

**POLİMER MİKROKİRLETİCİLERİN SU ORTAMINDA 3B
NANOSKOPIK KARAKTERİZASYONLARI VE YAPAY
KİRLENMİŞ SULARIN FARKLI BENZETİM TEKNİKLERİ
İLE TASARIMI**

**3D NANOSCOPIC CHARACTERIZATION OF POLYMER
MICROPOLLUTANTS IN WATER AND DESIGN OF
ARTIFICIALLY POLLUTED WATER WITH DIFFERENT
SIMULATIONS**

ONURCAN BÜLBÜL

PROF. DR. SEMRA İDE

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

ÖZET

POLİMER MİKROKİRLETİCİLERİN SU ORTAMINDA 3B NANOSKOPIK KARAKTERİZASYONLARI VE YAPAY KİRLENMİŞ SULARIN FARKLI BENZETİM TEKNİKLERİ İLE TASARIMI

Onurcan Bülbül

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Semra İde

Mayıs 2023, 71 Sayfa

Mikro ve nanoplastiklerin doğal su kaynaklarını kirlettikleri artık bilinen bir gerçektir. Halk sağlığını tehdit eden ve acil olarak önlenmesi gereken bir sorunun çözümü için alternatif bilimsel yaklaşımlar çeşitli projeler ile değerlendirilmekte, geliştirilmekte ve günlük hayata geçirilmektedir.

“Nanoplastiklerin Mineralizasyonu için GO-TiO₂-Fe₃O₄ ile Sepiyolit-WO₃- Fe₃O₄ Nanokompozitleri ile Fotokatalitik Ozonlama (FO) Arıtma Veriminin, Nanokompozit Geri Kazanım ve Tekrar Kullanımının Değerlendirilmesi” başlıklı, TÜBİTAK projesi (ÇAYDAG 121Y201) kapsamında yapılan analizlerin bir kısmı bu yüksek lisans tez çalışması ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle mevcut kirli sularda yaygın bulunan kirletici plastiklerin nanoskopik karakterizasyonları yapılarak su ortamındaki morfolojileri, boyut ve dağılımları takip edilebilmiştir. Bu işlemler için kirli ve temiz su örneklerinin yanında, kirletici polimer malzemeler olarak, Polistiren (PS), Naylon66, Polivinil Klorür (PVC), Poliüretan (PU),

Polietilen Tereftalat (PET) ve Polipropilen (PP) kullanılmıştır. Antalya- Manavgat Çavuşköy Mevkii deniz kıyısından toplanan plastik atıkların yapıları belirlenerek bu plastik malzemelerin kirletici olmadan önceki yapılarına göre farklılıkları, moleküler düzeyde FTIR ve WAXS analizleri ile, nanoskopik ölçekte ise, SAXS analizleri ile incelenmiştir.

Büyük plastik kalıntıların parçalanmasıyla oluşan nanoplastikler (NP' ler) (<100 nm) tez çalışmasının odağında bulunmaktadır. Fiziko-kimyasal etkilerle kolay bozunmayan, canlıların hücrelerine kadar difüz edebilecek küçük boyutlarda olan ve sağlıklı yaşamı doğrudan tehdit eden bu malzemeler bu tez çalışması ile karakterize edilmiş ve sulu ortamlarda nanoskopik yapılarının takip edilebilmeleri mümkün kılınmıştır.

Elde edilen bulgulara göre, PP, PVC, Nylon66, PS ve PET malzemelerin parçalanarak, sulu ortamlarda, 10,4 - 20,1 nm yarıçaplı NP' ler halinde yaygın olarak buldukları tespit edilmiştir. Aynı şekilde bu polimer malzemelerin maksimum parçacık genişlikleri 300 – 550 nm aralığında değişkenlik göstermiştir. PP, PVC, Nylon66, PET malzemelerinde küçülme gözlenirken, PS, PU malzemesinin jirasyon yarıçapında ise büyüme kaydedilmiştir.

Çoğu polimer malzemelerin nano morfolojileri fraktal modele uygun bulunmuştur. Yaşlanma sürecinde yine çoğunda morfoloji değişimi gözlenmekle birlikte, sadece PVC yaşlanmasında kararlı yapı korunmuş, yine fraktal morfoloji tespit edilmiştir. Bu da PVC malzemenin kirlilik incelemelerinde ne kadar kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Su arıtma tesisine giren ve çıkan sularda nanoskopik analizler yapıldığında, karakterize edilen NP morfolojileri ile izler sürülmüş ve arıtılmış su ortamında bile nanoskopik PVC bulgularına rastlanmıştır. Arıtılmış su içerisinde tespit edilen PVC polimer malzemesinin etkin yarı çapı 13,2 nm, maksimum çapları ise 450 nm olarak belirlenmiştir. Bu ölçümler sonucunda, su boruları yapımında (malzeme olarak) PVC kullanımının da nano ölçekte su kirliliğine yol açabildiği gösterilmiştir.

Yapay olarak yaşlandırmanın etkisini incelemek amacıyla, fabrika üretimi çıkışlı PU malzemesi doğrudan, 8 gün süreyle UV etkisi altında bekletilmiştir. Bununla beraber, yaşlanma süresi tayin edilemeyen, doğadan alınan PU polimer malzemesi de ayrıca incelenmiştir. Doğada bulunan ve yapay olarak sonradan

yaşlandırılan PU polimer malzemelerinin örneklemeleri, doğrudan UV radyasyon ile etkileşen ve iç bölümlerinde ışının ilerlediği bölümlerden alınan malzemeler ile yapılmıştır. Bu farklı (dış yüzey ve iç bölüme ait) ikişer örneklemeler incelendiğinde yaşlanmayla beraber (sonradan) yapay yaşlandırılan PU polimerinin nano parçacık yarıçapı 15 nm' den 16 nm' ye yükselirken, doğadan doğrudan alınan yaşlanmış PU polimer malzemesinin yarı çapındaki değişimin çok daha fazla olduğu (17 nm' den 23,6 nm' ye yükseldiği) belirlenmiştir. Böylece UV etkisi ile doğal yaşlanma sürecinde nano partikül boyutlarının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Moleküler ölçekte ise, yapılan FT-IR analizleri ile, her bir malzeme üzerinde doğal fiziko-kimyasal yaşlanma etkileri, atomik ve moleküler bileşenler dikkate alınarak ayrıntısı ile incelenmiştir. Bu analizlerden elde edilen bulgulara göre, doğada yaşlanmanın en fazla etkisi (moleküler yapıdaki değişim olarak) PVC' de ortaya çıkarken, en az yaşlanma etkisi moleküler ölçekte Naylon66 da belirlenmiştir. PU malzemenin yaşlanma sürecinde ise en belirgin moleküler değişim 2800-3000 cm^{-1} aralığında (C-H bağının simetrik ve simetrik olmayan gerilmesindeki değişim ile) ortaya çıkmıştır.

Sonuçta; moleküler ve nanoskopik ölçekte kirletici polimerlerin karakterizasyonları yapılmış, sulu ortamlarda takip edilebilmeleri sağlanmış, doğal koşullarda yaşlanma etkileri incelenmiş, sulu ortamlarda polimer kirletici ile yapay kirlenmiş nano çözeltiler tasarlanmış ve doğal kirlenmiş sularda bulunan polimer nanopartikül teşhisi yapılabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nanoplastikler, Mikrokirleticiler, Nanoskopik Analizler, SAXS, WAXS, FT-IR

ABSTRACT

3D NANOSCOPIC CHARACTERIZATION OF POLYMER MICROPOLLUTANTS IN WATER AND DESIGN OF ARTIFICIALLY POLLUTED WATER WITH DIFFERENT SIMULATIONS

Onurcan Blbl

Master of Science, Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Semra İde

May 2023, 71 Pages

Micro and nano plastics pose a significant pollution problem in natural water resources. This issue not only threatens public health but also requires urgent preventive measures. In response to this challenge, several projects have been initiated to evaluate, develop, and implement alternative scientific approaches aimed at addressing this problem.

This thesis outlines SAXS and WAXS analyses that will be conducted as part of the approved TUBITAK project (ÇAYDAG 121Y201), which includes interdisciplinary studies titled "Evaluation of Photocatalytic Ozonation Treatment Efficiency, Nanocomposite Recovery and Reuse with GO-TiO₂-Fe₃O₄ and

Sepiolite-WO₃-Fe₃O₄ Nanocomposites for the Mineralization of Nanoplastics". First of all, nanoscopic characterizations of polluting plastics, which are common in existing polluted waters, were made and their morphology, size and distribution in the aquatic environment were followed. Polluted water and clean water will be used for these processes, and the focus is on Polystyrene (PS), Polypropylene (PP), Nylon66, Polyvinyl Chloride (PVC), Polyurethane (PU) and Polyethylene Terephthalate (PET) as polluting polymer materials. The structures of plastic waste collected from the seaside of Antalya-Manavgat Çavuşköy Mevkii were determined, and the differences between the structures of these plastic materials without pollutants were examined using FTIR and WAXS analyzes at the molecular level, SAXS analyzes at the nanoscopic scale.

This thesis focuses on the characterization of nanoplastics (NPs) (<100 nm) that are formed by the fragmentation of large plastic residues. These materials are of particular concern as they are resistant to physical and chemical degradation, can diffuse into the cells of living organisms, and pose a direct threat to healthy life. Through this thesis, the NPs have been characterized, and it has been made possible to track their nanoscale structures in aqueous environments. This research provides valuable insights into the physicochemical properties of NPs, which can aid in the development of effective mitigation strategies.

Based on the obtained results, it has been observed that PP, PVC, Nylon66, PS, and PET materials are commonly found in the form of NPs with radii ranging from 10.4 to 20.1 nm, as a result of their degradation in aqueous environments. The maximum particle widths of these polymer materials varied between 300 – 550 nm. Shrinkage was observed in PP, PVC, Nylon66, and PET materials, while an increase in radius was recorded in the case of PS material.

Fractal morphologies have been found to be applicable to the nanostructures of most polymer materials. During the aging process, morphological changes were observed in many cases; however, only PVC exhibited preserved stability in its structure, maintaining a fractal morphology. This demonstrates the remarkable structural stability of PVC in pollution investigations. Nanoscopic analyses were conducted on water samples entering and leaving the water treatment facility, and the characterized NP morphologies were traced. Surprisingly, nanoscale

PVC particles were detected even in the purified water environment. The effective radius of the identified PVC polymer material in the purified water was determined to be 13.2 nm, with maximum diameters reaching 450 nm. These measurements provide evidence suggesting that the utilization of PVC (polyvinyl chloride) in the construction of water pipes can potentially result in nanoscale water pollution, as indicated by the detection of PVC particles in the purified water samples.

In order to examine the effect of artificial aging, a factory-produced polyurethane (PU) material was exposed to UV radiation for a period of 8 days. In addition, a natural PU polymer material with an unknown aging time was also analyzed. Two different forms of each of the natural and artificial PU polymer materials were investigated. After aging process, the radius of the artificial PU polymer increased from 15 nm to 16 nm, while the radius of the natural PU polymer material increased more significantly, from 17 nm to 23.6 nm.

To investigate the effects of artificial aging, a factory-produced polyurethane (PU) material was directly subjected to UV radiation for a continuous period of 8 days. Additionally, a sample of PU polymer material obtained from nature, with an undetermined aging duration, was also analyzed. Samples from both the naturally occurring and artificially aged PU polymer materials were taken, considering areas directly exposed to UV radiation and regions within the material where the radiation penetrated. These distinct samples, representing external surface and internal portions, were examined. The analysis revealed that, as a result of aging, the artificially aged PU polymer exhibited an increase in nanoparticle radius from 15 nm to 16 nm, while the naturally obtained aged PU polymer material displayed a more pronounced change in radius, increasing from 17 nm to 23.6 nm. Consequently, it was determined that the natural aging process, as well as artificial aging induced by UV radiation, led to an increase in nano particle dimensions.

At the molecular scale, the natural physicochemical aging effects on each material were thoroughly investigated using FT-IR analysis, taking into account the atomic and molecular components. The findings obtained from these analyses revealed that natural aging had the most pronounced effect in terms of molecular structural changes in PVC, while the least aging effect was observed

at the molecular level in Nylon66. In the case of PU material, the most significant molecular change during the aging process was observed in the range of 2800-3000 cm^{-1} (corresponding to the alteration in the symmetric and asymmetric stretching of the C-H bond).

As a result, the characterization of molecular and nanoscale pollutants has been conducted, enabling their tracking in aqueous environments. The aging effects under natural conditions have been examined, and nano solutions contaminated with polymer pollutants have been designed in aqueous environments. Furthermore, the identification of polymer nanoparticles present in naturally polluted waters has been achieved.

Keywords: Nanoplastics, Micropollutants, Nanoscopic Analysis, SAXS, WAXS, FT-IR.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ders aldığım Fizik Mühendisliği Bölümü değerleri hocalarıma,

Bilgilerini esirgemeyen, tez dönemimde yanımda olan araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Tez dönemimde zorluklara karşı soğukkanlı ve azimli olmayı öğreten, sıcakkanlılığıyla beni her daim motive eden, sağladığı bilgi birikimleriyle özgüvenimi yükselten, maddi ve manevi her türlü desteği esirgemeyen tez danışmanım, Sayın Prof. Dr. Semra İDE' ye,

Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar her evresinde, deneylerimde ve deney sonrası analizlerimde yanımdan ayrılmayan, sürekli destek olan Fizik Müh. Gözde BAYAZİT SEKİTMEN' e,

Tez kapsamında yapılan bazı analizlerinde tamamlayıcı ve yardımcı olan Doç. Dr. Elif HİLAL ŞEN' e,

Polimer malzemelerin toz formuna getirilmesi aşamasında değerli katkılarını esirgemeyen Makine Mühendisi Sayın Dr. Mert GÖKSÜZOĞLU' na

Yöneticisi olduğu TÜBİTAK projesinde bizlere bursiyer olma imkanı sağlayan ve ayrıntılı araştırmalar yapma konusunda bizleri ivmelendiren, Sayın Doç. Dr. Hatice ŞENGÜL' e,

Çalışmalarımda, desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme ve hayatımın odağında benimle her daim beraber olan sevgili eşim Fizik Müh. Büşra GÜLOĞLU BÜLBÜL' e,

Sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, TÜBİTAK Projesi (ÇAYDAG 121Y201) burs desteği için de TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Onurcan BÜLBÜL

Mayıs 2023, Ankara

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	8
2.1. Polimer Malzemeler	8
2.1.1 Polipropilen (PP)	8
2.1.2 Polistiren (PS)	9
2.1.3 Polietilen Tereftalat (PET)	10
2.1.4 Naylon66 (Poliamid 66)	11
2.1.5 Polivinil Klorür (PVC).....	12
2.1.6 Poliüretan (PU)	13
2.2. Küçük Açık X-Işını Saçılma Yöntemi (SAXS)	14
2.2.1 Parçacık Yapısı	17
2.2.2. Küçük q Bölgesi ve Guinier Yaklaşımı	19
2.3. Geniş Açık X- Işını Saçılma Yöntemi (WAXS).....	21
2.4. Çift Uzaklık Dağılım Fonksiyonu (Pair Distance Distribution Function, PDDF).....	21
2.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	22
3. DENEY SİSTEMİ ve PROGRAMLAR	23
3.1. HECUS System3 SWAXS Deney Sistemi	23
3.2. Yazılımlar ve Paket Programlar	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1. İncelenen Katı Örnekler ve Mikrotoz Formlarının Elde Edilmesi.....	33
4.1.1. Yapay Kirletilmiş Su Tasarımlarının Yapılması	35

4.1.2. Doğal Ortamda Yaşlanmış ve Yaşlandırılmış PU Polimer Malzemeler

35

4.2. SAXS ve WAXS VERİLER.....	36
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	39
5.1. Nanoparçacıkların Jirasyon Yarıçapları (R_g)	39
5.2. Polimer Malzemede Oluşan Nanoparçacıkların Şekilleri ve Dağılımları.	40
5.3. Nanoparçacıkların Yapı Modellemeleri	44
5.4. 3B Nanoparçacıkların Su Ortamında Takibi.....	47
5.5. WAXS Analizleri.....	48
5.6. FT-IR Analizleri	48
6. GENEL SONUÇ ve TARTIŞMA.....	52
KAYNAKÇA.....	61
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2010' dan bu yana mikroplastik ve nanoplastik malzemeler hakkında yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı.....	2
Şekil 1.2. NP' ler üzerindeki araştırmalar. (a) Yıllara göre NP' ler üzerinde farklı alanlarda yayın sayıları; (b, c, d) Sırasıyla NP' lerin tip, şekil ve sulu ortamlarda bulunma oranları.....	3
Şekil 2.1. Polipropilen' in kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.2. Polistiren' in kimyasal yapısı.....	10
Şekil 2.3. Polietilen Tereftalat' ın kimyasal yapısı.....	11
Şekil 2.4. Nylon 66' nın kimyasal yapısı.....	12
Şekil 2.5. Polivinil Klorür' ün kimyasal yapısı.....	12
Şekil 2.6. Poliüretan' ın kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2.7. SAXS ve WAXS ölçümü ile ilgili genel şema.....	15
Şekil 2.8. Saçılma profilinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.9. SAXS veri analizinde kullanılan algoritma.....	17
Şekil 2.10. Parçacığın form faktörü $P(q)$ ile saçılma vektörü ile ilişkisi.....	18
Şekil 2.11. SAXS profili ve dağılım fonksiyonlarına göre yapı hakkında ulaşılabilecek bilgiler.....	20
Şekil 2.12. Ters(sol) ve gerçek uzayda yapı morfolojileri ve kullanılan bilgilerin elde edildiği saçılma profili(sol) ile uzaklık dağılım fonksiyonu.....	23
Şekil 3.1. HECUS System3 SWAXS deney sistemi.....	24
Şekil 3.2. HECUS System3 SWAXS sistem bileşenleri.....	25
Şekil 3.3. Örnek tutucuların katı, sıvı örnekler ile kullanımı.....	26
Şekil 3.4. Filtre sistemini ayarlamak için kullanılan ASA3 programı.....	27
Şekil 3.5. EasySWAXS programının kullanıcı arayüzü.....	28
Şekil 3.6. Guinier analizi için BioXTAS RAW kullanıcı arayüzü.....	29
Şekil 3.7. PDDF için BioXTAS RAW kullanıcı arayüzü.....	30
Şekil 3.8. PDDF için Igor Pro 6.37 kullanıcı arayüzü.....	31
Şekil 3.9. Morfoloji bilgisi için DAMMIN kullanıcı arayüzü.....	32
Şekil 3.10. 3B morfolojilerin VESTA programı ile gösterilmesi.....	33
Şekil 3.11. Model fonksiyon için Igor Pro 6.37 kullanıcı arayüzü.....	34
Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan polimer malzemeler.....	35

Şekil 4.2. Deneyde kullanılan örneklerin toz haline getirilmesi için kullanılan kriyomil sistemi.	35
Şekil 4.3. PVC, PP ve Nylon66' nın sırasıyla mikrotöz formları.	36
Şekil 4.4. Optik mikroskop.....	35
Şekil 4.5. Nylon66, PVC ve PP' nin sırasıyla mikrotöz formlarının optik mikroskop altında görüntüleri.....	35
Şekil 4.6. (I) Doğal ortamda 8 gün yaşlandırılan PU malzemesinin (çevresel etkiye az maruz kalmış) iç kısmı, (II) dış kısmı, (III) deniz kenarından alınan (yaşlanma süresi bilinmeyen) PU malzemesinin iç kısmı, (IV) dış kısmı.....	38
Şekil 4.7. Çalışılan polimer malzemelerin katı kesit formlarının SAXS ve WAXS profilleri.....	39
Şekil 4.8. PU polimer malzemesin katı kesit formunun SAXS ve WAXS profilleri.	39
Şekil 4.9. Giriş ve çıkış suyu için SAXS profilleri.	38
Şekil 5.1. Giriş-Çıkış su örneklerinin morfolojileri ile PET, PVC ve Nylon66 polimerlerinin morfolojilerinin karşılaştırılması..	47
Şekil 5.2. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) sırasıyla PVC, PS, Nylon66, PP, PET, PU(I-II), PU(III-IV) polimer malzemeler için genç ve yaşlı formlarının FT-IR spektrumları.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. İŞ AKIŞ ŞEMASI	7
Çizelge 5.1. PP, PVC, Nylon66, PS ve PET' in jirasyon yarıçapları.....	40
Çizelge 5.2. PVC, Nylon66, PP, PET ve PS polimer malzemelerinin PDDF' leri ve yapı içerisinde nano-oluşumların dizilimi verilmektedir.....	41
Çizelge 5.3. (I) UV altında bekletilen PU malzemesinin iç kısmı için PDDF' ı ve morfolojisi (II) dış kısmı, (III) deniz kenarından alınan PU malzemesinin iç kısmı için PDDF' ı ve morfolojisi, (IV) dış kısmı.....	43
Çizelge 5.4. (I) UV altında bekletilen PU malzemesinin iç kısmı için jirasyon yarıçapı ve morfolojisi, (II) dış kısmı, (III) deniz kenarından alınan PU malzemesinin iç kısmı için jirasyon yarıçapı ve morfolojisi, (IV) dış kısmı.	
Çizelge 5.5. PVC, Nylon66, PP, PS ve PET polimerlerinin kimyasal yapısı,3B morfolojileri ve R_g , D_{max} değerleri.....	44
Çizelge 5.6. PVC, PP, PET, PS ve Nylon66 polimer malzemelerin nanoskopik boyutta modellenmesi.....	46
Çizelge 5.7. Genç ve yaşlanmış polimer malzemelerin şekil, kristalin özellikleri ve % R_g değişimleri.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Nm	Nanometre
Å	Angstrom
µm	Mikrometre
\mathbf{r}	Yer değiştirme vektörü
I	Işın (saçılma) şiddeti
N	Tanecik sayısı
P(q)	Form faktörü
P(r)	Uzaklık dağılım fonksiyonu
\mathbf{q}	Saçılma vektörü
R _g	Jirasyon yarıçapı
S(q)	Yapı faktörü
V	Hacim
γ(r)	r komşuluğunda bulunan elektronlar
λ	Dalga boyu
\mathbf{k}	Dalga vektörü
ρ	Elektron yoğunluğu

Kısaltmalar

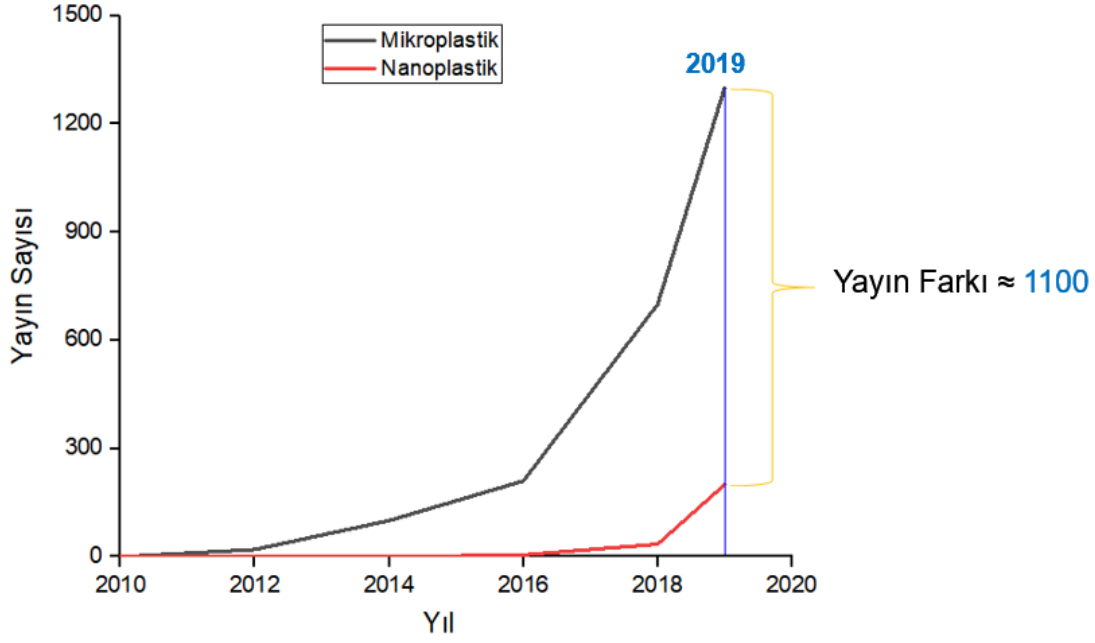
ASA3	Amplitude Spectrum Analyzer 3
FT-IR	Fourier Transfom – Infrared Radiation
PDDF	Pair Distance Distribution Function
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SWAXS	Small and Wide Angle X-Ray Scattering
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering
PP	Polipropilen
PVC	Polivinil Klorür
PET	Polietilen Teraftalat
PS	Polisterin
PE	Polietilen
PU	Poliüretan
MP	Mikroplastikler
NP	Nanoplastikler
UV	Ultraviyole
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
FO	Fotokatalitik Ozonlama
İOT	İleri Oksidasyon Teknikleri

1. GİRİŞ

Plastiklerin doğada yaygın olarak kullanılması ve serbest bırakılması insanlığın 21. yy' da karşılaşacağı en önemli çevre sorunlarından biri olarak görülebilir. Bu sentetik malzemelerin sürekli, artan üretimi ve uygun plastik atık yönetimi yaklaşımının olmaması, dünya çapında kara ve havanın yanı sıra su kütlelerinin de kirlenmesini yoğunlaştırmaktadır. 2016 yılına kadar yüz milyonlarca ton olan plastik üretiminin hızla artmasıyla 2025 yılında iki kat, 2050 yılına gelindiğinde ise üç kat artış göstermesi beklenmektedir[1-3]. Plastiklerin fiziksel ve kimyasal reaksiyonların etkisiyle daha küçük parçacıklara (mikro-nano kirleticiler) dönüşmesi ve biyolojik olarak bozulmaması, hayvanlar, bitkiler ve insanlar için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır.

Nanoplastikler gibi çok sayıda mikrokirleticinin doğal su kaynaklarında bulunması, bu kaynakların kalitesini düşürmekte ve canlı sağlığını tehdit ederek, bu konuda acil olarak önlemlerin alınmasını gerekli kılmaktadır. Denizler yılda yaklaşık 12 milyon ton atığın deşarj edildiği ortam olmalarından ziyade, çoğu kalıplanabilir (indirgenebilir) atıkların dahi nihai varış yerleridir [4]. Plastik atıkların neredeyse hiç parçalanmadan suda biriktikleri ve çeşitli reaksiyonlara maruz kalarak (UV ışığı ile fotodegradasyon, termal etkiler ile bozulma, suda hidroliz vs. yolu ile) yapılarında değişikliklerin olduğu bilinmektedir [5]. Büyük plastik kalıntılar parçalandıklarında, çevrede, mikroplastikler (MP' ler) (0.1–5 mm) ve nanoplastikler (NP' ler) (<100 nm) olarak tanımlanan daha küçük parçacıklar halinde atıklar oluştururlar.

Deniz suyunda ortaya çıkan MP ve NP kirleticiler ile ilgili çalışmalar, bu kirleticilerin insan gıdasını da doğrudan (olumsuz biçimde) etkilediğini göstermiştir [6] . Örneğin, Avrupa'da yaşayan ve kabuklu deniz ürünleri tüketen insanların yılda, 11.000 plastik parçacık yutabildiği, bu çalışmalar sonucunda bildirilmiştir. Buna ek olarak "mikroplastikler, nanoplastikler" anahtar kelimeleri kullanarak (1 Nisan 2020) yapılan WOS (Web of Science) taraması ile sırasıyla 3072 ve 292 makaleye ulaşılmıştır. Şekil 1.1' de görüldüğü gibi 2010' dan bu yana, plastik odaklı çalışmalar, hızla artma eğilimi göstermektedir [3].



Şekil 1.1. 2010' dan bu yana mikroplastik ve nanoplastik malzemeler hakkında yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı [3].

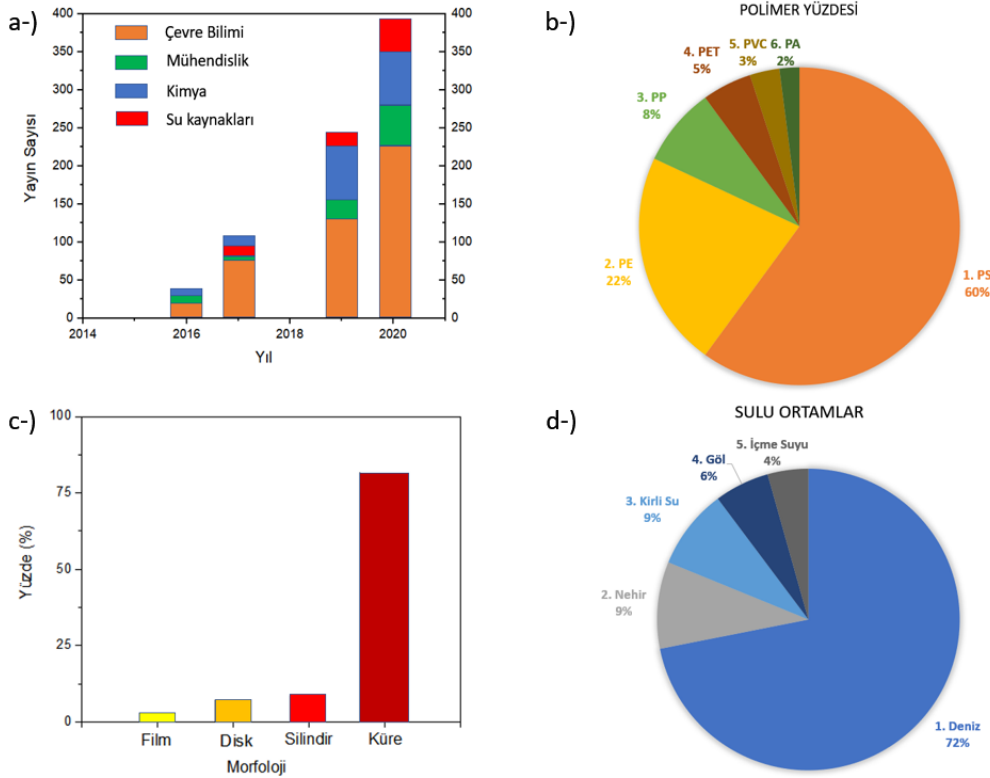
Nanoplastikler üzerine yapılan çalışmaların, mikroplastikler için olanlara kıyasla daha az olması, nano ölçekli yapı analiz ve takiplerinin daha detaylı ve modern deneysel yöntemlerin kullanımına ihtiyaç duyması ile açıklanabilir.

