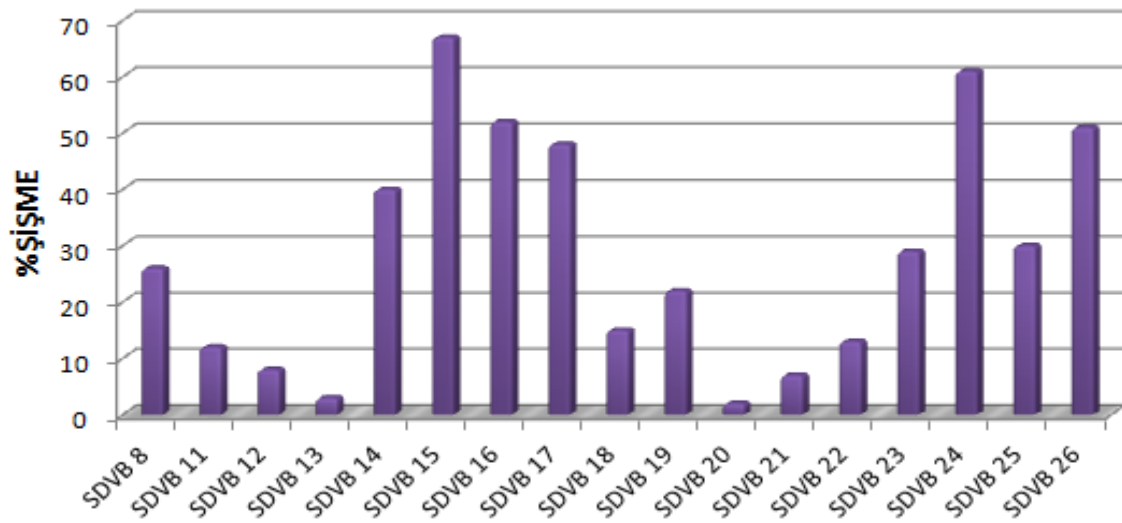
Sentezlenen stiren divinil benzen kopolimerlerinin toluen içerisindeki şişme hesabı EK 2’de verilen kuru ve şişirilmiş örnek kütlelerine göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. SDVB kopolimerlerinin toluen içerisindeki denge şişmeleri

Numune	%DVB (hacimce)	AB miktarı,g	%Çözücü (hacimce)	% Şişme (kütlece)
SDVB 8	90	0,1	200	26
SDVB 13	90	0,1	100	3
SDVB 21	90	0,08	150	7
SDVB 11	90	0,05	100	12
SDVB 12	90	0,05	200	8
SDVB 22	60	0,08	200	13
SDVB 23	60	0,08	100	29
SDVB 24	60	0,1	150	61
SDVB 25	60	0,05	150	30
SDVB 14	30	0,05	100	40
SDVB 15	30	0,05	200	67
SDVB 26	30	0,08	150	51
SDVB 17	30	0,1	200	48
SDVB 16	30	0,1	100	52

Sonuçlar incelendiğinde DVB yüzdesi 30 yani düşük olan numunelerin % şişmeleri daha yüksek (%40-%67), DVB yüzdesi 90 yani yüksek olan numunelerin % şişme oranlarının çok daha düşük (%3-%26) olduğu görülmüştür. Şekil 4.6’da DVB oranı düşük, AB oranı düşük, çözücü oranı yüksek sentez koşullarında % şişmenin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni düşük çapraz bağ yapılı polimer elde edilmiştir. Düşük çapraz bağlı makro gözenekli polimerlerin daha yüksek şişme oranı göstermesi literatürle oldukça uyumlu çıkmıştır [45].

Yüksek DVB oranında yüksek çapraz bağ yapılı polimerler elde edilmiştir ve bu yüksek çapraz bağlanma iyon değiştiricinin kararlılığını arttıracak için şişmeyi en aza indirir, polimerler tepkimeye yüzeyleri ile katılırlar.



Şekil 4.6. Şişme testi sonuçları grafiği

Şekil 4.6 incelendiğinde genel olarak yüksek DVB oranında AB miktarı yüksekken çözücü yüzdesi arttığında şişme oranı büyük oranda artarken, AB miktarı azaldığında çözücü yüzdesi arttığında şişme yüzdesi tam tersi bir şekilde azalmıştır. Sonuçlar çözücü yüzdesinin artması ile artan eğilim literatürle uyumluluk göstermiş olup, azalma eğilimi AB ilavesine bağlanmıştır [42]. İlk defa denenen AB'nin gözenek oluşumunu artırıcı etki gösterdiği dolayısıyla yüksek AB miktarlarında şişme oranını artmasına katkı sağladığı görülmüştür.

4.4. Polimere Dönüşüm

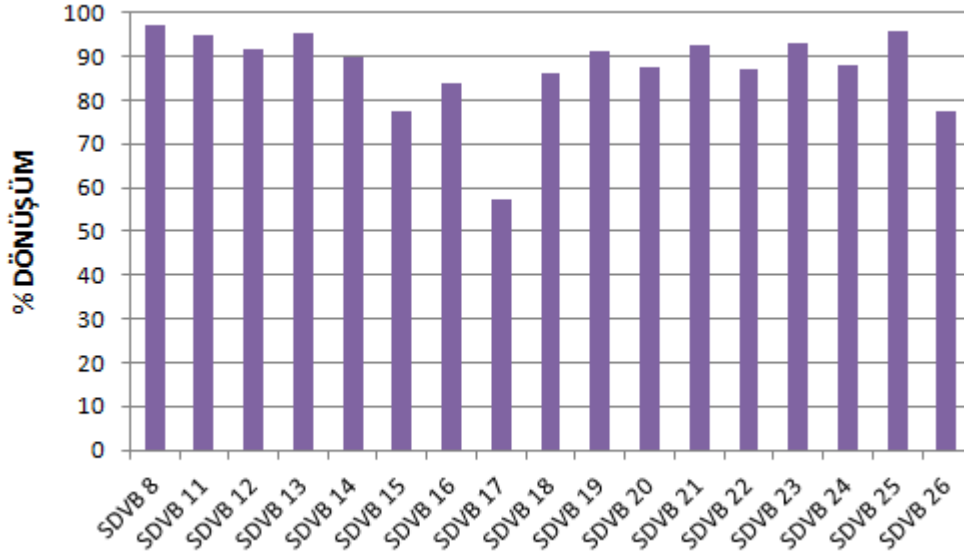
Toluen ve hekzan ortamında 6 saat süreyle ve 80 °C'de sentezlenen stiren divinil benzen kopolimerlerinin elde edilen yıkanmış ve kurutulmuş polimer kütlesine oranlanmasıyla hesaplanan kopolimere dönüşüm yüzdeleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. SDVB kopolimerlerinin verimleri

Kopolimer	%DVB	MAB	%Çözücü	Verim
SDVB 8	90	0,1	200	97,06
SDVB 11	90	0,05	100	94,98
SDVB 12	90	0,05	200	91,88
SDVB 13	90	0,1	100	95,13
SDVB 14	30	0,05	100	79,72
SDVB 15	30	0,05	200	77,31
SDVB 16	30	0,1	100	83,99
SDVB 17	30	0,1	200	57,22
SDVB 18	60	0,08	150	86,04
SDVB 19	60	0,08	150	90,99
SDVB 20	60	0,08	150	87,35
SDVB 21	90	0,08	150	92,67
SDVB 22	60	0,08	200	87,06
SDVB 23	60	0,08	100	93,03
SDVB 24	60	0,1	150	88,01
SDVB 25	60	0,05	150	95,87
SDVB 26	30	0,08	150	77,45

Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi polimer oluşum veriminin %30 DVB oranında %57,22-%83,99 aralığında iken, %90 DVB oranında %91,88-%97,06 aralığına arttığı görülmüştür. En yüksek dönüşüme %90 DVB, %200 çözücü oranında ulaşılırken, en düşük dönüşüme ise (%57,22) %30 DVB ve %200 çözücü oranında ulaşılmıştır. Bu koşul dışında tüm deneylerde %77,31’in üzerinde dönüşümlere ulaşılmıştır. Çizelge incelendiğinde çözücü etkisinin belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak %90 DVB ve %200 çözücü oranında amonyak boran miktarının artmasıyla, polimer veriminin %91,88’den %97,06’ya arttığı, yine aynı DVB oranı ve %100 çözücü oranında ise %94,98’den %95,13’e arttığı gözlenmiştir. Benzer olarak %30 DVB içeren sentezlerde, çözücü %100 iken AB ile dönüşümün %79,72’den %83,99’a artmış, %200 çözücüde ise azalmıştır. Genel olarak

