



**STYRENE DİVİNİLBENZEN MİKROKÜRELERİNİN
SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE
SENTEZİ**

Fatmanur ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

2016

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**STYRENE DİVİNİLBENZEN MİKROKÜRELERİNİN
SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ**

Fatmanur ÇELİK

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI
Çevre Teknolojisi BilimDalı**

**ERZURUM
2016**

Her hakkı saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**STYRENE DİVİNİLBENZEN MİKROKÜRELERİN SÜSPANSİYON
POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ**

Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN danışmanlığında, Fatmanur ÇELİK tarafından hazırlanan bu çalışma 11/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Teknolojisi Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (2./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Fatma EKMEKYAPAR TORUN

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Züleyha BİNGÜL

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu...../...../.....tarih ve. / nolu kararı
ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

STYRENE DİVİNİL BENZEN MİKROKÜRELERİNİN SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ

Fatmanur ÇELİK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

Bu çalışmada iyon değiştirici reçine olarak kullanılabilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin oluşumu ve etki eden parametreler, süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile incelenmiştir. Bu değişkenler; karıştırma hızı, polimerizasyon sıcaklığı, polimerizasyon süresi stabilizatör konsantrasyonu ve monomer/su oranıdır. Deneyler 120 mL pyrex camdan üretilen ceketli, kesikli ve karıştırılan bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde monomer/su oranı 1/4, stabilizatör konsantrasyonu ağırlıkça %0,4 g ve karıştırma hızı 500 rpm de sabit tutularak farklı sıcaklıklarda ve sürelerde sentezlenen mikrokürelerin yüzey alanları, boyutları ve üniformalıkları incelenmiştir. En uygun 8,19 m²/g yüzey alanı ile 75°C sıcaklıkta ve 7 saat süre içerisinde oluşturulan mikroküreler seçilmiştir. Bu sonuçların doğrultusunda karıştırma hızları 100, 200, 300 ve 400 rpm de çalışılarak karıştırma hızı azaldıkça boyutlarında artış gözlemlenmiştir. Monomer/su oranının mikrokürelerin boyutunda değişiklik yapmadığı sonucuna varılarak; bu oranın 1/4'den küçük olduğunda az, büyük olduğunda ise daha fazla miktarda malzeme sentezi olmuştur.

2016, 59 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süspansiyon polimerizasyonu, styrene divinilbenzen mikroküreler, styrene, divinilbenzen, mikroküre.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF STYRENE DIVINYLBENZENE MICROSPHERES BY SUSPENSION POLIMERIZATION

Fatmanur ÇELİK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Technology

Supervisor: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

In this study, formation of styrene divinyl benzene micro spheres which can be used for ion exchange resin and the affecting parameters to formation by use of suspension polymerization method, were investigated. Stirring rate, polimerization temperature, polimerization duration, stabilizer concentration and monomer/water ratio are the parameters investigated. Studies were conducted in batch mode with coated reactor made by pyrex glass. First, produced microspheres' surface area, size and uniformity were researched while monomer/water ratio of 1/4, stirring rate of 500 rpm and stabilizer concentration of 0,4% g by weight were kept constant. Microspheres produced at 8,19 m²/g surface area, 75°C temperature and 7 hour processing were selected to be the most suitable. According to result obtained stirring rates of 100, 200, 300 and 400 rpm were tested which showed that decrease in stirring rate increased microsphere dimension. Monomer/water ratio was found to be non effective. If the ratio was under 1/4, the formation of product was low and if it was above, formation of product was more.

2016, 59 pages

Keywords: Suspension polymerization, Styrene divinyl benzene microspheres, Styrene, Divinylbenzene, Microsphere.

TEŞEKKÜR

Hem lisans eğitim hayatımda hem de yüksek lisans çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, bu çalışmanın yürütülmesinde en büyük paya sahip saygıdeğer danışmanım Sayın Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış olduğu teorik bilgiler ve deneysel katkılar ile göstermiş olduğu yakın ilgi, destek ve anlayışla bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatma EKMEKYAPAR TORUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimlerim sırasında bilgi ve desteklerini esirgemeyen Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nün kıymetli hocalarına teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında tecrübelerinden ve yardımlarından çokça faydalandığım ve her konuda bana destek olan Sayın Arş. Gör. Sinan KUL'a, Sayın Arş. Gör. İbrahim CENGİZ'e, Sayın Arş. Gör. Atila TAŞDEMİR'e ve Sayın Arş. Gör. Onur SÖZÜDOĞRU'ya teşekkür ederim.

Tüm mesleki eğitim ve özel hayatım boyunca benim bu aşamalara gelmemde en büyük emeğe sahip olan canım annem ve babama, her zaman yanımda olan canım abim ve kardeşim Ayşe'ye, bana olan sevgi, sonsuz destek, güven ve sabırlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatmanur ÇELİK

Temmuz, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLERDİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Polimerler	5
2.2. Polimerlerin Sentezi	5
2.2.1. Katılma (zincir) polimerizasyonu.....	6
2.2.2. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu.....	6
2.3. Polimerizasyon Yöntemleri.....	7
2.3.1. Kütle (blok) polimerizasyonu.....	7
2.3.2. Emülsiyon polimerizasyonu	8
2.3.3. Çözelti polimerizasyonu.....	10
2.3.4. Süspansiyon polimerizasyonu	11
2.3.4.a. Süspansiyon polimerizasyonu kinetiği	14
2.3.4.b. Süspansiyon polimerizasyonuna etki eden faktörler	15
2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu İle Üretilen Mikrokürelerin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Alanları.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kullanılan kimyasal çözeltilerinin hazırlanması	21
3.2. Yöntem	21
3.2.1. Styrene Divinilbenzen kopolimerizasyonu ile mikro kürelerin sentezi	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	23
4.1. Styrene Mikrokürelerinin Yüzey Alanlarının Zamanla Değişimi	23
4.2. Malzeme Üniformluk Katsayısının Zamanla Değişimi.....	29

4.3. Styrene Mikrokürelerinin Boyutlarının Zamanla Değişimi	34
4.4. Styrene Mikrokürelerinin Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Yüzey Alanlarının Değişimi	38
4.5. Styrene Mikrokürelerinin Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Ünlformluk Katsayısının Değişimi	42
4.6. Styrene Mikrokürelerinin Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Boyutlarının Değişimi	46
4.7. Styrene Mikrokürelerinin Karıştırma Hızına Bağlı Olarak Değişimleri	51
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Sıcaklık
µm	Mikrometre
CO ₂	Karbondioksit
-COOH	Karboksil Grubu
g	Gram
H ₂ O	Su
HCl	Hidroklorik Asit
m ² /g	Yüzey Alanı
ml	Mililitre
mm	Milimetre
N ₂	Azot
-NH ₂	Amin Grubu
NH ₃	Amonyak
-OH	Hidroksi Grubu
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı

Kısaltmalar

BET	Brunauer, Emmet ve Teller (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı)
BPO	Benzoil Peroksit
DVB	Divinilbenzen
FT-IR	Fourier Transform-Infrared Spektroskopisi
GF-AAS	Grafit Fırınlı-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
PVA	Polivinilalkol
STY	Styrene
TGA	Termogravimetrik Analizör

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. 65°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.	23
Şekil 4.2. 65°C 3 saat sonunda oluşan malzemenin görüntüsü.	24
Şekil 4.3. 70°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi	24
Şekil 4.4. 75°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.	25
Şekil 4.5. 80°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi	26
Şekil 4.6. 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi	26
Şekil 4.7. 85°C 3 saat süre sonunda oluşan mikrokürelerin görüntüsü	27
Şekil 4.8. 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.	28
Şekil 4.9. 90°C 3 saat sonunda oluşan mikrokürelerin görüntüsü	28
Şekil 4.10. 90°C 10 saat sonunda oluşan mikrokürelerin görüntüsü	29
Şekil 4.11. 65°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.....	30
Şekil 4.12. 70°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.....	31
Şekil 4.13. 75°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.....	31
Şekil 4.14. 80°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.....	32
Şekil 4.15. 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.....	33
Şekil 4.16. 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikro kürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.....	33

Şekil 4.17. 65°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi	34
Şekil 4.18. 70°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.	35
Şekil 4.19. 75°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi	35
Şekil 4.20. 80°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.	36
Şekil 4.21. 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.	37
Şekil 4.22. 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi	37
Şekil 4.23. 65, 70, 75, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre yüzey alanlarının 3 saat içerisindeki değişimi	38
Şekil 4.24. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre yüzey alanlarının 4 saat içerisindeki değişimi.....	39
Şekil 4.25. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre yüzey alanlarının 5 saat içerisindeki değişimi.....	39
Şekil 4.26. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre yüzey alanlarının 7 saat içerisindeki değişimi.....	40
Şekil 4.27. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre yüzey alanlarının 8 saat içerisindeki değişimi.....	40
Şekil 4.28. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre yüzey alanlarının 9 saat içerisindeki değişimi.....	41
Şekil 4.29. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre yüzey alanlarının 10 saat içerisindeki değişimi.....	41
Şekil 4.30. 65, 70, 75,85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre üniformaluk katsayısının 3 saat içerisindeki değişimi	42
Şekil 4.31. 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre üniformaluk katsayısının 4 saat içerisindeki değişimi	43
Şekil 4.32. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre üniformaluk katsayısının 5 saat içerisindeki değişimi	43

Şekil 4.33. 70, 75, 80, 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre üniformluk katsayısının 7 saat içerisindeki değişimi	44
Şekil 4.34. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre üniformluk katsayısının 8 saat içerisindeki değişimi	44
Şekil 4.35. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre üniformluk katsayısının 9 saat içerisindeki değişimi	45
Şekil 4.36. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre üniformluk katsayısının 10 saat içerisindeki değişimi	46
Şekil 4.37. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının 3 saat içerisindeki değişimi.....	47
Şekil 4.38. 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının 4 saat içerisindeki değişimi.....	47
Şekil 4.39. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının 5 saat içerisindeki değişimi.....	48
Şekil 4.40. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının 7 saat içerisindeki değişimi.....	49
Şekil 4.41. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının 8 saat içerisindeki değişimi.....	49
Şekil 4.42. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının 9 saat içerisindeki değişimi.....	50
Şekil 4.43. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene mikroküre boyutlarının 10 saat içerisindeki değişimi.....	51
Şekil 4.44. 75°C, 7 saat ve 100 rpm karıştırma hızında oluşan styrene mikrokürelerin görüntüsü.	52
Şekil 4.45. 75°C, 7 saat ve 200 rpm karıştırma hızında oluşan styrene mikrokürelerin görüntüsü.	53
Şekil 4.46. 75°C, 7 saat ve 300 rpm karıştırma hızında oluşan styrene mikrokürelerin görüntüsü.	54
Şekil 4.47. 75°C, 7 saat ve 300 rpm karıştırma hızında oluşan styrene mikrokürelerin görüntüsü.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Emülsiyon polimerizasyonunun kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonuna göre avantaj ve dezavantajları	9
Çizelge 2.2. Çözelti polimerizasyonunun avantaj ve dezavantajları	11
Çizelge 2.3. Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları.....	12
Çizelge 2.4. Mikrokürelerin boyut dağılımını etkileyen faktörler	16



1. GİRİŞ

Gözenekli polimerik yapılar, zaman geçtikçe artan çevre problemleri ile beraber kirliliğin istenilen seviyelere indirilmesine olanak sağlamaları nedeniyle kullanımları zamanla yaygınlaşan çok amaçlı malzemelerdir.

İçinde bulunduğumuz endüstri toplumunun en önemli öğelerinden biri; polimerlerdir. Polimerlerin kullanım alanlarının artması; polimer bilimine hız kazandırmakta olup, bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaktadır (Demirbel 2011).

Polimerler mikro/ nano-küreler, jel, film, silindirik veya çubuk şeklinde olabilirler. Bunların içinde en popüler olanı üretim avantajları ve kullanım kolaylığı nedeniyle polimer mikrokürelerdir.

Mikroküreler; süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu veya sprey kurutma ve çözücü buharlaşması üretimi gibi birçok teknikle hazırlanabilir. Kullanılan teknik, gözeneklilik, boyut dağılımı ve mikrokürelerin yüzey morfolojisi gibi faktörleri etkiler (Nart 2008).

Son zamanlarda uygulama sahası genişleyen mikrokürelerin kullanım amacına göre boy ve tane dağılımı, gözenekliliği, çapraz bağlı olup olmaması, molekül ağırlığı dağılımı, yoğunluğu, yüzey yapısı, mekanik dayanıklılığı ve biyolojik sistemlere uyuşabilirliği önem kazanmıştır. Mikrokürelere istenilen özelliklerin kazandırabilmesi için çeşitli elde edilme teknikleri geliştirilmiştir.

Süspansiyon polimerizasyon tekniği mikroküre elde etme için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Son 10 yılda giderek önem kazanan kontrollü ilaç salınımı, tıp, farmakoloji ve ziraat alanlarında değişik uygulamaları bulunan ve biyolojik etken

ajanların kontrol edilebilir bir hızla salındığı sistemlerin tümünü kapsayan bir teknolojidir (Flory *et al.*1953).

Yüzey özellikleri, büyüklükleri, yüzey alanlarının genişliği, bulundurdıkları etkin madde miktarı, toksisiteleri ve sterilizasyonları mikrokürelerin karakteristik özelliklerini belirler.

Mikroküreler; kontakt lens, biyosensörler için membran, moleküler ayırma sistemleri, ilaç ve diğer maddelerin kontrollü salınım sistemlerinde kullanılırken ayrıca geri döngülü adsorbanlar ve kaplamalar gibi uygulama alanlarında da kullanılırlar (Billmeyer *et al.*1971).

Günümüzde süspansiyon polimerizasyonu kullanılarak malzeme sentezi yapılan birçok çalışma mevcuttur. Süspansiyon polimerizasyonu, damlaların bir araya gelmesi veya ayrılmasına yol açan bir türbülans ortamında gerçekleşmektedir.

Azad ve Fitch düşük molekül ağırlıklı, suda çözülebilen katkı maddelerinin tane boyu dağılımına etkisini incelemişler ve bu maddelerin boy dağılımında belirgin bir daraltma göstermemesine rağmen belirli bir boyuttaki mikrokürelerin yüzdesini artırdığını belirtmişlerdir (Pişkin 1982).

Süspansiyon polimerizasyonu ile yapılan bir çalışmada sentezlenen kopolimerlerin yüzey alanları ve gözenekliliklerinin değişimleri incelenmiş olup optimum sentez koşullarının %90 DVB; 0,05 g amonyum boran; %200 çözücü miktarında olduğu hesaplanmış ve bu koşullarda sentezlenen kopolimerlerin BET yüzey alanı 156 m²/g olarak ölçülmüştür. Asetonla yüzey modifikasyonu sonucu bu değer 274 m²/g değerine arttırılmıştır (Özsoy 2014).

Süspansiyon polimerizasyonun kullanıldığı, monomer/su, başlatıcı/monomer, çapraz bağlayıcı divinilbenzen/monomer oranları, toplam sıvı hacmi ortam pH'sı ve karıştırma hızı değiştirilerek, değişik boy ve boy dağılımında styrene-divinilbenzen kopolimer

tanecikleri elde edilmiştir. Bu taneciklerin uygun bir ısıtma programı uygulanarak değişik gaz atmosferlerinde karbonizasyon ve aktivasyonu ile tanecik aktif karbonlar hazırlanmıştır. Divinilbenzen konsantrasyonunun artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun arttığı buna bağlı olarak porozitenin azaldığı ve adsorbsiyon kapasitesinin düştüğü sonucuna varılmıştır (Sanalan 1987).

İyon değiştirici reçine görevinde kullanılmak üzere yapılan farklı bir diğer çalışmada; Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) iyonlarının uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi için 8HQ (8-hidroksikinolin) ile modifiye edilmiş poli(Stiren-Divinilbenzen) PS-DVB mikroküreleri kullanılmıştır. PS-DVB ve modifiye edilmiş PS-DVB mikrokürelerin karakterizasyonu Fourier Transform-Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Termogravimetrik analizör (TGA) ile yapılmıştır. İçinde her metalden 10 ppm bulunan örnek karışımları pH 1-8 aralığında hazırlanmıştır. Hedef metal iyonları 8HQ ile modifiye edilmiş mikroküreler ile şelat oluşturarak uzaklaştırılmıştır. Tutunan metaller 3M HNO₃ kullanılarak desorbe edilmiş ve Grafit Fırınlı-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS) ile analiz edilmiştir. Eser elementlerin modifiye edilmiş mikroküreler üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi, tutunma kinetiği, konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Sonuçların değerlendirilmesiyle metallerin geri dönüşümünün çok yüksek olduğu, modifiye edilen mikrokürelerin Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) metalleri için optimum adsorpsiyon kapasiteleri 300 ile 900 mg/g polimer olarak bulunmuştur. Dengeye ulaşma adsorpsiyon zamanı çok hızlı olmakta ve % 90 adsorpsiyon oranına ilk 4 saatte ulaşılmaktadır. Bu 8HQ ile modifiye edilmiş mikroküreler kullanılarak ağır metal iyonları için zenginleştirme faktörleri tespit edilmiş ve 250 kattan daha fazla olduğu bulunmuştur (Askun 2005).

Benzer bir sistemde sürenin süspansiyon polimerizasyonu esnasında, ürünün tane boyutu ve dağılımını etkileyen bazı değişkenlerin etkileri deneysel olarak incelenmiş ve ilişkiler türetilmiştir. Üzerinde çalışılan, etki eden değişkenler: Karıştırma hızı, stabilizator konsantrasyonu ve tipi ile stabilizatörün moleküler ağırlığıdır. Deneyler sonucunda, beklendiği gibi, gerek karıştırma hızı, gerekse stabilizator konsantrasyonu arttırılınca daha küçük taneler elde edilmiştir (Acatay 2000).

Bu tez çalışmasında ise, iyon değiştirici reçine olarak kullanılabilen styrene divinilbenzen mikroküreleri sentezlenmiştir. Sürekli bir su fazı içerisinde yağ fazının belli bir oranda dağıtılması ile elde edilen styrene divinil benzen mikrokürelerinin süspansiyon polimerizasyonu ile üretimi geręekleřtirilmiřtir. Organik faz olarak styrene, divinilbenzen ve polimerizasyon başlatıcısı olan benzoil peroksit bu faza ilave edilmiştir. Dispersiyon fazda ise saf su ve stabilizatör olarak polivinilalkol kullanılmıştır. Belli bir sıcaklığa ulaşan dispersiyon fazın üzerine damlalar halinde organik faz ilave edilerek polimerizasyon geręekleřtirilmiřtir. Daha sonra ortamda bulunan organik fazı disperse fazdan ayırarak, yıkama işlemi geręekleřtirilip kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin sonucunda sentezlenmiş olan malzemenin yapısal özellikleri, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı ve yüzey alanı incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

Polimerler ilk olarak 1920'li yıllarda Herrman Staudinger tarafından ortaya çıkarılmış ve geçen zaman içinde günlük yaşamımızın her aşamasında kullanılır hale gelmiştir. Polimer kelimesi Latince bir sözcük olup; çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler; çok sayıda aynı ya da farklı atomların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde birleşerek oluşturdukları uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı doğal veya sentetik bileşiklerdir. Polimerik yapılar kullanım amaçlarına göre; eczacılık, tarım, veterinerlik, biyomühendislik, çevre ve gıda endüstrisi gibi farklı alanlarda yer almaktadır (Demirbel 2011).

Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleriyle olan etkileşimleri, polimerin özelliklerinde belirleyici bir etkidir. Polimerler zincir şekillerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Makromolekül içinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimer, ana zincir üzerinde dallanma olursa dallanmış polimer meydana gelir. Eğer polimer zincirleri kendi aralarında birbirleriyle belirli yerlerde bağlanmışsa böyle polimerlere de çapraz bağlı polimer denir.