Bu tez çalışması ile, nanoplastikler üzerine literatürdeki eksikliğin bir ölçüde giderilmesi ve yapılacak yeni çalışmalara zemin hazırlaması hedeflenmiştir.

Denizlerde, karbon omurgası olarak bilinen, PE, PET, PS ve naylon66 yaygın olarak tespit edilen polimer malzemelerdir [7, 8]. PE ve PS, özellikle kişisel bakım ürünleri, mutfak eşyaları, tek kullanımlık bardaklar, ambalajlar vs. gibi malzemelerde yaygın kullanılmaları nedeni ile genel atık olarak, ön plana çıkmaktadırlar. Yine benzer şekilde, PET ve naylon66 günlük yaşantımızda elektrik ve elektronik endüstrisinde, gıda endüstrisinde ambalajlarda, makine imalatında, kimya ve ilaç endüstrisinde, enerji endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Giriş kaynağından bağımsız olarak, plastikler sonunda kimyasal, mekanik, biyolojik vb. işlemler yoluyla mikroplastiklere [9] ve sonunda UV radyasyonu, mekanik aşınma, biyolojik bozunma vb. yoluyla nano ölçekli plastiklere dönüşürler [10, 11]. Dolayısıyla, denizlerde seyreden gemilerden kaynaklı olabilecek plastiklerin de, mikrokirleticiler olarak denizlerde bulunması söz konusudur.

Yapılan bir çalışmaya göre, elde edilen bulgular, farklı NP türleri için, buldukları su ortamları, bu ortamlarda bulunma oranları ve NP morfoloji bilgileri vb. Şekil 1.2' de gösterilmiştir. NP' ler üzerinde çok fazla çalışma olmamasına rağmen, Şekil 1.2' de görüldüğü gibi, denizlerde (%71), nehirlerde (%9,2), atık sularda (%8,5), göllerde (%5,2), içme sularında (%4,7) ve yeraltı sularında (%1,2 oranlarında) mikrokirleticilere rastlandığı bilinmektedir. Ayrıca, PS ve PE polimerleri de bu sularda, NP formunda yaygın olarak bulunan polimer malzemelerdendir. Bununla birlikte, başka kirletici polimerlerin de araştırmalara dahil edilmesi son derece önem taşımaktadır. Öyle ki, gözle görülmeyen ama canlıların hücre içeriğine kadar etki edebilecek ve pek çok biyomakromolekülün fonksiyonlarını değiştirebilecek bu partiküllerin ivedilikle takip edilmesi ve araştırılması gerekli görülmektedir.



Şekil 1.2. NP' ler üzerindeki araştırmalar. (a) Yıllara göre NP' ler üzerinde farklı alanlarda yayın sayıları; (b, c, d) Sırasıyla NP' lerin tip, şekil ve sulu ortamlarda bulunma oranları[12].

Mevcut çalışmalar mikrokirleticilerin, evsel atıksu ve içme suyu arıtım tesislerinde kısmen arıtıldıklarını ve bu tesislerin kirlilik önlemede etkin olsalar bile yine de yetersiz kaldıklarını göstermektedir[12]. Atık su, geleneksel atıksu arıtma prosesleri ile giderilmeyen ve yüksek yüzey alanı nedeniyle çevreye zararlı

kimyasallar için güçlü bir emme kapasitesine sahip olan NP' lerin birincil kaynaklarından biridir. AAT' lerde daha büyük plastik parçacıklar verimli bir şekilde uzaklaştırılırken nanoplastikler için durum böyle değildir[12].

Bir araştırmaya göre, atık su arıtımı aracılığıyla günde yaklaşık 8 trilyon mikroplastik parçası su ortamına girmektedir[13]. Atık su arıtma sistemleri mikro ve nano ölçekli plastikleri tamamen ortadan kaldırmak için tasarlanmıştır. Fakat MP ve NP' lerin boyut ve yoğunluklarından dolayı tam olarak arıtılmaması ve tekrardan tatlı su ortamlarına aktarılmasıyla kirliliğin kendini yeniden doğurmasına olanak sağlamaktadır. Daha önceki bazı çalışmalarda, mikroplastiklerin toprak ve sulardaki davranışları araştırılmıştı; ancak NP' lerin doğal sistemlerdeki varlığı ve etkisi, izleme ve risk değerlendirmesi üzerine çalışmalar oldukça azdır[14]. Mikro ve nanoplastik kontaminasyonu metabolik, morfolojik, fizyolojik, gıda alımı ve davranışsal süreçlere zarar verebilir ve sonuç olarak etkileri hem hücresel hem de ekosistem düzeyinde önemli olmakla birlikte mikro ve nanoplastiklerin deniz organizmaları üzerindeki kaynağı, akıbeti ve toksikolojik etkisine ilişkin araştırma çıktısı dramatik bir şekilde artmıştır, ancak neden oldukları moleküler değişiklikler hakkında bilgide hala boşluklar vardır[15]. Bu tez kapsamında plastiklerin nano morfolojileri, nano boyut ve dağılımları incelenerek, ayrıntılı ölçekte yapısal analizler ile bilgi eksikliğinin giderilmesi amaçlanmaktadır.

Yakın zamanda yapılan bir çalışma, partikül boyutları 150 µm ile 300 µm arasında değişen atık sudaki MP' leri nicelleştirmiştir [16] ve 1 µm' den küçük önemli miktarda NP' nin (0,0136–0,0324 mg/L) birincil atık suda mevcut olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, NP' ler geleneksel atık su arıtma işlemleriyle giderilmez ve su sistemlerine deşarj edildiğinde hava koşullarına maruz kalma yoluyla daha küçük nano boyutlu parçalara bölünmektedir[12].

NP' lerin çevresel olarak ilgili konsantrasyonlarda nicelleştirilmesi bir zorluk olmaya devam etmektedir. Düşük parçacık boyutu saptama limitlerinde NP' lerin bolluğunu, boyut dağılımını ve kimyasal bileşimini ölçmek için yeni tekniklere ihtiyaç vardır. Çoğu çalışma, deniz ortamlarında PS NP' leri, küresel NP' leri ve NP' leri araştırmıştır. NP' lerin çevresel etkisi ve ilişkili risklerini daha iyi anlamak için gelecekteki araştırmalar, NP türlerinin, şekillerinin, yüzey kaplamalarının ve

tatlı su, atık su ve içme suyu sistemleri dahil olmak üzere çeşitli su ortamlarının çeşitliliğini hesaba katmalıdır[12]. NP' ler hakkında sınırlı raporların temel nedenlerinden biri, ortamdaki NP' lerin analizi için pratik yöntemlerin olmamasıdır, bu da NP' lerin potansiyel risklerinin ve olası etkilerinin doğru tahminini daha da engeller.

Çeşitli ülkelerden alınan 159 musluk suyu numunesi ve 11 markadan oluşan 259 şişelenmiş su numunesi üzerinde yapılan araştırmalar, musluk suyunun içerisinde %81 ve şişelenmiş suyun içerisinde ise %93 oranında mikro boyutlarda plastik bulunduğu tespit edilmiştir [17-19]. Araştırmalar, ortalama bir kişinin her yıl 5800' den fazla sentetik enkaz parçacığı yuttuğunu ve en büyük katkının içme suyundan (%88) geldiğini gösteriyor [20]. Üç farklı çalışma farklı arıtma proseslerinde mikrokirleticilerin uzaklaştırma etkinliğini araştırdı [18]. Çökeltme, kum filtrasyonu, ozonlama ve GAC filtrasyonu ile pıhtılaşma her arıtma adımında mikrokirleticilerin uzaklaştırılması incelendi [21, 22]. Fakat her çalışma sonucu birbirinden farklı bir şekilde sonuçlanmıştır. Pıhtılaştırıcı yardımı ile bile, en yüksek uzaklaştırma sadece 45-53 µm boyutundaki partiküller için %16.5' lik bir kaldırma oranında gözlemlenmiştir[23]. CFS (Coagulation Flocculation Sedimentation) ile karşılaştırıldığında, filtrasyon, mikro ve nanoplastiklerin çıkarılmasında çok daha etkili bir yöntemdir. Filtrasyon verimliliği %86,5 ila %99,9 arasında değişmiştir[23]. 100 µm' den büyük partiküller tamamen filtrelenebilir (%99,9) [23]. Fakat nanoplastikler (<100 nm) için eksik kalmaktadır. Uzaklaştırma oranlarının her bir adımda farklı olması, mikrokirleticilerin uzaklaştırılması için farklı ve yeni tekniklere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Ayrıca mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan sistemlerden kaynaklı yeni mikrokirleticilerin oluşması da kaçınılmaz olarak görülmektedir. Bununla birlikte, arıtılmış içme suyunda önemli miktarda mikroplastik varlığı (<10-20 µm) için potansiyel bir kaynak olduğunu gösteren, daha düşük bir uzaklaştırmanın gözlemlendiği kritik bir parçacık boyutu (10-20 µm) olmuştur [23].

Literatür taranması ile yapılan araştırmalara göre; nanoplastik türlerin (farklı şekil ve polimer) etkilerinin ve yapısının araştırılması için daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğu görülmektedir. TÜBİTAK proje kapsamında olan bu tez çalışması mikrokirleticilerin nanoskopik ölçüde incelemeyi de amaçlamıştır.

Genel olarak, MP' ler ve NP' ler analizi, büyüklüklerini, konsantrasyonlarını, sayılarını ve kimyasal bileşimlerini tanımlamayı içerir [24]. MP' lerin analiz teknikleri, nanometre aralığındaki analitik cihazların sınırlamaları nedeniyle NP' lardan daha gelişmiştir [24]. Sudaki MP kirliliği ile ilgili çalışmaların çoğu sadece 10 µm' den büyük partikülleri dikkate almıştır [25-28]. Diğer yandan, MP' lerin karakterizasyon tekniklerinin gerçek örneklerde NP' lerin analizi için uyarlanması teknik sınırlamalar nedeniyle zordur [29-31].

Yine yapılan bir çalışmada filtrasyon ve çeşitleri, koagülasyon, elektro-pıhtılaşma ve hava flotasyonu teknikleriyle MP ve NP' leri giderme verimleri ortalama %95 olup sonuç olarak hedeflenen %100 arıtım sağlanamamakla birlikte diğer yandan, bozunma süreçleri için katalitik, fotokatalitik ve elektrokimyasal bozunma süreçleri için sırasıyla %50, %65 ve %89,9'a varan MP' ler veya NP' ler giderme verimleri bildirilmiştir [24].

Nanoplastiklerin sucul ortamlarda varlığını ve etkilerini anlamak, gelecekteki çevre politikalarının geliştirilmesi için önemli bir adımdır. Bu araştırmaların sonuçları, sucul ekosistemlerin korunmasına ve sağlıklı bir çevrenin sürdürülebilirliğine katkıda bulunabilir. Yapılan araştırmalar neticesinde bilgi eksikliğinin mevcut durumda olduğu nanoskopik karakterizasyon tekniklerinin uygulanması çevre sorunlarının çözülmesi yönünde yapılacak yeni çalışmalara temel olmayı hedeflemektedir. Deniz ve göl gibi sulu ortamlarda bulunan nanoplastikler üzerine yapılan araştırmalar, polimer malzemelerin çevresel etkilerinin de karakterize edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle, polimer malzemelerin saf formlarındaki yapısal özellikleri ile çevresel etkilerinin karşılaştırılması, malzemelerin daha iyi anlaşılmasına ve çevresel etkilerinin azaltılmasına yardımcı olabilir. Bu durum endüstriyel uygulamalar öncesinde polimer malzemelerin karakterize edilmesi ve geliştirilmesi için önemli bir zemin hazırlar. Bu tez çalışmasında PVC, PP, PS, PET, Naylon66 malzemelerinin kirlenici olmadan ki yapıları arasındaki farklar, moleküler düzeyde FTIR ve WAXS analizleri ile, nanoskopik ölçekte SAXS analizleri yapılmıştır.

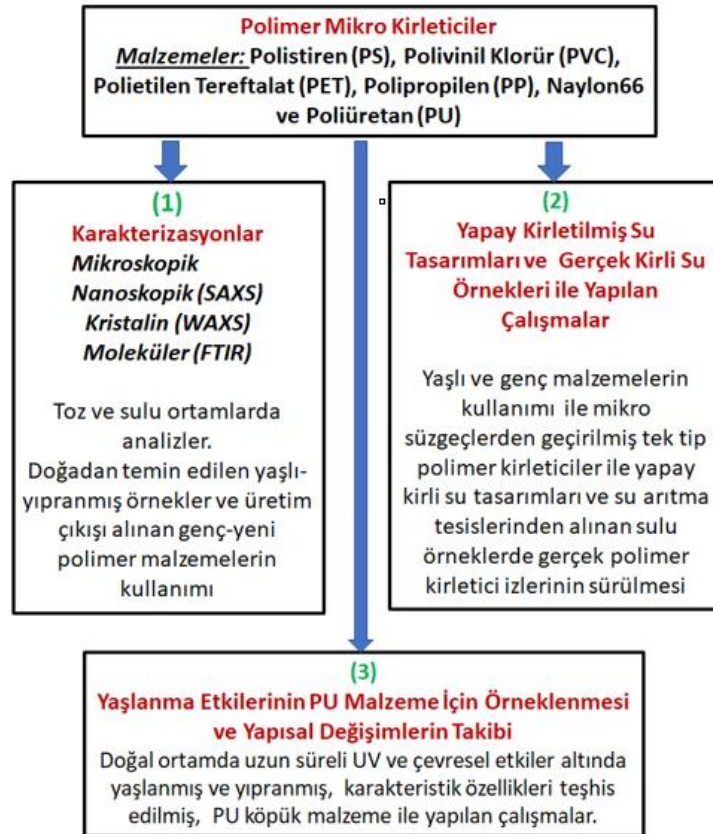
Ayrıca sulu örneklerde yapay kirlenici tasarımları için, mikro toz haline getirilmiş her bir polimerin, tek tek kirlenici olarak izlenebileceği, mikro süzgeçten geçirilmiş yapay kirlenici içeren su tasarımları yapılmıştır. Bir diğer evrede, su arıtım sistemlerinden temin edilmiş, doğal kirli su örnekleri ile, arıtım sonrası sulu

ortamlarda polimer kirleticilerin izi sürülmüştür. Bu araştırmalar için, Ankara İvedik Su Arıtma Tesisi'nden su örnekleri Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, akademisyenlerinden Doç. Dr. Hatice Şengül tarafından, bilimsel işbirlikleri kapsamında temin edilmiştir.

Son olarak, doğal ortamda (UV, Sıcaklık, Rüzgar, Tuzlu su, Kum vb. fiziko kimyasal etkiler ile) yıpranmış (yaşlanmış) poliüretan teşhisi konulmuş polimer köpük malzeme üzerine çalışılmıştır. Bu malzemenin içeriği bilindiği için, hiç kullanılmamış genç üretimden yeni çıkmış bir malzeme benzer yıpranma etkisine bırakılarak, aynı PU malzeme ile 4 farklı örnekleme yapılmış ve yaşlanmış örnek tasarımları yapılmaya çalışılmıştır. Yine diğer örneklerde olduğu gibi karakterizasyonlar bu grup için de tamamlanmıştır.

Çizelge 1.1. de yapılan çalışmaların iş akış şeması daha anlaşılır biçimde özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. İŞ AKIŞ ŞEMASI



2. GENEL BİLGİLER

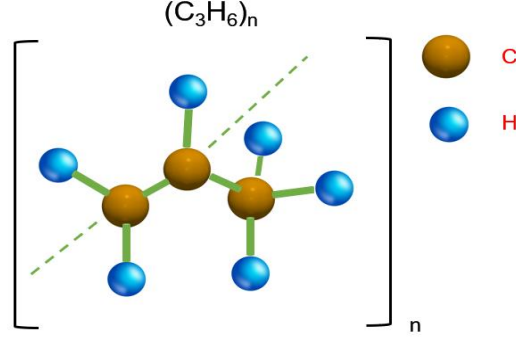
Bu bölümde, Çizelge 1.1 de verilen İŞ AKIŞ ŞEMASI doğrultusunda, odaklanılan malzemeler hakkında açıklamalar yapılarak çalışmanın temelini oluşturan bilgiler sunulmaktadır.

2.1. Polimer Malzemeler

Polimerler, karbonun (C) hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve diğer organik veya inorganik elementlerle bir araya gelerek oluşturduğu moleküllerin, monomer adı verilen yapılarının bağlarının koparılması ve uzun, zincirli bir yapıya dönüştürülmesiyle elde edilen malzemelerdir. Bu tez kapsamında PP, PET, PS, PVC, PU ve Naylon66 adlı polimerler incelenmiştir.

2.1.1 Polipropilen (PP)

Propilen monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen PP, kimyasal çözücülere (asit ve bazlara) karşı direnç gösterirler. Ticari olarak en yaygın kullanılan polipropilen, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) arasında bir seviyede kristalin özelliğe sahiptirler. Ortalama young modülüne sahip PP ve yüksek sıcaklık ve nem koşullarına da dayanıklıdır. Bununla birlikte, LDPE' den daha fazla ama HDPE'den daha az kırılmandır, bu da PP' nin mühendislik plastiklerinin başında yer almasına olanak tanır. PP, düşük maliyetiyle geniş bir ticari kullanım alanına sahiptir. Sürtünme katsayısı oldukça düşüktür ve elektriği çok iyi iletir. Ayrıca, kimyasal direnci iyidir ve tüm termoplastik işleme proseslerine uygun bir malzemedir. PP' nin erime sıcaklığı 130 ila 171 °C arasındadır. Ancak, UV ışınlarına karşı dayanıklılığı düşüktür ve yüksek termal genleşme gösterir [31]. Boyama ve kaplama işlemleri zordur. Ayrıca, dış hava koşullarına dayanıklılığı düşüktür ve oksidasyona karşı hassastır. PP yanıcıdır ve klor içeren solventlerle etkileşime girer. Şekil 2.1'de PP' nin kimyasal yapısı verilmiştir.

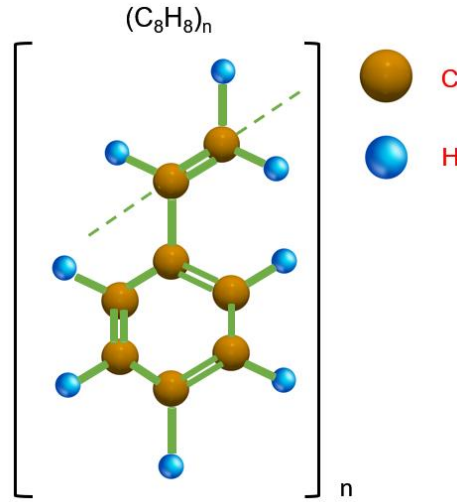


Şekil 2.1. Polipropilen' in kimyasal yapısı.

Modern ekonomide, PP kullanılarak çeşitli ürünler üretilmektedir. Bu ürünler arasında şişeler, kaplar, bidonlar, ev eşyaları, halılar ve hatta bazı oyuncaklar bulunmaktadır. PP aynı zamanda gıda endüstrisi ve ambalaj üretimi, kimya ve ilaç endüstrisi gibi sektörlerde de kullanılmaktadır. Özellikle su ve kimyasal olarak agresif ortamların iletimi için boru hatları ve kanalların üretiminde tercih edilmektedir. Ayrıca laboratuvar kapları, filtreler, tıbbi aksesuarlar ve teşhis ekipmanları, tek kullanımlık kaplar ve şırıngalar gibi ürünlerin imalatında da kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde halı, kilim, kumaş, sentetik elyaf gibi ürünlerin üretiminde PP önemli bir rol oynamaktadır. Mobilya ve inşaat sektöründe de kullanılan PP, bina yapılarının yalıtımı, banyo armatürleri, merkezi ısıtma ve gaz tesisatlarında kullanılan kablolar, mobilya ve mobilya aksesuarları üretiminde kullanılmaktadır[32].

2.1.2 Polistiren (PS)

Stiren monomerinden sentezlenen PS, sıvı bir petrokimyasal olan stirenden elde edilen bir termoplastiktir. Bu sentetik, aromatik polimer, ısıtıldığında yumuşayan ve film, plaka gibi yarı tamamlanmış veya tamamlanmış ürünlere dönüştürülebilir. İşlenebilme kolaylığı ve iyi renklendirme yeteneği ile birlikte, ısı kararlılığı, optik özellikleri ve elektrik yalıtım performansı da oldukça iyidir. Ancak, oksijeni ve su buharını tutma yeteneği son derece zayıftır ve erime noktası nispeten düşüktür. [33]. Şekil 2.2' de Polistiren' in kimyasal yapısı verilmiştir.

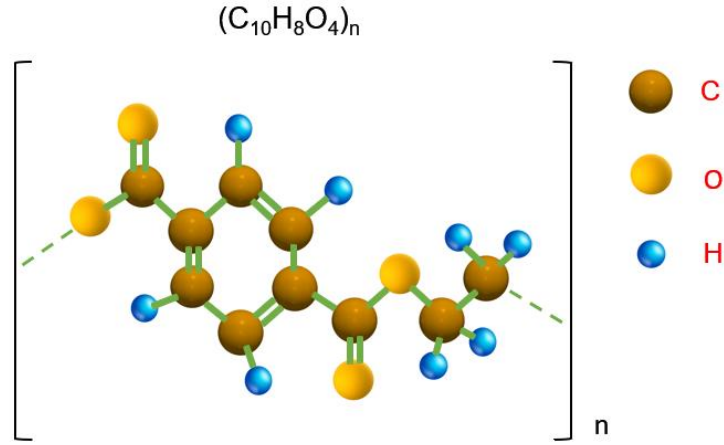


Şekil 2.2. Polistiren' in kimyasal yapısı.

PS, çeşitli alanlarda ambalaj malzemesi, elektronik cihazlar, yapı malzemeleri ve tıbbi malzemeler olarak kullanılmaktadır. Örneğin, yumurta ve süt ürünlerinin ambalajında, et, balık ve kümes hayvanlarının paketlenmesinde, soğuk içeceklerin saklanmasında veya hazır yemeklerin ambalajlanmasında kullanılır. Ayrıca, buzdolapları, klimalar, fırınlar, mikrodalga fırınlar, elde tutulan elektrikli süpürgeler, karıştırıcılar, televizyon kasaları, ortam kutuları, kaset kutuları gibi çeşitli elektronik ve ev eşyalarında da kullanılır. Yapı sektöründe, yalıtım köpüğü, çatı kaplamaları, dış cephe kaplamaları, paneller, banyo ve duş üniteleri gibi uygulamalarda tercih edilir. Ayrıca, dokümantasyon tepsileri, test tüpleri ve petri kapları gibi laboratuvar ekipmanlarında da yaygın olarak kullanılır. Çünkü berraklığı, işlenebilirliği ve sterilizasyon sonrası estetiği avantajlıdır. PS ayrıca deniz motorları, tekne gövdeleri, kimyasal sıvı taşıyan borular ve su depoları gibi deniz uygulamalarında da bulunabilir ve bu nedenle denizlerde mikro kirleticiler olarak etkisi bulunmaktadır. [33].

2.1.3 Polietilen Tereftalat (PET)

Polyester ailesi reçinelerinden bir termoplastik olarak kullanılır. Mekanik dayanımı yüksek, sert ve rijit bir malzeme olmakla birlikte, anlık darbelere karşı kırılabilir. Suya karşı dayanıklı, radyasyon ve UV dirençli olmakla birlikte sert bir malzeme olduğu için mukavemeti anlık düşebilmektedir [34]. Şekil 2.3' de Polietilen Tereftalat' ın kimyasal yapısı verilmiştir.

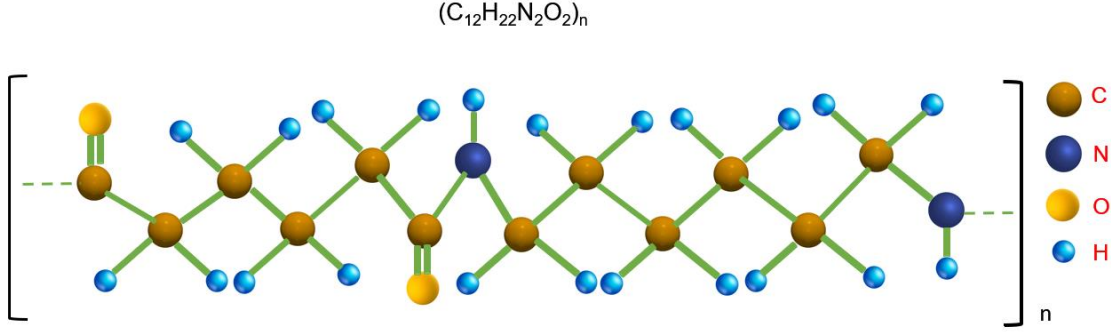


Şekil 2.3. Polietilen Tereftalat' ın kimyasal yapısı.

Gıda endüstrisinde ambalajlarda, makine imalatında, kimya ve ilaç endüstrisinde, enerji endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, röle tabanları, lamba prizleri, pompa gövdeleri, dişliler, zincir dişlileri, koltuk kolları, tekerlekler ve mobilya bileşenleri dahil olmak üzere elektrikli parçalarda da kullanılırlar. Bu nedenle gemi ve tekneler vasıtası ile denizlerde de mikro kirletici olarak bulunmaları söz konusudur. Ayrıca, polietilen tereftalat, esas olarak su şişelerinin imalatında en yaygın olarak kullanılan polimerdir [34].

2.1.4 Naylon66 (Poliamid 66)

Çizilme direnci ve termal boyutsal kararlılığa, üstün aşınma direnci ve düşük sürtünme özelliklerine sahiptir. Ayrıca çok iyi sıcaklık, kimyasal ve darbe dayanımı özelliklerine de sahip olan naylon66 plastikler içerisinde en dayanıklısı olarak bilinir. Bu malzeme, etkili bir dielektrik özelliğinin yanı sıra yağlayıcılara, yakıtlara, hidrolik sıvılara, boyalara, temizleyici kimyasallara ve deterjanlara karşı mükemmel direnç gösterir. Ayrıca, alifatik ve aromatik çözücülere karşı da dayanıklıdır. Böylece sulu çözeltiler ve tuzlar karşısında da dirençli olduğu belirlenmiştir. [35]. Şekil 2.4' de Nylon 66' nın kimyasal yapısı verilmiştir.

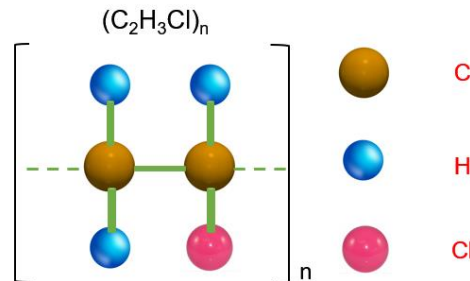


Şekil 2.4. Nylon 66' nın kimyasal yapısı.

Endüstriyel parçalar, elektrik ve elektronik endüstrisi, inşaat sanayi, ormancılık, madencilik, denizcilik ve mobilya aksesuarları gibi geniş alanlarda kullanılmaktadır. Destek plakaları, far parçaları, sıvı kabı, yakıt hortumları ve yağ filtreleri, dişli çarklar gibi deniz araçlarında da kullanımı mevcuttur. Bu nedenle PE, PS, PET gibi naylon66 da mikro kirletici olarak denizlerde bulunabilmektedir [35].

2.1.5 Polivinil Klorür (PVC)

Polivinil klorür (PVC), vinil kloridin monomerik formunun polimerizasyonu ile üretilen bir malzemedir. PVC, sert bir plastik yapısına sahiptir ve daha esnek ve yumuşak hale getirmek için plastikleştiriciler eklenir. PVC' nin iki ana bileşeni vardır: klor (tuzdan elde edilen) ve etilen (ham petrol kaynaklı). Bu bileşim, etilen di klorür adı verilen bir bileşik aracılığıyla yüksek sıcaklıklarda vinil klorid monomer (VCM) gazına dönüştürülür. Kimyasal bir reaksiyon olan polimerizasyon ile VCM, kimyasal olarak stabil bir toz haline dönüşür ve buna PVC denir. [36]. Şekil 2.5' de Polivinil Klorür' ün kimyasal yapısı verilmiştir.



