

SODYUM ALJİNAT MEMBRANLARA İTAKONİK ASİT AŞILANMASI

Gülşen TAŞKIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Gülşen TAŞKIN tarafından hazırlanan SODYUM ALJİNAT MEMBRANLARA İTAKONİK ASİT AŞILANMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr.Oya ŞANLI

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Üye : Prof. Dr. Oya ŞANLI

Üye : Prof. Dr. Mehlika PULAT

Üye : Prof. Dr. H.İbrahim ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Tarih :/...../.....

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Gülşen TAŞKIN

SODYUM ALJİNAT MEMBRANLARA İTAKONİK ASİT AŞILANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Gülşen TAŞKIN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2006

ÖZET

Bu çalışmada itakonik asit (IA), UV ışınları ile sodyum aljinat (NaAlg) membranlar üzerine aşılandı. Aşılama, azot atmosferinde gerçekleştirildi ve benzofenon ışığa duyarlı madde olarak kullanıldı. Polimerleşme süresinin, monomer ve benzofenon derişimlerinin aşılama etkisi araştırıldı.

Çalışmada en uygun aşılama süresi 4 saat, benzofenon derişimi 0,1 M ve monomer derişimi 1,0 M olarak belirlendi. Bu çalışma koşullarında kütlece %14 aşılama yüzdesine ulaşıldı.

Aşılama yüzdesini artırmak amacıyla NaAlg membranlar itakonik asit aşılama öncesi, ayrı ayrı 1M monomer ve 0,1 M benzofenon çözeltilerinde bekletilerek şişirildi. En yüksek aşılama monomer (IA) çözeltilerinde şişirilen membranlarda %14,75 olarak belirlendi. Ayrıca aşılama işlemi, 4 saat UV ışınları ile azot atmosferinde daha sonra da polimerleşme UV ışınları olmaksızın azot atmosferinde sürdürülerek IA aşılandı ve çalışma sıcaklığının, aşılama süresinin aşılama yüzdesi üzerindeki etkisi incelendi. En uygun çalışma koşulları olarak belirlenen 30 °C ve 2 saat polimerleşme süresinde aşılamanın daha fazla arttırılamadığı görüldü.

Aşılı membranlar FTIR (Fourier Transform Infrared), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

kullanılarak karakterize edildi. Aşılanmış NaAlg membranların intrinsik viskozite değerleri ve şişme yüzdeleri belirlendi.

Bilim Kodu :201.1.117
Anahtar Kelimeler :Aşılama , NaAlg membranlar, itakonik asit
Sayfa Adedi :78
Tez Yöneticisi :Prof.Dr.Oya Şanlı

**GRAFTING OF ITACONIC ACID ONTO SODIUM ALGINATE
MEMBRANES
(M.Sc. Thesis)**

Gülşen TAŞKIN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 2006**

ABSTRACT

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

The suitable polymerization period was determined as 4 hours, the concentration of the monomer and the benzophenone was optimized as 1,0 M and 0,1 M respectively. The grafting percentage was found as 14% by weight under these conditions.

For the purpose of increasing grafting percentage, NaAlg membranes were swelled in 1,0 M IA and 0,1 M benzophenone solutions before grafting. Optimum grafting percentage was found as 14,75% for the membranes that were swollen in IA solution. Further the grafting process was performed for 4 hours by UV irradiation and then carried out under the nitrogen atmosphere without using UV radiation and the effect of temperature and grafting time was investigated. It was observed that grafting could not be further increased at the condition of 30 °C polymerization temperature and 2 hours polymerization time which was the optimized conditions.

Grafted membranes were characterized by using FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) and DSC (Differential Scanning Calorimetry). Intrinsic viscosity values and swelling of the grafted NaAlg membrane's were also investigated.

Science Code : 201.1.117

Key Words : Grafting, NaAlg membranes, Itaconic acid

Page Number:78

Adviser :Prof.Dr.Oya ŞANLI

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. Oya ŞANLI'ya, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocam Sayın Dr. Gülsen ASMAN'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda manevi olarak desteğini esirgemeyen Sayın Ebru KONDOLOT SOLAK'a ,yardımını ve dostluğunu esirgemeyen canım arkadaşım DidemTUNCEL'e, Ziya KABAŞ ve Esra DEĞİRMENCİ' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün çalışmalarım boyunca, maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan, beni sabırla anlayan ve beni destekleyen çok değerli aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.1.1. Polimerleri molekül ağırlığına göre sınıflandırma.....	4
2.1.2. Polimerleri doğada bulunup bulunmamalarına göre sınıflandırma.....	5
2.1.3. Organik veya inorganik yapılarına göre sınıflandırma	5
2.1.4. Zincir yapılarına göre sınıflandırma.....	5
2.1.5. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre sınıflandırma	6
2.1.6. Isıya gösterdiği davranışa göre sınıflandırma	7
2.1.7. Sentezlenme reaksiyonlarına göre sınıflandırma	7
2.1.8. Polimerleşme reaksiyonları.....	7
3. AŞI KOPOLİMERLER	12
3.1. Aşı Kopolimerleşme Yöntemleri	12

Sayfa

3.1.1. Ana polimere radikal etkisi	13
3.1.2. Ana polimerin hidroperoksidasyonu	15
3.1.3. Redoks tepkimeleri.....	16
3.1.4. Fotokimyasal yöntem	17
3.1.5. İyonlaştırıcı ışınlar	19
3.1.6. Diğer yöntemler	21
4. POLİMERİK MEMBRANLAR	23
4.1. Membranların Tanımı ve Sınıflandırılması.....	23
4.2. Polimer Membranların Üretim Teknikleri	27
4.2.1. Faz dönüşümü	27
4.2.2. Sinterleme	29
4.2.3. Germe çekme	30
4.2.4. Işınla aşındırma	30
4.2.5. Plazma polimerizasyonu	31
4.3. Membran karakterizasyonu	31
4.3.1. Geçirgenlik.....	32
4.3.2. Gözenek büyüklüğü dağılımı	33
4.3.3. Tuz tutma oranı	33
4.3.4. Membranların su absorpsiyonu	33
4.3.5. Mekanik özellikler	34
5. ÇALIŞMADA KULLANILAN POLİMERLER.....	35
5.1. Aljinik Asit.....	35
5.1.1. Aljinatların çok değerli katyonlarla tepkimesi ve jel oluşumu	38

	Sayfa
5.1.2. Aljinik asit ve tuzlarının uygulama alanları	40
5.1.3. Aljinik asit ve tuzlarının sağlık alanında kullanılışı.....	40
5.1.4. Aljinik asit ve tuzlarının farklı endüstri alanlarında kullanılışı	41
5.2. İtakonik Asit.....	41
6. MATERYAL VE YÖNTEM	44
6.1. Materyal	44
6.1.1. Deneylerde kullanılan cihazlar ve düzenekler	44
6.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	46
6.2. Deneysel yöntem.....	47
6.2.1. NaAlg membranlarının hazırlanması	47
6.2.2. NaAlg membranların şişme yüzdelerinin bulunması.....	47
6.2.3. IA-g-NaAlg aşı kopolimerlerinin sentezlenmesi	47
6.2.4. Sadece azot atmosferinde kopolimerleşme	50
6.2.5. NaAlg membranların monomer çözeltisinde bekletilmeleri	50
6.2.6. NaAlg membranların hızlandırıcı çözeltisinde bekletilmeleri	50
6.2.7. Aşılanmış membranların şişme yüzdelerinin tayini.....	50
6.2.8. Aşılanmış membranların intristik viskozite değerlerinin belirlenmesi	50
7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	52
7.1. NaAlg Membranların Şişme Çözücüsünün Belirlenmesi	52
7.2. NaAlg Membranların Etanol Çözücüsündeki Şişmelerine, Çözücüde Bekletme Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi	53
7.3. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama Süresinin Etkisi.....	55
7.4. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Monomer Derişiminin Etkisi	57

Sayfa

7.5. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Başlatıcı Derişiminin Etkisi.....	58
7.6. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Membranları Monomer Çözeltilisinde Bekletme Süresinin Etkisi	60
7.7. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Membranları Başlatıcı Çözeltilisinde Bekletme Süresinin Etkisi	61
7.8. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Sıcaklığın Aşı Verimine Etkisi.....	62
7.9. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Sürenin Aşı Verimine Etkisi.....	64
7.10. Aşılanmış NaAlg Membranların % Şişme Kapasiteleri.....	65
7.11. Aşılanmış NaAlg Membranların İntristik Viskozitelerinin Aşılama Yüzdesi İle Değişimi.....	66
7.12. SEM Analiz Sonuçları.....	67
7.13. FTIR Sonuçları.....	69
7.14. DSC Sonuçları.....	69
8.SONUÇLAR	72
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	80

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1. Aljinik asitin molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi	36
Çizelge 5.2. IA' nın kimyasal yapısı ve bazı özellikleri	42
Çizelge 7.1. NaAlg membranın çeşitli çözücülerdeki şişme yüzdeleri.....	53
Çizelge 7.2. Aşılama verimindeki artış ile yüzde şişme miktarları.....	66
Çizelge 7.3. Aşılınmış NaAlg membranların intristik viskozite ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları değerleri.....	67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil4.1. Heterojen membran kesitlerinin şematik gösterimi	24
Şekil4.2. Polimerik membranlarda parmaksı (a) ve süngersi (b) yapıların şematik görünümü.....	29
Şekil 4.3. Sinterleme işleminin şematik gösterimi.....	30
Şekil 4.4. Gözenekli ve gözeneksiz membranın şematik gösterimi.....	32
Şekil 5.1. Gluronik ve mannuronik asit içeren asitin yapısı	35
Şekil 6.1 NaAlg membranlara IA aşılama düzeneği	45
Şekil 6.2. Azot atmosferinde aşılama düzeneği	46
Şekil 7.1. NaAlg membranların etanol içerisindeki şişme değerleri.....	55
Şekil 7.2. Aşı veriminin polimerleşme süresi ile değişimi [IA]=0.5 M, [BP]=0,1 M, T=25 ⁰ C.....	56
Şekil 7.3. Aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi [BP]=0,1M, t=4 saat	58
Şekil 7.4. % Aşının hızlandırıcı derişimi ile değişimi [IA] = 1 M , t = 4 saat	60
Şekil 7.5. % Aşılamaya IA çözeltisinde bekletme süresinin etkisi [IA] = 1 M ; [BP] = 0,1 M ; t = 4 saat aşılama	61
Şekil 7.6. % Aşılamaya BP çözeltisinde bekletme süresinin etkisi [IA] = 1 M ; [BP] = 0,1 M ; t = 4 saat aşılama	62
Şekil 7.7. % Aşılamaya sıcaklığın Etkisi [IA] = 1 M ; [BP] = 0,1 M ; 4 saat UV ışınları ile, 2 saat UV ışınları olmadan sadece azot atmosferinde aşılama	64
Şekil 7.8. %Aşılamaya azot atmosferinde sürenin etkisi [IA] = 1M ; [BP] = 0,1 M ; 4saat UV ışınları ile, 30°C sıcaklıkta UV ışınları olmadan sadece azot atmosferinde aşılama.....	65
Şekil 7.9. NaAlg ve NaAlg -g-IA membranların FTIR spektrumları	70

Şekil	Sayfa
Şekil7.10. NaAlg membranının DSC eğrisi	70
Şekil 7.11. NaAlg-g-IA membranının DSC eğrisi [verim=11,2(m/m)]	71
Şekil 7.12. NaAlg-g-IA membranının DSC eğrisi[verim=14,2(m/m)]	71

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim7.1. NaAlg membranının SEM migrografi	68
Resim7.2. IA-g-NaAlg membranının SEM migrografi	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
H_w	Membranın içerdiği su miktarı
W_0	Kuru membran kütlesi
W	Islak membran kütlesi
σ	Kopma dayanımı
γ_r	Tersinir uzama (veya gerinim)
t	Polimer çözeltilerinin akış süreleri
t_0	Çözücünün akış süresi
η_r	Bağıl viskoziteyi göstermektedir.
η_{sp}	Spesifik viskozite
c	Derişim
Kısaltmalar	Açıklama
NaAlg	Sodyum aljinat
IA	İtakonik asit
UV	Ultraviole
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Transform İnfrared
BP	Benzofenon

1. GİRİŞ

Bugün yaşantımızda birçok alanlarda kullanılan ve genelde plastik diye adlandırılan pek çok malzeme polimerik yapay maddelerdir. Polimerik maddelerin değişik yapı ve özellik gösterebilmeleri nedeniyle giderek doğal ürünlerin yerini almaktadır.

Yapay polimerik maddelerin; hafif olma, elektriksel ve mekanik özelliklerinin iyi olması, korozyona karşı dirençli olması, plastik malzeme, film, kaplama ve iplik olarak çok çeşitli alanlarda kullanılmalarını sağlamaktadır.

İki ayrı maddenin fiziksel karışımından yapılan ürünler, bazı durumlarda, kendini oluşturan maddelerin saf hallerinden daha iyi özellikler taşıyabilmektedirler. Bu nedenle polimerler bir araya getirilerek amaca uygun malzeme elde edilebilmektedir. Polimerlerden uygun malzemenin elde edilebilmesi için, polimerlerin modifikasyon yöntemleri; aşılama, blend oluşturma, kopolimerleştirme olarak sayılabilir. Aşı kopolimerlerin hazırlanması, günümüzde en fazla kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde kopolimerlerin hazırlanmasında mor ötesi ve iyonlaştırıcı ışınlar, indirgenme- yükseltgenme ile çalışan başlatıcılar polimer radikallerinin üretiminde kullanılır.

Döküm yöntemi ile hazırlanan membranların membran üzerine aşılama yöntemi ile, aşılamientoş polimerden membran eldesinde karşılaşılan uygun çözücü bulma sorunu ve polimerleşme esnasında kontrol edilemeyen polimer zincirlerinin oluşması ortadan kalkmıştır.

Polimerik malzemelerin özellikle membranların yüzeyleri, kolaylıkla fiziksel ve kimyasal olarak modifiye edilebilir. Örneğin fotobaşlatıcılı aşı kopolimerleşme yüzey özelliklerini modifiye etmek için mükemmel bir yöntemdir.

Ünal, Şanlı ve Rostomlou 1998 yılında yaptıkları çalışmada PET filmler üzerine akrilamit monomerini aşılایarak, PET filmlerin hidrofilik ve yapışkanlık özelliklerini iyileştirecek yönde modifiye etmişlerdir [1]. Uyama ve arkadaşları nylon-6,

polipropilen ve etilen-vinil asetat kopolimerini akrilamit ile aşılamaşlardır. Aşı sonrası kaygan olmayan ve hidrofobik yüzey kaygan ve hidrofilik bir yüzeye sahip olmuştur[2]. Xu ve arkadaşları ince gözenekli içi boş polipropilen lifleri yüzeyini fotokimyasal olarak modifiye etmişlerdir. Aşı sonrası ıslanma özelliği az olan lifin ıslanma özelliğinin arttığını, gözeneklerin ise azaldığını belirlemişlerdir[3].

Aljinik asit ve tuzları besin endüstrisinde, tekstil ve kağıt sanayinde, tıp alanında, diş hekimliğinde, kozmetik ve farmasötik teknoloji alanında yaygın bir kullanım alanına sahiptir[4-6]. Kullanım alanının yaygın ve fazla olması aljinik asitin özellikle sodyum tuzunun üzerinde çalışmaları artırmıştır. Sodyum aljinat membranları hazırlanarak modifiye edilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Tripathy ve arkadaşları çözelti ve redoks polimerleşme yöntemleri ile sodyum aljinatın özelliklerini yenilemişlerdir [7,8]. Kurkuri ve arkadaşları sodyum aljinat membranların hidrofilik özelliğini artırmak için çalışmalardır [9]. Erbil ve arkadaşları çözelti polimerleşme ve serbest radikal polimerleşme yöntemlerini kullanarak IA ve akrilamit kopolimerlerini çalışmışlardır [10,11]. Sabaa ve arkadaşları kimyasal yöntemle selüloz fiberler üzerine kimyasal yöntem ile IA aşılamaşlardır[12].

Bu çalışmada, NaAlg membranların özelliklerini iyileştirmek amacıyla döküm yöntemiyle hazırlanan membranlara, UV ışınları kullanılarak IA aşılamaştır. Bu şekilde hidrofilikliği artmış olan membranları pervaporasyon ve kontrollü ilaç salınımında rahatlıkla kullanma imkanımız oluşmuş olur. Aşılamaya sıcaklığın, sürenin, monomer ve hızlandırıcı derişimlerinin etkisi incelenmiş, aşılamaş filmier FTIR, SEM, DSC ve intrinsik viskozite ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Polimer : Uygun şartlarda büyük moleküller oluşturulmasına yatkın fonksiyonlu grupları bulunduran basit moleküllerin tepkimesi ile oluşan bileşiktir. Bir başka deyimle “ birbirine kovalent bağlarla bağlı, sayısı çok olan ve aynı yapıya sahip basit kimyasal gruplar (-merler-) içeren büyük moleküllerdir.”

Polimerizasyon : Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin eldesine yol açan tepkimelere polimerleşme tepkimeleri “ polimerizasyon” denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2 en çok sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2 - 10^5 civarındadır.

Polimerizasyon derecesi : Polimer maddelerin zincir uzunlukları hep aynı olmayıp değişik sayıda mer içerirler. Polimer molekülü başına düşen ortalama mer sayısı “ polimerizasyon derecesi” olarak tanımlanır.

Molekül ağırlığı : Her bir polimer molekülünde (zincirde) farklı sayıda mer birimi yer alabileceğinden, polimer zincirlerinin ağırlıkları farklı olur. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlığı ortalama molekül ağırlığı olarak verilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı, sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama, zeta ortama ve viskozite ortalama molekül ağırlığı şeklinde verilir.

Polimerlerin değişik özelliklerde olması, zincirlerin fiziksel ve kimyasal yapısına, ısıya karşı gösterdiği davranışa ve sentezleme tepkimesi gibi faktörlere bağlı olarak ayırmak mümkündür [13].

2.1.1. Polimerleri molekül ağırlığına göre sınıflandırma

Polimer maddelerin, hangi yöntemle elde edilirse edilsin, zincirlerinin hepsi aynı uzunlukta olmazlar. Kullanılan yöntemle bağı olarak ayırmak mümkündür. Birinde, her boyda zincirler bulunur ve buna “çok dağılımlı” veya “heterodispers” denilir. Diğerinde zincirlerin çoğu belli bir boyda olur ve buna “monodispers” veya “tek dağılımlı” denilir.

Her iki sistem için molekül ağırlığı ve zincir uzunluğuna göre;

a)Oligomerler : Molekül ağırlıkları 1500 den düşük olan dimer, trimer, tetramer, türü moleküller bu gruba girer. Zincir uzunlukları 50 Å° den küçüktür, destillenebilirler, kristal halinde veya amorf yapıda olabilirler.

b)Polimerler:

(i)Düşük molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 1500-5000 arası olan polimerler bu gruba girer. Zincir uzunlukları 50-500 Å° arasında olup destillenemezler. Lineer yapıdaysalar, şişmeden çözünürler ve çözeltilerinin viskoziteleri düşüktür.

(ii) Orta molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 5000-10000 arasındadır. Zincir uzunlukları ise 500-2500 Å° arasında olup, zincir uzunluğuna bağı olarak doğrusal yapıda olanlar çözünürler ve şişmede gösterebilirler.

(iii) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 10000 in üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 Å° dan daha büyük olan polimerlerdir. Bu polimerler destillenemezler, doğrusal yapıda olanlar şişme göstererek çözünürler.

(iv)Ağ yapılı polimerler : Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları dev moleküller. Bu polimerlerin çözünmesi söz konusu değildir [14].

2.1.2. Polimerleri doğada bulunup bulunmamalarına göre sınıflandırma

a) Doğal polimerler : Canlılar aleminin (ağaçlar, hayvanlar) ürettiği, selüloz, nişasta, proteinler, pamuk, yün, doğal kauçuk gibi polimer.

b) Yapay polimerler: Kimyasal maddelerin polimerleşme tepkimeleriyle elde edilen polivinil klorür (PVC), polietilen (PE), poliesterler....gibi polimerler.

