



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BİOBOZUNABİLİR ŞEKER BAZLI
AŞI-KOPOLİMERLERİNİN ÜRETİMİ, SENTEZİ VE
TEKSTİL SEKTÖRÜNDE İYON TUTMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KAYHAN KINOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2021

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BİOBOZUNABİLİR ŞEKER BAZLI AŞI-
KOPOLİMERLERİNİN ÜRETİMİ, SENTEZİ VE
TEKSTİL SEKTÖRÜNDE İYON TUTMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KAYHAN KINOĞLU

Bu tez,
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
Derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2021

TEZ BİLDİRİMİ

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

Kayhan KINOĞLU



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

**YENİ BİOBOZUNABİLİR ŞEKER BAZLI AŞI-KOPOLİMERLERİNİN
ÜRETİMİ, SENTEZİ VE TEKSTİL SEKTÖRÜNDE İYON TUTMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

KAYHAN KINOĞLU

ÖZET

Çözülmüş veya dağıtılmış polimer, tekstil üretiminde bir yapıştırıcı olarak, yapıştırıcılarda bir bağlayıcı madde olarak veya akrilik boyalarda bir film oluşturuıcı bileşen olarak kullanılmak üzere işlenebilir. Polimerizasyon, monomer olarak adlandırılan nispeten küçük moleküllerin, polimer olarak adlandırılan çok büyük bir çatlak veya ağ molekülü üretmek için kimyasal olarak birleştirildiği bir işlemdir. Tekstilde kullanılan kimyasallar iki gruptur. Birinci grupta Kostik, Soda, Asetik Asit, Hidrojen Peroksit ve benzeri gibi kimyasallar sayılabilir. Bir de belli bir formülle üretilmiş veya özel tasarımlanmış, tekstil üretim basamaklarında özel bir amaç için kullanılan kimyasallar vardır ki bu grup bizim tez kapsamımızı oluşturmaktadır. Bu ikinci guruba genellikle Tekstil Yardımcı Kimyasalları denilir. Bu tezin konusu, tekstil sektöründe kullanılan sularda ki, suyun sertliğini artıran çözünmeyen kalsiyum ve magnezyum tuzlarının çökmesini engelleyen biyobozunabilir şeker bazlı aşı kopolimerlerinin üretilmesi ve araştırılmasıdır. Önerilen tezde, endüstride kullanılmakta olan ithal ve pahalı poliakrilat esaslı iyon tutucularına alternatif, süreç şartlarını optimize eden, iyon tutma verimini artıran, viskoziteyi düzenleyen, biyobozunabilir ve ithal edilen ürünün yerine geçebilecek nitelikte şeker temelli yeni iyon tutucular sentezlenerek karakterizasyonları yapılmıştır. Melastan sentezlenen şeker bazlı aşı-kopolimerler, ham fiber malzemelerin, fiberlerin, tekstil ürünlerinin veya tekstil malzemelerinin ön-muamelesi ve terbiyesinde yardımcı maddeler olarak avantajlı bir şekilde kullanılabilir. Örneğin, pamuklu maddelerin kaynatılmasın da sertleşen maddeleri bağladıkları ve beraberindeki pamuk veya kirlilik maddelerini dağıttıkları; bunların yeniden birikmesi önleyerek sürfaktanların hareketini destekler.

Anahtar Kelimeler: İyon tutucu, melas, biyobozunur

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Ağustos / 2021

Danışman: Doç. Dr. Gökhan CEYHAN

Sayfa sayısı: 71

**PRODUCTION, SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ION RETENTION
PROPERTIES OF NEW BIODEGRADABLE SUGAR BASED GRAFT
COPOLYMERS
(M.Sc. THESIS)**

KAYHAN KINOĞLU

ABSTRACT

The dissolved or dispersed polymer can be processed for use as an adhesive in textile manufacturing, as a binder in adhesives, or as a film-forming component in acrylic paints. Polymerization is a process in which relatively small molecules called monomers are chemically combined to produce a very large crack or network molecule called a polymer. Chemicals used in textiles are of two groups. In the first group, chemicals such as Caustic, Soda, Acetic Acid, Hydrogen Peroxide and the like can be counted. There are also chemicals produced with a certain formula or specially designed and used for a special purpose in the textile production steps, which constitutes our thesis scope. This second group is generally called Textile Auxiliary Chemicals.

The subject of this thesis is the production and research of biodegradable sugar-based graft copolymers that prevent the precipitation of insoluble calcium and magnesium salts that increase the hardness of the water used in the textile industry. In the proposed thesis, new sugar-based ion scavengers that are used in the industry as an alternative to imported and expensive polyacrylate based scavengers, optimize the process conditions, increase the ion retention efficiency, regulate the viscosity, are biodegradable and can replace the imported product will be synthesized and characterized. Sugar-based graft-copolymers synthesized from molasses can be advantageously used as auxiliaries in the pretreatment and finishing of raw fiber materials, fibers, textiles or textile materials. For example, when cotton materials are boiled, they bind the hardened materials and disperse the accompanying cotton or pollutants; promotes the action of surfactants by preventing their re-accumulation.

Key words: Ion scavenger, molasses, biodegradable

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Material Science and Engineering, August / 2021

Supervisor: Assoc. Prof. Gökhan CEYHAN

Page Numbers: 71

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca desteğini benden esirgemeyen her durumda yanımda olan danışman hocam Doç. Dr. Gökhan CEYHAN' a teşekkürü borç bilirim.

Tezimin deneysel çalışmalarının yürütülmesi esnasında desteğini esirgemeyen Gözde Özlem KINOĞLU' a teşekkür ederim.

Tez konumun belirlenmesi ve ön hazırlık işlemlerinde firmasını bize tahsis eden Molcem Nano Kimya yönetim kurulu başkanı sayın Özgür ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	22
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1 Materyal	29
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	30
3.2 Metot.....	30
3.2.2 Melas Esaslı Aşı Kopolimerin Üretim Reaksiyonu (MAP CO, MAP PA).....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1 Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve İyon Tutucuların Hazırlanması.....	40
4.1.1 Sentezlenen Aşı-kopolimerin Uv-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	41
4.1.2 MAP Bileşiğinin FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi	42
4.1.3 Hazırlanan İyon tutucuların FTIR Test Sonuçları	44
4.2 Üretim Sırası ve Sürecindeki Analizler	45
4.2.1. Üretim Sırasındaki Ölçümler ve Sonuçları.....	45
4.2.1.1 Polimerizasyon Derecesi	45
4.2.1.2 Parçacık Büyüklüğü Analizi.....	47
4.2.1.3 pH ve Renk Analizi	48
4.2.2. Üretim Sonrası Ölçümler ve Sonuçları;.....	49
4.2.2.1. Sert Suyu Karşı Direncinin Belirlenmesi.....	49
4.2.2.2. Dağılım (Dispersiyon) Testleri.....	49
4.2.2.3. Kalsiyum Bağlama Yeteneği	52
4.2.2.4. Biyobozunabilirlik.....	52
4.2.2.5. Berger – Beyazlık Değerlendirilmesi	53
5. SONUÇLAR.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünler için pazarın büyüklüğü ve uluslararası arz verileri.....	4
Şekil 1.2 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünler için tedarik eden ülkelere olan konsantrasyon ve ortalaması.....	5
Şekil 1.3 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünlere ulusal talebi ve uluslararası talepteki artış.....	6
Şekil 1.4 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünler için pazarın büyüklüğü ve uluslararası arzda ki artış.....	7
Şekil 1.5 Emülsiyon-polimerizasyon yöntemi.....	8
Şekil 1.6 Monomer ve polimerlerin fonksiyonel grupları	9
Şekil 1.7 PAN molekül yapısı.....	11
Şekil 1.8 PMMA molekül yapısı.....	12
Şekil 1.9 HEMA ve Siyanoakrilatın moleküler yapısı.....	12
Şekil 1.10 PMA ve PEA molekül yapıları	13
Şekil 1.11 Poliakrilat elastomerin yapısı	14
Şekil 1.12 Melasın görünümü	20
Şekil 2.1 HT-MBR sisteminin şematik diyagramı.....	22
Şekil 2.2 Poliamin sentez aşamaları.....	17
Şekil 2.3 Lakkazın inkübasyon zamanına bağlı farklı pH'larda Aktivitesi.....	23
Şekil 2.4 Dış ortam koşullarında fotobiyoreaktörlerin bir fotoğrafı	23
Şekil 2.5 Ticari immobilize hidrolazların melas atık sularının renk giderimindeki yetenekleri.....	24
Şekil 2.6 CS-SSC Sentez Şeması.....	25
Şekil 2.7 Kitosanın EDC aktivasyonu.	26
Şekil 2.8 Tekstil Ürünlerinde Hareketsiz Biyokatalizörler.....	27
Şekil 3.1 Melasın saflaştırılması.	30
Şekil 3.2 Genel Sentez Aşamaları.....	31

Şekil 3.3	Ürünün üretimi için laboratuvar tipi reaksiyon düzeneği	34
Şekil 3.4	Pilot tesiste üretimi yapılan mini reaktör	35
Şekil 4.1	Saflaştırılmış melas ve satın alınan melasa ait DSC eğrileri	39
Şekil 4.2	MDA ve MDA-Cu bileşiklerine ait Uv Spektrumu.....	40
Şekil 4.3	Ticari iyon tutucuya (TİT) ait infrared spektrumu.	41
Şekil 4.4	MAP bileşiğine ait infrared spektrumu.	42
Şekil 4.5	TİT ve MAP bileşiklerinin birleşik FTIR spektrumu	43
Şekil 4.6	MAP PA ait FTIR Spektrumları	43
Şekil 4.7	MAP CO ait FTIR Spektrumları.....	44
Şekil 4.8	Polimerizasyon Derecesi	46
Şekil 4.9	Optik mikroskopta parçacık analizi	47
Şekil 4.10	Kumaşta Beyazlık (BERGER) Ölçümü	53
Şekil 4.11	Spektrofotometre Datacolor 800, D65.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
Çizelge 3.2 Kullanılan cihazlar	29
Çizelge 3.3 Melasın içeriğindeki maddeler	30
Çizelge 3.4 Şeker polimeri eldesin de kullanılan kimyasallar	33
Çizelge 4.1 MAP bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki dalga boyu (λ) geçiş değerleri.	40
Çizelge 4.2 Sert suya karşı direnç değerleri	48
Çizelge 4.3 Dağılım Test Sonuçları.....	49
Çizelge 4.4 Farklı konsantrasyonlarda ki Aşı-kopolimerlerine ait değer tablosu	50
Çizelge 4.5 Kalsiyum Bağlama Kapasitesi	51
Çizelge 4.6 Biyobozunurluk Testi.....	52
Çizelge 4.7 Beyazlık- Berger değerleri	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PAN	:Poliakrilonitril
PMMA	:Polimetil metakrilat
PMA	: Polimetil akrilat
PEA	: Polietil akrilat
MBR	: Membran biyoreaktör
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
SS	: Deniz Kumu
CS	: Melas Türevi Karbon Levha
CS-SSC	: Karbon levha deniz kumu kompoziti
SMS	: Sodyum Metil Sülfat
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
MAP	: Melas esaslı aşı-kompozit

1.GİRİŞ

1.1. Tekstil Sektöründe İyon Tutucular

Türkiye ve özellikle Kahramanmaraş ilimize ait lokomotif sektörlerden birisi olan Tekstilde ağartma (kasar), boyama ve son işlemler gibi kimyasal işlemler, tekstil süreçlerinde önemli adımları oluşturan ürünün renk, görünüm ve kalitesini etkileyen süreçlerin bütünü olarak tanımlanabilmektedir.

Tekstilde ki ilk işlem ön terbiye süreçlerinden olan ağartma ve yıkama süreçlerinde iyon tutucular yoğun olarak kullanılmaktadır. İyon tutucuları kullanmakta ki en önemli neden, sudaki sertliği gidermek ve sudaki demir, magnezyum ve kalsiyum iyonlarının suda çözünmeyen makro bileşikler oluşturarak elyafa zarar vermesini ve banyo kalitesinin bozulmasını önlemektedir [1]. İyon tutucuların kullanılmaması halinde oluşan kararlı makro bileşiklerin kumaş üzerine çökmesi hem ağartma işleminde lekelenmelere hem de boyama sürecinde boyanın düzgün bir şekilde dağılmasını kötü yönde etkilemektedir. Bu problemlerin engellemek için süreci etkilemeyen ve sadece metal iyonları ile reaksiyona giren kimyasal maddeler kullanmak gerekir. Buda iyon tutucular sayesinde gerçekleşir.

Tekstil sanayisinde kullanılmakta olan iyon tutucular, dışa bağımlı ve pahalı poliakrilat esaslı malzemelerdir. Bunlar doğada çözünmeyen iyon tutuculardır. Endüstride, çözünmeyen yapılardaki serbest çözünür enzim veya enzim kullanma seçimi, büyük ölçüde enzimin maliyetine ve uygulamaya bağlıdır. Çözünmez bir formdaki enzimler, geri kazanılabilmeleri ve yeniden kullanılabilmeleri, genellikle uzun süreler boyunca aktiviteyi sürdürmeleri ve çeşitli işlem formatlarına uygulanabilmeleri açısından esasen özel bir heterojen katalizör olarak karşımıza çıkmaktadır [2].

Tekstil sektöründe kullanılan sularda ki, suyun sertliğini artıran çözünmeyen kalsiyum ve magnezyum tuzlarının çökmesini engelleyen biyobozunabilir şeker temelli aşırı kopolimerlerinin üretilmesi ve araştırılması oldukça önemlidir. Endüstride kullanılmakta olan ithal ve pahalı poliakrilat esaslı iyon tutucularına alternatif, süreç şartlarını optimize eden, iyon tutma verimini artıran, viskoziteyi düzenleyen, biyobozunabilir ve ithal edilen ürünün yerine geçebilecek nitelikte şeker temelli yeni iyon tutucuların üretilmesi ve sanayide kullanılması ülkemiz açısından son derece önem arz etmektedir [3].

Tekstil, hazır giyim sanayii (konfeksiyon) ve tekstil kimyasallarının üretimi ülkelerin kalkınmalarında önemli bir rol oynayan bir sanayi dalıdır. Gelişmiş ülkelerin 18. yüzyılda gerçekleştirdikleri kalkınmada önemli katkısı olan tekstil sanayii bugün aynı rolü geliştirmekte

olan ülkelerde göstermektedir. Üretim ve işgücü maliyetlerinin yüksekliği nedeni ile tekstil üretimi 1970’lerden itibaren gelişmiş ülkelere doğru kaymıştır. Gelişmiş ülkeler artık tekstil sektörü için üretici olmaktan ziyade iyi bir pazardır. Ama tekstil konusunda üretim süreçlerinde oluşturdıkları modernizasyon, ileri teknik, Ar-Ge çalışmaları, yeni trendler yaratma, bitmiş ürüne yönelik standartlar geliştirme gibi faaliyetler ve tekstil yardımcı kimyasalları bu ülkelerin sektördeki yerini ve ağırlığını halen korumaktadır. Tüm dünyada tekstil sektöründeki teknolojik gelişmeler konfeksiyon sektörüne oranla daha büyük önem taşımaktadır. Araştırma Geliştirme çalışmaları sonucunda ürünlere hem yeni özellikler hem de yeni kullanım alanları kazandırılmıştır. Nano teknoloji ürünleri, çevreci yaklaşımlar, fonksiyonel tasarımlar, geri dönüşümlü ürünlerin üretimde değerlendirilmesi, farklı sektörlerle yönelik tekstillerin geliştirilmesi tekstil sektöründe Teknik Tekstil, Ekolojik Tekstil, Akıllı Tekstil, Endüstriyel Tekstil gibi yeni kavramlar ve yeni tekstil yardımcı kimyasal ürünleri oluşturmaktadır. Tekstil işletmelerinde pamuk, yün, keten, ipek gibi doğal selülozlar, polyester, poliamid, poliüretan gibi sentetik elyaflar, viskon, rayon gibi rejenere selüloz elyaflar ve bunların karışımlarından oluşan elyaf türleri işlenir. Tekstil üretimi, oldukça karmaşık ve zor bir uygulamadır. Uygulanan proses her elyaf türüne göre farklılıklar gösterir. Hatta bu farklılık örneğin pamuk da kumaşın dokuma veya örgü olmasına bağlı olarak da gözlemlenir. Tekstil üretiminin başından son duruma (satış aşamasına) gelene kadar uygulanan tüm işlemlere Tekstil Terbiyesi, bu işlemlerde kullanılan kimyasallara da “Tekstil Yardımcı Kimyasalları” denilir. Tekstil Terbiyesinde ürünün boyama-bitirme işlemlerine hazırlanması için başlangıçta uygulanan işlemler ön terbiye işlemleridir. Ön terbiye ile kumaşın yağ ve kirden arındırılarak ön temizlenmesi, hidrofil ve beyaz yapılması için pişirme- ağartma gibi uygulamalarla tekstil terbiyesinin başarısı arttırılmış olur. Bu nedenle ön terbiye büyük önem taşır. Tekstilde kullanılan kimyasallar iki gruptur. Birinci grupta Kostik, Soda, Asetik Asit, Hidrojen Peroksit ve benzeri gibi kimyasallar sayılabilir. Bir de belli bir formülle üretilmiş veya özel tasarlanmış, tekstil üretim basamaklarında özel bir amaç için kullanılan kimyasallar vardır ki bu grup bizim proje kapsamımızı oluşturmaktadır. Bu ikinci guruba Tekstil Yardımcı Kimyasalları denilir. Kimyasal maddeler (çoğunluğu yardımcı kimyasallar olmak üzere) tekstil üretiminde her işlem basamağında kullanılan maddelerdir. Tekstil yardımcı kimyasallarının çoğunluğu ise yüzey aktif özellik gösterir. Tekstil ve konfeksiyon üretim sürecinde yarattığı katma değer ve ihracattaki payı nedeni ile ülkemizin kalkınmasında önemli rol oynamaktadır. İhracatımızın önemli kalemlerinden olan tekstil iç ve dış

gelişmelerden çok etkilenen bir sektördür. Şartların olumsuz olduğu dönemlerde ekonomiyi kötü yönde etkiler, gelişme ve iyileşme dönemlerinde ise ihracatımızda lokomotif rol oynar.