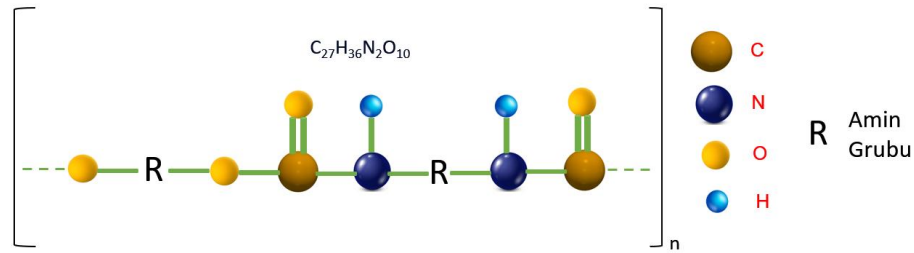
Şekil 2.5. Polivinil Klorür' ün kimyasal yapısı.

PVC, binaların neredeyse gerekli tüm sistemlerinde (PVC tesisat boruları, koruyucu ekipmanlar, oluklar) yaygın olarak kullanılan değerli bir yapı

malzemesidir. Ayrıca PVC kapı ve pencerelerde, işleme tesislerinde ısı yalıtımı sağlamasıyla ekonomik fayda yaratır. Tıp alanında ise protez uzuvların, işitme cihazlarının, koruyucu filmlerin, şırıngaların veya tüplerin imalatında kullanım bulmaktadır [36].

2.1.6. Poliüretan (PU)

Poliüretanlar tek başına veya kompozitlerin bileşenleri olarak kullanılır. PU' lardan yapılan köpüklerin yanı sıra kaplamalar, yapıştırıcılar ve vernikler de doğada mevcuttur Epoksilerin aksine PU' lar termoplastik veya termoset olabilir. Tipik olarak, kimyasal olarak bağlı sert ve yumuşak bloklar (segmentler) içeren blok kopolimerlerdir. Ticari olarak üretilen ilk poliüretanlar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanlara örnek olarak esnek ve esnemeyen köpükler, dayanıklı elastomerler, yüksek performanslı yapıştırıcılar, sentetik lifler, contalara kadar yapımında rol almaktadır[37]. Şekil 2.6' da Poliüretan' ın kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.6. Poliüretan' ın kimyasal yapısı.

PU' ların sentezi, morfolojileri, endüstriyel üretimi, mekanik özellikleri, şekil hafızalı polimerler olarak, köpükler, kaplamalar, yapıştırıcılar ve tıpta (iskeleler, diş dolgu malzemeleri) kullanımları ve ilgili sağlık tehlikeleri de tartışılmaktadır. Poliüretan, giydiğimiz ayakkabıların tabanı, oturduğumuz koltuklar ve yattığımız yataklarda sünger ve suni deri olarak kullanıldığı gibi, ayna ve koltuk süslemelerinde ahşap taklidi olarak da kullanılmaktadır. Aynı zamanda buzdolapları, termosifonlar ve benzeri cihazlarda yalıtım malzemesi olarak, araba konsolu ve direksiyonunda, fabrikaların ve soğuk odaların duvarları ve çatılarını kaplayan panellerde kullanılmaktadır. Ayrıca denizcilikte su sızıntısını engelleme amacıyla yapıştırıcılar olarak da kullanılmaktadır. Bu nedenle PE, PS, PET PU gibi naylon66 da mikro kirletici olarak denizlerde bulunabilmektedir[38].

2.2. Küçük Açılı X-Işını Saçılma Yöntemi (SAXS)

Küçük açılı X-ışını saçılımı (SAXS) değişken koşullar altında makromoleküllere veya çözeltilerine doğrudan uygulanabilen hızlı bir yapısal yöntemdir. Basit veri toplama prosedürleri ve numune ortamındaki hassasiyet ile makromoleküllerin ve komplekslerin neredeyse doğal çözümlerdeki boyutu, şekli ve konformasyonel esnekliği hakkında bilgi hızla elde edilebilir. SAXS' in dağınık sistem çalışmaları 1930' larda Fransız fizikçi Andre Guinier tarafından saçılan ışının yoğunluğunun malzemedeki parçacık boyutuna bağlı olduğu keşfedildi. Daha sonrasında bu tekniğin çözeltilerdeki biyolojik makromoleküllerde ve polimer malzemelerde boyut, şekil analizi için de son derece faydalı bir yaklaşım olduğu ortaya çıktı [39].

Yüksek akıya sahip X-ışını kaynakları ve yüksek verimli, duyarlı detektörler sayesinde, incelenecek örneğin nano boyutlu oluşumlarından saçılan yüksek yoğunluklu X-ışını verileri (küçük saçılma açısı bölgesinde) etkin bir şekilde ölçülebilir hale gelmiştir. Bu nedenle X-ışınları, sıvı, jel, yoğun gaz gibi farklı formlara sahip örneklerin yanı sıra biyolojik dokuların incelenmesinde de kullanılabilir, son zamanlarda güncel olarak katı (kristal, kristalin, film, toz, sıkıştırılmış toz, vb.) formlara da odaklanılmamaktadır.

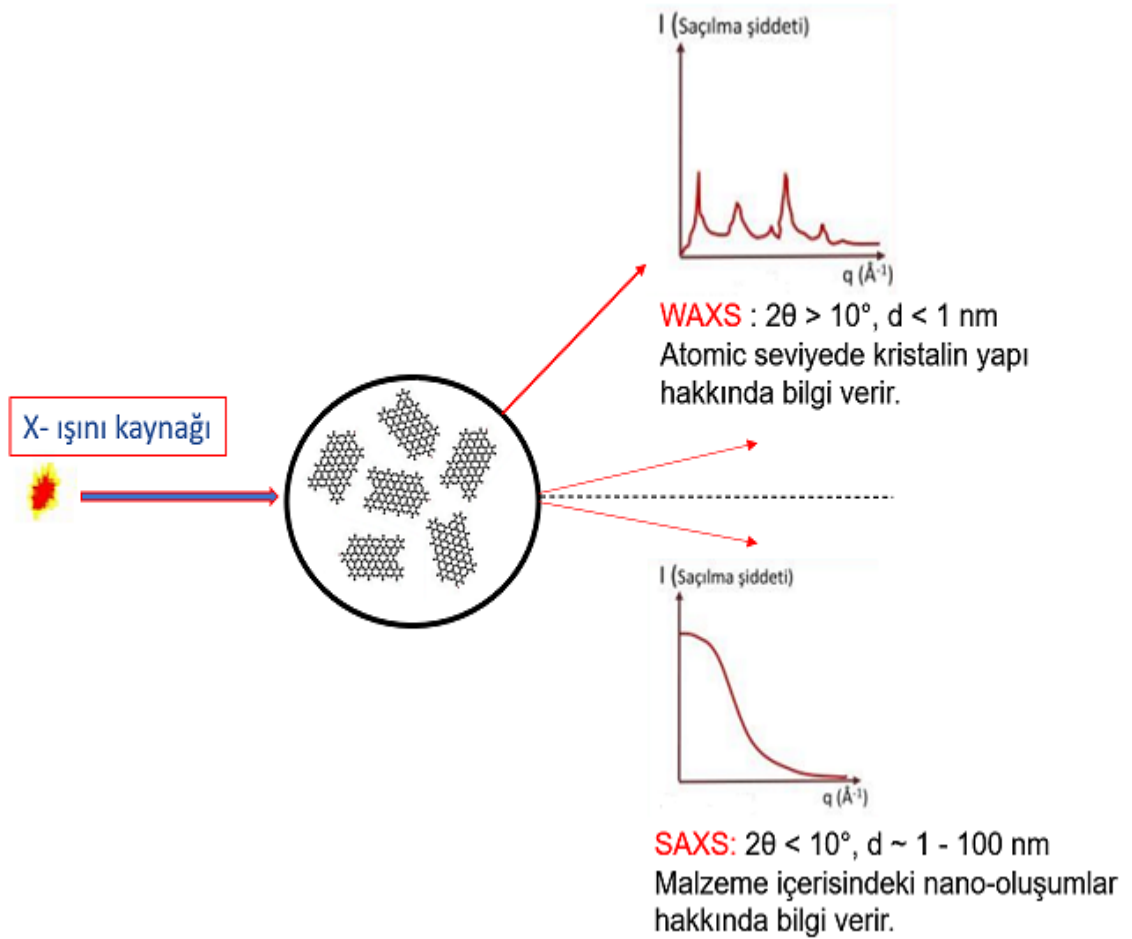
X-ışını saçılma deneylerinin en önemli avantajı, küçük ve geniş açılı bölgelerine ait saçılma verilerinin aynı anda kaydedilebilmesiyle hem moleküler hem de nano ölçekte yapısal bilgilere erişebilmektir. Bu sayede incelenen örneğin faz diyagramları ve yapısal dinamikleri ayrıntılı bir şekilde araştırılabilir. Örneklerin üç boyutlu yapılarındaki detaylı elektron yoğunluklarının elde edilmesi yerine, daha basit yapıya sahip örneklerin içerdikleri küresel, çubuk ve plaka şeklindeki oluşumların sayısı, boyutları ve dağılımları kolaylıkla belirlenebilmektedir.

Mikroskopik analizlerin yapılmasıyla, örneğin tamamına ait yapısal bilgilere erişim imkanı sağlanması, bir diğer avantaj olarak değerlendirilmektedir. Örneklerin miktarı, içeriği ve formu göz önünde bulundurularak çeşitli örnek tutucular kullanılmakta olup, ihtiyaç duyulduğunda mekanik atölye desteğiyle yeni örnek tutucular tasarlanıp hazırlanabilmektedir.

Bu yöntem, temel olarak X-ışını kaynağına, ışını yönlendirmek ve şekillendirmek için optik elemanlara, sabit veya hareketli örnek tutuculara, akış hücrelerine,

vakum, sıcaklık ve basınç kontrol sistemlerine, çizgi veya alan detektörlere, veri kaydetme ve analizle ilgili yazılımlara ihtiyaç duyar.

Polimer malzemeler için SAXS deneylerinde genellikle saçılma açısının oldukça küçük ($2\theta < 10^\circ$) olduğu durumlar ele alınır. Bu açı değerleri, polimerlerin moleküler yapılarının analizinde oldukça önemlidir ve genellikle malzemenin içindeki yapısal değişimleri tespit etmek için kullanılır. WAXS deneyinde ise geniş açı ($2\theta > 10^\circ$) aralıkları kullanılır ve bu açı değerleri polimer malzemenin kristal yapısının analizinde oldukça önemlidir. Genellikle malzemenin kristalinite oranını ve kristal boyutunu belirlemek için kullanılır (Şekil 2.7.).

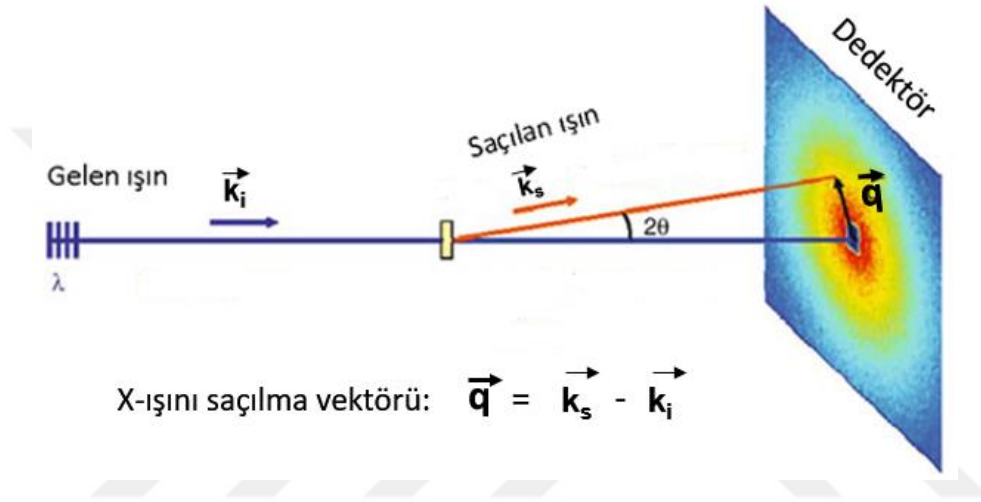


Şekil 2.7. SAXS ve WAXS ölçümü ile ilgili genel şema.

SAXS yöntemi, X-ışınlarının düşürüldüğü örnek üzerinde küçük açıda saçılmasından elde edilen saçılma vektörüne bağlı olarak X-ışınının yoğunluğunun belirlenmesini sağlar. Bu saçılma elektronlar tarafından oluşturulur ve bu nedenle yöntem, elektron yoğunluğu farkının anlaşılmasına dayanır. Bu

yöntem kullanılarak, tez çalışmasının temelini oluşturan 0,1 ila 100 nm arasındaki nano ölçekteki yapıların üç boyutlu olarak incelenmesi mümkündür.

Malzeme üzerine X-ışınları gönderildiğinde, malzeme içindeki elektron yoğunluğuna sahip bölgelerde elektronlar, radyasyonun elektrik alanı içerisinde salınım hareketi yaparlar. Elektronların gelen dalga ile aynı frekansta salınması elastik saçılma ya da Thomson saçılması olarak da bilinir. İvmeli hareketleri sonucu elektronlar gelen ışınla aynı dalga boyuna uyumlu ikincil bir elektromanyetik dalga yayarlar.



Şekil 2.8. Saçılma profilinin şematik gösterimi.

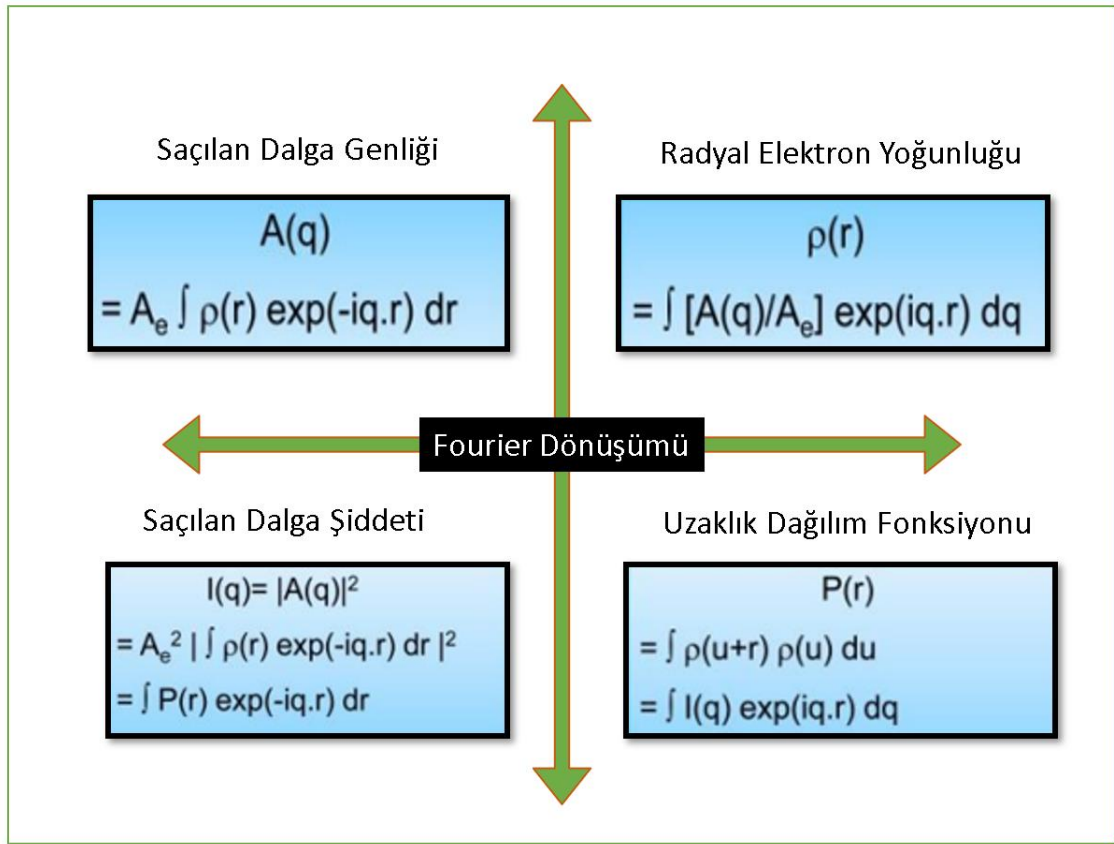
Şekil 2.8' de saçılma vektörü \mathbf{q} momentum transferini temsil eder. Gelen ve saçılan ışının dalga vektörleri de sırasıyla \mathbf{k}_i ve \mathbf{k}_s olarak ifade edilir. Elastik saçılma durumunda bu vektörler aynı büyüklüğe sahip olmakla birlikte büyüklükleri $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ 'dir. Burada λ , X-ışınlarının dalga boyu, 2θ saçılma açısıdır.

Gelen elektromanyetik radyasyon elektronlarla etkileşime girdiğinden, SAXS' in nesnelere olarak gördüğü, maddenin ışınlanmış kısmının içindeki elektronik yoğunluğun uzaysal varyasyonlarıdır. Elektronik yoğunluk farkı aynı zamanda kontrast olarak da adlandırılır, çünkü değeri ne kadar büyük olursa, saçılma yoğunluğu da o kadar yüksek olmaktadır.

Elektromanyetik dalganın saçılma şiddeti, açıya bağlı olarak saçılma vektörü büyüklüğüyle ölçülebilir. Bu, matematiksel analizler ve detaylı Fourier analizleri gibi yaklaşımlarla yapılabilir. Bu yöntemler sayesinde nano ölçekli yapısal

parametreler olan ortalama parçacık/gözenek boyutu, şekli, dağılımı ve ara yüzey alanları gibi bilgiler belirlenebilir.

Yöntemin algoritması (Şekil 2.9), saçılma verisinin ters uzayda bilgi taşımasına dayanır ve Fourier analizi kullanarak gerçek uzaya dönüş sağlar. Bu şekilde, gerçek uzayda incelenen örneğin yapısına ilişkin önemli yapısal bilgilere erişim sağlanır. Bu bilgiler arasında oluşum şekilleri, büyüklükleri, sayıları, uzaklık dağılımları, ara yüzey alanları, kalınlıklar ve elektron yoğunluk değerleri gibi faktörler bulunur.



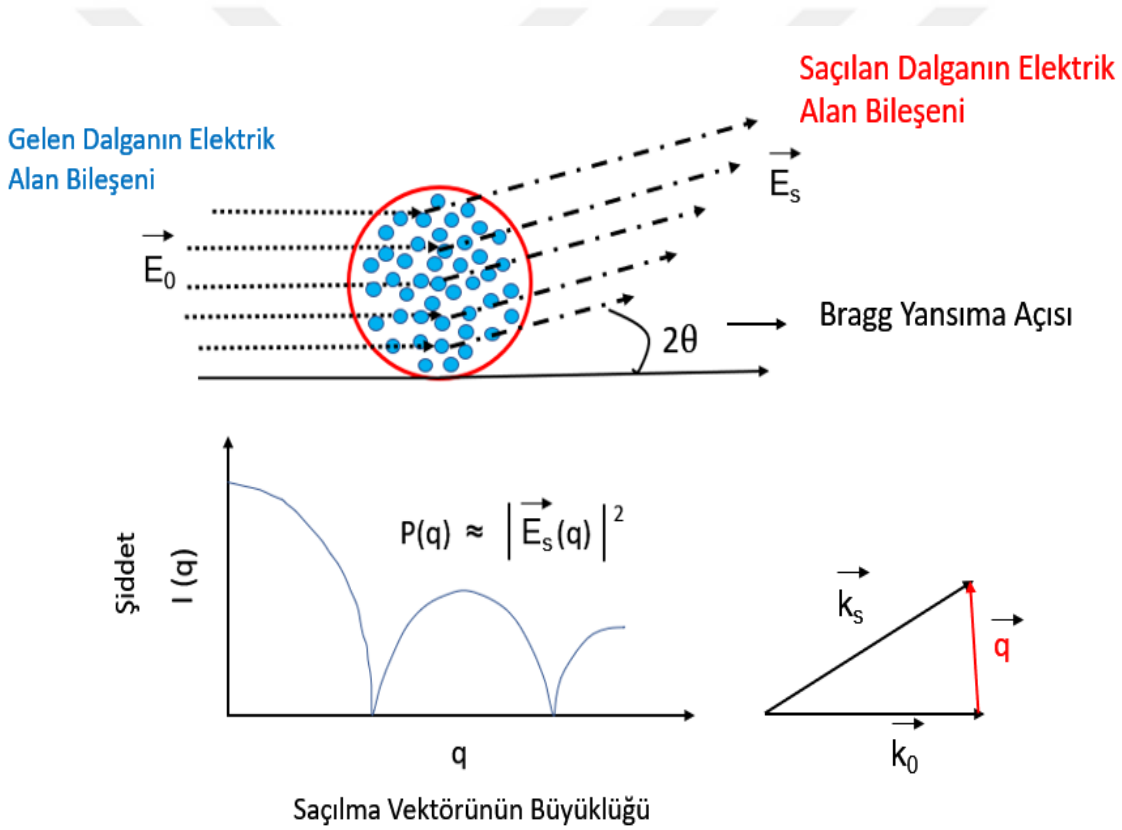
Şekil 2.9. SAXS veri analizinde kullanılan algoritma.

SAXS ölçümlerinin verilerinden elde ettiğimiz bilgiler ters uzaya ait olduğundan gerçek uzaydaki bilgileri elde edebilmek için fourier analizi kullanılır. Sonuç itibariyle yapı içerisindeki nano boyutta oluşumlara ait gerçek uzaydaki boyut, şekil ve birbirleri arasındaki mesafeler fonksiyonlar ile elde edilir. Şekil 2.9' da $\rho(r)$, elektron sayısının birim hacim başına düşen miktarını r konumunda temsil ederken, dV saçıcı hacim elemanını ifade etmektedir. $\rho(r)$ ise r konumundaki toplam saçıcı elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. A_e , bir elektrondan saçılan dalganın genliğini ifade etmektedir. SAXS yöntemi kullanılarak q verilerine

karşılık gelen $I(q)$ değerlerinin grafik olarak çizilmesi ve bölgelere bağlı olarak analizlerin yapılması sayesinde nano oluşumlar hakkında bilgi elde etmek mümkündür.

2.2.1 Parçacık Yapısı

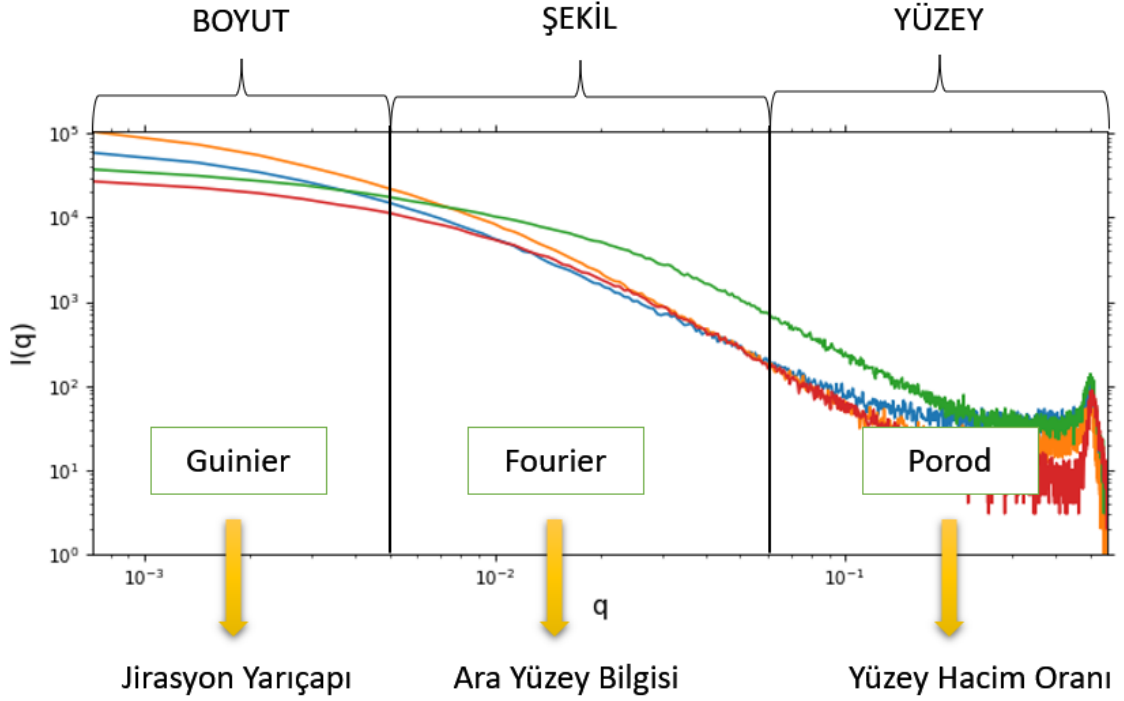
Çok sayıda atomdan oluşan parçacık üzerinden saçılma, parçacığın içerisindeki elektron/atomdan detektöre ulaşan tüm dalgaların oluşturduğu girişim deseni olarak açıklanabilir (Şekil 2.10.). Parçacık üzerine gelen elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni \vec{E}_0 parçacığın sahip olduğu atomların elektronlarını salınımına uğratar. Salınım sonucu elektronlar elektromanyetik dalga yayarlar ve bu dalganın elektrik alan bileşeni de \vec{E}_s 'dir (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Parçacığın form faktörü $P(q)$ ile saçılma vektörü ile ilişkisi [40].

Parçacık şekline göre sahip olduğu atomların veya elektronların saçma gücü olarak adlandırılan form faktörü parçacığın karakteristik özelliğidir. Form faktörünün küçük açılardaki eğimi, öncelikle toplam boyut tarafından belirlenir ve büyük açılardaki son eğim, yüzey bilgisini taşır. Şekil ve içsel yoğunluk dağılımı hakkındaki bilgiler, form faktörünün orta bölümündeki salınımlı kısımda yer alır.

SAXS analizlerinde malzemenin parçacıkları, saçılma şiddeti profili $I(q)$ - q kullanılarak yorumlanabilir. Saçılma şiddeti çeşitli açılarda ölçülür ve elde edilen veriler, malzemenin içindeki parçacıkların şekil ve boyutları hakkında bilgi sağlar. Şekil 2.11' de görüldüğü gibi malzeme içerisindeki nano-oluşumların analizleri, saçılma açısına bağlı olarak 3 farklı bölgede incelenebilmektedir. Bu analizler sonucunda malzemeler karakterize edilerek, yapı içerisindeki nano-oluşumların özellikleri belirlenebilmektedir.



Şekil 2.11. SAXS profili ve dağılım fonksiyonlarına göre yapı hakkında ulaşılabilecek bilgiler [40].

Küçük q bölgesi olarak adlandırdığımız Guinier bölgesinde çok küçük açılarda nano oluşumun boyutu ve jirasyon yarıçapı (R_g) hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Orta q bölgesinde yani Fourier bölgesinde yapının sahip olduğu şekil ve morfoloji bilgilerine ulaşılabilmektedir. Ve son olarak büyük q bölgesi olarak belirlenen Porod bölgesinde birbirinden farklı fazlar arasında ara yüzey etkileşimleri hakkında bilgi edilebilmektedir (Şekil 2.11.).

2.2.2. Küçük q Bölgesi ve Guinier Yaklaşımı

SAXS analizlerinin başlangıcı olan guinier yaklaşımında fourier analizi ile deneysel olarak saçılma eğrisine uygun kuramsal eğri belirlenir. Saçılan ışınların şiddetleri göz önüne alınarak yapı içerisindeki nano oluşumların birbirlerine göre

nasıl konumlandıklarının bir göstergesi olan yapı faktörü $S(q)$ eşitlik 1' de verilmiştir.

$$S(q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^{\infty} [Y(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad (1)$$

Burada n_p tanecik sayısını $Y(r)$, r komşuluğundaki elektronları ifade etmektedir. Burada önemli olan elektron yoğunluğu farkıdır. Bu farkın olmaması yada örneğin seyreltik olması durumunda, parçacıkların birbirleriyle olan etkileşimleri ihmal edilebilir. Dolayısıyla parçacıkların birbirlerine göre konumları önemsiz olarak yapı faktörü 1 alınabilir. Yoğun ve etkileşimli bir sistemde ise saçılma şiddeti $I(q)$, form faktörü $P(q)$ ve yapı faktörü $S(q)$ arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$I(q) = N[P(q)]^2 S(q) \quad (2)$$

Ayrıca saçılma vektörünün büyüklüğüne bağlı olarak saçılma şiddeti $I(q)$,

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \right|^2 \quad (3)$$

$\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu d^3r ise ışınlanan toplam hacimdir. Guinier yasasından faydalanarak jirasyon yarıçapı bulunabilmektedir. Jirasyon yarıçapı R_g yapı içerisindeki nano oluşumların kütle merkezine uzaklıklarının bir ölçüsüdür. Küçük q aralığında ($q.R_g < 1$) parçacık yönelimlerinin konumsal ortalamasının dikkate alındığı ve çözeltinin izotropik olduğu düşünülerek, $q \rightarrow 0$ limit durumu ile uygulanan guinier yaklaşımı aşağıdaki gibidir.

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (4)$$

Burada $I(0)$ $q = 0$ 'daki saçılma şiddetidir. Genel ifade ile verilmek istenirse jirasyon yarıçapı R_g ,

$$R_g^2 = \frac{\int \rho_e(r) r^2 d^3r}{\int \rho_e(r) d^3r} \quad (5)$$

Parçacıkların boyutunun belirlenmesinde uygun yöntemdir. Farklı elektron yoğunluğuna sahip bölgeler için 3B küresel, 2B plaka, tek boyutta ise çizgisel (çubuk) şeklinde tanımlanmıştır.