2.2. Polimerlerin Sentezi

Farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılarak farklı yapıda polimerler elde edilmektedir. Polimerler genel işleyiş mekanizmaları açısından katılma (zincir) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olarak iki grup altında incelenmiştir.

2.2.1. Katılma (zincir) polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu; serbest radikaller (benzoil peroksit, azobisisobütironitril) veya iyonlar (katyon veya anyon) üzerinden gerçekleşir. Tüm bu katılma polimerizasyonu yöntemlerinde polimer zinciri çok kısa sürede (0,1 saniye) yüksek molekül ağırlığına ulaşır. Reaksiyonun bağlamasından kısa süre sonra çok az ancak çok yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. Ayrıca hiçbir ara ürün oluşmaz. Geçen süreyle monomer polimer dönüşümü artıyor olsa da polimer, monomerlerin aktif merkezlere hızla katılmasıyla bir anda oluştuğu için reaksiyon süresinin uzun olması durumunda reaksiyon verimi artarken molekül ağırlığında önemli bir gelişme gözlenmez (Pişkin 1982).

2.2.2. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu

Basamaklı polimerler; kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması gibi organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içinde en çok kullanılanı kondenzasyon tepkimeleri olduğu için bu kavram basamaklı polimerizasyon yerine kullanılmaktadır.

Kondenzasyon polimerleri benzer ya da farklı polifonksiyonel monomerlerden küçük bir molekül çıkışıyla elde edilir. Burada en önemli koşul; monomerlerin polifonksiyonel olmasıdır. -OH, -COOH, -NH₂ gibi gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler; esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlar sonucu H₂O, HCl, NH₃, N₂, CO₂ vb. küçük moleküllerin çıkmasıyla kondenzasyon polimerlerini oluştururlar (Demirbel 2011).

Bu polimerizasyon türünde reaksiyon boyunca polimerlerin molekül ağırlığı sürekli artış gösterir ve reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü molekülün bir karışımı bulunur. Bu özellik; katılma polimerizasyonu ile kondenzasyon polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Yani kondenzasyon polimerizasyonunda, ortamdaki herhangi iki molekül türü reaksiyona girip, monomer daha reaksiyonun başında tükenirken; katılma polimerizasyonunda monomer tek tek zincire katılarak,

monomer konsantrasyonu reaksiyon boyunca giderek azalma gösterir. Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir.

2.3. Polimerizasyon Yöntemleri

Endüstriyel anlamda polimer üretimi için uygun olan sistemlerin seçiminde göz önüne alınması gereken kriterler, polimerizasyon reaksiyonunun özelliklerine göre farklılıklar gösterir. Çünkü polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir ve ortaya çıkan ısıнын dikkate alınması gerekir.

Polimerlerin ısı iletkenlikleri azdır ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü güç olmaktadır. Bir başka nokta da ise ortamın vizkozitesinin, genellikle molekül ağırlığının artışına paralel olarak artmasıdır. Bu kriterler göz önüne alındığında polimer elde etmek için başlıca 4 yöntem kullanılır.

Bu yöntemler genel olarak homojen ve heterojen yöntemler şeklinde sınıflandırılırlar. Homojen polimerizasyonda monomer, başlatıcı, çözücü, zincir transfer ajanı ve diğer katkı maddeleri aynı fazdadır. Heterojen polimerizasyonda ise bunlardan herhangi biri farklı fazda bulunur. Kütle polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu homojen polimerizasyon, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonları da heterojen polimerizasyon teknikleridir. Bu tekniklerden süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu mikroküre üretiminde kullanılmaktadır (Demirbel 2011).

2.3.1. Kütle(blok) polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde monomer, doğrudan doğruya ya da çok az katkı maddeleri ile belli sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok azdır ve polimer ürününün ayrılması kolaydır. Oldukça saf polimerler bu yöntemle sentezlenebilmektedir.

Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri polimerizasyon hızının yüksek olması, uygulama kolaylığı, ekonomik olması, saf polimer eldesi ve polimerin doğrudan işlenebilmesi olarak sıralanabilmektedir.

Sıcaklık kontrolü güçtür. Polimerizasyon ısısı nedeniyle hız kontrolü zor olur. Bu yüksek ısının uzaklaştırılmasına, yüksek viskozite ve düşük ısıl iletkenlik engeldir. Viskozite sonsuz duruma gelebilir. Düşük difüzyon hızları dolayısıyla son üründen reaksiyona girmemiş monomer birimlerini uzaklaştırmak zordur. Yine aynı nedenden dolayı monomerin tamamen polimere dönüştürülmesi de zordur (Pişkin 1982).

Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar. Bu nedenle; özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Etilen, stiren ve metil metakrilatın polimerizasyonu bu şekilde yapılır.

2.3.2. Emülsiyon polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında yüzey aktif reaktif ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Ortam devamlı karıştırılarak monomerlerin çok küçük parçacıklar halinde dağılması sağlanır.

Yüzey aktif reaktif moleküllerinin hidrofobik uçları içe, hidrofilik uçları dışa doğru yönelmiş durumdadır. Sulu ortamda hidrofobik monomer damlacıklarının çevresine toplanan bu moleküller; hidrofobik uçlarıyla monomere, hidrofilik uçlarıyla ise suya yönelir. Böylece monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen bu yüzey aktif reaktif moleküller, damlacıkların birbirleriyle birleşmesini engelleyerek kararlı emülsiyon oluştururlar. Yüzey aktif reaktif moleküller, kritik misel konsantrasyonu olarak adlandırılan belli bir konsantrasyonun üzerinde misel oluşturur. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu konsantrasyonun altında polimerleşmenin olmadığı gözlenmiştir.

Ortama eklenen suda az çözünen monomerin bir kısmı misellerin içine girer. Büyük bir kısmı monomer damlaları halinde dağılır. Emülsiyon yapıcı maddeler de bu monomerleri adsorplayıp stabilizör göreviyle emülsiyonun bozulmasını engeller.

Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı madde monomer damlacıklarında çözünmediği için polimerizasyon monomer fazında ilerlemez. Başlatıcıdan üretilen radikaller ve monomer, miseller içinde toplanır böylece miseller hacimlerini artırarak monomerle şişer ve polimerizasyon için ortam oluşmuş olur (Sacak 2008).

Bu polimerizasyonun en önemli adımlarından biri yüzey aktif reaktifin seçimidir. İyi bir reaktif; monomer-su ve monomer-polimer emülsiyonlarının kararlı olmasına olanak sağlamalı ve polimerizasyon esnasında başlama ve üreme reaksiyonlarını ters yönde etkilememelidir. Bu yöntemin kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonuna göre önemli avantajları Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Emülsiyon polimerizasyonunun kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonuna göre avantaj ve dezavantajları

Avantajları;

- Diğer yöntemlerde genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığı) azaldığı bilinmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda ise; yüksek polimerizasyon hızı ile çok daha yüksek molekül ağırlıklarına erişilebilir.
- Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyona bağlı olarak sıcaklık 0-80°C olduğundan reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Emülsiyon polimerizasyonunda ortam vizkozitesi düşük olup; karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi kolaydır.
- Emülsiyon polimerizasyonu sürekli üretim için uygundur.
- Dağıtma ortamı olarak organik çözücü yerine su kullanılır. Böylece hem az maliyetli hem de diğer çözücü ortamlara göre daha sağlıklı çalışılmaktadır.

Çizelge 2.1. (devam)**Dezavantajları;**

- Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha fazla katkı maddesi kullanılması nedeniyle safsızlık fazla olur.
- Polimerden miseli uzaklaştırmak zordur.
- Katı polimer eldesi için ayırma, saflaştırma ve kurutma gibi ek basamaklara ihtiyaç vardır.
- Ayrıca polimerizasyon sistemi monomer ve başlatıcıdan başka yüzey aktif reaktif ve ortamın pH'ına bağlıdır.

2.3.3. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer, zincir transferi olmayan uygun bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir. Çözücünün monomeri çözüp, polimeri çözmemesi sonucu ortamda çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalır. Ortamın homojenliğinden söz edilemez. Bu tür çözelti polimerizasyonlarına heterojen çözelti polimerizasyonu denir (Acatay 2000).

Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkol ve eterler kullanılır. Su da çözücüdür, ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Ancak poli(akrilamit), poli(akrilik

asit), poli(metil metakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir. Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir. Çözelti polimerizasyonunun avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Çözelti polimerizasyonunun avantaj ve dezavantajları

Avantajları; • Viskozitenin düşük olması • Sıcaklık kontrolünün sağlanması • Ürünün hemen kullanılabilmesi (boya, yapıştırıcı)
Dezavantajları; • Çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında düşme gözlenir. • Çözücünün varlığı polimerizasyonun hızını yavaşlatır. • Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir, bu da maliyeti yükseltir. • Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği oluşturabilir.

2.3.4.Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, günümüzde akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidin klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen ve daha birçok doymamış monomerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Endüstriyel uygulamalar için büyük miktarlarda polimer küreleri elde etmek amacıyla kullanılan genel bir tekniktir. Bu yöntemle 10 µm-10 mm aralığındaki boyutlarda çapraz bağlı gözenekli kopolimer küreler üretilmektedir.

Monovinil-divinil monomer karışımı serbest radikal başlatıcısı ile uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon halinde karıştırılır. Süspansiyon polimerizasyonunda dağıtıcı ortam genellikle sudur. Başlatıcı; monomer damlacıklarında çözünür. Ortam sürekli olarak karıştırılarak süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamının kararlılığı süspansiyon stabilizatörleriyle desteklenir (Nogueira *et al.* 2012).

Uygun bir sıcaklık ve karıştırma programı uygulanarak monomer damlacıkları küresel polimer partiküllerine dönüştürülür. Aslında bu teknik uygun bir ortamda oluşturulan kütle polimerizasyonudur. Her monomer damlacığı başlatıcı içerir ve diğer monomer damlacıklarından bağımsız olarak polimerleşir. Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları Çizelge 2.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları

- Kütle polimerizasyonu tekniğine göre en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırmaya bağlı olan sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır.
- Süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyon hızı kütle polimerizasyonuna göre daha hızlıdır.
- Yüksek ısı kapasitesine sahip olan su, polimer damlalarında oluşan reaksiyon ısını kolaylıkla alır.
- Kullanılan suyun ucuz olması ve toksisitesinin bulunmaması önemli bir avantajdır.
- Bu polimerizasyon türünde sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğu için daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır.
- Süspansiyon polimerizasyonunda emülsiyon polimerizasyonuna göre; ürünün tanecik boyutunun daha kolay ayarlanabilir, aynı büyüklükte (monodispers) küreler elde edilebilir ve katkı maddelerinin neden olduğu kirliliğin az olması nedeniyle daha basit ayırma ve saflaştırma işlemleri uygulanabilir.

Süspansiyon polimerizasyonunun kütle polimerizasyonuna göre dezavantajları ise; sürekli karıştırmayı gerektirmesi, süzme, yıkama, kurutma gibi üretimi karmaşık hale getiren işlemler içermesi ve yüzeyde adsorbe olan stabilizörler, diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmesinin oluşmasıdır (Rodrigo *et al.* 2013).

Süspansiyonun karıştırma süresi ve karıştırma hızı, organik fazın dağılımını etkiler.

Uygun bir karıştırma ile por çapları ayarlanabilir. Birkaç μm 'den birkaç yüz μm 'ye kadar geniş bir aralıkta farklı por çaplarına sahip polimerler üretilebilir. Karıştırma süresi ve hızı artırılarak daha büyük bir iç yüzey alanı sağlayan daha küçük porlar elde edilebilir (Barlık 2006).

Süspansiyon prosesinde birleşme ve yığılmayı önlemek için, reaktörün karıştırma hızı ve düzeni sürekli olarak sağlanmalıdır. Karıştırma hızı ve düzeni yalnızca yığılmayı önlemez ve fakat aynı zamanda ürün partikül boyut dağılımını da belirler. Ayrıca, iyi bir karıştırma ile sıcaklık kontrolü yapılabilir; böylece, ürünün molekül ağırlığı da daha iyi ayarlanabilir.

Yine hem birleşmeyi ve yığılmayı engellemek hem de bir dereceye kadar ürün partikül boyutunu ayarlamak ve dolayısıyla polimerizasyon derecesini kontrol etmek için ortama stabilizatör ve surfaktanlar ilave edilir. Bu stabilizatörler, polivinilalkol gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerler olabileceği gibi jelatin, stiren – maleik asit anhidritsodyum tuzu, talk, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar, fosfat ve sülfatlar, alüminyum hidroksit gibi pek çok maddede olabilmektedir. Surfaktan kullanımında, konsantrasyonu genellikle %0,01 civarında tutulur (Barlık 2006).

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

Diğer polimerizasyon proseslerinde olduğu gibi sıcaklık kontrolü bu teknik için de önemlidir. Polimerizasyonun başlatılması için, reaktör önce belli bir hızla ısıtılır. Daha sonra polimerizasyonun başlaması ile ortaya çıkan ısı uzaklaştırılmalıdır. Isıtma ve soğutma işlemleri, reaktörde karıştırma düzenini bozmamak için reaktör ceketinden yapılır.

2.3.4.a. Süspansiyon polimerizasyonu kinetiği

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon organik fazın oluşturduğu damlalar içerisinde serbest radikal mekanizması ile yürür. Her bir damlacık bir polimerizasyon reaktörü gibidir. Bu damlalarda kütle polimerizasyon kinetiği geçerlidir (Billmeyer *et al.* 1973). Başlatıcı monomerde çözünür. Genellikle termal yolla parçalanen başlatıcılar kullanılır. Başlatıcı derişimi son ürünün özelliklerini etkileyen bir faktördür. Başlatıcı derişimi arttıkça molekül ağırlığı azalır.

Süspansiyon polimerizasyonunda kinetik mekanizma kütle polimerizasyonunki ile aynıdır. Reaksiyon hızı; sürfaktan tipi ve derişimi, tanecik boyu ve karıştırma koşullarından etkilenmez. Zincir transferi ve radikal-radikal etkileşimi daha yavaş olacağından kütle tekniğinden daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonunda serbest radikal zincir reaksiyonlarının basamakları aşağıdaki gibidir.

Süspansiyon polimerizasyonunda sürfaktan, bazı durumlarda zincir aktarım maddesi gibi görev yapabilir. Ancak, polimerizasyonda çok az miktarda sürfaktant kullanılması ve sürfaktanın çok zayıf bir zincir transfer ajanı olması bu faktörü önemsiz kılar (Balakrishnan *et al.* 1993).

Süspansiyon polimerizasyonu kinetik açıdan üç basamakta oluşur.

İlk basamakta, karıştırma hızına ve sürfaktant yapısına bağlı olarak organik faz viskozitesi düşük, damla boyutu küçük ve tane boyu dağılımı dardır. Bu basamakta süspansiyon oldukça kararlı, damla popülasyonu dinamiği hızlı ve yatışkın hal varsayımı geçerlidir. %20-%35 dönüşümde başlayan ikinci basamakta damlalar giderek daha viskoz ve viskoelastik bir hal alır, birleşme ve ayrılma hızları düşer. Fakat ayrılma hızındaki düşüş daha fazla olduğundan ortalama tane boyutu artar. Eğer birleşme baskın olursa veya bu basamak çok uzun sürerse tane boyu dağılımında genişleme hatta yığılma görülebilir.

Süspansiyon polimerizasyonunda dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri de dağıtma ortamı olarak suyun kullanıldığı durumlarda monomerin sudaki çözünürlüğüdür. Eğer monomer suda kısmen çözünebilen bir monomer ise, polimerizasyon damlaların dışında da gerçekleşir. Bu durumunda tane boyu dağılımında genişleme gözlenir. Ayrıca kopolimerizasyon esnasında monomerlerin sudaki çözünürlüklerinin farklı olması da kompozisyon farklılıklarına yol açabilmekte ve polimerizasyon hızını değiştirmektedir. Monomerlerin seçiminde bu nokta dikkate alınmalıdır (Nart 2008).

2.3.4.b. Süspansiyon polimerizasyonuna etki eden faktörler

Sürekli fazda monomer damlalarının kararlı bir şekilde dağıtılması için bazı koşulların sağlanması gerekmektedir. Bunlar; sürekli ortam ve dağıtılmış damlalar arasında ani birleşmeyi önleyecek olan koruyucu bir tabakanın bulunması, karıştırma hızı ve düzeni ayarlanarak yığılmaların önüne geçilmesidir.

Kütle polimerizasyonunda molekül ağırlığı dağılımını açıklamaya yönelik deneysel ve teorik yaklaşımlar, süspansiyon polimerizasyonu için de uygun sonuçlar vermektedir. Ancak tane boyu dağılımını elde etmeye yönelik pek çok çalışma mevcuttur. Süspansiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki sıvının mekanik olarak karıştırılması ile sürekli bir faz ve bu sürekli faz içinde dağıtılmış küçük damlacıklardan oluşan iki ayrı faz olduğu belirtilmektedir. Bu damlacıkların sürekli olarak birleşme eğilimine rağmen, sabit bir karıştırma hızı korunursa sistemde dinamik bir denge durumu ortaya çıkar (Nart 2008).

Bu dengede boyut dağılımını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar geometrik faktörler, çalışma parametreleri ve süspansiyon ortamının fiziksel karakterleri olarak sınıflandırılmaktadır ve Çizelge 2.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. Mikrokürelerin boyut dağılımını etkileyen faktörler

Geometrik Faktörler	Çalışma Parametreleri	Süspansiyon Ortamının Fiziksel Özellikleri
Reaktör çapı	Polimerizasyon süresi	Dağıtma
Reaktör tipi	Karıştırma hızı	Dağıtma ve sürekli fazın yoğunluğu
Reaktör büyüklüğü ve sayısı	Monomer/su oranı	Dağıtma ve sürekli fazların vizkoziteleri
Reaktörün yüksekliğinin çapına oranı	Polimerizasyon sıcaklığı	Dağıtma ve sürekli fazlar arasındaki ara yüzey gerilimi
Reaktörün yerleşimi	Sürfaktan tipi, derişimi ve ilave zamanı	

1. Reaktör Tipi

Genellikle kimyasal inertliği sağlamak, korozyonu önlemek, çeliklerde gözlenen yüksek orandaki yapışmayı ve polimerin bloklaşmasını engellemek, ürünün reaktörden kolaylıkla ayrılmasını sağlamak için cam ile kaplanmış çelik tercih edilir.

Polimerizasyon ilerledikçe açığa çıkan ısıнын uzaklaştırılması için genellikle ceket kullanılır. İstenilen ürün özelliklerine ulaşılması için reaktör boyutları, karıştırıcı tipi ve boyutlarının çok iyi ayarlanması gerekmektedir. Dar tane boyu dağılımında mikroküre elde etmek için genellikle reaktör çapına oranının 1,5 ve karıştırıcı çapının reaktör çapına oranının da 0,6 olması istenir (Nart 2008).

2.Karıştırma hızı

Karıştırma hızı ve düzeni, taneciklerin birleşme ve dağılmasını etkilediğinden, boy ve partikül dağılımını belirleyen önemli bir faktördür. Genel olarak karıştırma hızı artırıldığında tane boyu küçülürken, dağılımı daralmaktadır.

Ancak belirli bir hız değerinden sonra birbiri ile çarpışan tanecikler birleşmeye ve tane boyu da büyümeye başlar.

3. Monomer/su oranı

Monomer/su oranı, süspansiyonun gerçekleştiği ortamın viskozitesini belirler. Viskoziteye bağlı olarak ara yüzey gerilimi değişir. Bu da tanecik yapısını, boyut ve dağılımını etkiler. Ticari reaktörlerde monomer/su oranı 1/5'ten 1/1'e kadar değişmektedir. Daha düşük oranlar ekonomik nedenlerle tercih edilse de ısıнын boşa harcanması ve süspansiyonunun kararsızlığına yol açtığı için uygun değildir (Altıntaş 2003).