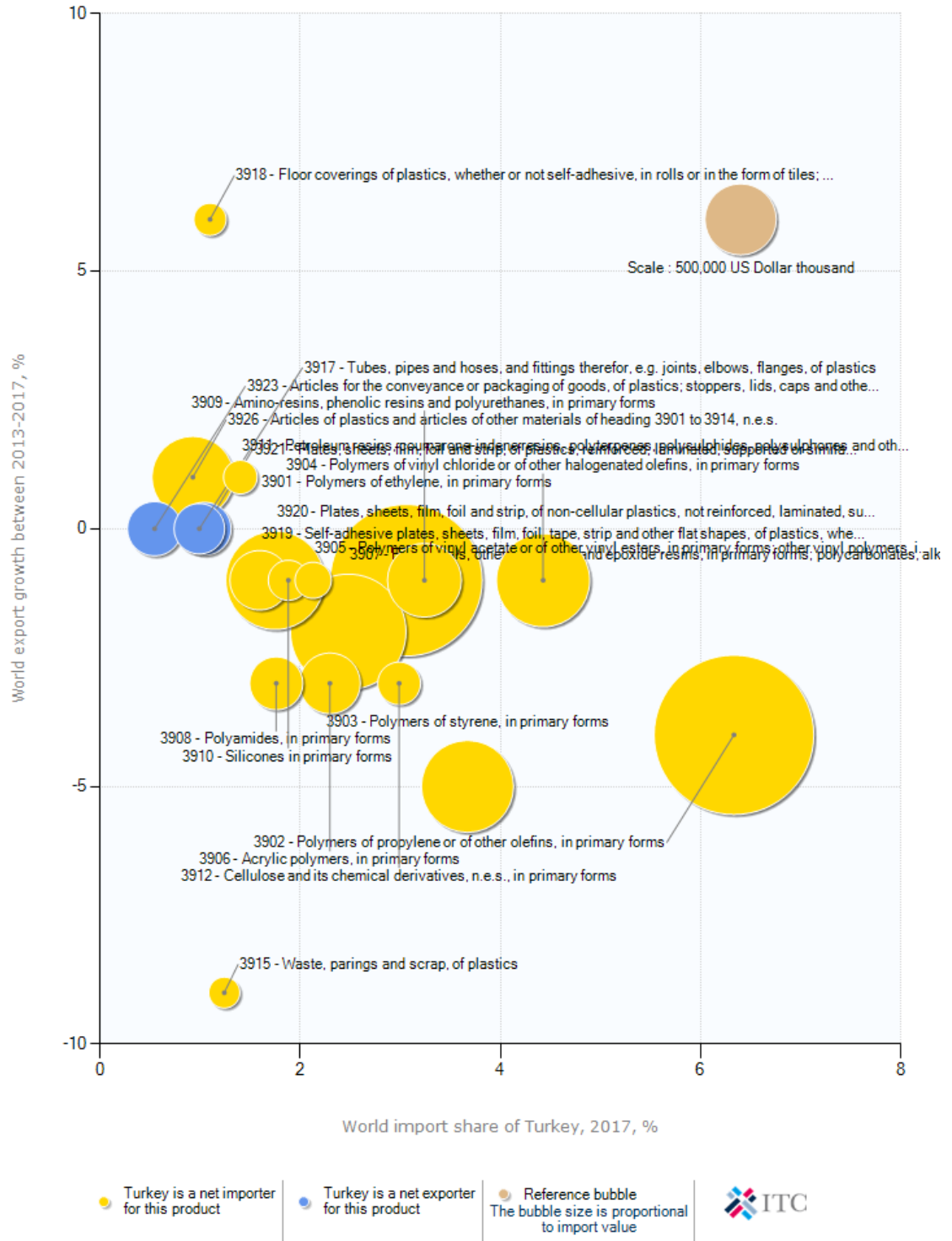
Bu sektördeki en önemli problemlerden biri tekstil kimyasalları konusunda dışa bağımlılıktır. Türkiye gibi genç nüfusu yoğun olan bir ülkede tekstil sektörü istihdam açısından önemlidir. Emek yoğun bir sektör olan tekstilin gelişmiş ülkelerde imalat sanayi içindeki payı devamlı düşerken, bizim gibi gelişmekte olan ülkelere yükselme eğilimi göstermektedir. Türkiye 1950 yıllarına kadar tekstilde 1970'lere kadar da konfeksiyonda ithalata dayalı durumda iken 1980'li yıllarda ihracat yapar duruma gelmiştir. Türkiye 1980-1990 yılları arasında ihracatının başını çektiği tekstil ile dünya pazarına girmiş ve sürekli yükseliş göstermiştir. 1996 AB ülkeleri ile gerçekleştirilen gümrük birliğinin yarattığı beklentiyle pamuklu dokuma üretimi en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Fakat ne yazık ki sonraki yıllarda aynı ivmeyi gösterememiştir. Gümrük Birliğine üye olunması ile düşünülenin aksine tekstilde ihracat azalmış, ithalat ise artmıştır. Bunda 1997 yılında Uzakdoğu ülkelerinde yaşanan kriz ve söz konusu ülkelere yapılan devalüasyonun bize ithalatı daha cazip duruma getirmesinin etkisi çoktur. Sonucunda AB piyasalarında rol alma zorlaşmış ve bu süreçte tekstilde rekabet edebilme imkânı neredeyse yok olma durumuna gelmiştir. 2005 yılında ise kotaların kalkması ile tekstilde sadece fason üretici değil, kendi markamızı üretir ve pazarlar duruma gelinmiştir. Türk tekstil sektörü ürün kalitesi, moda ve trendleri belirleme gücüne sahip tasarımları ve yüksek teknolojisi itibarıyla dünyada çok özel bir yere sahiptir. Tekstil Sektörünün karşılaştığı güçlükler;

- Enerji maliyetinin yüksekliği: Türkiye Japonya, İsviçre, İtalya'dan sonra en yüksek enerji maliyetine sahiptir.
- Çin Faktörü: Emek yoğun bir üretimi olan tekstilde Türkiye, işgücünün çok ve ucuz olduğu Çin ile rekabet edemez durumdadır. Bunda batının kalite anlayışının değişmesi ve maliyeti ön plana geçirmesi de önemli rol oynamıştır. Gerçi 2010 yıllarında bu durum biraz tersine dönmüş, kalite yine öne geçmiştir. Bu da Tekstil sektörümüz için ümit vericidir ve olumlu sonuçları alınmaya başlanmıştır.
- Teşviklerin yetersizliği: Tekstil sektörünün %50 kadarı KOBİ ölçeğinde ve öz sermaye üreticilerdir. Sonuçta ileri teknoloji yatırımları ve Ar-Ge ye ayrılan bütçe rakiplere karşı yeterli olmamaktadır.
- Diğer ihracatçılar gibi tekstil sektörü de kur riski ile karşı karşıyadır.
- Yardımcı kimyasallarda dışa bağımlılık.

Türkiye’de 2020’de “3906 Akrilik polimerler, birincil formda” ithal edilen ürünler için pazarın büyüklüğü ve uluslararası arz verileri TradeMap verilerine göre 233.799.651 bin Amerikan dolarıdır. Bu aksiyonda tez kapsamında üreteceğimiz ürün grubuna giren kodlar 3901, 3906, 3907, 3912, 3913 ve 3913’e göre toplamda 4,557.819 bin Amerikan doları ürün ülkemize satılmaktadır (Şekil 1.1-1.4).

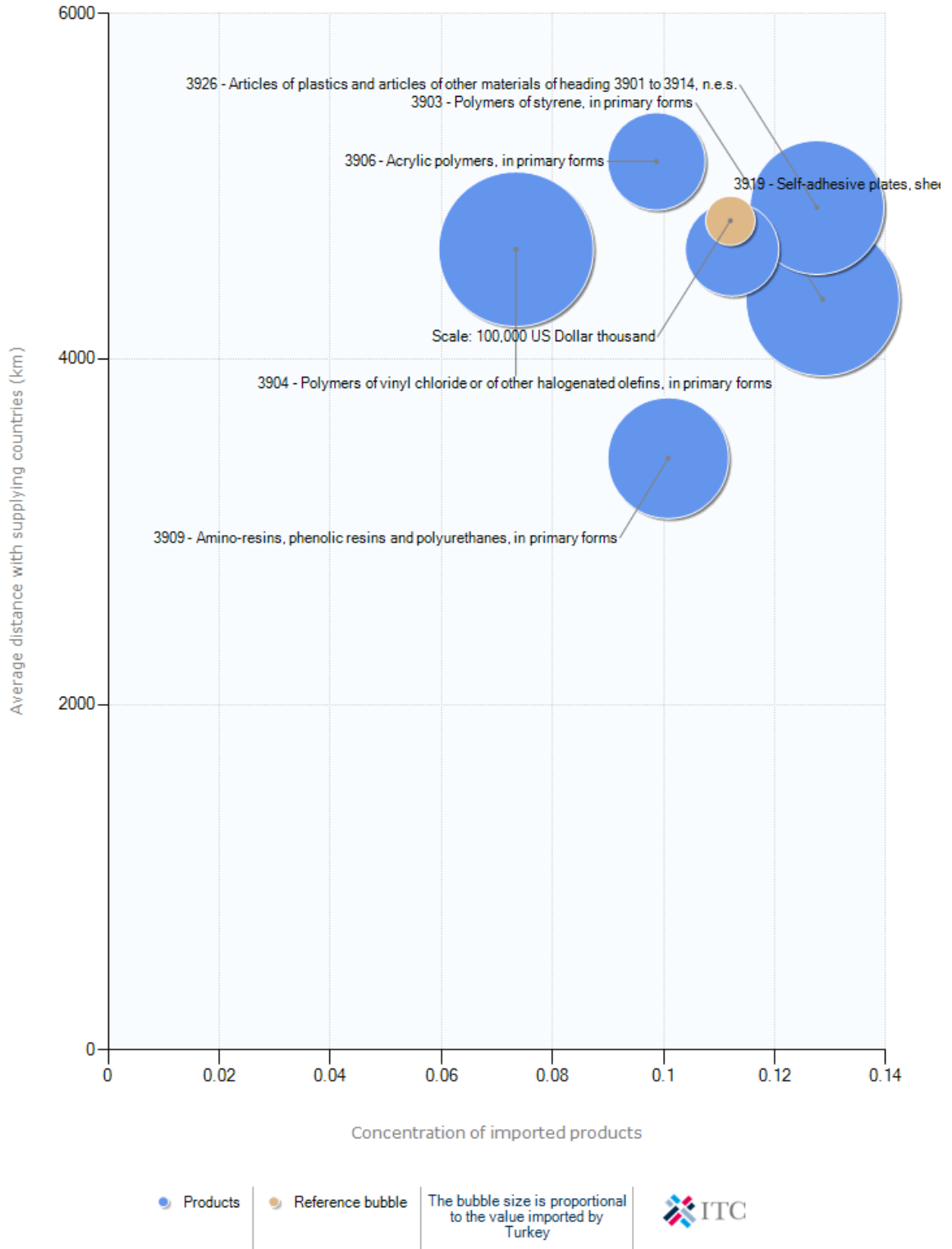


Size of the market and growth of international supply
for products imported by Turkey in 2017



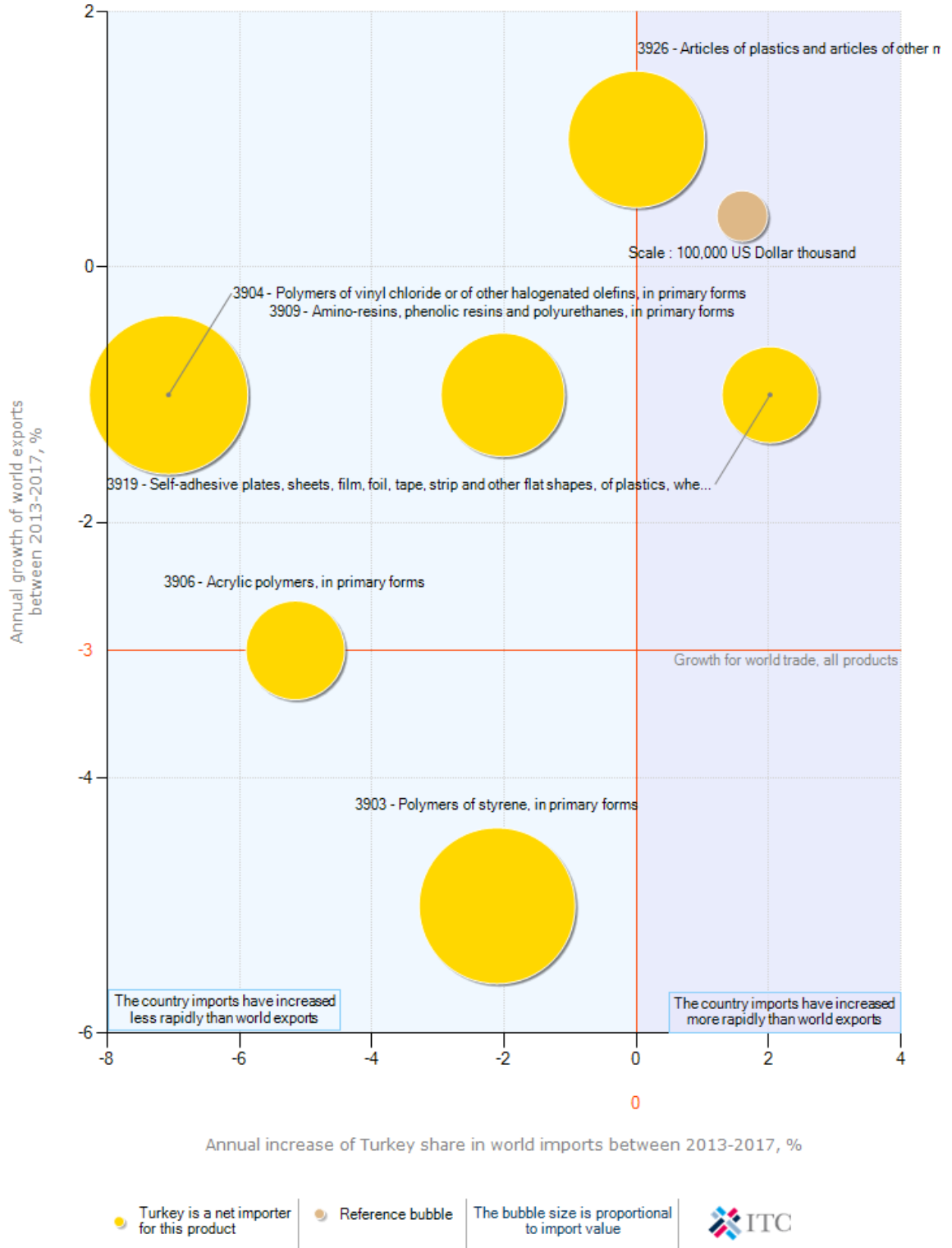
Şekil 1.1 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünler için pazarın büyüklüğü ve uluslararası arz verileri

Concentration and average distance with supplying countries
for products imported by Turkey in 2017