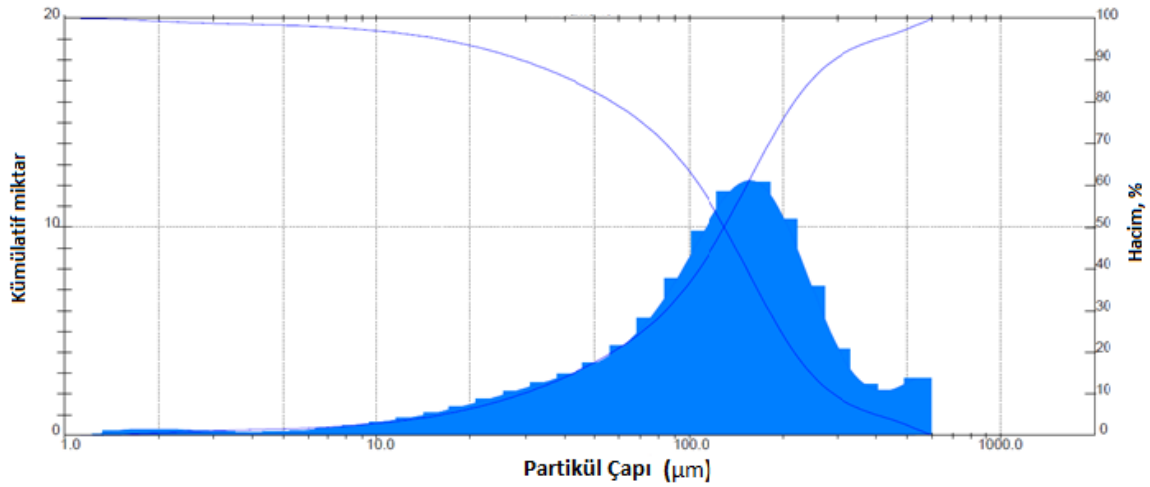
değerlendirildiğinde AB'ın polimere dönüşüm verimini artırdığı, dolayısıyla boran kompleksi başlatıcı gibi reaksiyon hızını olumlu etkilediği şeklinde yorumlanmıştır.



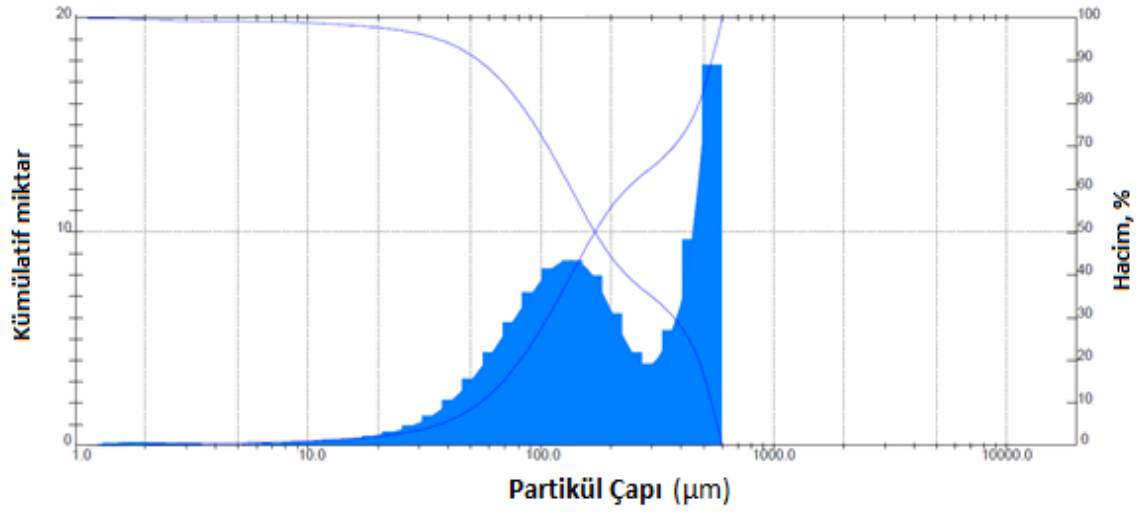
Şekil 4.7. %Polimere dönüşüm grafikleri

4.5. Partikül Boyut Analiz Sonuçları

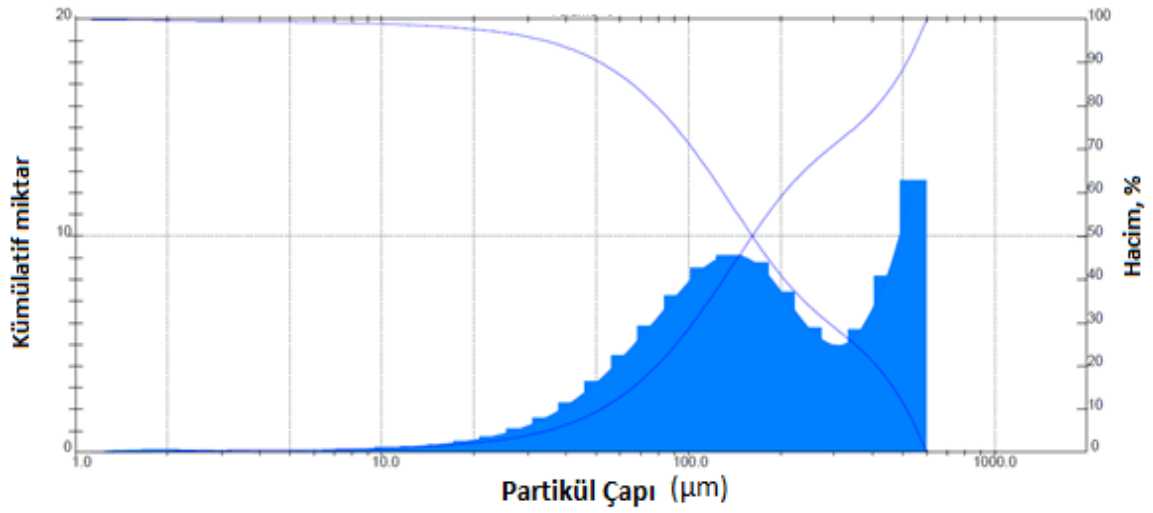
Seçilen 5 farklı koşullarda sentezlenen SDVB örneklerinin parçacık boyut dağılımı Lazer Parçacık Boyut Analizörü (Malvern Mastersizer) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu ölçülen ortalama partikül dağılım eğrileri Şekil 4.6 – Şekil 4.10'da verilmiştir.



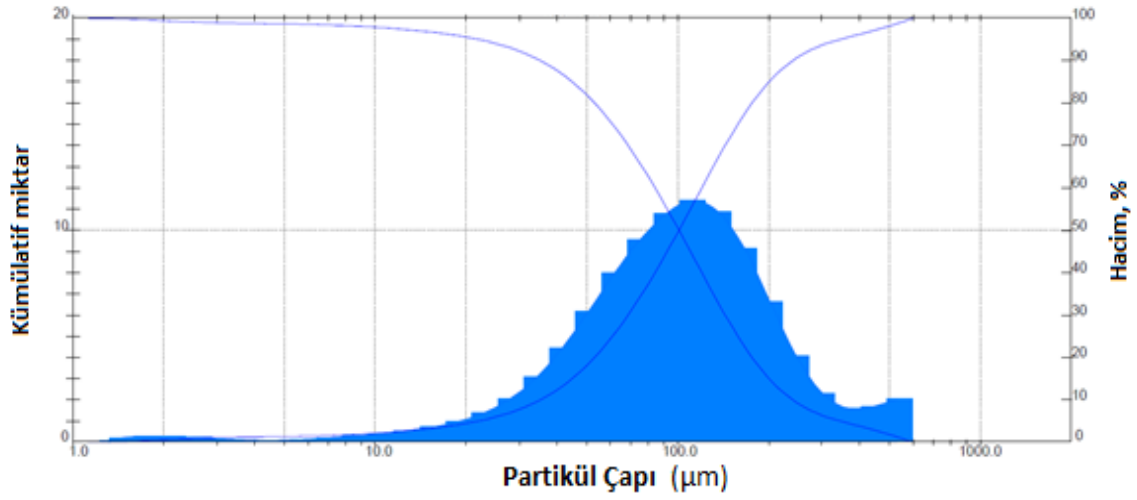
Şekil 4.8. SDVB 8 partikül boyut analizi sonuçları