4. Sıcaklık

Süspansiyon polimerizasyonunda sıcaklık ve sıcaklık kontrolünün iyi yapılması son derece önemlidir. Başlatıcının parçalanması ve polimerizasyonun başlamasını sağlamak amacıyla reaktör belli bir sıcaklığa ısıtılır. Ancak polimerizasyonun gerçekleşmesi ile ortaya çıkan ısıнын uzaklaştırılması gerekir. Sıcaklık, sürfaktantların çözünürlüğünü ve ortam viskozitesini etkilediğinden tane boyutunu etkiler. Polimerizasyon, sürekli fazın reaktör basıncı altındaki kaynama noktasından düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmelidir (Sandleret *al.*1977). Ayrıca, polimer taneciklerinin camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığından çok düşükse oluşan küreler kolaylıkla deforme olabilir. Bunun sonucunda %20 dönüşümlerde yığılma gözlenir (Marcket *al.*1985).

5. Süspansiyon ajanları

Süspansiyon esnasında özellikle taneciklerin yapışkan bir hal aldığı ikinci aşamada koagülasyonu engellemek için reaksiyon ortamına süspansiyon ajanları (sürfaktan) eklenir. Bu amaçla suda çözünen polimerler ve inorganik tuzlar kullanılmaktadır. İnorganik toz sürfaktan ajanlarının, organik sürfaktanlara göre bazı avantajları vardır. Bunlar seyreltik asitlerde kolaylıkla ayrılırlar, genellikle ucuzdurlar, taneciklerin yapışmasını ve polimerin reaktör duvarında yapışmasını önlerler. 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 belirtilmiştir. Sürfaktan olarak kullanılan polimerler, jelâtin, proteinler, selüloz türevleri, polisakkaritler gibi biyopolimerler veya poli(vinil alkol), poli(vinil pirrolidon) gibi sentetik polimerlerdir.

Süspansiyon ajanlarının ne tür mekanizma ile kararlı kılma işlevi gördükleri henüz tam olarak anlaşılamamakla birlikte, iki şekilde etkili olabileceği düşünülmektedir. Birincisi, monomer damlaları ile sulu faz arasındaki ara yüzey gerilimi azaltır bu da dispersiyonu hızlandırır ve damla boyutunu küçültür. İkincisi, monomer damlacıkları üzerinde koruyucu bir film tabakası oluştururlar ve böylelikle birbiri arasındaki çarpışmalarda damlacıkların yapışmaları önlenir. Sürfaktan derişimi kullanılan suyun %0,1-1 arasında olmalıdır. Yüksek derişimlerde sürfaktant, sulu ortam viskozitesini artırır, bu da damlacıkların hareketliliğini ve çarpışma sonucunda süspansiyon kararlılığını azaltır.

Çalışılan süspansiyon sisteminde sürfaktantın belirlenmesi oldukça zaman alıcı ve hataya açık bir işlemdir. Çoğunlukla sürfaktant etkinliğinin anlaşılabilmesi için, polimerizasyonun gerçekleştirilmesi gerekir. Castelanos ve Mendizabal (1991) polimerizasyonu gerçekleştirmeden en iyi sürfaktantı seçmek üzere bir teknik geliştirmişlerdir. Bu amaçla reaksiyon ortamına başlatıcı ilave etmeksizin reaksiyon için gereken aynı sıcaklık, karıştırma koşulları ve monomer/su oranı oranında oluşan damlaların kararlılığını karşılaştırmışlardır. Styrene, butil metakrilat, bütül akrilat gibi suda çözünmeyen monomerlerin polimerizasyonunda, reaksiyon öncesi sistemin

kararlılığı çok kısa olduğunda polimerizasyon gerçekleştirildiğinde yığılma sonucu şekilsiz bir kütle gözlenmiştir. Bunun tersine reaksiyon öncesi sistemin kararlılığı çok yüksek olduğunda çok zayıf tanecikler içeren kümeler elde edilmiş, bu kümelerin baskı ile ayrıldığı gözlenmiştir. Reaksiyon öncesi sistemin kararlılığı bu ikisi arasında olduğu zaman (10–60 dakika) reaksiyon sırasında da aynı kararlılığı göstermiş ve düzgün küresel tanecik elde edilebilmiştir. Benzer sonuçlar suda çözünen metakrilik asit ve akrilonitril için de gözlenmiştir.

2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu İle Üretilen Mikrokürelerin Çevre Mühendisliğinde Kullanım Alanları

Styrene divinilbenzen mikrokürelerinin çevre mühendisliğindeki en önemli yeri iyon değiştirici olarak kullanılabilmesidir. İyon değiştiriciler, çözünür olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltideki benzer yüklü iyon ile yer değiştirmesi ilkesine dayanır.

Bu sentetik reçineler yapı olarak iki kısımdan oluşur. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplardan oluşur. Bu hidrokarbon ağ genel olarak laboratuvarlarda kullanılan çözücülerde çözünmezler. Fakat matrice bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bu nedenle eğer bir değiştirici parçası, iyon içeren sulu eriyik ile temasa sokulursa, reçine ya da baştan bağlı olan iyonlarla değiştirilebilir. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların özellikleri ile belirlenir. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla reaksiyona girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile reaksiyona girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfotrik iyon değiştiriciler adını alır. En bilinen reçine styrene ve divinilbenzenin kopolimerizasyonu ile hazırlanan stiren divinilbenzen polimeridir.

Polimerizasyon tepkimesi sırasında styrenin çapraz bağlarıyla divinilbenzene bağlanır. Sonuçta, u boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşur. Bu polimerin daha sonra anyonik ve katyonik reçine oluşturmak için çeşitli kimyasallar ile reaksiyona sokulurlar.

Katyonik iyon değiştirici reçinede styrene divinilbenzen polimerin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda sülfonik asit grubu; styrene divinilbenzen polimerinin benzen zincir emberlerine girerek katyon iyon değiştirici reçine meydana gelir.

Ayrıca apraz bağlı polimerler; gaz ayırma membranlarında, katalizör desteklerinde, su arıtma endüstrisinde, ağır metallerin izlenmesinde ve diğer yararlı birçok materyallerde uygulama için büyük bir potansiyele sahiptir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal çözeltilerinin hazırlanması

Organik fazın içerisinde bulunan; styrene (STY), divinilbenzen (DVB) ve benzoil peroksit (BPO) Merckten temin edilmiştir. Organik faz; 81 ml styrene, 19 ml divinilbenzen ve 0,907 g benzoil peroksitten oluşmuştur.

Dispersiyon fazın içerisinde kullanılan polivinilalkol (PVA) Merckten temin edilmiştir. Dispersiyon faz; 100 ml saf su içerisine 0,4 g PVA ilave edilip 60°C 250 rpm hızda yaklaşık iki saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Styrene Divinilbenzen kopolimerizasyonu ile mikro kürelerin sentezi

Styrene divinilbenzen mikroküreleri; Styrene ve divinilbenzen monomerlerin süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi sonucu elde edilmiştir. Styrene mikrokürelerinin sentezi için uygulanan yöntem aşağıda açıklanmıştır.

Dispersiyon fazı; 100 ml saf su içerisinde PVAL'un (stabilizatör; 400 mg) karıştırıcılı ısıtıcıda (Heidolph Mr Hei-Tec) çözünmesiyle oluşturulmuştur.

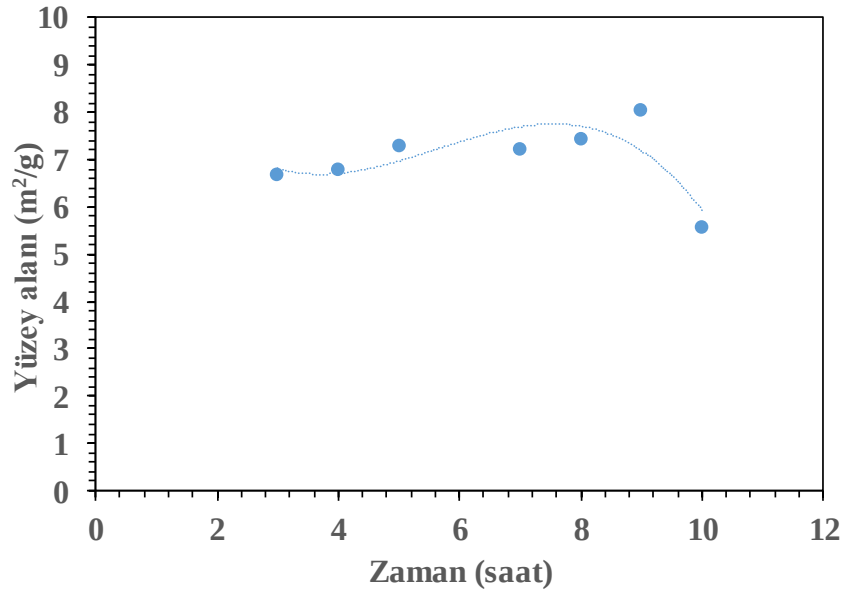
Organik faz için ise; %8 çapraz bağlanma derecesine uygun olarak 81 ml STY ve 19 ml DVB karışımının içerisinde başlatıcı olarak kullanılan 0,907 g BPO ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

Deneyin yapılışında 120 ml numune hacmi belirlenerek 200 ml’lik kapalı silindirik cam pyrex kab kullanılmıştır. Kabın içersine monomer/su oranına göre disperse faz ilave edilmiştir. Oksijenin polimerizasyon üzerindeki durdurucu etkisini yok etmek için reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. İstenilen sıcaklığa gelinceye kadar ısıtıldı. Daha sonra organik(yağ) fazdan uygun miktarda alınarak disperse(su) fazın üzerine damlalar halinde ilave edilmiştir. Seçilen polimerizasyon süresi sonunda disperse faz organik fazdan süzülerek ayrılmıştır. Ayrılan organik faz balon jojeye alınmıştır. 100 ml saf suyla yıkandıktan sonra 50 ml etil alkol ile 3 kez yıkanmıştır. Son olarak saf su ve etil alkolle tekrar yıkandıktan sonra süzülerek 50°’lik vakumlu etüvde (MMM Medcenter Vacucell) 48 saat kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra malzeme paketlenmiştir. Sentezlenen malzemenin iyon değıştirici reçine olarak atıksuların arıtılmasında kullanılabilmesi amaçlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

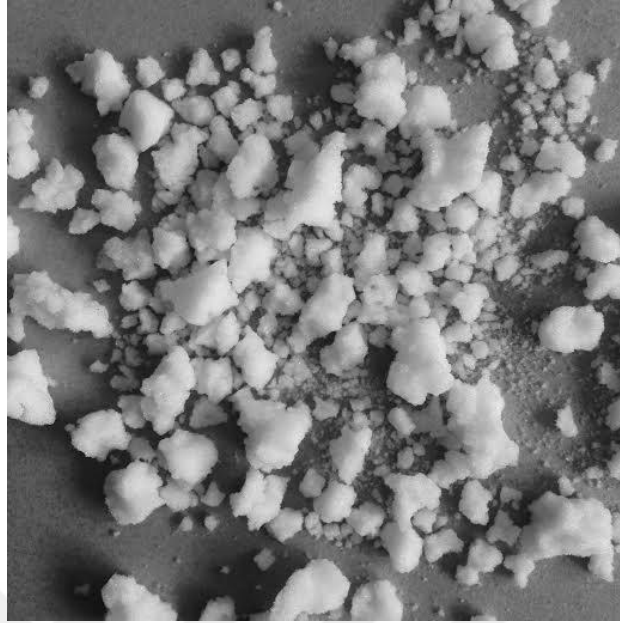
4.1. Styrene Divinilbenzen Mikrokürelerinin Yüzey Alanlarının Zamanla Değişimi

Styrene divinilbenzen mikro kürelerinin yüzey alanlarının zamana göre değişimi 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıklarda ve 500 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Bu denemelerde monomer/su oranı 1/4 olarak uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Genel olarak styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanları 9 saate kadar zamana bağlı olarak artış göstermiş olup, bu saatten sonra malzemede olduğu düşünülen bozulma nedeniyle azalma eğilimi göstermiştir. Ayrıca tüm denemelerde 3 saatlik sürenin düşük yüzey alanı ile sonuçlandığı tespit edilmiştir.



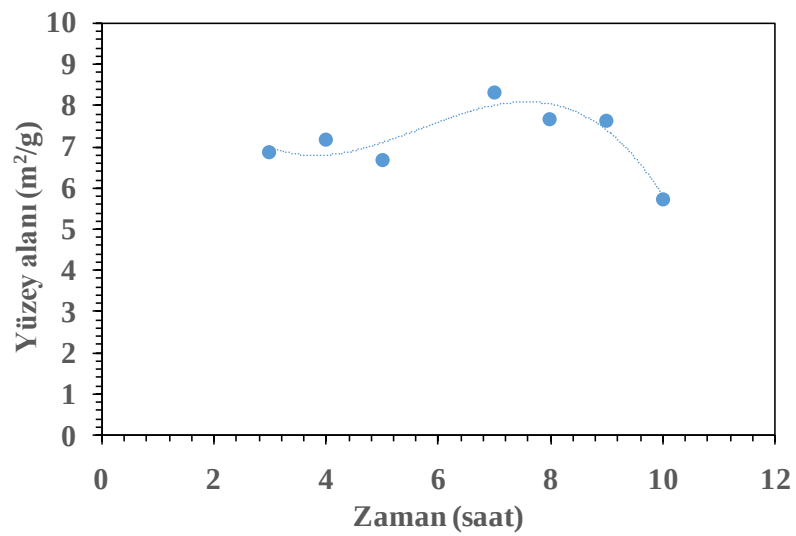
Şekil 4.1. 65°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.1. de görüldüğü gibi 65°C yüzey alanı 3 saat için 6.69 m²/g iken 9 saatte bu değer 8.05 m²/g a yükselmiş ve daha sonra tekrar azalarak 5,57 m²/g değerine düşmüştür. Bu durumun yukarıda da belirtildiği gibi malzemenin belirli sıcaklıklarda belirli bir süreden sonra bozulmaya başlaması nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.



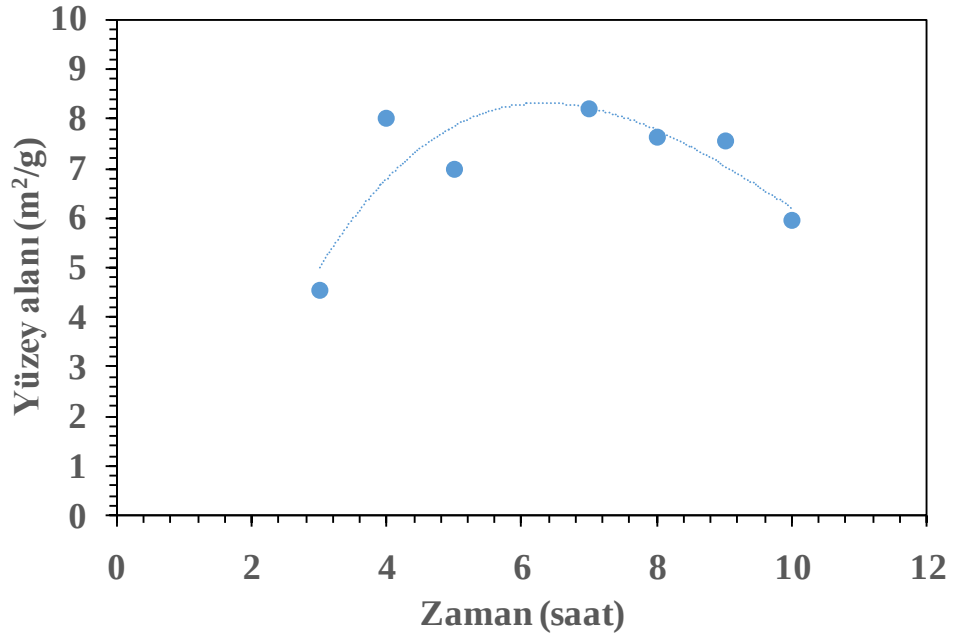
Şekil 4.2. 65°C 3 saat sonunda oluşan malzemenin görüntüsü.

Şekil 4.2’de 65°C 3 saat süre içerisinde oluşan malzemelerin şekli diğer mikrokürelerin yapısına göre daha iri tanecikli olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda polimerizasyon tam olarak gerçekleşemediği düşünüldüğü için malzemenin yapısının bu özelliğe ulaştığı düşünülmektedir.



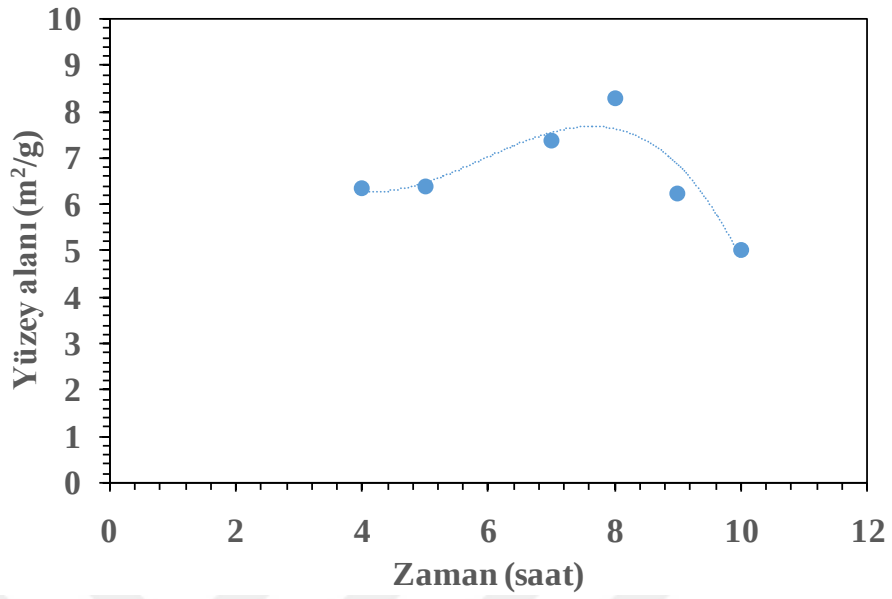
Şekil 4.3. 70°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi yüzey alanı değeri 3 saat sonunda $6,87 \text{ m}^2/\text{g}$ iken bu değer 4. Saatte artıp, 5.saatte azalmıştır. 7 saatin sonunda tekrar artış gösteren yüzey alanı $8,31 \text{ m}^2/\text{g}$ a ulaştıktan sonra zamanla azalmıştır.



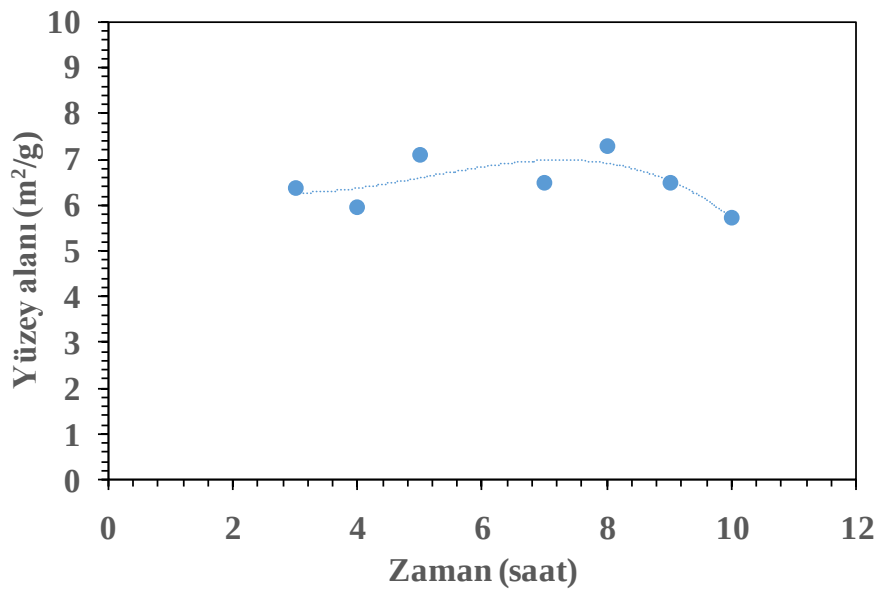
Şekil 4.4. 75°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.4’de görüldüğü üzere yüzey alanı 3 saat sonra $4,55 \text{ m}^2/\text{g}$ iken 7.saatin sonunda $8,19 \text{ m}^2/\text{g}$ olup zamanla azalış göstermiştir.