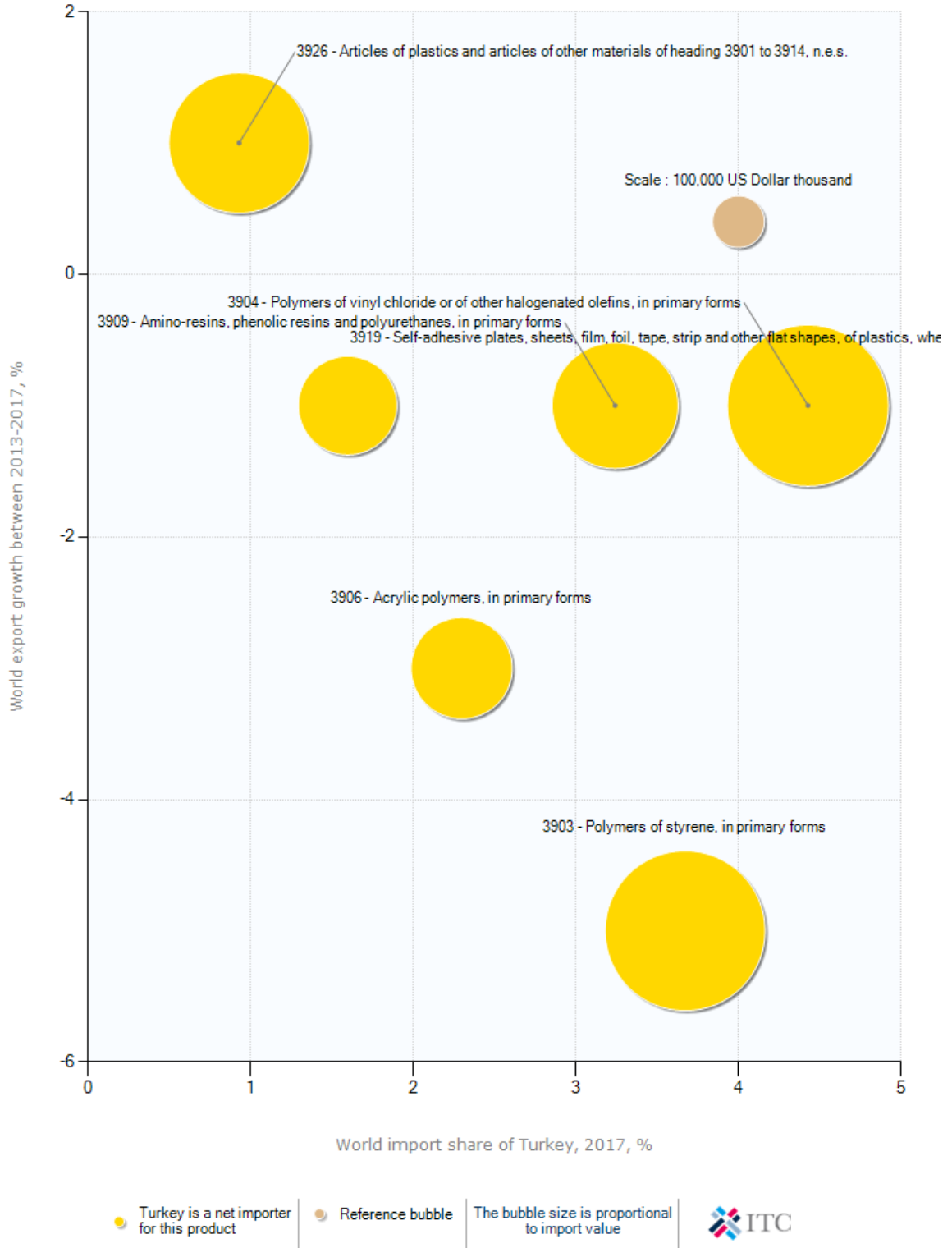
Şekil 1.2 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünler için tedarik eden ülkelere olan konsantrasyon ve ortalaması.

Growth of national demand and international supply
for products imported by Turkey in 2017



Şekil 1.3 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünlere ulusal talebi ve uluslararası talepteki artış

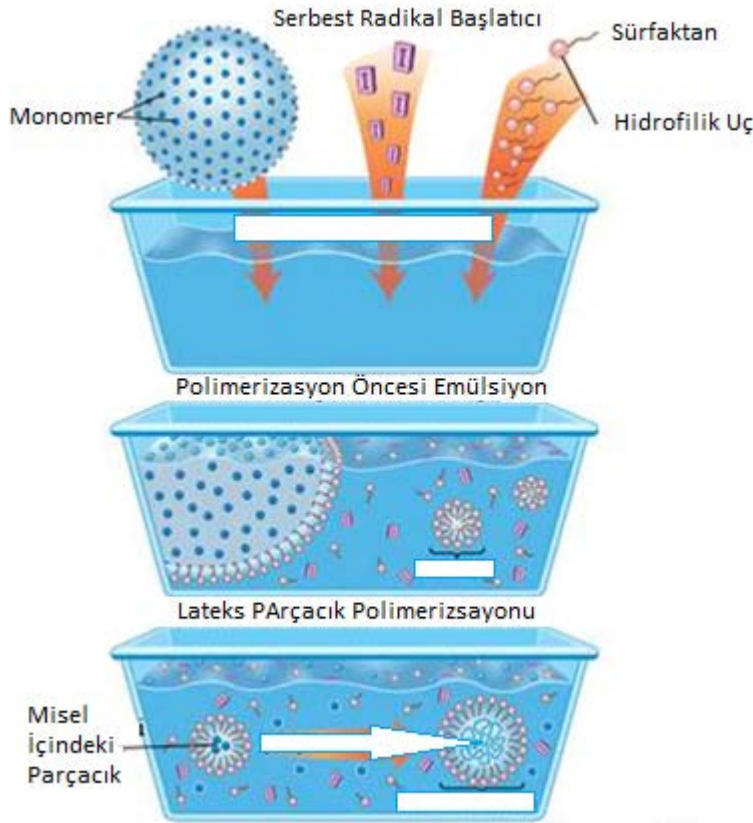
Size of the market and growth of international supply
for products imported by Turkey in 2017



Şekil 1.4 Türkiye'nin 2020'de ithal ettiği ürünler için pazarın büyüklüğü ve uluslararası arzda ki artış.

1.1. Polimer Teknolojisi

Çözülmüş veya dağıtılmış polimer, tekstil üretiminde bir yapıştırıcı olarak, yapıştırıcılarda bir bağlayıcı madde olarak veya akrilik boyalarda bir film oluşturuucu bileşen olarak kullanılmak üzere işlenebilir [4]. Polimerizasyon, monomer olarak adlandırılan nispeten küçük moleküllerin, polimer olarak adlandırılan çok büyük bir çatlak veya ağ molekülü üretmek için kimyasal olarak birleştirildiği bir işlemdir [5]. Monomer moleküllerinin hepsi aynı olabilir ya da iki, üç hatta daha fazla farklı bileşiği temsil edebilir [6]. Polimerleri daha küçük ve daha basit moleküller içeren maddelerden ayıran, elastiklik, yüksek gerilme mukavemeti veya lif oluşturma yeteneği gibi, bazı benzersiz fiziksel özelliklere sahip olan bir ürünü yapmak için genellikle en az 100 monomer molekülü birleştirilmelidir; binlerce monomer birimi, bir polimerin tek bir molekülüne dâhil edilir [7]. Monomerler arasındaki kararlı kovalent kimyasal bağların oluşumu, çok sayıda molekülün zayıf moleküller arası kuvvetlerin etkisi altında biriktiği kristalizasyon gibi diğer işlemlerden ayrı olarak polimerizasyonu belirler [8].

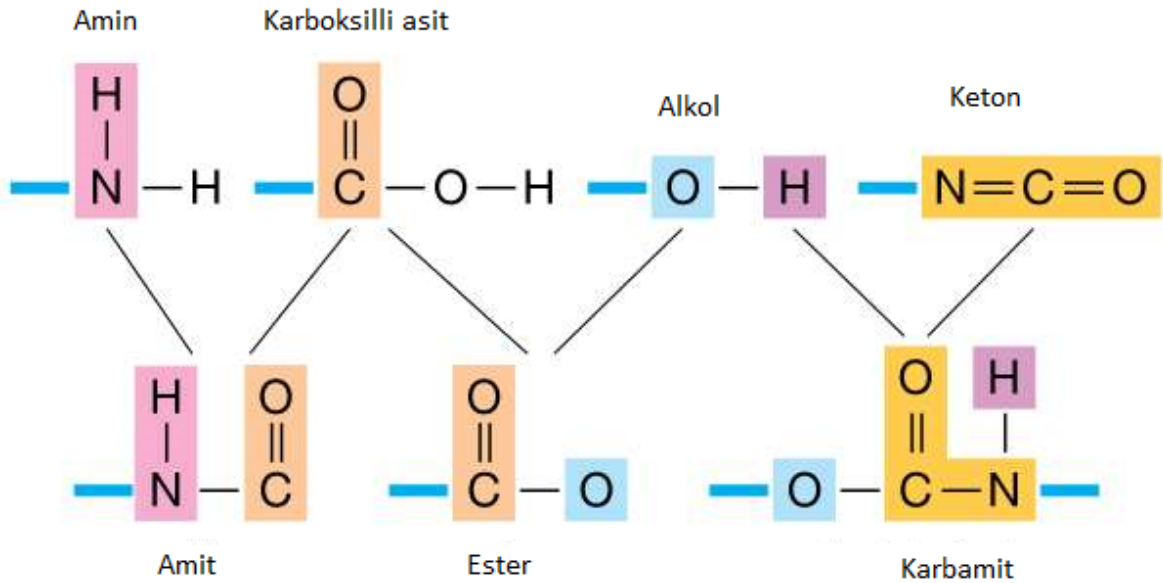


Şekil 1.5 Emülsiyon-polimerizasyon yöntemi

Emülsiyon-polimerizasyon yönteminin şematik diyagramı Şekil 1.5’de görülmektedir. Monomer molekülleri ve serbest radikal başlatıcılar, su temelli bir emülsiyon

banyosuna, sürfaktanlar veya yüzey etkili ajanlar olarak bilinen sabun benzeri materyallerle birlikte eklenir. Hidrofilik (su çeken) ve hidrofobik (su-itici) bir uçtan oluşan sürfaktan molekülleri, monomer damlacıklarını kaplayarak polimerizasyondan önce stabilize edici bir emülsiyon oluşturur. Diğer sürfaktan molekülleri, monomer moleküllerini de absorbe eden misel adı verilen daha küçük agregatlar halinde toplarlar. Polimerizasyon, inisiyatörler misellere göç ettiklerinde, monomer moleküllerinin lateks partikülünü oluşturan büyük molekülleri oluşturmak için indüklediklerinde ortaya çıkar.

İki polimerizasyon sınıfı genellikle ayırt edilebilir. Yoğuşma polimerizasyonunda, işlemin her bir aşamasına, genellikle su gibi bazı basit bileşiklerden oluşan bir molekülün oluşturulması eşlik eder. Ayrıca polimerizasyonda, monomerler yan ürünler oluşmadan bir polimer oluşturacak şekilde reaksiyona girer (Şekil 1.6). İlave polimerizasyonları genellikle, bazı durumlarda polimerin özellikleri üzerinde önemli etkileri olan yapısal detaylar üzerinde kontrol uygulayan katalizörlerin varlığında gerçekleştirilir.



Şekil 1.6 Monomer ve polimerlerin fonksiyonel grupları

Poliakrilat, akrilik esterlerin polimerizasyonu ile farklı sayıda sentetik reçinelerdir. Poliakrilatlar berraklık ve esnekliğe sahip plastik materyallerin oluşturulmasında, esas olarak boyalarda ve diğer yüzey kaplamalarında, yapıştırıcılarda ve tekstillerde uygulanır. En yaygın poliakrilatlar, polietil akrilat ve polimetil akrilattır [9].

Akrilik esterler, propilenin oksidasyonu ile elde edilen bir tür karboksilik asit olan akrilik asit ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$)'den türetilmiştir. Akrilik asit, etanol (etil alkol) veya metanol gibi alkollerle reaksiyona sokularak “esterleştirilir”. Esterleştirme reaksiyonunda, akrilik asit molekülü üzerindeki asidik karboksil grubundaki (CO_2H) hidrojen atomu, bir organik grup, bir metil grubu (CH_3), metanol ve bir etil grubu (CH_2CH_3) ile etanol ile reaksiyonlarda reaksiyona sokulur. Elde edilen metil akrilat veya etil akrilat, R'nin organik grubu temsil ettiği formülü ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$) verir [10].

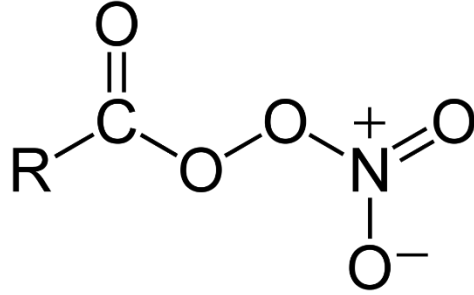
Hem etil akrilat hem de metil akrilat, kendiliğinden polimerizasyona eğilimli yanıcı sıvılardır, bu reaksiyonda, akrilat molekülleri (bu noktada monomerler olarak adlandırılır) uzun, çoklu birim moleküller (polimerler) oluşturmak üzere birbirine bağlanır. Ticari üretimde, polimerizasyon, serbest radikal başlatıcıların etkisi altında, bir hidrokarbon çözücüsünde çözündürülmüş ya da su içinde sabun benzeri yüzey aktif maddelerle dağılmış olan akrilatlar ile gerçekleştirilir [11,12].

1.1 Akrilik Polimerler

Akrilik, akrilik esterler ve nitril ve amid grupları içeren bileşikler dâhil olmak üzere akrilik ve metakrilik asit türevlerini ifade eden bir terimdir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan diğer birçok polimerden önce akrilik esaslı polimerler bulunmuştur. 1880'de İsviçreli kimyager George W.A. Kahlbaum, polimetil akrilatı hazırladı ve 1901'de Alman kimyacı Otto Röhm doktora araştırmasında akrilik esterlerin polimerlerini araştırdı [14]. Esnek bir akrilik ester, polimetil akrilat, 1927'de Almanya'da Rohm & Haas AG ve 1931'den itibaren Amerika Birleşik Devletleri'nde Rohm ve Haas Company tarafından ticari olarak üretilmiştir; Lamine güvenlik camı için levhalarda kullanılan, Plexigum ticari adı altında satıldı [15]. 1930'ların başlarında, daha sert bir plastik, polimetil metakrilat, İngiltere'de Rowland Hill ve Imperial Chemical Industries'teki John Crawford tarafından keşfedildi [16]. Aynı zamanda Röhm, cam tabakalar arasında metil metakrilatı polimerize ederek güvenlik camı üretmeye çalıştı; camdan şeffaf bir plastik tabaka olarak ayrılan polimer, Röhm marka adı Plexiglas adını verdi. Hem Perspex hem de Pleksiglas 1930'ların sonlarında ticarileşmiştir. 1940'lı yıllarda, yağa dayanıklı bir akrilat elastomeri (etil akrilat ve 2-kloroetil vinil eterden oluşan bir kopolimer), ABD Tarım Bakanlığı laboratuvarlarında Charles H. Fisher tarafından üretildi. 1950'de, R.C. Houtz, poliakrilonitril eritebilen eğirme çözücülerini keşfetti [16].

1.1.1. Poliakrilonitril (PAN)

Propilenin amonyak (NH₃) ve oksijen ile katalizörlerin varlığında reaksiyona sokulmasıyla elde edilen bir bileşik olan akrilonitril (CH₂ = CHCN), serbest radikal başlatıcılar kullanılarak süspansiyon metotları ile poliakrilonitrile, polimerize edilir. Polimer tekrarlaması ünitesinin (monomer) yapısı Şekil 1.7’de gösterilmektedir.



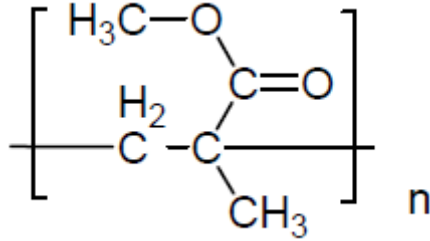
Şekil 1.7 PAN molekül yapısı

Üretilen polimerin, %85 veya daha fazla PAN içeren fiberler olarak tanımlanan akrilik elyaflarda kullanılır. PAN'ın organik çözücüler içinde erimesi zor olduğundan ve boyamaya karşı yüksek dirençli olduğundan, tek başına PAN içeren çok az lif üretilir. Öte yandan, PAN ve % 2-7 vinil asetat gibi bir vinil komonomeri içeren bir kopolimer, boya maddelerinin nüfuz etmesine izin verecek kadar yumuşak liflere kolaylıkla eğrilebilir. Akrilik elyaflar hafif iplikler üreten yumuşak ve esnek bir yapıya sahiptir. Bu özellikler, yünden gelenlere çok benzemektedir ve dolayısıyla, giyim ve halılardaki akriliklerin en yaygın kullanımı, örneğin, kazaklar ve çoraplar gibi trikolar da bir yünün değiştirilmesi şeklindedir. Akrilikler, doğal elyafın maliyetli olması sebebiyle az miktarda katkı alarak daha iyi ışık direnci, küf direnci ve güveler tarafından saldırıya karşı direnç sunarlar. Akrilik elyaflar ayrıca, çimentoda asbest ve endüstriyel filtreler ve batarya ayırıcıları olarak karbon ve grafit elyaf üretimi için öncü olarak da kullanılır [18].