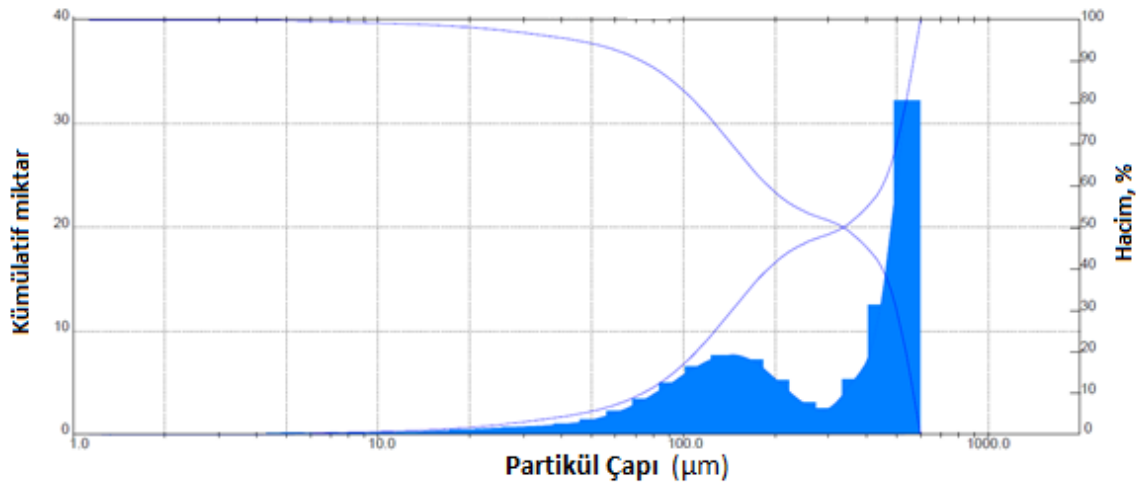
Şekil 4.9. SDVB 11 patikül boyut analizi sonuçları



Şekil 4.10. SDVB 12 partikül boyut analizi sonuçları



Şekil 4.11. SDVB 13 partikül boyut analizi sonuçları



Şekil 4.12. SDVB 14 partikül boyut analizi sonuçları

Partikül boyutlarına karşı kümülatif partikül miktarları ve yüzdeleri veren eğrilerden (Şekil 4.6-4.10) de görüldüğü gibi analiz cihazı maksimum 600 µm boyuta kadar ölçüm yapılabilmektedir. Dolayısıyla elde edilen veriler 600 µm altında kalan partikül boyutlarının dağılımını temsil etmiştir. Bu sebeple partikül boyutunun daha iyi anlaşılabilmesi için ikinci bir elek analizi 0,045-1 mm aralığındaki elek serisi ile yapılmıştır. Elek altı 0 olduğunda iyi sonuç veren Eşitlik 4.1'de verilen metod kullanılarak partikül boyutu tekrar hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.8'de ve örnek hesaplama ise Ek-5'te verilmiştir.

$$D_p = 10^{\frac{W_i \times \log D_i}{W_{toplam}}} \quad (4.1)$$

Eğrilerden üretilen kopolimerin iki bölgeli bir partikül boyut dağılımına sahip olduğu (Şekil 4.6-4.10) dolayısıyla 300 µm altı ve üstü olmak üzere iki dağılımlı olduğu görülmüştür. Eğrilerdeki kümülatif miktar ve yüzde eğrilerinin kesim noktalarından ortalama partikül boyutları (d₅₀: %50 olduğu noktadan) okunmuş ve Çizelge 4.10'da sonuçları verilmiştir. Ayrıca karşılaştırmalı olarak standart elek analizi ve lazer parçacık boyut analizörü kullanılarak bulunan sonuçlar aynı çizelgeye eklenmiştir.

Çizelge 4.10. Lazer parçacık boyut analizörü (600 µm altı) ve Standart elek analizi ile ölçülen ortalama partikül boyutları

NUMUNE	% DVB (hacimce)	M _{AB}	% Çözücü (hacimce)	Lazer parçacık boyut analizörü	Standart elek analizi
				Ortalama partikül boyutu d ₅₀ (µm)	Ortalama partikül boyutu, d ₅₀ (µm)
SDVB 8	90	0,10	200	130	136
SDVB 11	90	0,05	100	170	323
SDVB 12	90	0,05	200	161	226
SDVB 13	90	0,10	100	101	133
SDVB 14	30	0,05	100	334	383

İki bölgeli dağılımda küçük partiküllerin çaplarının 10-330 µm arasında dağıldığı, ortalama boyutlarının ise 101,1-334,5 µm arasında değiştiği görülmüştür. SDVB 8 ile SDVB 13 (%90 DVB) karşılaştırıldığında çözücü yüzdesi azaldığında ortalama partikül boyutunun azaldığı görülmüştür. SDVB 11 ile SDVB 14'ü karşılaştırdığımızda ise DVB yüzdesinin azalması sonucu ortalama partikül boyutunda büyük oranda bir artma görülmüştür (170,5 µm'den 334,5 µm'ye). Bu çapraz bağlanmanın azalması, dolayısıyla partikül boyutunun artması şeklinde yorumlanmıştır.

SDVB 11 ve SDVB 13'de AB miktarının azalması ortalama toz boyutunda büyük oranda bir artma göstermiştir. Sonuç olarak DVB oranı ve AB miktarının azalması, çözücü miktarının artması ortalama toz boyutunda bir artma gösterdiği saptanmıştır.

SDVB 8 ile SDVB 13'ün her iki yöntemle partikül boyut analizlerinde hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. SDVB 11,12,14'ün her iki yöntemle göre sonuçlarının farklı

çıkması lazer parçacık boyut analizörünün 600 μm 'ye kadar ölçüm yapabilmesinden kaynaklanmıştır.

Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.12'e bakıldığında SDVB 11, SDVB 12, SDVB 14' ün ortalama partikül boyutu dağılımının iki modlu bir dağılıma sahip olduğu ve Şekil 4.8 ile 4.11'a bakıldığında ise SDVB 8 ile SDVB 13'ün ortalama partikül boyut dağılımının logaritmik normal dağılım göstererek bir çan eğrisi oluşturduğu görülmüştür.

Partikül boyut dağılımı üzerine incelenen beş numuneye bakıldığında çözücü yüzdesinin belirgin bir etki göstermediği oysa literatürde özellikle süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonunda çözücü miktarının partikül boyutunu etkilediği vurgulanmıştır. Bu çalışmada etkinin gözlemlenmemesi seçilen çözücü yüzde aralığının literatürde özellikle polimer sentezi için verilen sınır değerlerin üzerinde olmasına ve DVB oranının yüksek seçilmesine bağlanmıştır.

Amonyak boran (AB) miktarının partikül boyutu üzerine etkisi incelendiğinde ise %90 DVB, %200 çözücü ve %90 DVB, %100 çözücü içeren dört örneğin sonuçlarına bakıldığında partikül boyutunun AB miktarı artışıyla ilkinde 161,7 μm 'den 130,4 μm 'ye azaldığı, ikincide ise 170 μm 'den 101,1 μm 'ye düştüğü görülmüştür. Bu da ortamda boran iyonlarının artmasıyla zincir sonlanmasının (kırılmalarının) arttığı dolayısıyla partikül boyutunun azalmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

İki dağılımlı partikül boyutuna sahip olduğu görülen numunelerin küçük boyutlu kısımlarının analizi yanında tüm partiküllerin ortalama boyutunu belirlemek amacıyla elek analizi yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle eldeki karışım seri haldeki eleklerden geçirilerek kısımlara ayrılmış ve her bir elekte kalan madde miktarları, tartılarak Çizelge 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15'e kaydedilmiştir.

Çizelge 4.11. SDVB 8 için elek analizi sonuçları

Elek Çapı mm	Toplanan miktar, Wi	Ağırlık yüzdesi, $\Delta\Phi_n$	Log Di	Wi*log Di
1000	0,0023	0,2137	3,0000	0,0069
710	0,0035	0,3252	2,8513	0,0100
500	0,0052	0,4832	2,6990	0,0140
355	0,0065	0,6040	2,5502	0,0166
250	0,0607	5,6402	2,3979	0,1456
150	0,83	77,1232	2,1761	1,8062
75	0,099	9,1990	1,8751	0,1856
45	0,069	6,4114	1,6532	0,1141
TOPLAM	1,0762	84,3895		2,2989

Çizelge 4.12. SDVB 11 için elek analizi sonuçları

Elek çapı mm	Toplanan miktar, Wi	Ağırlık yüzdesi, $\Delta\Phi_n$	Log Di	Wi*log Di
1000	0,1421	23,50	3,0000	0,4263
710	0,0579	9,57	2,8513	0,1651
500	0,0477	7,89	2,6990	0,1287
355	0,0371	6,13	2,5502	0,0946
250	0,0431	7,13	2,3979	0,1034
150	0,265	43,82	2,1761	0,5767
75	0,0088	1,46	1,8751	0,0165
45	0,0031	0,51	1,6532	0,0051
TOPLAM	0,6048			1,5164