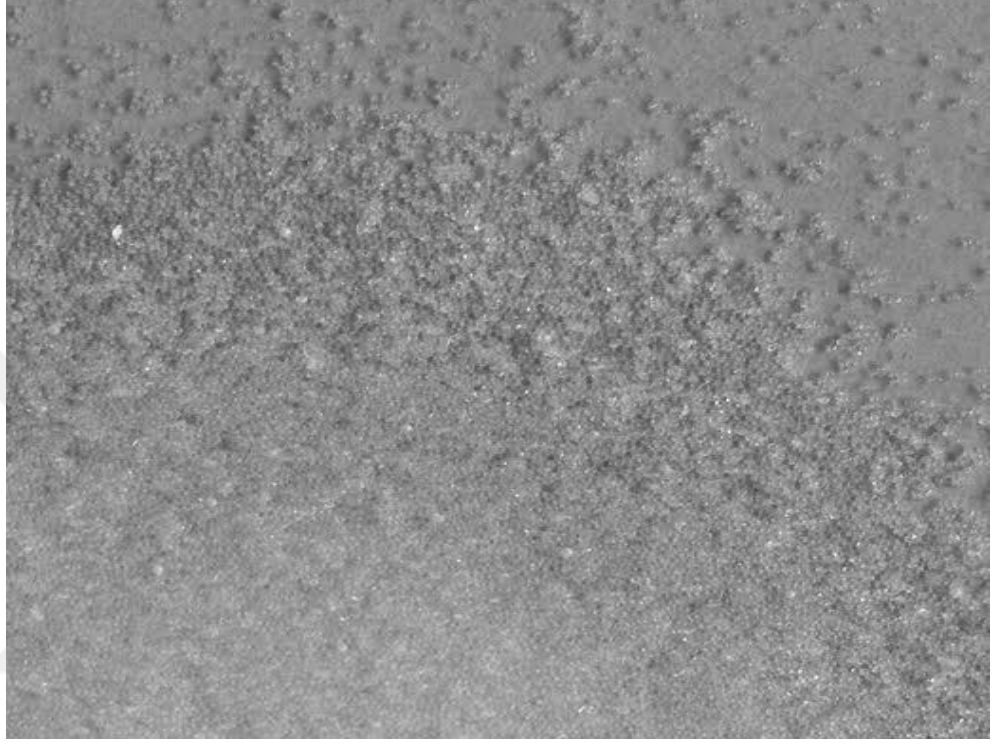
Şekil 4.5. 80°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.5’de belirtildiği üzere yüzey alanı 4 saat sonra 6,36 m²/g iken 8.saatte 8,3 m²/g a kadar artış gösterip zamanla azalmıştır. Bu azalmanın sebebinin ise yukarıda da belirtildiği üzere malzeme yapısının sıcaklık ve süreyle bozulması olduğu düşünülmektedir.



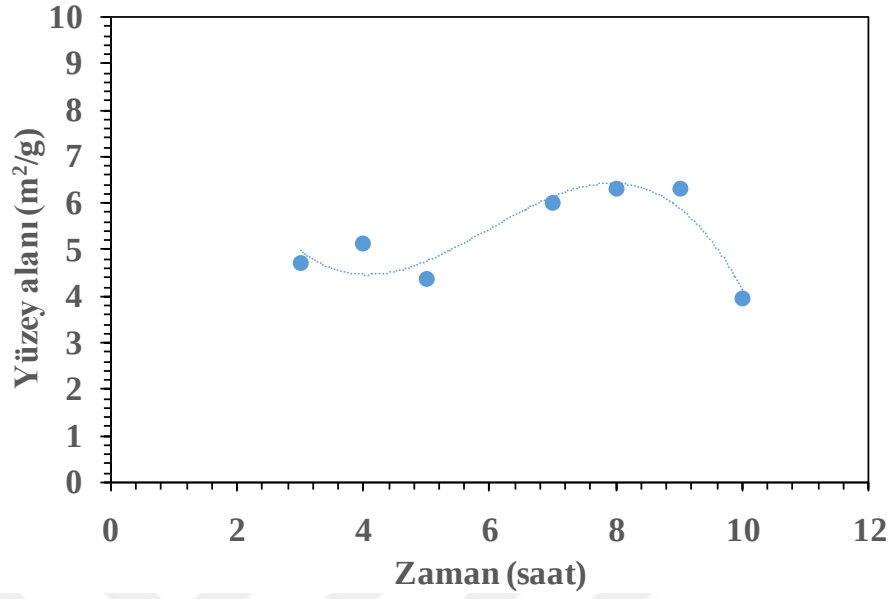
Şekil 4.6. 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.

Benzer şekilde Şekil 4.6'da görüldüğü gibi yüzey alanı 3 saat sonra $6,38 \text{ m}^2/\text{g}$ iken 10.saatin sonunda $5,48 \text{ m}^2/\text{g}$ a düşmüştür.



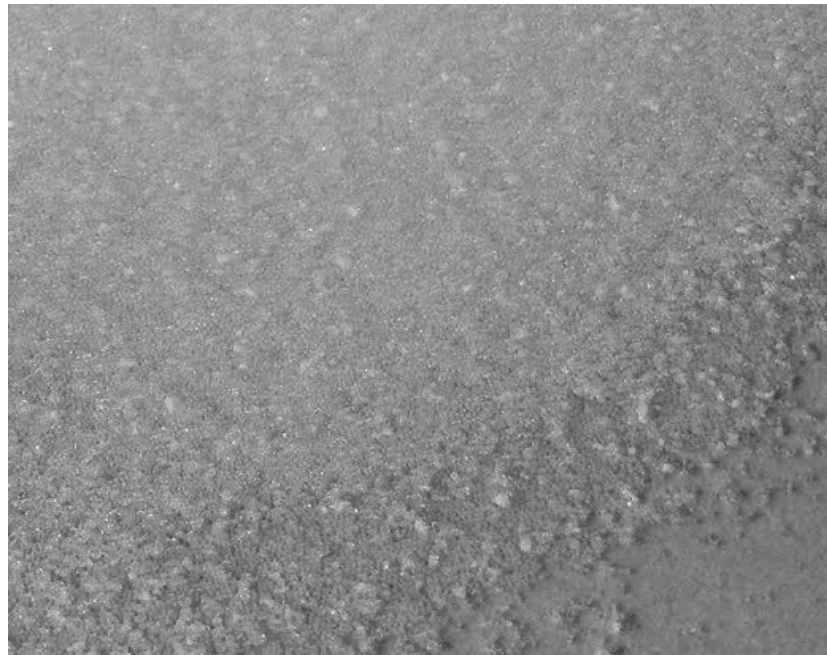
Şekil 4.7. 85°C 3 saat süre sonunda oluşan mikrokürelerin görüntüsü.

Şekil 4.7'de 85°C 3 saat süre sonunda oluşan mikrokürelerin yapısı ufak taneler şeklinde olup, malzemenin boyutlarında benzerlik olduğu görülmüştür.



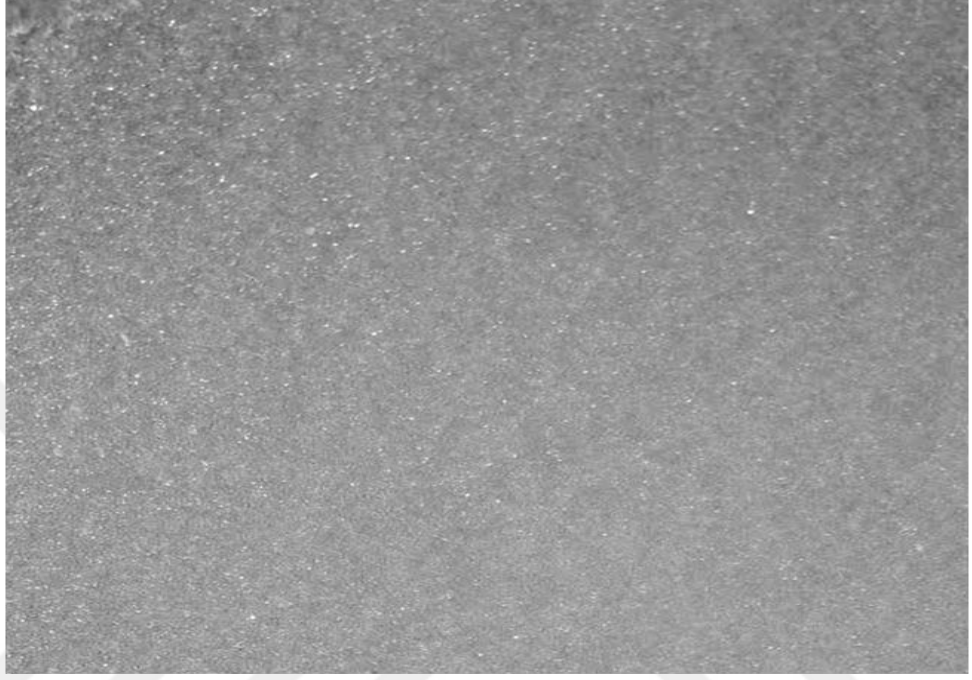
Şekil 4.8. 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.8’de görüldüğü üzere yüzey alanı 3 saat sonra 4,71 m²/g iken 10.saatın sonunda bu değer 3,94 m²/g a düşmüştür. Yüksek sıcaklıkta süre uzadıkça oluşan yüzey alanı düşüşü daha belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.9. 90°C 3 saat sonunda oluşan mikrokürelerin görüntüsü

Şekil 4.9'da 90°C 3 saat sonunda oluşan mikrokürelerde diğer özellikteki malzemelere benzer yapıda oluşum gözlemlenmiştir.



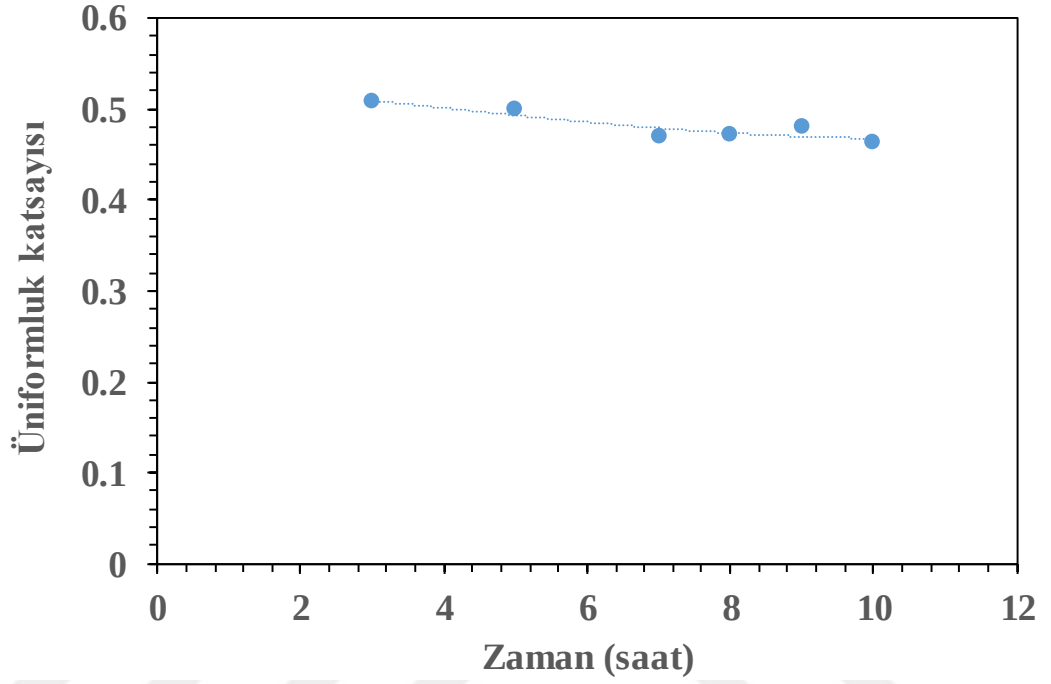
Şekil 4.10. 90°C 10 saat sonunda oluşan mikrokürelerin görüntüsü.

Şekil 4.10'da 90°C 10 saat sonunda oluşan mikrokürelerin birbirine benzer yapıda olduğu ve sıcaklıkla beraber uzun süren polimerizasyon süresinden dolayı malzemenin toz formuna geldiği görülmüştür.

4.2. Malzeme Üniormluk Katsayısının Zamanla Değişimi

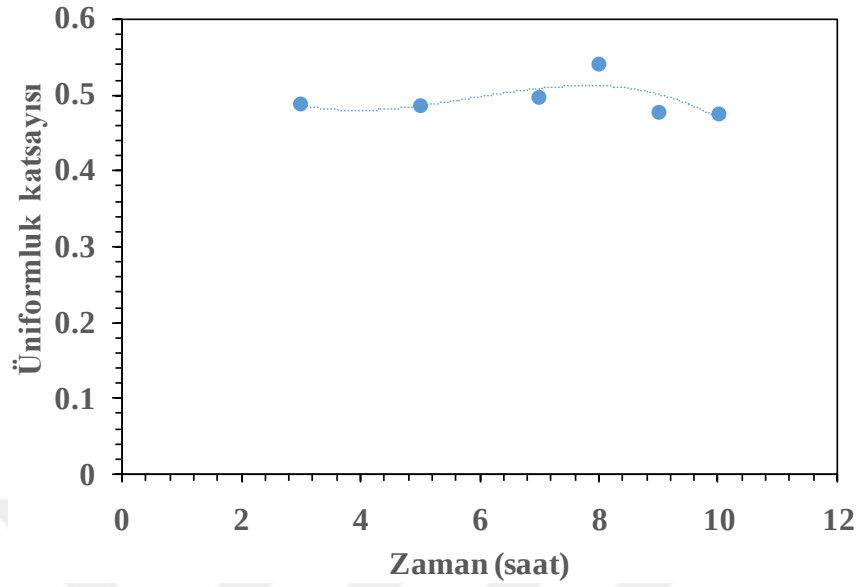
Malvern mastersizer 2000 particle size analyzer ile yapılan tanecik boyut analizi verilerine göre cihazın vermiş olduğu üniormluk değerlerinin farklı sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanlarının üniormluklarının zamana göre değişimi 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıklarda ve 500 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Bu denemelerde monomer/su oranı 1/4 olarak uygulanmıştır. Grafiklerden de görüldüğü gibi üniormluk genel olarak zamanla azalma eğiliminde olup, 85°C sıcaklığa kadar bu

azalma küçük miktarlardadır. Ancak, 85 ve özellikle 90°C sıcaklıkta daha hızlı azalma tespit edilmiştir.



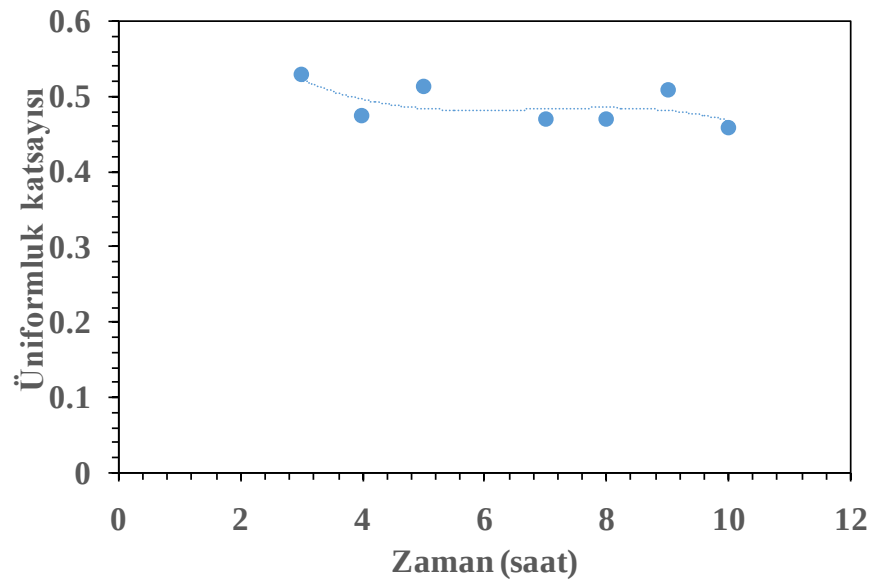
Şekil 4.11. 65°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanı üniformaluk değerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi üniformaluk katsayısı 3 saat için 0,508 iken 7 saatte bu değer 0,47 e kadar azalmıştır ve 10. saatte 0,463 değerine düşmüştür. Bu durumun yukarıda da belirtildiği gibi malzemenin belirli sıcaklıklarda belirli bir süreden sonra bozulmaya başlaması nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.



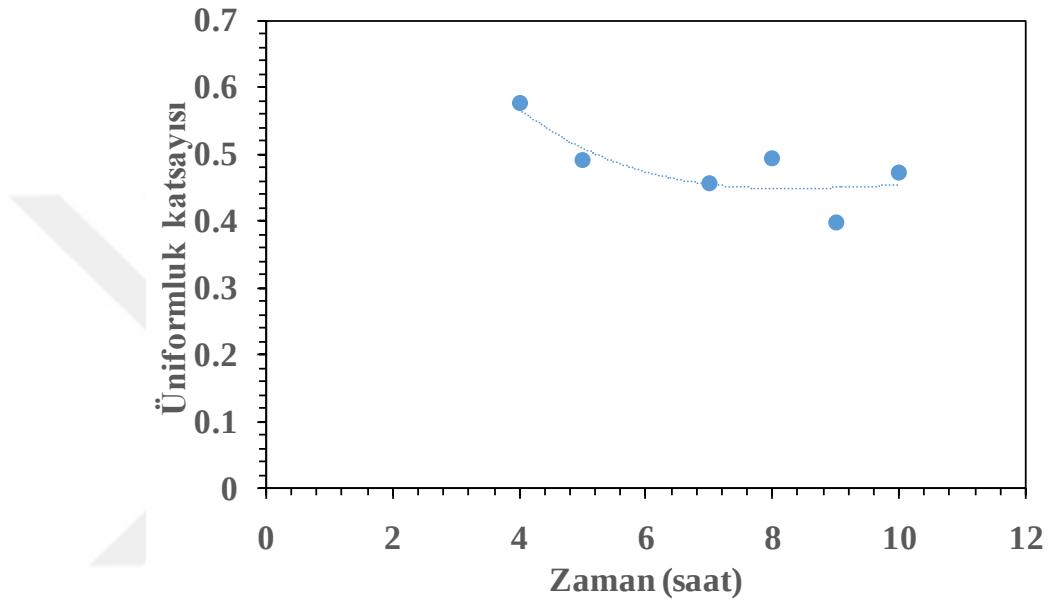
Şekil 4.12. 70°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.12’de gösterildiği gibi 3 saat sonra üniformluk katsayısı 0,487 den 8 saatin sonunda bu değer 0,54 e yükselirken, 9. ve 10. saatlerde tekrar bir azalma gözlemlenmiştir.