2.1.3. Organik veya inorganik yapılarına göre sınıflandırma

a) Organik polimerler: Yapılarında, çoğunlukla karbon ve hidrojen bulunduran doğal ve yapay polimerlerdir.

b) İnorganik polimerler: Yapılarında çoğunlukla inorganik elementlerin Si, P, O, N, S, Se gibi yer aldığı polimerlerdir.

2.1.4. Zincir yapılarına göre sınıflandırma

a) Homopolimer: Tek tür (mer) içeren polimerlerdir. Genelde bu tür polimerler lineer yapıya sahiptir.

-A-A-A-A-A-A-

b) Kopolimerler: Birden fazla yinelenen birim (mer)türü içerirler. Bu tür polimerlerde yinelenen birimlerin diziliş tarzına göre üç türe ayırmak mümkündür. Eğer yinelenen birimler A ve B ile gösterilirse, kopolimer türleri;

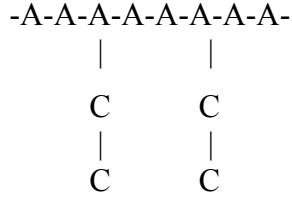
Rastgele kopolimer: ^^^^ABBAAABBA^^^^

Ard arda kopolimer: ^^^^ABABABABA^^^^

Blok kopolimer: ^^^^AAAAABBBBBB^^^^ ile gösterilir.

Eğer bir polimer ana zinciri bir kopolimer ise üçüncü bir homopolimerin ana zincire yan dallar halinde bağlanırsa buna AŞI KOPOLİMER denir.

A, B, C merlerinden oluşan bir aşı kopolimer:



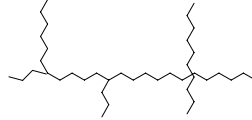
ile gösterilir.

2.1.5. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre sınıflandırma

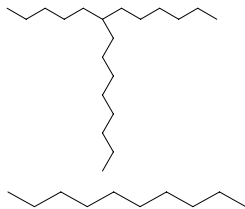
Bir polimer molekülünün zincirleri hem doğrusal, hem de dallanmış olabilir.

Doğrusal polimer zinciri 

Dallanmış polimer zinciri



Çapraz bağlı polimer zinciri: Eğer yan zincir birden fazla ana zincire ait ise “çapraz bağlı” polimerler, çapraz bağ sayısının artışı ise “ağ yapılı polimerleri” oluşturur.



2.1.6. Isıya gösterdiği davranışa göre sınıflandırma

- a) Termoplastik: Isı ve basınç altında yumuşayıp akan ve çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerler.
- b) Termoset: Bir kez şekillendirildikten sonra tekrar çözmek ve eritmekle şekillendirilemeyen çapraz bağlı polimerler.

2.1.7. Sentezlenme reaksiyonlarına göre sınıflandırma

- a) Basamaklı (kondensasyon): Kondensasyon tepkimeleri ile elde edilen polimerler. Örneğin poliester.
- b) Zincir (katılma): Sentez tepkimesi bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincir halkaları gibi katılmasıyla oluşan polimerler.

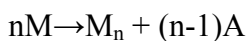
2.1.8. Polimerleşme reaksiyonları

Polimerlerin eldesinde (Carothers, 1929), basit moleküller arası cereyan eden polimerleşme tepkimelerini iki ana gruba ayırmak mümkündür. Bu ayırmaya göre polimerleşme tepkimeleri, kondensasyon polimerleşmesi ve katılma polimerleşmesidir[15].

Basamaklı (kondensasyon) polimerleşmesi

Bu tür tepkimelerde, polimer moleküllerinin eldesi, monomer moleküllerinin birleşmeye yatkın fonksiyonel grup taşıması temeline dayanır. Bu gruplar genelde – OH, –COOH, –NH₂, NCO, ... gibi gruplardır.

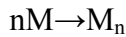
Kondensasyon polimerleşmesinin genel stokiyometrisi şu şekilde gösterilebilir:



n tane monomer molekülünün birleşmesiyle n tane mer taşıyan polimer zinciri meydana gelir ve (n-1) tane, fonksiyonel grupların birleşme sonucu oluşan küçük molekül ayrılır. Genelde bu ayrılan küçük moleküller, su, metanol, hidrojen klorür.... gibi maddelerdir.

Katılma polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesinde, vinil monomerleri ve dienler doymamış monomerlerin zincir tepkimeleri sonucu oluşan polimerleşme tepkimeleridir. Bu tip polimerleşmede zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikallerde olabilir. Bu serbest radikaller katalizör veya başlatıcı denilen kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Birkaç saniye gibi bir süre sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girerek ölü polimer molekülü oluşur. Katılma polimerizasyonu genel olarak,



şeklinde gösterilebilir. Bu tip tepkimelere zincir tepkimeleri de denir.

Katılma polimerleşmesinde çift bağı homolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezler serbest radikal yapıda, heterolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezlerde iyonik yapıda olabileceğinden, katılma polimerleşmesi bu merkezlerin yapısına göre serbest radikal katılma polimerleşmesi ve iyonik katılma polimerleşmesi olarak sınıflandırılır.

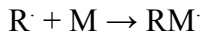
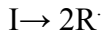
Serbest radikal katılma polimerleşmesi

Radikal katılma polimerizasyonunda, polimerleşmeyi başlatmak için, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak serbest radikal veren maddelerden yararlanılır. Bu amaçla en çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ve azot bileşikleridir.

Flory, Serbest radikal polimerizasyonunu üç basamaktan oluştuğunu göstermiştir[13].

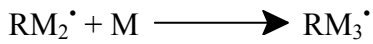
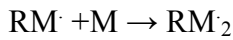
i) Başlama basamağı : Bu basamakta başlatıcı, ısısal veya fotokimyasal yolla üretilir. Daha sonra başlatıcının serbest radikali monomerin çift bağının uygun tarafına bağlanarak monomeri serbest radikal haline getirir ve radikalik monomer ucuna diğer monomer molekülleri katılarak makro radikal zincirleri oluşur. Radikalik zincirler birleşerek ölü polimer zincirleri oluşur ve polimerleşme tepkimesi sonlanır. I bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere,

Başlama tepkimesi



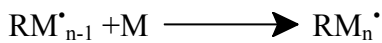
Şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

ii) Büyüme basamağı : Başlama basamağından oluşan monomer radikalinin çok sayıda monomer katmasıyla polimer zincirinin hızla büyüdüğü basamaktır.



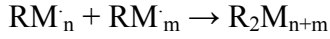
:

:

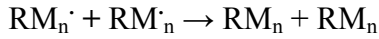


iii) Sonlanma basamağı : Büyüyen polimer zincirlerinin, ölü polimere dönüştüğü basamaktır. Aktif polimer zincirlerinin sonlanması iki şekilde olabilir. Bunlar “kombinasyonla” sonlanma veya “disproporsiyonla” sonlanmalıdır. Kombinasyonla

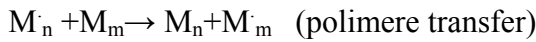
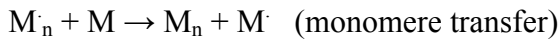
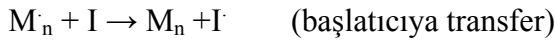
sonlanma iki radikalın zincir uçlarının birleşmesiyle gerçekleşir, kombinasyonla sonlanma tepkimesi şöyle gösterilebilir:



Disproporsiyonla sonlanma ise, bir hidrojen atomunun polimer radikalının birisinden diğerine geçmesiyle gerçekleşir. Bu halde hidrojen kaybeden radikalın zincir ucunda bir çift bağ meydana gelir. Diğer radikalık zincir ucu ise hidrojen katılmasıyla doymuş bağ oluşturur. Disproporsiyonla sonlanma tepkimesi şöyle gösterilebilir.



Katılma polimerizasyonlarında bu temel tepkimeler yanında zincir transfer tepkimelerinin olabileceği gösterilmiştir. Büyümekte olan polimerik radikaller; aktifliğini, tepkime ortamında bulunan, monomer başlatıcı, çözücü ve ölü polimere aktarabileceği bulunmuştur.



İyonik katılma polimerleşmesi

Katılma polimerizasyonunda; başlatıcıya bağlı olarak, başlama basamağında, başlatıcı ile monomer reaksiyonu sonucu oluşan aktif uç iyonik karakterde ise, büyüyen zincir ucu iyonik (anyonik veya katyonik) olarak katılmaya devam eder ve zincir iyonunun karakterine bağlı olarak (anyonik veya katyonik) olarak devam eder.

Anyonik polimerizasyonda; başlatıcı olarak genelde, alkali metaller, potasyum amit, alkil lityum ve *Grignard* bileşikleri kullanılır. Katyonik polimerizasyonda ise BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 , gibi *Fridel Craft* tipindeki katalizörler kullanılır.

3. AŞI KOPOLİMERLER

Polimer molekülleri ile aktif polimer zincirleri arasında yürüyen zincir transfer tepkimelerinin meydana gelmesinin; polimer moleküllerinde dallanmaya yol açabileceği ilk defa 1937 de Flory tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra 1946 yılında Carlin ve Shakspeare tarafından saptanmıştır [16].

Bu durumda elde edilen polimer moleküllerinde, ana zincir ile yan dallar farklı bileşimlerdedir, yani bir “aşı kopolimer” dir. Aşı kopolimerde; yeni polimerik birimler ana polimer zincirlerine yan dallar halinde bağlanır ve böylece bir dallanmış yapı meydana gelir ve hiçbir zaman doğrusal bir yapı oluşmaz.

Aşı kopolimerde, ana zincirde ve yan zincirlerde yer alan monomer (merler) türlerinin sayısına bağlı olarak çok değişik yapılarda aş kopolimer elde etmek mümkündür.

İki farklı monomerin kopolimerleşmesinden elde edilen bir rastgele kopolimer, genellikle homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirken bir aş kopolimer kendisini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirir. Bu nedenle aş kopolimerin polimer kimyasında yeri son derece önemlidir.

3.1.Aşı Kopolimerleşme Yöntemleri

Aşı kopolimerleşme yöntemlerinin temeli bir makromolekül üzerinde aşlamayı başlatabilecek aktif merkezleri oluşturmaya dayanır. Bu merkezler bir serbest radikal anyonik veya katyonik merkez veya kondenzasyon polimerleşmesini başlatabilecek bir kimyasal grup da olabilir. Ana polimer zincirinde aktif merkezlerin oluşturulmasında çeşitli yöntemler uygulanır, bu yöntemler;

- Ana Polimere Radikal Etkisi
- Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu
- Redoks Tepkimeleri

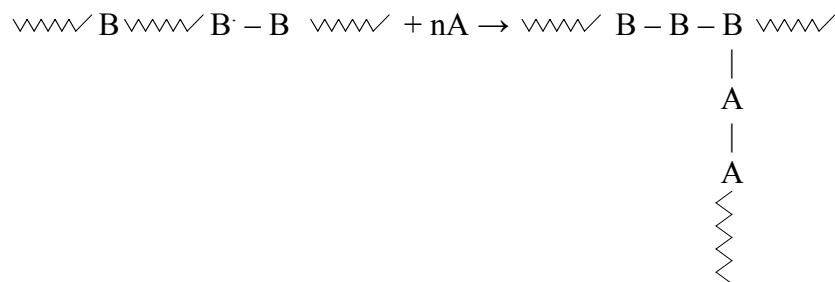
- Fotokimyasal Yöntem
 - İyonlaştırıcı Işıklar
 - Diğer Yöntemler
- olarak sıralanabilir.

3.1.1. Ana polimere radikal etkisi

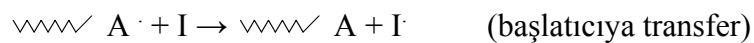
Ana polimere radikal etkisi ile aşırı kopolimer eldesi, zincir transfer tepkimelerinden veya doymamış polimere radikal etkisinden yararlanılarak gerçekleştirilir.

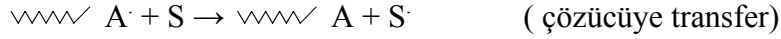
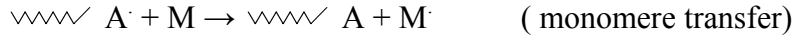
a) Zincir transfer tepkimeleri : Bir serbest radikalın bir polimer zincirinden bir atom (hidrojen) kopararak aşılama için uygun aktif merkez oluşturmaya dayanır. Serbest radikal büyüyen bir polimer zinciri olabileceği gibi bir başlatıcıdan gemli radikaller de olabilir.

Bir makro molekülde, radikalik aktif merkezin oluşması, canlı bir polimer ile aşılması gereken bir makro molekül arasında cereyan eden zincir transfer ve elde edilen aşırı kopolimer tepkimelerini genel bir stokiyometrisi olarak şöyle gösterilebilir.



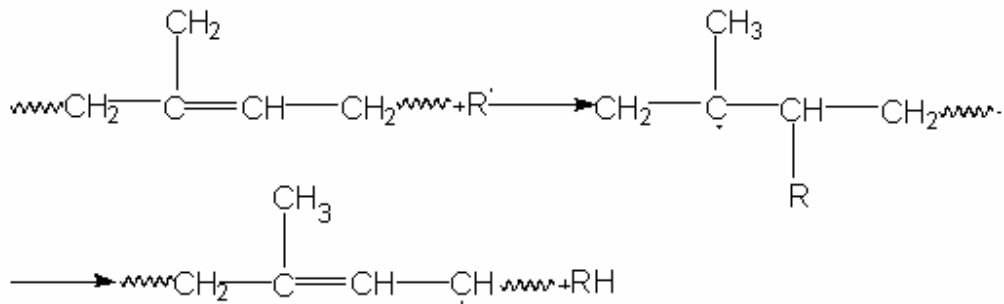
Zincir transfer tepkimelerinde gözlenen radikal transferi, monomer, başlatıcı, çözücü ve ölü polimer ile polimerik radikal arasında olur.





I,S,M sırasıyla başlatıcı, çözücü, monomer moleküllerini gösterir. Aşı kopolimerleşmede sorumlu olan son tepkimedir.

b) Doymamış polimere radikal etkisi : Burada aşılama istenen makro molekülün çift bağ içermesi gerekmektedir. Aşılama için aktif merkez oluşması, polimerizasyon ortamında serbest radikallerin bulunması ile meydana gelir. Bu serbest radikal ana polimerin çift bağının kırılmasına neden olur. Bu çift bağ kırılması sonucu bir serbest makro radikal oluşur ve aşılama; oluşan aktif merkezin üzerinden yürür. Doymamış polimerlerin radikal etkisi ile aşılmasına poli(izopren) örnek olarak verilebilir.



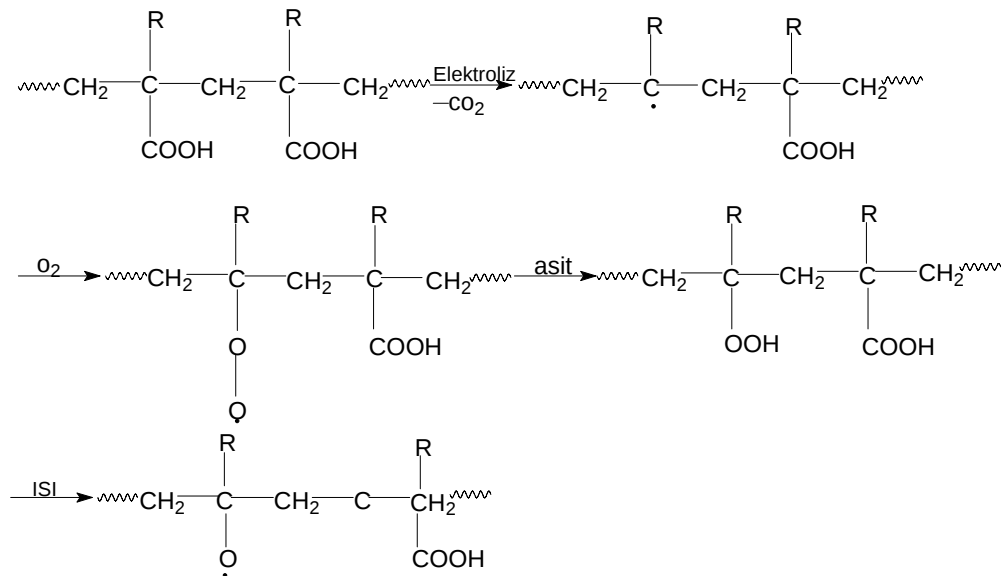
Tepkimeden görüldüğü gibi aşılama iki merkez üzerinden yürüyebilir. Bu yolla yapılan aşılama zincir transfer tepkimelerinden yararlanarak yapılan aşılama daha kompleks bir özellik gösterir. Bu nedenle doğal ve sentetik kauçuk gibi ana zincir üzerinden çift bağ bulunduran polimerler aşı kopolimerlerin eldesinde yaygın olarak kullanılmıştır[17].

3.1.2. Ana polimerin hidroperoksidasyonu

Aşı kopolimer hazırlamanın diğer bir yolu da, polimer zinciri boyunca rastgele pozisyonlarda hidroperoksit gruplar oluşturmaktır. Aşı kopolimerizasyon, hidroperoksit gruplarının ısı veya redoks yoluyla aktif hale gelmesi sonucu başlatılabilmektedir.

Polimer zinciri boyunca hidroperoksit grupları oluşturma'nın çeşitli yolları vardır. En basit yöntemlerden birisi, uygun yan grupların doğrudan oksidasyonudur. Bir polimerin, kararlı makromoleküler peroksitler vermesi yapısıyla yakından ilgilidir. Polistirenin peroksidasyonu sonucu çok az hidroperoksit grubu oluşurken, Poli(p-izopropil stiren) de çok iyi bir verim elde edilmiştir[18].

Hidroperoksit oluşturmada elektroliz de kullanılabilir. Polimerik asitler elektroliz edilirse ana zincir üzerinde radikaller oluşur. Serbest radikallerin oksijenle birleşerek daha sonra hidroperoksitler oluşturmaları ile yan hidroperoksit grupları içeren polimer elde edilir. Bu polimerin monomer yanında ısıtılması ile aşı kopolimer elde edilir [19].



3.1.3. Redoks tepkimeleri

Aşı kopolimerizasyonda, ana polimer zincirlerinde aktif merkezlerin oluşturulmasında, redoks sistemlerinden yararlanılması da mümkündür.

Redoks sistemleri, iki veya daha fazla maddeden oluşan ve bunların etkileşimi ile radikal üreten sistemlerdir. Çok sayıda redoks sistemi bilinmekte ve her geçen günde yenileri eklenmektedir.

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

İndirgen olarak alkol kullanıldığı zaman tepkime şöyledir:



Bu tepkimede,

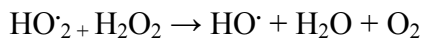
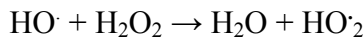
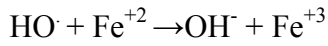
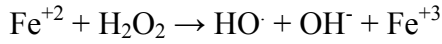
Ce^{+4} : Sulu çözeltideki Ce(IV) kompleksini gösterir.

RC^*HOH : Serbest radikali gösterir.

İndirgen olarak polivinil alkol gibi polimerik bir indirgen kullanılırsa ve tepkime bir vinil monomeri yanında yapılırsa aşı kopolimer elde edileceği araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür. Böylece seryum amonyum nitrat kullanılarak düşük molekül ağırlıklı poli vinil alkol üzerine, akrilamit, akrilonitril ve metil metakrilat aşılması bu yolla yapılmıştır [20].

Potasyum permanganat- okzalik asit [21] ve demir(II)- hidrojen peroksit [22] redoks sistemleri de aşılama çalışmalarında kullanılmıştır.

Demir (II)- hidrojen peroksit redoks sistemi için cereyan eden reaksiyonlar şöyledir:

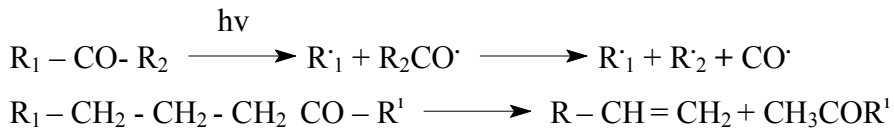


Aşı kopolimerizasyonu başlatan radikaller $\cdot\text{OH}$ ve $\text{HO}_2\cdot$ radikalleridir. Bu nedenle aşılama zincir transfer tepkimeleri üzerinden yürür.