Vinil klorür veya viniliden klorür gibi halojen içeren komonomerler tarafından modifiye edilen akrilikler modakrilikler olarak sınıflandırılır. Tanım olarak, modakrilikler %35'ten fazla ve % 85'inden daha az PAN içerir. Klor, liflere kayda değer bir alev direnci kazandırır. Bu, çocuk pijamaları, battaniyeler, tenteler ve çadırlar gibi ürünler için modakriliklerin cazip olmasını sağlayan bir avantajdır. Bununla birlikte, daha yüksek maliyetlerinden ötürü basit akrilikler kadar yaygın değildir ve ısıya karşı (örneğin, ütuden) hassastırlar.

1.1.2. Polimetil metakrilat (PMMA)

Metil metakrilat, serbest radikal başlatıcılar kullanılarak hacimli veya süspansiyon yöntemlerinde polimerize edilir. Bir polimer tekrar ünitesi olarak, yapısı Şekil 1.8’de gösterilmektedir.

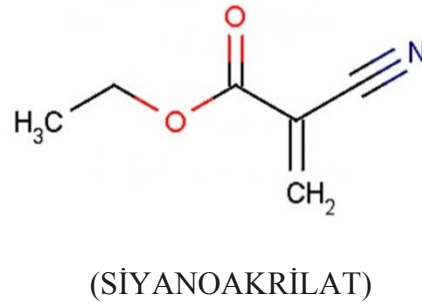
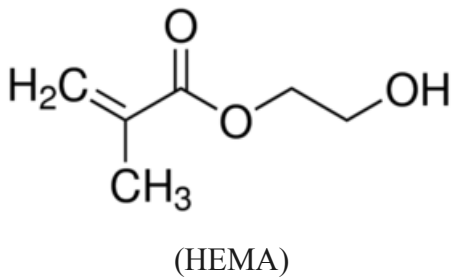


Şekil 1.8 PMMA molekül yapısı

Uç metil (CH₃) gruplarının mevcudiyeti, polimer zincirlerinin kristalin bir şekilde yakından paketlenmesini ve karbon-karbon bağlarının etrafında serbestçe dönmesini engeller. Sonuç olarak, PMMA şeffaf ve sert bir plastiktir. Ultraviyole ışınlarına ve havaya maruz kalma yıllarında bu özellikleri koruduğu için PMMA cam için ideal bir alternatiftir. En başarılı uygulama, reklam ve yönlendirme levhaları için dâhili olarak kullanılan ışıklı işaretlerdir. PMMA ayrıca kubbeli çatı pencerelerinde, yüzme havuzu muhafazaları, uçak kanopileri, gösterge panelleri ve ışıklı tavanlarda kullanılır [19]. Bu uygulamalar için plastik, işlenmiş veya ısıyla şekillendirilmiş levhalar halinde satılır, fakat aynı zamanda farlar ve arka lambalar ve aydınlatma armatür kapakları içine enjeksiyonla kalıplanır.

1.1.3. HEMA ve Siyanoakrilat Polimerler

Metil metakrilat yapısı ile ilgili kimyasal formüller ile belirtilen monomerler 2-hidroksietil metakrilat ve metil siyanoakrilat Şekil 1.9’da verilmiştir.

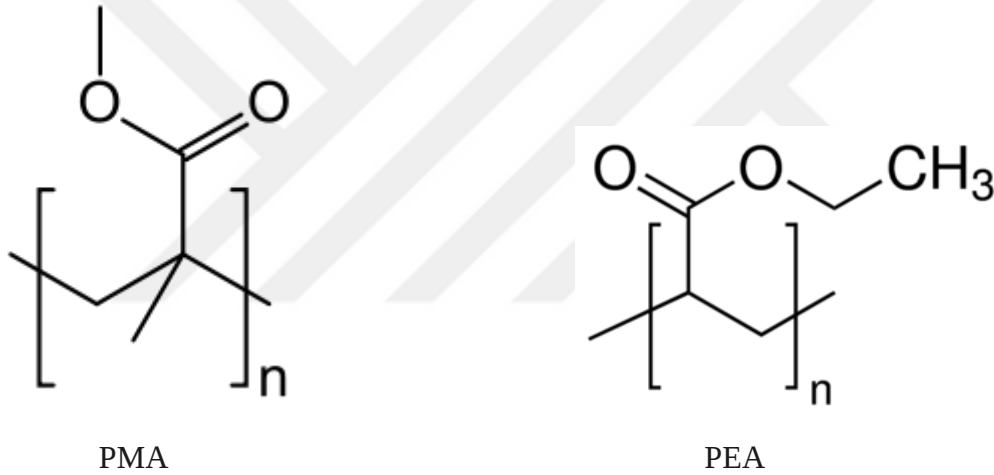


Şekil 1.9. HEMA ve Siyanoakrilatın moleküler yapısı

Genellikle HEMA kısaltması ile bahsedilen, bu polimerler, suyun emilmesini kolaylaştırır. Yumuşak kontak lens yapımında kullanılırlar. Basit olarak siyanoakrilat olarak adlandırılan ikinci bileşik, güçlü bir yapışkan oluşturmak üzere atmosferik neme maruz bırakıldığında polimerize olması bakımından alışılmadık bir sonuç gösterir. Sonuç olarak, siyanoakrilatlar, “Super Glue” gibi ticari isimler altında temas yapıştırıcıları olarak pazarlanmaktadır. Cilde kuvvetli bir şekilde yapıştıklarından, cerrahlar tarafından (insizyonları kapatmak için) ve mortisler tarafından (göz ve dudakların kapatılmasında) yaygın olarak kullanılırlar [20].

1.1.4. Polimetil akrilat ve polietil akrilat

Bu materyaller, aşağıdaki tekrar eden birim yapısına sahip olan akrilik esterlerin ($\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}$) polimerleridir. Şekil 1.10’da gösterilmiştir.



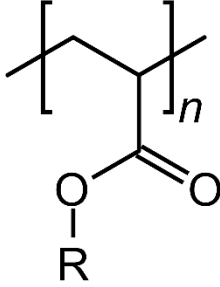
Şekil 1.10 PMA ve PEA molekül yapıları

R, bir metil (CH₃) veya etil (CH₂CH₃) grubu veya daha uzun bir karbon zinciri olabilir. Polimerler genellikle serbest radikal başlatıcılar kullanılarak çözelti ve emülsiyon-polimerizasyon yöntemlerinde hazırlanır. Fiber modifiye ediciler, yapıştırıcılar ve yüzey kaplamaları olarak kullanılırlar. Akrilik ester polimerler, akrilik boyaların film oluşturucu bileşenleridir [21].

1.1.5. Poliakrilat Elastomerler

Bir reaktif halojen içeren başka bir monomerin küçük miktarlarda (~%5) kopolimerleştirildiği akrilik esterler, halojen bölgelerinde birbirine bağlanan polimer zincirleri oluşturabilir. Bu poliakrilat elastomerler (Şekil 1.11), iyi ısı direnci (neredeyse

silikon kauçuklar ve floroelastomerler kadar iyidir) ve hidrokarbon yağları ile şişmeye karşı direnç gösterirler. Bunlar genellikle enstrümental cihazlarda kullanılmak üzere; o-ringler, contalar ve bağ contalar için kullanılır [22].



Şekil 1.11 Poliakrilat elastomerin yapısı

1.2. Sulu Çözeltide Akrilik Asit Polimerizasyonu

Su içinde çözünmüş akrilik asidin, sulu çözeltilerinin ısıtılmasıyla polimerleştirilebileceği birçok bilimsel araştırmada bilinmektedir [23]. Polimerleşme, sulu tepkime sisteminde hidrojen peroksit gibi az miktarda, oksijen üreten katalizör bulundurmak suretiyle büyük ölçüde hızlandırılmıştır. Bu nedenle sodyum peroksit, persülfürik asit ve persülfonik asidin amonyum, sodyum ve potasyum tuzları gibi suda çözünür sülfatlar bulunur. Sıcaklık ve zaman reaksiyon koşullarına bağlı olarak, akrilik asidin polimerize edilerek en azından 100 monomerik birimden daha fazla polimer zincir oluşturabileceği ve bu polimerlerin suda çözünürlüğünün doğrudan doğruya tekrar edildiği gözden geçirilmiştir [24].

Ortalama molekül ağırlığı, düşük viskoziteli çözeltiler elde etmek için suda kolaylıkla çözünürken, daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler, yüksek derecede yapışkan sulu çözeltiler oluştururlar veya suda kauçuk benzeri kütlelere şişerek dönüşebilir. Tekstil ve kâğıt ebadı, baskı pastaları, yapıştırıcılar ve diğer ilgili alanlarda kullanımlar ve poliakrilik asidin uygulanmasını kolaylaştırmak için, herhangi bir katı içeriği, düşük viskoziteye sahip poliakrilik asit sulu solüsyonlarının kullanılması gerekmektedir. Sulu solüsyonların bir başka avantajı, viskozitesinin kayda değer bir şekilde artmaması olarak görülmektedir. Uzun süreli depolamada jel oluşumu gözlemlenir. Örneğin; on iki aya kadar veya daha fazla süre için. Şimdiye kadar, suda çözünür poli akrilik asitin, 115 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda akrilik asidin polimerleştirilmesinden kaynaklandığı biliniyordu, ancak bu tür polimerlerin sulu çözeltileri genellikle oda sıcaklığında yedi günde bir depolamada katı bir lastikli kütle haline gelebildiği görülmüştür.

Akrilik asit, peroksit katalizli sulu polimerizasyonlarında karşılaşılan bir başka problem, büyük ölçüde viskozite değerlerine sahip olan bir akrilik asit polimerinin toplu halde işlemlerine katılma olayıdır. Buna göre, bu yöntemin amacı, suda çözünür bir peroksit içeren sulu sistemlerde akrilik asidin polimerleştirilmesini sağlamaktır. Katalizör, suda çözünür akrilik asit polimerleri verir, bunlar ortalama oda sıcaklığında uzun süre depolamada sulu çözeltilerde jel haline gelme eğiliminde değildirler.

Bu yöntemin başka bir amacı da sulu çözeltilerde ölçülen, esasen istenen viskozite değerlerine sahip olan akrilik asit polyesterleri üreten, toplu işlemlerde akrilik asidin polimerleştirilmesi için bir yöntem sunmaktır.

Bu amaçlara uygun olarak bu yöntem, tercihen hidrojen peroksit varlığında, suda çözünür bir peroksit katalizörünü ihtiva eden sulu bir çözelti içinde 'akrilik asit' polimerleştirilmesi ve polimerizasyon reaksiyonunu, suda çözünürlüğü sağlamak üzere kontrol edebilen az miktarda bir kimyasal ajan ile elde edilen akrilik asit polimerleridir. Bahsedilen kimyasal ajan, ya suda çözünür bir bakır tuzu ya da suda çözünür alkali metal hipofosfit olabilir. Her ikisi birlikte de kullanılabilir.

Polimerizasyon sisteminde bulunan kontrol maddesi miktarı, sulu çözeltilerde ölçülen sonuçtaki akrilik asit polimerinin viskozitesi açısından, kritik ve tutarlı bir etkiye sahiptir. Yüksek viskoziteli polimerler, kontrol ajanının miktarı minimum seviyede olduğunda saflaşır ve kontrol maddesi miktarı arttıkça kademeli olarak daha düşük viskozite elde edilmektedir.

Polimerizasyon için kontrol maddeleri olarak işlev gören suda çözünür bakır tuzları bakır laktat, kuprik format, kuprik klorür, kuprik sülfat, kuprik nitrat ve kuprik selenat arasından diğerleri ile birlikte akrilik asit içerir. Özellikle suda çözünür alkali metal hipofosfit, etkili kontrol maddeleri potasyum hipofosfit ve özellikle sodyum hipofosfittir.

Genel olarak, belirli bir bakır tuzu miktarı, aynı veya daha yüksek miktarlarda bir alkali metal hipofosfitten daha fazla polimerin sulu çözeltisi üzerinde viskozite ölçümleri ile belirlendiği gibi, daha düşük ortalama moleküler ağırlıktaki suda çözünür poliakrilik polimerlerin üretilmesinde çok daha etkilidir. Örneğin, katalizör olarak hidrojen peroksit ve akrilik asit monomerinin ağırlığı üzerinden ağırlıkça %0.11 bakır asetat varlığında sulu çözeltide tamamen polimerize edilmiş akrilik asit, % 27.6 polimer katı içeriğinde 252 cnp (20 °C), ancak bir polimerizasyon kontrol ajanı olarak ağırlıkça % 1.0 sodyum hipofosfit kullanılması durumunda, aynı polimerleştirme koşullarına tabi tutulduğunda, akrilik asit monomeri, akrilik asit polimerini üretir. Akrilik asit polimeri, %29 oranında sulu çözeltideki polimer katıların viskozitesine 7,980 cnp (20 °C) eşdeğerdir. Diğer taraftan, su içinde ölçülen

özellikli bir viskozite değerinin suda çözünür bir akrilikasit-polimer üretmek için, reaksiyon sisteminde çok daha büyük miktarda alkali metal hipofosfitin bulunması gerekir. Kuprik tuz polimerleştirme kontrol maddesi olarak görev yapar.

Bakır tuzu veya alkali metal hipofosfit, akrilik asitin, suda çözünür polimer oluşturmak için polimerizasyonunu kontrol etmede tek başına kullanılabilir. Her iki tuz da birlikte kullanıldığında, sinerjik bir etki oluşturur. İstenilen viskozite değerine sahip bir suda çözünür akrilik asit polimerinin elde edilmesi, kullanım ile aynı viskozite derecesinde polimer elde etmek için gerekli olandan oldukça daha azdır. Hem bakır tuzları, hem de alkali metal hipofosfit, tek başlarına veya birlikte, büyüyen polimer zinciri için zincir aktarım maddeleri veya "indirgeyiciler" olarak işlev görmektedir. Bu serbest radikal polimer zincirinin ucunda, oluşturulan polimerin ortalama moleküler ağırlığı, polimerizasyon oranını büyük ölçüde etkilemez. Akrilik asit monomerlerinin polimer haline dönüştürülmesi genel olarak bir bakır tuzu varlığı veya yokluğunda alkali metal hipofosfit kullanılarak elde edilir. Bununla birlikte, bakır tuzu tek kontrol maddesi olarak kullanıldığında, reaksiyon sona erdikten sonra tepkime sisteminde daha büyük miktarda reaksiyona girmemiş veya serbest monomerin varlığı ile akrilik asit polimerizasyonu üzerinde bazı etkiler görülebilir.

Oluşturulan poliakrilik asidin ortalama moleküler ağırlığı, esas itibarıyla, reaksiyonda kullanılan belirli tuzun miktarına, diğer bir deyişle sabit olan herhangi bir tuzun miktarı arttıkça, molekülün o kadar düşük olmasına bağlıdır.

Suda çözünebilecek kadar düşük ortalama molekül ağırlığına sahip akrilik asit polimerler, suda çözünür peroksit katalizörü içeren bir sulu sistemde akrilik asit monomeri polimerize ederek ve ağırlıkça en az yaklaşık % 0,1 oranında bir alkali metal hipofosfit miktarı ile akrilik asit monomeridir. Daha düşük moleküler ağırlıklı akrilik asit polimerleri istendiğinde akrilik asit monomerinin ağırlığı üzerinden daha yüksek miktarlarda bu tür tuz, örneğin % 2'ye kadar veya daha fazlası kullanılabilir.

Daha önce belirtildiği gibi, ağırlık bazında bakır tuzları, suda çözünür düşük molekül ağırlıklı akrilik asit polimerinin üretimini desteklemek için hipofosfit tuzlarından eldesi daha etkilidir. Örneğin, bakır asetat monohidratın tek başına kullanıldığında, akrilik asit monomerinin ağırlıkça %0.05'ine eşdeğer olan bir miktar, akrilik asit polimerizasyonunu kontrol etmek için suda çözünür bir polimer üretilebilir. Bir bakır tuzu bir alkali metal hipofosfitle birlikte kullanıldığında, bakır tuzu akrilik asit monomeri kadar (% 0.001) küçük bir miktarı teşkil edebilir.

Suda çözelti içinde ve burada açıklanan kontrol maddelerinden herhangi birinin mevcudiyetinde akrilik asitin peroksit katalizli polimerizasyonu tercihen 60 °C atmosferik

basınçta su-akrilik asit çözeltisinin kaynama noktasına kadar olan sıcaklıklarda (101,8 °C) tercih edilir. Basınç reaksiyonlarına başvurularak 101,8°C'den yüksek polimerizasyon sıcaklığı kullanılabilirken, normalde pratik bir avantaj elde edilememektedir. Genel olarak, peroksit katalizörü ve polimerizasyon kontrol ajanı herhangi bir spesifik miktarı için polimer ısı arttıkça, elde edilen akrilik asit polimerinin ortalama molekül ağırlığı azalır. 60°C'nin altındaki polimerizasyon sıcaklıklarında, indüksiyon periyotları artar, aynı konsantrasyonda polimerizasyon kontrol ajanı kullanımından daha yüksek viskoziteli sulu solüsyonlar oluşur, bu nedenle de istenen viskoziteye sahip polimerik üretimini gerçekleştirmek için daha fazla kontrol ajanı gerekir ve monomerin polimer haline dönüştürülmesi veya verimler daha düşük olur.