$q \rightarrow 0$ (Guinier bölgesi) başlangıç yapı modelleri için jirasyon yarıçapları aşağıdaki ifadelerden faydalanılarak bulunabilir.

$$I(q).q = I(0) \exp\left(-\frac{1}{2}q^2R_g^2\right) \longrightarrow \text{Çizgisel Oluşumlar} \quad (6)$$

$$I(q).q^2 = I(0) \exp(-q^2R_g^2) \longrightarrow \text{Düzlemsel Oluşumlar} \quad (7)$$

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3}q^2R_g^2\right) \longrightarrow \text{Hacimsel Oluşumlar} \quad (8)$$

İfadelerin her iki tarafından logaritması alınır ve q^2 ' ye karşılık grafikleri çizildiklerinde $q(0)$ ' da $I(0)$ değeri bulunabilir. Aynı zamanda grafiğin eğiminden yararlanarak jirasyon yarıçapları bulunabilmektedir.

2.3. Geniş Açılı X- Işını Saçılma Yöntemi (WAXS)

Geniş açılı X-ışını saçılması, inorganik ve organik polimerik membranların kristal yapısını belirlemek için sıkça kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem özellikle geniş açılarda ($2\theta > 10^\circ$) etkili bir şekilde uygulanmaktadır. Örnek ve dedektör arasındaki mesafe, SAXS' a kıyasla daha kısadır, bu nedenle daha geniş açılarda kırınım pik değerleri gözlenebilir [40].

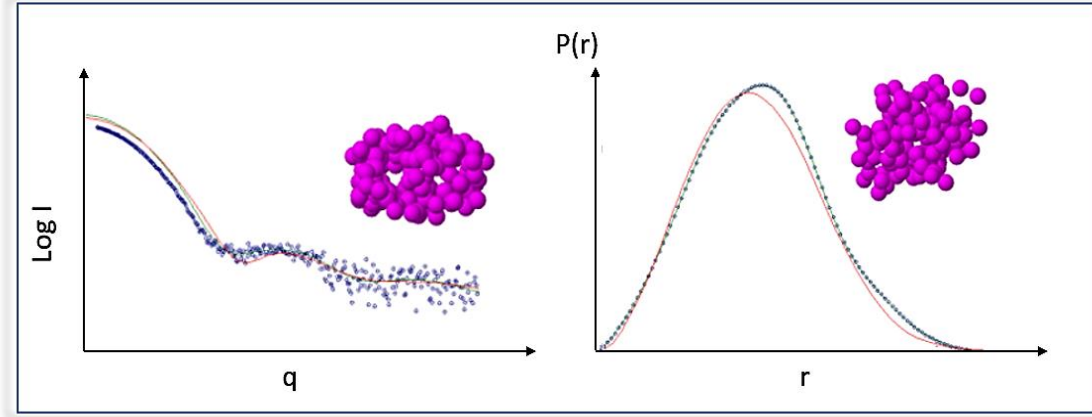
Eş zamanlı olarak, farklı açılarda ve mesafelerde yerleştirilmiş iki detektör sistemi kullanılarak SAXS ve WAXS ölçümlerini gerçekleştirmek mümkündür. Bu yöntem, polimer malzemelerin yapısını ve kristallinlik özelliklerini aynı anda analiz etme imkanı sağlamaktadır. Dolayısıyla iki ölçümünde aynı anda yapılabildiği sistemler kısaca SWAXS sistemi olarak adlandırılmaktadır. SAXS sonucu elde edilen profil ile yapı içerisindeki oluşumların nanoskopik özellikleri belirlenirken, WAXS verileri aracılığıyla da nano-oluşumların kendi içerisinde kristalin bir yapı oluşturup oluşturmadığı araştırılabilmektedir.

2.4. Çift Uzaklık Dağılım Fonksiyonu (Pair Distance Distribution Function, PDDF)

Çift uzaklık dağılım fonksiyonu malzeme içerisinde bulunan nano-oluşumların şekli, boyutu ve birbirlerine göre mesafeleri gibi bilgileri elde etmemizi olanak tanır. Parçacıklar arasındaki mesafe, homojen yapıya sahip veya aynı elektron yoğunluğuna sahip parçacıklar için yoğunluğun bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

$$p(r) = \frac{r}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q \sin(qr) dq \quad (9)$$

PDDF eşitlik 9 ile verilmektedir. Şekil 2.12' de sol taraftaki grafik ve morfoloji malzemenin ters uzaydaki görüntüsünü temsil ederken, sağdaki grafik ve morfoloji Fourier dönüşümü ile elde edilen gerçek uzaya aittir.



Şekil 2.12. Ters(sol) ve gerçek uzayda yapı morfolojileri ve kullanılan bilgilerin elde edildiği saçılma profili(sağ) ile uzaklık dağılım fonksiyonu.

Dolayısıyla gerçek uzaya ait yapı bilgileri PDDF ile elde edilebilmektedir.

2.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi spektrum, bir numunenin atomlar arasındaki bağların titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon tepe noktalarını yansıtan bir parmak izi olarak kabul edilir. Her malzeme benzersiz bir atom kombinasyonuna sahip olduğundan, iki bileşiğin kızılötesi spektrumu tam olarak aynı olmayacaktır. Bu nedenle, kızılötesi spektroskopi, farklı malzeme tiplerini tanımlamak için (nitel analiz) kullanılabilir. Ayrıca, spektrumdaki piklerin şiddeti, mevcut malzeme miktarının doğrudan bir göstergesidir. Günümüzdeki modern yazılım algoritmalarıyla birlikte kızılötesi spektroskopi, kantitatif analiz için mükemmel bir araç haline gelmiştir. FT-IR, moleküler ölçekte yapısal analizler için en yaygın tercih edilen yöntemdir. Türkçede, Kızılötesi Spektroskopi Yöntemi olarak adlandırılan yöntemin İngilizce açık adı, "Fourier Transform InfraRed" dir. Aslında InfraRed kavramının, Türkçe çevriminin, elektromanyetik dalga spektrumunda, düşük enerjili görünür bölge sınırından başlaması nedeni ile, "Kırmızı Altı" olması, daha doğru kullanım olmakla birlikte, "Kızıl Ötesi" tanımlaması da yaygın Türkçe literatüre geçmiştir. Bu yöntemde, numune üzerine gönderilen IR (Kızılötesi) radyasyonun bir kısmı numune tarafından soğurulur (absorbed) ve diğer kısmı

numunenin içinden (transmitted) geçer. Ortaya çıkan spektrum, numunenin moleküler parmak izini oluşturan moleküler absorpsiyonu ve enerji iletimini temsil eder. Bu ölçekte moleküler takiplerin yapılabilmesi, kızılötesi spektroskopisini, yapısal karakterizasyonlarda avantajlı kılar.

Kısaca açıklamak gerekirse, moleküler yapısı incelenecek malzeme üzerine düşürülen farklı dalga boylarındaki kızılötesi ışınları, malzeme tarafından soğurulur ve soğurulmadan geçebilirler. Soğurulmadan geçen dalga boyları dedektör aracılığıyla tespit edilerek malzeme tarafından soğurulan ışın spektrum verileri elde edilebilmektedir. Farklı atomik bağların ve moleküler grupların malzeme içeriğindeki karakteristik titreşim ve esneme gibi davranışlarının algılanabileceği, spektrum pikleri ele alınarak incelemeler başlatılır. Spektrumda gözlenen piklere karşılık gelen dalga sayıları, her bir atomik bağ ve moleküler grup için karakteristik olup, literatürde önceden yapılan ve açıklanan bulgular önderliğinde yapılan benzetimler (eşleştirmeler) ile yapısal bulgulara ulaşılır.

3. DENEY SİSTEMİ VE PROGRAMLAR

3.1. HECUS System3 SWAXS Deney Sistemi

Bu tez çalışmasında PP, PS, PET, Nylon66 ve PU polimer malzemeleri için deneyler Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü X-ışınları laboratuvarında bulunan HECUS System3 SWAXS deney sistemi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. HECUS System3 SWAXS deney sistemi.

HECUS System3 deney sistemi, küçük ve geniş açılı X-ışını saçılma (SWAXS) deneyleri yapmak için özel olarak tasarlanmış bir sistemdir. Bu sistem ile

polimerler başta olmak üzere, organik-inorganik yapıları nano malzemeler gibi birçok farklı malzemenin yapısal analizleri yapabilmektedir. HECUS System3 SWAXS deney sisteminin kullanım avantajı, yüksek hassasiyetle veri toplama, minimum miktarda örnek hazırlama ve geniş bir nano yapıları malzeme inceleyebilme yelpazesi ile öne çıkar. SWAXS deneyleri, örneklerin içerdiği nano yapıların elektron yoğunluğu konsantrasyonlarının takip edilebilmesi için etkin bir yöntemdir.

HECUS System3 SWAXS cihazı (Şekil 3.1.); X-ışını tüpü, Kolimatör (Kolimasyon sistemi), dedektör sistemi, örnek haznesi, örnek tutucular, demet durdurucu-filtreler, vakum sistemi ve yazılım bileşenlerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.2. HECUS System3 SWAXS sistem bileşenleri [42, 43].

Şekil 3.2' de HECUS System3 bileşenleri görselleştirilmiştir. SAXS ve WAXS ölçümleri eş zamanlı olacak şekilde deney düzeneği tasarlanmıştır. Örneklerden saçılan ışınlar 400 saniye süreyle dedektörlerde toplanmıştır. Nano boyutlu oluşumlar için SAXS verileri kullanılarak analizler yapılırken, $\sim 1-20 \text{ \AA}$ büyüklüğünde oluşumlar içeren moleküler yapıları takip edebilmek için ise WAXS verileri analiz edilmektedir. Sistemde 1.54 \AA $\text{CuK}\alpha$ ışını elde edebilmek için X-ışını tüpü içerisindeki tungsten filaman ısıtılarak elde edilen elektronlar, 50 kV' luk yüksek gerilim altında hareket ettirilir. Bu gerilim altında ivmelenen elektronların bakır hedefe çarparak oluşturdukları karakteristik X-ışınları saçılma deneyinde kullanılır. Bakır hedef elektronlarla bombardıman edildiğinde ortaya çıkan ısınma etkisinin ise anota zarar vermemesi için ayrıca soğutma sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. Sistemde kullanılan soğutma suyu sıcaklığının $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altında olması gereklidir. Saçılma olasılığının yüksek olması için tüpte oluşturulan X-ışını

şiddetinin de (foton sayısının da) yüksek olması gereklidir. Bu durumda anota gönderilen elektron sayısının da fazla olması istenir. Bu nedenle 50 kV' lik gerilim altında 40 mA' lik bir elektron akımı oluşturulmaktadır. Yine de, bu işletim değerlerinin optimize edilmesi gerekir. Amaç, yüksek akı ve şiddet oluşturulması yanında, anodun ömrünü yani tüp ömrünü azaltmadan, deneysel koşulları en iyi hale getirebilmektir. Tüp geriliminin ve akımının ayarlanması güç kaynağı üzerindeki panel yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Cihaz çalışmaya başladığında akım ve gerilim kademeli olarak artırılmalı, 50 kV' lik potansiyel ve 40 mA' lik akım değerleri aşılmamalıdır. Aksi durumda, yüksek ve ani değişen akım değerlerinde X-ışını kaynağının ömrü azalarak anot yüzeyinde ve dedektörlerde hasar oluşmasına neden olunur.

SWAXS sistemi ile nano yapı içeren katı, sıvı, jel ve yoğun gaz formda örnekler incelenebildiği için farklı örnek tutuculara ihtiyaç duyulmaktadır (Şekil 3.3.).

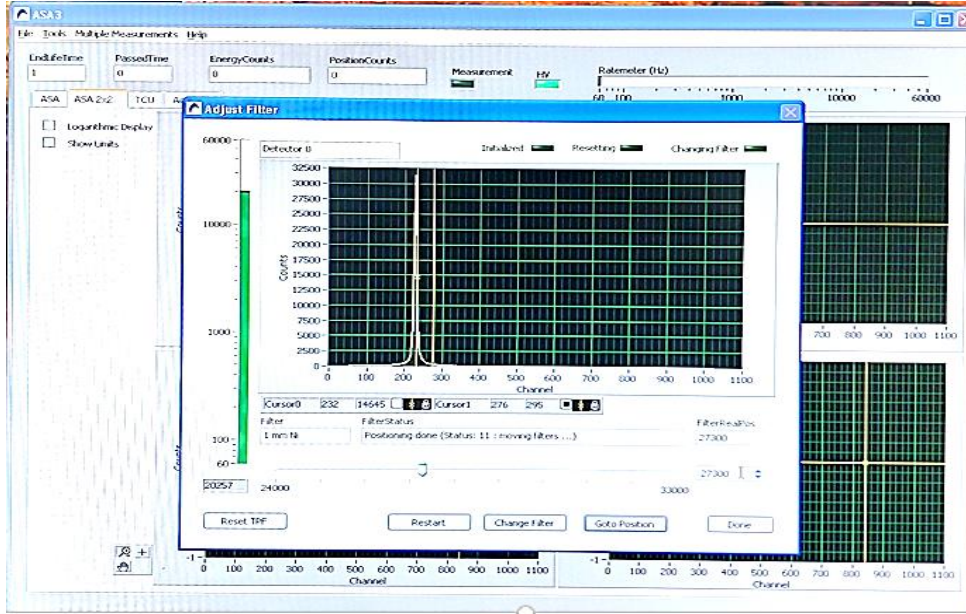


Şekil 3.3. Katı ve sıvı örnekler için kullanılan örnek tutucular.

Bu tez çalışmasında, SAXS-WAXS yöntemleri ile incelenen örnekler için 10 mm çap, 65 mm uzunluğunda örnek tutucular ve 2.5 mm çaplı kuartz kapiler tüpler kullanılmıştır. Örnek tutucu yuvasına yerleştirilen örneklerin üzerine düşürülen ışın demetini doğrudan ve homojen biçimde görmesi sağlanmalıdır. X- ışınlarının malzeme ile direkt etkileşmesi ve hava molekülleriyle olabildiğince etkileşime girmemesi için sistem 1,5 mbar' lık basınçla vakum altında tutulmalıdır.

3.2. Yazılımlar ve Paket Programlar

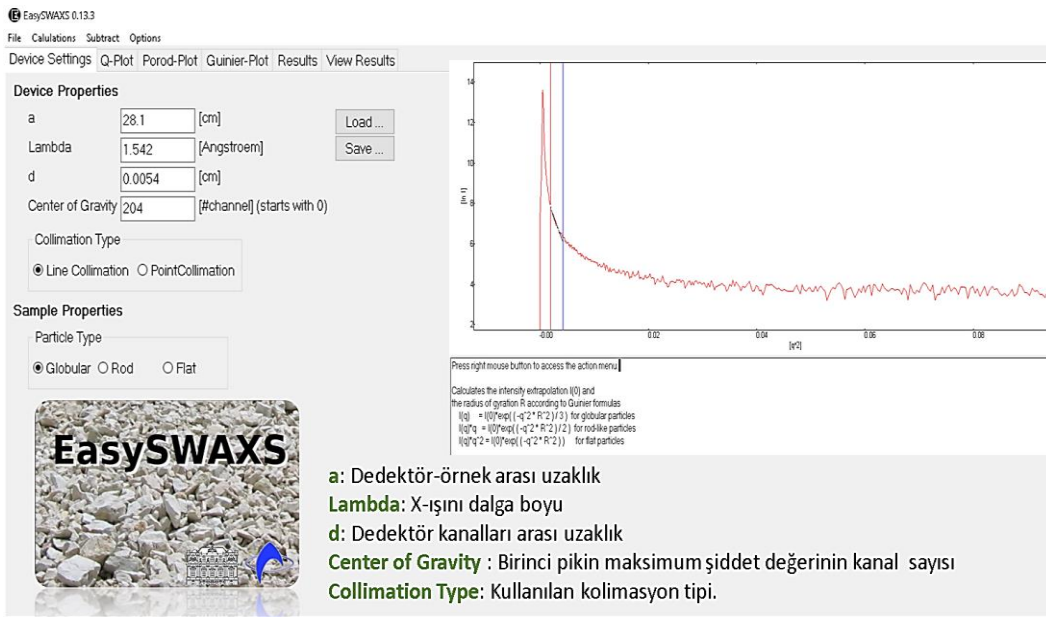
Bu tez çalışmasında SWAXS verilerinin daha güvenilir olabilmesi ve filtre sisteminin kontrol edilmesi gerekmektedir. Dedektör sisteminin zarar görmemesi ve ölçümler için optimizasyonun sağlanması için Hecus sistemi ile entegre olan **ASA3 (Amplitude Spectrum Analyzer)** yazılımı kullanılmaktadır (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Filtre sistemini ayarlamak için kullanılan ASA3 programı.

Filtre uygunluğu test edildikten sonra X-ışını kaynağı aktif hale getirilerek, dedektörler aracılığıyla 400 saniye içinde veriler toplanır. Toplanan veriler yine ASA3 programı ile .p00 uzantılı dosya içerisinde kaydedilir.

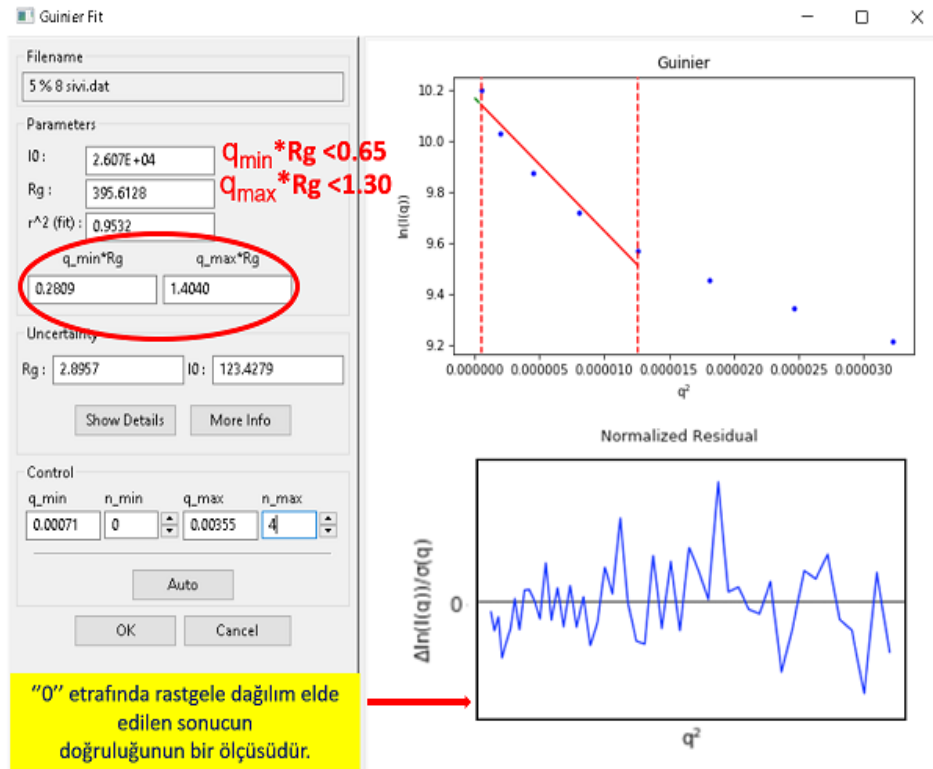
Veri analizlerinin yapılması için kullanılan yazılımlar ise **IgorPro 6.37**, **EasySWAXS**, **DAMMIN**, **VESTA** ve **BioXTAS RAW** adlı programlardır. Burada .p00 uzantılı dosyayı çalıştıran EasySWAXS programı Hecus firmasının geliştirdiği bir yazılım programıdır (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. EasySWAXS programının kullanıcı arayüzü.

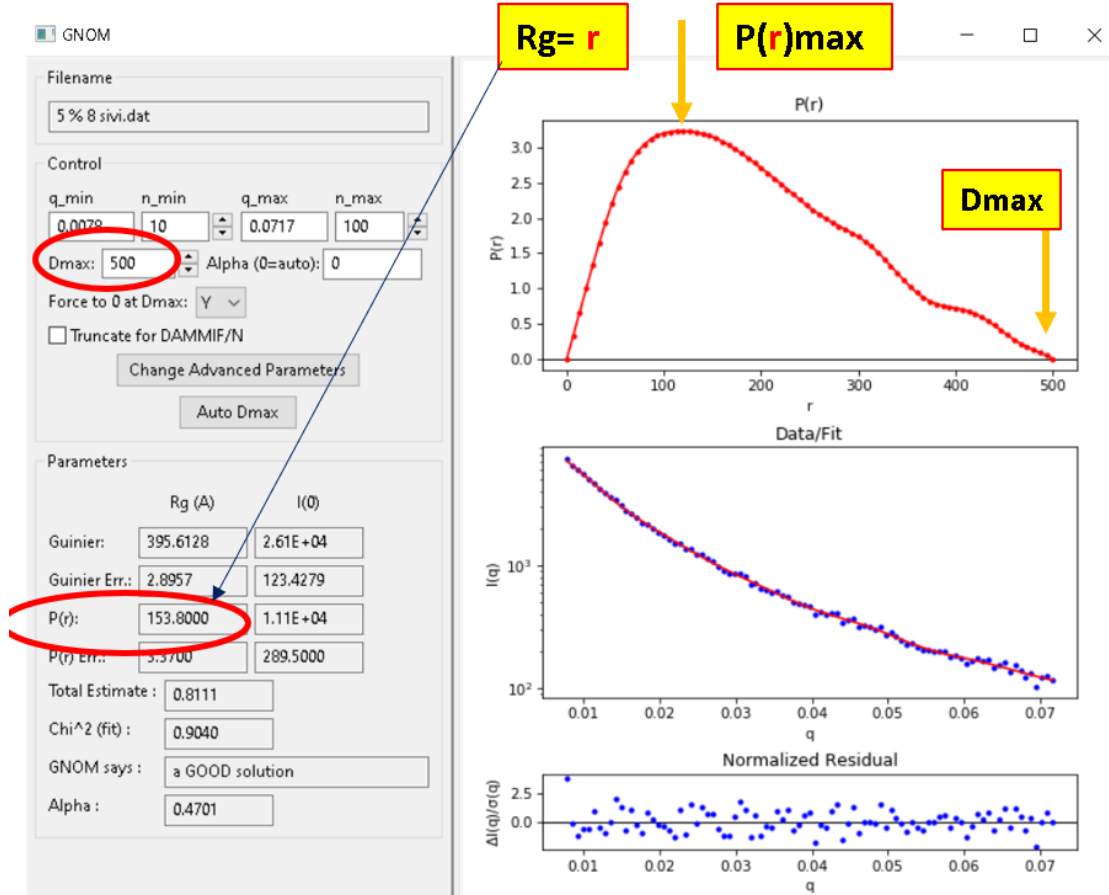
EasySWAXS programı temel olarak iki temel amaç için kullanılmaktadır. Bunlardan ilki yapı içerisindeki nano-oluşumların hacimsel (3B), düzlemsel (2B) ve çizgisel (1B) R_g (Jirasyon Yarıçapı) değerlerini kolayca hesaplamaktır. R_g değerleri için daha doğru sonucu görebilmek için nano-oluşumların dağılımları ve şekilleri hakkında bilgi edinmemiz gerekmektedir. Bu bilgiler ise IgorPro 6.37 programı ile edilmektedir fakat bu yazılım .p00 yerine .dat uzantılı dosyaları çalıştırabilmektedir. Burada .p00 uzantılı dosyalardan .dat uzantılı dosyalara geçişi ikinci bir amaç olarak edinen EasySWAXS programıdır. Dolayısıyla EasySWAXS programıyla .dat uzantılı dosyalara çevrilen veriler IgorPro programında ilk olarak $I(q)$ - q grafiği çizdirilebilir. Bu grafikten faydalanarak örneğe ait birçok yapısal bilgi elde edilebilmektedir.

R_g ' lerin belirlenmesi için yani ilk olarak yapı içerisindeki nano-oluşumların boyutlarının belirlenmesi için BioXTAS RAW programı kullanılabilir. Bu program Igor Pro 6.37 programı ile aynı çıktıları vermektedir. Çalışmanın özgünlüğü açısından BioXTAS RAW programı çıktıları Igor Pro 6.37 programı ile test edilmiştir. Dolayısıyla bu şekilde deney verilerinin analizleri daha hassas irdelenebilmektedir.



Şekil 3.6. Guinier analizi için BioXTAS RAW kullanıcı arayüzü [42].

EasySWAXS programının yanı sıra BioXTAS RAW programında daha hassas jirasyon yarıçapı belirlenebilir. Şekil 3.6' da hacimsel bir yapı için gerekli koşul $q_{min} * R_g < 0,65$ ve $q_{max} * R_g < 1,30$ olarak verilmektedir. Her zaman bu gerçekleşmeyebilir. Bu sonuç basit bir şekillenim olarak tam küresel, silindirik, ya da disk gibi yapılar için elde edilen bir sonuçtur. Fakat çoğu malzemenin sahip olduğu nano-oluşumlar yüzeysel olarak tamamıyla pürüzsüz olmayabilir. O nedenle bu değerler malzeme içerisindeki nano-oluşuma bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Dolayısıyla Guinier analizi daha çok hangi boyutta yapıya daha yakın sorusuna verilecek ilk cevaplardan birisidir. Daha detaylı analizler için malzemenin saçılma profiline en uygun fit edilen fonksiyona, çift uzaklık dağılım fonksiyonuna ve bu fonksiyondan elde edilen malzeme içerisindeki nano-oluşumların morfolojisine ihtiyaç duyulmaktadır.



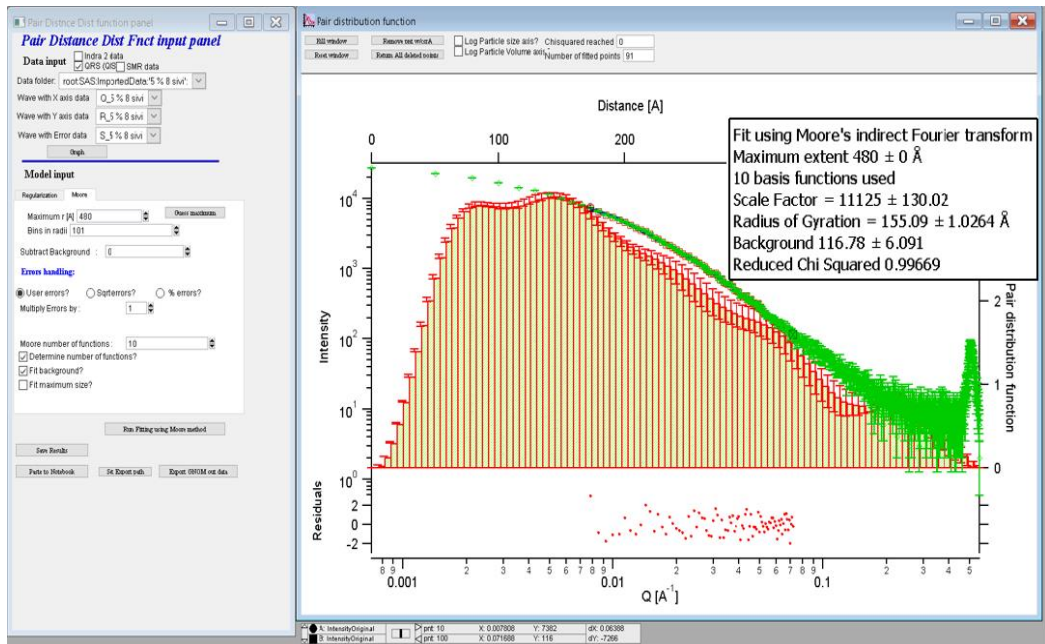
Şekil 3.7. PDDF için BioXTAS RAW kullanıcı arayüzü [42].

Guinier analizi sonrası etkin R_g değeri PDDF analiziyle de bulunabilir. Şekil 3.7' de görüldüğü gibi yapı içerisindeki saçıcı bir parçacığın kenarından, diğer bir parçacık içinde bulunan bir noktaya olan uzaklık r mesafesi ya da radyal mesafedir. Buna bağlı olarak dağılım fonksiyonu çizilmiştir. Burada yoğunluk

fonksiyonunun maksimum olduğu r değeri nano-oluşumun R_g değerini vermektedir. Yoğunluğun yani $\rho(r)$ ' nin sıfıra gittiği r değeri parçacığın çizgisel boyu ya da çapı olarak nitelendirilir. Dolayısıyla şekil 3.7' de verilen örnekte görüldüğü gibi R_g değeri 153,8 Å, D_{max} değeri ise 500 Å olarak görülmektedir. Ek olarak χ^2 (fit) ve düzeltme çarpanı olarak kullanılan α değeri yapılan çözümlemenin doğruluğunun bir ölçütü olmakla birlikte çözümlenme derecesi de görüldüğü gibi **GNOM says** adı altında ifade edilmektedir.

Bu tez çalışmasında bir zemin olarak kullanılan BioXTAS RAW programından elde edilen PDDF, Igor Pro 6.37 programında referans olarak kullanılmıştır. Igor Pro 6.37, bilimsel grafikler oluşturmak, verileri analiz etmek ve işlemek, ölçülen verileri işlemek ve simülasyonlar yapmak için kullanılan bir paket programıdır.