3.1.4. Fotokimyasal yöntem

Görünür bölge veya ultraviyole bölgesinde ışın absorpsiyonu yapan bir molekülün enerjisi artar. Enerji bakımından zenginleşen böyle bir molekül; ya serbest radikal verecek şekilde ayrışır ya da enerjisini tekrar yayar. Polimer molekülleri söz konusu ise oluşan serbest radikaller aşı kopolimerizasyonu başlatmasında kullanılabilir.

Çoğu kez düşük enerjili ışınlarla polimerlerde bağ kopması, ortama ışığa duyarlı bir madde (photosensitizer) eklenmesi ile kolaylaştırılır. Alifatik ketonlar faydalı sensitizerlerdir. Gaz fazında ve çözeltide bunların fotolizleri, aynı zamanda olan şu iki reaksiyon ile gösterilmiştir.

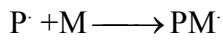
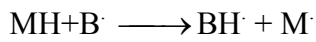
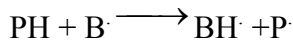
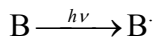


Birinci reaksiyonda serbest radikaller oluşur. İkinci reaksiyonda; moleküller bir olefin ve daha düşük karbonlu bir keton vermek üzere karbonil gruplarına göre α - β konumunda parçalanabilir. Bu da serbest radikallerin oluşması ile gerçekleşir.

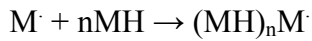
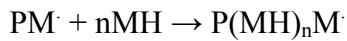
Guillet ve Norrish, karbonil grubu içeren vinil monomerlerinin ışınlama ile makromoleküller serbest radikaller oluşturabileceğini, oluşan makromoleküller serbest radikallerin blok ya da aşı kopolimer eldesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [23].

Ultraviyole ışınları yardımıyla aşı kopolimer oluşma mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir

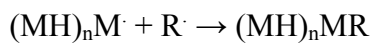
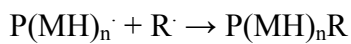
1.Başlama Basamağı



2.Gelişme Basamağı



3.Sonlanma Basamağı



B: Başlatıcı

PH: Polimer

MH: Monomer

R $\cdot$: Radikal

Karbon- halojen bağları gibi ışınlamaya karşı duyarlı bağlar bir polimer içerisinde oluşturulup daha sonra bu polimerin monomer yanında ışınlaması da aşı kopolimer eldesinde kullanılabilir[24].

3.1.5. İyonlaştırıcı ışınlr

Aşı kopolimer eldesinde, polimer zincirleri üzerinde aktif merkezlerin oluşturulmasında iyonlaştırıcı ışınlardan da yararlanılır. Yöntem değişik şekillerde uygulanabilir.

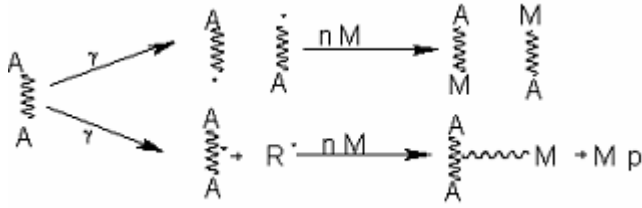
i) Bir polimerin bir monomer yanında vakumda doğrudan ışınlaması,

ii) Bir polimerin havada peroksi veya hidroperoksi grupları oluşturmak üzere ışınlaması, daha sonra bir monomerle etkileştirilmesi,

iii) Bir polimerin vakumda ışınlaması, böylece oluşan radikallerin daha sonra bir monomerle etkileştirilmesi,

iv) İki farklı polimerin vakumda birlikte ışınlaması.

i) İyonlaştırıcı ışınlardan yararlanarak aşı kopolimer eldesinde, bir polimerin monomerle birlikte vakumda ışınlamasıyla yapılabilir. şu tepkimelerle gösterilebilir, 3.8.a ve 3.8.b;



R: Ayrılmış küçük molekül veya H^+ olabilir

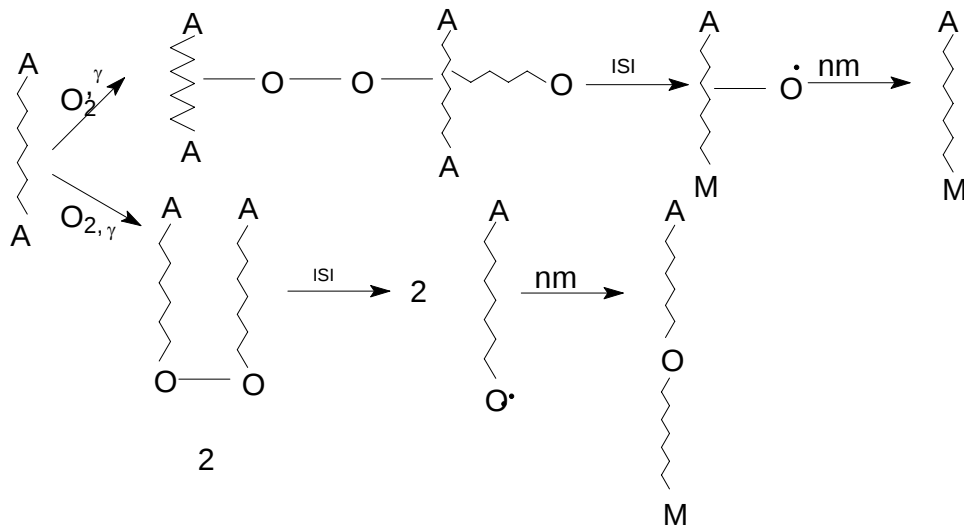
Mp: Ayrılmış küçük molekül.

Bu yolla oluşan polimer aşırı(veya blok) kopolimerdir.

Eğer ana polimer, ışın etkisi ile degradasyona girebilecek bir polimer ise tepkime 3.8.a meydana gelir, elde edilen polimerde bir blok kopolimerdir. Eğer ana polimer çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer ise 3.8.b tepkimesi meydana gelir ve elde edilen ürün bir aşırı kopolimerdir.

Her iki durumda da ortamda bulunan M monomeri ışın etkisi ile altında kalacağından homopolimerleşme söz konusudur.

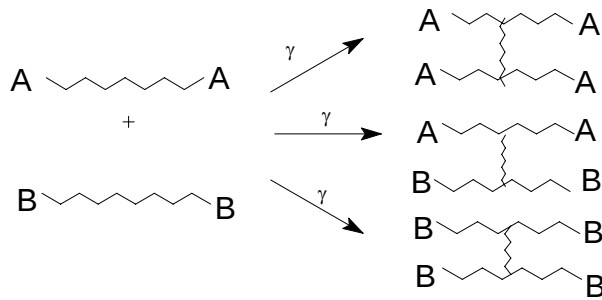
ii) Polimerin hava yada oksijenli ortamda ışınlanması peroksit veya hidroperoksit oluşumuna bağlı olarak iki durum gösterir. Peroksit bağların oluşması söz konusu ise 3.9 tepkimeleri sonucu blok veya aşırı kopolimer elde edilir.



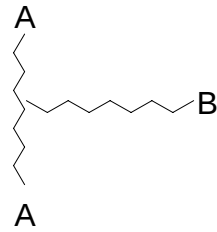
Ana polimerin degradasyonu veya çapraz bağlanmaya girebilir türde olmasına bağlı olarak blok veya aşırı kopolimer meydana gelir.

iii) Polimerin, oksijensiz ortamda ışınlanması ile aktif hale geçebilir. Böyle bir ortamda monomer katılırsa aşırı kopolimer elde edilebilir. Bu yöntemle oluşan radikaller uzun süre canlı kalırlar. Aşılama etkinliği canlı radikallerin sayısına bağlıdır.

iv) Çapraz bağ vermeye yatkın veya daha fazla türde polimer karışımını ışınlanması ile aşırı kopolimer elde etmek mümkündür, aşılama tepkimeleri şöyle gösterilebilir:



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



3.1.6. Diğer yöntemler

Aşırı kopolimer eldesini, iyonik mekanizmadan faydalanarak da gerçekleştirmek mümkündür. Katyonik polimerizasyonu başlatmada karbonyum iyonları rol oynarken, anyonik polimerizasyon karbonyum iyonları ile yürür.

Mekanik işlemlerden (öğütme, çığneme vb.) geçirilen bir polimerde bağ koparak serbest radikal taşıyan zincirler oluşur. Bu esnada ortamda monomer bulunuyorsa, blok kopolimerizasyon reaksiyonlara yol açar ve blok kopolimer elde edilir. İki değişik türde polimer karışımı mekaniksel işlemde geçirilirse, iki farklı türde radikalik polimer zincirleri oluşur. Bu iki farklı radikalik zincirlerin birleşmesiyle blok kopolimer oluşur.

Mekaniksel işlemde geçirilen karışım polimer-monomer ve polimer-polimer ise blok kopolimer yanında, zincir transfer tepkimeleri nedeniyle aşırı kopolimerler elde edilir. Ürün blok ve aşırı kopolimerin karışımını içerir. Anak blok kopolimer miktarı aşırı kopolimere göre çoğu kez daha fazla olduğu için bu yöntem blok kopolimer eldesi için daha uygun görülmektedir.

Kondensasyon polimerizasyonundan da yararlanarak aşırı kopolimer elde etmek mümkündür. Karboksil, amin, hidroksil ve ester grupları taşıyan polimerler de, polimer molekülleri arasında kondensasyon reaksiyonları gerçekleşebilir. Blok ve aşırı kopolimer elde edilir. Fonksiyonel grupların zincir boyunca veya zincir sonunda olmasına göre ürün blok veya aşırı kopolimer olmaktadır.

Aromatik amino grubu içeren polimerlerden de faydalanarak aşırı kopolimer elde etmek mümkündür. Polistirenin aşırı kopolimerizasyona hazırlanmasında aromatik halka üzerinde radikalik aktif merkezin oluşması; polistirenin nitrolanıp daha sonra indirgenmesi ile aromatik amino grubu içeren bir polimer elde edilir. Bu amino grubunun diazolanmasıyla polimerik bir diazoniyum tuzu elde edilir. Bu tuzun, demir (Fe^{+2}) ile tepkimesi sonucu aşırı kopolimerizasyonu başlatabilecek polimer radikaller oluşur [25].

4. POLİMERİK MEMBRANLAR

4.1. Membranların Tanımı ve Sınıflandırılması

Membranlar iki fazı birbirinden ayıran ve seçici geçirgen davranan bariyerlerdir [26]. Bu tanım membranların yapısı ve fonksiyonları konusunda bilgi vermez..

Başka bir deyişle membran, çoğunlukla ince bir katıdan oluşan geçirici ya da yarı geçirici faza denir [27]. Bu faz besleme ve ürün arasında ayırım için bariyer gibi davranır, ve aktarılan çeşitli türlerin bağıl hızlarını kontrol eder, ayırmayı sağlar.

Membranların, daha anlaşılır boyutlarda tanımlanabilmesi amacıyla çeşitli özellikler göz önüne alınarak sınıflandırma yapılır [28].

Membranlar doğal yapılarına göre;

A.Doğal membranlar

B. Sentetik membranlar

Olmak üzere iki temel gruba ayrılırlar. Doğal membranlar yaşamımız için önemli olan ve canlı-cansız türlerde bulunan membranlardır.

Sentetik membranlar ise kimyasal yapıları göz önüne alınarak organik veya inorganik olabildikleri gibi morfolojik yapılarına göre de aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

I.Heterojen membranlar

-Simetrik

-Asimetrik

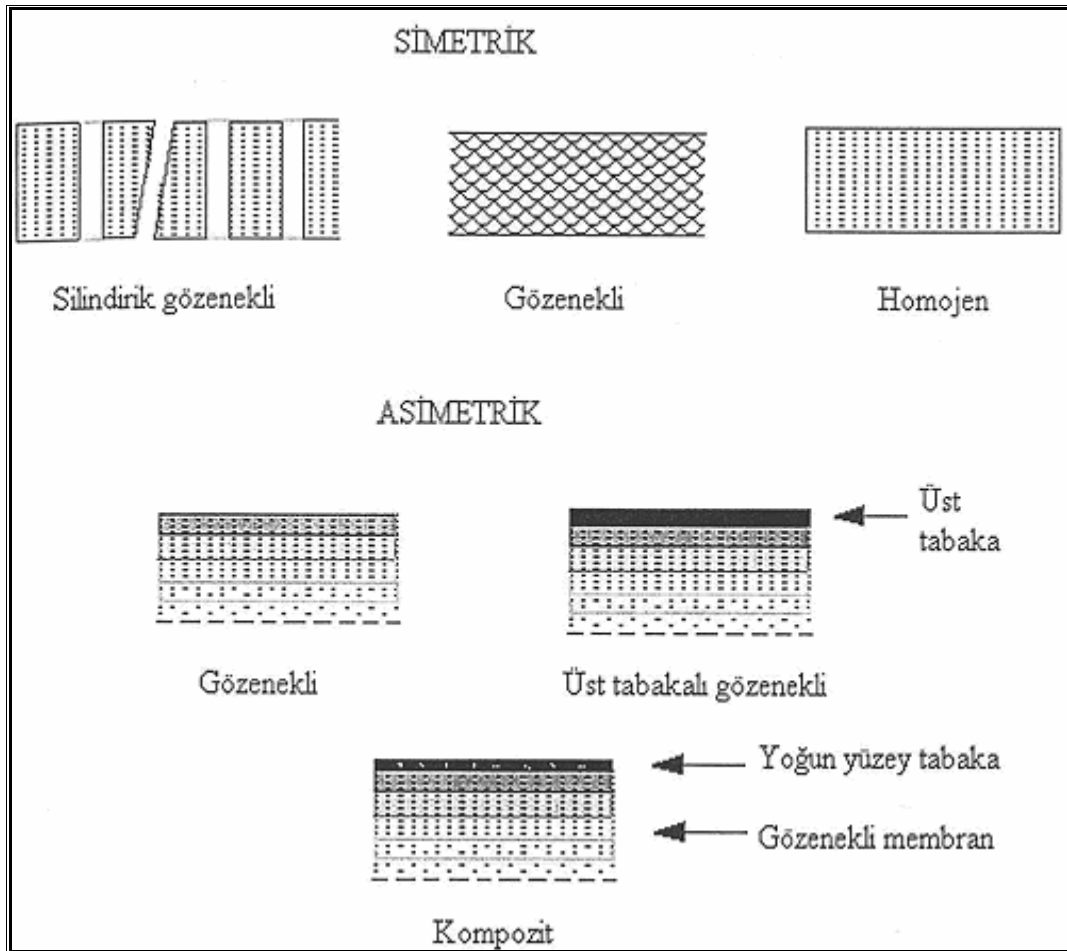
II.Homojen membranlar

-Kati

-Sıvı

III.Elektrikçe yüklü membranlar

I.Heterojen Membranlar: Heterojen membranlar simetrik veya asimetrik yapıda olabilirler.(Şekil 4.1)



Şekil 4.1. Heterojen membran kesitlerinin şematik gösterimi

Simetrik membranlar; gözenekli veya gözeneksiz olmalarına bakılmaksızın 10 ile 200 μm arasında kalınlığa sahiptirler ve kütle transferi membranın toplam kalınlığı tarafından belirlenir; membran kalınlığı azaldıkça geçiş hızı artar.

Membranlar düzgün bir yapıya sahiptirler ve genellikle aşağıdaki yöntemlerle üretilirler.

- Sinterleme yada germe
- Döküm (iyon değiştirici membranların ve pervaporasyonda kullanılan membranların üretiminde)
- Faz dönüşümü ve aşındırma (Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve diyalizde kullanılan gözenekli membranların üretiminde)
- Buharlaştırma (Gaz geçişi ve pervaporasyon için difüzyon fonksiyonlu membran üretiminde)

Mikrogözenekli membranlar, tüm simetrik membranların en basitidir. Bu tip membranlar ilk olarak fitrasyonda kullanılmış ve daha karmaşık ayırma yöntemlerinde yapı olarak bunlara benzeyen sıvı membranlar kullanılmıştır.

Mikrogözenekli membranlar gözenekleri ile tanımlanmakta ve ayırm; eleme mekanizması ile gerçekleşmektedir. Bu membranların üretiminde materyal olarak seramikler, metaller ve polimerler kullanılmaktadır. En basit olan seramik kalıplama ya da sinterleme ile üretilmektedir. Polimerik membranların üretilmesinde diğer basit bir yöntem püskürtme ve germedir. Ancak germe de polimerik filmin kısmi yırtılmaları oluşabilmektedir. Düzgün silindirik gözenekli, mikrogözenekli membran üretiminde aşındırma yöntemi kullanılmaktadır.

Asimetrik membranlar; endüstriyel alanda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kalınlıkları 0.1 ile 0.5 μm arasında değişen bir deri tabakası içerirler ve toplam kalınlıkları 50 ile 150 μm arasında değişir. Bu tip membranlar bulundurdıkları düşük kalınlıktaki deri tabakası ile özelliklerini birleştirerek çok üstün özelliklere sahip olabilirler.

Asimetrik membranlar;

- Gözenekli asimetrik membranlar
- Üst tabakalı gözenekli asimetrik membranlar
- Kompozit asimetrik membranlar

olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır.

Genel olarak asimetrik membranlar difüzyon membranları sınıfındadır ve ters osmoz, gaz geçişi ve pervaporasyonda kullanılır. Bununla birlikte kompozit membranlar ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonda da kullanılabilir.

II.Homojen Membranlar: Homojen membranlar yoğun ve devamlı bir film tabakasından oluşan, yapılarında gözenek bulundurmayan, katı veya sıvı yapıda olabilen membranlardır. Homojen membranlarda kütle transferi oldukça yavaştır bununla beraber bu özellikleri onlara seçiciliklerinin yüksek olması gibi büyük bir avantaj sağlar. Gaz ayırımı, pervaporasyon, kanın oksijenlendirilmesi, kontrol ilaç salınımı gibi bir çok alanda kullanılırlar.

Homojen membranlar, metal, polimer ve sıvı membranlar olarak gruplandırılabilirler.

Homojen metal, polimer membranlar levhalar veya içi boş lifler şeklinde hazırlanır. Bu tür membranların en önemli uygulama alanı gaz ayırma ve membranlı destilasyondur.

Homojen sıvı membranlar, yüksek aktarım hızına sahip oldukça seçici membranlardır. Emülsiyon tipi ve sabit sıvı membranlar olmak üzere iki şekilde hazırlanırlar. Birbirleriyle karışmayan iki fazdan emülsiyon oluşturulup üçüncü bir faza dağıtılarak elde edilen emülsiyon tipi membranlar, organik maddeleri (aromatik, parafinik hidrokarbonlar) ve metal iyonlarını ayırmada kullanılırlar. Sabit sıvı membranlar ise gözenekli bir yapı içine sıvı membranın doldurulması ile elde edilirler ve metal iyonlarını ayırmada kullanılırlar.

III. Elektrikçe Yüklü Membranlar: Pozitif ve negatif yük taşıyan, oldukça şişmiş jellerdir. Sabit pozitif yük taşıyanlar anyon değiştirici, sabit negatif yük taşıyanlar ise kation değiştirici membran olarak davranırlar ve karşıt iyonları uzaklaştırmada kullanılırlar. Polimer matriksinde iyon değiştirici bir maddenin dağıtılmasıyla veya iyonik monomerin film oluşturacak şekilde polimerleştirilmesi ile elde edilirler.

4.2. Polimer Membranların Üretim Teknikleri

Membran hazırlamada kullanılabilecek çok sayıda sentetik materyal bulunmaktadır. Bu materyaller inorganik (seramik, cam, metal) ve organik (polimerler) olabilmektedir. Membranın kullanım amacına göre değişik yöntemler ile hazırlanması mümkündür[29].

Polimer membranlar hazırlama tekniğine bağlı olarak değişik özelliklerde hazırlanabilirler. Membranlara yapısal özellik kazandırmada etkin olan hazırlama yöntemleri;

- Faz dönüşümü
- Sinterleme
- Germe-çekme
- Işınla-aşındırma
- Plazma polimerizasyonu'dur.

4.2.1. Faz dönüşümü

Bu yöntemde membranın hazırlanacağı polimer uygun bir çözücüde çözülür ve hazırlanan çözelti ince bir film halinde yayılır. Çözücü buharlaştırılarak veya başka bir çözücü ile ekstrakte edilerek polimerik materyalin film halinde çökmesi sağlanır. Çökelme işlemi dört yolla yapılabilir:

1. Buhar fazda çökelme: Buhar fazında çökelme ile membran eldesinde polimer çözeltisi üzerine çöktürücünün buhar fazında difüzyonu ile membran elde edilir.