Çizelge 4.13. SDVB 12 için elek analizi sonuçları

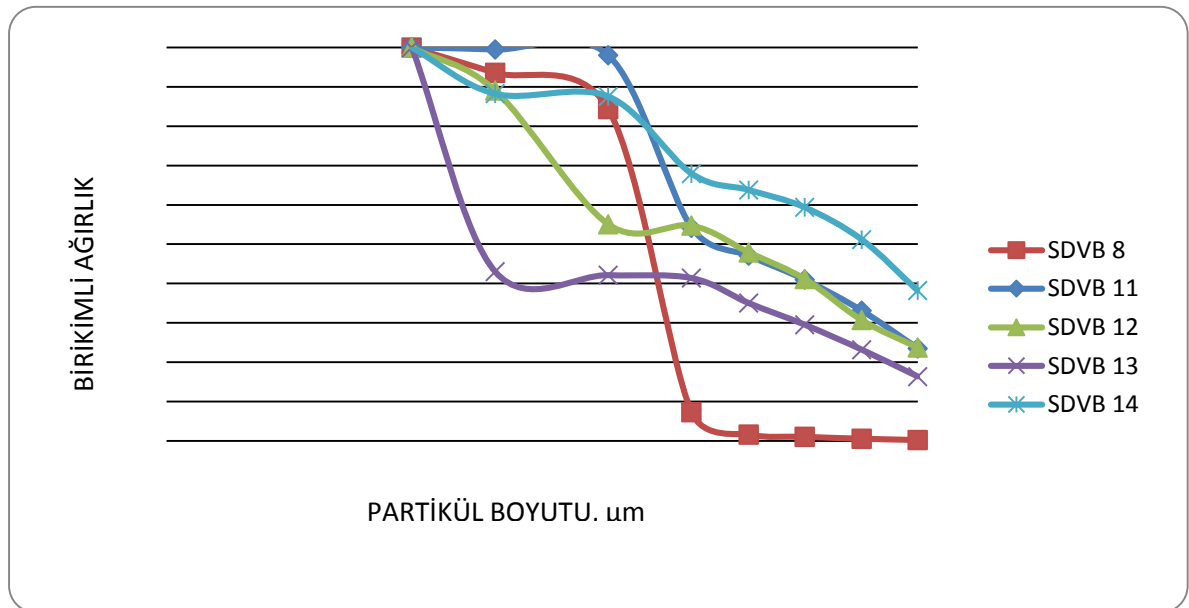
Elek Çapı mm	Toplanan miktar, Wi	Ağırlık yüzdesi, $\Delta\Phi_n$	Log Di	Wi*log Di
1000	0,141	23,72	3,0000	0,4230
710	0,0415	6,98	2,8513	0,1183
500	0,0623	10,48	2,6990	0,1681
355	0,0402	6,76	2,5502	0,1025
250	0,0404	6,80	2,3979	0,0969
150	0,0021	0,35	2,1761	0,0046
75	0,2021	33,99	1,8751	0,3789
45	0,0649	10,92	1,6532	0,1073
TOPLAM	0,5945			1,3997

Çizelge 4.14. SDVB 13 için elek analizi sonuçları

Elek Çapı mm	Toplanan miktar, W_i	Ağırlık yüzdesi, $\Delta\Phi_n$	Log D_i	$W_i \cdot \log D_i$
1000	0,1105	16,36	3,0000	0,3315
710	0,046	6,81	2,8513	0,131158
500	0,043	6,37	2,6990	0,116056
355	0,037	5,48	2,5502	0,094358
250	0,043	6,37	2,3979	0,103111
150	0,005	0,74	2,1761	0,01088
75	0,006	0,89	1,8751	0,01125
45	0,385	56,99	1,6532	0,636487
TOPLAM	0,6755			1,4348

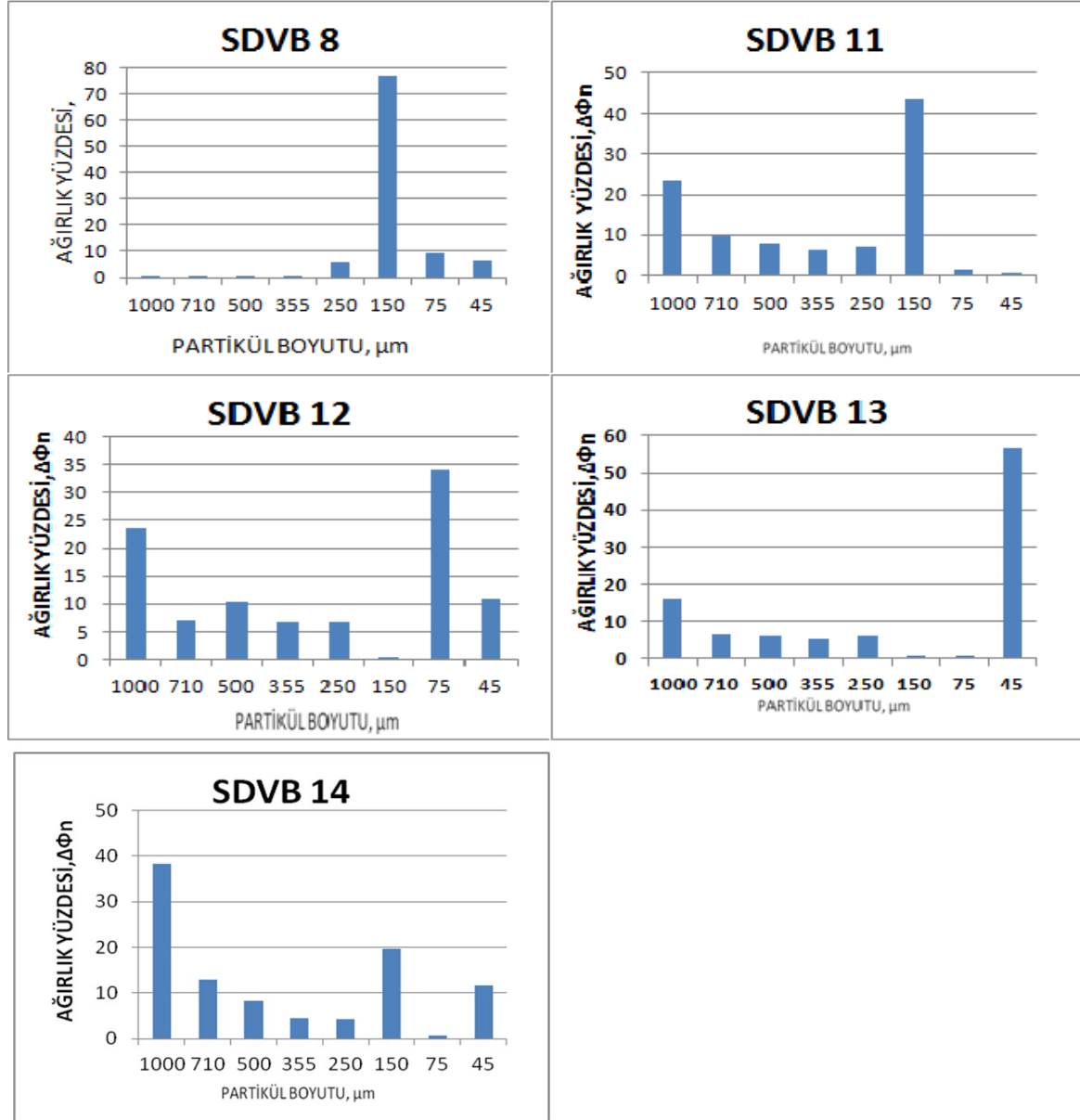
Çizelge 4.15. SDVB 14 için elek analizi sonuçları

Elek Çapı mm	Toplanan miktar, W_i	Ağırlık yüzdesi, $\Delta\Phi_n$	Log D_i	$W_i \cdot \log D_i$
1000	0,3138	38,20	3,0000	0,9414
710	0,1066	12,98	2,8513	0,303944
500	0,0676	8,23	2,6990	0,18245
355	0,0361	4,39	2,5502	0,092063
250	0,0343	4,18	2,3979	0,082249
150	0,1611	19,61	2,1761	0,350568
75	0,0055	0,67	1,8751	0,010313
45	0,0965	11,75	1,6532	0,159535
TOPLAM	0,8215			2,1225



Şekil 4.13. SDVB 8,11,12,13,14 için kümülatif partikül boyutu dağılımı

Şekil 4.13’de yukarıdaki çizelgelerdeki veriler kullanılarak kümülatif parçacık boyut dağılım grafiği verilmiştir. Şekil 4.11’de verilen grafiğe göre genel olarak partikül boyutu arttığında birikimli ağırlık yüzdesi azalırken, partikül boyutu azaldığında birikimli ağırlık yüzdesi artmıştır.