Polimerizasyon reaksiyonunu tatmin edici bir şekilde gerçekleştirmek için gereken su miktarı, ağırlıkça 100 kısım akrilik asit monomeri başına yaklaşık 200 -900 kısım arasında değişebilir. Tercih edilen oran; suya 28 kısım akrilik asit monomeri için yaklaşık 72 kısım su eklenmesidir. Çünkü elde edilen solüsyonlar daha uygulanabilir ve reaksiyona girmemiş monomerin daha iyi dağılması sağlanır. Böylece, monomer daha kolay bir şekilde katalizör ile temasa sokulur ve böylece polimerizasyonun daha kolay ve çabucak yapılmasını sağlar.

Polimerizasyon reaksiyonunu katalize etmek için reaksiyon sistemindeki peroksit katalizörünün içeriği, istenen reaksiyon hızına bağlı olarak, ağırlıkça % 0,1'den az veya akrilik asit monomerinin ağırlıkça % 1 ila 2'si kadar olabilir.

Polimerleştirmeyi etkilemek için veya polimerle iyi bir dönüşüm elde etmek için sistemin nitrojen ile temizlenmesinin gereksiz bulunmasına rağmen, polimerizasyon gerçekleştirildiğinde indüksiyon süresinin yaklaşık 5 dakikaya düşürülmesinde hafif azot gazı temizlemede etkili olmuştur. 80 °C veya daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Normalde, bu sıcaklık aralığında, indüksiyon için azot altında 0,5 ila 1,5 saat gereklidir. Bununla birlikte, redüksiyon sıcaklıklarında ki reaksiyonda, nitrojen kullanılmasa bile katalizör ilavesi ile hızlanma başlar.

Devam eden örneklerde; 28 parça akrilik asit monomerinin 72 parça suya oranı incelenirse ve öncelikle bu faktörle ilgili sabit bir koşul oluşturarak farklı miktarlardaki etkileri daha spesifik olarak göstermektedir. Alkali metal hipofosfit ve bakır tuzu ile reaksiyona sokulması gereklidir. Esasen aynı nedenden dolayı hidrojen peroksit de tüm örneklerde kullanılırsa ancak akrilik polimerin polimerizasyonu için şimdiye kadar önerilen diğer geleneksel suda çözünür peroksit tipi katalizörler, eşdeğer sonuçlar verir.

Bu tezin amacına baktığımızda, kısmen biyolojik olarak bozunabilen ve isteğe bağlı başka monomerlerin yanı sıra şekerler ve monoetilenik olarak doymamış karboksilik ve

sülfonik asitlere dayanan suda çözünür, asit grupları içeren aşırı kopolimerleri sentezlemek ve sulu sistemlerde etkinliklerini araştırmaktır. Aynı zamanda su sertliğinin olumsuz etkilerini, pigmentler üzerindeki dispersiyon etkisini, yıkama sıvılarında ve boya banyolarında kullanımın yanı sıra, kâğıt ve deri üretiminde yardımcı maddeler kullanılmasını da içerir. Suda çözünebilen polimerlerin bu uygulamalarında, çok değerlikli metal iyonlarının olması önemlidir, suyun sertlik elemanlarının çökmesi önlenir veya pigmentler düşük bir viskozitede yüksek bir konsantrasyonda dağıtılır. Suda çözünebilen polimerlerin ekolojik kabulünü arttırmak için, biyolojik olarak bozunabilir ürünler üretmek oldukça önemlidir.

Genel olarak, yukarıda bahsedilen uygulamalarda teknik olarak kullanılan polimerlere baktığımızda ya düşük bir bozunabilirliğe sahiptir ya da hiç bozunmazlar. Atık su arıtma tesislerinde, bu polimerlerin büyük bir miktarı, tortu ile adsorbe edilerek sabitlenir ve böylece sulu sistemden arındırılır. Polisakkaritler, biyolojik olarak bozunabilirliklerine göre mükemmel polimerlerdir, fakat uygulama teknolojik özellikleri yetersizdir. Bu nedenle, polisakkaritlerin özelliklerinin modifikasyon yoluyla geliştirilmesi için çaba sarf edilmiştir; örneğin karboksil gruplarının oksidasyon ile birleştirilmesi çeşitli çalışmalarda karşımıza çıkmaktadır. Bu şekilde modifiye edilmiş polisakkaritin kalsiyum bağlama kapasitesi geliştirilir, ancak sentetik polikarboksilatlar seviyesine hala gelememiştir. Polisakkarit bir yandan kalsiyum bağlama kapasitesini kazanırken diğer yandan orijinal biyo-bozunabilirliğinin bir kısmını kaybeder. Karbohidratların ve monomer içeren doymamış karboksil gruplarının aşırı kopolimerizasyonu, en azından kısmen ayrışabilen suda çözünür polimerlerin sentezine bir alternatif sağlar.

Alkalın solüsyonlarda enolat oluşturabilen monosakkaritlerle doymamış karboksilik asitlerin kopolimerleri daha önce alınmış bir patent den (DE 37 14 732 C2) bilinmektedir. Kısmen biyolojik olarak parçalanabilirler ve CaCO_3 bağlama kapasiteleri ticari poliakrilatlar kapsamındadır. Glukoz, fruktoz, mannoz, maltoz, ksiloz ve galaktoz, enolat oluşturabilen yararlı monosakkaritlerdir. Üretim tekniği pahalı ve karmaşıktır çünkü bu üretim sürecinin nihai ürünü, asit çökeltmesinden kaynaklıdır. Orijinal polimer çözeltisinden kaynaklanan çökelti değildir. Bu da çökeltilmiş polimerin kolayca ayrılabilir katı bir formda ortaya çıkmadığını aksine ince ve zor şekilde izole edilebilen bir çökelti olarak meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

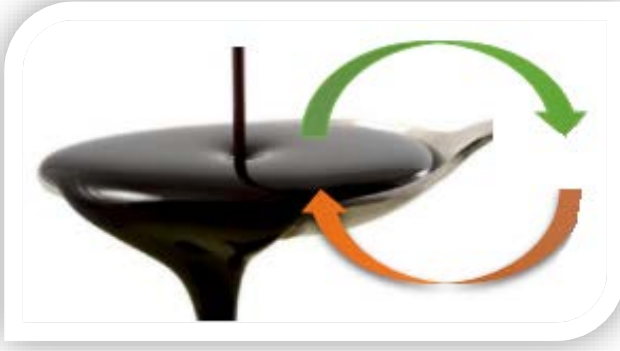
Literatüre bakıldığında fiyatı daha düşük olan disakkaritlerin bu konu üzerinde hiç kullanılmadığını görmekteyiz. Doymamış mono ve dikarboksilik asitlerin bir kombinasyonu ile mono, oligo veya polisakkaritlerin radikal olarak başlatılmış aşırı kopolimerleri kısmen biyolojik olarak parçalanabilir. Aşırı polimerlerinin, doymamış mono ve dikarboksilik

asitlerin bilinen sakkarid içermeyen polimerlerinininkiyle karşılaştırıldığında, tekstil deterjanlarında kabuklanmayı engelleyici etkide benzer, hatta daha üstün olduğu belirtilmektedir.

Bu tez çalışmasındaki hedef nokta, dekarboksilasyona tabi tutulan monomerlerden sakınarak basit bir teknik işlem vasıtasıyla berrak, suda çözülebilen sakkarit içeren aşı kopolimerlerinin üretilmesidir. Burada sözü edilen aşı kopolimerleri geliştirilmiş bir biyo-bozunabilirliğe sahiptir ve bu durum; kompleks çok değerli metal iyonlarının özelliklerine göre artan bir verim sağlar. Buna ek olarak, su sertliği için iyi birer inhibitördür ve sulu sistemlerde bulunan maddeler için yeterli özellikleri taşırlar.

1.3. Melas üretimi ve kullanım alanları

Melas şeker fabrikalarında şeker pancarı ve şeker kamışı üretiminde fabrikasyon kademesinde şekerin fabrikasyona geri alınamayan son şurubuna verilen addır. Bu madde genellikle enerji sektöründe kullanılmaktadır. Türkiye’de ekim alanı ve üretim miktarı açısından oldukça önemli bitkilerden biri şekerpancarıdır. Şeker pancarı şuruplarından, fabrikalarda, ekonomik mümkün olduğu kadar fazla kristal şeker alındıktan sonra geri kalan atık maddeye “melas” denilir. Şeker fabrikalarının en fazla artık maddesidir. Renk olarak koyu kahverengi ve viskozitesi oldukça yüksek olan bu sıvının kuru madde içeriği %80’dir. Yapısına baktığımızda % 60’ı şeker, % 20’si organik maddeler ve tuzlardır. Bileşiğin içerisinde, sakkaroz, invert şeker, rafinoz, pektinin parçalanma ürünleri, laktik asit ve azotlu maddeler bulunmaktadır. Fermantasyon hammaddesi olarak, Ethanol üretiminde, direk hayvan yemi, alkollü içkilerde, içilemeyen kalitede endüstriyel tüketim ve ilaç sanayiinde, sirke, hamur mayası, yemlik maya’da, briket kömür imalinde, inşaat harçlarında, kozmetik sanayiinde ve plastik sektöründe ham madde olarak yaygınca kullanılmaktadır. Melasın görüntüsü Şekil 1.12’de verilmiştir.

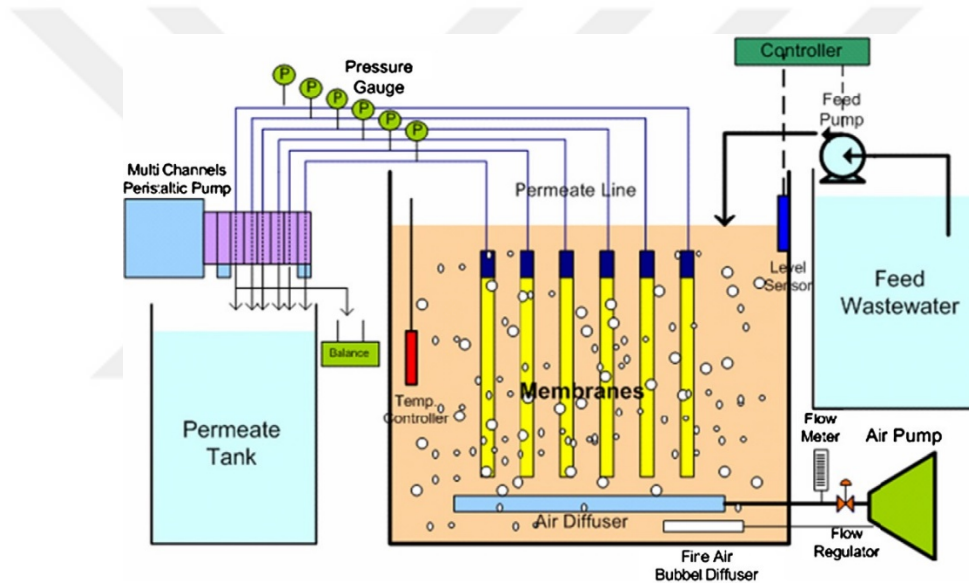


Şekil 1.12 Melasın görünümü

Çalışmanın özgün değerine baktığımızda; bu atık malzemeyi şeker polimeri haline getirerek iyon tutucu ve dispergatör olarak kullanılmasını hedefledik. Tekstil sektöründe önemli bir proses yardımcı malzemesi olarak kullanılan iyon tutucular su sertliğini gideren maddelerdir, sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kompleks oluşturarak, elyafa zarar vermesini ve banyo stabilitesinin bozulmasını önlemenin yanı sıra renklendirme işlemlerinde ise metal iyonlarıyla boyarmadde molekülleri reaksiyona girerek çökmelere, renksizleşmeye, düzgün olmayan boyamalara ve haslık özelliklerinin düşmesine neden olan reaksiyonun gerçekleşmesini de önlemektedir. Yani tekstil proseslerinin olmazsa olması olan iyon tutucular bu tez kapsamında şeker fabrikalarının atığı olan melas ile üretilmesiyle hem dışa bağımlı olan bir ürünün üretimi ülkemiz sınırları içerisinde sağlanacak hem de atık olarak atılan melasın çevre dostu olarak değerlendirilmesi sağlanmış olacaktır.

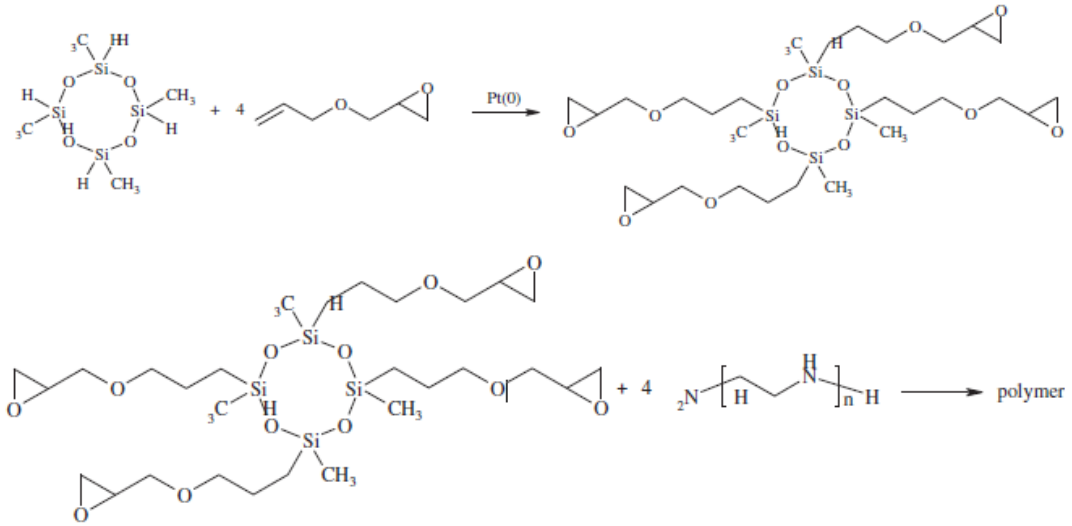
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Muhammad R. B. ve arkadaşları (2011); Laboratuvar yapımı gözenekler içeren melasın esaslı membran biyoreaktörünün (MBR) atık suyun arıtılmasındaki olasılığı ve etkinliğini araştırmıştır. Araştırma iki aşamada gerçekleştirilmiştir; birincisi kesikli besleme işlemi ve ardından ikinci sürekli MBR işlemi. Sonuç olarak KOİ, toplam nitrojen (TN) ve rengin sırasıyla %80, %90 ve %30'dan fazlasının çıkarıldığını göstermiştir. Membran gözenek boyutunun trans membran basıncı (TMP) oluşumu üzerinde açık bir etkisinin olduğu saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve Fourier dönüştürülmüş kızılötesi (FT-IR) analizleri, membran kek tabakası ve aktif çamur arasında organik bileşenlerde önemli bir farklılık göstermemiştir (Şekil 2.1) [25].



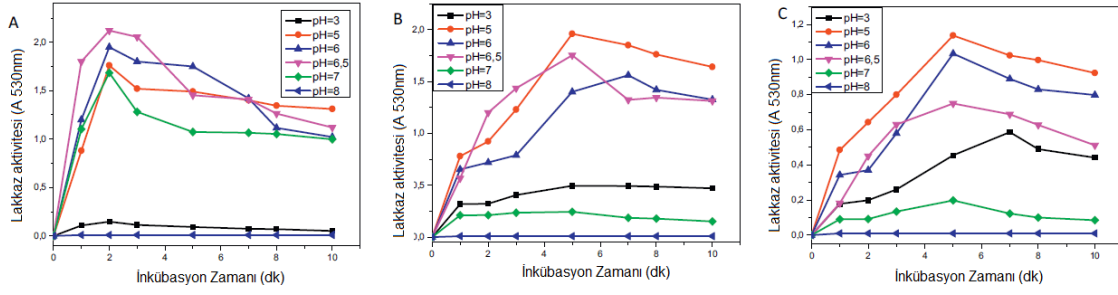
Şekil 2.1 HT-MBR sisteminin şematik diyagramı

Gierczyk B. ve arkadaşları (2011); Poliamin açık uçlarına dayanan ve mükemmel iyon bağlama kapasitesine sahip bir grup yeni, geçiş metali katyon süpürücüler sentezlediler (Şekil 2.2). Yapıları ve metal iyonlarıyla komplekslerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Daha sonra katyon bağlanmasının izotermi ve bu işlemin kinetiği incelemişlerdir. Elde edilen malzemelerin ayrıca termal yöntemlerle karakterizasyonunu yaparak raporlamışlardır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Poliamin sentez aşamaları

Georgiou R. P. ve arkadaşları (2016); Bu çalışmada laktaz, alümina veya kontrollü gözenekli cam kaplanmamış partiküller üzerinde kovalent olarak immobilize etmişlerdir. Immobilize verimi (IY) sırasıyla %87,5 ve %69 olarak bulunmuştur. Her iki destek üzerindeki immobilize enzim, pH'a (4–6,5), sıcaklığa (35–60 °C) daha yüksek tolerans göstermiş ve 80 °C'de başlangıç aktivitesinin sırasıyla %55 ve %80'ini koruyan gelişmiş termostabilite göstermiştir. Hareketsiz ve serbest laktaz için K_m ve V_{max} kinetik parametreleri belirlenmiştir. Hareketsizleştirilmiş laktaz, operasyonel stabilite göstermiştir. Cam ve alümina üzerinde immobilize laktaz ile 48 saat sonra simüle edilmiş melas atık sularının bozunması sırasıyla %74 ve %71'e ulaşmıştır. Kuru maya atıklarının cam üzerinde hareketsizleştirilmiş laktaz tarafından bozunması, %1 v/v melanoidin çözeltisi için pH 4.5 ve 28 °C'de %68'e ulaşmıştır. Alümina boncukları üzerinde laktaz hareketsiz hale getirildiğinde ve cam boncuklar, her iki durumdada, dört döngü katalizli melanoidin renk giderme reaksiyonunu gerçekleştirebilmiştir. Bu çok önemli ve düşük maliyetlidir; endüstrilerin, hareketsizleştirilmiş enzimin aynı materyali ile birçok kez tek bir renk giderme sürecini çalıştırabilmesine izin verir. Melanoidin konsantrasyonu ne kadar düşükse etkinlik o kadar fazladır. Bu nedenle, bu desteklerdeki immobilize laktaz, yüksek ekonomik değere sahip enzim takviyeli işlemler de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamaların geliştirilmesi için olarak sunmuştur (Şekil 2.3) [26].