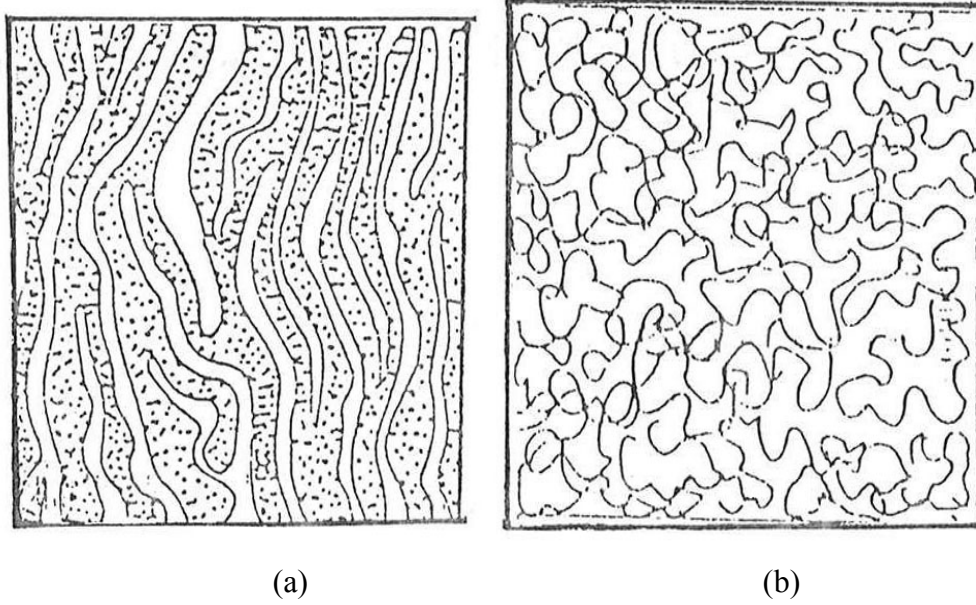
Gözenekli membran deri tabakası içermez, gözenekler rastgele dağılmış durumdadır. Gözenek büyüklüğü, sıcaklığın değiştirilmesi ile veya polimer derişiminin değiştirilmesi ile düzenlenir.

2. Kontrollü buharlaştırma ile çökürme: Bu yöntemde; polimer kolayca buharlaşabilen iyi çözücü ve zayıf çözücü karışımında çözülür. Buharlaşma sırasında karışım daha yüksek çöktürücü içeriğine kaydığında polimer çöker. Polimer çözeltisinin üst tabakasından çözücünün hızla buharlaşması sonucunda deri tabakalı asimetrik membran elde edilir.

3. Daldırılarak çökelme: Membran çöktürücü banyoya, döküm yapılarak hazırlanan filmin daldırılması ile hazırlanır. Polimer, çözücü kaybı ve çöktürücünün difüzyonu ile çöker.

4. Termal çökelme: Polimer yüksek sıcaklıkta bir çözücü-çöktürücü karışımında çözülür. Sıcaklığın düşmesi ile çözelti karasız hale gelir ve gözenekli bir yapı oluşur. Polimer çözeltisinden, çözücünün buharlaştırılması önlenmezse membran üzerinde bir deri tabakası oluşur.

Faz dönüşümü ile elde edilen membranlar parmaksı ve süngersi yapı gösterirler (Şekil 4.2). Parmaksı yapılar tuz tutmazlar, hidrodinamik geçirgenlikleri fazladır. Süngersi yapılar ise iyi tuz tutma yeteneğine sahiptirler ve mekanik dayanımları iyidir. Deforme olmadan ve sıvı geçirgenlikleri değişmeden 100 atm basınca kadar çalışabilirler.



Şekil 4.2. Polimerik membranlarda parmakı (a) ve süngersi (b) yapıların şematik görünümü

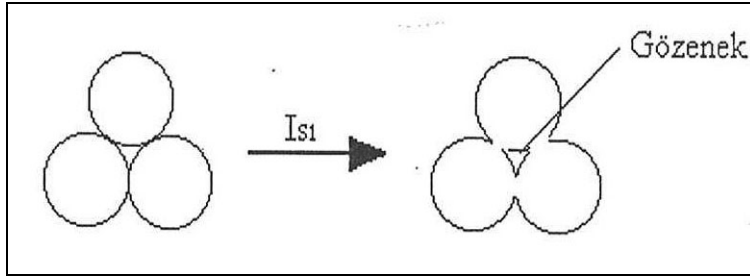
Kullanım amacına uygun gözenek ve morfolojik yapıda faz dönüşümü membranları elde edebilmek için bazı parametreler göz önüne alınmalıdır. Bu parametreler,

- a. Polimer derişimi
 - b. Çözücü
 - c. Çöktürücü
 - d. Çökelme hızı
 - e. Polimer çözücü-çöktürücü etkileşimleri ve parametreleri
 - f. Buharlaşma süresi
 - g. Sıcaklık
 - h. Plastikleştirici
- olarak sıralanabilir.

4.2.2. Sinterleme

Bu yöntem, inorganik ve organik materyaller kullanılabilen, gözenekli membran oluşturan oldukça basit bir yöntemdir. Yöntemde, belli boyuttaki partiküllerden

oluşan tozlar preslenir ve yüksek sıcaklıkta sinterlenir. Gerekli sıcaklık kullanılan materyale bağlıdır. Sinterleme esnasında birbiri ile temasta olan partiküllerin arayüzleri kaybolmaktadır. Şekil 4.3 de sinterleme ile şematik olarak hazırlama işlemi gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Sinterleme işleminin şematik gösterimi

Sinterleme , politetrafloroetilenden membran hazırlamak için oldukça uygun bir yöntemdir. Çünkü kimyasal ve termal olarak dirençli bir polimerdir ve çözünmez. Bu amaçla kullanılacak tüm materyallerin sinterleme için, termal ve mekaniksel kararlılıkları (özellikle inorganik materyallerde) önemlidir.

4.2.3. Germe çekme

Homojen bir polimer filminin gerilerek kısmen kristallendirme yöntemidir. Toz polimerden membran çekilir ve çekme yönüne dik yönde gerilir. Bu yöntemle elde edilen membranlarda gözenek büyüklüğü ve dağılımı oldukça geniş ve homojendir.

Yöntem sadece kristal veya yarı kristal polimerik materyaller için kullanılır ve membranların gözeneklilikleri sinterleme ile elde edilenlere kıyasla çok yüksektir(%90'a kadar gözeneklilik elde edilebilir).

4.2.4. Işınla aşındırma

Düzgün gözenekli membranların hazırlanmasında kullanılan ve membranların iki basamakta elde edildiği bir yöntemdir. Birinci basamakta polimer filmi α -

parçacıkları ile ışınlanarak zayıflatılır. İkinci basamakta da zayıflatılan noktalar kimyasal yolla aşındırılırlar. Bu teknikle elde edilen membranlar mükemmel bir gözenek boyutu ve dağılımı gösterirler.

4.2.5. Plazma polimerizasyonu

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

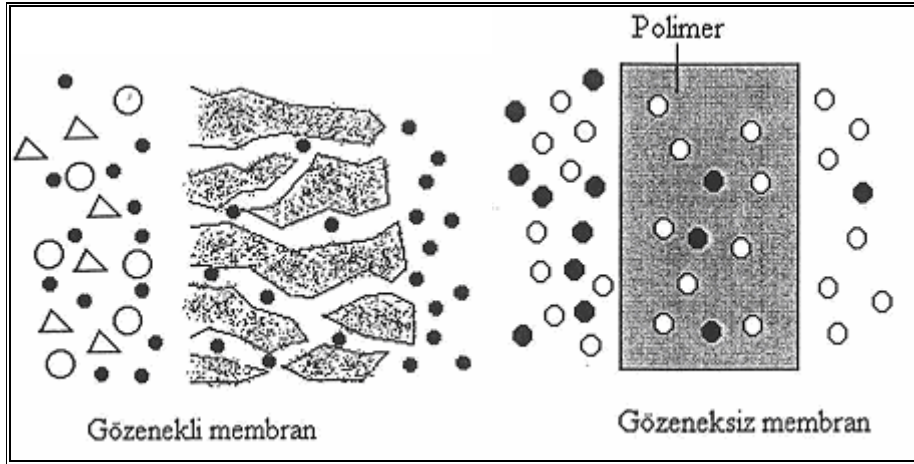
4.3. Membran Karakterizasyonu

Günümüzde membranların endüstride kullanımının artması ile birlikte, problemlerde artmakta ve uygulanacak ayırma yöntemi için, özel membranlar geliştirme yönünde çalışmalar sürdürülmektedir. Bir membran oluşturulduktan sonra, yapısı aydınlatılacak şekilde karakterizasyonun yapılması gereklidir[29]. Böylelikle membranın hangi ayırma yöntemi için uygun olduğu belirlenebilmektedir. Membran oluştururken, bir parametredeki küçük bir değişim, membran yapısını değiştirerek, membran performansını etkilemektedir.

Membran karakterizasyonu, membranın yapısal ve morfolojik özelliklerinin tespiti için çok önemlidir. Membranın gözenek boyutu, gözenek boyutu dağılımı, serbest hacmi, kristallliği gibi özellikleri, membranın ayırma yeteneğini belirlemektedir. Genellikle membranların karakterizasyonu gözenek boyutu düştükçe daha zor olmaktadır. Gözenek boyutuna göre değişik karakterizasyon yöntemleri vardır. Bu açıdan membran karakterizasyonunu gözenekli ve gözeneksiz membranların karakterizasyonu eklinde ikiye ayırmak mümkündür. Şekil 4.4.'de gözenekli ve gözeneksiz membranın şematik gösterimi bulunmaktadır.

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları gözenekli membranlardır ve bir çok teknikte karakterize edilebilirler. Gözenek büyüklüğüne göre, makrogözenekli (>50 nm), mezogözenekli ($2\text{nm} < \text{gözenek boyutu} < 50\text{nm}$), mikrogözenekli ($< 2\text{nm}$)

membranlar bulunmaktadır. Mikrofiltrasyon membranları makrogözenekli ve ultrafiltrasyon membranları mezogözenekli üst tabakaya sahiptirler. Parçacık veya moleküller, gözeneklere girip, buradan geçtikleri için öncelikli olarak gözenek boyutu ve dağılımı tespit edilmelidir.



Şekil 4.4. Gözenekli ve gözeneksiz membranın şematik gösterimi

Pervaporasyon ve gaz ayırımında yapı gözeneksiz olduğu için membran materyali geçişi etkiler. Membran hazırlamada kullanılan polimer materyalinin morfolijisi (kristal, amorf, camsı) geçişi direkt olarak etkiler. Polimerik materyal ile çözücü ve çözünenin etkileşimi, sıcaklık, bileşim gibi faktörler segmental hareketleri çok etkilemektedir. Sonuç olarak, sıcaklık, bileşim gibi faktörler değişiyorsa, membran özellikleri de değişebilmektedir.

4.3.1. Geçirgenlik

Membran geçirgenlikleri ayırma tekniğine göre farklılıklar gösterir. Çözücü ve belli bükülükteki çözünen türler, çeşitli sürücü kuvvetler etkisinde membrandan geçirilirler. Tutulan parçacıklar küçük moleküllerden, koloidal parçacıklara kadar değişebilir. Gerçek ayırma moleküllerin şekil ve büyüklüklerine göre birbirinden ayrıldığı bir eleme mekanizması gibi düşünülebilir. Membranların su geçirgenliği sürücü kuvvetlerle orantılıdır.

4.3.2. Gözenek büyüklüğü dağılımı

Gözenekli membranların yüzeyindeki gözenek büyüklüğü ve dağılımının değerlendirilmesinde en çok kullanılan yol “Tarama Mikroskobu” ile membranın gözenek yapısının incelenmesidir. Bu yolla elde edilen yüzey fotoğrafındaki gözenekler doğrudan sayılabilir.

4.3.3. Tuz tutma oranı

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

4.3.4. Membranların su absorpsiyonu

Membranlarda su absorpsiyonu, membran morfolofjisine göre, değişiklik gösterir. süngerimsi yapıdaki membranlar parmaksı yapılara göre daha fazla su absorplarlar.

Bir membranın içerdği su miktarı H_w aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$H_w = \frac{W - W_0}{W_0} \quad (4.1)$$

H_w : Membranın içerdği su miktarı

W_0 : Kuru membran kütlesi

W : Islak membran kütlesi

4.3.5. Mekanik özellikler

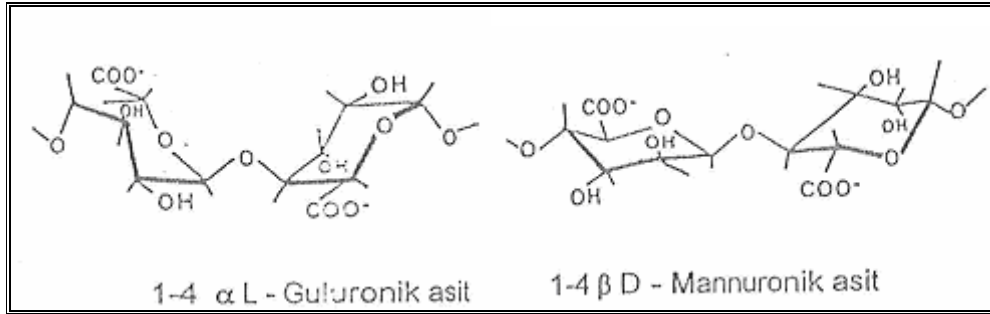
Membranların, genellikle basınç farkı altında çalıştırıldıklarından belli mekanik özelliklere sahip olmaları gerekir. Sistem üzerine uygulanan sürücü kuvvetlere uzun süreli direnç göstererek bir membran bileşimi hazırlamak üzere uygun polimer çözücü-çöktürücü derişimi seçilir.

Membranların mekanik özellikleri çeşitli yönlerde ölçüldüğünde değişmiyorsa izotropik, değişiyorsa anizotropik membran olarak adlandırılır.

5. ÇALIŞMADA KULLANILAN POLİMERLER

5.1. Aljinik asit

Kahverengi alglerin (phaeophyta) yapı taşı olan aljinik asit $\beta(1-4)$ -D-mannuronik asit ve $\alpha(1-4)$ -L-gluronik asit yapısında bir biyopolimerdir (Şekil 5.1). İlk kez 1880 yılında Stanford tarafından izole edilmiştir. Aljinatlar hidrofilik koloidal yapıda maddelerdir[30].



Şekil 5.1. Gluronik ve mannuronik asit içeren asitin yapısı

Aljinatların molekül ağırlıkları 12,000-190,000 arasında değişmektedir. Hazırlama yönteminin değiştirilmesiyle farklı molekül ağırlıklarına sahip aljinatlar elde edilmektedir [30].

Literatürde viskozite, molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi arasındaki ilişki aşağıdaki Çizelge 5.1 de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Aljinik asitin molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi

Aljinat tipi	Molekül ağırlığı	Polimerizasyon derecesi
Düşük viskoziteli aljinatlar	12,000-80,000	60-400
Orta viskoziteli aljinatlar	80,000-120,000	400-600
Yüksek viskoziteli aljinatlar	120,000-190,000	600-1000

Nelson ve Cretcher, 1930 yılında aljinik asitin yapısında D-Mannuronik asitin olduğunu, 1955 yılında Fischer ve Dörfel ise mannuronik asit(m) ile birlikte guluronik asidin varlığını da saptamışlardır[4]. Aljinatlar blok polimer yapısındadır ve farklı kısımları M blokları, G blokları ve MG blokları olarak adlandırılır. Blokların kompozisyonu aljinik asidin yetiştiği bölgeye, aljinik asit türüne, mevsim ve coğrafi bölgeye göre değişmektedir[6,24,30,31].

Aljinik asit suda çözünmez, fakat amonyum ve alkali tuzları soğuk suda çözünerek viskoz çözelti oluşturur. Tüm toprak alkali metaller ve 3. grup metaller, suda çözünür aljinat tuzlarının çözeltilerine ilave edildiğinde çökelti oluştururlar[30,32].

Aljinat çözeltilerinin viskozitesi aljinat molekülünün uzunluğuna, yani monomerlerin sayısına bağlıdır. Uzun moleküller sahip aljinatlar yüksek viskoziteli olma özelliği gösterirler[33]. Soğuk suda çözünerek viskoz yapıya sahip olan aljinat çözeltilerinin akış özellikleri, fiziksel ve kimyasal değişkenlere bağlıdır [30]. Akış özelliklerini etkileyen fiziksel ve kimyasal değişkenleri şöyle sıralayabiliriz;

1-Fiziksel değişkenler:

a) Sıcaklık: Aljinat çözeltilerinin viskozitesi, diğer polisakkaritlerde olduğu gibi sıcaklık arttıkça azalır.

b) Kayma gerilimi: Seyreltik aljinat çözeltileri ve düşük molekül ağırlıklı aljinat ile hazırlanan çözeltiler Newtonian akış özelliği gösterir, buna karşılık yüksek molekül ağırlıklı aljinat ile hazırlana çözeltiler düşük konsantrasyonda bile Non-newtonian akış gösterir.

c) Molekül kütlesi: Aljinatın molekül kütlesi arttıkça viskozite artar.

d) Derişim: Çözeltideki aljinat konsantrasyonu arttıkça viskozluk artar.

e) Su ile karışan çözücülerin (alkol, glikoller, aseton vb.)ilavesi: Aljinat çözeltilerine artan miktarlarda su ile karışan çözücülerin ilavesi aljinat çözeltilerinin viskozitesinde artışa ve sonuçta çökmeye sebep olur.

2- Kimyasal değişkenler

a) pH'ın etkisi: Alkali pH, Aljinat çözeltilerinin viskozitesini düşürmektedir.

b) Yardımcı maddelerin ilavesi: Aljinat çözeltilerine koruyucu amaçla ilave edilen yardımcı maddeler (sodyum hekzametafozfat vb.) viskoziteyi düşürür.

c) Tek değerli tuzların etkisi: Aljinat çözeltilerine tek değerli tuzların (örn. NaCl) ilavesi viskoziteyi artırmakta veya düşürmektedir. Seyreltik aljinat çözeltisine NaCl ilavesi sonucu viskozite düşmektedir. Eklenen tuz konsantrasyonunun artması ile çökme başlamakta ve viskozite artmaktadır[34]. Ancak bu tuzların etkisinin, aljinatın kaynağına, derişimine, polimerizasyon derecesine ve kullanılan tek değerlikli tuzun tipine göre değiştiği bildirilmektedir.

d) Çok değerli katyonların etkisi: Çok değerli katyonlar (Mg^{++} hariç) aljinatlar ile iyon değişimi yaparak tepkimeye girerler. Aljinat çözeltisine katılan çok değerli katyon derişimi arttıkça kalınlaşma, jelleşme ve sonuçta çökme olayı görülmektedir.

e) Kuarterner amonyum bileşikleri: Sodyum aljinat gibi anyonik polimer katyonik amonyum bileşikleri ile çözünmeyen bir yapı oluşturur. Bu tepkime iki mekanizma ile önlenir.

1-pH, katyonik bileşiğin tepkimeye girmeyeceği seviyeye düşürülür.

2-Katyonik bileşiğin etkisini baskılayacak elektrolit tuz (NaCl gibi) ilave edilir.

Aljinat çözeltileri mikroroganizma üremesi sonucunda bozunur ve viskozluk azalır. Aljinatlar besin, kozmetik ve farmasötik amaçlı kullanıldığında, koruyucu olarak %0,1-0,2 oranında sorbik asit, sodyum benzoat, benzoik asit, salisilik asit, p-hidroksi benzoik asit esterleri ve potasyum sorbat kullanılmaktadır[34].

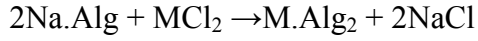
Aljinik asit gibi polisakkaritlerin serbest asit şekillerinin stabilitesi çok düşüktür[4,34]. Buna karşılık aljinik asit tuzları daha stabildir. Polimerizasyon derecesi 500 olan sodyum aljinatın 10-20 °C'de 3 yıl bozunmadan saklandığı bildirilmektedir. Yüksek polimerizasyon derecesine (600-1000) sahip sodyum aljinatın ise bozunduğu, özellikle yüksek sıcaklıklarda (50°C) ve nem varlığında depolimerizasyon hızının arttığı gözlenmiştir[4,30,34].