Şekil 4.14. SDVB 8,11,12,13,14 için logaritmik boyut dağılım histogramı

Şekil 4.14’de SDVB numuneleri için standart elek analizi sonuçlarına göre çizilen logaritmik boyut dağılımı histogramına bakıldığında SDVB 8 ve SDVB 13 tek dağılımlı partikül boyutuna sahipken SDVB 11,12 ve 14’ün iki dağılımlı partikül boyutuna sahip olduğu görülmüştür.

5. TARTIŞMA

Yapılan çalışmada, farklı DVB oranlarında, farklı çözücü yüzdelерinde ve amonyak boran katkılı SDVB kopolimerleri sentezlenmiş ve bazı karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Sentez ağının polimer etkileşimlerinin kapsamı (çözücü + monomer), çapraz bağlayıcının ve çözücünün miktarları gibi bağımsız değişkenleri değiştirilerek çapraz bağlanma prosesi boyunca çeşitli gözenekli yapıların elde edilebildiği gösterilmiştir.

Design Expert 8.0.7.1 (deneme sürümü) paket programı altındaki cevap yüzey yöntemine (CYY) kullanılarak iki seviyeli faktoriyel deneysel tasarım yöntemine göre % DVB, amonyak boran miktarı, % çözücü bağımsız değişken, BET yüzey alanı sonuçları ise bağımlı değişken alınarak maksimum yüzey alanı değerini verecek işletim parametreleri optimizasyon yöntemine göre belirlenmiştir. Optimum koşullar % 90 DVB; 0,05 g amonyak boran; %200 çözücü miktarında BET yüzey alanı sonucu 156.919 m²/g olarak bulunmuştur. Yapılan optimizasyona ait dağılım grafiklerine bakıldığında amonyak boran miktarının yüzey alanı sonuçlarına etkisi ihmal edilebilir düzeyde olduğu, DVB ve çözücü yüzdelерinin ise artmasıyla yüzey alanının arttığı bulunmuştur.

Sentezlenen SDVB numunelerinin nova 2200e markalı cihazda BET yüzey alanları belirlenmiş ve asetonla yıkamanın yüzey alanı üzerine etkisi araştırılmıştır. Asetonla yıkamanın yüksek DVB oranlarındaki SDVB kopolimerlerinin gözeneklerinde kalan kalıntıları temizleyerek yüzey alanlarını bir miktar daha arttırdığı belirlenmiştir. Düşük DVB oranlarında ise tam tersi gözlenmiştir. Literatüre bakıldığında bu durumun sebebi polimerizasyonun jelleşme esnasında oluşan gözeneklerin kararlı yapıda olmasından ve reaksiyon sonuna doğru oluşan gözeneklerin ise kararsız yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.

SDVB numunelerinin yaş yöntem ile şişme tayinleri yapılmıştır ve DVB yüzdesi 30 yani düşük olan numunelerin % şişmeleri daha yüksek, DVB yüzdesi 90 yani yüksek olan numunelerin % şişme oranlarının çok daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni düşük DVB oranında, düşük çapraz bağ yapılı polimer elde edilmiştir. Bu polimerler çok şişerler. Yüksek DVB oranında yüksek çapraz bağ yapılı polimerler elde edilmiştir ve bunlar çok az

şişerler, tepkimeye yüzeyleri ile katılırlar. Gözeneklilikleri düşük olduğu için çözücü ile gözeneklilik artmıştır.

Üretilen SDVB kopolimerlerinin verimleri hesaplanmış ve DVB yüzdesi arttıkça polimer veriminin arttığı, DVB yüzdesi azaldığında ise polimer veriminin azaldığı görülmüştür.

Süspansiyon ile sentezlenen 5 farklı SDVB kopolimerlerinin parçacık boyut dağılımı karşılaştırmalı olarak Lazer Parçacık Boyut Analizörü (Malvern Mastersizer) ve standart elek analizi ile belirlenmiştir. SDVB 8 ile SDVB 13'ün her iki yöntemle partikül boyut analizlerinde hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. SDVB 11,12,14' ün her iki yöntemle göre sonuçlarının farklı çıkması lazer parçacık boyut analizörünün 600 µm'ye kadar ölçüm yapabilmesinden kaynaklanmıştır. SDVB 8 ile SDVB 13 (%90 DVB) karşılaştırıldığında çözücü yüzdesi azaldığında ortalama partikül boyutunun azaldığı görülmüştür. SDVB 11 ile SDVB 14'ü karşılaştırdığımızda ise DVB yüzdesinin azalması sonucu ortalama partikül boyutunda büyük oranda bir artma görülmüştür. Bu çapraz bağlanmanın azalması, dolayısıyla partikül boyutunun artması şeklinde yorumlanmıştır. SDVB 11 ve SDVB 13'de AB miktarının azalması ortalama toz boyutunda büyük oranda bir artma göstermiştir. Sonuç olarak DVB oranı ve AB miktarının azalması, çözücü miktarının artması ortalama toz boyutunda bir artma gösterdiği saptanmıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin yapı tayinleri FTIR spektroskopisi kullanılarak yapılmış ve FTIR analizleri sonucu sentezlenen kopolimerlerin yapısında borlu bileşiğe rastlanmamıştır. Yapılan araştırmalar ile amonyak boranın başlatıcı olarak etki gösterdiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Kurimura, Y. and Kaneko, M. (1996). Metal-Polymer Complexes, ed. Salamone, J.C., *Polymeric materials encyclopedia*, 6 (M-O), 4149-4155.
2. Yiğit, F. (1986). Bilim Uzmanlığı Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara,.
3. Karadağ, E., Saraydın, D. ve Güven, O. (1997). Cationic Dye Adsorption by Acrilamide/ Itoconic Acid Hydrogels in Aqueous Solutions, *Polymers for Advanced Technologies*, 9, 574- 578.
4. Brazıkın, E. ve Sulgina, E. (1982). Plastik Kütlelerin Teknolojisi, *Kimya Yayınevi*, St.-Petersburg, 667.661.(075.8).
5. Braun, D. (1970). Polistirenin Kimyasal Degisiklikleri, *Kunststoffe*, 50, 375.
6. Okay, O. (1987). Styrene-Divinylbenzene Copolymers, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 157 (2595), 15-21.
7. Okay,O., ve Erbay,E. (1998). Pore Memory of Macroporous Styrene-Divinyle Benzene Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1055-1062.
8. Kurbanlı,R., Mirzaoglu, R. ve Karatas, H. (2005). *Kara, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler*, Konya.
9. Akkaş, P. (1996). H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, *Bilim Uzmanlığı Tezi*.
10. Karahan, A., Demir, A., Özdoğan, E., Öktem, T. ve Seventekin, N. (2007). Tekstil Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonlarında Kullanılan Bazı Yöntemler, *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, Yıl 17, Sayı 4, Ekim-Aralık.
11. Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Karataş, İ. ve Uçan, H.İ. (1997). *Polimer ve Plastikler Teknolojisi*, Konya.
12. Pişkin, E. , (1982). “Polimer Teknolojisine Giriş “, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, İstanbul.
13. Marck, H.F and Gaylord, N.G. (1985). “ Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, ed. Mac. Grow Hill , *John Willey & Sons* , New York.
14. Elias, M. (1977). *John Wiley & Sons*, New York, 331-348.
15. Bear, M. ve Çorapçioğlu, S. (1985). “Advences in Transport Phenomena in Porous Media”, ed. NATO Sci., 255.
16. Lissant, K. (1974). Emulsion Technology, *Marcel Dekker Incorporated*, 2(9),442-515.