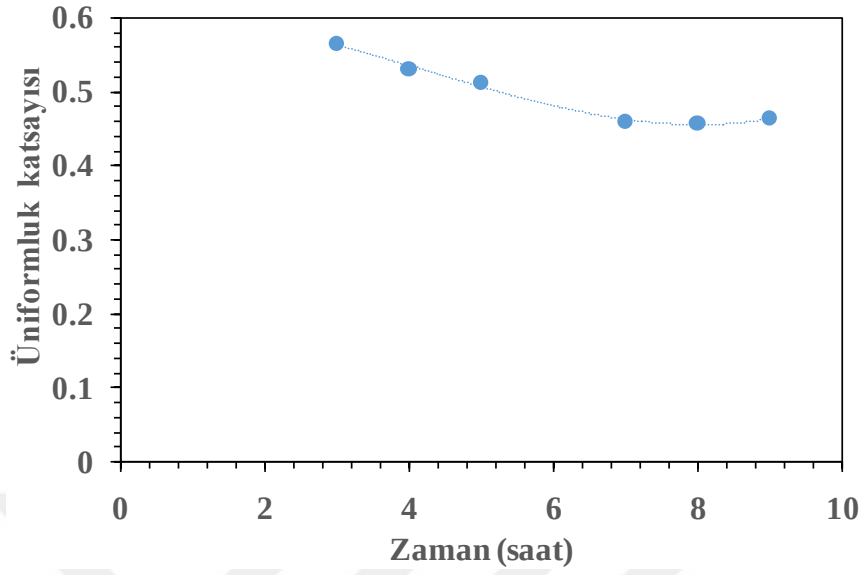
Şekil 4.13. 75°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.13’de görüldüğü üzere 3 saat sonra üniformluk katsayısı 0,529 iken bu değer sadece 5. saatin sonunda 0,513 değerine yükselmiş olup diğer saat dilimlerinde düzenli bir azalış görülmüştür. 75°C de oluşan malzemelerin üniformluluğu diğer sıcaklıklarda oluşan malzemelerin üniformluluğundan daha belirgin olduğu görülmüştür.



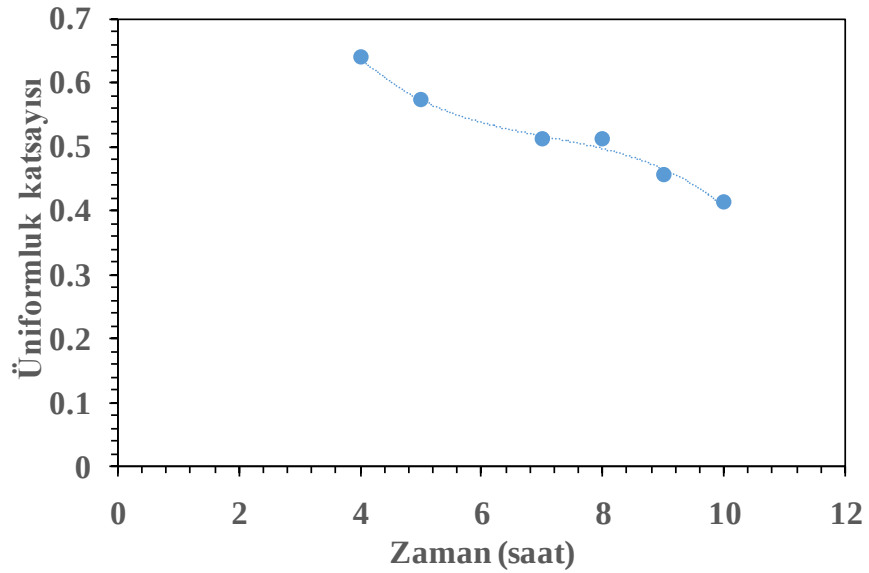
Şekil 4.14. 80°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanı üniformluk değerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi 3 saat sonundaki değer 0,576 iken bu değer 10. saate kadar azalmış olup 10. saatte artmış olup 0,472 ye ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.15. 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanı üniformaluk değerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.15’de belirtildiği gibi üniformaluk katsayısı 3. saatte 0,565 olup 9. saatte bu değer 0,463 e düştüğü görülmüştür.

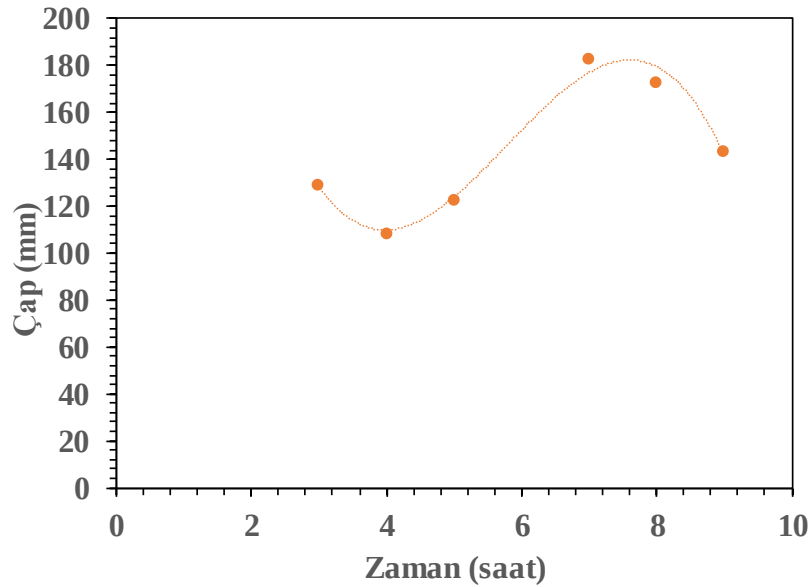


Şekil 4.16. 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikrokürelerinin yüzey alanı üniformaluk değerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.16'dan anlaşıldığı üzere 0,64 ile başlayan üniformluk katsayı değeri 10 saat içerisinde sürekli azalış göstererek 0,413 e kadar düşmüştür.

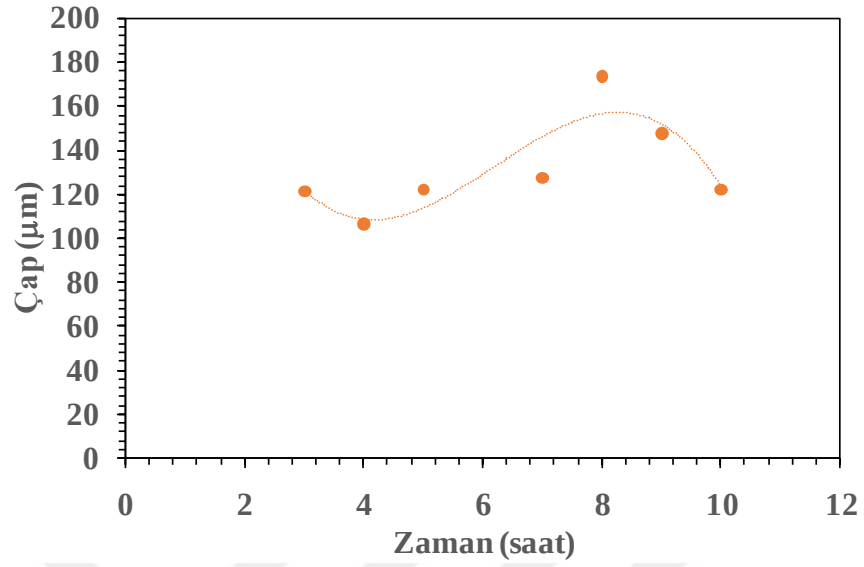
4.3. Styrene Divinilbenzen Mikrokürelerinin Boyutlarının Zamanla Değişimi

Styrene divinilbenzen mikrokürelerinin boyutlarının zamana göre değişimi 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıklarda ve 500 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Bu denemelerde monomer/su oranı 1/4 olarak uygulanmıştır. Mikrokürelerin boyutlarının sıcaklıkla ve süreyle ilgisi olup sıcaklıkla beraber sürenin artışında malzemenin yapısının etkilendiği ve bu sebeple boyutlarda azalma meydana geldiği düşünülmektedir.



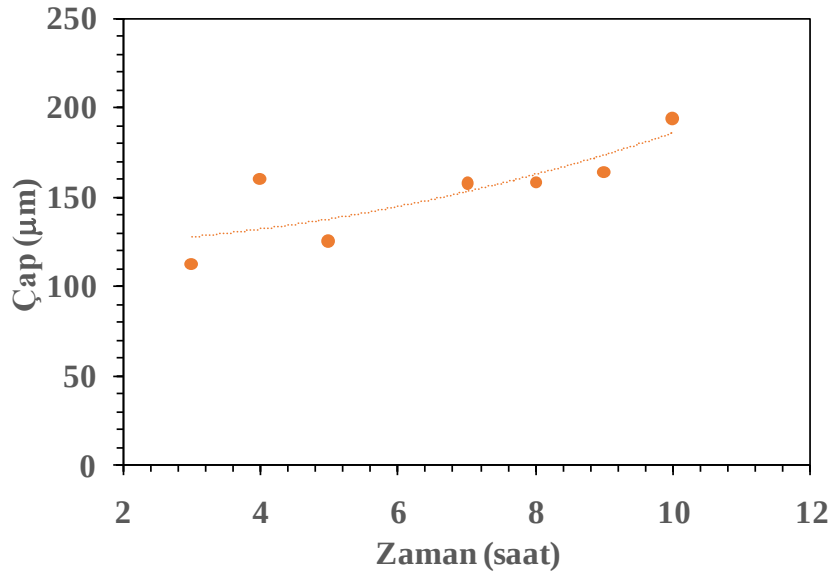
Şekil 4.17. 65°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.17'de görüldüğü üzere D(0,5) çap boyutu 3 saatin sonunda 129,305 μm iken bu değer 9 saatin sonunda 143,931 μm ye yükselmiştir. Çaplardaki bu değişimin sebebi olarak sıcaklık ve sürenin malzemenin yapısını etkilemesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



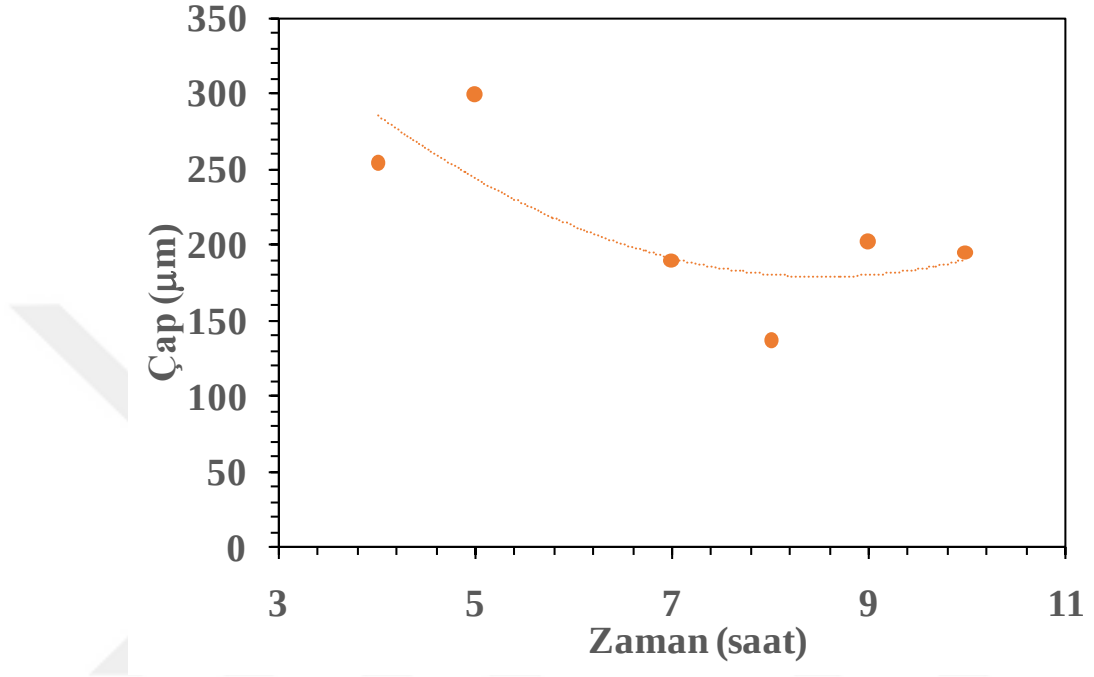
Şekil 4.18. 70°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi D(0,5) çap boyutları 3 saatte 121,205 μm iken bu değer 9 saatin sonunda 147,794 μm ye yükselmiştir.



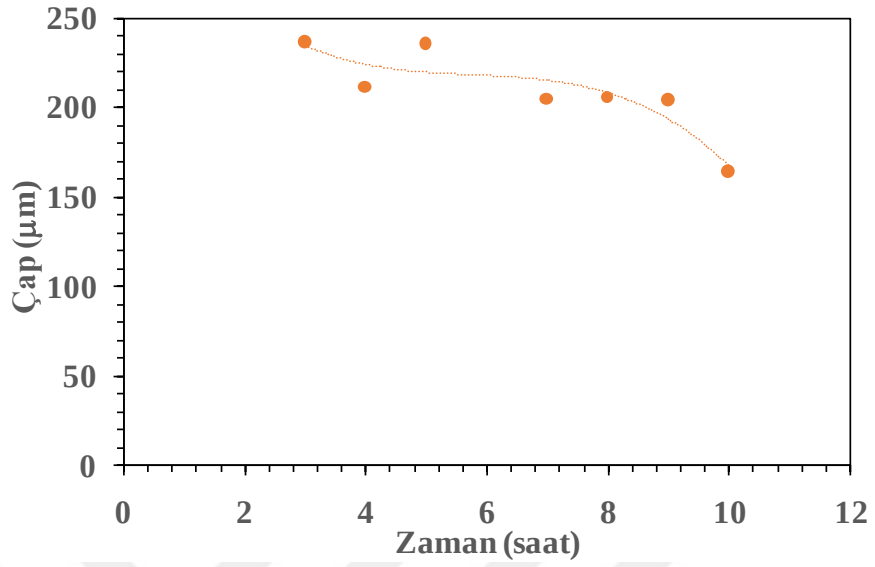
Şekil 4.19. 75°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.19’da görüldüğü üzere D(0,5) çap boyutları 3 saat sonra 112,852 μm iken 9 saat sonra bu çap değeri 164,568 μm ’ye kadar yükselmiştir.



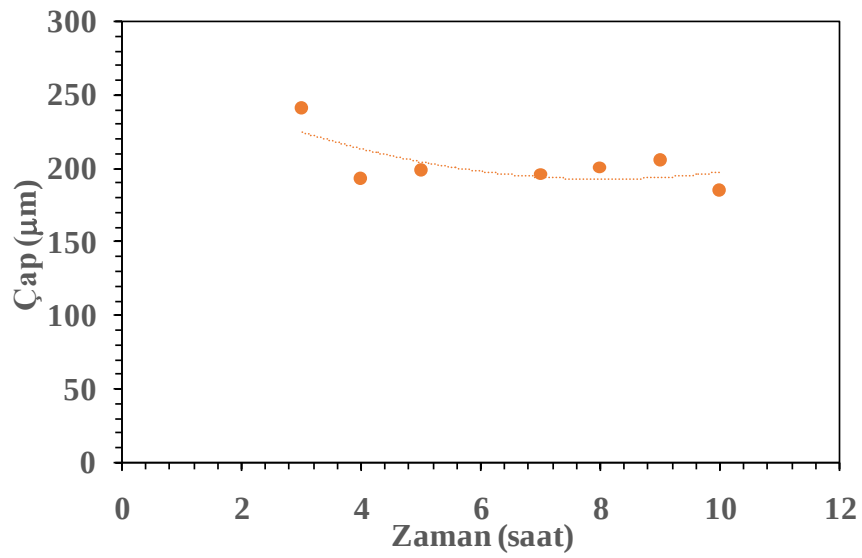
Şekil 4.20. 80°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.20’de belirtildiği üzere D(0,5) çap boyutları 3 saat için 253,432 μm iken bu değer 9 saat sonra 202,012 μm ye düşmüştür. Çaplardaki bu değişimin sebebi olarak 80°C lik sıcaklığın malzemenin yapısını bozduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.21. 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi D(0,5) çap boyutları 3 saatin sonunda 237,018 µm iken bu değer 9. saatin sonunda 204,266 µm ye düştüğü görülmektedir.

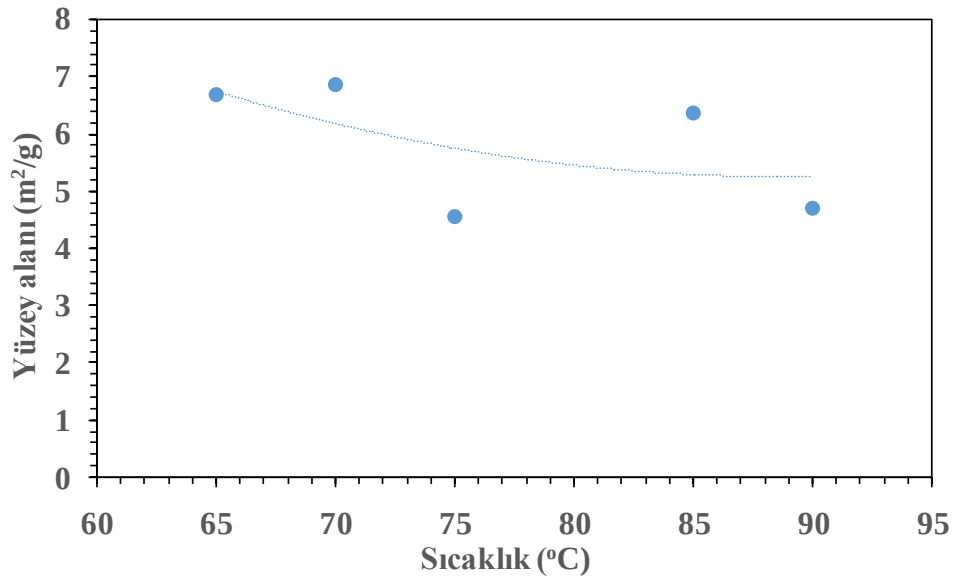


Şekil 4.22. 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.22’de görüldüğü üzere D(0.5) çap boyutları 3 saat sonra 242,22 μm iken 9 saat sonra bu değer azalarak 205,655 μm olmuştur.

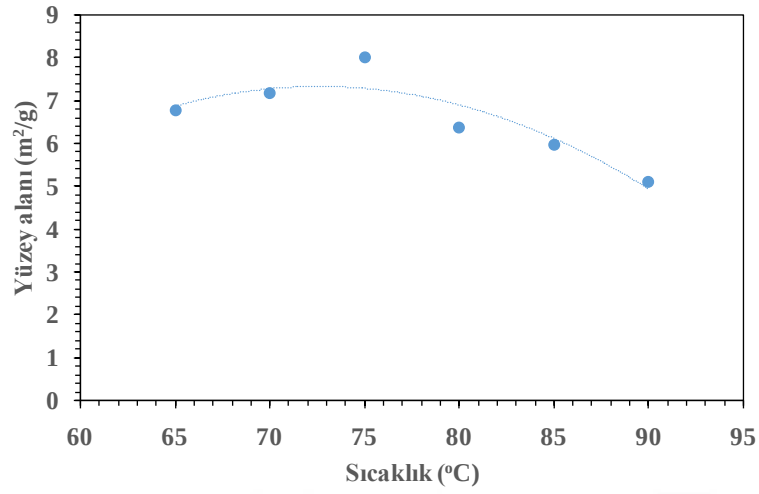
4.4. Styrene Divinilbenzen Mikrokürelerinin Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Yüzey Alanlarının Değişimi

Styrene divinilbenzen mikrokürelerinin sıcaklığa bağlı yüzey alanı değişimi 3, 4, 5, 7, 8, 9 ve 10 saat sürelerde, farklı sıcaklıklarda ve 500 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Bu denemelerde monomer/su oranı 1/4 olarak uygulanmıştır. Mikrokürelerin yüzey alanlarındaki sıcaklığa bağlı değişim Şekil 4.23 – 4.29 arasında verilmiştir.