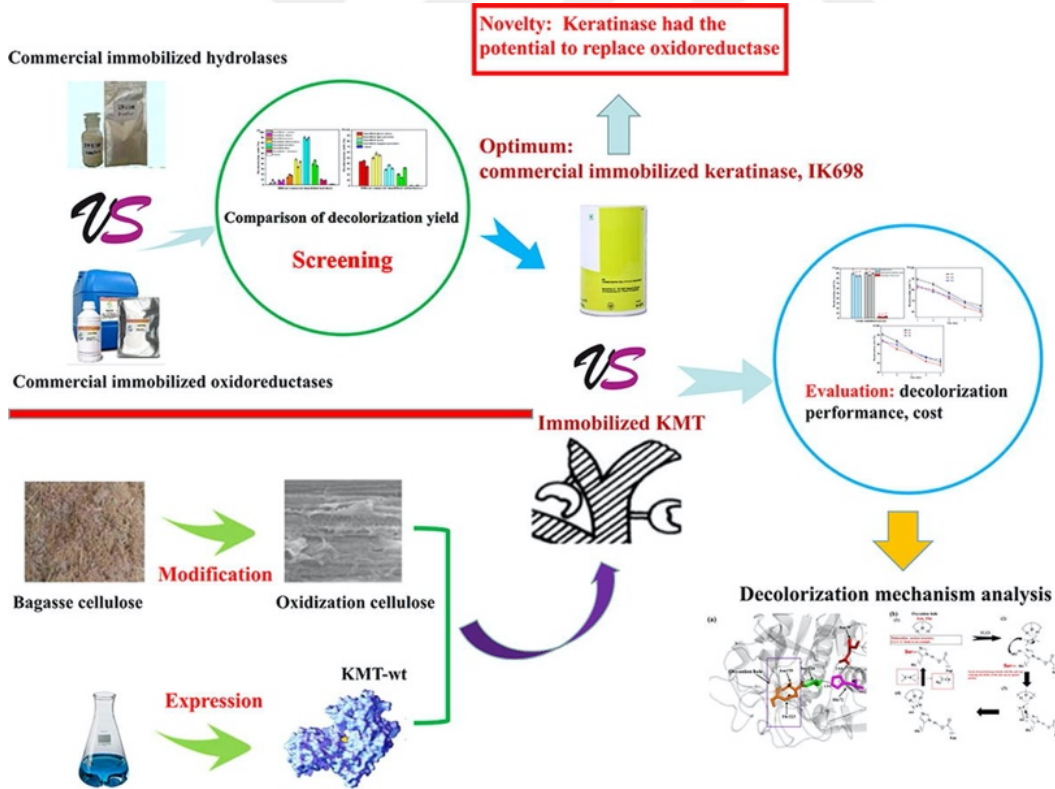
Şekil 2.3 Lakkazın inkübasyon zamanına bağlı farklı pH’larda Aktivitesi

Sağır E. ve arkadaşları (2018); Şeker pancarı melasından biyohidrojen üretimini, YO_3 kullanarak araştırmışlardır. Hem iç hem de dış koşullarda uzun süreli hidrojen üretimi için panel tipi fotobiyoreaktör (1.4 L) kullanılmıştır. Başlangıç melas konsantrasyonunun hidrojen üretimi, verimi ve üretkenliği üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. İç mekan çalışmaları, melastaki başlangıç sakkaroz konsantrasyonunun, hidrojen üretiminin inhibisyonunu önlemek için 20 mM'nin altında tutulması gerektiğini ortaya koymuştur. En yüksek hidrojen üretkenliği $0.64 \pm 0.06 \text{ mmol H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ve $12.2 \pm 1.5 \text{ mol H}_2/\text{mol}$ sakkaroz verimi 20 günlük çalışma boyunca iç mekanlarda elde edilmiştir. Açık havada, doğal açık hava koşullarında ardışık 10 tekrarlı olmak üzere 40 gün boyunca hidrojen üretimi devam etmiştir. Dış ortam koşullarında, maksimum hidrojen üretkenliği ve verimi sırasıyla $0.79 \pm 0.04 \text{ mmol H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ve $5.2 \pm 0.4 \text{ mol H}_2/\text{mol}$ sukroz olmuştur. Bu sonuçlar, önerilen sistemin büyük ölçekli doğal koşullarda melastan biyohidrojen üretimi için umut verici olduğunu göstermektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Dış ortam koşullarında fotobiyoreaktörlerin bir fotoğrafı

Zedong Z. ve arkadaşları (2019); Ticari hareketsizleştirilmiş hidrolazların melas atık sularının renk giderimindeki yeteneklerini incelemiştir. Ticari hareketsizleştirilmiş keratinaz, test edilen tüm ticari immobilize enzimler arasında en yüksek renk giderme verimini (%86,6-91,1) elde etmiştir. Hareketsizleştirilmiş keratinaz, melas atık suyunun rengini gidermek için hareketsizleştirilmiş oksidoredüktazın yerini alma potansiyeline sahipti. Modifiye edilmiş selüloz üzerinde hareketsizleştirilmiş *Meiothermus taiwanensis* WR-220'den (KMT) gelen keratinaz, %84.7 - 90.2'lik bir renk giderme verimi elde edilmiş ve 5 gün boyunca sürekli olarak renklendiricilerin %60,2–65,6'sını ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) %61,4–69,8'ini kaldırmıştır. Hareketsizleştirilmiş KMT-wt, ağartma melas atık suyunda ticari immobilize keratinaz ile benzer performansa sahip olduğunu ve daha düşük maliyetli olduğunu göstermiştir. Son olarak, keratinaz tarafından konjuge sistemi yok etmek için doymamış bağları katalize eden ek reaksiyonun, melanoidinlerin kromojenik grubunu zayıflattığını doğrulamıştır. Bu çalışma melas atık sularının endüstriyel renk gideriminde kullanılabileceği doğrulanmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Ticari immobilize hidrolazların melas atık sularının renk giderimindeki yetenekleri

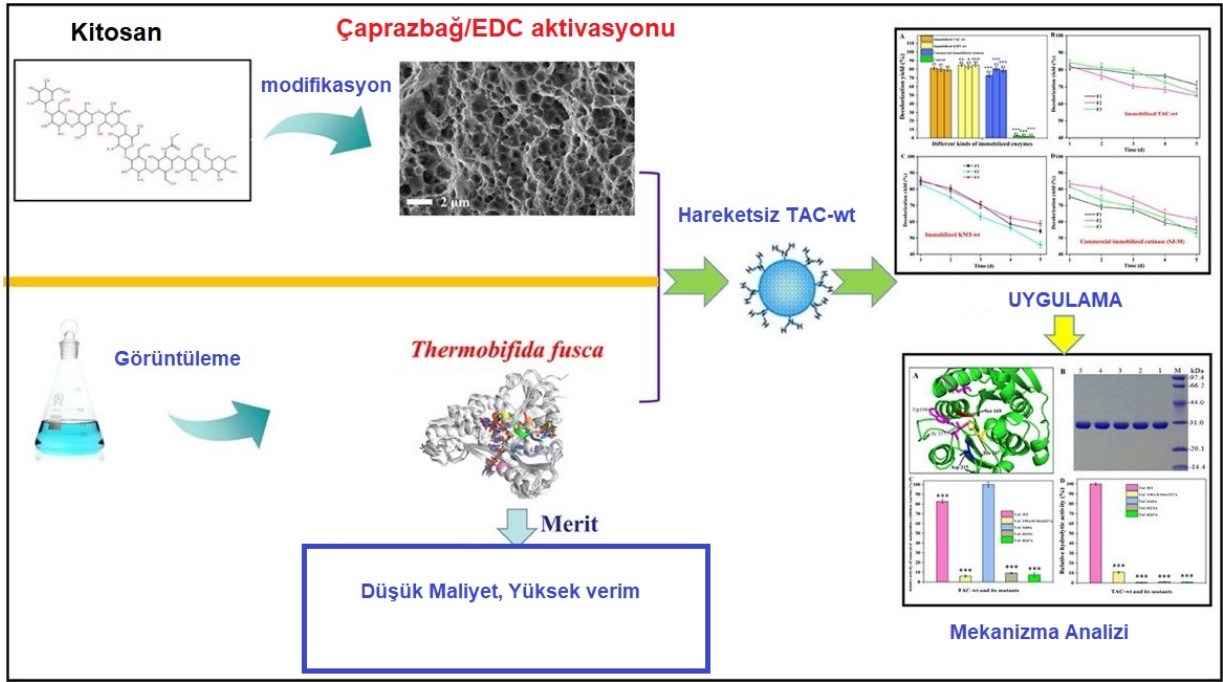
Patil S. ve arkadaşları (2020); Atık su arıtımı için karbon kompoziti birleştirmede yenilikçi, basit, ölçeklenebilir ve çevre dostu bir yaklaşım sunmuşlardır. Bu çalışma, düşük

termal koşullar altında basit karıştırma ve tavlama yoluyla deniz kumu (SS) üzerinde melas türevi karbon levhalarını (CS) başarılı bir şekilde tasarlamışlardır. Ayrıca, karbon levha deniz kumu kompozitinin (CS-SSC) tasarımı, şeker kamışı endüstrisinin ana ve çevre dostu yan ürünü olan bol miktarda bulunan SS ve melas kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan CS-SSC, kirleticilerin doğrudan tekstil atıklarından uzaklaştırılması için pratik olarak uygulanmıştır. Basit bir sentez prosedürü ile büyük stabilite ve olağanüstü rejenerasyon kapasitesi ile birlikte mükemmel MB giderme verimliliği, CS-SSC'yi endüstriyel atık su arıtma alanında pratik uygulama için uygun bir adsorban haline getirilmiştir. Sonuç olarak, endüstriyel ve belediye alanlarında atık su arıtımı için büyük ölçekte doğrudan kullanılabilir olduğu, yenilenebilir ve çevre dostu hammadde kaynağından doğa dostu adsorbanların sentezi için umut verici alternatif bir metodoloji olduğu, sürdürülebilir ve daha yeşil teknoloji için önemli bir başarıya katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2.6).



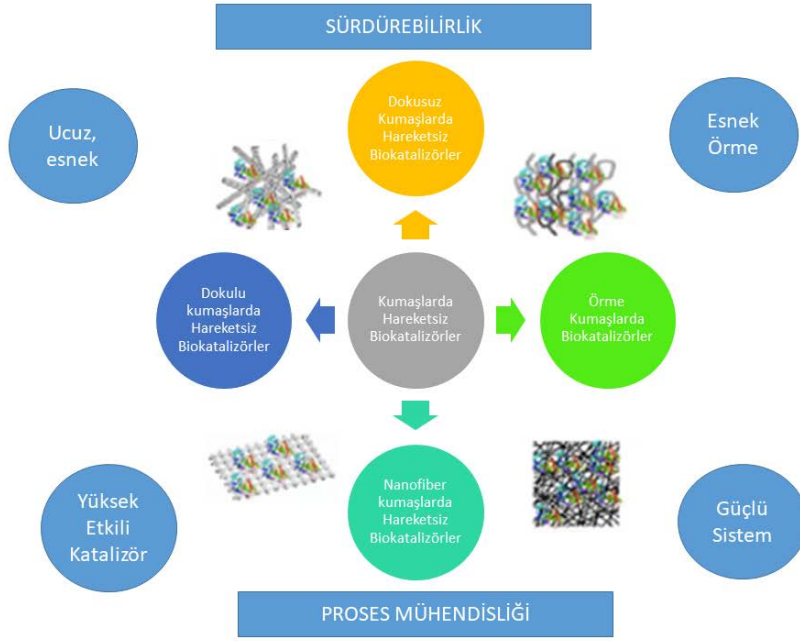
Şekil 2.6 CS-SSC Sentez Şeması

Zhang Z. ve arkadaşları (2021); melas atıksuyunun renk gideriminde kütinazın etkinliğini araştırmışlardır. Thermobifida alba kaynaklı termofilik kütinaz, renklendiricilerin %76,1-78.2'sini elimine ederek ve test edilen tüm kütinazlar arasında en yüksek renk giderme verimini sergilemiştir. Thermobifida alba'dan elde edilen kütinaz, uygun fiyatlı ve verimli bir modifiye kitosan taşıyıcı üzerinde immobilize edildi ve %79.3 - 81.2'lik bir renk giderme verimi elde edildi. Bu kütinaz, pigmentlerin %66.3 - 71.1'ini uzaklaştırmıştır olup, KOİ ve BOİ5'i sürekli ve etkili bir şekilde uzaklaştırdığı da gösterilmiştir. Diğer enzimlerle karşılaştırıldığında, Thermobifida alba'dan elde edilen immobilize kütinaz, düşük maliyetli olma avantajına sahip ve yüksek bir ekspresyon seviyesine ve aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, Thermobifida alba'dan kütinaz ile bir ekleme reaksiyonu yoluyla konjuge melanoidin sisteminin yok edilmesiyle meydana gelen renk gidermeyi doğrulamıştır. Sonuç olarak bu çalışma melas atık suyunun enzimatik renk giderimi için daha pratik ve verimli bir yaklaşım oluşturmuştur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Kitosanın EDC aktivasyonu

Morshed M. N. ve arkadaşları (2021); Hem doğal hem de sentetik kaynaklardan elde edilen çeşitli lifli tekstil türleri, biyokatalizörlerin immobilizasyonu için uygun destek materyali olarak incelenmiştir. Mukavemet, ucuzluk, yüksek yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, gözenek boyutu, çeşitli formlarda bulunabilirlik ve basit hazırlama/işlevselleştirme teknikleri, tekstilleri çeşitli uygulamalar için birincil seçim haline getirmiştir. Tekstilde biyokatalizör immobilizasyonundaki artan ilerlemeyi ele alan bu çalışma, atık su arıtımında hazırlık, ilerleme ve uygulama terimlerine dayalı olarak bu konu hakkında ilk ayrıntılı genel bakışı sunulmuştur. Tekstilde immobilize biyokatalizörlerin gerekliliğinin temel nedeni ve potansiyel hazırlama yöntemleri tespit edilmiş ve tartışılmıştır. immobilize tekstil biyokatalizörlerinin genel ilerlemesi ve performansları, tekstil formuna, katalitik aktiviteye ve çeşitli etkileyen faktörlere dayalı olarak incelenmiş ve özetlenmiştir. Bu inceleme ayrıca, çeşitli sürdürülebilir ve çevre dostu kimya uygulamalarında bu tür hareketsizleştirilmiş biyokatalizörlerin yaygın kullanımını artıracabilecek potansiyel zorlukları ve gelecekteki düşünceleri vurgulanmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Tekstil Ürünlerinde Hareketsiz Biyokatalizörler

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

Çözülmüş veya dağıtılmış polimer, tekstil üretiminde bir yapıştırıcı olarak, yapıştırıcılarda bir bağlayıcı madde olarak veya akrilik boyalarda bir film oluşturuucu bileşen olarak kullanılmak üzere işlenebilir. Polimerizasyon, monomer olarak adlandırılan nispeten küçük moleküllerin, polimer olarak adlandırılan çok büyük bir çatlak veya ağ molekülü üretmek için kimyasal olarak birleştirildiği bir işlemdir. Monomer moleküllerinin hepsi aynı olabilir ya da iki, üç hatta daha fazla farklı bileşiği temsil edebilir. Polimerleri daha küçük ve daha basit moleküller içeren maddelerden ayıran, elastiklik, yüksek gerilme mukavemeti veya lif oluşturma yeteneği gibi, bazı benzersiz fiziksel özelliklere sahip olan bir ürünü yapmak için genellikle en az 100 monomer molekülü birleştirilmelidir; Genellikle binlerce monomer birimi, bir polimerin tek bir molekülüne dâhil edilir. Monomerler arasındaki kararlı kovalent kimyasal bağların oluşumu, çok sayıda molekülün zayıf moleküller arası kuvvetlerin etkisi altında biriktiği kristalizasyon gibi diğer işlemlerden ayrı olarak polimerizasyonu belirler.