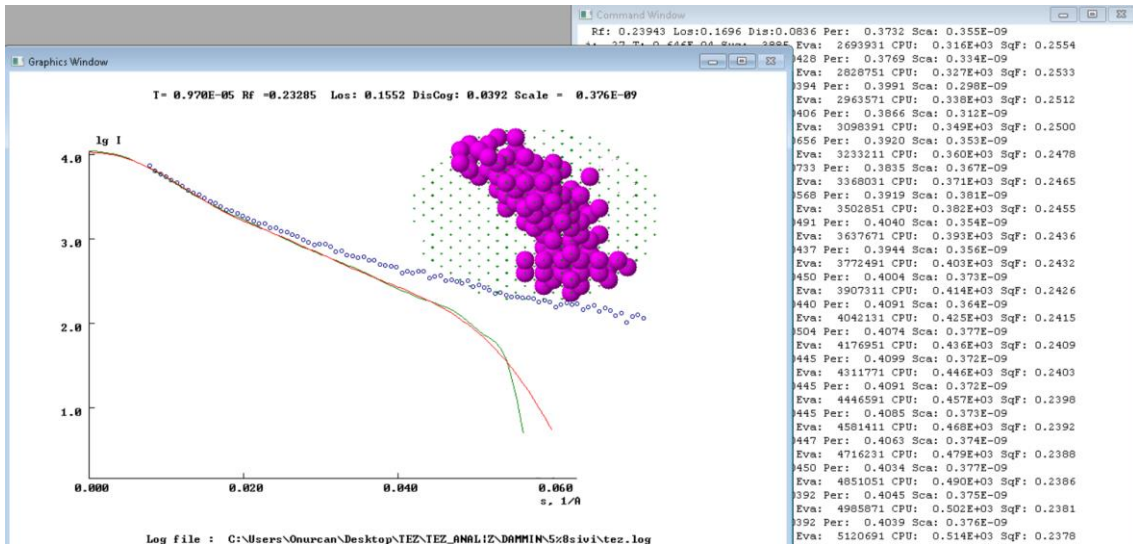
Pair distance distribution function (PDDF) modülü, Igor Pro 6.37 paket programının bir parçasıdır ve yapısal karakterizasyon ve moleküler düzenleme gibi alanlarda kullanılan bir analiz aracıdır. Bu modül, öncelikle sıvıların veya amorf malzemelerin yapısal özelliklerini araştırmak için kullanılır. PDDF, moleküler çiftler arasındaki uzaklıkları ve bu çiftlerin dağılımını analiz ederek malzemenin yapısını tanımlamaya yardımcı olur. PDDF modülü, Igor Pro'nun sezgisel kullanıcı arayüzü sayesinde kolayca kullanılabilir ve sonuçları grafiksel olarak sunabilir. Bu nedenle, yapısal karakterizasyon ve moleküler düzenleme çalışmalarında kullanılan önemli bir analiz aracıdır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. PDDF için Igor Pro 6.37 kullanıcı arayüzü [41].

BioXTAS RAW programındaki örneğin çözümlenmesi Igor Pro 6.37 yazılımının Irena-Sas modülüyle yapılmıştır (Şekil 3.8.). Görüldüğü gibi her iki programdan elde edilen PDDF' ler oldukça birbirine yakındır. Igor Pro 6.37 yazılımında elde edilen D_{max} değeri 480 Å, R_g değeri ise yaklaşık 155 Å' dur. Dolayısıyla yapı içerisindeki nano-oluşumların jirasyon yarıçapları ve çizgisel boyutları belirlenmiştir.

Her bir nano-oluşumun morfolojileri de DAMMIN programıyla elde edilmektedir. İntput dosyası olarak Igor Pro 6.37 programından GNOM.out dosyası alınmaktadır. Dolayısıyla DAMMIN programı parçacık boyut bilgisine sahip olacaktır. Bu nedenle malzeme içerisindeki nano-oluşumların şekli modellenmektedir. DAMMIN, makromoleküler yapıların çözümlü küçük açı saçılma (SAXS) verilerinden yeniden yapılandırılmasına yönelik bir boncuk modelleme paket programıdır (Şekil 3.9.). Bu program, SAXS verilerini kullanarak makromoleküler yapıların üç boyutlu modellemelerini oluşturmak için kullanılan bir ters Fourier dönüşümüne dayanmaktadır. Bu boncuk modelleme yöntemi, makromoleküllerin çözelti içindeki uzayda dağılımını ve şeklini oluşturmak için kullanılır. DAMMIN programı, boncuk modelleme yöntemlerinin yanı sıra elde edilen modellerin çözünürlük analizleri için de çeşitli araçlar sunar. Bu program, makromoleküler biyoloji, biyokimya, biyofizik, malzeme bilimi ve kimya gibi birçok bilimsel araştırma alanında yaygın olarak kullanılmaktadır.

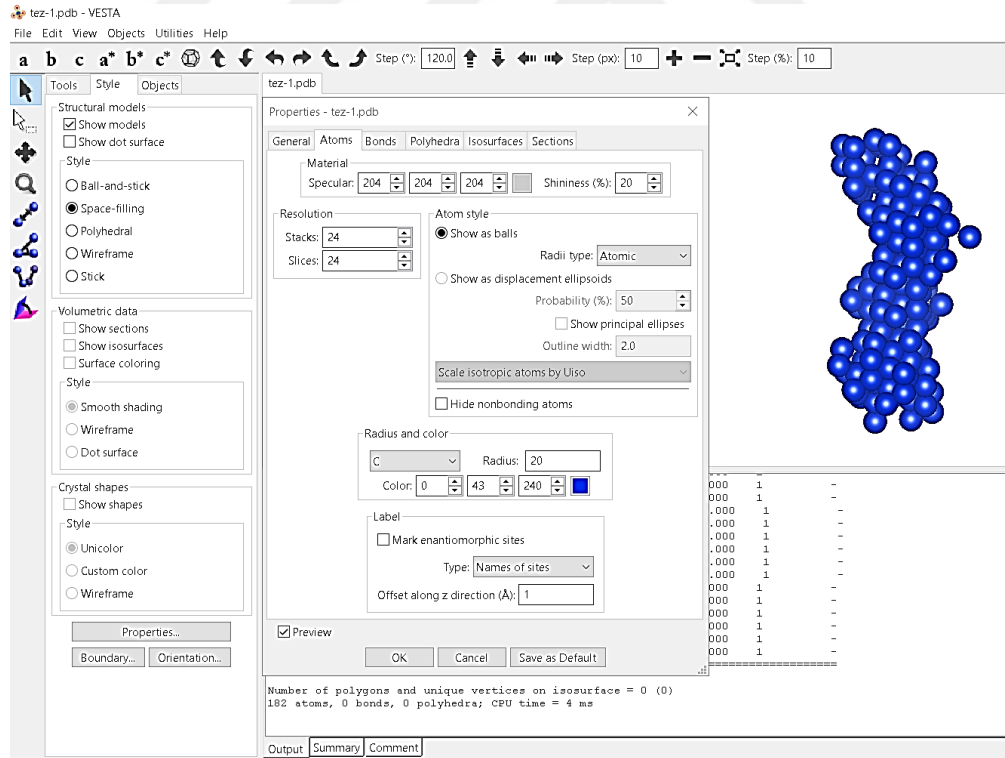


Şekil 3.9. Morfoloji bilgisi için DAMMIN kullanıcı arayüzü [42].

Şekil 3.9. da görüldüğü gibi nano-oluşumların morfolojileri ile saçılma profilinin fit fonksiyonu elde edilmektedir. DAMMIN programı modelleme sonrası morfoloji

bilgisini .pdb uzantılı bir dosya ile çıktı vermektedir. Bu şekilde sadece morfolojiye ait görüntü elde edilebilmektedir. VESTA, kristal yapıların görüntülenmesi, analizi ve manipülasyonu için kullanılan bir paket programıdır. Bu program, kristal yapıların üç boyutlu modellerini oluşturmak için kullanılabilir ve bu modeller, yapısal özelliklerin analizi için kullanılabilir. VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) bir yapısal analiz programıdır. Bu program kristal yapıları, moleküller ve yüzeyler gibi çeşitli yapıları analiz etmek için kullanılabilir. VESTA .pdb uzantılı dosyaları içe olarak aktarabilir ve bu dosyalarda tanımlanan yapıların görselleştirilmesine ve analizine olanak sağlar. VESTA adlı program yardımıyla, yapısal modellerin, elektron yoğunlukların ve nanoskopik morfolojilerin 3B görselleştirmeleri yapılabilmektedir.

Programın ana arayüzü yapılar üzerinde doğrudan işlem yapabileceği bir grafik penceresinden oluşur. Bu pencere yapıların üç boyutlu olarak görüntülenmesinin yanı sıra farklı renklerin ve ışık kaynaklarının kullanılmasını sağlayarak görüntü üzerinde farklı işlemler yapılmasını kolaylaştırır (Şekil .10).

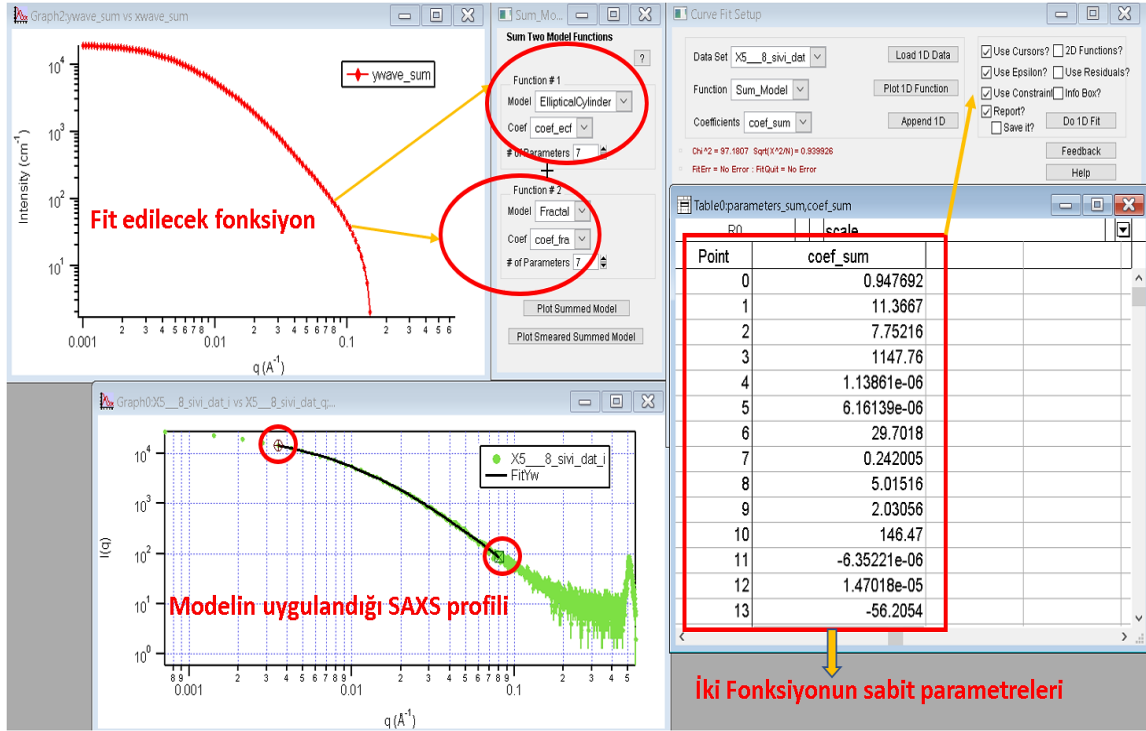


Şekil 3.10. 3B morfolojilerin VESTA programı ile gösterilmesi [43].

DAMMIN programından alınan çıktı olarak .pdb uzantılı dosya kullanılarak morfolojik yapı daha net bir şekilde VESTA aracılığıyla görüntülenebilmektedir. Burada aynı zamanda nano-oluşumu oluşturan atomların yarıçapları, renkleri

görsellik bakımından değiştirilebilir ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları da belirlenebilmektedir.

Malzeme içerisinde dağılmış ve birbirlerine belirli uzaklıklarda olan çok sayıda nano-oluşum mevcut olabilir. Bu nanoskopik kümeler fonksiyon modelleriyle temsil edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında fonksiyon modelleri Igor Pro 6.37 programının NCNR analiz modülüyle yapılmıştır (Şekil 3.11.).



Şekil 3.11. Model fonksiyon için Igor Pro 6.37 kullanıcı arayüzü [44].

Bazı nanoskopik yapılar için tek bir fonksiyon ile modelleme yeterli olurken, bazılarında ise iki farklı fonksiyonun parametreleri baz alınarak modelleme yapılmaktadır. Genellikle SAXS analizlerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında nanoskopik yapılar pürüzsüz bir disk, silindirik, küresel veya elipsoid formdan oldukça uzaktır. Şekil 3.11' de gösterilen yapı kapsam olarak eliptik silindir gibi bir yapı özelliği gösterse de yüzeyinin pürüzsüz olup olmadığı ikinci bir fonksiyon yani fraktal model ile test edilmiştir.

Modelin uygulandığı SAXS profiline bakılırsa fit edilecek fonksiyonun hangi aralıkta seçileceği kullanıcıya bırakılmıştır. Fakat nanoskopik yapı için doğru geometrik yapı, PDDF bölümünde belirlenen aralıkla aynı şekilde seçilerek elde edilmelidir. Yapılan bu örneğe bakıldığında malzeme içerisindeki nanoskopik yapı kümelerinin eliptik silindir ile fraktal bir şekilde olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

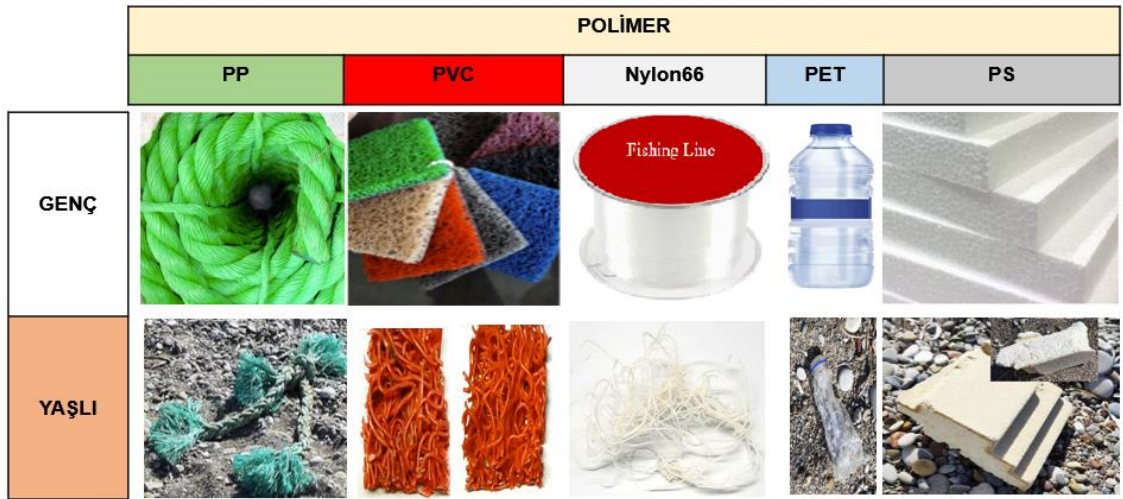
“Yazılımlar ve Paket Programlar” başlığı altında bir örnek üzerinde anlatılan bu yazılımlar sırasıyla, PVC, PP, PS, PET, naylon66 polimer malzemelerin genç ve yaşlanmış formları için sistematik olarak uygulanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tezin bu bölümünde, öncelikle, incelenecek malzemelerin hazırlanması ve sırası ile farklı deneysel yöntemler ile incelenmesi evrelerinden bahsedilmiştir.

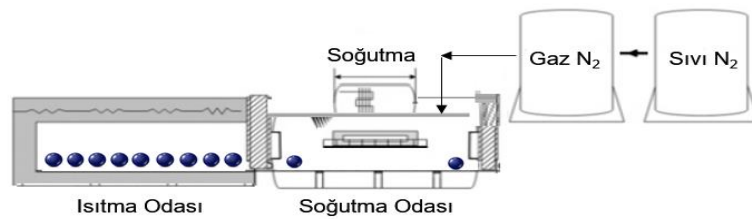
4.1. İncelenen Katı Örnekler ve Mikrotoz Formlarının Elde Edilmesi

Tez çalışmasında kullanılan polimer malzemeler ile ilgili bilgiler görsel halinde Şekil 4.1’ de verilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel olarak kullanılan polimer malzemeler.

Bu polimer malzemeler, SAMPA otomotiv firmasının Ar-Ge laboratuvarlarında bulunan kriyomil (Cryomil) sistemi ile azot soğutmalı olacak şekilde öğütülerek toz haline getirilmiştir. Bu işlemlerin yapılmasında Mak. Müh. Mert Göksüzoğlu ile iş birliğine gidilmiştir. Bu öğütme işlemleri için genel bir şema şekil 4.2.’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Deneysel olarak kullanılan örneklerin toz haline getirilmesi için kullanılan kriyomil sistemi.

Şekil 4.3' de görüldüğü gibi incelenen polimerlerin bazılarının toz formları gösterilmektedir.



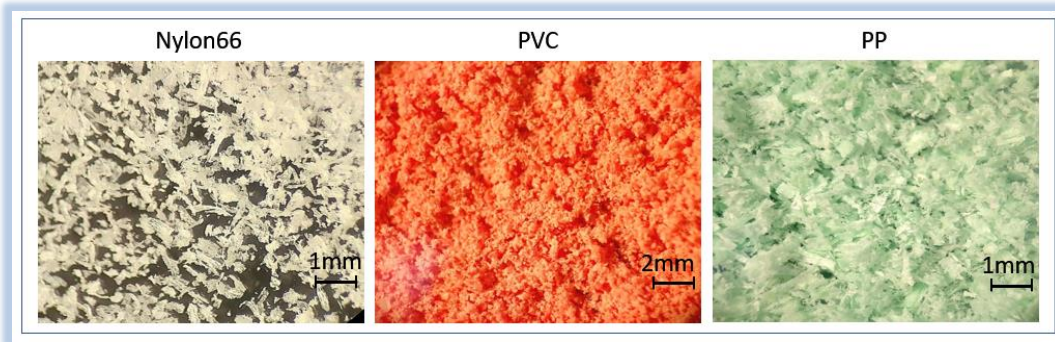
Şekil 4.3. Nylon66, PVC ve PP' nin sırasıyla mikrotoz formları.

Aynı zamanda bu polimer malzemelerin yüzeyleri aşağıdaki BAUSH&LOMB marka optik mikroskop aracılığıyla gözlemlenmiştir (Şekil 4.4.). BAUSH&LOMB marka optik mikroskop 0,7x-3x optik zoom aralığı ile (7x-30x Büyütme) olanağı sunmaktadır.



Şekil 4.4. Optik mikroskop.

Gözlem aparatı kullanılarak elde edilen görüntüler kaydedilebilmektedir. Şekil 4.5' de görüldüğü gibi incelenen polimer malzemelerden bazılarının optik mikroskop ile elde edilen görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.5. Nylon66 PVC ve PP' nin sırasıyla mikrotoz formlarının optik mikroskop altında görüntüleri.

Toz formlarından SAXS verilerinin elde edilebilmesi için örnek tutuculara kapiler tüpler aracılığıyla örnek haznesine yerleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda SAXS ve WAXS verileri elde edilmiştir.

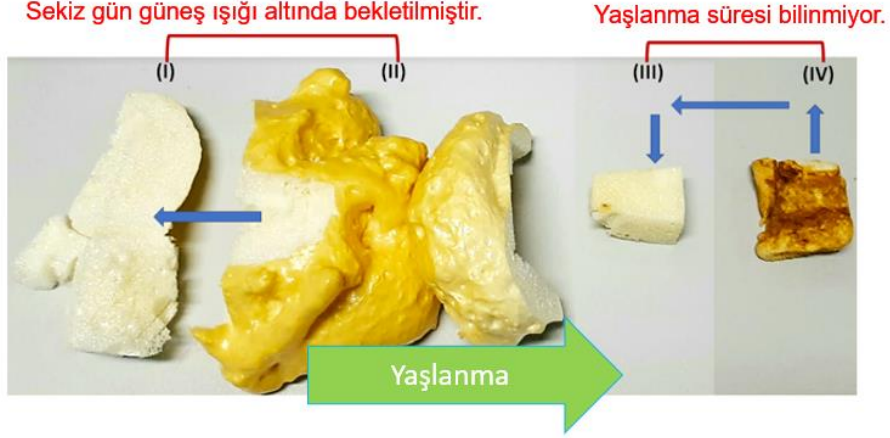
4.1.1. Yapay Kirletilmiş Su Tasarımlarının Yapılması

Mikrotoz haline getirilmiş polimer örnekler, 2 mg kadar tartılarak, 1 mL H₂O ortamında, 3 dakika süre ile (10.000 rpm) santrifüj edilmiş ve elde edilen karışım mikro süzgeçten geçirilerek tek polimer bileşenli yapay kirlenmiş su örnekleri hazırlanabilmiştir. Süzgeçten geçirilen su örnekleri, makroskobik ölçekte şeffaf görünümlere sahip olmakla birlikte, yapılan nanoskopik analizlerde polimer nanopartiküllerin sulu ortamda kesinlikle mevcut oldukları belirlenebilmiştir.

Doğal kirleticiler içeren su örnekleri ise daha önce de belirtildiği üzere, Ankara, İvedik Su Arıtma Tesisi'nden TÜBİTAK proje yöneticimiz Doç. Dr. Hatice Şengül tarafından temin edilmiştir.

4.1.2. Doğal Ortamda Yaşlanmış ve Yaşlandırılmış PU Polimer Malzemeler

Yaşlanma süresi bilinmeyen doğal etkiler ile yaşlanmış PU polimer malzemesinin yanı sıra genç PU malzemesinin aynı doğal ortamda 8 gün bekletilerek yapay olarak yaşlandırılmış halleri de aşamada incelenmiştir. Doğal yaşlanma etkileri deniz kıyısında taş ve kum ortamında, doğrudan güneş ve rüzgar etkisi altında fiziko kimyasal etkiler içeren çevre koşullarında oluşmuştur. Yaşlanmanın yapı üzerindeki etkisinin daha etkin bir şekilde incelenmesi için, doğal ve yapay yaşlanmış PU malzemesi'nden ikişer farklı bölgeden alınan toplam 4 örnek ile kendi içinde sistematik yaşlanmış kabul edilebilecek malzemeler incelenmiştir (Şekil 4.6.). Bu tür bir dördü örneklemenin yapılmasında doğru yol izlendiği tezin 5. Bölümünde moleküler ölçekte yapılan FT-IR analizleri ile de anlaşılacaktır. Çünkü ileride Şekil 5.2' de (f-g) bu malzemelerin doğrudan dış fiziko kimyasal çevresel etkilerle yüzeyde karşılaştıklarında ve malzemenin iç kısımlarında bu etkiyi daha az hissettiklerine dair moleküler yapıda meydana gelen değişimler, yaşlanma etkisindeki doğrudan yapısal farklılıkları takip edebildiğimizi gösterecektir. Yani malzemelerin dışından ve içinden yapılan örneklemeler için yaşlanma etkisi moleküler ölçekte hem nicel, hem de nitel olarak kaydedilebilmiştir. Ayrıntılı bilgi, tezin 5.bölümünde verilmiştir.



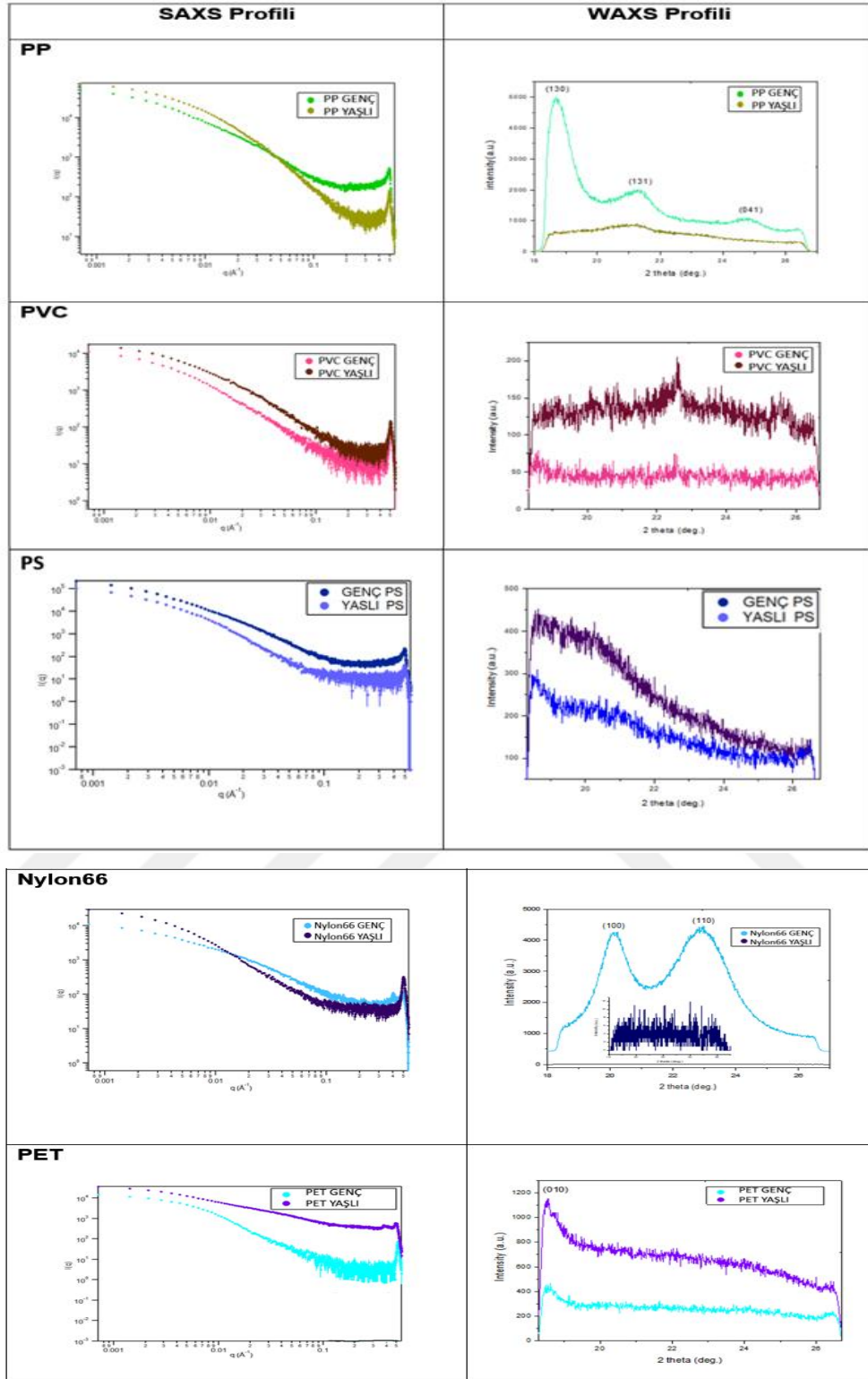
Şekil 4.6. (I) Doğal ortamda 8 gün yaşlandırılan PU malzemesinin (çevresel etkiye az maruz kalmış) iç kısmı, (II) dış kısmı, (III) deniz kenarından alınan (yaşlanma süresi bilinmeyen) PU malzemesinin iç kısmı, (IV) dış kısmı.

Bu malzemelerin, SAXS ve WAXS analizleri için, 8x5x1 mm lik boyutlarda alınan kesitleri doğrudan örnek tutucuya yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır.

İç kısımlardan alınan malzemeler daha az dış etkilere maruz kaldığı için dış kısımdan alınanlara kıyasla daha az yaşlanmış kabul edilebilirler. Bu yaklaşımla, çevresel koşullar ile yaşlanmanın sıralaması Şekil 4.6 da görüldüğü gibi 4 farklı örnekleme ile oluşturulmuştur.

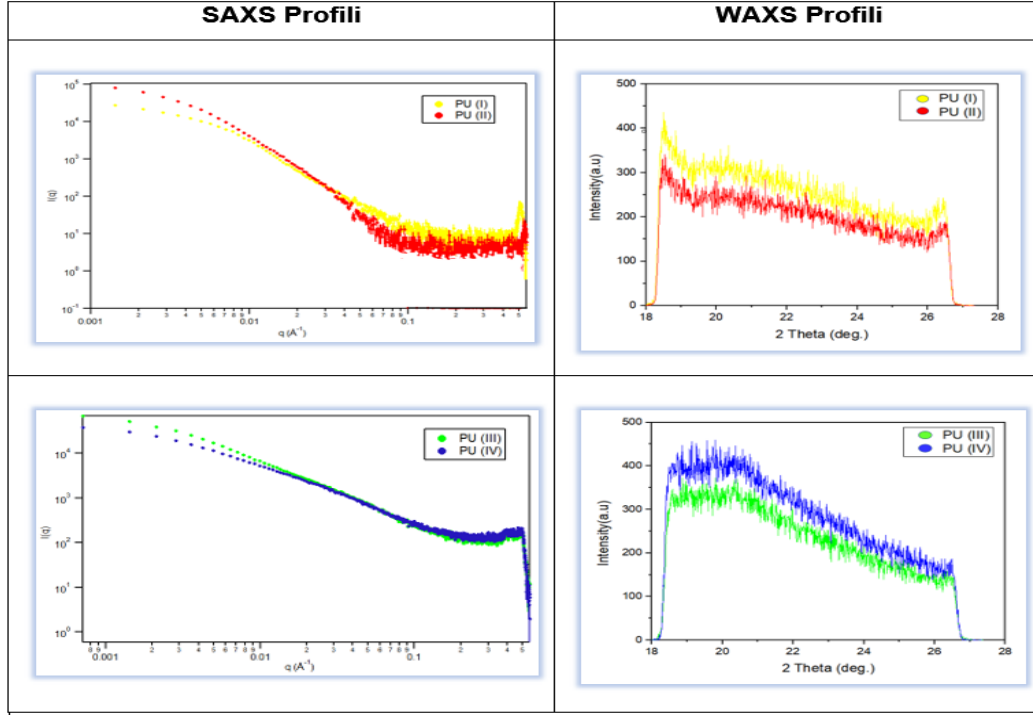
4.2. SAXS ve WAXS Veriler

SAXS ve WAXS eş zamanlı ölçümleri ile elde edilen (SWAXS verileri) ham hali ile saçılma şiddeti ve dedektör kanal numarası şeklinde elde edilir. Ardından yazılım uygulaması ile bu veriler $I(q)$ - q verileri haline dönüştürülür. Dedektörün çizgi kolimasyona sahip olması nedeni ile deneysel düzenek kullanımı için gereken veri düzeltme işlemleri sırasında EasySWAXS programı kullanılmıştır. Düzeltme sonrasında elde edilen veriler .dat uzantılı dosya içerisinde sırasıyla $I(q)$, q ve $I(q)$ değerlerinden sapma değeri olarak $\Delta(I)$ bulunmaktadır. Bu değerler baz alınarak OriginLab programı ile SAXS ve WAXS grafikleri çizilmiştir. Deneysel çalışmada, her bir polimer malzeme için elde edilen SAXS ve WAXS profilleri şekil 4.7' de verilmiştir.