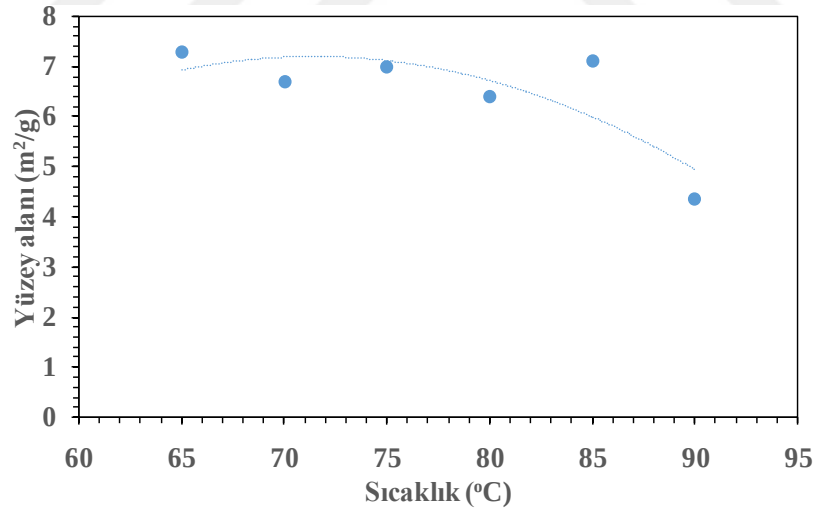
Şekil 4.23. 65, 70, 75, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre yüzey alanlarının 3 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.23’de görüldüğü üzere 3 saatlik polimerizasyon süresi sonunda 65°C’de yüzey alanı 6,69 m²/g iken bu değer 90°C’de 4,71 m²/g değerine düşmüştür.



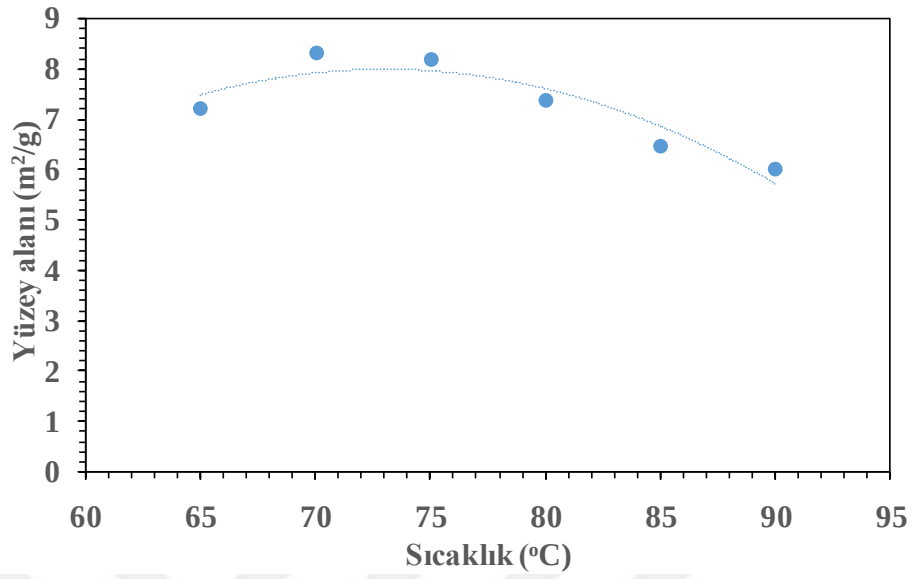
Şekil 4.24. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre yüzey alanlarının 4 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi 4 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de yüzey alanı 6,79 m²/g iken bu değer 90°C sıcaklıkta 5,12 m²/g değerine düşmüştür.



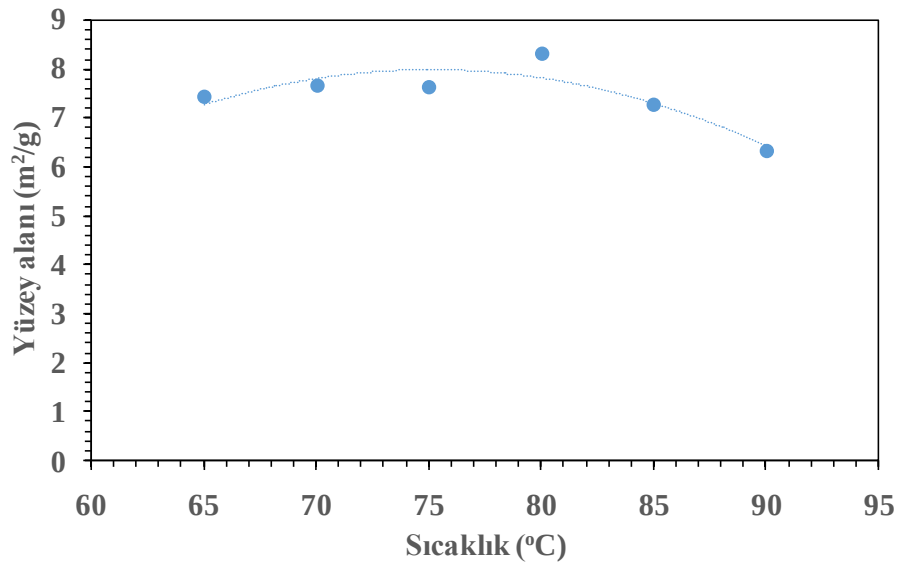
Şekil 4.25. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre yüzey alanlarının 5 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.25'de anlaşıldığı üzere 5 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de yüzey alanı 7,27 m²/g iken bu değer 90°C de 4,36 m²/g değerine düşmüştür.



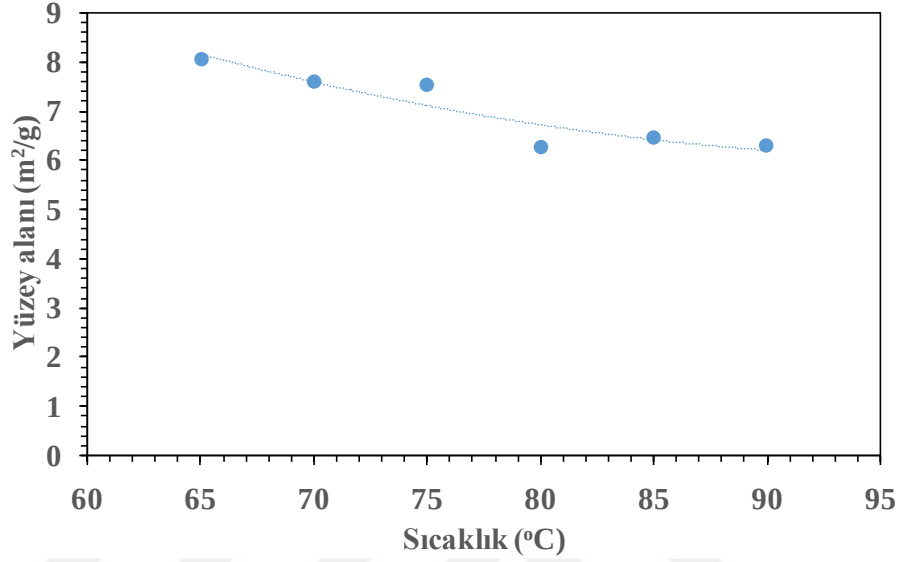
Şekil 4.26. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre yüzey alanlarının 7 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.26'da görüldüğü üzere 7 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de yüzey alanı 7,21 m²/g iken bu değer 90°C de 6 m²/g değerine düşmüştür.



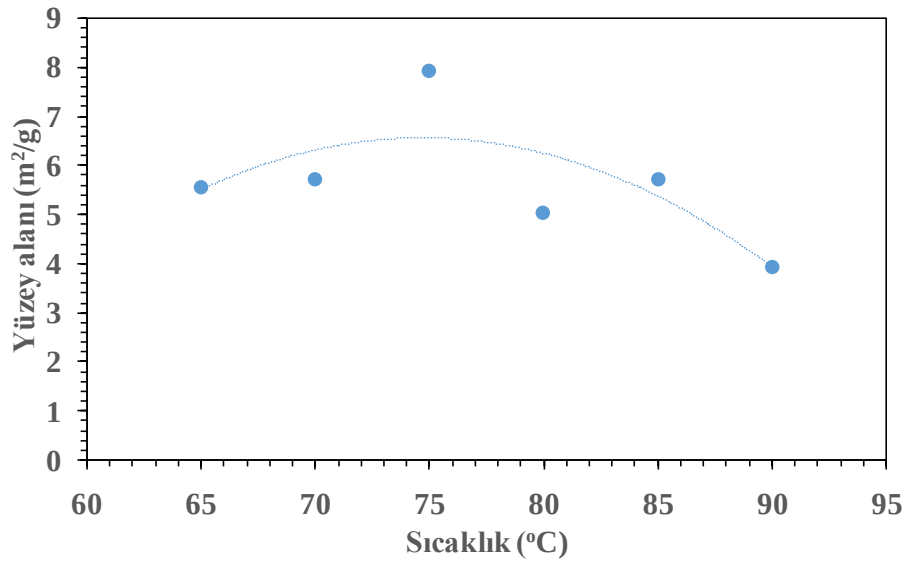
Şekil 4.27. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre yüzey alanlarının 8 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.27’de görüldüğü gibi 8 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de yüzey alanı 7,42 m²/g iken bu değer 90°C de 6,32 m²/g değerine düşmüştür.



Şekil 4.28. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre yüzey alanlarının 9 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.28’de gösterildiği gibi 9 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de yüzey alanı 8,05 m²/g iken bu değer 90°C de 6,3 m²/g değerine düşmüştür.

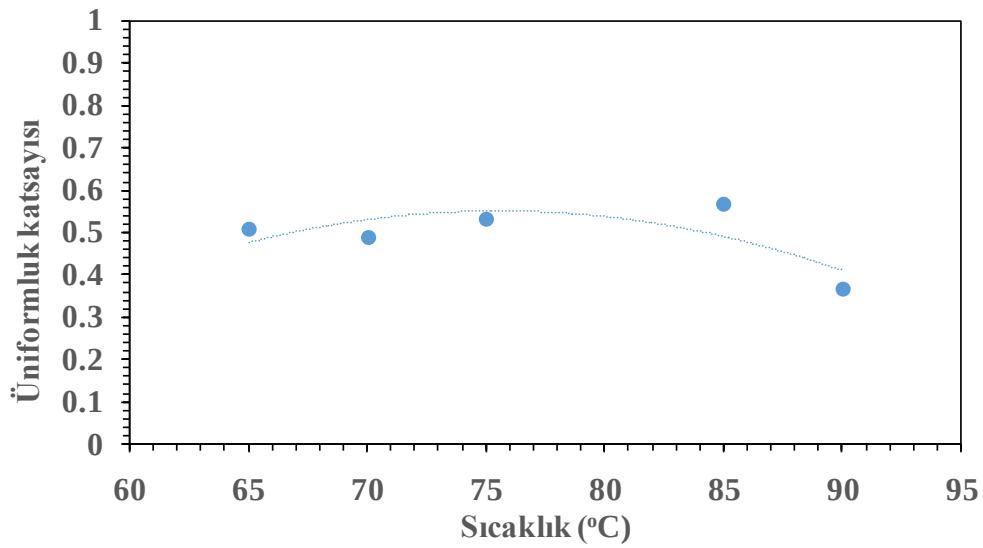


Şekil 4.29. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre yüzey alanlarının 10 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.29’da gösterildiği gibi 10 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C sıcaklıkta yüzey alanı $5,57 \text{ m}^2/\text{g}$ iken bu değer 90°C de $3,94 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine düşmüştür. Yukarıdaki grafiklerden de görülebileceği üzere yüzey alanı sıcaklığa bağlı olarak bir miktar artmakta ancak 75°C sıcaklığın üzerinde malzeme yapısı bozulduğundan azalmaktadır.

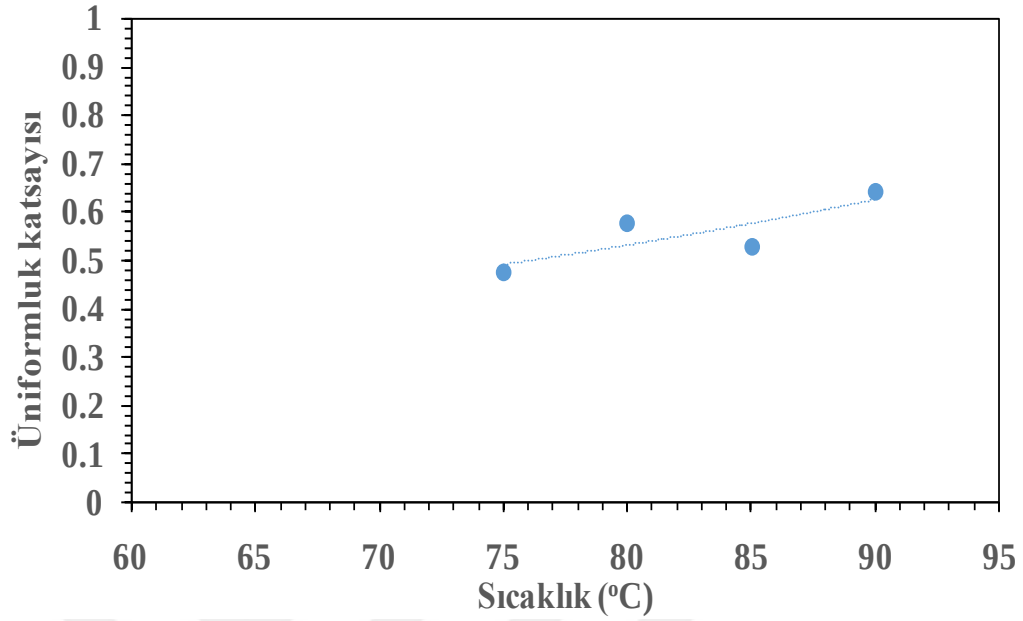
4.5. Styrene Divinilbenzen Mikrokürelerinin Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Üniormluk Katsayısının Değişimi

Styrene divinilbenzen mikrokürelerinin 3, 4, 5, 7, 8, 9 ve 10 saatlik sürelerde farklı sıcaklıklardaki üniormluk katsayısı değişimi, 500 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Bu denemelerde monomer/su oranı 1/4 olarak uygulanmıştır.



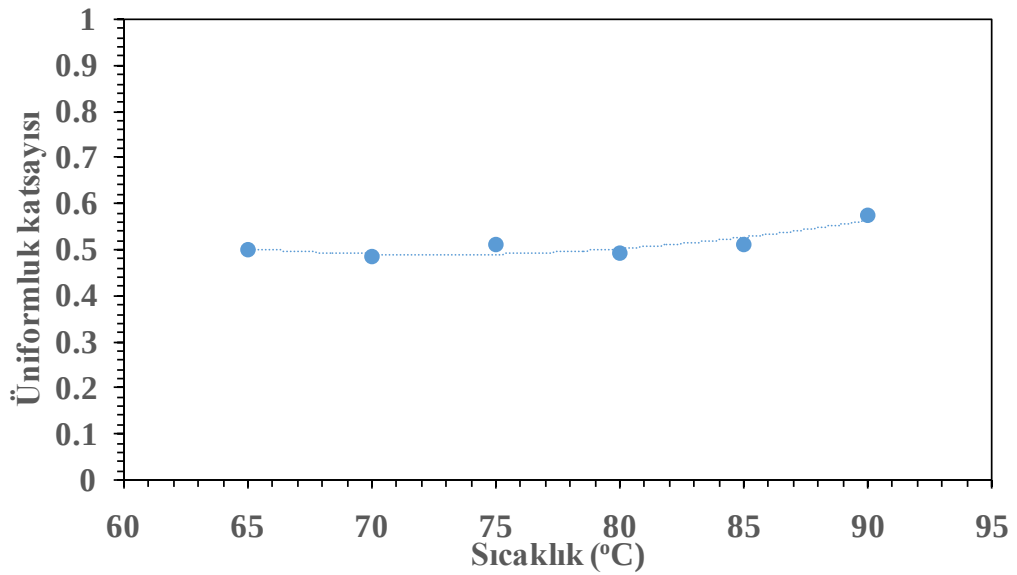
Şekil 4.30. 65, 70, 75, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre üniormluk katsayısının 3 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.30’da görüldüğü gibi 3 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de üniormluk 0,508 iken bu değer 90°C de 0,365 değerine düşmüştür.



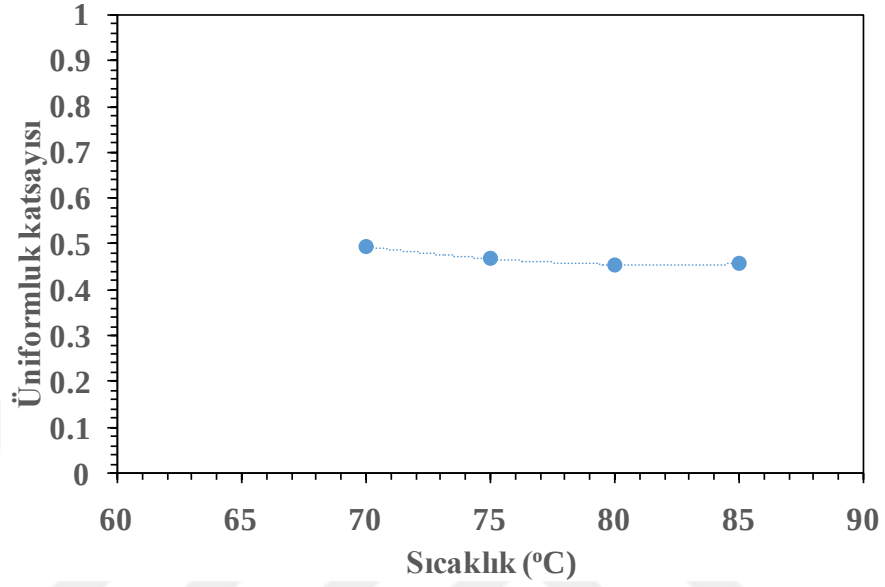
Şekil 4.31. 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre üniformluk katsayısının 4 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi 4 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 75°C de üniformluk 0,475 iken bu değer 90°C de 0,64 değerine yükselmiştir.



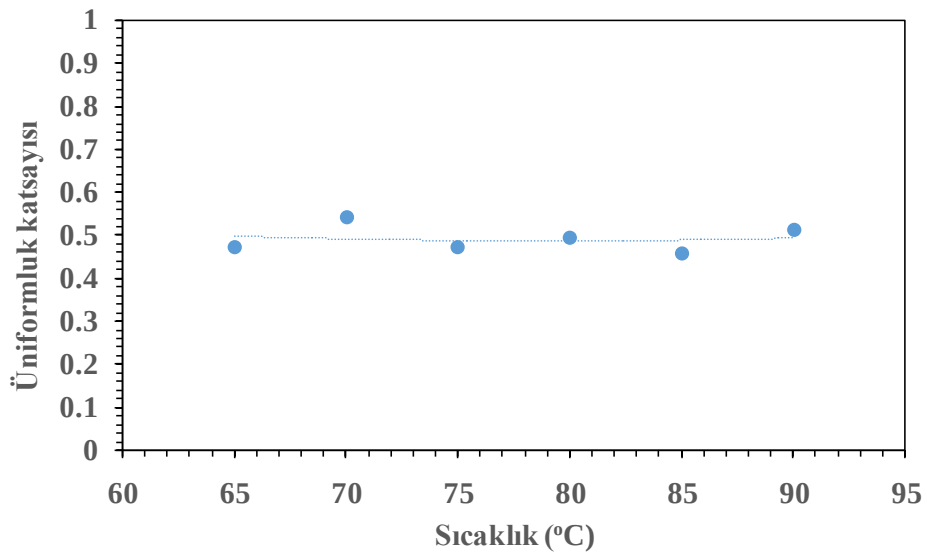
Şekil 4.32. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre üniformluk katsayısının 5 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.32’de görüldüğü gibi 5 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de üniformluk 0,499 iken bu değer 90°C de 0,574 değerine yükselmiştir.