17. Yoshinaga, K. and Teramoto, M. (1996). Bindings of a secondary polymer to monodisperse colloidal silica particles modified with poly(maleic anhydride-styrene) for controlling the surface polarity, *Bull Chem Soc. Jpn*, 69, 2667-2672.
18. Alvarez, J., Alvarez, J. and Hernandez, M. (1994). A population balance approach for the description of particle-size distribution in suspension polymerization reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 1, 99-113.
19. Sandler, S.R and Karo, W. (1977). "Polymer Synthesis and Characterization", I, II, III, *Academic Press*, USA.
20. Lagisetty, J.S., Das, P. K., Kumar, R. and Gandhi, K.S. (1986). "Breakage of Viscous and Non-Newtonian Drops in Stirred Dispersions," *Chem. Eng. Sci.*, 41, 65-72.
21. Castellanos, J.R., Mendizabal, E. and Puig, J.E. (1991). 'A quick method for choosing a protecting colloid for suspension polymerisation', *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 91-101.
22. Nomura, M., Ikoma, J. and Fujita, K. (1993). "Kinetics and mechanisms of emulsion polymerization initiated by oil-soluble initiators. Kinetic modeling of unseeded emulsion polymerization of styrene initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile", *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 31, 2103-2113.
23. Hunkeler, D. and Hamielec, A.-E. (1992). "Heterophase Synthesis of Acrylic Water Soluble Polymers" *Polyelectrolyte Gels Properties, Preparation, and Applications*, American Chemical Society, Washington.
24. Savaşkan, S. (1994). *Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, s. 25-36.
25. Kocaoba, S. (1999). *İyon Değiştirici Reçinelerin Kinetiğinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, s. 20-27.
26. Mahajani, S. M. (2000), Reactions of glyoxylic acid with aliphatic alcohols using cationic exchange resins as catalysts, *Reactive and Functional Polymers*, 43: 253-268,.
27. Roy, R. and S. Bhatia (1987), Kinetics of esterification of benzyl alcohol with acetic acid catalysed by cation-exchange resin (Amberlyst-15), *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 37: 1-10,.
28. Chakrabarti, A. and Sharma, M.-M. (1993). Cationic ion exchange resins as catalysts., *Reactive Polymers*, 20: 1-45.
29. Savaşkan, S., N. Besirli ve Hazer, B. (1996). Synthesis of some new cationexchanger resins, *Journal of Applied Polymer Science* 59: 1515-1524.
30. Rodriguez, O. and Setinek, K. (1975). Dependence of esterification rates on crosslinking of ion exchange resins used as solid catalysts, *Journal of Catalysis*, 39: 449-455.

31. Erdem, B. (2007). *İyon Değiştirici Reçine Beraberinde Propiyonik Asit Amil Alkol Esterleşme Kinetiği*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
32. Aliplik-Akın, B. (2010). *Şeker Endüstrisi Atık Sularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi ve Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
33. *Design-Expert User's Guide*, 2001.
34. Masa, J.A., Forcada, J. and Asua, J.M. (1993). High-solids-content Seeded Semicontinuous Emulsion Terpolymerization of Styrene, 2-Ethylhexyl Acrylate and Methacrylic Acid, *Polymer*, 34, 13, 2853-2859.
35. Azanova, V., Hradil, J., Svec, F., Pelzbauer, Z. and Panarin, E.F. (1990). Glycidyl methacrylate-styrene-ethylene dimethacrylate Terpolymers Modified with Strong-acid Groups, *Reac Polym*, 12, 3, 247-260.
36. Bolshakov, A.I., Kuzina, S.I. and Barkalov, I.M., (1990). Study of the Polymerization Capacity of Styrene at Low Temperatures, *Polym Sci USSR*, 32, 8, 1634-1639.
37. Mahdavian, A. and Abdollahi, M. (2004). Investigation Into the Effect of Carboxylic Acid Monomer on Particle Nucleation and Growth in Emulsifier-free emulsion Copolymerization of Styrene-butadiene-acrylic Acid, *Polymer*, 45, 10, 3233-3239.
38. Puig, J., CoronaGalvan, S., Maldonado, A., Schulz, P. C., Rodriguez, B. E. and Kaler, E. W. (1990). Microemulsion copolymerization of styrene and acrylic acid, *J Colloid Interface Sci*, 137, 1, 308-310.
39. Sosanwo, O., Lokaj, J. and Hrabak, F. (1992). Copolymerizations of Narylmalemic Acids with Styrene and Butadiene, *European Polym J*, 18, 4, 341-345.
40. Gridnev, A. A. (1989). Features of the Radical Polymerization of Styrene and Methacrylates in the Presence of Cobalt-oximes, *Polym Sci USSR*, 31, 10, 2369-2376.
41. Monte, A.F.G., Dantas, N.O., Morais, P.C., and Rabelo, D. (2006). Synthesis and Characterisation of CdS Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template, *Brazilian Journal of Physics*, 36 (2A).
42. Al-Sabti, M.D., Jawad, J.K., and Jacob, W.F. (2007). Preparation of Macroporous Styrene-Divinyl Benzene Copolymers, *Eng.& Technology*, 36 (9).
43. Phelan, M., Aldabbagh, F., Zetterlund, P.B. and Yamada, B. (2006). Copolymerization of Eight-membered Ring-opening Allylic Sulfide Lactone and Disulfide Monomers with Methyl Methacrylate and Styrene, *European Polym J*, 42, 10, 2475-2485.
44. Mishra, A. and Daswal, S. (2006). 1-(Bromoacetyl)pyrene, a Novel Photoinitiator for the Copolymerization of Styrene and Methylmethacrylate, *Radiation Physics Chem*, 75, 9, 1093-1100.

45. Roberge, S. and Dube, M. (2006). The Effect of Particle Size and Composition on the Performance of Styrene/butyl acrylate Miniemulsion-based PSAs, *Polymer*, 47, 3, 799-803.
46. Andjelkovic, D.D., Valverde, M., Henna, Ph., Li, F. and Larock, R. (2005). Novel Thermosets Prepared by Cationic Copolymerization of Various Vegetable Oils-Synthesis and Their Structure property Relationships, *Polymer*, 46, 23, 9674- 9685,
47. Shi, Y.C., Wu, Y.S., Hao, J.C. and Li, G., (2005). Kinetics of Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Cosurfactant, *Colloids and Surfaces*, 262, 1-3, 191-197.
48. Rabagliati, R.M., Cancino, R.A., de Ilarduya, A.M. and Munoz-Guerra, S., (2005). Homo- and Copolymerization of Styrene and 1-Alkene Using $\text{Ph}_2\text{Zn}-\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -MAO Initiator Systems, *European Polym J*, 41, 5, 1013-1019.
49. Mohamed, H. and Wilson L.,D. (2012). Porous Copolymer Resins: Tuning Pore Structure and SurfaceArea with Non Reactive Çözücüs, *Nanomaterials*, 2, 163-186.
50. Liu, J.,Li, J., Yang, X., Song, Q., Bai, C., Shi, Y., Zhang, L., Liu, C., Li, S., and Ma, L. (2013). Facile preparation of polyphenolic hydroxyl functionalized uranium-selective chelating sorbent: simple oxidation of styrene-divinyl benzene copolymer microparticles, *Chemical Engineering Journal*, 219, 238–244.
51. Cordova-Mateo, E., Bertran, O., Ferreira, C.A., and Aleman, C. (2013). Transport of Hydronium Ions Inside poly (styrene-co-divinyl benzene), *Cation Exchange Membranes. Journal of Membrane Science*, 428, 393-402.
52. Moura, B.H.F., Assis, R.H.B., Franco, P.I.B.M., Antoniosi Filho, N.R. and Rabelo, D. (2013). Synthesis and characterization of composites based on polyaniline and styrene-divinylbenzene copolymer using benzoyl peroxide as oxidant agent, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 1255-1261.
53. Parvulescu, V., Niculescu, V., Ene, R., Popa, A., Mureseanu, M., Ene, C.D., and Andruh, M., (2013). Supported Monocationic Copper (II) Complexes Obtained by Coordination with Dialkylphosphonate Groups on Styrene-divinylbenzene Copolymer as Catalysts for Oxidation of Organic Compounds, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 366, 275-281.

EKLER

EK-1. Design expert program çıktıları

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 BET

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1.026E+005	6	17095.32	4.12	0.0348	significant
A-%DVB	8065.60	1	8065.60	1.94	0.2008	
B-AB	14.40	1	14.40	3.470E-003	0.9545	
C-% Porogen	3610.00	1	3610.00	0.87	0.3783	
AC	1326.13	1	1326.13	0.32	0.5874	
A ²	29957.38	1	29957.38	7.22	0.0276	
C ²	64.18	1	64.18	0.015	0.9041	
Residual	33200.10	8	4150.01			
Total	1.358E+005	14				

The Model F-value of 4.12 implies the model is significant. There is only a 3.48% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev.	64.42	R-Squared	0.7555
Mean	86.29	Adj R-Squared	0.5721
C.V. %	74.66	Pred R-Squared	0.4632
PRESS	72885.39	Adeq Precision	4.071

The "Pred R-Squared" of 0.4632 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.5721.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 4.071 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
A-%DVB	28.40	1	20.37	-18.58	75.38	1.00
B-AB	-1.20	1	20.37	-48.18	45.78	1.00
C-% Porogen	19.00	1	20.37	-27.98	65.98	1.00
AC	12.88	1	22.78	-39.65	65.40	1.00
A ²	91.22	1	33.95	12.93	169.52	2.78
C ²	4.22	1	33.95	-74.07	82.52	2.78

EK-1. (devam.) Design expert program çıktıları

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{BET} = & \\ & +28.40 * A \\ & -1.20 * B \\ & +19.00 * C \\ & +12.88 * A * C \\ & +91.22 * A^2 \\ & +4.22 * C^2 \end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