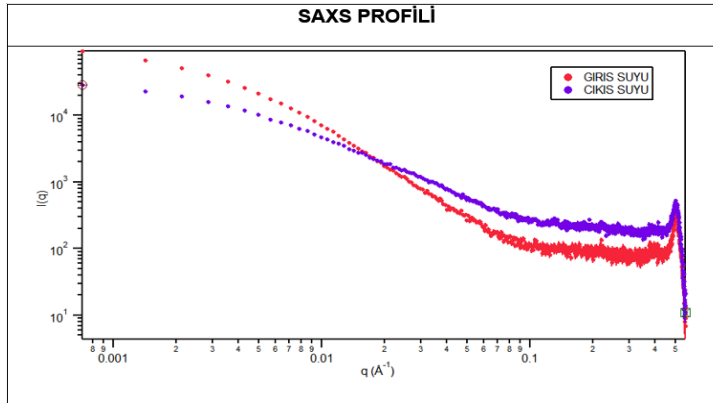
Şekil 4.7. Çalışılan polimer malzemelerin katı kesit formlarının SAXS ve WAXS profilleri.

Yaşlanma etkilerinin incelendiği 4 örneğe ait SAXS ve WAXS profilleri ise şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8. PU malzemesinin farklı katı kesit formlarının SAXS ve WAXS profilleri.

Canlı sağlığını önemli ölçüde tehdit eden polimer nano parçacıklarının içme suyu içeriğinde olup olmadıklarının tespit edilmesi için, İvedik Su Arıtma Tesisi' nden alınan su örneklerinden biri, arıtma sürecine giren "giriş suyu" ve diğeri ise arıtım sonrası elde edilen "çıkış suyu" olmak üzere tanımlanmış ve nanoskopik ölçümler için SAXS analizlerine dahil edilmiştir. Giriş ve çıkış suyuna ait SAXS profilleri Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. Giriş ve çıkış suyu için SAXS profilleri.

Şekil 4.9' dan da nitel olarak görüldüğü üzere, giriş ve çıkış su örneklerinin nanoskopik yapılarında farklılıklar son derece belirgindir. Bu nanoskopik

analizlerde insan sağlığı için sorun oluşturabilecek polimer NP' lerin izlerinin araştırılması bu çalışmanın temel hedeflerinden olmuştur.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Nanoparçacıkların Jirasyon Yarıçapları (R_g)

PP, PVC, Nylon66 ve PET polimer malzemelerin SAXS profillerinde analizlere başlamadan önce karşılaştırma yapıldığında yaşlanma sürecinde yapı olarak en fazla değişim PET polimerinde gözlemlenmiştir. Yaşlanmayla beraber malzeme üzerinden saçılma şiddeti artmaktadır. Dolayısıyla nano-oluşumların yoğunlukları da bununla beraber artmış olduğu sonucuna varılmaktadır.

Deneysel verilerin analizinde ilk olarak malzemedeki nanoparçacıkların malzemenin kütle merkezine olan ortalama uzaklığı hakkında bilgi elde edilmiştir. Parçacık boyutunun ölçüt bir değeri olarak R_g değerleri hesaplanmıştır. Bu tez kapsamında nano-oluşumlar 3B karakterizasyonunu hedeflemesi nedeniyle hacimsel jirasyon yarıçapları ele alınmıştır.

Jirasyon yarıçapı hesaplamaları için EasySWAXS ve BioXTAS RAW programı kullanılmıştır. Çalışma kapsamındaki PP, PVC, Nylon66, PET polimer malzemeleri için SAXS profillerinde q' nun küçük olduğu bölgelerde hacimsel jirasyon yarıçapları Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. PP, PVC, Nylon66, PS ve PET' in jirasyon yarıçapları.

POLİMER	$R_g \pm \Delta R_g$ (nm)				
	PP	PVC	NYLON 66	PET	PS
GENÇ	$17,8 \pm 2,5$ $\chi^2 = 0,83$	$18,2 \pm 0,9$ $\chi^2 = 0,88$	$13,2 \pm 2,0$ $\chi^2 = 0,82$	$19,6 \pm 1,1$ $\chi^2 = 0,74$	$13,4 \pm 0,1$ $\chi^2 = 1,00$
YAŞLI	$17,3 \pm 0,3$ $\chi^2 = 0,96$	$12,4 \pm 0,8$ $\chi^2 = 0,92$	$10,4 \pm 0,5$ $\chi^2 = 0,95$	$15,7 \pm 0,8$ $\chi^2 = 0,77$	$20,1 \pm 0,2$ $\chi^2 = 1,10$

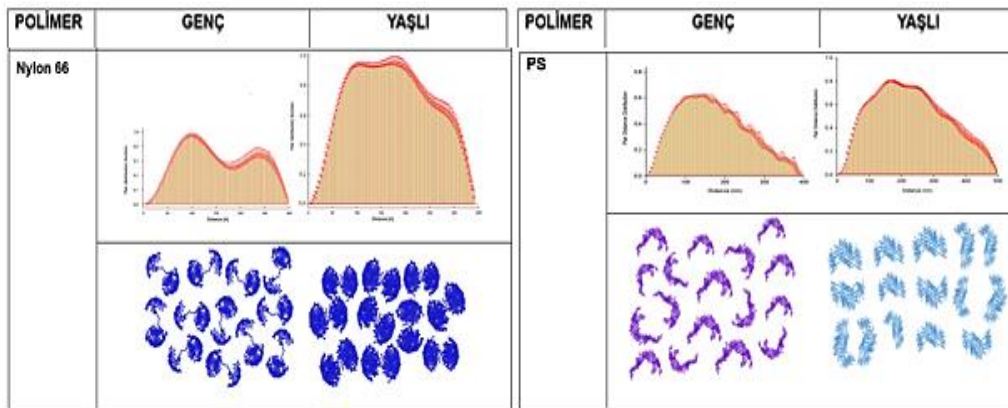
Buradaki değişim miktarları jirasyon yarıçapı ESD (Estimated Standart Deviaton) değerlerine göre χ^2 değerleri ve PDDF arıtım bilgileri ile desteklenerek belirlenmiştir. Sadece PP örneğinde bu destekleme sınırlı kalmıştır. Daha ayrıntılı ve sistematik bir çalışma ile PP örneğinin genç ve yaşlı formları arasındaki fark daha güvenilir bir şekilde ikili çalışmalarda incelenebilir.

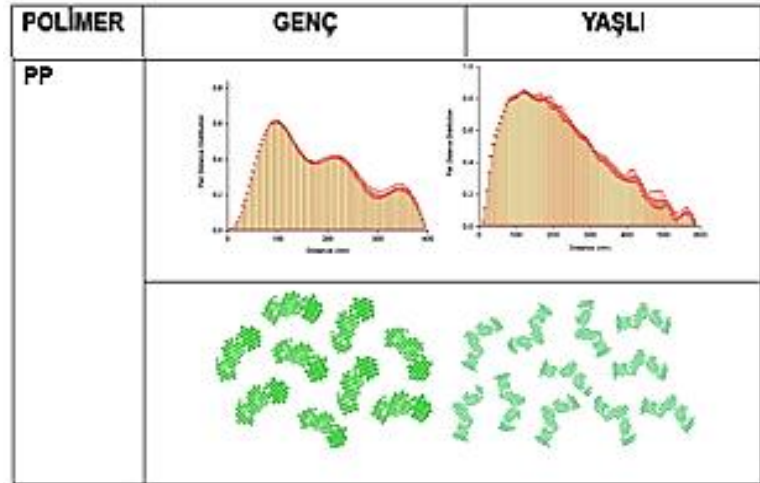
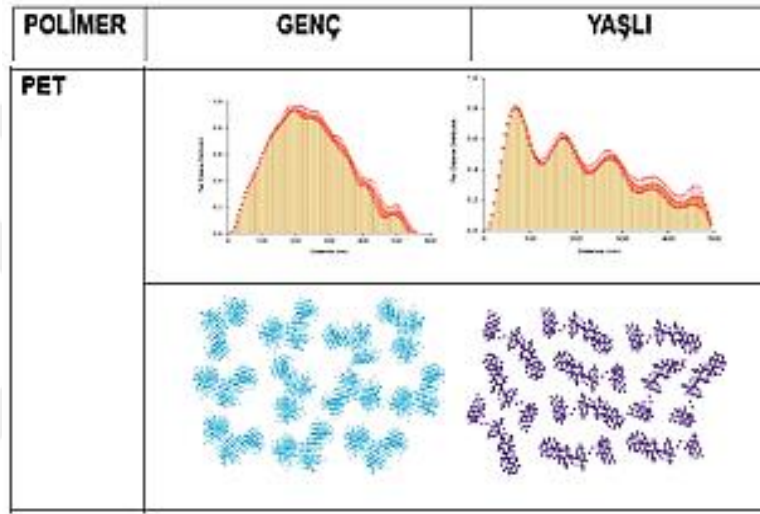
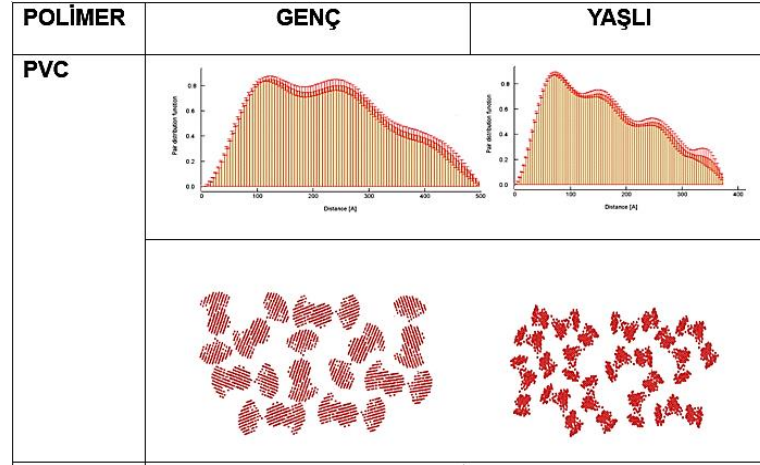
Çizelge 5.1' de verilen malzemelerin jirasyon yarıçapları göz önüne alındığında; yaşlanma süreciyle birlikte jirasyon yarıçapındaki en büyük azalma PVC polimerinde gözlemlenmiştir. PVC' ün jirasyon yarıçapı 18,2 nm' den 12,4 nm' ye 5,8 nm kadar azalmıştır. Yine PVC polimerinden sonra PET polimerinin jirasyon yarıçapındaki azalma 3,9 nm ve Nylon66 polimer malzemesinde bu değer 2,8 nm olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma sürecine karşı jirasyon yarıçapı değişimine en fazla direnç gösteren PP polimerinde, diğerlerinden az bir değere sahip olmakla birlikte azalma miktarı 0,5 nm' dir. PS polimerinde diğer polimerlerin aksine jirasyon yarıçapında yaklaşık % 67' lik artışla 6,7 nm artış görülmektedir. Tüm ölçümlerin jirasyon yarıçaplarındaki hesaplamalar irdelendiğinde jirasyon yarıçaplarındaki sapma miktarı; $\Delta R_g = \pm 0,1 - 1,1$ nm arasında değişim göstermiştir.

5.2. Polimer Malzemede Oluşan Nanoparçacıkların Şekilleri ve Dağılımları

Nanoparçacıkların malzeme içeriğindeki şekilleri ve dağılımları $I(q)$ - q SAXS verileri kullanılarak belirlenmiştir. BioXTAS ve Igor 6.37 programıyla deneysel örneklerin PDDF analizleri gerçekleştirilmiştir. PDDF bulguları kullanılarak polimer malzemelerin maksimum boyut (D_{max}) bilgileri de ayrıca elde edilmiştir. Aynı zamanda, PDDF analizi ile malzeme içindeki nano-oluşumların birbirlerine göre dağılımları da incelenebilmektedir. Bir girdi dosyası olarak da kullanılabilen PDDF analiz sonuçları, DAMMIN programında giriş olarak kullanılmış ve Çizelge 5.2' de görüldüğü gibi 3B nano morfolojiler de elde edilmiştir.

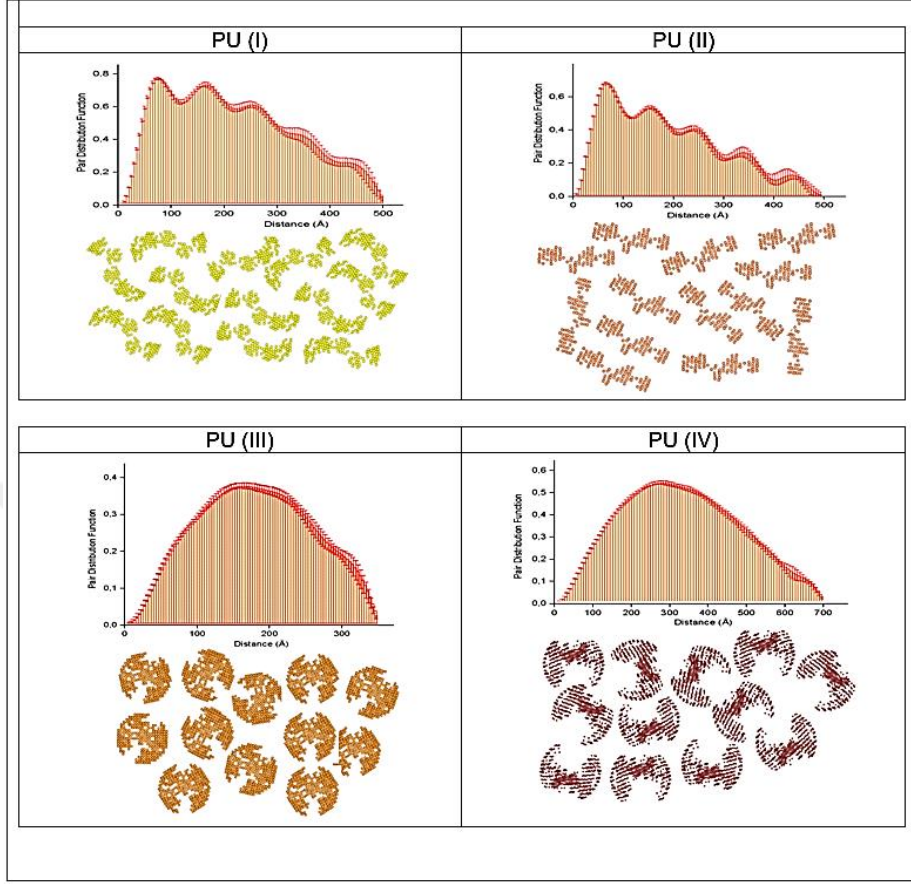
Çizelge 5.2. PVC, Nylon66, PP, PET ve PS polimer malzemelerinin PDDF' leri ve yapı içerisinde nano-oluşumların dizilimi verilmektedir.





Aynı zamanda PU polimer malzemesinin PDDF' i ve yapı içerisindeki morfolojileri dört aşamalı olarak Çizelge 5.3 'de verilmiştir ve yine Çizelge 5.4' de PU malzemesinin morfolojileri ve jirasyon yarıçapları gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. (I) UV altında bekletilen PU malzemesinin iç kısmı için PDDF' ı ve morfolojisi (II) dış kısmı, (III) deniz kenarından alınan PU malzemesinin iç kısmı için PDDF' ı ve morfolojisi, (IV) dış kısmı.

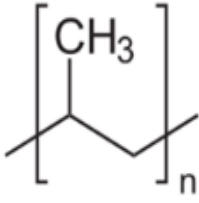


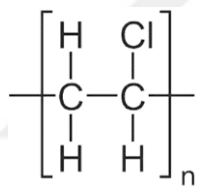

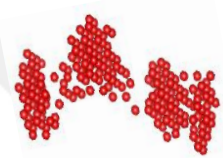
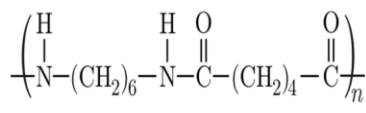

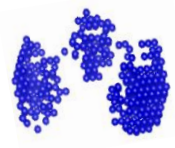


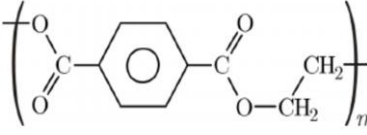
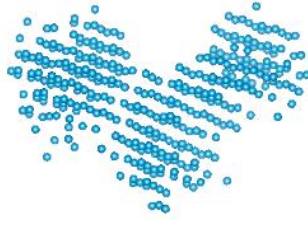

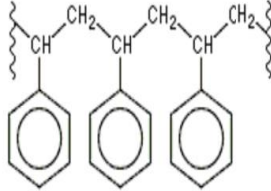


Çizelge 5.4. (I) UV altında bekletilen PU malzemesinin iç kısmı için jirasyon yarıçapı ve morfolojisi, (II) dış kısmı, (III) deniz kenarından alınan PU malzemesinin iç kısmı için jirasyon yarıçapı ve morfolojisi, (IV) dış kısmı.

PU (I)	PU (II)	PU (III)	PU (IV)
 $R_g = 15,0 \pm 1,1 \text{ nm}$	 $R_g = 16,0 \pm 0,6 \text{ nm}$	 $R_g = 17,0 \pm 0,3 \text{ nm}$	 $R_g = 23,6 \pm 0,6 \text{ nm}$

Çizelge 5.5' de ise doğadan alınan polimer malzemelerin genç ve yaşlı formlarının kimyasal yapısı, 3B morfolojileri, R_g ve D_{max} değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.5. PVC, Nylon66, PP, PS ve PET polimerlerinin kimyasal yapısı,3B morfolojileri ve R_g , D_{max} değerleri.

POLİMER	GENÇ	YAŞLI
<p>PP</p>  $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \right]_n$ <p>$(\text{C}_3\text{H}_6)_n$</p>	 <p>$R_g = 17,8 \pm 2,5 \text{ nm}$</p> <p>$D_{max} = 400 \text{ nm}$</p>	 <p>$R_g = 17,3 \pm 0,3 \text{ nm}$</p> <p>$D_{max} = 600 \text{ nm}$</p>
<p>PVC</p>  $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Cl}) \right]_n$ <p>$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$</p>	 <p>$R_g = 18,2 \pm 0,9 \text{ nm}$</p> <p>$D_{max} = 500 \text{ nm}$</p>	 <p>$R_g = 12,4 \pm 0,9 \text{ nm}$</p> <p>$D_{max} = 380 \text{ nm}$</p>
<p>Nylon 66</p>  $\left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$ <p>$(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_n$</p>	 <p>$R_g = 13,2 \pm 2,0 \text{ nm}$</p> <p>$D_{max} = 250 \text{ nm}$</p>	 <p>$R_g = 10,4 \pm 0,5 \text{ nm}$</p> <p>$D_{max} = 350 \text{ nm}$</p>

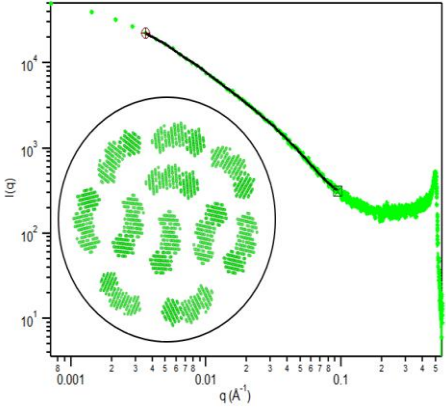
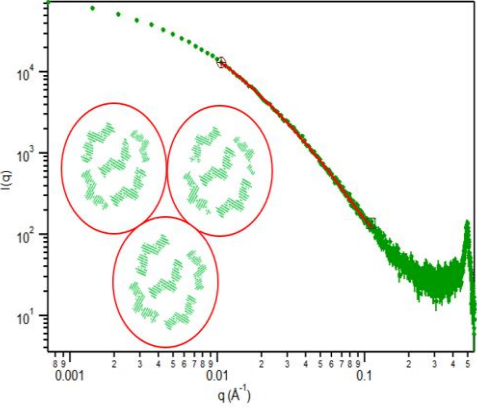
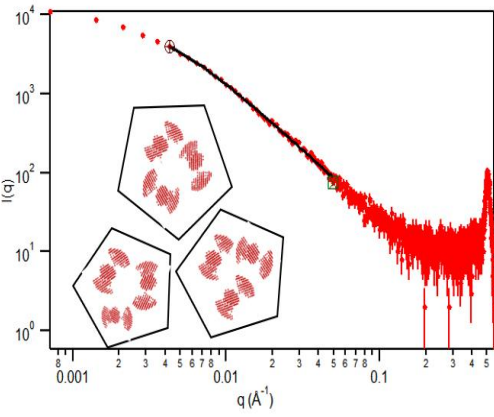
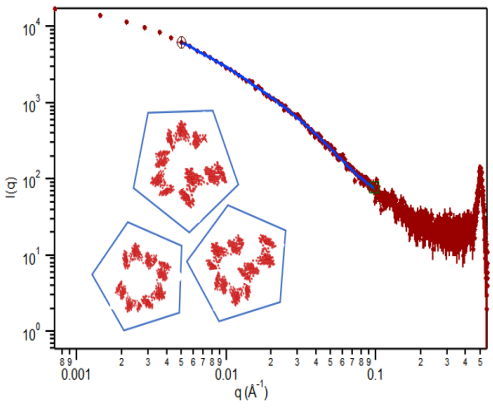
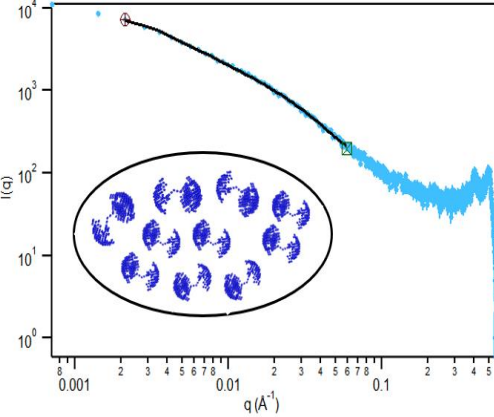
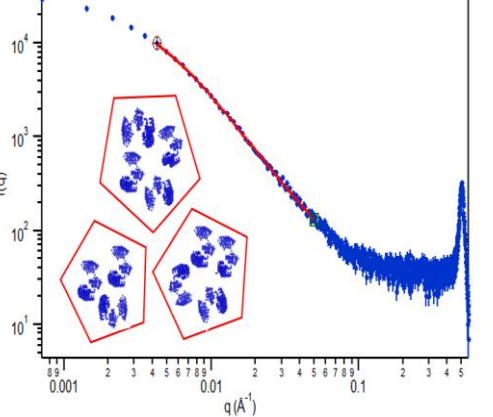
<p style="text-align: center;">PET</p>  <p style="text-align: center;">$(C_{10}H_8O_4)_n$</p>	 <p style="text-align: center;">$R_g = 19,6 \pm 1,1 \text{ nm}$</p> <p style="text-align: center;">$D_{max} = 550 \text{ nm}$</p>	 <p style="text-align: center;">$R_g = 15,7 \pm 0,8 \text{ nm}$</p> <p style="text-align: center;">$D_{max} = 500 \text{ nm}$</p>
<p style="text-align: center;">PS</p>  <p style="text-align: center;">$(C_8H_8)_n$</p>	 <p style="text-align: center;">$R_g = 13,4 \pm 0,1 \text{ nm}$</p> <p style="text-align: center;">$D_{max} = 400 \text{ nm}$</p>	 <p style="text-align: center;">$R_g = 20,1 \pm 0,2 \text{ nm}$</p> <p style="text-align: center;">$D_{max} = 500 \text{ nm}$</p>

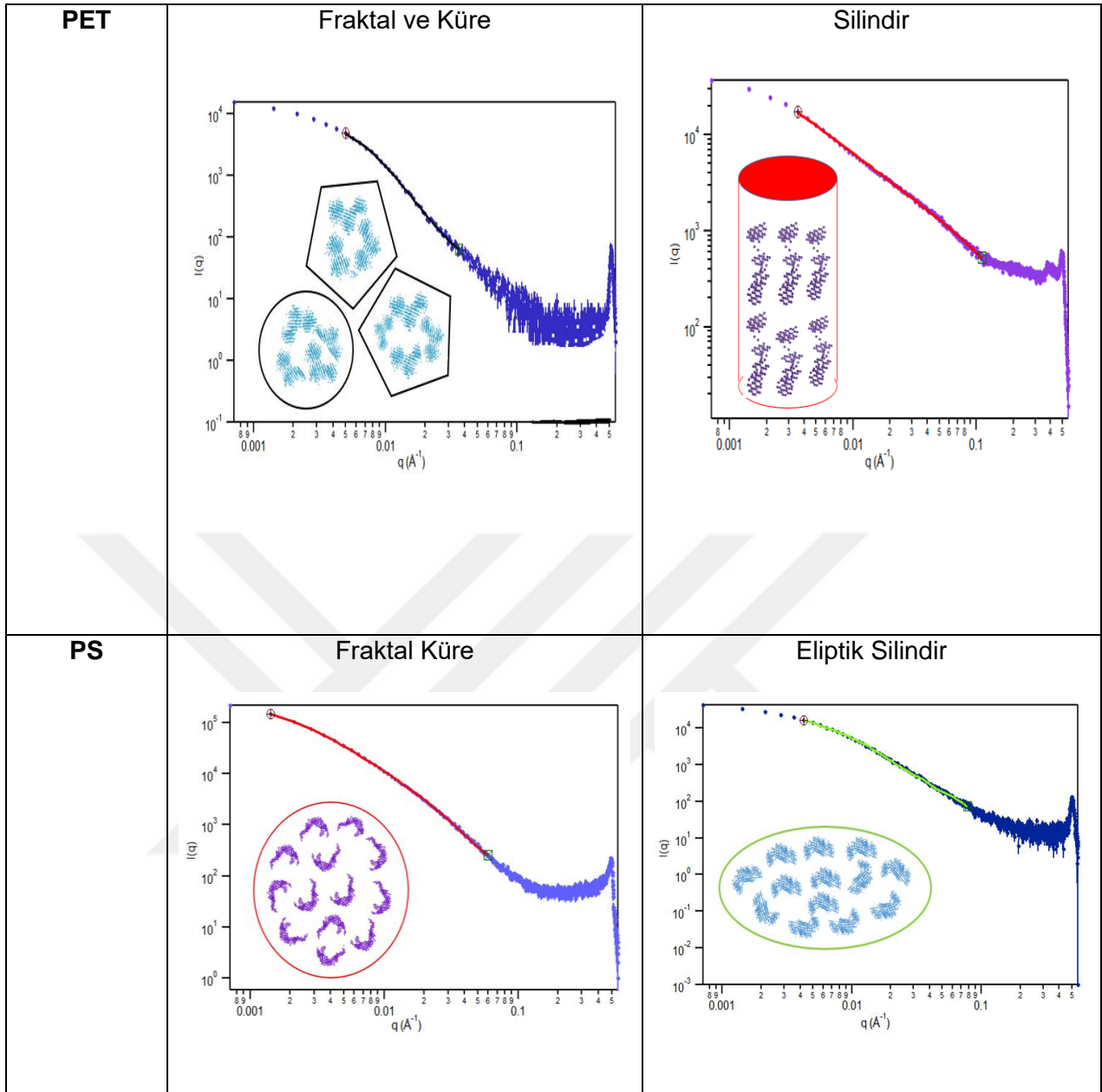
Bölüm 5.3' de PP, PVC, PET, PS ve Nylon66 polimer malzemelerin morfolojilerine uygun fonksiyonlar elde edilmiştir. Malzeme içerisinde dağılan nano oluşumların şekilsel modellemeleri elde edilmiştir.

5.3. Nanoparçacıkların Yapı Modellemeleri

SAXS profili kullanılarak malzeme içerisinde bulunan nano oluşumların birbirlerine göre dağılımları, sahip oldukları şekil ve boyutların yanı sıra, morfolojilerini ifade eden fonksiyonlarda belirlenebilmektedir. PVC, PP, PET, PS ve Nylon66 polimer malzemelerin sahip olduğu nano oluşumlarının fonksiyonel olarak modellenmesi Igor 6.37 programıyla yapılmıştır. Morfolojileri hesaplanan PP, PVC, PET, PS ve Nylon 66 polimer malzemelerin nano-oluşumlarının ait olduğu şekiller Çizelge 5.6' da verilmiştir.

Çizelge 5.6. PVC, PP, PET, PS ve Nylon66 polimer malzemelerin nanoskopik boyutta modellenmesi.