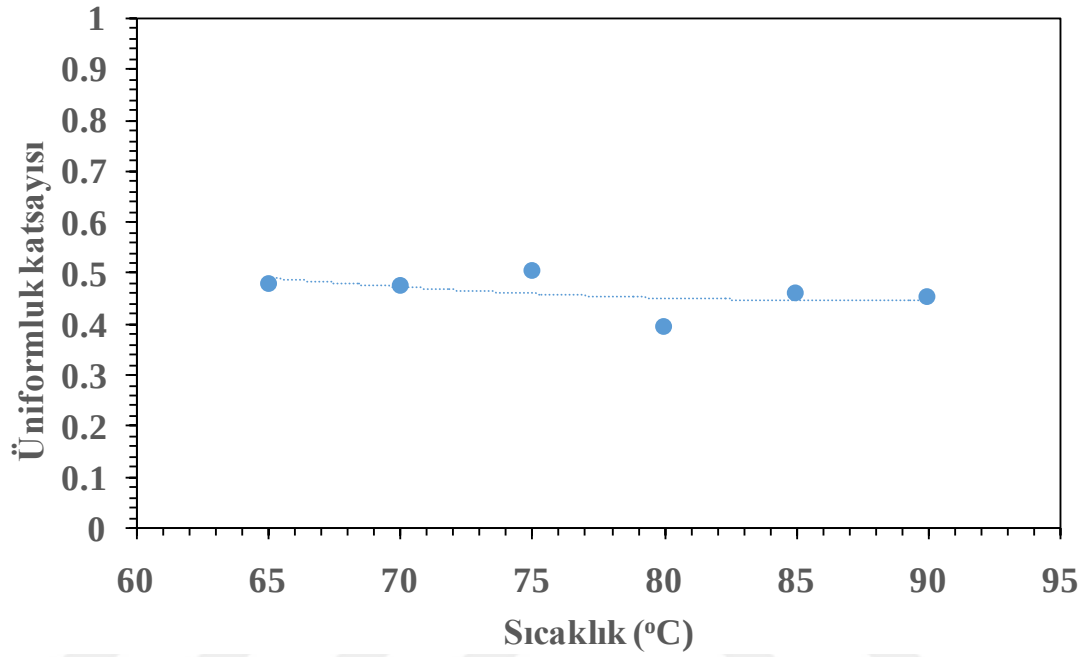
Şekil 4.33. 70, 75, 80, 85°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre üniformluk katsayısının 7 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.33’de görüldüğü gibi 7 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 70°C de üniformluk 0,497 iken bu değer 85°C de 0,459 değerine düşmüştür.



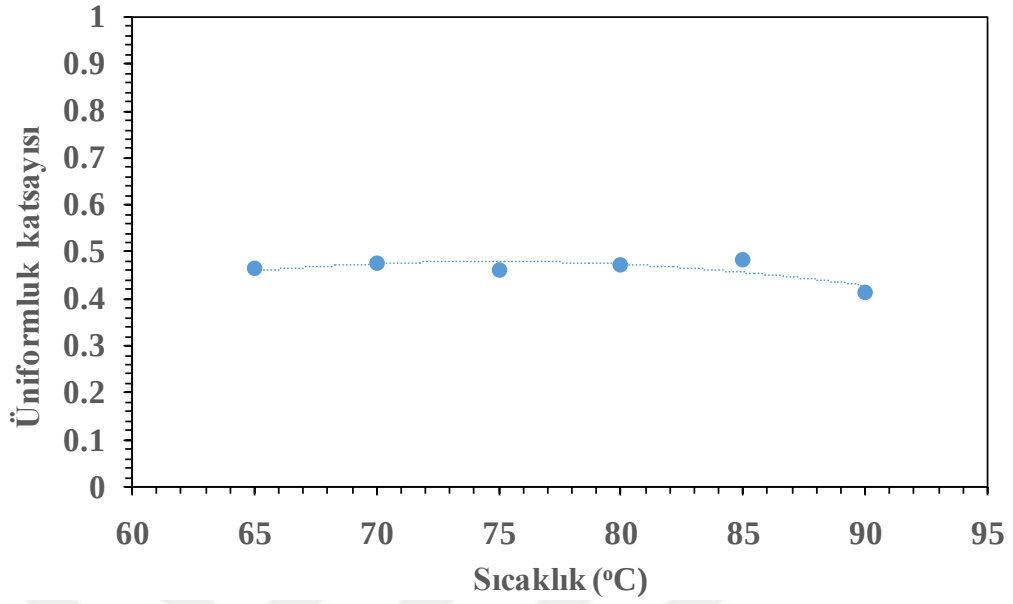
Şekil 4.34. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre üniformluk katsayısının 8 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.34’de görüldüğü gibi 8 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de üniformluk 0,472 iken bu değer 90°C de 0,512 değerine yükselmiştir.



Şekil 4.35. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre üniformluk katsayısının 9 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.35’de görüldüğü gibi 9 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C sıcaklıkta üniformluk 0,481 iken bu değer 90°C de 0,455 değerine düşmüştür.

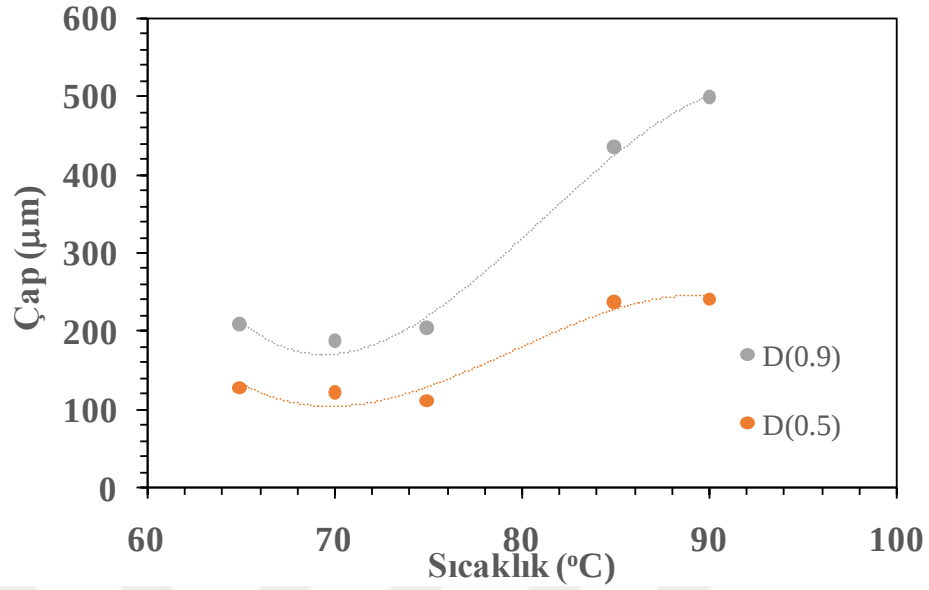


Şekil 4.36. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre üniformluk katsayısının 10 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.36'da görüldüğü gibi 10 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C sıcaklıkta üniformluk 0,463 iken bu değer 90°C de 0,413 değerine düşmüştür. Şekil 4.30 - 4.36 arasındaki grafikler incelendiğinde süre artışıyla üniformluk katsayısının daha düşük değerlerde seyrettiği görülmektedir. Sıcaklığın ve sürenin artmasının diğer özelliklerde de olduğu gibi malzeme üniformluğunu bozduğu düşünülmektedir.

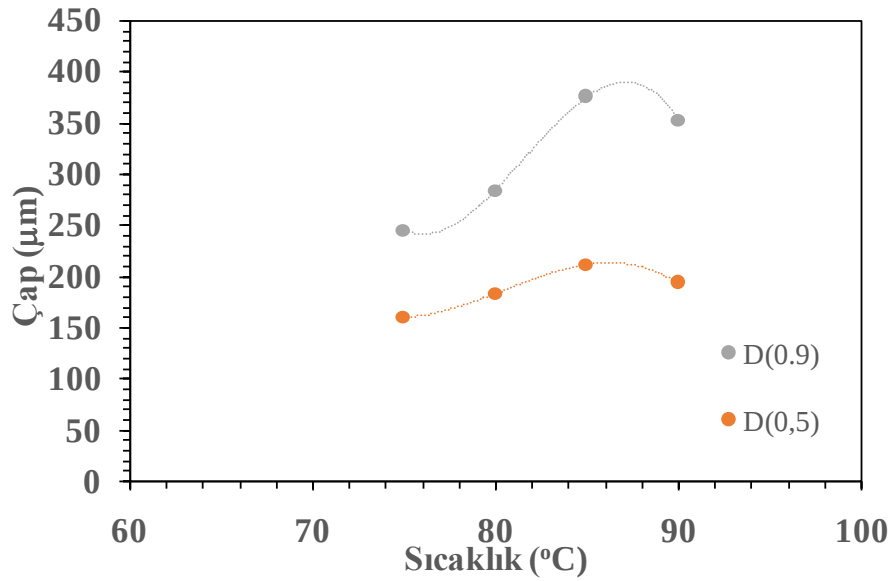
4.6. Styrene Divinilbenzen Mikrokürelerinin Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Boyutlarının Değişimi

Styrene divinilbenzen mikrokürelerinin boyut değişiminin ortaya konması için 3, 4, 5, 7, 8, 9 ve 10 saatlik karıştırma sürelerinde, farklı sıcaklıklarda ve 500 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Bu denemelerde monomer/su oranı 1/4 olarak uygulanmıştır.



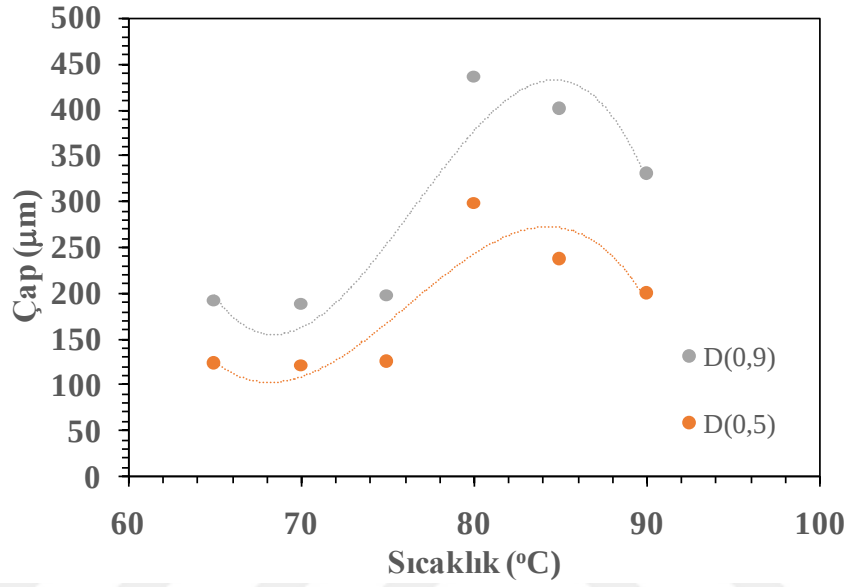
Şekil 4.37. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının 3 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.37'de görüldüğü gibi 3 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de D(0,9) ve D(0,5) çap boyutları sırasıyla 208,98 µm ve 129,31 µm iken bu değerler 90°C de 498,4 µm ve 242,22 µm ye yükselmiştir.



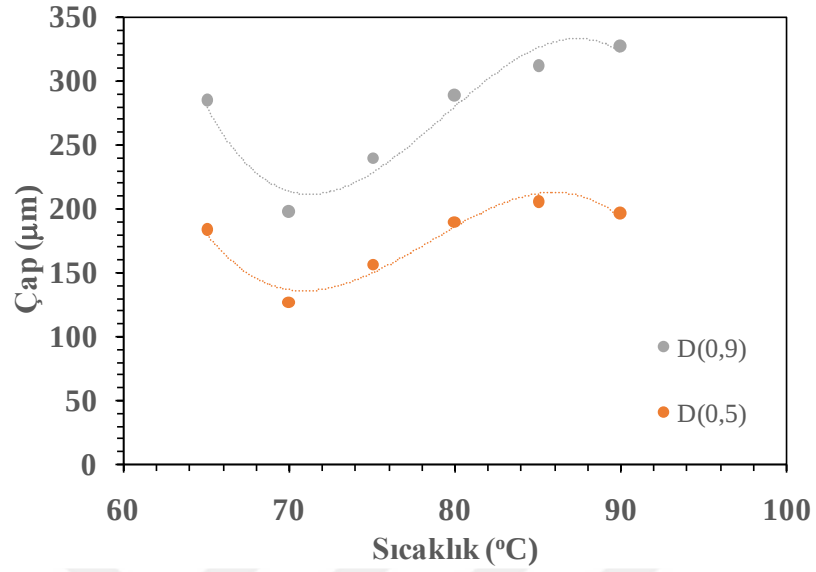
Şekil 4.38. 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının 4 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.38’de görüldüğü gibi 4 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 75°C de D(0,9) ve D(0,5) çap boyutları sırasıyla 245,53 μm ve 160,54 μm iken bu değerler 90°C de 353,09 μm ve 192,98 μm ye yükselmiştir.



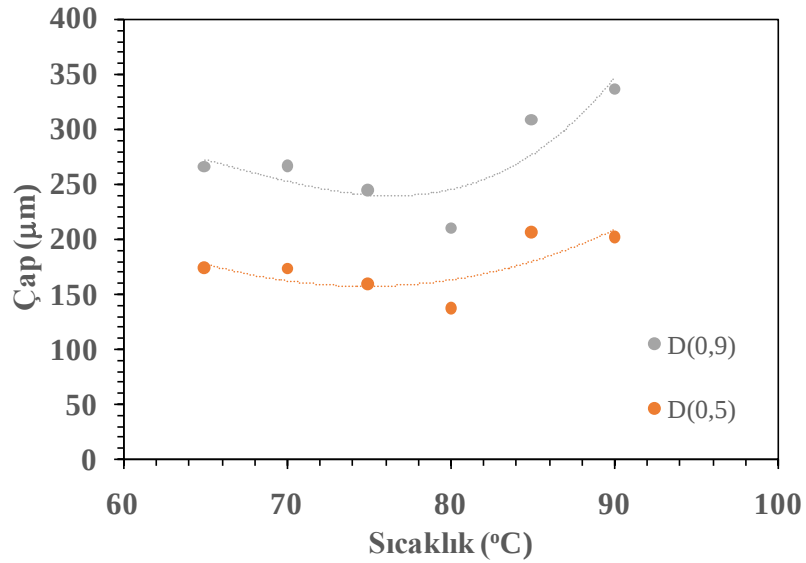
Şekil 4.39. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının 5 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.39’da görüldüğü gibi 5 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de D(0,9) ve D(0,5) çap boyutları sırasıyla 192,58 μm ve 123,02 μm iken bu değerler 90°C de 329,89 μm ve 199,24 μm ye yükselmiştir.



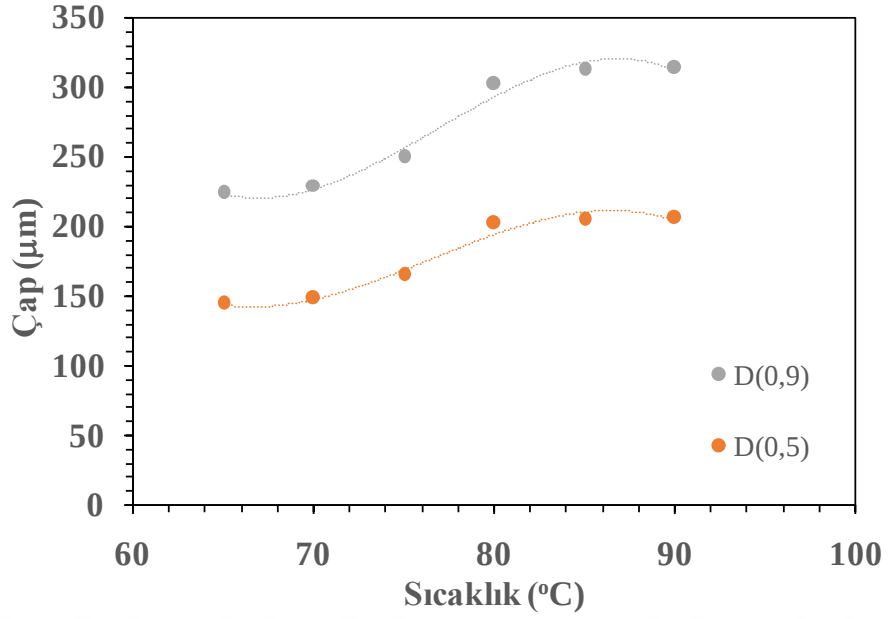
Şekil 4.40. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının 7 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.40'da görüldüğü gibi 7 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C sıcaklıkta D(0,9) ve D(0,5) çap boyutları sırasıyla 284,22 µm ve 182,97 µm iken bu değerler 90°C sıcaklıkta 327,21 µm ve 196,12 µm ye yükselmiştir.



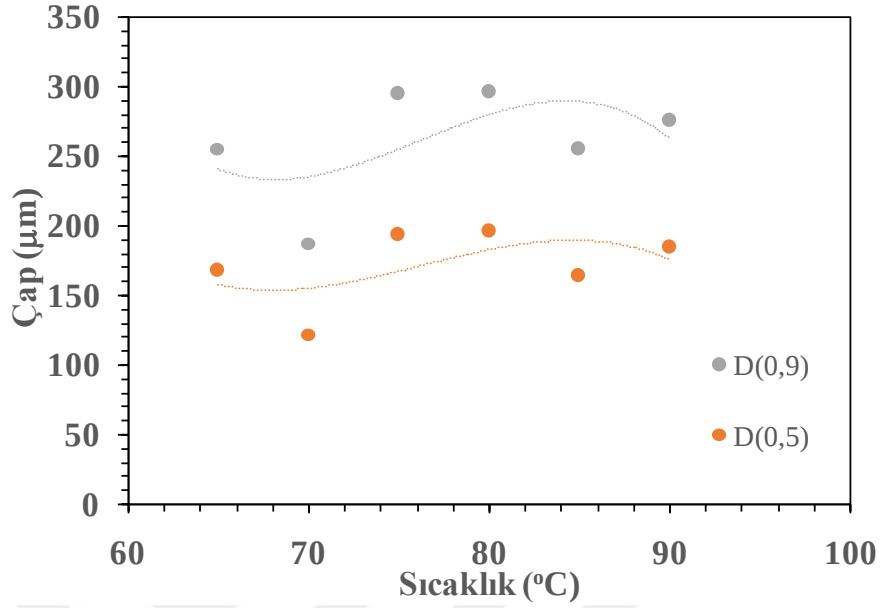
Şekil 4.41. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının 8 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.41’de görüldüğü gibi 8 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de D(0,9) ve D(0,5) çap boyutları sırasıyla 266,39 μm ve 172,84 μm iken bu değerler 90°C de 336,93 μm ve 200,85 μm ye yükselmiştir.



Şekil 4.42. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının 9 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.42’de görüldüğü gibi 9 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de D(0,9) ve D(0,5) çap boyutları sırasıyla 223,46 μm ve 143,93 μm iken bu değerler 90°C de 313,5 μm ve 205,66 μm ye yükselmiştir.