Aljinatların biyolojik olarak parçalandığı ve hiçbir organda birikmediği bildirilmektedir[6,33].

5.1.1. Aljinatların çok değerli katyonlarla tepkimesi ve jel oluşumu

Aljinatların en önemli özelliklerinden biri de jel oluşturmalarıdır [34]. Jel oluşturmak için kullanılan aljinat derişimi %0,5-2,0 arasında değişmektedir. İki ve çok değerli katyonlar (Mg^{++} hariç) aljinatlarla çapraz bağ yaparak tepkimeye girer. Çok değerli katyon tuzu, aljinat çözeltisine eklendiğinde çözeltinin özelliklerinde bir takım değişiklikler görülür. Bu değişiklikler viskozitenin artması, jel oluşumu ve çökmedir [4,34].

Katyon tuzu ve aljinat çözeltisi arasındaki tepkime aşağıda gösterilmiştir:



M: İki değerli katyon

İki değerli katyonların aljinata olan ilgisi seçicilik katsayısı (K) ile hesaplanmaktadır. Aljinat içindeki guluronik asit miktarı arttıkça, seçicilik artmaktadır.

$$K = \frac{[M_g][Na_l]}{[Na_g]^2[M_l]} \quad (5.1)$$

M:Katyon

g:jel

l:sıvı

Elde edildikleri kaynağa göre içerdikleri farklı iki algin, katyonlara olan ilgisi içerdikleri mannuronik asit ve guluronik asit miktarına göre değişmektedir [31].

Katyonlara karşı olan afinite aşağıdaki sıraya göredir:

L.digitata(mannuronikasitçezen):

Pb>Cu>Cd>Ba>Sr>Ca>Co>Ni>Zn>Mn>Mg

L.hyperborea(guluronikasitçezen):

Pb>Cu>Ba>Sr>Cd>Ca>Co>Ni>Zn>Mn>Mg

Aljinat çözeltisinin akışını, viskozitesini ve jel özelliklerini değiştirmek için en çok kullanılan iki değerli katyon kalsiyumdur. Jel oluşumu aljinat ile kalsiyum arasındaki iyon değişim sonucu olmaktadır [5].

Yüksek polimerizasyon derecesine sahip aljinatlar, daha az miktarda kalsiyum ile reaksiyona girerken, düşük polimerizasyon dereceli aljinatlar daha çok miktarda kalsiyum ile reaksiyona girer.

Guluronik asitçe zengin aljinatlar yüksek porozite özelliği gösterirler ve ısıya dayanıklı, sert fakat kolaylıkla kırılabilen jel oluştururlar. Jel oluşumu sırasında büzülme azdır ve kuruduktan sonra şişme görülmez. Mannuronik asitçe zengin aljinatlar ile hazırlanan jel ise daha yumuşak ve elastiktir, çok fazla büzülür ve porozitesi düşüktür. Isıya dayanıklılığı ise daha düşüktür.

5.1.2. Aljinik asit ve tuzlarının uygulama alanları

Aljinik asit ve tuzları besin endüstrisinde, tekstil ve kağıt sanayinde, tıp alanında, diş hekimliğinde, kozmetik ve farmasötik teknoloji alanında yaygın bir kullanım alanına sahiptir [4,5,6].

5.1.3. Aljinik asit ve tuzlarının sağlık alanında kullanılışı

Tıp alanında kullanılışı

Kalsiyum aljinatın cerrahi malzemelerde hemostatik özelliğinden dolayı kullanılmaktadır [6]. Ayrıca sodyum aljinat antasit özelliğe sahiptir.

Diş hekimliğinde kullanılışı

Diş tedavisinde dolgu maddesi olarak potasyum aljinat ve trietanolamin aljinattan yararlanılmaktadır[4,6].

Eczacılıkta kullanılışı:

Aljinik asit ve tuzları farmasötik teknoloji alanında oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

-Y/S tipi emülsiyonlarda, süspansiyonlarda stabilizatör olarak [35]

-Yarı katı ve kozmetik prepartlarda (krem, pasta ve jel tipi) kalınlaştırıcı ve süspansiyon ajanı olarak [4,6,36]

-Tabletlerde dağıtıcı ve bağlayıcı ajan olarak [6,37]

-Çözünme hızını artırmak amacıyla

Aljinatların hidroliz ürünleri orijinal formlarından farklı fizikokimyasal özelliklere sahiptir ve oldukça farklı davranış göstermektedir. Aljinatın hidroliz ürünü olan düşük moleküllü aljinat, suda az çözünen etkin maddelerin çözünürlüğünü artırmakta, buna bağlı olarak da çözünme hızı artmaktadır [38].

5.1.4. Aljinik asit tuzlarının farklı endüstri alanlarında kullanılışı

-Besin endüstrisinde; dondurma, şerbet, salça, marmelat, reçel, şekerleme, salata sosu, peynir, margarin, puding ve kremalarda kıvam verici, dispersiyon ajanı ve stabilizatör olarak kullanılmaktadır [6].

-Tekstil ve kağıt sanayinde; baskı ve boyamada boyaların akış özelliklerini kontrol etmek için kullanılır [6].

5.2. İtakonik Asit

Kokusuz ve beyaz kristalin bir madde olan IA'nın diğer ismi metilen süksinik asittir. Oda sıcaklığında katı olup suda, etanolde ve asetonda rahatlıkla çözünür. IA, küf yada çeşitli karbonhidratların fermentasyonundan elde edilir. Reaktif özellikleri nedeniyle polimerleşme için son derece önemli ajanlardan biridir.

IA'nın kimyasal yapısı ve bazı özellikleri Çizelge 5.2 de sunulmuştur.

Çizelge 5.2. IA' nın kimyasal yapısı ve bazı özellikleri

Kimyasal yapısı	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $
Molekül ağırlığı (g/mol)	130,1
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	165,0-168,0
Yoğunluk (g/mL)	1,5-1,6
Normal kaynama noktası ($^{\circ}\text{C}$)	125,0
Sudaki çözünürlüğü(%)	8,0-9,5

IA nın sıklıkla kullanıldığı alanlar şunlardır:

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

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

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

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

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

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

-Çeşitli kopolimerleşme tepkimelerinde, reçine eldesinde kullanılır.

-Plastikleştirici ve yağ üretiminde katkı maddesi olarak da uygulama alanına sahiptir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Materyal

6.1.1. Deneylerde kullanılan cihazlar ve düzenekler

- A. UV polimerleşme cihazı (G.R.E. 125 W)
- B.FTIR spektrometresi (Mattson-1000)
- C.Taramalı elektron mikroskobu, SEM (JSM 5600)
- D.Isıticılı magnetik karıştırıcı (Ika-Labortechnik 415 W)
- E.Etöv (Memmert)
- F.UV aşı düzeneği (Şekil5.1)
- G.Kimyasal aşı düzeneği(Şekil 5.2)
- H.Analitik terazi ($\pm 0,001$ hassasiyetli,Gec.Avery)
- I.Ubbelohde viskozimetresi

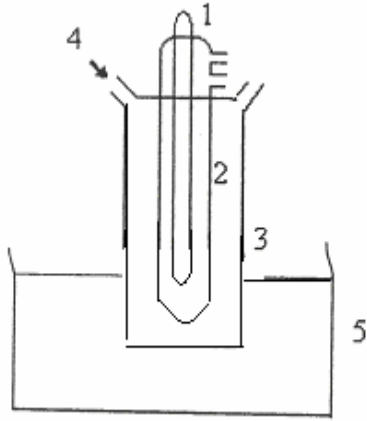
UV Aşı kopolimerleşme hücresi: UV aşı hücresi Şekil 6.1’de görüldüğü üzere üç boyunlu cam kap ve UV lambasından oluşmaktadır. Boyunlardan birisinden azot gazı geçişi sağlanılmıştır. Düzeneğin fazla ısınmaması için geri soğutucu bağlanarak, su banyosu içerisinde kurulmuştur.

UV Polimerleşme cihazı: NaAlg üzerine IA’nın aşılınması, GRE. 125W Helios İtalquartz model UV polimerleşme cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Kimyasal aşı kopolimerleşme hücresi: Termostatlı su banyosunda geri soğutuculu üç boyunlu balondan oluşmaktadır (Şekil 6.2).

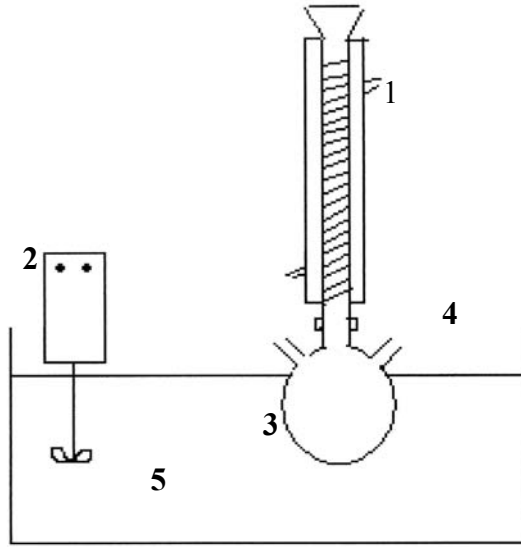
Fourier Transform İnfrared Spektrometresi: NaAlg, IA-NaAlg membranların FTIR analizleri Mattson-1000 model spektrometre kullanılarak yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Membran örneklerinin migrofları, numuneler altın ile kaplandıktan sonra JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alındı.



Şekil 6.1. NaAlg membranlara IA aşılama düzeneği

1. UV lambası
2. Geri soğutucu
3. Aşılama hücresi
4. Azot gazı girişi
5. Su banyosu



Şekil 6.2. Azot atmosferinde aşılama düzeneği

1. Geri soğutucu
2. Termostat
3. Aşılama hücresi
4. Azot gazı girişi
5. Su banyosu

6.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

A. Sodyum aljinat (NaAlg): SİGMA firmasına ait olup orta viskoziteli ürün kullanılmıştır.

B. İtakonik asit: 130,1 g/mol molekül ağırlıklı itakonik asit. NaAlg üzerine aşılama için monomer olarak Sigma firmasından temin edildiği şekilde kullanıldı.

C. Benzofenon: Fluka firmasına ait 182,22 g/mol molekül ağırlıklı benzofenon aşılama işleminde hızlandırıcı olarak kullanılmıştır.

D. Etanol: Monomeri çözmek ve aşı ortamını oluşturmak için temin edildiği gibi kullanıldı (Merck).

E. Diğer kimyasal maddeler: Toluene, THF, metanol, aseton, benzen, dioxone, etilasetat merck firmasına ait olup, temin edildikleri gibi kullanıldı.

6.2. Deneysel yöntem

6.2.1. NaAlg membranlarının hazırlanması

NaAlg 'in %2'lik (m/v) çözeltisi hazırlandı. Çözeltiden 8 mL alınarak cam petri kaplarına döküldü ve tam kuruluğa ulaşmaya kadar 40°C de etüvde kurutuldu. Hazırlanan membranlar aşılama öncesi etüvde sabit tartıma getirildi. Elde edilen membranların kalınlığı 10µm olarak belirlendi.

6.2.2. NaAlg membranların şişme yüzdelerinin bulunması

Bölüm 6.2.1.de anlatıldığı şekilde hazırlanan NaAlg membranlar sabit tartıma getirildi. Sabit tartıma getirilen membranlar farklı sıcaklık ve sürelerde etanolde bekletilerek, tartımları alındı. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak şişme yüzdeleri tesbit edildi.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{m_1 - m_k}{m_k} \times 100 \quad (6.1)$$

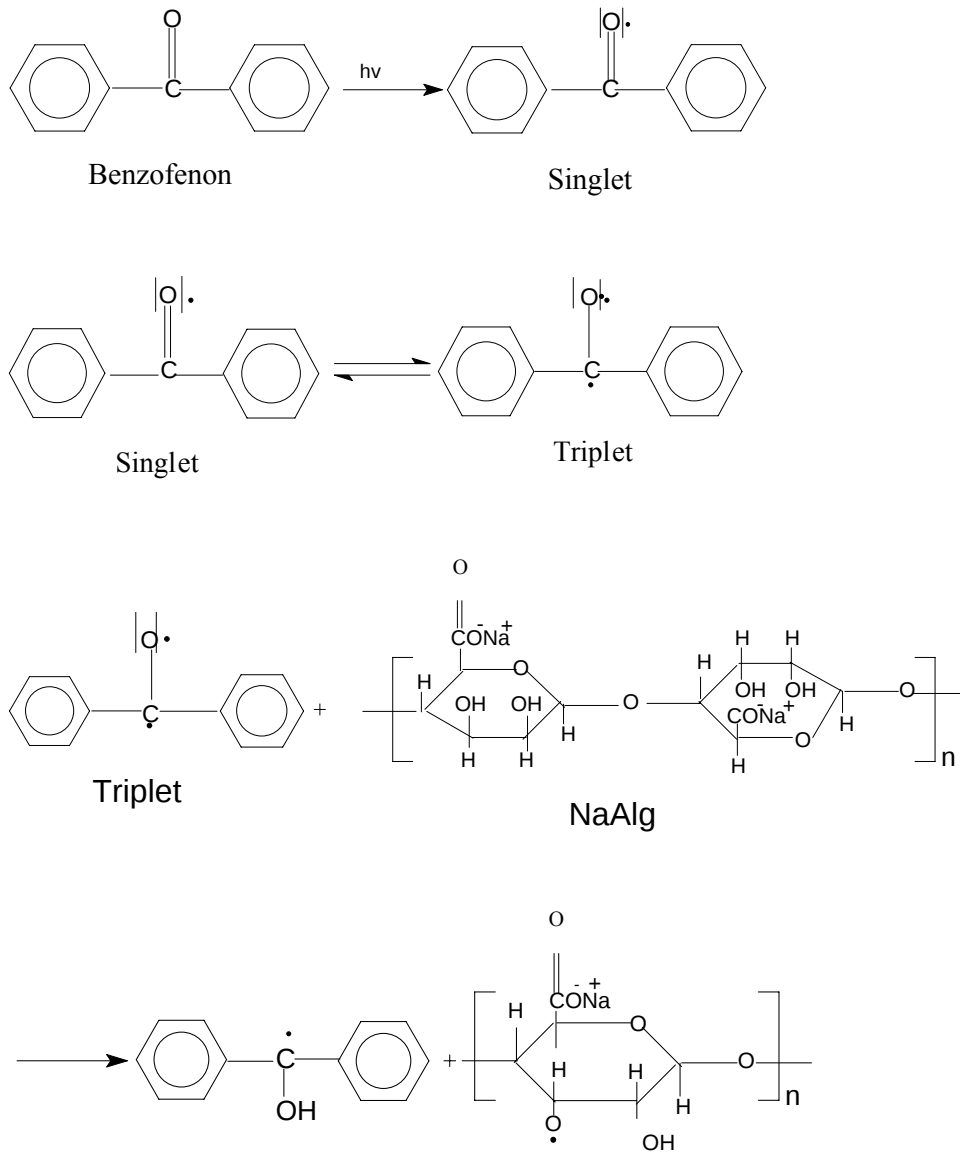
m_1 ve m_k sırası ile, ıslak ve kuru membran kütleleridir.

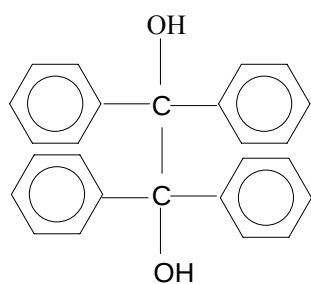
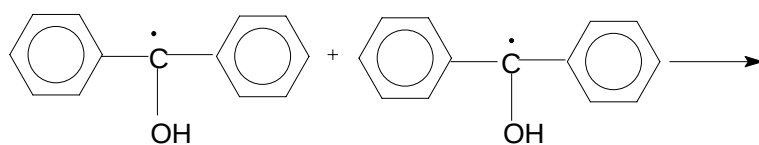
6.2.3. NaAlg-g-IA aşı kopolimerlerinin sentezlenmesi

NaAlg-g-IA aşı kopolimerleri, IA monomerinin UV ışınları ile polimerleştirilmesiyle hazırlandı. Monomer derişimi 0,5M, başlatıcı derişimi 0,1M olacak şekilde etanolde 100mL çözelti hazırlandı. Etanolde 45 dak. şişirilmiş NaAlg membran aşılama hücreğine konuldu. Hazırlanan karışım 30 dakika azot atmosferinde karıştırıldı. 4 saat süre ile UV ışınına maruz bırakılarak kopolimerleşme gerçekleştirildi. Bu sürenin sonunda membran çözelti içinden alınıp, kalan çözeltideki monomer derişimi

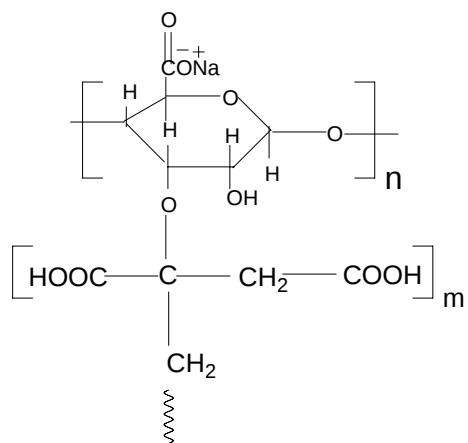
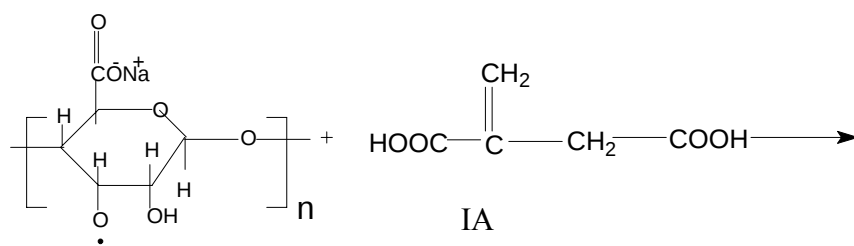
ayarlı NaOH ile titre edilerek belirlendi. Monomer derişiminden kütlesine geçildi ve aşılama verimi hesaplandı.

NaAlg membranlara IA aşılama için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir ve polimerizasyonun; benzofenonun 340-360 nm dalga boylarında UV ışınlarını absorplayarak singlet hale uyarılması, sonrada triplet hale dönüşerek film yüzeyinden hidrojen kopartmasıyla başladığı düşünülmektedir [60].





Dimer



NaAlg-g-IA

6.2.4. Sadece azot atmosferinde kopolimerleşme

Polimerizasyon UV ışınları ile başlatılıp 4 saat süre ile kopolimerleşmeye devam edildikten sonra sadece azot atmosferinde, UV ışını kullanılmaksızın aşılama devam edildi. Aşılama yüzdesine sıcaklık ve aşılama süresinin etkisi araştırıldı.

6.2.5. NaAlg membranların monomer çözeltisinde bekletilmeleri

Etanolde 1 M 100 mL monomer çözeltisi hazırlandı. NaAlg membranlar monomer çözeltisinde değişik sürelerde, karanlık ortamda bekletilerek aşılama verimi üzerindeki etkileri araştırıldı.

6.2.6. NaAlg membranların benzofenon çözeltisinde bekletilmeleri

Işığa duyarlı madde olarak kullanılan benzofenonun etanolde 100 mL 0,1 M çözeltisi hazırlandı. NaAlg membranlar hızlandırıcı çözeltisinde değişik sürelerde, karanlık ortamda bekletildi. Aşılama verimi üzerindeki etkileri araştırıldı.

6.2.7. Aşılanmış membranların şişme yüzdelerinin tayini

Aşılanan membranların şişme kapasitelerini belirlemek üzere aşılanmış numuneler sabit tartıma getirildi. Daha sonra oda sıcaklığında numuneler etanol içerisinde belirli sürelerde bekletildi. Membranların üzerindeki etanol uzaklaştırılarak ıslak kütleleri belirlendi. Şişme yüzdesi 6.1 eşitliği yardımı ile hesaplandı.