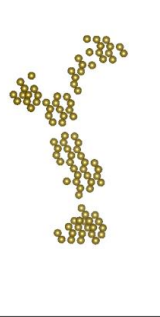
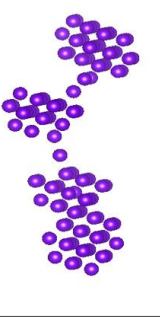
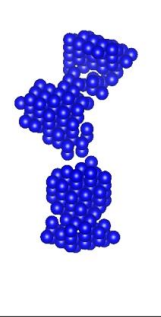

POLİMER	GENÇ	YAŞLI
PP	<p style="text-align: center;">Fraktal Küre</p> 	<p style="text-align: center;">Çoklu Çekirdek Küre</p> 
PVC	<p style="text-align: center;">Fraktal</p> 	<p style="text-align: center;">Fraktal</p> 
Nylon 66	<p style="text-align: center;">Eliptik Silindir</p> 	<p style="text-align: center;">Fraktal</p> 



Genç PS polimerinin SAXS profili fraktal küre saçılma modeline fit edilebilirken, yaşlı PS polimer ise eliptik silindir saçılma modeline uyum göstermiştir. Buna karşıt bir durum olarak genç Nylon66 nano yapı modeli eliptik silindir özelliği gösterirken, yaşlı olma durumunda ise fraktal morfolojisine sahiptir. PP ve PET polimer malzemelerinde de genç ve yaşlı durumları arasında farklı morfolojik özellikler görülmektedir. İncelenen örneklere bakıldığında genç ve yaşlı PVC polimer malzemelerinde saçılma profil fitleri aynıdır. Her iki yapıda fraktal yapı özelliği göstermektedir. Nanoskopik ölçekte incelenen PS, PP, PET, Nylon66 polimer malzemelerin sahip oldukları nano oluşumların şekilleri yaşlanma süreciyle beraber değişime uğramıştır.

5.4. 3B Nanoparçacıkların Su Ortamında Takibi

Yapılan bu çalışmada temel amaçlardan biri olan 3B nanoparçacıkların su içerisindeki takibi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında incelenen polimer malzemelerin nanoskopik ölçekte morfolojileri, parçacık boyut ve genişlikleri, önceden karakterize edildiği için, arıtma merkezinden alınan su örneklerinin analizinde bu nanoskopik bulguların benzetimleri ve teşhisleri karşılaştırmaları biçimde yapılmıştır. Arıtma öncesi ve sonrası su örneklerinin DAMMIN programı kullanılarak elde edilen morfolojileri ile bölüm 5.2. deki PVC, Nylon66, PET polimer malzemelerin morfolojileri Şekil 5.1' de gösterildiği gibidir.

GİRİŞ SUYU	ÇIKIŞ-İÇME SUYU	YAŞLI PET	YAŞLI PVC	YAŞLI Nylon66
				
$R_g = 21,0 \pm 0,6 \text{ nm}$ $D_{max} = 700 \text{ nm}$	$R_g = 13,2 \pm 0,4 \text{ nm}$ $D_{max} = 450 \text{ nm}$	$R_g = 15,7 \pm 0,8 \text{ nm}$ $D_{max} = 500 \text{ nm}$	$R_g = 12,4 \pm 0,9 \text{ nm}$ $D_{max} = 380 \text{ nm}$	$R_g = 10,4 \pm 0,5 \text{ nm}$ $D_{max} = 350 \text{ nm}$

Şekil 5.1. Giriş-Çıkış su örneklerinin morfolojileri ile PET, PVC ve Nylon66 polimerlerinin morfolojilerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.1' de giriş suyu ortamındaki nano oluşumların R_g yarıçapı 21,0 nm ve D_{max} değeri 700 nm' dir. Arıtma işlemi sonrasında çıkış-ıçme suyu ortamındaki nano oluşumların R_g ve D_{max} değerleri düşerek, sırasıyla 13,2 nm ve 450 nm' ye ulaşmaktadır. Bölüm 5.2' de yaşlı PET, PVC, Nylon66 polimer malzemeler için verilen jirasyon yarıçapları bu tabloda da aynı şekilde verilmiştir. Çıkış-ıçme suyu morfolojisi göz önünde bulundurularak, bu morfolojiler ile benzer morfoloji ve büyüklük değerlerine sahip polimer malzemelerin arıtılan su ortamında da bulunabildiği gösterilmiştir.

5.5. WAXS Analizleri

PET dışında kalan tüm örneklerde, WAXS profillerinde yaşlanmanın etkisi gözlemlendiğinde, moleküler ölçekte kristalinitenin kaybolduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Genç PP polimer malzemesinde $2\theta = 18.7^\circ$, 21.3° ve 24.8° değerlerinde karakteristik kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Bunlara karşılık gelen kristalografik düzlemler sırasıyla (130), (131) ve (041) olarak belirlenmiştir[45]. Yaşlanmış malzemelerin WAXS profilinde ise bu pikler kaybolmuştur.

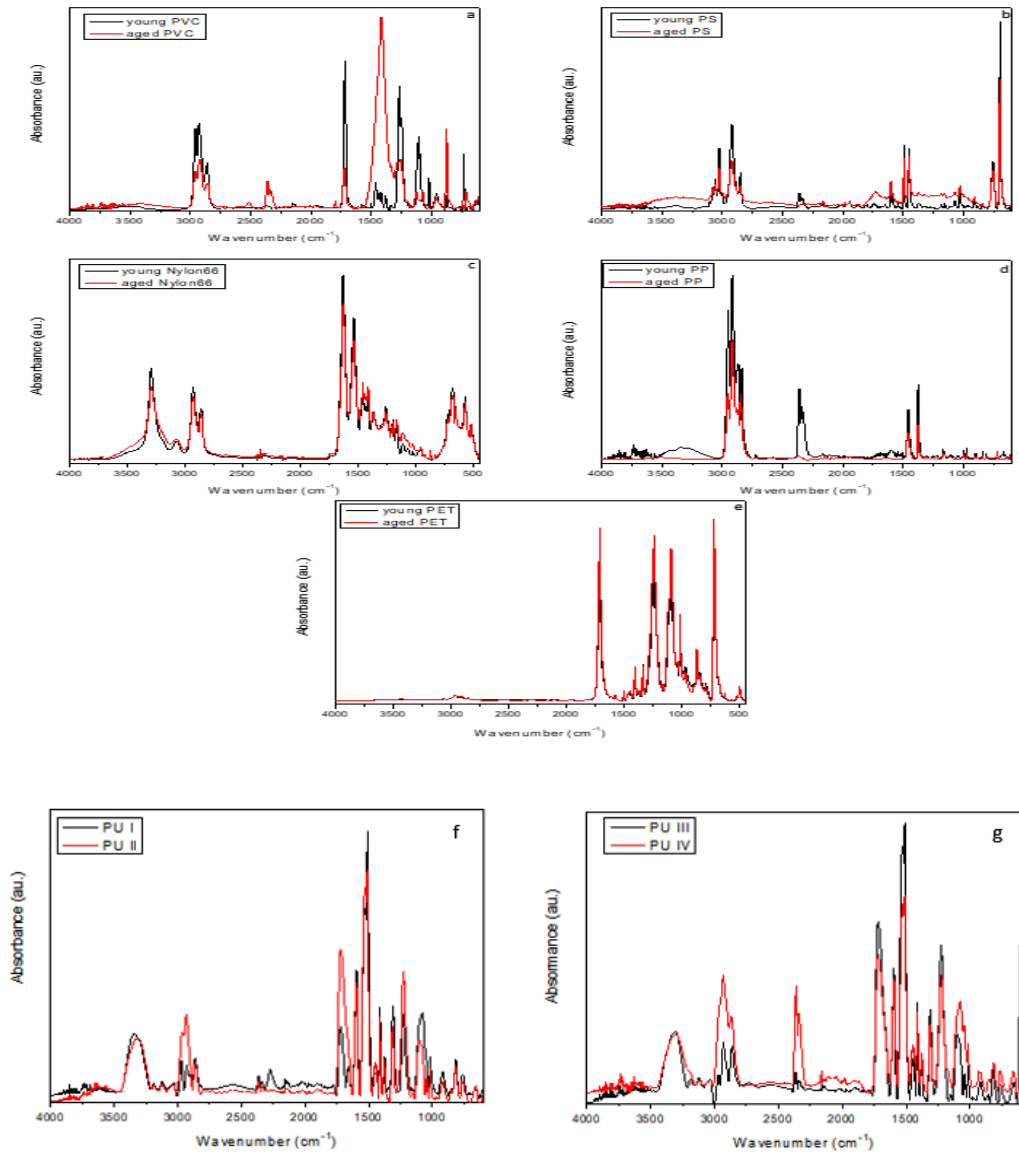
Genç Nylon66 polimer malzemesinde $2\theta = 20.1^\circ$ ve 22.9° değerlerinde (100) ve (110) kristalografik düzlemlere karşılık gelen karakteristik pikler gözlemlenmiştir [46]. Yine yaşlanmanın etkisi ile bu pikler kaybolmuştur.

Bu durumun aksine, sadece yaşlı PET polimerinde $2\theta = 18.5^\circ$ değerinde ve (010) kristalografik düzleme karşılık gelen pik gözlemlenmiştir [47]. Bu durum PET moleküler yapısında bulunan altılı halka ile komşuluğundaki C=O yapının hidrolize olmaya başlaması ile altılı halkadaki karbonun, karboksil grubundaki karbon ile aynı hidrojeni paylaşma eğiliminde olması ile açıklanabilir. Yani yaşlanma (hidroliz olayı ile) bir molekül içi (C–O...H) hidrojen bağı oluşumu ile moleküler ölçekte daha düzlemsel (kristalin) yapıyı desteklemektedir. Böylesi bir intramoleküler hidrojen bağı ve moleküler halka oluşum olasılığı diğer polimer yapılarda mümkün değildir.

5.6. FT-IR Analizleri

FT-IR ölçümleri TÜBİTAK projesi kapsamında Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır. PVC, PS, PP örneklerinin FT-IR ölçümleri için Thermo Fisher Scientific firması tarafından üretilen Nicolet™ iS50 FT-IR Spektrometresi cihazı kullanılmıştır. KBr ve NaCl optik bileşenlerini kullanarak $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında IR spektrumları ölçülmüştür. Daha iyi sonuçlar elde etmek için PET ve Nylon 66 örnekleri için de ATR spektrumları kullanılmıştır. ATR-FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Frontier model FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer Inc., ABD) ve Quest tek yansımali attenuated total reflectance (ATR) aksesuarı (Specac Ltd., İngiltere) ile Doç. Dr. Elif Hilal Şen ve Dr. Öğr. Üyesi Dilek Yonar tarafından kaydedilmiş ve FT-IR spektroskopik pik değerlendirmeleri yine projesi

kapsamında iş birliği ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin spektroskopik verileri, oda sıcaklığında 4 cm^{-1} ve 64 toplam tarama ile $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ aralığında absorbanans modunda toplanmıştır. Örnek ölçümlerinden önce, boş ve temiz ATR kristalinin arka plan spektrumu kaydedilmiş ve Perkin Elmer Spectrum yazılımı (sürüm 10.03.06) kullanılarak otomatik olarak örnek spektrumlarından çıkarılmıştır. Transmittans olarak kaydedilen spektrumlar absorbanansa dönüştürüldü. Tüm örnekler için, baz çizgisi düzeltilmiş spektrumlar analizlerde kullanıldı. PVC, PP, PS, PET, Nylon 66 ve PU(I-II) ve PU(III-IV) numuneleri için genç ve yaşlanmış örneklerin FTIR spektrumları Şekil 5.2' de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) sırasıyla PVC, PS, Nylon66, PP, PET, PU(I-II), PU(III-IV) polimer malzemeler için genç ve yaşlı formlarının FT-IR spektrumları.

Genç ve yaşlı PVC örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 5.2.a' da gösterilmektedir. 2780 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} aralığındaki bantlar C-H gerilme titreşimi olarak belirlenmiştir[52]. 1720 cm^{-1} 'deki pik, bazı oksijenli yapılarla ilişkili olduğundan dolayı PVC polimer malzemesinde bir katkı maddesi olduğu anlamına gelmektedir[53]. 1400 cm^{-1} civarındaki pikler, C-H gerilme titreşimi ile ilişkilidir[52]. 1258 , 1267 ve 1248 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, CH - Cl' den uzanan C-H gerilme titreşiminden kaynaklıdır [52, 54]. PVC' deki vinil gruplarının C-H bükülme titreşimine atanan 961 cm^{-1} 'deki tepe noktası [53] 1071 ve 1101 cm^{-1} 'deki pikler C-C bağının gerilme titreşimine aittir[53]. 873 cm^{-1} 'deki pik C-O eğilme titreşimi içindir[54]. 703 , 639 ve 616 cm^{-1} merkezli bantlar C-Cl gerilmesi ile ilişkilidir[53]. Yaşlanmış PVC' nin FTIR spektrumu, 2519 , 2359 ve 1796 cm^{-1} 'deki tepe noktalarını gösterir ve bu pikler C-H alifatik gerilme titreşimi, polimer kafeslerde tutulan CO_2 , C=O gerilme titreşimlerini temsil etmektedir[54, 55].

Genç ve yaşlı PS numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 5.2.b' de gösterilmiştir. 3059 cm^{-1} ve 3025 cm^{-1} 'deki soğurma bantları, aromatik C-H gerilimine bağlıdır[56, 57]. 2921 ve 2849 cm^{-1} 'deki soğurma bantları, metilenin varlığına işaret eder[56]. Aromatik C=C gerilme titreşimi, sırasıyla 1601 , 1492 ve 1451 cm^{-1} 'de atanır [56, 57]. 1068 ve 1028 cm^{-1} 'deki bantlar, sırasıyla C-O gerilimi ve C-H iskelet titreşimlerine karşılık gelir[58]. 906 , 754 , 696 cm^{-1} 'deki bantlar, C-H dış düzlem bükülme titreşimlerine karşılık gelir [56, 59]. Yaşlı örneğin aksine, genç örnekte CO_2 'nin asimetric gerilme titreşimlerine karşılık gelen 2390 - 2292 cm^{-1} aralığında çift pik vardır[49].

Nylon 66 örneklerinin FTIR spektrumu Şekil 5.2.c' de gösterilmiştir. 3296 ve 3073 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla N-H ve C-H geriliminden kaynaklanır [70, 71]. 2932 ve 2861 cm^{-1} 'deki bantlar CH_2 geriliminden kaynaklanmaktadır [70, 72]. 1633 ve 1538 cm^{-1} 'deki bantlar Amide I ve Amide II gerilmesi ile ilişkilidir[72]. 1462 ve 1416 cm^{-1} 'de N-H deformasyonu / CH_2 kesme gözlenir [71, 73]. (Amide III bandı / CH_2 sallanması için atanan bant 1374 cm^{-1} 'de gözlenir[74]. Yaklaşık 1263 cm^{-1} 'deki bant tekrar Amide III gerilmesi içindir[71]. 1200 ve 1169 cm^{-1} 'deki bantlar CH_2 burulması ile ilişkilidir [70, 74]. 1118 ve 958 cm^{-1} 'deki bantlar C-C gerilmesine aittir [72, 74]. C-C bükülmeleri 683 ve 663 cm^{-1} 'de gözlenir [71, 73]. 574 cm^{-1} 'deki bant C-C O = C-N bükülmesi ile ilişkilidir[73].

Şekil 5.2.d' de genç ve yaşlı PP numunelerinin spektrumları arasındaki fark spektrumu gösterilmektedir. OH' nin gerilmesi nedeniyle genç PP' nin FTIR spektrumunda 3600–3000 cm^{-1} aralığında geniş bir bant mevcuttur. Su molekülünden veya hidroksil (-OH) grubundan absorbe edilmiş 3350 cm^{-1} merkezli geniş bir band görülmektedir[48]. Yaşlanmış numunede, doğadaki yaşlanma etkisinden dolayı bu bant görülmemektedir. Ayrıca yaşlanmış PP' den farklı olarak 2400 - 2300 cm^{-1} aralığında 2360 cm^{-1} de gözlenen pik, CO₂' in asimetrik gerilme titreşimleriyle ilgilidir[49]. Polipropilen, C-C titreşiminin neden olduğu 809 cm^{-1} de, C-H titreşimine bağlı olarak 840 cm^{-1} de, CH₃ titreşiminin neden olduğu 972, 997 ve 1165 cm^{-1} de ve CH₃' ün simetrik eğilme titreşimi ile ilişkili 1376 cm^{-1} de karakteristik tepe noktalarına sahiptir. 1460 cm^{-1} deki pik C-H' nin eğilme titreşiminden kaynaklanır. 3029-2753 cm^{-1} arasında dört bant görülmektedir. Bu bantlar, CH₃' ün titreşimlerinden kaynaklanan 2950 ve 2866 cm^{-1} de, CH₂' nin titreşimleriyle ilişkili 2916 ve 2837 cm^{-1} de merkezlenmiştir [50, 51].

Yaşlı ve genç PET örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 5.2.e' de gösterilmiştir. 2963 ve 1713 cm^{-1} de yer alan bantlar sırasıyla C-H simetrik germe ve C-C halka germe/C=O germe bantlarıdır[74]. Aromatik iskelet titreşimleri ile C=C germe bantları 1578 ve 1505 cm^{-1} de gözlemlenir[75]. C-O grubunun gerilmesi ile O-H grubunun deformasyonunun karakteristik bükülme titreşimi 1454 cm^{-1} de yer alır[75]. Fenil halka titreşimleri (C-H bükülmesi halka C-C gerilmesi ile birleşik) nedeniyle oluşan bant 1408 cm^{-1} dedir [76, 77]. -CH₂ gruplarının bükülme titreşimleri 1339 ve 1175 cm^{-1} de gözlemlenir[74, 76]. CCH asimetrik bükülme/C-O-C asimetrik germe nedeniyle güçlü absorpsiyon bantları 1242 cm^{-1} de yer alır[74, 77]. C-O gerilmesi 1116 cm^{-1} de gözlenir[74]. 1095 ve 1044 cm^{-1} de yer alan bantlar metilen grubu titreşimleri ve ester C-O bağının titreşimleri olarak atfedilir[75]. 1017, 971, 872 ve 846 cm^{-1} deki bantlar aromatik halka titreşimleri ile ilişkilidir [75, 76]. OCH simetrik bükülme bantı 792 cm^{-1} de gözlemlenir[74]. Poler ester gruplarının ve benzen halkalarının etkileşimine bağlı olarak oluşan güçlü 722 cm^{-1} bantı ile ilişkilidir[75]. 502 cm^{-1} deki bant C-C bükülmesi/CCO asimetrik bükülme nedeniyle oluşur[74].

PU polimer malzemesi için dört örneğin FTIR spektrumları Şekil 5.2.f' de ve Şekil 5.2.g' de gösterilmektedir. 3313 cm^{-1} deki pik N-H gerilmesi ile

ilişkilendirilmiştir[60]. Üç bant 2970, 2930 ve 2860 cm^{-1} ' de C-H bağının simetrik ve simetrik olmayan gerilmesiyle merkezlenmiştir[61, 62]. Karbonil C=O grubunun gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1632-1756 cm^{-1} aralığında bir çift pik görülmektedir. Yaklaşık 1720 cm^{-1} ve yaklaşık 1658 cm^{-1} deki bantlar sırasıyla hidrojen bağı olmayan karbonil gruplarına ve hidrojen bağı karbonil gruplarına aittir [60, 63, 64]. 1595 cm^{-1} deki bant, N-H gruplarının düzlem dışı bükülmesinden kaynaklanır. C–N gruplarının esneme titreşimlerine atanan bağ 1530 cm^{-1} de gözlenmiştir [63]. Yaklaşık 1511 cm^{-1} deki bant C=C bağı içindir [65]. 1445, 1411 ve 1375 cm^{-1} deki bantlar C-H titreşimleri olarak atanmıştır [60, 61]. 1310 cm^{-1} merkezli bant, C-N bağları ile ilişkilidir[66]. C–O–C bağının gerilme titreşimi 1225, 1179 ve 1153 cm^{-1} de görülmektedir[63, 67]. 1079, 1043 ve 1017 cm^{-1} de C-O (üretan ve eter grubu) esneme titreşimleri gözlemlendi [60, 61, 66]. 915, 858 ve 753 cm^{-1} merkezli bantlar C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [62]. PU(I) ve PU(III)'ün FTIR spektrumları, H bağına ve OH esnemesine atanan 3125 cm^{-1} de zayıf bir bant gösterir[68]. PU(I) örneğinin FTIR spektrumunda, üretonemin yapısıyla ilişkili reaksiyona girmemiş izosiyanat (NCO) grupları 2277 cm^{-1} de spektrumda görünür. Isıya maruz kalan numunelerde 2270 cm^{-1} de bandın olmamasının nedeni reaksiyona girmeyen izosiyanat miktarının sıcaklıkla azalmasıdır [69].

6. GENEL SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında PVC, PP, PS, PET, Nylon66 ve PU gibi günlük hayatta yaygın kullanılan polimer malzemelerin, doğal su ortamlarına çeşitli yollar ile karışabildikleri ve sadece mikroparçacık olarak değil, nanoparçacıklar halinde de kirletici olabilecekleri gösterilmiştir. Bahsi geçen polimer nanoparçacıkların morfolojileri ve boyutlarının, doğal su ortamlarında (denizler, göller gibi) takip edilebilecek şekilde karakteristik özellikler taşıdığı da yine bu çalışmada belirlenmiştir. Doğal su ortamlarından numune alındığında bu sulu çözeltide hangi polimer nanoparçacıkların olduğu SAXS analizi ile ayrıntılı biçimde belirlenebilmektedir. Nanoskopik yaklaşımları içeren bu tür çalışmalarda çok iyi yapısal modeller kurulabilmekte ve yapısal parametreler belirlendiğinde, polimer partikül sayısına bile ulaşılabilir. İlk kez gerçekleştirilen bu çalışma ile doğadaki polimerlerin nano ölçekte takibi mümkün hale gelmiştir. Böylece, insanların kullandığı içme su kaynaklarından başlayarak, denizlerde yaşayan

diğer canlıların yaşam alanları olan su kaynaklarına kadar, tüm kirlenmiş sularda yapılabilecek nanoskopik analizler ile, canlı sağlığını tehdit edebilecek polimerik yapılar takip edilebilecektir. Öte yandan, bu çalışmanın çıkış noktasındaki projenin (TÜBİTAK1001, Proje No:121Y201) hedefleriyle ilgili olduğundan, polimer nanoparçacıkların kirli sulardan izole edilmesi ve ayrıştırılması için çeşitli yöntemler geliştirmek üzere araştırmalar da sürdürülmektedir. Çünkü bu çalışmalarda hangi tür polimerin izolasyonunda, hangi malzemelerin etkili olabileceği polimer nanopartiküllerin takibi ile ancak mümkün olacaktır.

X-Işını saçılma deney sisteminin kullanımında, laboratuvar ortamında yapılan ölçümlerde ve bu elde edilen saçılma verilerinin analizlerinde çeşitli ve farklı yazılımlar kullanılmıştır. Bu yazılımlardan bazı güncel olanları (BioXTAS RAW, DAMMIN, VESTA, GNOM) polimer malzemelerin nanoskopik incelemelerinde, bu proje kapsamında kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk evresinde, su ortamlarından alınan “yaşlanmış” PVC, PET, PS, PP, Nylon66 ve PU malzemeleri ile bu polimer malzemelerin imalatı sonrası elde edilen “genç” formlarının SAXS ve WAXS verileri elde edilmiştir. Bu verilerden faydalanarak bahsi geçen polimerlerin her iki formunun da sahip olduğu jirasyon yarıçapları, maksimum genişlikleri, 3B morfolojileri ve bu morfolojileri temsil eden model fonksiyonları hesaplanmıştır. Her bir polimerin modellenmesinin yapılmasıyla, sahip olduğu nanoparçacıkların özellikleri hakkında bilgi elde edilmiştir. WAXS analizleri sonucunda nanoparçacıkların malzeme içerisinde periyodik olarak bir dizilim gösterip göstermediği, yani kristalin bir özellik gösterip göstermediği incelenmiştir. Bu polimer malzemeler üzerinde moleküler düzeyde incelenmesi amacıyla FT-IR analizleri de gerçekleştirilmiştir. Genç yapılarla kıyasla çevresel (fiziko-kimyasal) etkiler ile oluşan yaşlanma bulguları, moleküler yapılarda değişimlerin ortaya çıktığını göstermiştir.

Genel değerlendirmede, öncelikle moleküler ölçekte elde edilen bulgu ve sonuçlar paylaşılıp ardından nanoskopik ve kristalin bulgular derlenecektir.

Moleküler ölçekte yaşlanmanın etkileri sırası ile aşağıda yorumlanmıştır.

PVC Yapı: yaşlanmanın etkisi ile Alifatik C-H gerilme, C=O gerilme ve kafeslere tutunan CO₂ oluşumunun arttığı (1230 cm⁻¹ deki pik şiddetinde artış ile) belirlenmiştir. Aynı zamanda moleküler yapıda C-O eğilme ve C-H gerilme

titreşim piklerindeki soğurma değerlerindeki belirgin artışlar da oksitlenmenin oluştuğu ve CH₂ bağlarındaki hidrojen kayıplarının oluşması ile yeni C-H oluşumlarının ortaya çıkması şeklinde yorumlanabilir.

PS Yapı: yaşlanmanın etkisi ile moleküler yapıda aromatik C-H gerilimi, metilene yapıya ait gerilme ve CO₂ asimetrik gerilme pik şiddetlerinde belirgin azalmalar gözlenmiştir. Yani yaşlanma ile bu metilen ve CO₂ yapılar bozunmaya başlamıştır. Ana iskelet yapıdaki C-H hidrojenleri kopmaya başlamış ve bu hidrojen eksiklikleri aromatik halkalardaki hidrojenlerin ortak kullanımı ile giderilmeye çalışılmıştır. Böylece, aromatik C=C gerilme, C-O ve C-H iskelet titreşimleri de daha güçlü hale gelmiştir. Bunun açıklaması, Şekil 2.2. de görülen PS moleküler yapıda benzen halkasına bağlı hidrojenlerden biri ana iskelet yapıdaki C=C komşuluğunda bulunan hidrojenin yaşlanma ile eksilmesi sonucu, iskelet yapıdaki karbon atomunun sahip olduğu hidrojenin paylaşılması şeklinde yorumlanabilir. Yani bu paylaşım ile yeni bir 5 atomlu yapının ortaya çıktığı söylenebilir. 2750-3100 cm⁻¹ aralığındaki grup pik şiddetlerinde ve benzen halkasındaki titreşim piklerinin şiddetlerinde topluca azalma ile açıklanabilir. Ayrıca, 1050 ile 1500-1750 cm⁻¹ aralığında pik şiddetlerindeki artış da bu bulguyu destekler yöndedir.

Ayrıca, yeni şelat yapının oluşması ile nano oluşumların boyutlarında büyüme (13,4-20,1 nm) SAXS bulguları ile FT-IR bulgularının birbirlerini destekleyici olduğunu göstermiştir.

PU Yapı: Moleküler ölçekte PU malzemeler incelendiğinde, FT-IR bulguları şu sonuçlara ulaşmamızı sağlamıştır. Yaşlanmanın etkisi ile PU-II ve P-IV örneklerinde 2800, 1700 ve 1200 cm⁻¹ civarındaki pik şiddetlerinde kaydedilir artış gözlenmiştir. Bu piklerin oluşum nedenleri, sırası ile, C-H simetrik-asimetrik gerilme, C=O karbonil grupları ve C-O-C [C-O (üretan-eter) etkisini de içerecek şekilde] bağ gerilmesi olarak ifade edilebilmektedir. Yani PU malzemelerde yaşlanma C-H, C-O ve C=O bağlarını güçlendirmiştir. Ayrıca, poliüretan bağı (ana zincirde ardışık dizilen -C=O ve -NH birleşimi) çok yüksek yüzey enerjisi ve yüzey gerilimine sahip olan ve iyi yapışma özelliği gösteren bir bağıdır. Bu bağ hidroliz olabilir. Yani ortamda buluna su molekülü ile PU yapısında moleküler parçalanma gerçekleşebilir. Bu parçalanma sırasında parçalanmış kısımlardan birine H⁺, diğerine ise OH⁻ grubu bağlanır. PU doğal yaşlanma sürecinde,

moleküler yapıda bulunan C-H grubu oluşumunda, bu hidroliz etkisi ile H⁺ bağlanması FTIR profillerinde daha iyi kaydedilebilmiştir.

Naylon66 Yapı: yaşlanmanın etkisi ile Amide-III gerilme ve Amide-III/CH₂ titreşiminde (1374 cm⁻¹) artış dikkate değerdir. Yani **Amide-III oluşumunda artış ve bu moleküler grubun CH₂ ile daha baskın etkileşime girmesi** yaşlanmanın önemli göstergesidir. Şekil 5.2' de görüldüğü üzere, yaşlanma etkisi ve Amide-III/CH₂ etkileşimi ile nano yapı, üçlü fraktal yapılara dönüşerek, büzülüp çekirdeklenmekte ve nano boyut azalması gözlenmektedir.

PP Yapı: moleküler yapıdaki, suya ait geniş band yapının yaşlanma ile ortadan kalkması, asimetrik CO₂ esneme titreşiminin artışı yapıya yaşlanmanın etkisi ile karbondioksit tutunduğunun bir göstergesi olmuştur.

PET Yapı: Bu yapı diğer yapılara göre farklı bir yaşlanma etkisi göstermiştir. Aslında yaşlanma ile moleküler yapıdaki tüm piklerde şiddet artışının gözlenmesi, yapının daha kristalin faza geçtiğini (nano boyuttaki azalma ile desteklenecek şekilde) göstermiştir.