EK-1. (devam.) Design expert program çıktıları

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 BET

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1.026E+005	6	17095.32	4.12	0.0348	significant
A-%DVB	8065.60	1	8065.60	1.94	0.2008	
B-AB	14.40	1	14.40	3.470E-003	0.9545	
C-% Porogen	3610.00	1	3610.00	0.87	0.3783	
AC	1326.13	1	1326.13	0.32	0.5874	
A ²	29957.38	1	29957.38	7.22	0.0276	
C ²	64.18	1	64.18	0.015	0.9041	
Residual	33200.10	8	4150.01			
Total	1.358E+005	14				

The Model F-value of 4.12 implies the model is significant. There is only a 3.48% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev.	64.42	R-Squared	0.7555
Mean	86.29	Adj R-Squared	0.5721
C.V. %	74.66	Pred R-Squared	0.4632
PRESS	72885.39	Adeq Precision	4.071

The "Pred R-Squared" of 0.4632 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.5721.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 4.071 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
A-%DVB	28.40	1	20.37	-18.58	75.38	1.00
B-AB	-1.20	1	20.37	-48.18	45.78	1.00
C-% Porogen	19.00	1	20.37	-27.98	65.98	1.00
AC	12.88	1	22.78	-39.65	65.40	1.00
A ²	91.22	1	33.95	12.93	169.52	2.78
C ²	4.22	1	33.95	-74.07	82.52	2.78

EK-1. (devam.) Design expert program çıktıları

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}\text{BET} = & \\ & +28.40 * A \\ & -1.20 * B \\ & +19.00 * C \\ & +12.88 * A * C \\ & +91.22 * A^2 \\ & +4.22 * C^2\end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

EK-1. (devam.) Design expert program çıktıları

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:%DVB	is in range	30	90	1	1	3
B:AB	is in range	0.05	0.1	1	1	3
C:% Porogen	is in range	100	200	1	1	3

Solutions

Number	%DVB*	AB*	% Porogen*	Desirability	Selected
1	30.00	0.10	100.00	1.000	
2	90.00	0.10	100.00	1.000	
3	30.00	0.05	200.00	1.000	
4	60.00	0.10	150.00	1.000	
5	60.00	0.05	150.00	1.000	
6	60.00	0.08	200.00	1.000	
7	90.00	0.08	150.00	1.000	
8	60.00	0.08	100.00	1.000	
9	90.00	0.05	100.00	1.000	
10	90.00	0.10	200.00	1.000	
11	30.00	0.08	150.00	1.000	
12	90.00	0.05	200.00	1.000	
13	30.00	0.05	100.00	1.000	
14	30.00	0.10	200.00	1.000	
15	76.87	0.07	125.07	1.000	
16	89.65	0.09	184.72	1.000	
17	38.44	0.06	182.34	1.000	
18	34.63	0.06	117.36	1.000	
19	47.83	0.06	199.46	1.000	
20	74.80	0.06	150.34	1.000	
21	47.67	0.07	139.02	1.000	
22	49.77	0.10	115.56	1.000	
23	78.46	0.08	159.03	1.000	
24	65.72	0.05	149.45	1.000	
25	59.06	0.07	191.13	1.000	
26	82.19	0.06	135.97	1.000	
27	54.80	0.08	196.63	1.000	
28	53.19	0.08	164.65	1.000	
29	57.16	0.09	108.99	1.000	
30	34.12	0.10	163.24	1.000	
31	77.73	0.06	128.51	1.000	
32	38.45	0.06	162.26	1.000	
33	72.22	0.05	159.22	1.000	
34	75.30	0.09	175.01	1.000	

EK-1. (devam.) Design expert program çıktıları

35	84.61	0.07	181.57	1.000
36	68.24	0.09	100.00	1.000
37	51.14	0.10	106.97	1.000
38	66.35	0.10	181.30	1.000
39	86.94	0.05	140.09	1.000
40	62.00	0.08	103.93	1.000
41	32.28	0.06	199.14	1.000
42	83.19	0.06	170.47	1.000
43	87.32	0.07	125.48	1.000
44	72.03	0.07	101.02	1.000

*Has no effect on optimization results.

44 Solutions found

Number of Starting Points: 44

%DVB	AB	% Porogen
30.00	0.10	100.00
90.00	0.10	100.00
30.00	0.05	200.00
60.00	0.10	150.00
60.00	0.05	150.00
60.00	0.08	200.00
90.00	0.08	150.00
60.00	0.08	100.00
90.00	0.05	100.00
90.00	0.10	200.00
30.00	0.08	150.00
90.00	0.05	200.00
30.00	0.05	100.00
30.00	0.10	200.00
76.87	0.07	125.07
89.65	0.09	184.72
38.44	0.06	182.34
34.63	0.06	117.36
47.83	0.06	199.46
74.80	0.06	150.34
47.67	0.07	139.02
49.77	0.10	115.56
78.46	0.08	159.03
65.72	0.05	149.45
59.06	0.07	191.13
82.19	0.06	135.97

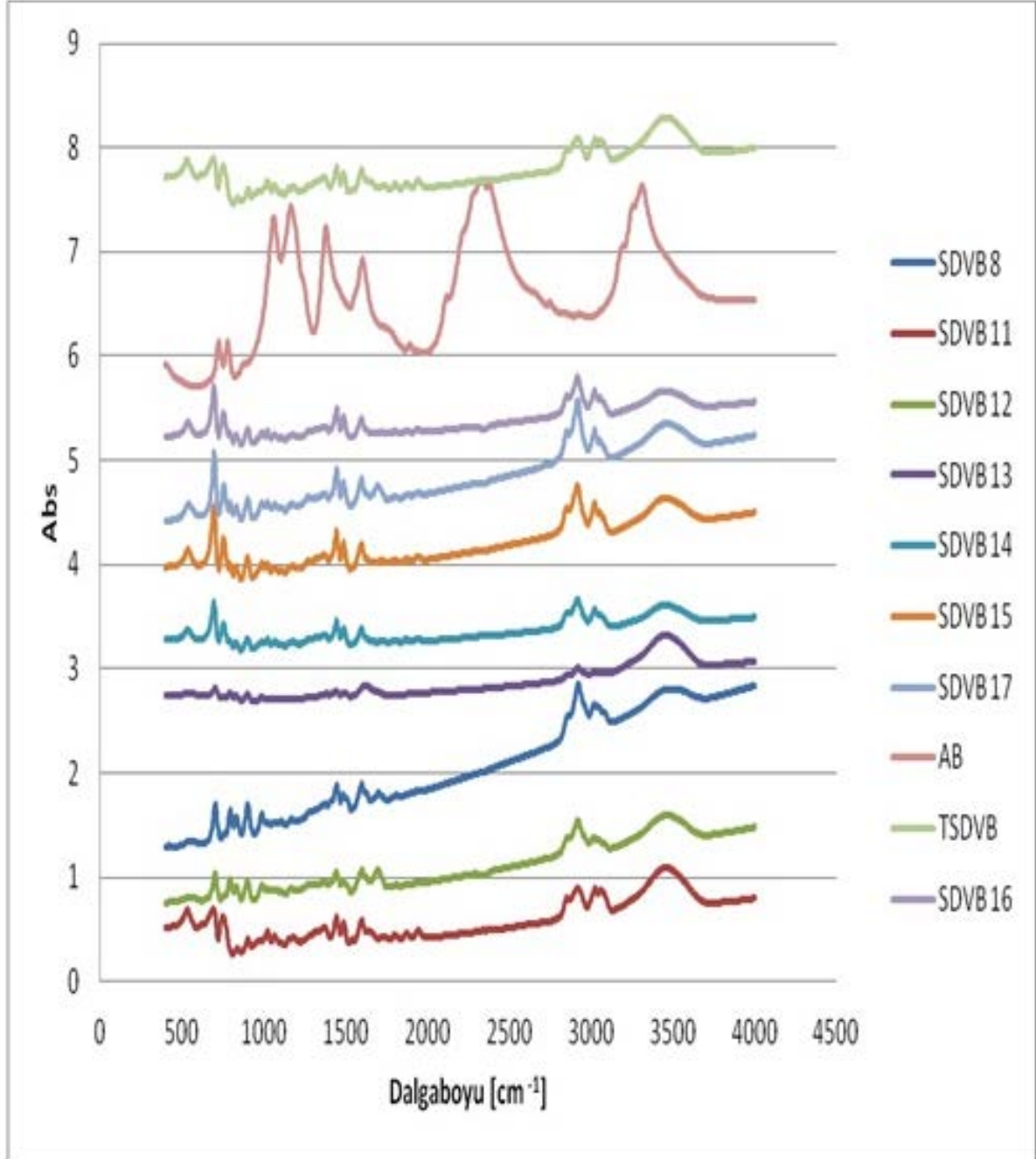
EK-1. (devam.) Design expert program çıktıları