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma kapsamında kullanılan başlıca kimyasallara ait kimyasal listesi Çizelge 3,1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Akrilik asit	$C_3H_4O_2$	Merck
SMS	$C_4H_7SO_3Na$	Merck
Melas	$C_6H_{12}NNaO_3S$	Kayseri Şeker
Sodyum Hidroksit	$NaOH$	Merck
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	Merck
Sodyumpersülfat	$Na_2S_2O_8$	Merck

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışma kapsamında kullanılan cihazlara ait bilgileri Çizelge 3,2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Kullanılan cihazlar

	Cihaz Adı	Cihazın Markası	Cihazın Kullanıldığı Yer
1	Infrared(IR) Spektrofotometresi	Perkin Elmer Specctrum400	K.S.Ü., ÜSKİM, K.Maraş.
2	UV-VİS Spektrofotometresi	Perkin ElmerLambda 45	K.S.Ü., Kimya Bölümü, K.Maraş.
3	Elementel Analiz:	LECO CHNS-932	K.S.Ü., ÜSKİM, K.Maraş.
4	Erime noktası tayin cihazı	Elektrothermal LTD 9200	K.S.Ü., Kimya Bölümü, K.Maraş.
5	pH Metre	Jeol Neoscope	K.S.Ü, ÜSKİM, Kahramanmaraş.
6	SEM-EDX	Zeiss EVO LS10 SEM	K.S.Ü, ÜSKİM, Kahramanmaraş
7	XRD	Rigaku Ultima IV	Yıldız Teknik Üniv. Merkez Lab. İstanbul
8	Manyetik Karıştırıcı	IKA C MAG	K.S.Ü, ÜSKİM, Kahramanmaraş
9	Optik Mikroskop	Nikon DS-Ri1	K.S.Ü, ÜSKİM, Kahramanmaraş

3.2 Metot

3.2.1 Melasın Saflaştırılması

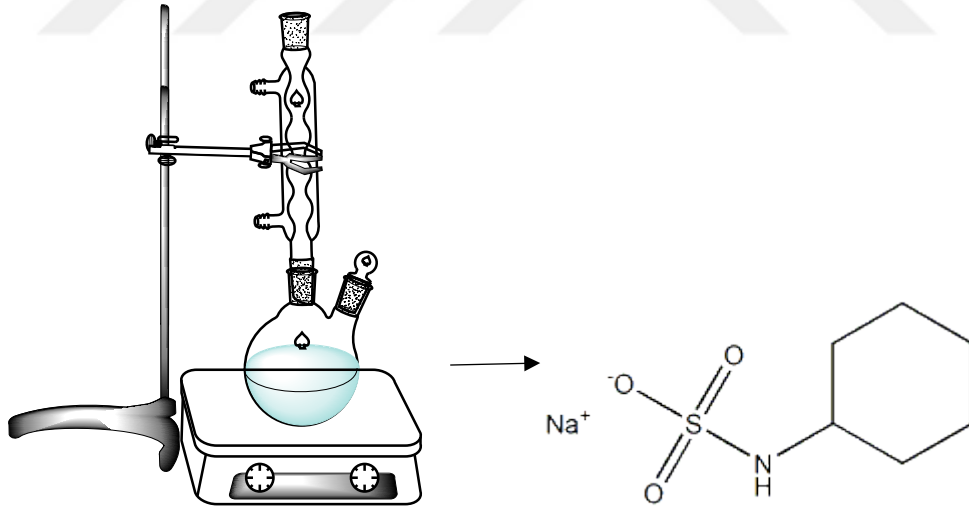
Geri soğutucu takılmış 100 mL’lik bir balon içerisine 100g melas koyuldu ve üzerine 50 mL etilalkol eklendi. Melas-alkol karışımı manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde 80 °C’de yarım saat aynı sıcaklıkla karıştırıldı. Karışım 2 saat kadar oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilerek safsızlıkların etanol fazına geçmesi sağlandı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım içindeki etilalkol uzaklaştırmak için filtre kâğıdından süzülerek AKM (askıda katı maddelerin) filtrasyonu sağlandı. Elde edilen katı madde 100 ml etil alkolden kristallendirildi. Daha sonra HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisin de) şeker içeriği ve

konsantrasyonları belirlendi. Parlak kahve renkli viskoz madde; en.125°C; verim %86 (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Melasın içindeki maddeler

100 g Melas içerisindeki mineraller;		
Mineraller	Miktar (mg)	% (oran)
Ca	205	21
Fe	4.72	36
Mg	242	68
P	31	4
K	1464	31
Na	37	2
Zn	0.29	3

Saflaştırılan melas DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde tamamen çözünmektedir. Erime noktası, elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis sonuçları Şekil 3.1’de verilmiştir



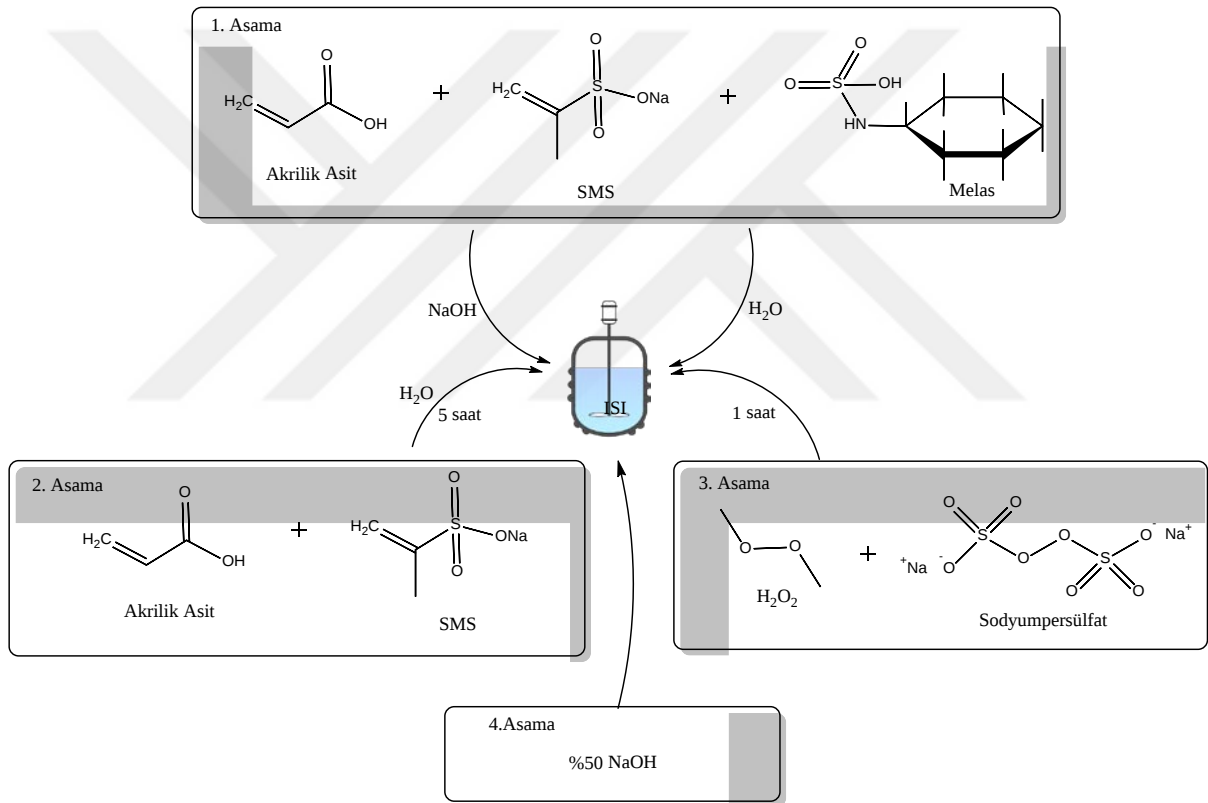
Şekil 3.1 Melasın saflaştırılması

Melas: ($C_6H_{12}NNaO_3S$). Erime noktası: 125°C, Molar kütlesi: 201,219 g/mol, verim: %86, renk: kahverengi. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C 50.39(50.40%), H 11.00(11.00%), N 11.05(11.75%), O 25.98(26.85%). FTIR (KBr): $\nu = 3300$ (OH gerilmesi), 2998 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2892 (aromatik, C-H gerilimleri), 1638 (OH

gerilimi), 1492-1446 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1398-1390 yapısındaki alifatik $\nu(\text{C-H})$, 1274 (OH gerilmesi), 1067 (O-Na).

3.2.2 Melas Esaslı Aşı Kopolimerin Üretim Reaksiyonu (MAP CO, MAP PA)

Bu aşamanın en önemli adımı, laboratuvar tipi reaktörde akrilik asit, melas ve uyumlaştırıcı olarak görev yapacak SMS (sodyum methalil sülfonat) eklenerek basınç altında polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda en önemli adım polimerizasyon derecesinin belirlenmesidir. Bunun için sodyum hidroksit ve su kullanılarak zincir uzunluğu ve polimerin moleküler ağırlığı belirlenmiştir.



Şekil 3.2 Genel Sentez Aşamaları

Polimerizasyon, radikallere ayrılan polimerizasyon başlatıcıları vasıtasıyla başlatılır. Redoks sistemleri ve termal olarak ayrılan radikal oluşturucular veya bunların kombinasyonları, ışınlama ile başlatılabilen katalizör sistemleri de kullanılmaktadır. Her şeyden önce, peroksitler uygun başlatıcılardır, hidrojen peroksit ve bunun peroksit sülfürik asit tuzları ile kombinasyonunu kullanmamızdaki asıl amaç budur. Başlatıcılar, bilinen sodyum indirgeyicilerdir (sodyum persülfat). Bu başlatıcılar polimerizasyon performansına bağlı olarak sürekli veya parçalar halinde değişen pH'lar da eklenecektir. Aşı

kopolimerizasyonu, monomer karışımının bir kısmının hazırlanacağı, polimerizasyonun başladığı ve daha sonra şeker karışımının eklendiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Aşı kopolimerizasyonu sırasında sıcaklık çalışma aralığı; 180°C ve 200°C arasındadır. Kullanılan başlatıcılara bağlı olarak, optimum sıcaklıklar 100°C ile 150°C arasında, tercihen 20°C ile 120°C arasında olabilir. Polimerizasyonu, çözücünün kaynama noktasında azaltılmış veya arttırılmış basınçta gerçekleştirmek için basınç kontrollü laboratuvar tipi reaktör kullanılmıştır. Bunun amacı; polimerizasyonu adyabatik koşullar altında yürütmek ciddi bir avantaj sağlamıştır. Bu durumda polimerizasyon uygun bir şekilde düşük sıcaklıklarda, örn. 25°C'de, serbest bırakan polimerizasyon ısısı ile ulaşılan nihai sıcaklık, kullanılan monomerlere ve konsantrasyon oranlarına bağlıdır ve yeterli bir basınç durumunda safsızlıklar ortadan kaybolur. Üretilen aşı kopolimerlerinin bağlama kabiliyetini arttırmak için maleik anhidrit kullanılmıştır.

Aynı zamanda aşı kopolimerlerinin pigmentler (renk maddeleri) üzerinde iyi bir dispersiyon (dağılım) etkisi vardır. Aşı kopolimerleri dağıtma ve kompleks oluşturuca maddeler olarak kullanılabilir; suda çözünür komplekslerde çok değerlikli metal iyonlarını bağlayarak su sertliğini engellemeye yararlar. Deterjanlarda, temizlik maddelerinde ve yıkama ve boya sıvılarında yardımcı maddeler ve komponentler olarak bulunurlar. Bunun yanında aşı kopolimerleri iyi bir biyo-bozunabilirlik sergilerler, tekstil deterjanlarında, bulaşık yıkama maddelerinde, kireç taşı ve kazan kireç çözücülerinde, su arıtma maddelerinde ve tekstil yardımcı maddelerinde kullanım için son derece uygundur. Aşı kopolimerleri, toz veya granül halinde sulu çözeltide de kullanarak demeler gerçekleştirdik. Bunları bulgu tartışma kısmında irdledik. Diğer bir kullanım alanı da tekstillerin veya tekstil malzemelerinin ön-muamelesi ve terbiyesinde yardımcı maddeler olarak avantajlı bir şekilde kullanılabilirliğidir. Örneğin, pamuklu maddelerin kaynatılmasın da sertleştirici maddeleri bağladıkları ve beraberindeki pamuk veya kirlilik maddelerini dağıttıkları; bunların yeniden birikmesi önleyerek sürfaktanların hareketini desteklediği çalışmalarda Bölüm 4'de yer almaktadır.

Proje kapsamında üretilecek şeker bazlı aşı-kopolimerleri hidrojen peroksit ağartmasında stabilize edici maddeler olarak kullanılır ve eğer stabilize edici silikatlar ilave edilirse, silikat birikmelerini önlerler. Bu polimerler, sürekli ve kesintili yıkama ve boyama çözeltilerine yardımcı madde olarak da kullanılabilir, böylece sabitlenmemiş boya çıkarılır ve yıkama, su ve parçalanma veya sürtünme için iyi haslıklar elde edilir. Polyester lifleri durumunda, polimerlerin dispersif etkisi, boyama işlemini bozan oligomerik polyester

bileşenlerini çözme etkisine sahiptir. Şeker bazlı aşı kopolimerler, doğal ve sentetik elyafların veya tekstil ürünlerinin boyanmasında uygun yardımcı maddelerdir.

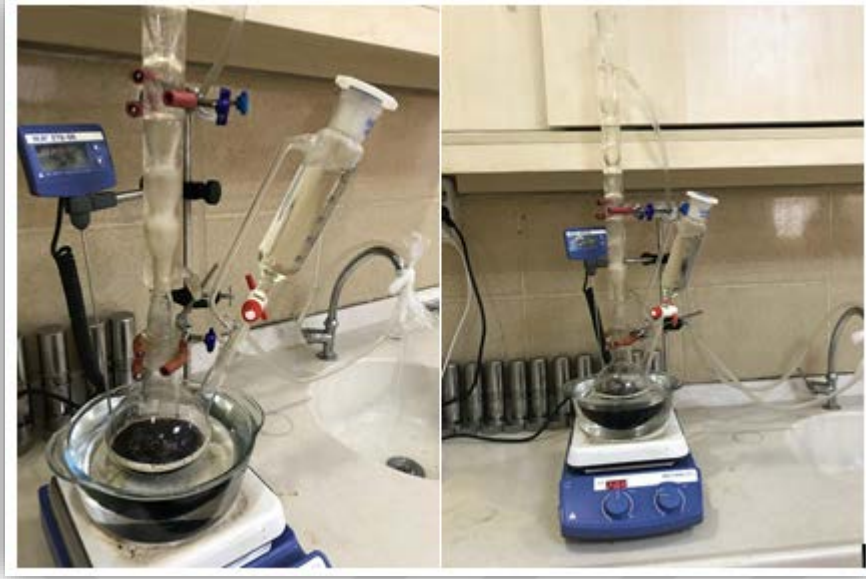
Üretilen aşı kopolimerlerin bir başka önemli özelliği de suyun sertliğine karşı hassas olan, doğal ve sentetik lifler veya tekstil ürünleri üzerinde sabitlenen lif boyutlarını destelemek için uygun katkı maddeleri olmasıdır. Ürünler çok yüksek ekolojik bir kabul görmektedir, çünkü sentezlenen bu polimerler yüksek bir verime sahiptir, bu da düşük konsantrasyonların kullanılmasına ve iyi biyo-bozunabilirliklerine yol açar.

Polimerizasyon reaksiyonları için plot bir işletmede, karıştırıcı, geri akış kondansatörü, termometre, sıvı ve gaz halindeki maddeler için dozajlama mekanizması ile donatılmış 100 kiloluk reaktörde deneme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Ön denemeler ise laboratuvar ortamında aynı donanımlara sahip 1 lt'lik iki boyunlu flasklar da gerçekleştirilmiştir. Ön, ilk örnek denemeleri için kullanılan reçete Çizelge 3.4'de gösterilmektedir. Reaksiyon akış şeması ise aşağıda gösterilmektedir.