6.2.8. Aşılanmış membranların intrinsik viskozite değerlerinin belirlenmesi

Değişik yüzdelerde aşılanmış NaAlg membranlar suda çözülerek 25°C'deki su banyosuna yerleştirildi. Sıcaklık dengesi sağlandıktan sonra Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri ölçülerek aşağıdaki eşitliklerle bağıl ve spesifik viskoziteleri hesaplandı.

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

t: polimer çözeltilerinin akış süreleri (s)

t₀: çözücünün akış süresi (s)

η_r: bağıl viskoziteyi göstermektedir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (6.3)$$

η_{sp}: spesifik viskozite

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

7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada UV ışınları kullanılarak NaAlg membranlara itakonik asit aşılantmış, aşılantmaya; aşılantma süresinin, monomer ve benzofenon derişiminin, membranları monomer ve benzofenon çöztisinde şişirme sürelerinin, aşılantma yönteminin etkileri araştırıldı.

Çalışmanın birinci aşamasında; aşılantmaya elverişli kalınlıkta membranlar hazırlanarak uygun aşılantma ortamı (çöztisi) belirlendi. Membranların çöztünmedikleri ancak mümkün olduğunca yüksek şişme yüzdesi gösterdikleri çöztücü, şişme süresi ve sıcaklığı belirlendi.

İkinci aşamasında; UV ışınları ile NaAlg membranlara IA aşılantarak aşılantma süresinin, monomer ve benzofenon derişiminin, membranın monomer ve benzofenon çöztitlerinde şişirme sürelerinin aşılantma yüzdesine etkileri araştırıldı.

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

Son olarak dördüncü bölümde; aşılantmış membranların şişme yüzdeleri tayin edildi, limit viskozite sayıları bulundu. Aşılantmış membranlar SEM, FTIR ve DSC ile karakterize edildi.

7.1. NaAlg Membranların Şişirme Çöztücüsünün Belirlenmesi

Bir monomerin polimer ile aşı kopolimerleşmesinde; polimer içersine monomerin difüzlenmesi, zincir büyümesi ve sonlanmasını kontrol etmektedir. Monomerin polimer içine difüzlenmesini kolaylaştırma amacıyla, polimerin fiziksel yapısını açmak gerekir. Bu da şişirici maddeler kullanılarak gerçekleştirilir[33].

Monomerin ve başlatıcının yapıya girmelerini kolaylaştırma ve dolayısıyla da yüksek aşı verimi elde edebilme amacıyla şişirici ve şişirme koşullarının seçimi önemlidir.

Uygun kalınlıkta hazırlanan membranlar sabit tartıma getirildikten sonra Çizelge 7.1’de verilen çözücülerde 24 saat süre ile bekletilerek ıslak tartımları alındı ve şişme yüzdeleri eşitlik 6.1 yardımı ile hesaplandı.

Çizelge 7.1’den de görüldüğü gibi hazırlanan NaAlg membranlarda en düşük şişme yüzdesi dioksan için gözlenirken, etanolde daha yüksek yüzdelerde şişme yüzdesine ulaşıldı. Bu nedenle aşılama çalışmaları etanollü ortamda sürdürüldü.

Çizelge 7.1 NaAlg membranının çeşitli çözücülerdeki şişme yüzdeleri

Çözücü	%Şişme
Dioksan	1,63
Metanol	3,82
Etil Asetat	5,98
THF	6,38
DMSO	8,6
Benzen	9,12
Toluen	9,14
Etanol	10,02

7.2. NaAlg Membranların Etanol Çözücüsündeki Şişmelerine, Çözücüde Bekletme Süresinin ve Sıcaklığın Etkisi

Farklı sıcaklık ve sürelerde etanol çözücüsünde bekletilen NaAlg membranların eşitlik 6.1 ile hesaplanan şişme yüzdeleri Şekil 7.1’de verilmiştir.

Şekil 7.1’in incelenmesinden de görüldüğü gibi en yüksek şişme yüzdesine 60°C’de ve 45 dakika sürede ulaşıldı.

Sıcaklığın artması ile rasgele hareketliliğin frekansı ve zincir atlamalarının yüksekliği artarak daha geniş serbest hacim oluşur. Serbest hacimdeki artış çözücü

moleküllerinin polimer zincirleri arasına nüfuzunu kolaylaştırır ve şişme yükselen sıcaklık ile artar [39,40].

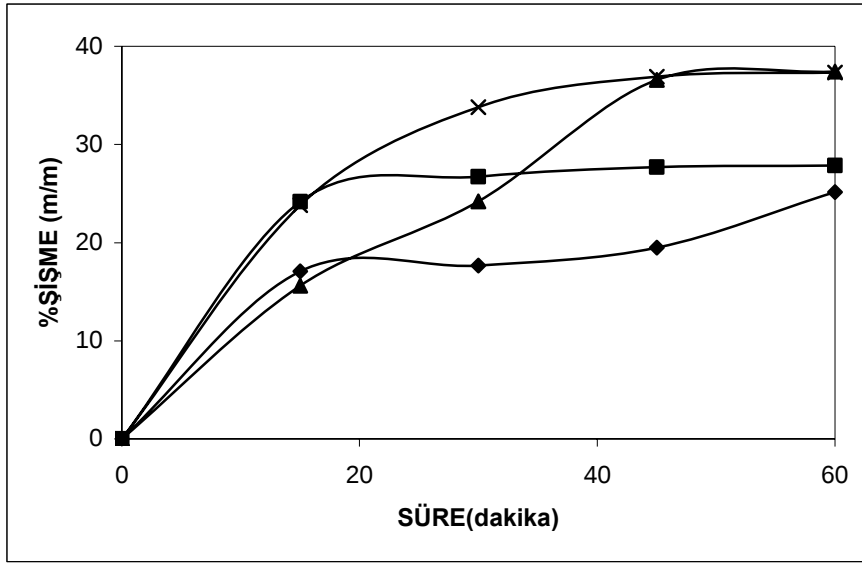
Poli(etilentereftalat) (PET) film ve iplikler üzerine akrilik asit aşılama; 1,2-diklorethan [35], dimetil sülfoksit (DMSO), dimetilformamit ve piridini şişirici olarak kullanmanın aşı verimini yükselttiği belirlenmiştir[1].

PET filmler üzerine akrilamit aşılama; filmler 1,1,2,2-tetra kloroetan içerisinde şişirilmiş, yüzde şişmenin, süre ve sıcaklık ile arttığı ve yüksek aşılama veriminin en yüksek şişme değerinde elde edildiği gözlenmiştir[32].

Şanlı ve arkadaşları, PET liflerine akrilamit aşılama; dimetil sülfoksit, morfolin, n-butanol, 1,2-dikloroetan kullanmışlar ve en uygun şişirici olarak DMSO'yu bulmuşlar ve şişirme için en uygun sıcaklık ve süreyi 140⁰C ve 1saat olarak belirlemişlerdir[43].

Benzer sonuçlar PET film üzerine n-vinil pirolidon aşılama; da görülmüştür[43].

Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında NaAlg membranlar 60°C sıcaklıkta 45 dakika süre ile etanolde bekletildikten sonra aşılama işleminde kullanılmıştır.



Şekil 7.1. NaAlg membranların etanol içerisindeki şişme değerleri (♦=30⁰C, ■=40⁰C, ▲=50⁰C, x=60⁰C)

7.3. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Aşılama Süresinin Etkisi

Bölüm 6.2.3 de anlatılan şekilde hazırlanan aşılama hücresine, belirlenen sıcaklık ve sürede şişirilmiş NaAlg membranlar yerleştirilerek aşılama verimine aşılama süresinin etkisi araştırılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 7.2’ de verilmiştir.

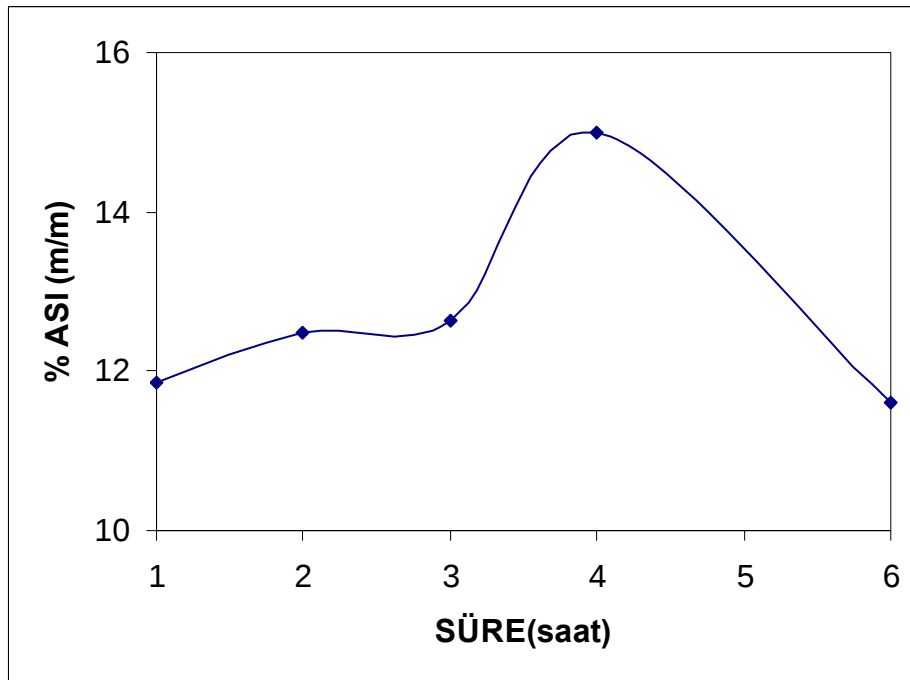
Şekil 7.2.’in incelenmesinden de görüldüğü gibi en yüksek aşılama verimine 4 saat süresinde ulaşılmıştır.

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

Yao ve arkadaşlarının polietilen filmlerinin yüzey modifikasyonunda, aşılama süresinin belli bir değere kadar artışında aşı veriminin arttığı, belirlenen değer üzerinde ki sürelerde ise aşı veriminde azalma olduğunu belirlemişlerdir[51].

Uyama ve arkadaşlarının nylon-6, polipropilen ve etilen- vinil asetat kopolimer filminin yüzeyine akrilamitin aşılmasında, 1 saatlik aşı süresinde en yüksek aşı verimini elde etmişlerdir [2].

Literatürde de Saçak [46], Tazuke [47], Şanlı [48] ve arkadaşları çalışmalarında da aşılama süresi arttıkça aşı veriminde azalma gözlemişlerdir.



Şekil 7.2. Aşı veriminin polimerleşme süresi ile değişimi [IA]=0.5M; [BP]=0,1 M; T=25⁰C

Elde edilen 4 saatlik aşılama süresi bundan sonraki deneylerde optimum aşılama süresi olarak kullanılmıştır.

7.4. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Monomer Derişiminin Etkisi

Monomer derişiminin aşı yüzdesine etkisini araştırmak amacı ile 4 saat süre ile $[BP] = 0,1 \text{ M}$ 'da sabit tutularak $0,25 \text{ M} - 2 \text{ M}$ aralığında 5 farklı monomer derişiminde aşılama yapıldı. Sonuçlar Şekil 7.3.'de verildi.

Şekil 7.3'ün incelenmesinden de görüldüğü gibi monomer derişiminin artması ile aşılama yüzdesinde önceleri bir artış görülmüş, daha sonra doygunluğa ulaşarak aşılama yüzdesindeki artış sabitlenmiştir.

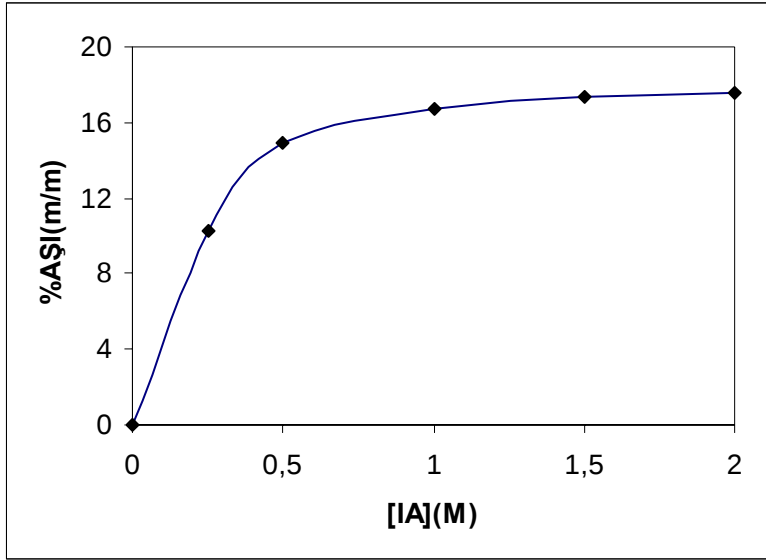
Düşük monomer derişimlerinde, aşı yüzdesinin düşük olması, NaAlg membran içerisine difüzlenebilecek monomer miktarının az olmasından kaynaklanmakta ve monomer derişimi arttıkça membrana difüzlenebilecek monomer miktarı artacağından aşı yüzdesinde artış gözlenmektedir. Belli bir monomer derişiminden sonra aşı yüzdesindeki duraklama ise monomer derişimindeki artışın homopolimer oluşumuna ve ortam viskozitesinin artması nedeni ile NaAlg membranlara monomer difizyonunun engellenmesine atfedilebilir.

Saçak ve Çelik'in, hidrojen peroksit yardımıyla PET liflere akrilamid aşılanmasında da monomer derişiminin artışı ile aşı verimi önce artmış sonra yavaşlayıp sabit kalmıştır[49].

Xu ve arkadaşları ince gözenekli polipropilen membranlarının üzerine akrilik asit aşılamasında, başlatıcı derişimi $0,5 \text{ mol}$ 'de sabit tutularak, 70°C de, değişik monomer derişimlerinde aşılama yapmışlar, ve monomer derişiminin artışı ile aşı veriminin arttığını belirlemişlerdir[3].

Yao ve arkadaşları polietilenteraftalat (PET) fiberlerinin modifikasyonunda [50], Xue ve arkadaşları PET'in metakrilik asit ile modifikasyonunda [51], Geuskens ve arkadaşları metakrilik asitin stiren-bütadien-stiren blok kopolimer film üzerine

aşılmasında [52] monomer derişimi ile aşılama veriminin arttığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 7.3. Aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi.
[BP]=0,1M; t=4 saat

En yüksek aşılama yüzdesinin elde edildiği monomer derişimi ([IA] = 1 M) bundan sonraki deneylerde optimum monomer derişimi olarak kullanılmıştır.

7.5. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılama, Benzofenon Derişiminin Etkisi

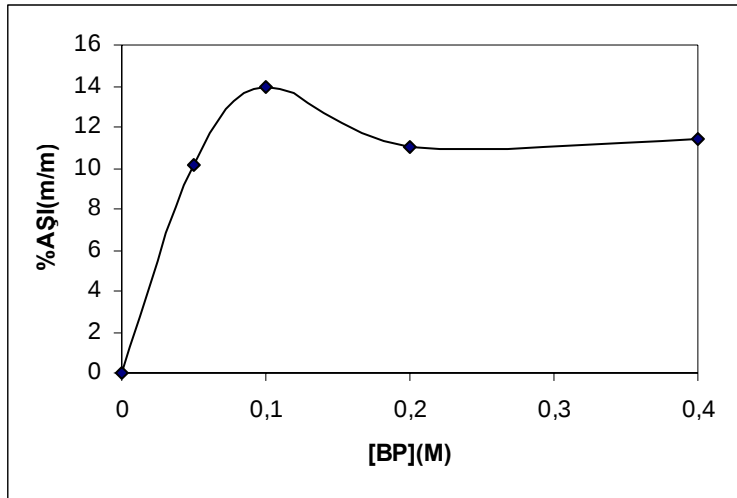
Aşılama veriminin benzofenon derişimi ile değişimini incelemek amacı ile 0,05M–0,4M derişim aralığında benzofenon kullanılarak UV ışınlarıyla 4 saat süre ile monomer derişimi 1 M’da sabit tutularak aşılama yapıldı. Sonuçlar Şekil 7.4’de gösterildi.

Şekil 7.4’de görüldüğü gibi aşı verimi 0,1 M benzofenon derişimine kadar artmakta, daha yüksek derişimlerde ise azalmaktadır.

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

Yao ve Ranby'in polietilen filminin üzerine akrilamitin aşılansmasında, akrilamit derişimini (2M) sabit tutarak, farklı derişimlerde benzofenon kullanarak aşılama yapmışlardır. En yüksek aşı verimine 0,4 M benzofenonda ulaşmışlardır[45].

Saçak ve arkadaşları poli(etilenteraftalat) fiberler üzerine benzoilperoksit kullanarak metakrilik asitin [53], Şanlı ve arkadaşları da PET filmler üzerine akrilamit aşılansmasında [54] başlatıcı derişimi arttıkça aşılama veriminin arttığını ve belli bir değerden sonra azalarak sabitlendiğini gözlemlemişlerdir.



Şekil 7.4. % Aşının benzofenon derişimi ile değişimi [IA] = 1 M ; t = 4 saat

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

7.6. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılamada, Membranları Monomer Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi

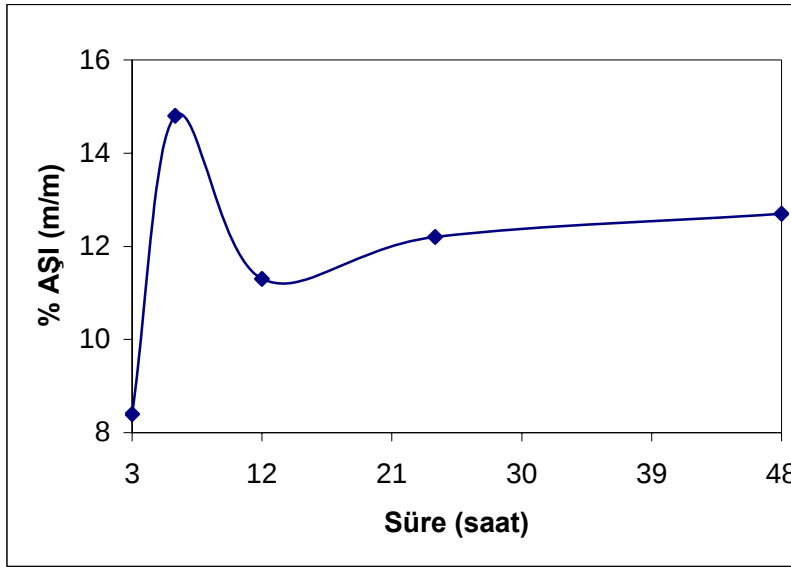
Aşı yüzdesine NaAlg membranların IA çözeltisinde bekletilme süresinin etkisini incelemek amacı ile 60°C’de, 45 dakika süre ile etanolde şişirilmiş membranlar, 1 M IA çözeltisinde oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 3 – 48 saat aralığında bekletildikten sonra optimize edilen koşullarda aşılama işlemi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.5.’de verildi.

Şekil 7.5.’de görüldüğü gibi en yüksek aşı yüzdesine monomer çözeltisinde 6 saat bekletme süresi ile ulaşılmıştır.

NaAlg membranların monomer çözeltisinde bekletilme sürelerinin uzaması ile aşı yüzdesinde gözlenen artışın, bu süre içinde NaAlg membranlara daha fazla monomer difüzlenmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Belli bir bekletme süresinden sonra aşılama yüzdesindeki azalma, uzayan süre içinde homopolimer oluşumundaki

artış ve NaAlg membranların monomer derişiminde doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

Ünal ve arkadaşları poli(etilentereftalat) filmler üzerine akrilamit aşılmasında[1], PET üzerine n-vinil pridin aşılmasında [44] monomer çözeltisinde bekletme süresi arttıkça aşı veriminin arttığı, ilerleyen süre ile aşılamanın azaldığını gözlemlemişler.