54.80	0.08	196.63
53.19	0.08	164.65
57.16	0.09	108.99
34.12	0.10	163.24
77.73	0.06	128.51
38.45	0.06	162.26
72.22	0.05	159.22
75.30	0.09	175.01
84.61	0.07	181.57
68.24	0.09	100.00
51.14	0.10	106.97
66.35	0.10	181.30
86.94	0.05	140.09
62.00	0.08	103.93
32.28	0.06	199.14
83.19	0.06	170.47
87.32	0.07	125.48
72.03	0.07	101.02

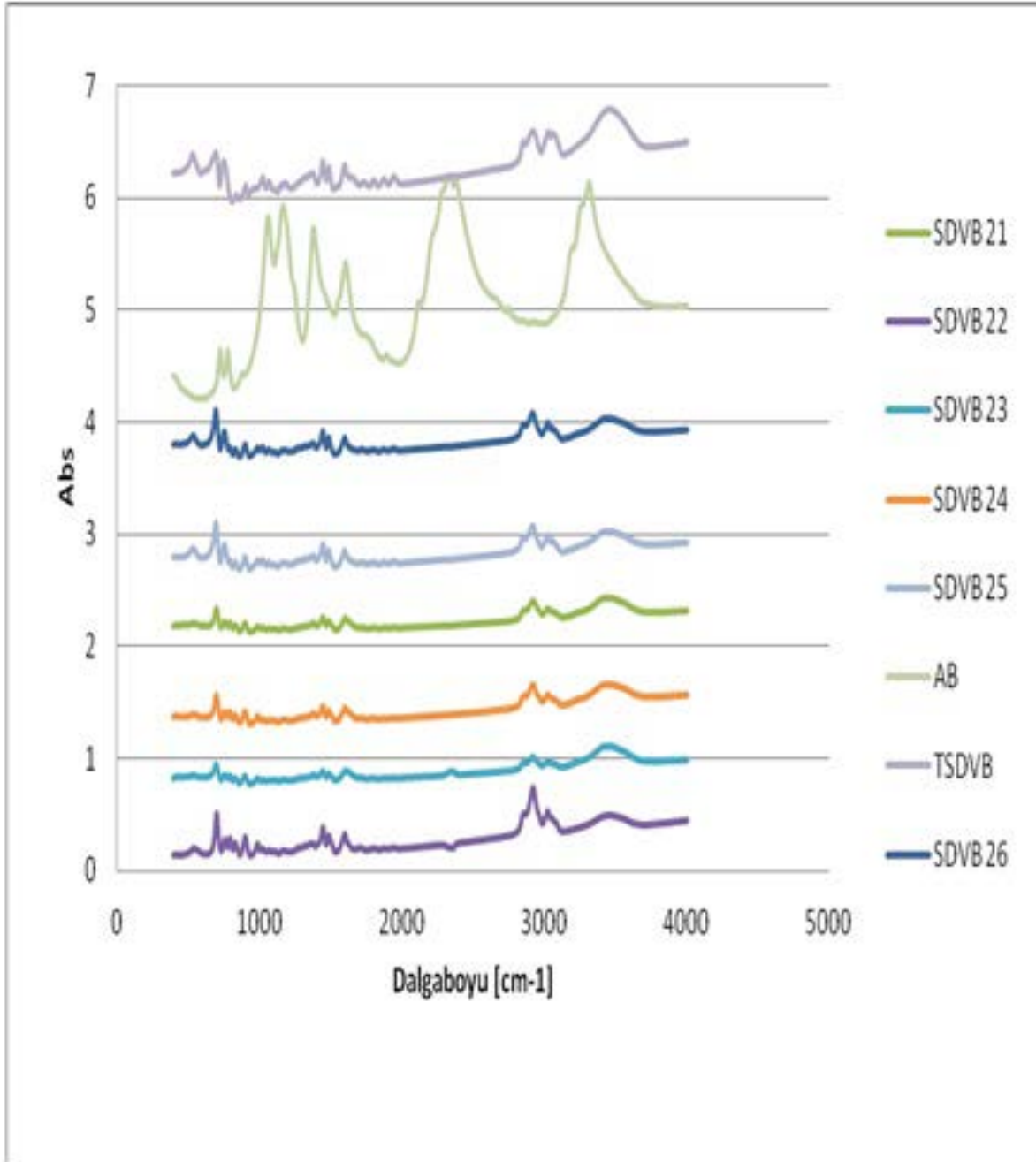
EK-2. SDVB kopolimerlerinin toluen içerisindeki denge şişmeleri

	m_{∞} Kuru ağırlık (gr)	m_0 Yaş ağırlık (gr)	% şişme
SDVB 8	0,0109	0,0137	26
SDVB 11	0,0199	0,0222	12
SDVB 12	0,0189	0,0205	8
SDVB 13	0,0227	0,0233	3
SDVB 14	0,0224	0,0314	40
SDVB 15	0,0182	0,0304	67
SDVB 16	0,0233	0,0355	52
SDVB 17	0,0232	0,0344	48
SDVB 18	0,0171	0,0197	15
SDVB 19	0,0173	0,0211	22
SDVB 20	0,0178	0,0182	2
SDVB 21	0,0173	0,0185	7
SDVB 22	0,0172	0,0194	13
SDVB 23	0,0173	0,0223	29
SDVB 24	0,0218	0,0350	61
SDVB 25	0,0209	0,0272	30
SDVB 26	0,0209	0,0315	51

EK-3. FTIR sentezlenen SDVB 8,11,12,13,14,15,16,17 numunelerinin, ticari SDVB'nin ve amonyak boranın FTIR spektrumları



EK-4. Sentezlenen SDVB 21,22,23,24,25,26 numunelerinin, ticari SDVB'nin ve amonyak boranın FTIR spektrumları



EK-5. SDVB numunelerine yapılan elek analizi için örnek hesaplama

SDVB 8 için;

Elek Çapı mm	Toplanan miktar, Wi	Ağırlık yüzdesi, $\Delta\Phi_n$	Log Di	Wi*log Di
1000	0,0023	0,2137	3,0000	0,0069
710	0,0035	0,3252	2,8513	0,0100
500	0,0052	0,4832	2,6990	0,0140
355	0,0065	0,6040	2,5502	0,0166
250	0,0607	5,6402	2,3979	0,1456
150	0,83	77,1232	2,1761	1,8062
75	0,099	9,1990	1,8751	0,1856
45	0,069	6,4114	1,6532	0,1141
TOPLAM	1,0762	84,3895		2,2989

$$D_p = 10^{\frac{W_i \times \log D_i}{W_{toplam}}}$$

$$D_p = 10^{\frac{2,2989}{1,0762}} = 136,7729 \mu m$$

EK-6. Ticari SDVB, SDVB 8 ve amonyak boran için FTIR'dan alınan dalga sayıları

Ticari SDVB için;

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	532.257	0.68764	2	694.248	0.700894	3	752.102	0.625037
4	840.811	0.319799	5	906.379	0.403795	6	1025.94	0.477667
7	1068.37	0.439579	8	1184.08	0.429909	9	1373.07	0.518001
10	1446.35	0.624503	11	1488.78	0.57003	12	1600.63	0.590675
13	1727.91	0.430957	14	1805.04	0.450422	15	1874.47	0.462242
16	1943.89	0.48877	17	2850.27	0.801793	18	2919.7	0.890641
19	3027.69	0.888265	20	3058.55	0.873329	21	3459.67	1.09081

SDVB 8 için;

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	424.263	0.301096	2	547.684	0.350446	3	705.819	0.69967
4	794.528	0.640405	5	833.097	0.580865	6	902.522	0.696255
7	991.231	0.613565	8	1022.09	0.526664	9	1110.8	0.533854
10	1172.51	0.55256	11	1376.92	0.701297	12	1446.35	0.882
13	1484.92	0.794562	14	1600.63	0.89149	15	1700.91	0.806496
16	2923.55	1.85336	17	3019.98	1.65655	18	3490.52	1.80717

Amonyak Boran için;

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	3313.11	2.14313	2	2375.87	2.14716	3	2329.59	2.1919
4	1600.63	1.41357	5	1380.78	1.73857	6	1172.51	1.91886
7	1060.66	1.8317	8	871.667	0.418168	9	779.101	0.639604
10	725.104	0.643629						

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖZSOY İNCE, Esra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 22.09.1984 – KÜTAHYA
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 505 6951876
e-mail : esraaince@gmail.com



Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Lisans Anadolu Üniversitesi/Müh.Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü
Lise Ali Güral Lisesi

2008

2002

İş Deneyimi-Yıl

Yer

Görev

2013-2014 Sosyal Güvenlik Kurumu
2014-Halen Türkiye Kömür İşletmeleri

Memur

Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce



GAZİ GELECEKTİR..