Jirasyon yarıçaplarındaki değişimlere bakıldığında yaşlanmayla beraber PVC, PET, PP, Nylon66 polimer malzeme içindeki nano oluşumların boyutlarında azalma gerçekleşmiştir. Yaşlanma süreciyle nano boyutta en fazla küçülme PVC polimer malzemesinde görülmektedir. Çalışma kapsamında polimer malzemeler içerisinde bu süreçte nano boyutta artış sadece PS malzemesinde hesaplanmıştır. Jirasyon yarıçapı nano oluşumların büyüklüğünün bir göstergesi olduğundan, nano oluşum içerisindeki moleküler kümelenmelerin birbirlerinden uzaklaşmaya başlamasıyla jirasyon yarıçapında da artma gözlemlenmiştir.

Nanoparçacıkların maksimum genişlikleri göz önüne alındığında genç PET, PVC, PP, PS ve Nylon66 polimer malzemeleri için sırasıyla; 550, 500, 400, 400 ve 300 nm olarak hesaplanmıştır. Bunlara karşılık gelen yaşlı PP, PET, PS, PVC ve Nylon66 polimer malzemelerinde maksimum genişlikler sırasıyla 600, 500, 500, 380 ve 350 nm olarak görülmektedir. Maksimum genişlik malzeme içerisindeki nano oluşumlardan birbirine en uzak olan iki nano oluşum arası mesafe olarak tanımlanırsa, genç polimerler arasında en büyük PET ve en küçük Nylon66 iken, yaşlı polimerler arasında ise en büyük genişliğe sahip nano oluşum PP, en küçüğü ise Nylon66 olarak belirlenmiştir. Yaşlanma süreciyle beraber nano

oluşumların maksimum genişlikleri PP, PS ve Nylon66 polimer malzemeleri için artmışken, PET ve PVC polimer malzemelerinde ise azalmıştır. Dolayısıyla yaşlanmayla beraber PP, PS ve Nylon66 malzemeleri içerisindeki nano oluşumlar birbirlerinden uzaklaşırken, PET ve PVC malzemelerinde ise birbirlerine yakınlaşmıştır. Çizelge 5.7' de bahsi geçen polimer malzemelerin şekil ve boyutlarındaki değişim gösterilmiştir.

Çizelge 5.7. Genç ve yaşlanmış polimer malzemelerin şekil, kristalin özellikleri ve % R_g değişimleri.

Polimer	Genç Form	Yaşlanmış Form	R_g % değişim
PP	Fraktal Küre Kristalin Özellik	Çok Çekirdekli Küre Amorf Özellik	-2,8
PS	Fraktal Küre Amorf Özellik	Eliptik Silindir Amorf Özellik	+50,0
PET	Fraktal Küre Amorf Özellik	Silindir Kristalin Özellik	-19,9
Nylon66	Eliptik Silindir Kristalin Özellik	Fraktal Amorf Özellik	-21,2
PVC	Fraktal Amorf Özellik	Fraktal Amorf Özellik	-31,9

PDDF çözümlenmelerinden elde edilen morfolojileri de göz önünde bulundurduğumuzda yaşlanmayla beraber nanoskopik ölçekteki yapıların şekillerinde değişimler meydana gelmektedir. Bundan dolayı nano oluşum içerisindeki moleküler kümelenmelerin yerleri değişmekte ve ilgili malzemeye farklı fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Çizelge 5.7' de görüldüğü gibi morfolojik şekil olarak genç yapıda olan PVC ile yaşlanmış durumdaki PVC içerisindeki nano oluşumlar fraktal bir formdadır. Jirasyon yarıçapındaki %31,9 azalmayla birlikte yaşlanma etkisiyle daha yoğun forma ulaşmış ve aynı zamanda morfolojik şeklini korumuştur. Dolayısıyla doğada sulu ortamlardan PVC malzemesinin arındırılma işlemi diğer polimer malzemelere göre daha fazla önem arz etmektedir. PP, PET, ve Nylon66 malzemelerinin jirasyon yarıçaplarındaki azalma sırasıyla %2,8, %19,9 ve %21,2 olarak tespit edilmiştir. PS polimer malzemesinin sahip olduğu nano oluşumların jirasyon yarıçapındaki değişim diğer polimerlerden farklı olarak %50 artış göstermiştir. Morfolojik şekil bakımından genç formda fraktal küre özelliği gösterirken, yaşlı formunda yapısında eliptik özellik gösteren nano oluşumlara rastlanılmıştır. Bu durum

yaşlanma süreciyle beraber PS polimer malzemesinin nano yapısında bozulmalar meydana geldiğini göstermektedir [78].

Çizelge 5.7' de belirtildiği gibi PP polimer malzemesinde yaşlanma süreci PVC ye göre daha etkin olup, nano oluşumların kendi içerisinde bölünmesine ve çoklu çekirdek küre şeklinde yeni nano oluşumların oluşmasına sebep olmuştur. Genç Nylon66 ve genç PET polimer malzemeleri içerisindeki nano oluşum şekilleri farklılık göstermektedir. Nylon66 malzemesinde nano oluşumlar tek bir şekle sahip olup eliptik silindir özelliği gösterirken, PET de ise birçok farklı şekle sahip nano oluşum gözlemlenmiştir. Yaşlanma süreciyle beraber Nylon66 malzemesi içerisindeki nano oluşumların hem boyutlarında küçülme hem de fraktal şekilleriyle yüzeyleri daha düzensiz olmaktadır. Aynı süreçte PET polimer malzemesinin nano oluşumları silindirik bir şekle sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

PU polimer malzemesinin doğal ve yapay olarak yaşlandırılması sonucunda elde edilen SAXS verilerinin analizi, farklı yapılar olan PU(I)-PU(II)-PU(III)-PU(IV) şeklinde adlandırılan malzemelerin varlığını göstermiştir. PU(I) ve PU(II) polimer malzemelerinin nanoskopik analizleri, PDDF' ler göz önüne alındığında, birden fazla pik göstermiştir. Bu, malzemenin içindeki nano oluşumların düzensiz olarak yığınlar şeklinde dağıldığını göstermektedir. PU(III)-PU(IV) polimer malzemelerinde ise PDDF' lara göre sadece tek bir pik gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, bu malzemelerin nano oluşumları yapı içinde daha homojen şekilde dağılmıştır. PU(I) polimer malzemesi yapay yaşlandırma sonrasında güneş ışınlarına maruz bırakıldığında, malzemenin dış yüzeyindeki nano yapıların R_g değeri yaklaşık 15 nm'dir. Aynı malzemenin PU(II) adı verilen dış yüzeyi içerisindeki nano oluşumların R_g değeri ise 16 nm olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, yaşlanma süreci boyunca dış yüzeydeki nano oluşumlarında bir büyüme gözlemlenmiştir. Doğada yaşlanma süresi bilinmeyen PU malzemesinin iç kısmının (PU(III)) sahip olduğu nano oluşumların R_g değeri yaklaşık 17 nm iken, aynı malzemenin dış kısmında (PU(IV)) bu değer yaklaşık 23,6 nm olarak belirlenmiştir. Doğal yaşlanma sürecinde UV etki dışında birçok çevresel faktörün olabilme durumu da göz önüne alınarak PU malzemesinin nano oluşumlarının R_g değerinde büyüme belirlenmiştir. Yapay olarak UV altında yaşlanma süreci

değerlendirildiğinde ise yine PU malzemesinin nano oluşumlarının R_g değerlerinde büyüme saptanmıştır.

Nanoskopik ölçekte ulaşılan (SAXS) genel bulguların değerlendirilmesi ve kristalin yapı oluşum izleri (WAXS bulguları) ise aşağıda açıklanmaktadır.

Doğal yaşlanma ile polimer nano parçacıkların büyümesi, kristalin düzenlenimlerin belirginleşmesi (yani PDDF lerdeki kristalin yığınların oluşumu ve dağılımın daha homojen hale gelmesi) önemli bulgular olarak karşımıza çıkmıştır. Makroskopik gözlem olarak yaşlanmış polimerlerin kolay ufalanarak toz haline geçişi de bu bulguların temelini oluşturmaktadır. Yani yaşlanan polimer yapıda esneklik kaybolmakta ve kırılabilirlik artmaktadır. Bu durum nano partiküllerin büyüyerek kristalin düzenlenimlere geçişi ile kolay kırılabilirliğini göstermektedir. Kristalin özellikleri moleküler ölçekte takip edebilmek için WAXS bulgularına göz atmakta yarar vardır.

WAXS analizleri sonuçlarına göre, PET dışında diğer örneklerde yaşlanma moleküler kristaliniteyi azaltmaktadır. PET malzemelerinde hidroliz olayı ile molekül içi hidrojen bağı oluşumu, moleküler yapıda yeni bir beşli halka oluşturduğu için yeni düzlemsel atomik yerleşimler geliştiğinden, moleküler kristalinite bu malzemedede artmaktadır. PU malzemesinde ise kısa süreli yaşlanma moleküler kristaliniteyi artırırken, uzun süreli yaşlanmada bu durum tersine dönmektedir.

Arıtma tesisine Giren-Çıkan suyu ortamlarından alınan örneklerin, nanoskopik analizleri yapıldığında arıtma işlemlerinin yeterince başarılı olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Su arıtma tesisine girişi yapılan kirli sularda jirasyon yarıçapı 21 nm ve maksimum genişliği 700 nm olan nano oluşumlar tespit edilmiştir. Arıtım sonrası bu nano oluşumların jirasyon yarı çapları 13,2 nm ve maksimum genişlikleri 450 nm' ye düştüğü gözlemlenmiştir. Bu bulgulardan, arıtım işlemlerinde 20 nm parçacık boyutu üstünde arıtımın başarılı olduğu, ama daha küçük parçacıklarda da arıtımın geliştirilmesi gerektiğini sonucu çıkarılabilir. Sulu ortamlardan alınan yaşlı polimer örnekler ile çıkış-ıçme suyu örneği kıyaslandığında jirasyon yarıçapları ve morfolojik şekilleri olarak birbirlerine benzedikleri sonucuna ulaşılmıştır. Nanoskopik tayin olarak görülen en uygun polimer malzeme; jirasyon yarıçapı 12,4 nm ve maksimum genişliği 380 nm' ye

sahip PVC polimer malzemesidir. Burada polimer malzemelerinin yaşlanma süreçleri tam olarak bilinmemektedir. Dolayısıyla farklı polimer malzemelerin yaşlanma süreçlerine bağlı olarak, değişen morfolojik özellikleriyle doğal su ortamlarında bulunması mümkündür. Sonuç olarak sulu ortamlarda bu malzemelerin nanoskopik ölçekte var olabildiği ve analizler ile özelliklerinin saptanması bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiştir. Daha sistematik ve ayrıntılı çalışmaların gerekli olduğu görüşü için bu tez çalışması sağlam bir zemin oluşturmaktadır.

Tez sonuçları ile elde edilen bulgular, maddeler halinde aşağıda ifade edilmiştir.

- Elde edilen sonuçlara göre, PP, PVC, Nylon66, PS ve PET malzemelerin parçalanarak, sulu ortamlarda, 10,4 - 20,1 nm yarıçaplı NP' ler halinde yaygın olarak buldukları tespit edilmiştir.
- PP, PVC, Nylon66, PET malzemelerinin jirasyon yarıçapında küçülme gözlenirken, PS ve PU malzemelerinin jirasyon yarıçapında ise büyüme kaydedilmiştir.
- PVC yaşlanmasında kararlı yapı korunmuş, yine fraktal morfoloji tespit edilmiştir. Bu da PVC malzemenin kirlilik incelemelerinde ne kadar kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir.
- Su arıtma tesisine giren ve çıkan sularda nanoskopik analizler yapıldığında, karakterize edilen NP morfolojileri ile izler sürülmüş ve arıtılmış su ortamında bile nanoskopik PVC bulgularına rastlanmıştır. Bu ölçümler sonucunda, su boruları yapımında (malzeme olarak) PVC kullanımının da nano ölçekte su kirliliğine yol açabildiği gösterilmiştir.
- Moleküler ölçekte en az yaşlanma Nylon 66 polimer malzemesinde görülmüştür. Bu da önemli bir bulgudur, çünkü balıkçılıkta kullanılan misinaların bu malzemelerden yapıldığı düşünülecek olursa, sulu ortamda yaşayan canlılara en fazla ve en uzun süre zarar verecek kirlilik kaynağı olarak da Nylon 66 görülebilir.
- PU malzemenin yaşlanma sürecinde ise en belirgin moleküler değişim 2800-3000 cm^{-1} aralığında (C-H bağının simetrik ve simetrik olmayan gerilmesindeki değişim ile) ortaya çıkmıştır.

Moleküler ve nanoskopik ölçekte kirlетici polimerlerin karakterizasyonları yapılarak çevre kirlетici nanopartikül formlarının takibi mümkün hale getirildi.

Doğal koşullarda yaşlanma etkileri incelenerek oluşan nanopartiküllerin yaşlanmayla beraber nanoskopik ölçekte yapılarındaki değişimler tespit edilmiştir. Sulu ortamlarda polimer kirletici ile yapay kirlenmiş nano çözeltiler tasarlanmıştır. Böylece, bu yapay kirlenmiş nano çözeltilerin artımı ve sulu ortamdan uzaklaştırılabilmesi için öncü malzemeler hazırlanmıştır.

Bu çalışma canlı sağlığını tehdit eden mikro ve nanoplastiklerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için gereken sistemlerin hazırlanmasına, malzemelerin karakterizasyonları ve takibinin gerçekteştirilmesiyle öncülük etmektedir. İleride yapılacak devam niteliğinde olan bu çalışmalarla zararlı nanoparçacıkların istenen ortamdan uzaklaştırılması mümkün olacaktır.



KAYNAKÇA

- [1] J.A. Pitt, J.S. Kozal, N. Jayasundara, A. Massarsky, R. Trevisan, N. Geitner, M. Wiesner, E.D. Levin, R.T. Di Giulio, Uptake, tissue distribution, and toxicity of polystyrene nanoparticles in developing zebrafish (*Danio rerio*), *Aquatic Toxicology*, 194 (2018) 185-194.
- [2] A. Lusher, N. Welden, P. Sobral, M. Cole, Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates, *Analysis of nanoplastics and microplastics in food*, CRC Press 2020, pp. 119-148.
- [3] A.E. Alprol, M.S. Gaballah, M.A. Hassaan, Micro and Nanoplastics analysis: Focus on their classification, sources, and impacts in marine environment, *Regional studies in marine science*, 42 (2021) 101625.
- [4] M. Almeida, M.A. Martins, A.M. Soares, A. Cuesta, M. Oliveira, Polystyrene nanoplastics alter the cytotoxicity of human pharmaceuticals on marine fish cell lines, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 69 (2019) 57-65.
- [5] M. Ateia, T. Zheng, S. Calace, N. Tharayil, S. Pilla, T. Karanfil, Sorption behavior of real microplastics (MPs): insights for organic micropollutants adsorption on a large set of well-characterized MPs, *Science of the Total Environment*, 720 (2020) 137634.
- [6] D. Barcelo, T. Knepper, Analysis, fate and effects of microplastics in the environment: Preface to article collection, 121 (2019) 115671.
- [7] M.C. Rillig, Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil?, *ACS Publications*, 46 (2012) 6453-6454.
- [8] A.L. Andrady, Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011) 1596-1605.
- [9] O.S. Alimi, J. Farner Budarz, L.M. Hernandez, N. Tufenkji, Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport, *Environmental Science & Technology*, 52 (2018) 1704-1724.
- [10] S. Barany, M. Nagy, J. Skvarla, Electrokinetic potential of polystyrene particles in polyelectrolyte and polyelectrolyte mixtures solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413 (2012) 200-207.

- [11] L. Cai, L. Hu, H. Shi, J. Ye, Y. Zhang, H. Kim, Effects of inorganic ions and natural organic matter on the aggregation of nanoplastics, *Chemosphere*, 197 **(2018)** 142-151.
- [12] J. Wang, X. Zhao, F. Wu, L. Niu, Z. Tang, W. Liang, T. Zhao, M. Fang, H. Wang, X. Wang, Characterization, occurrence, environmental behaviors, and risks of nanoplastics in the aquatic environment: Current status and future perspectives, *Fundamental Research*, 1 **(2021)** 317-328.
- [13] E. Shore, Consumption Of Microplastics Impacts The Growth And Fecal Properties Of The Marine Copepod, *Acartia Tonsa*, Master of Science, The University of Vermont and State Agricultural College, Burlington, **2020**.
- [14] G. Lefèvre, L. Čerović, S. Milonjić, M. Fédoroff, J. Finne, A. Jaubertie, Determination of isoelectric points of metals and metallic alloys by adhesion of latex particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 **(2009)** 449-455.
- [15] S. Al-Thawadi, Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: challenges and threats to aquatic organisms, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45 **(2020)** 4419-4440.
- [16] J. Lee, Y. Choi, J. Jeong, K.-J. Chae, Eye-glass polishing wastewater as significant microplastic source: Microplastic identification and quantification, *Journal of Hazardous Materials*, 403 **(2021)** 123991.
- [17] Tahir, A., P. Taba, M. F. Samawi, and S. Werorilangi, Microplastics in water, sediment and salts from traditional salt producing ponds, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 5 **(2019)** 431-440.
- [18] S.A. Mason, V.G. Welch, J. Neratko, Synthetic polymer contamination in bottled water, *Frontiers in Chemistry*, 6 **(2018)** 407.
- [19] B.E. Oßmann, G. Sarau, H. Holtmannspötter, M. Pischetsrieder, S.H. Christiansen, W. Dicke, Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water, *Water Research*, 141 **(2018)** 307-316.
- [20] Z. Wang, T. Lin, W. Chen, Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP), *Science of the Total Environment*, 700 **(2020)** 134520.
- [21] B. Ma, W. Xue, Y. Ding, C. Hu, H. Liu, J. Qu, Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment, *Journal of Environmental Sciences*, 78 **(2019)** 267-275.

- [22] B. Ma, W. Xue, C. Hu, H. Liu, J. Qu, L. Li, Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment, *Chemical Engineering Journal*, 359 (2019) 159-167.
- [23] Y. Zhang, A. Diehl, A. Lewandowski, K. Gopalakrishnan, T. Baker, Removal efficiency of micro-and nanoplastics (180 nm–125 µm) during drinking water treatment, *Science of The Total Environment*, 720 (2020) 137383.
- [24] M.K. Estahbanati, M. Kiendrebeogo, A.K. Mostafazadeh, P. Drogui, R.D. Tyagi, Treatment processes for microplastics and nanoplastics in waters: State-of-the-art review, *Marine Pollution Bulletin*, 168 (2021) 112374.
- [25] M. Lares, M.C. Ncibi, M. Sillanpää, M. Sillanpää, Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology, *Water Research*, 133 (2018) 236-246.
- [26] S.A. Mason, D. Garneau, R. Sutton, Y. Chu, K. Ehmann, J. Barnes, P. Fink, D. Papazissimos, D.L. Rogers, Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent, *Environmental Pollution*, 218 (2016) 1045-1054.
- [27] S.M. Mintenig, I. Int-Veen, M.G. Löder, S. Primpke, G. Gerdt, Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging, *Water Research*, 108 (2017) 365-372.
- [28] J. Talvitie, A. Mikola, A. Koistinen, O. Setälä, Solutions to microplastic pollution–Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies, *Water Research*, 123 (2017) 401-407.
- [29] L.M.R. Mendoza, H. Karapanagioti, N.R. Álvarez, Micro (nanoplastics) in the marine environment: current knowledge and gaps, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 1 (2018) 47-51.
- [30] C. Schwaferts, R. Niessner, M. Elsner, N.P. Ivleva, Methods for the analysis of submicrometer-and nanoplastic particles in the environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 112 (2019) 52-65.
- [31] S.-A. Strungaru, R. Jijie, M. Nicoara, G. Plavan, C. Faggio, Micro-(nano) plastics in freshwater ecosystems: abundance, toxicological impact and quantification methodology, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110 (2019) 116-128.

- [32] Q.T. Shubhra, A.M. Alam, M.A. Quaiyyum, Mechanical properties of polypropylene composites: A review, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26 (2013) 362-391.
- [33] M. Kaseem, K. Hamad, Y.G. Ko, Fabrication and materials properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) composites: a review, *European Polymer Journal*, 79 (2016) 36-62.
- [34] V. Jankauskaite, G. Macijauskas, R. Lygaitis, Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review, *Mater Sci (Medžiagotyra)*, 14 (2008) 119-127.
- [35] W. Chow, Z. Ishak, Polyamide blend-based nanocomposites: A review, *Express Polymer Letters*, 9 (2015) 211-232.
- [36] P. Lieberzeit, D. Bekchanov, M. Mukhamediev, Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications, *Polymers for Advanced Technologies*, 33 (2022) 1809-1820.
- [37] M.F. Sonnenschein, Polyurethanes: science, technology, markets, and trends, John Wiley & Sons, Hoboken (2021) 512.
- [38] H. Faltynowicz, H. Janik, J. Kucinska-Lipka, M. Sienkiewicz, Polyurethanes, *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, (2022), 231-262.
- [39] M. Gräwert, D. Svergun, A beginner's guide to solution small-angle X-ray scattering (SAXS), *The Biochemist*, 42 (2020) 36-42.
- [40] D. Lamba, Wide-angle X-ray scattering (WAXS), *Encyclopedia of Membranes*. Springer Berlin Heidelberg, (2016) 2040-2042.
- [41] J. Ilavsky, P.R. Jemian, Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering, *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2009) 347-353.
- [42] K. Manalastas-Cantos, P.V. Konarev, N.R. Hajizadeh, A.G. Kikhney, M.V. Petoukhov, D.S. Molodenskiy, A. Panjkovich, H.D. Mertens, A. Gruzinov, C. Borges, ATSAS 3.0: expanded functionality and new tools for small-angle scattering data analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 54 (2021) 343-355.
- [43] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 41 (2008) 653-658.
- [44] E. Wasbrough, Nanostructured hydrogel films for encapsulation and release, Doctoral Thesis, Bath University Institute, Somerset, (2011).

- [45] D. Wang, J. Wang, S. He, Y. Yan, J. Zhang, J. Dong, Efficient approach to produce functional polypropylene via solvent assisted solid-phase free radical grafting of multi-monomers, *Applied Petrochemical Research*, 11 **(2021)** 99-111.
- [46] C. García-Pérez, C. Menchaca-Campos, M.A. García-Sánchez, E. Pereyra-Laguna, O. Rodríguez-Pérez, J. Uruchurtu-Chavarín, Nylon/porphyrin/graphene oxide fiber ternary composite, synthesis and characterization, *Open Journal of Composite Materials*, 7 **(2017)** 146-165.
- [47] J. Fabia, A. Gawłowski, M. Rom, C. Ślusarczyk, A. Brzozowska-Stanuch, M. Sieradzka, PET fibers modified with cloisite nanoclay, *Polymers*, 12 **(2020)** 774.
- [48] A. Lasagabaster, M.J. Abad, L. Barral, A. Ares, FTIR study on the nature of water sorbed in polypropylene (PP)/ethylene alcohol vinyl (EVOH) films, *European Polymer Journal*, 42 **(2006)** 3121-3132.
- [49] S.S. Fernando, P.A. Christensen, T.A. Egerton, J.R. White, Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 92 **(2007)** 2163-2172.
- [50] J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, T. Lin, Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres, *Journal of Nanomaterials*, 2012 **(2012)** 1-9.
- [51] A. Gopanna, R.N. Mandapati, S.P. Thomas, K. Rajan, M. Chavali, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis, *Polymer Bulletin*, 76 **(2019)** 4259-4274.
- [52] M. Pandey, G.M. Joshi, A. Mukherjee, P. Thomas, Electrical properties and thermal degradation of poly (vinyl chloride)/polyvinylidene fluoride/ZnO polymer nanocomposites, *Polymer International*, 65 **(2016)** 1098-1106.
- [53] R. Bodîrlău, C.A. Teacă, I. Spiridon, Preparation and characterization of composites comprising modified hardwood and wood polymers/poly (vinyl chloride), *BioResources*, 4 **(2009)** 1285-1304.
- [54] S.F. Abdellah Ali, I.O. Althobaiti, E. El-Rafey, E.S. Gad, Wooden polymer composites of poly (vinyl chloride), olive pits flour, and precipitated bio-calcium carbonate, *ACS omega*, 6 **(2021)** 23924-23933.

- [55] S. Sharma, K.L. Singh, M. Kumar, S. Prasher, Structural, Optical and Thermal Properties of PVC/Polyaniline Composite Thin Films, *JOM*, 74 (2022) 354-360.
- [56] J. Fang, Y. Xuan, Q. Li, Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals, *Science China Technological Sciences*, 53 (2010) 3088-3093.
- [57] H.W. Wang, K.C. Chang, J.M. Yeh, S.J. Liou, Synthesis and dielectric properties of polystyrene-clay nanocomposite materials, *Journal of applied polymer science*, 91 (2004) 1368-1373.
- [58] R. Vinodh, A. Abidov, M.M. Peng, C.M. Babu, M. Palanichamy, W.S. Cha, H.-T. Jang, A new strategy to synthesize hypercross-linked conjugated polystyrene and its application towards CO₂ sorption, *Fibers and Polymers*, 16 (2015) 1458-1467.
- [59] B.N. Jang, C.A. Wilkie, The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *Polymer*, 46 (2005) 2933-2942.
- [60] A. Asefnejad, M.T. Khorasani, A. Behnamghader, B. Farsadzadeh, S. Bonakdar, Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay, *International Journal of Nanomedicine*, 6 (2011) 2375-2384.
- [61] M.C. Delpech, G.S. Miranda, Waterborne polyurethanes: influence of chain extender in ftir spectra profiles, *Central European Journal of Engineering*, 2 (2012) 231-238.
- [62] R. Chércoles Asensio, M. San Andrés Moya, J.M. de la Roja, M. Gómez, Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395 (2009) 2081-2096.
- [63] M. Gu, X. Xu, X. Liu, L. Qiu, R. Zhang, Preparation and characterization of GdTaO₄: Eu³⁺ sol-gel luminescence thin films, *Journal of Sol-Gel Science and technology*, 35 (2005) 193-196.
- [64] N. Mahmood, J. Kressler, K. Busse, Structure analysis in polyurethane foams at interfaces, *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (2005) 1280-1289.
- [65] K.B.H. Badri, W.C. Sien, M. Shahrom, L.C. Hao, N.Y. Baderuliksani, N. Norzali, FTIR spectroscopy analysis of the prepolymerization of palm-based polyurethane, *Solid State Sci. Technol*, 18 (2010) 1-8.

- [66] D.S. Porto, A. Cassales, H. Ciol, N.M. Inada, E. Frollini, Cellulose as a polyol in the synthesis of bio-based polyurethanes with simultaneous film formation, *Cellulose*, 29 **(2022)** 6301-6322.
- [67] T. Kahn, J. Bosch, M.F. Levitt, M.H. Goldstein, Effect of sodium nitrate loading on electrolyte transport by the renal tubule, *American Journal of Physiology-Legacy Content*, 229 **(1975)** 746-753.
- [68] M. Zolghadri, S. Saber-Samandari, S. Ahmadi, K. Alamara, Synthesis and characterization of porous cytocompatible scaffolds from polyvinyl alcohol–chitosan, *Bulletin of Materials Science*, 42 **(2019)** 1-9.
- [69] D.W. Hatchett, G. Kodippili, J.M. Kinyanjui, F. Benincasa, L. Sapochak, FTIR analysis of thermally processed PU foam, *Polymer Degradation and Stability*, 87 **(2005)** 555-561.
- [70] N. Vasanthan, Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Journal of Chemical Education*, 89 **(2012)** 387-390.
- [71] H. Mahdi, An FTIR study of characterization of neat and UV stabilized Nylon 6, 6 polymer films, *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*, 24 **(2017)** 86-90.
- [72] J.E.T. Tech, A combination of waste biomass activated carbon and nylon nanofiber for removal of triclosan from aqueous solutions, *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 8 **(2020)** 1036-1045.
- [73] S. MANZOOR, H. KAUR, R. SINGH, Analysis Of Nylon 6 As Microplastic In Harike Wetland By Comparing Its IR Spectra With Virgin Nylon 6 And 6.6, *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, 7 **(2020)** 2020.
- [74] J. Charles, G. Ramkumaar, S. Azhagiri, S. Gunasekaran, FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66, *E-Journal of Chemistry*, 6 **(2009)** 23-33.
- [75] A.P.d.S. Pereira, M.H.P.d. Silva, É.P. Lima, A.d.S. Paula, F.J. Tommasini, Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymers concrete waste, *Materials Research*, 20 **(2017)** 411-420.
- [76] M. Drobot, Z. Persin, L.F. Zemljic, T. Mohan, K. Stana-Kleinschek, A. Doliska, M. Bracic, V. Ribitsch, V. Harabagiu, S. Coseri, Chemical modification and characterization of poly (ethylene terephthalate) surfaces for collagen immobilization, *Central European Journal of Chemistry*, 11 **(2013)** 1786-1798.

[77] A.G. Rodríguez-Hernández, J.A. Muñoz-Tabares, J.C. Aguilar-Guzmán, R. Vazquez-Duhalt, A novel and simple method for polyethylene terephthalate (PET) nanoparticle production, *Environmental Science: Nano*, 6 **(2019)** 2031-2036.

[78] Zhang, Yangyang, Yuanyuan Luo, Xiaoqin Yu, Daofen Huang, Xuetao Guo, and Lingyan Zhu, Aging significantly increases the interaction between polystyrene nanoplastic and minerals, *Water Research* 219 **(2022)** 118544.