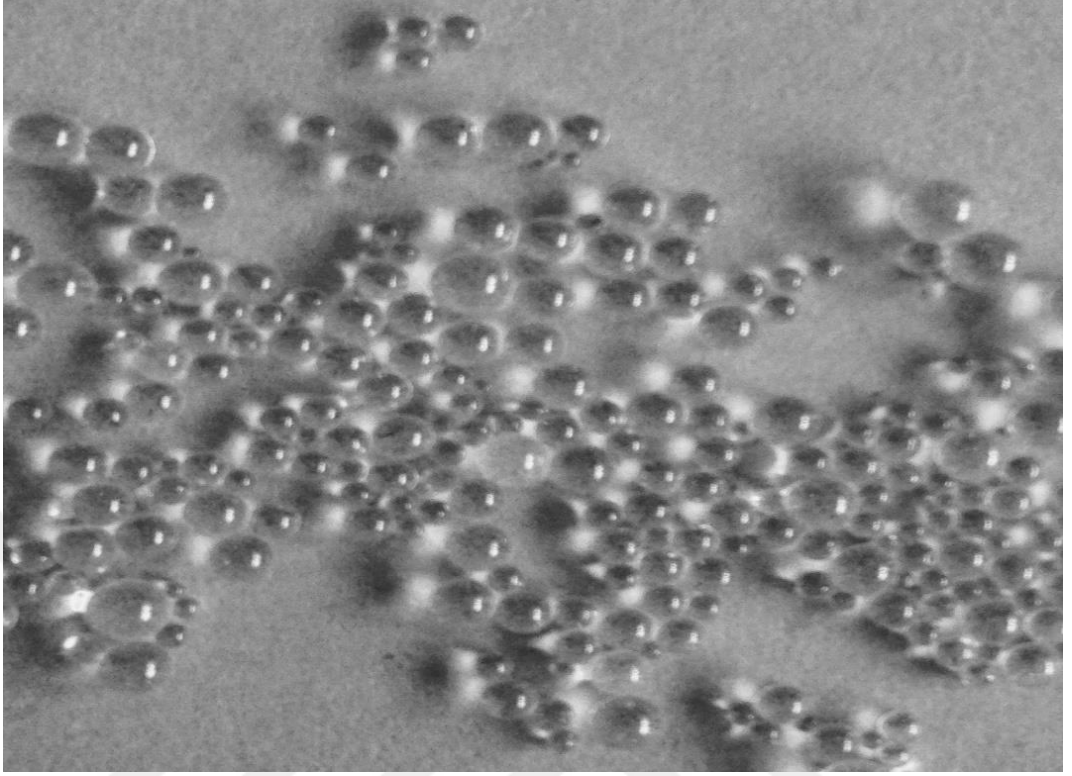


Şekil 4.43. 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C sıcaklıkta elde edilen styrene divinilbenzen mikroküre boyutlarının 10 saat içerisindeki değişimi.

Şekil 4.43’de görüldüğü gibi 10 saatlik polimerizasyon süresi içerisinde 65°C de D(0,9) ve D(0,5) çap boyutları sırasıyla 255,44 µm ve 168,03 µm iken bu değerler 90°C de 275,4 µm ve 184,75 µm ye yükselmiştir. Grafikler incelendiğinde malzeme çapının, karıştırma süresi arttıkça küçüldüğü ve doğal olarak yüzey alanlarının azaldığı görülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak boyut artışının malzeme yapısının bozulması sonucu oluşan topaklanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

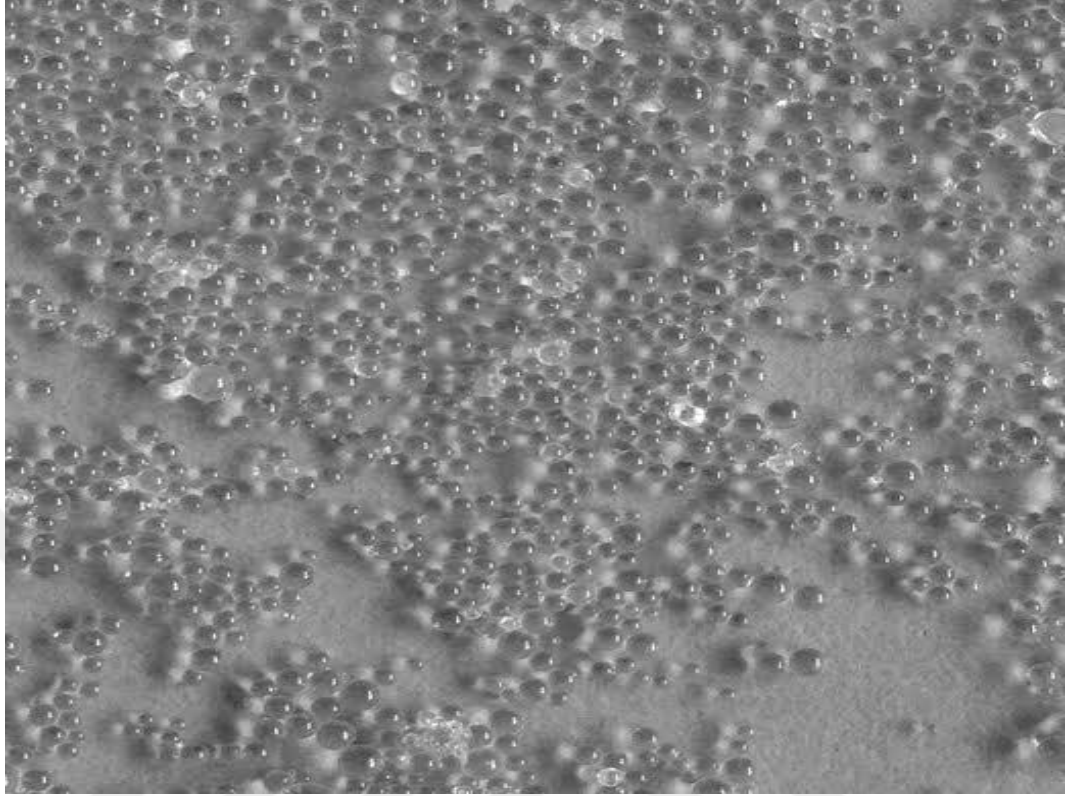
4.7. Styrene Divinilbenzen Mikrokürelerinin Karıştırma Hızına Bağlı Olarak Değişimleri

Styrene divinilbenzen mikroküreler için en uygun sıcaklık ve süre 75°C ve 7 saat süre belirlenmiş olup karıştırma hızı 100, 200, 300 ve 400 rpm’de malzeme sentezi yapılmıştır. Oluşan mikrokürelerin görüntülerindeki değişim aşağıda gösterilmektedir.



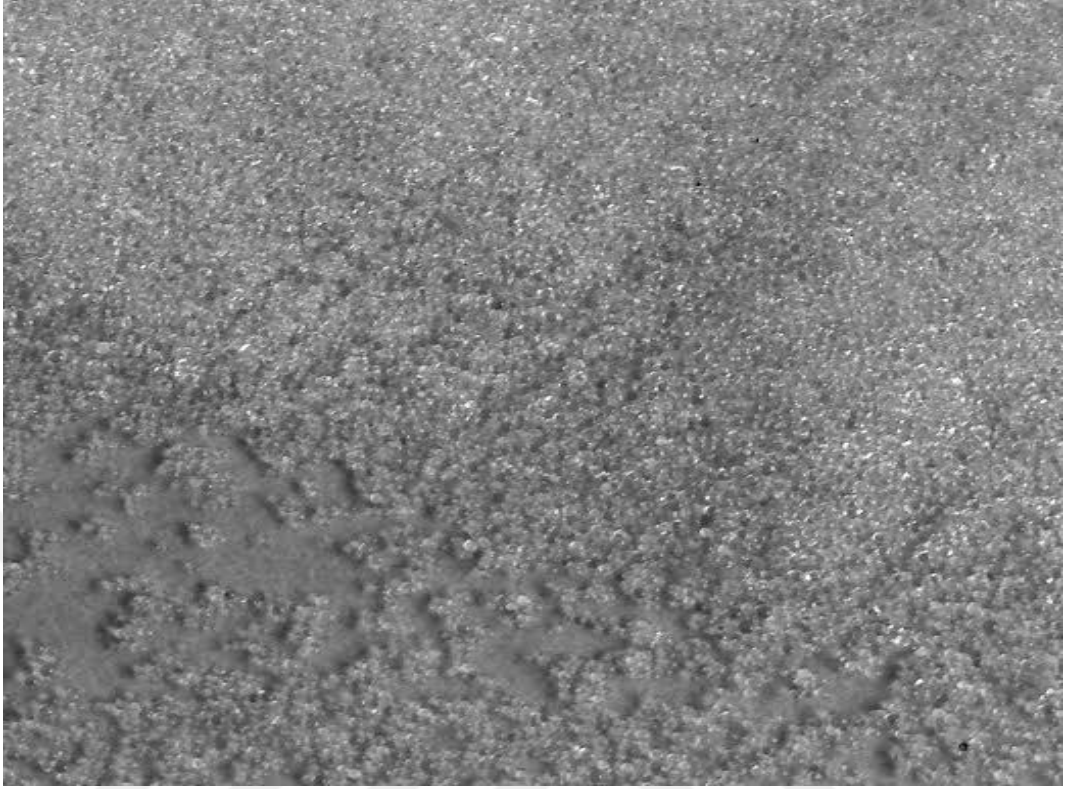
Şekil 4.44. 75°C, 7 saat ve 100 rpm karıştırma hızında oluşan styrene divinilbenzen mikrokürelerin görüntüsü.

Şekil 4.44’de görüldüğü gibi 100 rpm karıştırma hızında oluşan malzemenin boyutu yaklaşık 5-10 mm çapındadır.



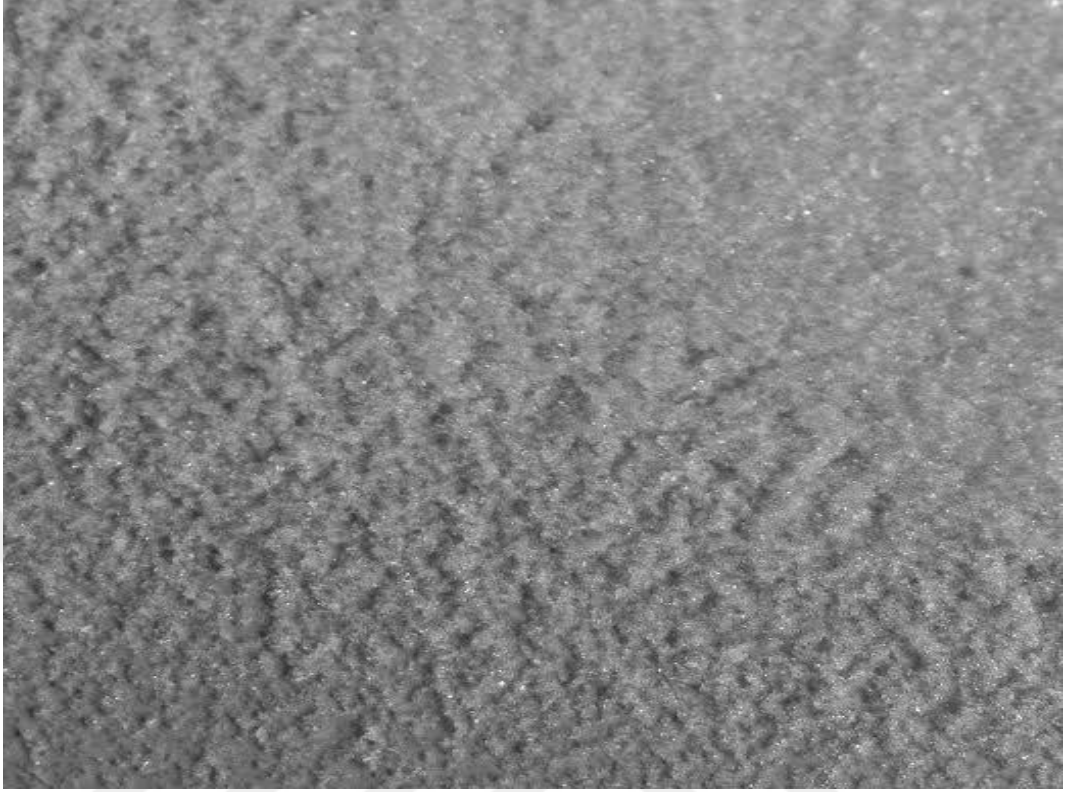
Şekil 4.45. 75°C, 7 saat ve 200 rpm karıştırma hızında oluşan styrene divinilbenzen mikrokürelerin görüntüsü.

Şekil 4.45’de görüldüğü gibi 200 rpm karıştırma hızında oluşan malzemenin boyutu yaklaşık 1-5 mm çapındadır.



Şekil 4.46. 75°C, 7 saat ve 300 rpm karıştırma hızında oluşan styrene divinilbenzen mikrokürelerin görüntüsü.

Şekil 4.46’da görüldüğü gibi 300 rpm karıştırma hızında oluşan malzemenin boyutu yaklaşık 0,1-1 mm çapındadır.



Şekil 4.47. 75°C, 7 saat ve 300 rpm karıştırma hızında oluşan styrene divinilbenzen mikrokürelerin görüntüsü.

Şekil 4.47’de görüldüğü gibi 400 rpm karıştırma hızında oluşan malzemenin boyutu yaklaşık 0,05-0,1 mm çapındadır. Şekil 4.44 – 4.47 arasındaki görüntülerde ki malzemeler incelendiğinde, karıştırma hızının etkisi boyutta değişime ve diğer mikrokürelere kıyasla sert bir yapıda mikroküre olduğu gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sırasıyla sıcaklıklar 65, 70, 75, 80, 85 ve 90°C’de seçilerek deneyler yapılmıştır. Bu yapılan deneylerde süreler 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 saat olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm ve monomer/su oranı 1/4 olacak şekilde yapılmıştır.

65°C, 500 rpm karıştırma hızında, monomer/su oranı 1/4 ve 3 saat süren deney sonucunda oluşan malzemenin şekli, organik faz tam olarak son ürüne dönüşemediği için mikroküre görünümünde olmamıştır. Bu dönüşümün tam olarak gerçekleşmemesinin sebebi, polimerizasyonu etkileyen en önemli parametre olan sıcaklıktan dolayı olduğu sonucuna varılmıştır.

Mikroküre oluşumuna etki eden önemli bir diğer parametre ise zaman olup, polimerizasyon süresi yaklaşık 7 saat sürmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. 3-6 saat arası malzemenin yapısında herhangi bir değişiklik olmayıp sadece yüzey alanı değerleri ele alınmıştır. 7 saatten sonra malzemenin yapısında bozulmalar meydana gelerek istenilen şekilde mikroküre elde edilememiştir.

Deneylerin sonucunda hem malzeme üniformluğu hem de yüzey alanı yüksek olan mikroküreye ulaşılmaya çalışılmıştır. En büyük yüzey alanı 8,19 m²/g ile 75°C ve 7 saat süren deneyde elde edilmiştir.

Sıcaklık ve sürenin yanında mikroküre oluşumunu etkileyecek bir diğer parametre karıştırma hızı olup farklı hızlarda çalışılmıştır. Önceki deneylerde mikroküreler 500 rpm karıştırma hızına göre sentezlenmiştir. 75°C ve 7 saat süre kabul edilerek karıştırma hızları değiştirilerek 100, 200, 300 ve 400 rpm hızlarda deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin diğer sonuçlardan farkı karıştırma hızı düştükçe, malzemenin boyutunda artış olarak göze çarpmaktadır.

Monomer/su oranının polimerizasyon üzerine fazla bir etkisinin olmadığı yapılan 1/1, 1/2, 1/7 ve 1/8 oranlarında denemelerde görülmüştür. Bu deneyler 75°C, 7 saat ve 500 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Organik faz içeriği arttıkça oluşan mikroküre miktarıda doğru orantılı olarak arttığı sonucuna varılmıştır. Monomer/su oranı malzemenin yapısına etki etmeyip sadece miktarına etkisi olduğu görülmüştür.

Tüm deneyler stabilizatör konsantrasyonu 100 ml'de 0,4 g PVA kullanılarak yapılmıştır. Bu değeri 0,1, 0,2, 0,7 ve 1 g olarak değiştirilmiş ve yapılan deneyler sonucunda mikroküre oluşumu gözlenmiştir. Stabilizatör konsantrasyonu 0,7 g olan deneyde oluşan mikrokürelerin miktarı diğer konsantrasyonlara göre yüksek olmuştur.

Styrene mikroküre oluşumunda dikkat edilmesi gereken en önemli parametre olan sıcaklık ve kontrolü olup, bundan sonraki çalışmalarda bu parametreye dikkat edilmesi gerekmektedir. Farklı stabilizatörler ve polimerizasyon başlatıcısı kullanılarak styrene mikroküreler sentezlenebilir. Çapraz bağlanma derecesi değiştirilerek hazırlanan organik faz ile farklı yapıda styrene divinilbenzen mikroküreleri oluşturulabilir. Pozitif veya negatif iyonlarla yükleme sonucu iyon değiştirici reçine olarak kullanılıp, atıksuyun arıtımında yüksek verim sağlanılabilir. Ayrıca üretilen bu malzemeler membran teknolojilerinde, gaz sıyırma prosesinde, adsorpsiyon işleminde ve biyolojik arıtımda dolgu malzemesi olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Acatay, K., 2000. Stirenin Süspansiyon Polimerizasyonunda Tane Boyutu ve Dağılımının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Altıntaş, E.B., 2003. Synthesis and Characterization of Secondary Amine Functional Microparticles, Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara.
- Askun, H., 2005. Poli(Stiren Divinilbenzen) Mikrokürelerinin 8HQ ile modifikasyonu ile Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) Metallerinin Uzaklaştırılması ve Zenginleştirilmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara.
- Balakrishnan, T., Hari B.S., and Shabeer, 1993. Triphase Catalysis. II. Alkylation of Phenylacetone With 1-bromobutane Catalyzed by Aqueous NaOH and Polystyrene-Supported Benzyltriethyl Ammonium Chloride, Journal of Polymer Chemistry, 317-323.
- Barlık, N., 2006. Php Köpüklerin Su ve Atıksu Arıtımındaki Kullanım Potansiyeli, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Billmeyer, F.W., 1984. Textbook of Polymer Science, Wiley.
- Billmeyer, F.W., Bares, J., Collins, E.A., 1973. Experiment in Polymer Science, Newyork.
- Demirbel, E., 2011. Manyetik Poli (Divinilbenzen-N-Vinil İmidazol) mikrokürelerin sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerde Ağır Metal İyonları Adsorpsiyonunun Fizikokimyasal Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Nart, Z., 2008. İnvers Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanan Mikrokürelerin Karakterizasyonu ve İlaç Salınımı Çalışmaları, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nogueiraa, A.L., Quadria M.B., Araújo P.H.H., Machadoa, R.A.F., 2012. Influence of Semi-batch Operations on Morphological Properties of Polystyrene Made in Suspension Polymerization, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 25 – 29 August 2012, Prague, Czech Republic.
- Özsoy, E., 2014. Süspansiyon Polimerizasyonu ile Gözenekli Stiren Divinil Benzen Kopolimeri Sentezi ve Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Pişkin, E., 1982. Polimer teknolojisine Giriş, İnkılap Yayınevi, 199, İstanbul.
- Rodrigo R., Claudio A., Cuellar, J., 2013. Morphological Characteristics of Poly(styrene-co-divinylbenzene) Microparticles Synthesized by Suspension Polymerization, University of Salamanca, Department of Chemical Engineering, İspanya.
- Saçak, M., 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 525, Ankara.
- Sanalan, E., 2008. Süspansiyon Polimerizasyonu ile Stiren-DVB Üretimi ve Bunlardan Tanecik Aktif Karbon Hazırlanması, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

- Sandler, S.R.,Karo W., 1977. Polymer Synthesis, Vol.I, II, III,
Sayiner, G., 2003. Borlu Atıksuların Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtlabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.



ÖZGEÇMİŞ

23.08.1991’de İstanbul’da doğdu. İlköğretimini Pendik Merkez İlköğretim Okulunda, lise eğitimini ise Rauf Denktaş Lisesinde tamamladı. 2009 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde yüksek lisansa başladı.