Şekil 7.5. % Aşılamaya IA çözeltisinde bekletme süresinin etkisi[IA] = 1 M ;
[BP] =0,1 M ; t = 4 saat

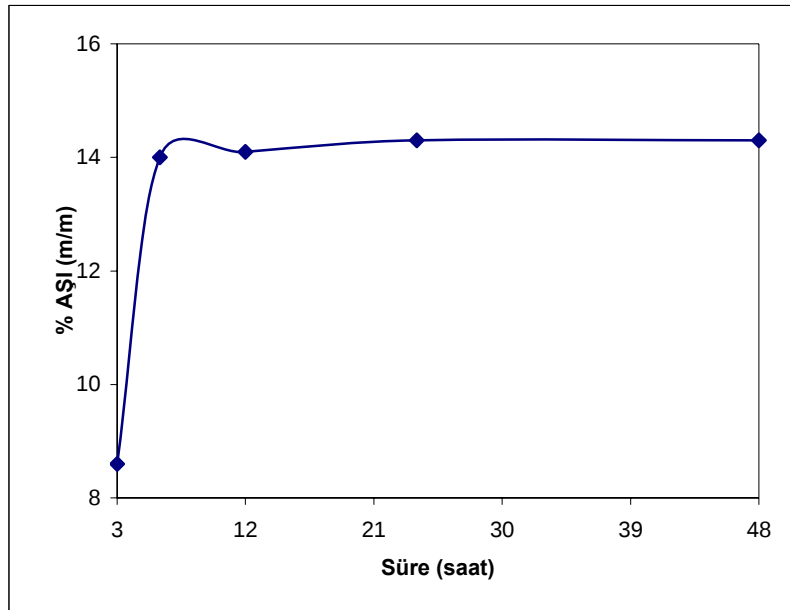
7.7. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılamada, Membranları Hızlandırıcı Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi

Aşı yüzdesine NaAlg membranların BP çözeltisinde bekletilme süresinin etkisini incelemek amacı ile 60°C’de ve 45 dakika süre ile etanolde şişirilen membranlar 0,1 M benzofenon çözeltisinde oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 3 – 48 saat aralığında bekletilerek aşılama işlemine geçildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.6’de verildi.

Şekil 7.6.’nın incelenmesinden de görüldüğü gibi en yüksek aşı verimine benzofenon çözeltisinde 6 saat bekletme ile ulaşılmıştır.

NaAlg membranının benzofenon çözeltisinde bekletme süresi arttıkça aşılama veriminde gözlenen artış bekletilme süresi uzadıkça NaAlg membran içerisine difüzlenen benzofenon miktarının artması ile açıklanabilir. Bekletme süresi uzadığında, ortamda fazla miktarda bulunan benzofenon radikalleri kendi aralarında sonlanma reaksiyonu vererek polimerleşme hızlandırma yeteneğini kaybeder, NaAlg membranının hızlandırıcı derişiminde doygunluğa ulaşması gibi nedenlerden dolayı aşılama veriminde artış gözlenmez.

Şanlı ve arkadaşları PET filmler üzerine akrilamid aşılamasında benzer sonuçları belirtmişlerdir [48].



Şekil 7.6. % Aşılamaya BP çözeltisinde bekletme süresinin etkisi [IA] = 1 M ; [BP] = 0,1 M ; t = 4 saat

7.8. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılamada, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Sıcaklığın Aşılama Verimine Etkisi

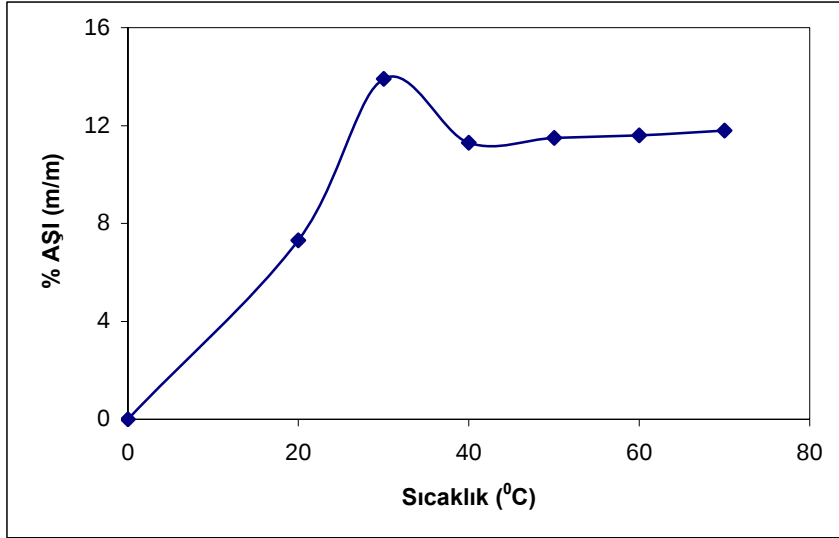
Aşılamayı arttırmak amacıyla optimize edilen koşullarda; 4 saat süreyle UV ışınları kullanılarak yapılan aşılamadan sonra, 2 saat süre ile aşılamaya UV ışını

kullanmaksızın azot atmosferinde devam edilerek sıcaklığın aşı yüzdesi üzerindeki etkileri araştırıldı ve sonuçlar Şekil 7.7.'de verildi.

Şekil 7.7.'den de açıkça görüldüğü gibi en yüksek aşılama verimine 30°C' de ulaşıldı.

Sıcaklıktaki artış zincir hareketliliği, monomer ve benzofenon moleküllerinin hareketliliğini arttırır. Aynı zamanda sıcaklığın artması büyüme basamağının hızının artmasına da sebep olur. Bu nedenlerden dolayı aşılama verimi 30°C'ye kadar artış göstermektedir. Sıcaklıktaki daha fazla artış sonlanma basamağının da hızlanmasına neden olarak aşı verimini azaltıcı yönde etki yapar.

Z.Xu ve arkadaşları [3], Pashova ve arkadaşları [55], sıcaklığın, aşı verimi üzerine etkilerini incelemişler ve sıcaklığın artışı ile aşı yüzdesinin arttığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 7.7. % Aşılamaya Sıcaklığın Etkisi

[IA] = 1 M ; [BP] = 0,1 M ; 4 saat UV ışınları ile, 2 saat UV ışınları olmadan sadece azot atmosferinde aşılama

7.9. NaAlg Membranlar Üzerine IA Aşılamada, Aşılama İşlemine Azot Atmosferinde Devam Edilmesinin ve Sürenin Aşı Verimine Etkisi

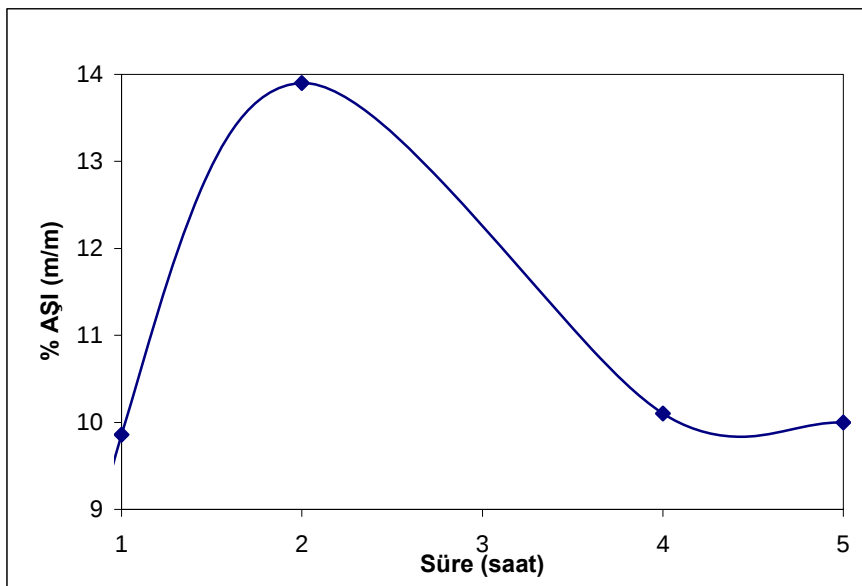
Optimize edilen koşullarda; 4 saat süreyle UV ışınları kullanılarak yapılan aşılamadan sonra, 30°C sıcaklıkta UV ışını kullanmaksızın azot atmosferinde devam edilerek sürenin aşı yüzdesi üzerindeki etkileri araştırıldı ve sonuçlar Şekil 7.8.'de verildi.

Şekil 7.8.'den de görüldüğü gibi en yüksek aşılama verimine 2 saat azot atmosferinde aşılama ile ulaşıldı.

UV ışınları ile aşılama işleminde en yüksek aşılama verimine 4 saat sürede ulaşılmıştı. Aşılama süresinin arttıkça aşılama veriminin azalarak sabitlendiği belirlenmişti. Aşı verimini arttırmak amacı ile UV ışınları olmadan azot atmosferinde aşılamaya devam edildiğinde ise en yüksek aşılama verimine 2 saat süre sonunda ulaşıldı. Sürenin artması beklenildiği gibi aşılama veriminde azalarak sabit kalmaya sebep oldu. Aşılama veriminin ilerleyen süre ile azalması, uzun süren tepkimelerin daha çok homopolimer oluşumuna yol açması ve polimerleşme ortamında oluşan

homopolimer zincirlerinin monomere karşı bir engel oluşturmaları ile açıklanabilir. Aynı zamanda NaAlg membranların yüzeyinde oluşan aktif merkezlerin belirli bir süre sonunda doygunluğa ulaşması ile de aşı verimindeki değişme açıklanabilir.

Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır Şanlı [48], Ünal [1], Hebeish [56], Saçak [57] de aşılama verimine sürenin etkilerini incelemişler ve süre ile aşı veriminde belli bir değere kadar artış sonra ise azalış gözlemlemişlerdir.



Şekil 7.8. %Aşılamaya azot atmosferinde sürenin etkisi [IA] = 1M ; [BP] = 0,1 M 4saat UV ışınları ile, 30°C sıcaklıkta UV ışınları olmadan sadece azot atmosferinde aşılama

7.10. Aşılanmış NaAlg Membranların % Şişme Kapasiteleri

Aşılanmış NaAlg membranların şişme kapasitelerini bulmak amacı ile, sabit tartıma getirilmiş farklı aşı yüzdelerindeki membranlar etanol içerisinde oda sıcaklığında belirli sürelerde bekletildi. Aşılanmış membranlar süzgeç kağıdı ile kurulandıktan sonra ıslak tartımları alındı. Şişme yüzdeleri eşitlik 5.1 yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar çizelge 7.2’de verildi.

Çizelge 7.2. Aşılama verimindeki artış ile yüzde şişme miktarları

	% Aşı	% Şişme
Aşısız NaAlg membran	0	10,1
Aşı-1	7,3	29,6
Aşı-2	10,1	37,8
Aşı-3	11,5	43,1
Aşı-4	13,9	75,9

Çizelge 7.2.'de görüldüğü gibi aşı yüzdesi arttıkça % şişme de artmaktadır

İtakonik asit bulundurduğu –COOH grupları nedeniyle hidrofilik karaktere sahip bir monomerdur. Aşılınmış itakonik asitin membrandaki yüzdesi arttıkça, aşılı NaAlg membranların şişme yüzdelerindeki artış, membranların hidrofilik karakterlerinin yüksek oranda arttırıldığının göstergesidir.

7.11. Aşılınmış NaAlg Membranların İntrensik Viskozitelerinin Aşılama Yüzdesi İle Değişimi

Orjinal ve değişik aşı yüzdelerine sahip membranlar suda çözüldükten sonra Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 25°C'de akış süreleri bulundu. Eşitlik 6.2 ve 6.3 kullanılarak bağıl viskozite ve spesifik viskozite değerleri hesaplandı. Daha sonra η_{sp}/c , c 'ye karşı grafiğe alındı ve sıfır derişime ekstrapole edilerek intrinsik, viskozite $[\eta]$ değeri ordinattan okundu. Eşitlik 6.4 kullanılarak viskozite ortalama moleköl kütleleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.3.'de görüldüğü gibi aşı verimi arttıkça intrinsik viskozite $[\eta]$ değeri artmaktadır.

Çizelge 7.3. Aşılanmış NaAlg membranların intristik viskozite ve viskozite ortalama molekül ağırlıkları değerleri

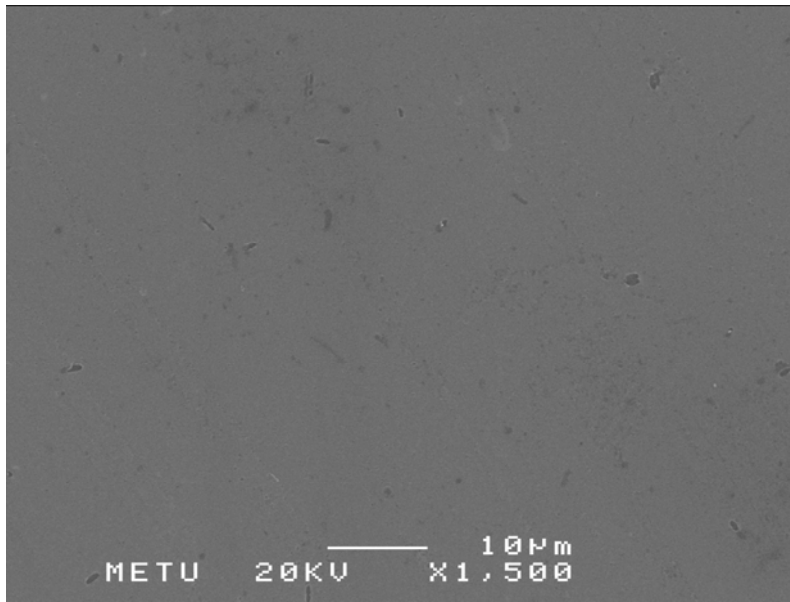
%Aşı(m/m)		[η](dL/g)
NaAlg	0	1,1060
AŞI-1	11,3	1,1086
AŞI-2	13,9	1,1282

Aşılama yüzdesi arttıkça intrinsik, viskozite [η] değerindeki artış, NaAlg membran üzerine itakonik asit aşılanmasına atfedilebilir.

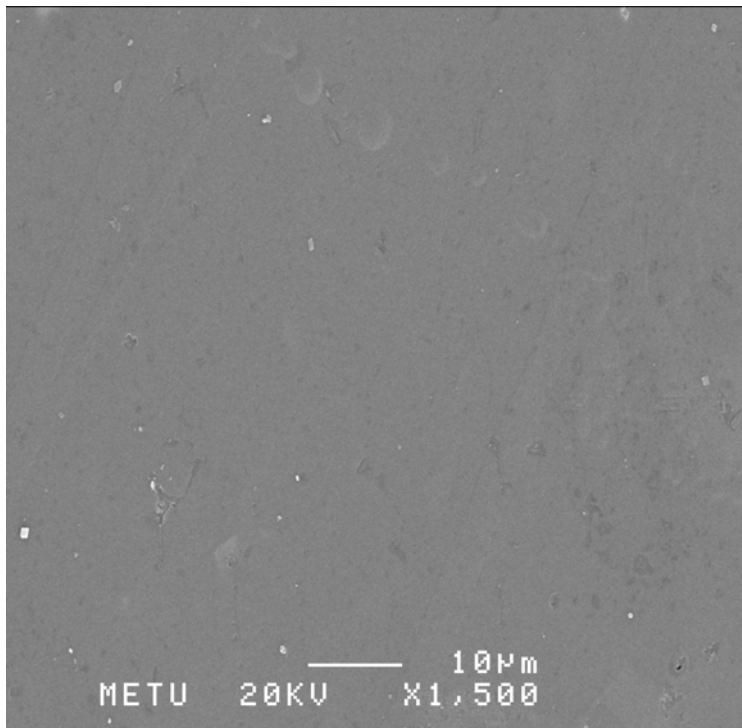
Kale ve arkadaşları poliester fiberlerinin [58], Mukherjee ve arkadaşları nylon-6 fiberlerinin akrilamit ile [59], Tridib Tripathy ve arkadaşları 2001 yılında sodyum aljinatın poliakrilamit ile aşılanmasında intrinsik viskozitenin aşı verimi ile arttığını gözlemlemişlerdir [7].

7.12. SEM Analiz Sonuçları

NaAlg ve NaAlg-g-IA membranlarının yüzey morfolojisinin incelenmesi amacı ile SEM migrografları alınmış, Resim 7.1 ve 7.2 da sunulmuştur. Yüzey yapısından, membranın homojen ve gözeneksiz olduğu görülmüştür. Yüzey yapısının fazla değişmemesi aşılama veriminin çok yüksek olmamasından kaynaklandığı düşünülebilir.



Resim 7.1. NaAlg membranin SEM mikrografi



Resim7.2. NaAlg-g-IA membranin SEM mikrografi

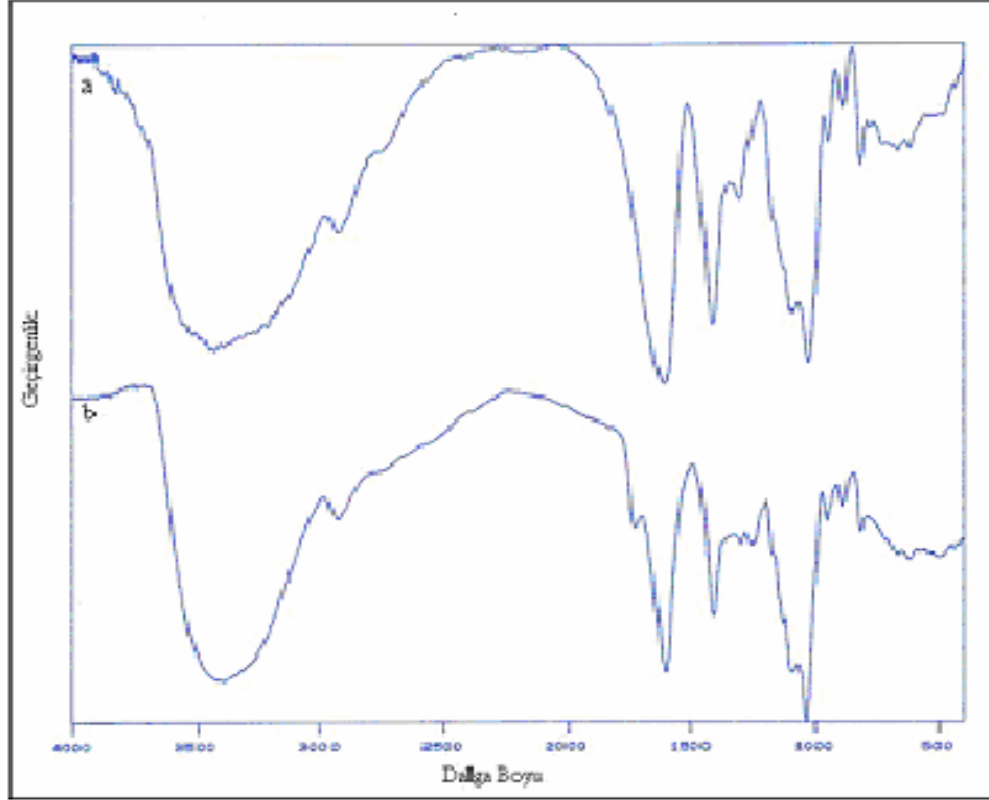
Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Polietilentereftalat filmler üzerine akrilamit aşılmasında [32] aşılınmış membranlar SEM ile karakterize edilmiş ve yüzey yapısından, membranın homojen ve gözeneksiz olduğu gözlenmiştir.

7.13. FTIR Sonuçları

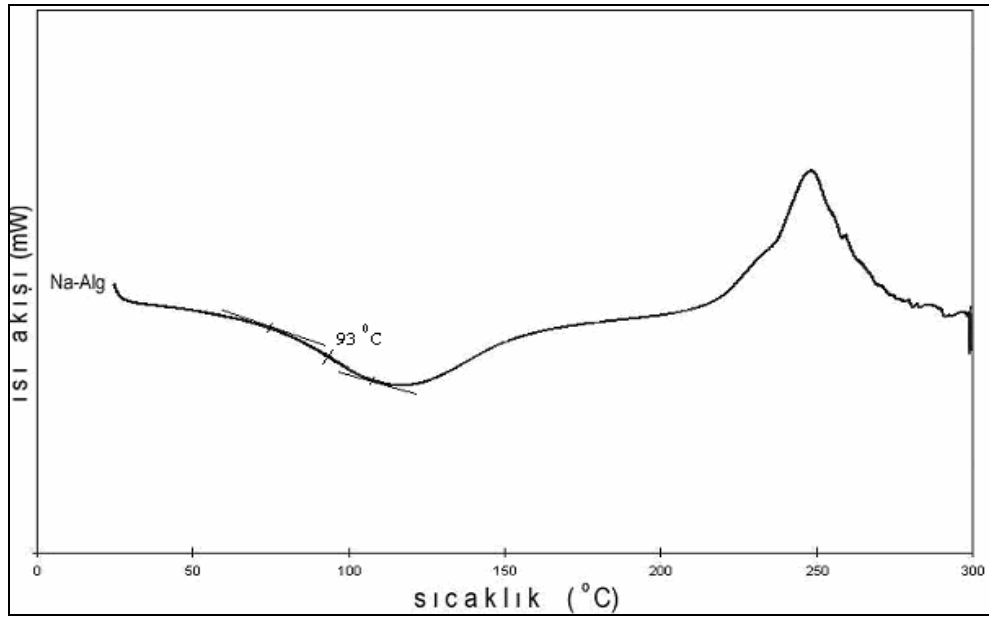
Şekil 7.9’de aşılınmış ve aşılınmamış NaAlg membranlarının FTIR spektrumları görülmektedir. NaAlg’a ait spektrumda $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ ’de C-H ve 3450 cm^{-1} ’de O-H gerilme bandına, 1625 cm^{-1} de C-O-O gerilme bandına rastlanmıştır. Aşı kopolimerin spektrumda $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ bantta bir yarımla gözlenmiştir. Bu yarımla kimyasal çevrenin değişimine atfedilebilir.

7.14. DSC Sonuçları

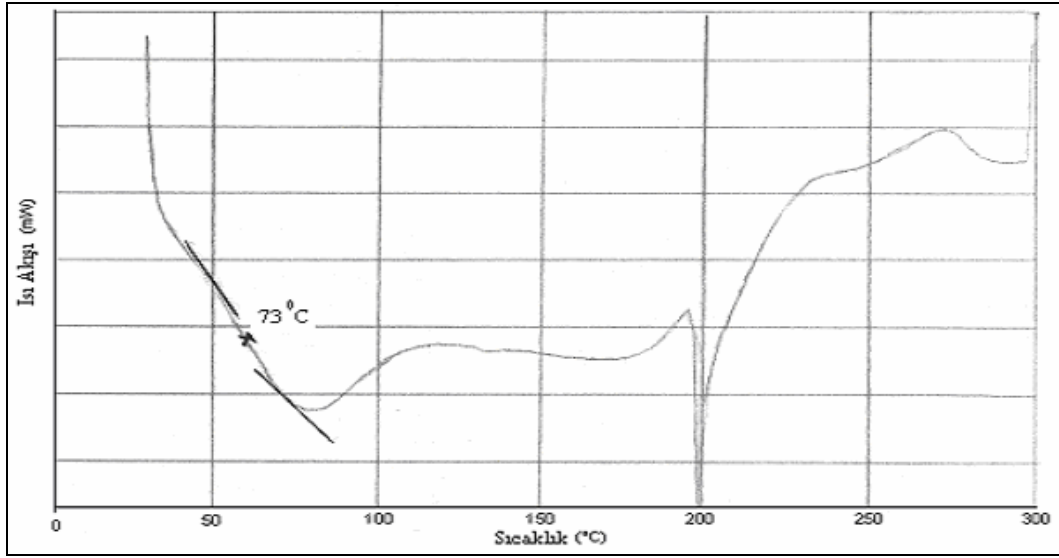
Şekil 7.10, Şekil 7.11, Şekil 7.12’de IA aşılınmış NaAlg ve NaAlg membranlarının DSC eğrileri sunulmuştur. Aşılama verimi arttıkça Tg sıcaklığında düşüş gözlenmiştir. Eğriden aşı kopolimlerin camsı geçiş sıcaklığı 69°C ve 73°C olarak bulunmuştur. NaAlg membrana göre (93°C) düşük çıkması, zincir üzerindeki dallanmanın artmasına bağlı olarak, zincirlerin yaklaşmasının sınırlandırılmasına ve bu durumun serbest hacmi artırıcı yönde etki yapmasına atfedilebilir [61].



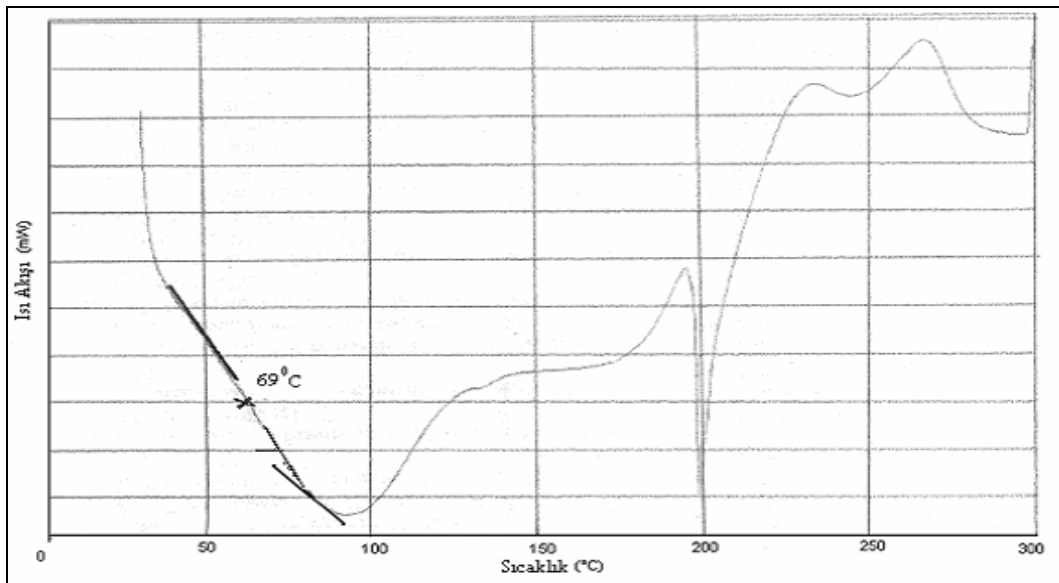
Şekil 7.9. (a)NaAlg ve (b) NaAlg -g-IA membranların FTIR spektrumları



Şekil 7.10. NaAlg membranının DSC eğrisi



Şekil 7.11. NaAlg-g-IA membranının DSC eğrisi [Verim= %11,2 (m/m)]



Şekil 7.12. NaAlg-g-IA membranının DSC eğrisi [Verim= %14,1 (m/m)]

8. SONUÇLAR

1. NaAlg membran üzerine UV ışınları kullanılarak itakonik asit aşılamaında,uygun aşılama süresi 4 saat, benzofenon derişimi 0,1 M ve monomer derişimi 1M olarak belirlendi. Bu çalışma koşullarında en yüksek %14 aşılama yüzdesine ulaşıldı.

2.Aşılama yüzdesine; NaAlg membranların monomer çözeltisinde ve benzofenon çözeltisinde şişirilmesinin etkisi araştırıldı. Bu işlemler sonucunda en yüksek aşılama yüzdesi monomerde 6 saat bekletilen membranlarda %14,75 olarak belirlendi.

3. Aşı yüzdesini artırmak için 4 saatlik UV aşılamaından sonra aşılama işlemine UV kullanmadan azot ortamında devam edilerek sıcaklığın ve sürenin etkisi araştırıldı. 30 °C sıcaklıkta ve 2 saat sürede aşılamanın daha fazla arttırılamadığı gözlemlendi.

4.İntrinsik viskozite değerlerinin aşı verimine bağılı olarak arttığı belirlendi.

5.Membranların % şişme miktarlarının aşılama verimine bağılı olarak arttığı belirlendi.

KAYNAKLAR

1. Ünal, H.I., Rostomlou, M., and, Şanlı, O., “Grafting of acrylamide on poly(ethylterephthalate) films using Azobisisobütronitril iniator”, **J.M.S., Pure Apply.Chem.**, A 35 (9): 1541-1560 (1998).
2. Uyama, Y., Tadokoro, H., and Ikada, Y., “Surface Lubrication of Polymer Films by photoinduced Graft Polymerization”, **J. Appl. Polym. Sci.**,39: 489-498 (1990).
3. Xu, Z., Wang, J., Shen, L., Men, D., Xu,Y., “ Microporous Polypropylene Hollow Fiber Membrane Part I. Surface Modification by the Graft Polymerization of Acrylic acid”. **J. Membrane Sci.**, 196: 221-229 (2002).
4. Mc. Dowell R.H., “Properties of Alginates”, **Kelco Intern.**, Fifth ed., England, 213-234 (1986).
5. Jullian T.N., Radebaugh G.W., Wisniewski S.J., “Permeability Characteristics of calcium alginate films”, **J. Contr.Rel.**, 7: 165-169 (1975).
6. Robinson Anon., “ Proton Alginates”, Technical Information Alginate, **Proton Biopolymers**, Drammen, Norway, 1234-1243 (1998).
7. Tripathy, T., Singh,R. P., “Characterization of Polyacrylamide-Grafted Sodium Alginate: A Novel Polymeric Flocculant”, **J. Apply. Polym. Sci.**, 81: 3296-3308 (2001).
8. Tripathy, T., Karmakar N. C., Singh R. P., “Development of Novel Polmeric Flocculant based on Grafted sodium Alginate for the Treatment of Coal Mine Wastewater”, **J. Apply. Polym. Sci.**, 82: 375-382 (2001).
9. Kurkuri, M. D., Kumbar, S. G., Amnabhayit. M., “Synthesis and Characterization of Polyacrylamide- Grafted Sodium Alginate Copolymeric Membranes and Their Use in Pervaporation Seperation of Water and Tetrahydrofuran Mixtures”, **J. Apply. Polym. Sci.**,86: 272-281 (2002).
10. Uyanık, N., Erbil, C., “Monomer reactivity ratios of itaconic acid and acrylmide copolymers determined by using potentiometric titration method”, **European Polym. J.**, 36: 2651-2654 (2000).
11. Erbil, C., Akpınar, F.D., Uyanık, N., “Investigation of the thermal aggregationin aqueous poly(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) solutions”, **Macromol. Chem. Phys.**, 200: 2448-2453 (1999).
- 12.Saaba, M.W., Mokhtar, S.M., “Chemical Induced Graft copolymerization of Itaconic acid onto cellulose Fibers”, **Polym.Test.**, 21: 337-343 (2002).

13. Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry" *Cornel Univ. Pres, Ithace*, New York ,145 (1953).
14. AKOVALI G., Giriş ve Genel Tanıtım, Temel ve Uygulamalı, Polimer, *TUMKA*, Ankara, 2-8 (1984).
15. Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51,2548 (1929).
16. Ceresa, R.J., "Block and Graft Copolymerization", *John Wiley and Sons. Inc.*,2: 485-528 (1973).
17. Osipenko, I.F., and Mattinicz, V.I., "Grafting of Acrylic Acid on Poly(ethyleneterephthalate)" *J. Appl. Polym. Sci.*, 39: 935 (1990).
18. HAN W., and LECVHTEN BOHMER H., "Die Peroxydation on polystyrol and Poly-P-isopropystrol", *Makromol. Chem.*, 16: 50, (1955).
19. Smets, S.G., Poot, A., Mullier, M., and Bex, J.P., , "Synthesis of Graft Copolymers", *J.Polym., Sci.*, 34,287 (1959).
20. MinoG., and Kaizermans., "A new Method for the Preparation of Graft Copolymers, Polymerization Initiated by Ceric Ion Redox systems" *J. Polym., Sci.*, 31: 242-243 (1958).
21. Pradhan, A. K., Pati, N.C., and Nayak, P.L., "Grafting Vinyl Monomers Onto Polyesters Fibers, *J. Apply. Polym. Sci.*, 27: 1873-1881 (1982).
22. Hebeish A., Shalaby S., Warly, A., and Bayazeed, A., "Polymerization of Glycidyl Methacrylate with Poly (ethyleneterephthalate)Fiber Using Fe^{+2} - H_2O_2 Redox System", *J. Appl. Polym. Sci.*, 28:303-310 (1983).
23. Gulliet, J.E., Norrish, R.G.W., "Photolysis of Polymethyl Vinyl Keton Formation of Block Polymers" *Nature*, 173: 625-627 (1954).
24. Junes, M.H., Melville, H.W., and Robetsaon, , "Synthesis of Branched Polymers", *W.G.P.*, 174: 78 (1954).
25. Fettes, E.M., "Chemical Reactions of Polymers", High Polymers, Ser., *Interscience, John Wiley and Sons*, Inc. New York, 19: 609 (1964).
26. Howell, J.A., Sanchez, V. And Field, R.W., Membranes in Bioprocessing, Theory and Applications, *Chapman & Hall*, USA, 13-306 (1993).
27. Scott, K. And Hughes, R., , Industrial Membrane Seperation Techonology, *Blackie Academic & Professional*, London ,1-8 (1996).

28. Uragami, T., Morikawa, T. Okuno, H., "Characterstics of Permeation and Seperation of Aqueous Alcohol Solutions Through Hydrophobic Polymer Membranes", *Polymer*, 30: 1117-1122 (1989).
29. Mulder, M., , Basic Principles of Membrane Techollogy, Kuler, *Academic Publishers*, London, 2-243 (1992).
30. Anon Kelco, "Alginate products for scientific water control", *Division of Merck & Co.Inc.*, Third ed., England, 193-212 (1992).
31. Veluraja. K., Atkins E.D.T., "Electron Microscopic Study of Guluronate-rich Alginate", *Carbohydr. Res.*, 187: 313-316 (1989).
32. J.Wiley & Sons., "Kirk-Othmer Enchylopedia of Chemical Techonology", *Marcel Dekker Inc.*, New York, 17(2): 763-784 (1968).
33. Hui H. W., Robinson J.R., Lee V. H., "Design and fabrication of oral controlled release drug delivery systems", in Robinson, J.R. Lee V., (Edits.), "Controlled Drug Delivery", *Marcel Dekker Inc.*, New York and Basel, 133-234 (1987).
34. McDowell R.H., "Properties of alginates", *Kelco Intern.*, Fifth ed., England, 124-132 (1986).
35. Kawashima S., Yamada Y., Honda K., Tabata Naito T. M., Fujiwara H., "Neutral pH Region", *Chem. Pharm. Bull.*, 37(9): 2485-2490 (1989).
36. Zatz J.L., Berry J.J., Alderman D.A., "Viscosity-imparting agents in disperse Rieger, M.M., banker, G.S.,eds), systems in Pharmaceutical dosage forms: Dispare Systems", (Lieberman, H. A., Vol.2: 172-203 *Marcel Dekker Inc.*, New York and Basel, 144-213 (1989).
37. Peck G.E.,Baley G.J., Mc Curdy V.E., Banker G.S., "Tablet formalation and design in "Pharmaceutical Dosage forms, Tablets", (H.A., Lachman, L., Schwartz, J.B., eds.), *Marcel Dekker Inc.*, New York and Basel, 75-130 (1989).
38. Shiraishi S., Imai Arahira, Otagiri M., "Enhancement of dissolution rates of several drugs by low-molecular chitosan and alginate", *Chem. Pharm. Bull.*, 38(1): 185-187 (1990).
39. Algezawi, N., Şanlı, O., Aras, L., Asman, G., "Seperation of Acetic acid- water Mixtures by Pervaporation", *Chemical Engineering and Processing*, 44: 51-58 (2005).
40. Şanlı, O., Asman, G., "Release of Diclofenac Through Gluteraldehyde Crosslinked Poly(vinyl alcohol) / Poly(acrylic acid) Alloy membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 91: 72-77 (2004)

41. Osipenko, I.F., and, Mattinvicz, V.I., "Grafting of Acrylic Acid on poly(ethyleneterephthalate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 39: 935 (1990).
42. Hsieh, Y.L., Pugh, C., and Ellison, M.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29: 3547. (1984).
43. Şanlı, O., Aytemiz, S., and Ünal, H.I., "Grafting of Acrylamide on Poly(ethyleneterephthalate)- PET-fibers using Cerium Ammonium Nitrate Initiator", *J.M.S.-pure Apply. Chem.*, A 34(6): 1541 (1998).
44. Ünal, H.I., Coşkun, R., and Şanlı, O.,and, Yiğitoğlu,M., " Grafting of n-vinyl pyridine on poly(ethyleneterephthalate)-PET-Films using Azobisisobutyronitril initiator" *J.M.S.*, Ibid., 69: 1435 (1997).
45. Yao, Z.P., and Ranby B., "Surface modification by continuous Graft Copolymerization. I. Photoinitiated Graft Copolymerization onto polyethylene tape Film Surface", *J. Appl. Polym. Sci.*, 40: 1647-1661 (1990).
46. Saçak, M., Bastug, N., and Talu, M., "Azobisisobutyronitrile- Initiated Graft copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly(ethylene terephthalate) Fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 50:1123-1129 (1993).
47. Tazuke, S., and Shibata, O., "Surface modification by continuous Graft Copolymerization" *J.Polym. Sci.*, 34: 671 (1959).
48. Şanlı, O., and, Pulat, E., "Solvent-Assisted Graft Copolymerization of acrylamide on poly(ethyleneterephthalate) films using Benzoyl Peroxide initiator, *J. Apply. Polym. Sci.*, 47:1 (1993).
49. Saçak, M., and Çelik, M., "Hydrogen Peroxide Initiated Grafting of Acrylamide onto Poly(etyhleneterephthalate) Fibers in Benzyl Alcohol", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59: 1191-1194 (1996).
50. Yao, Z.P., and Ranby, B., "Surface Modification by continuous Graft Copolymerization III: Photoinitiated Graft Copolymerization onto poly(ethyleneterephthalate) Fiber Surface", *J. Appl. Polym. Sci.*, 41: 1459-1467 (1990).
51. Xue, J., and Wilkie, C.A.; Swelling- Assisted Modification of poly(ethyleneterephthalate) by methacrylic acid", *J. Polym. Sci.*, 33: 1019 (1995).
52. Geuskens, G.,and Kanda, M.N., "Surface Modification of polymers-I.Grafting initiated by Photo-generated hydroperoxides", *Eur. Polym. J.*, 27: 877-879 (1991).
53. Saçak, M., Sertkaya, F., and Talu, M., "Grafting of poly(ethyleneterephthalate), fibers with methacrylic acid using Benzoyl peroxide", *J. Apply. Polym.Sci.*, 44: 1737 (1992).

54. Ünal, H.I., Şanlı, O., "Swelling- Assisted Graft Copolymerization of 4-vinyl pyridine on poly(ethylene terephthalate) film using benzoyl peroxide initiator", **J. Appl. Polym. Sci.**, 62:1161-1165 (1996).
55. Pashova, V.S., Georgiev, G.S., and Dakov, V.A., "Photoinitiated Graft Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and 2-Hydroxyethyl methacrylate onto polyacrylonitrile and Application of the Synthesized Graft Copolymers in Penicillin-Amidase Immobilization", **J. Apply. Polym. Sci.**, 51: 807-813 (1994).
56. Hebeish, A., Shabaly, S.E., and Bayazeed, A.M., "Graft Copolymerization of Methylmethacrylate on poly(ethyleneterephthalate) fibers using H₂O₂, as initiator", **J. Apply, Polym. Sci.**, 26: 3253 (1981).
57. Saçak, M., Eski, N., and Talu, M., "Graft Copolymerization of methyl methacrylate onto poly(ethyleneterephthalate) Fibers using Benzoyl peroxide", **J. Pure Appl. Chem.**, A 32(10): 1735 (1995).
58. Kale, P.D., Lohande, H.T. Rao, K.N., and Rao, R.H., , " Grafting on polyester fibers", **J. Apply. Polym. Sci.**, 19: 461 (1975).
59. Mukherjee, A.K., Sachdev, H.S., and Gupta, A., "Photo-induced Graft Copolymerization of Nylon 6 Fibers with acrylamide II. Characterization and evaluation of properties", **J. Apply. Polym. Sci.**, 28: 2217 (1963).
60. Ranby, B., Yang, W.T., Tretinnikov, O., Surface Photografting of Polymer Fibers, Films and Sheets", **Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res.**, B 151: 301-305 (1999).
61. Saçak, M., "Polimer Kimyası", **Gazi Kitabevi**, Ankara, 98 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TAŞKIN, Gülşen
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.03.1981
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0(312)3222694
Faks :
e-mail : gulsenta@mynet.com

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü	2006
Lisans	Kırıkkale Üniversitesi Kimya Bölümü	2003
Lise	İncirli Lisesi	1999

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, voleybol