Çizelge 3.4 Şeker polimeri eldesin de kullanılan kimyasallar

Şeker Polimeri				
Kullanılan Malzeme	Kullanım Miktarı (mL)			
	I. Deneme (MAP PA)		II. Deneme (MAP CO)	
Akrilik asit	106.5	%20	75	%16
SMS	7,5	%7.1	37	%7.0
Melas	150	%28.4	100	%18.0
Su	42,3	%8.0	120	%16.0
Kostik %50	21.7	%4.1	20	%3.8
Hidrojen Peroksit %30	40	%7.6	100	%17.0
Sodyum persülfat %25	48	%9.1	48	%9.1

İşletme ortamında parlatma testleri yapılabilmesi amacıyla, laboratuvar ortamında sentezlenen numunelerin denemelerinin yapılması için miktarlarının artırılması gerekmektedir. Bu nedenle laboratuvar tipi reaktör kullanılarak ürün miktarları artırılmıştır. Bu amaçla kullanılan örnek reaksiyon Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Ürünün üretimi için laboratuvar tipi reaksiyon düzeneği

MAP PA: Erime noktası: 210°C, yoğunluk 1.13 gr/cm³, verim: %96, renk: açık şeffa sarı, katı madde: % 50 ± 2, İyonik yapı: Anyonik. pH aralığı: 3-12, çözünürlük: H₂O kolay. FTIR (KBr): ν = 3300 (OH gerilmesi), 2998 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2892 (aromatik, C-H gerilimleri), 1638 (OH gerilimi), 1492-1446 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1398-1390 yapısındaki alifatik ν (C-H), 1274 (OH gerilmesi), 1067 (O-Na).

MAP CO: Erime noktası: 219°C, yoğunluk: 1.3 gr/cm³, verim: %92, renk: koyu sarı, katı madde: % 54 ± 2, İyonik Yapı: Anyonik, pH aralığı: 4-12, çözünürlük: H₂O kolay FTIR (KBr): ν = 3300 (OH gerilmesi), 2998 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2892 (aromatik, C-H gerilimleri), 1638 (OH gerilimi), 1492-1446 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 1398-1390 yapısındaki alifatik ν (C-H), 1274 (OH gerilmesi), 1067 (O-Na).

Laboratuvar ortamında 500 mL'lik iki boyunlu bir balonda refluks sistemi kurularak, sıcaklık basınç ve gaz atmosferi ortamı simüle edilmeye çalışarak sentezlemeyi düşündüğümüz kimyasal malzeme için bir ön deneme çalışması yapıldı. Aşı-kopolimerleri hazırlamak için gereken optimum şartları sağlamak bu sistemde oldukça zordur. Fakat sentezlediğimiz malzemeyle yaptığımız testlerin sonuçları bizi cesaretlendirdi. Bu değerleri istenilen seviyenin üstüne çıkarabilmek için laboratuvar tipi bir reaktörde bu uygulamayı yapmak oldukça önem arz etmektedir. Çünkü polimerik bir reaksiyonu başlatmak ve sonlandırmak en önemli iki basamaktır. Reaksiyona giren ürünlerin sıralaması ve ortamın basınç ve sıcaklık değerlerinin sabit ve kabın her bölgesinde eşit olması önemlidir. Bunun

yanında reaksiyona giren malzemelerin tamamen ürüne dönüşerek safsızlıklardan kurtulması da reaktör ortamında gerçekleşmektedir. Bölüm 4’de sentezlediğimiz ürünle ilgili yaptığımız bazı testlerin sonuçları piyasadan temin ettiğimiz akrilik esaslı ticari bir iyon tutucuyla kıyaslanması bulunmaktadır.



Şekil 3.4 Pilot tesiste üretimi yapılan mini reaktör

Genel anlamda üretim aşaması dört basamakta gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki ve en önemli adımı, laboratuvar tipi reaktörde akrilik asit, melas ve uyumlaştırıcı olarak görev yapan SMS (sodyum methalil sülfonat) eklenerek basınç altında polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sodyum hidroksit ve su kullanılarak zincir uzunluğu ve polimerin moleküler ağırlığı tayin edilmiştir.

İkinci aşamada; zincir uzatma işlemine devam etmek için sisteme akrilik asit ve SMS ilave edildi. Bu aşama kondenzasyon (su çıkışı) reaksiyonu olduğundan oldukça yavaş gerçekleştirilmiştir (yaklaşık 5 saat). Ekleme tamamlandıktan sonra polimerizasyon derecesi tekrardan ölçülerek istenilen zincir uzunluğuna ulaşıp ulaşılmadığının kontrolü sağlanmıştır. Üçüncü aşamada sisteme sodyumpersülfat ve hidrojen peroksit ilave edilerek reaksiyonun sonlandırılması basamağına geçilmiştir.

Son aşamada, sistemin pH'sını ayarlamak için damla damla seyreltik sodyum hidroksit ilave edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tezin amacına istinaden biyolojik olarak bozunabilen ve isteğe bağlı başka monomerlerin yanı sıra şekerler ve monoetilenik olarak doymamış karboksilik ve sülfonik asitlere dayanan suda çözünür, asit grupları içeren aşı kopolimerleri sentezlemek ve sulu sistemlerde etkinliklerini araştırmaktır. Aynı zamanda su sertliğinin olumsuz etkilerini, pigmentler üzerindeki dispersiyon etkisini, yıkama sıvılarında ve boya banyolarında kullanımın yanı sıra, kâğıt ve deri üretiminde yardımcı maddeler kullanılmasını da içerir. Suda çözünebilen polimerlerin bu uygulamalarında, çok değerlikli metal iyonlarının olması önemlidir, suyun sertlik elemanlarının çökmesi önlenir veya pigmentler düşük bir viskozitede yüksek bir konsantrasyonda dağıtılır. Suda çözünebilen polimerlerin çevreyle ilgili kabulünü arttırmak için, biyolojik olarak bozunabilir ürünler üretmek oldukça önemlidir. Bu kapsamda öncelikle, dekarboksilasyona tabi tutulan monomerlerden kaçınarak basit bir teknik işlem vasıtasıyla berrak, suda çözülebilen şeker içeren aşı kopolimerlerinin üretilmiştir. Burada sözü edilen aşı kopolimerleri geliştirilmiş bir biyo-bozunabilirliğe sahiptir ve bu durum; çok değerli metal iyonlarının özelliklerine göre artan bir verim sağlar. Buna ek olarak, su sertliği için iyi birer inhibitördür ve sulu sistemlerde bulunan maddeler için yeterli özellikleri taşırlar. Tez kapsamında; altı farklı grupta aşı kopolimerler sentezlenmiştir.

- A. Ağırlıkça %45-96 monoetilen açısından doymamış C3-C10 monokarboksilik asit veya C3-C10 monokarboksilik asitlerin karışımları ve bunların monovalent katyonlarla tuzları, bunlar; akrilik asit, vinilasetik asit, 3-vinilpropiyonik asit, metakrilik asit, crotonik asit, dimetakrilik asit, 2-pentenoik asit, 3-heksenoik asit ve 2-heksenonik asit grupları,
- B. Ağırlıkça %4-55 monosülfonik asit grupları, monoetilenik olarak doymamış sülfürik asit esterleri, vinil fosfonik asit ve bu asitlerin monovalent katyonlarla tuzlarını içeren monoetilen açısından doymamış monomerler, bunlar; vinil, alil ve methallil sülfonik asit ve akrilamin etilpropan sülfonik asit, stiren sülfonik asit ve sülfürik asit esterleri hidroksietil (met) akrilat veya olefinik olarak doymamış alkollerin, örneğin alil ve methallil sülfat ve/veya bunların tuzlarıdır.
- C. Ağırlıkça %0-30 mol başına 2-50 mol alkilenoksit ile modifiye edilmiş suda çözünür, monoetilenik olarak doymamış bileşikler, Bunlar; poliglikol eterler veya isteğe bağlı olarak bir uça kapatılabilen (met) akrilik asit ve (met) alil alkol esterleri, bunların

örnekleri 10 mol etilen oksit ile eterlenmiş bir alil alkolü ve 20 etilen oksit birimi ile bir metoksipoli (etilen glikol) metakrilattır.

- D. Ağırlıkça %0-45 diğer suda çözünür, radikal polimerize olabilen monomerlerdir. İşlevleri nedeniyle monomerlerin moleküler ağırlıklarını arttırıcı özelliği vardır; Bu, daha yüksek bir polimerizasyon derecesi, dallanma ve çapraz bağlama ile elde edilir. Bu nedenle, uygun monomerlerle, kolaylıkla polimerize olabilen ve iki fonksiyonlu çapraz bağlanma ajanı olarak işlev gören iki veya daha fazla etilenik çift bağa sahip olan veya etilen açısından doymamış bir çift bağa ve başka bir fonksiyonel gruba sahip olan monomerlerdir. Bunlar; akrilamid, alil metakrilat ve glisidil metakrilattır.
- E. Ağırlıkça %0-30 su içinde az çözünen veya çözünmeyen, alkil ve hidroksialkil (met) akrilik ester, maleik asidin mono ve dialkil esterinin yanı sıra N-alkil- ve N, N-dialkil (met) akrilamid ve vinilformik asit ester, örneğin; metil-, etil- ve butil (met) akrilatlar, hidroksi etil-, -propil-, -butil (met) akrilatlar, N-metil-, N-dimetil-, N-tert-butil- ve N-oktadesilakrilamid, maleik asit mono- ve dietilesterlerin yanı sıra, üretilen kopolimerlerin suda çözünür olması koşuluyla, vinil asetat ve vinil propionattır.
- F. Toplam karışıma göre (A ila F'nin toplamı), aşı kopolimerinin şeker oranı % 5-60 olacak şekilde ayarlanacaktır.

Tezde kullanılan şekerler, monomerik, dimerik ve oligomerik bileşiklerdir; örneğin doğal olarak oluşan sakkaroz, glukoz ve fruktoz bileşikleri ve bunların karışımları (melas), ayrıca polisakaritlerin asidik ve enzimatik sakarifikasyon ürünleri, mono-, di- ve oligosakaritlerdir. Sakkaroz, glikoz, fruktoz ve nişasta sakkarifikasyonundan (Şekere Dönüştürme) elde edilen ürünler, bulunabilirliği ve uygun fiyatları nedeniyle öncelikle tercihimiz olmuştur. Polimerler, kendi başına bilinen polimerizasyon yöntemlerine göre çözelti veya süspansiyon halinde elde edilmişlerdir.

Sentez aşamalarından sonra, üretilen iyon tutucuların kimyasal açıdan karakterizasyonları ve üretim sırasında ve sonrasındaki testleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşağıdaki plan çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

A. Kimyasal karakterizasyon için; Erime noktası tayini, FTIR, Elemental analiz testleri yapılmıştır.

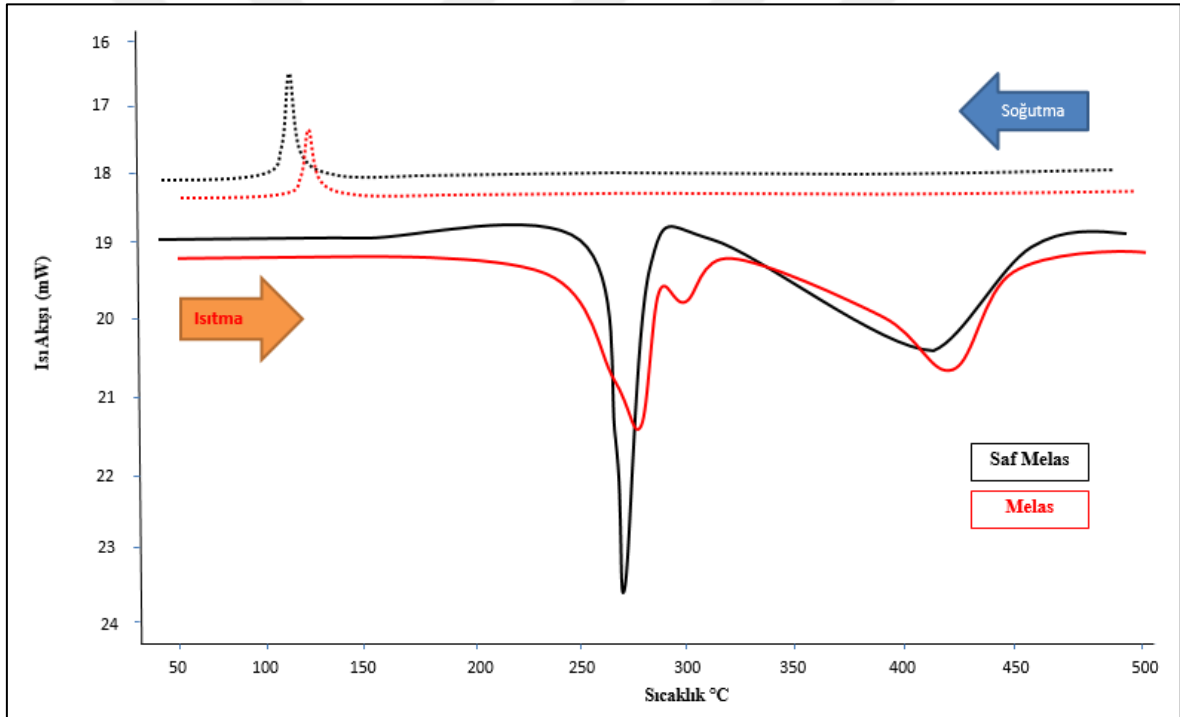
B. Üretim sırası ve sürecinde ise;

- 1. Üretim Sırasındaki Ölçümler;** Aşı kopolimeri reaksiyonu sırasında polimerizasyon derecesi ve polimerizasyonun bitip bitmediği, parçacık büyüklüğü analizi, renk ve pH ölçümleri gerçekleştirilecektir.

2. **Üretim sonrası Ölçümler;** Sentezlenen 2 farklı şeker polimerinin sert suya karşı direncinin belirlenmesi, dağılım testleri, kalsiyum bağlama kapasitesi, biyobozunabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir.
3. **Nihai Kullanıcıda ki testler;**
- i. **Biyobozunabilirlik Testi;** MITI testi: EC kılavuz 84/449 / EWG C5 ve OECD Kılavuz No. 301 B'ye göre STURM-testi ilave bozunma testi olarak kullanılmıştır.
 - ii. **Dağılım Testleri;** üretilen aşı kopolimerlerinin pigmentler üzerinde dispersif etkisini göstermek için, talk (Finntalc C10, OMYA), pH değeri 12.0 olan sulu aşı kopolimeri çözeltilerine %65'lik bir pigment içeriğine kadar karıştırılmıştır, viskozite ölçülmüştür. Anında ve 7 gün sonra, karıştırılabilirlik (1-> 6) derecelendirildi. Tekniğin bilinen durumu olarak POLYSALZ (E) -S / LUMITENGE) -P-T (BASFAG) kombinasyonu kullanılmıştır. Dağıtıcı maddenin eklenmesi, imalatçının tavsiyesini takiben, %0.2 laboratuvar kuru pigment ve POLYSALZQ-S / LUMITENG) -P-T halinde, kuru renkli pigment üzerinde% 0.15 / 1 olmuştur.
 - iii. **Kalsiyum Bağlanma Yeteneğinin Belirlenmesi;** Kalsiyumu bağlayabilme yeteneği, sözde Hampshire testine göre belirlenir, burada polimer, karbonat iyonları varlığında bir kalsiyum asetat çözeltisi ile öğütülür.
 - iv. **Sert Suya Karşı Direncin Belirlenmesi;** Belirli bir miktarda %10'luk bir aşı kopolimeri solüsyonu, 33.6 ° dH = Alman su sertliğine (saf kalsiyum sertliği) sahip bir test suyuna ilave edilir, 5 dakika boyunca bir ısıtma plakasında kaynatılır ve daha sonra netlik, opalesans ve bulanıklık açısından değerlendirilir. Graft kopolimerinin miktarını değiştirerek, sert su litresi başına ürün gramı konsantrasyonu (katı içeriği) belirlenir, yani, daha önceki bulanıklık/ opalesanstan sonra net bir solüsyonun ilk kez ortaya çıktığı konsantrasyondur.
 - v. **Optik beyazlık kontrolü;** Spektrofotometre, Datacolor 800 cihazı ile D65' de 10 ° numunelerin ölçümleri yapılmıştır. Beyazlık değerleri (Berger-Beyazlık) iyon tutucu kullanılan numunenin referans numuneye göre beyazlık değerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

4.1 Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve İyon Tutucuların Hazırlanması

“Yeni Biobozunabilir Şeker Bazlı Aşı-Kopolimerlerinin Üretimi, Sentezi ve Tekstil Sektöründe İyon Tutma Özelliklerinin İncelenmesi” isimli bu çalışmada tekstil sektörü için yeni nesil iyon tutucuların elde etmek için öncelikle şeker fabrikalarının en büyük atığı olan melas, saflaştırılarak giriş hammaddesi elde edildi. Bu amaç için laboratuvar tipi reaktör simüle edilerek reflux sistemi kuruldu. Yaklaşık 2 saatlik kristalizasyon (saflaştırma) işlemine tabi tutuldu ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak saflığı ve erime noktası tespit edildi. DSC eğrisine bakıldığında ticari olarak temin edilen melasın safsızlık içerdiği ve erime noktasının 3 farklı noktada (267, 291, 305 °C) olduğu görülmektedir. Saflaştırmaya tabi tuttuğumuz melasın DSC eğrisi ise tek bir noktada (286 °C) şiddetli pik olarak görülmektedir (Şekil 4.1).



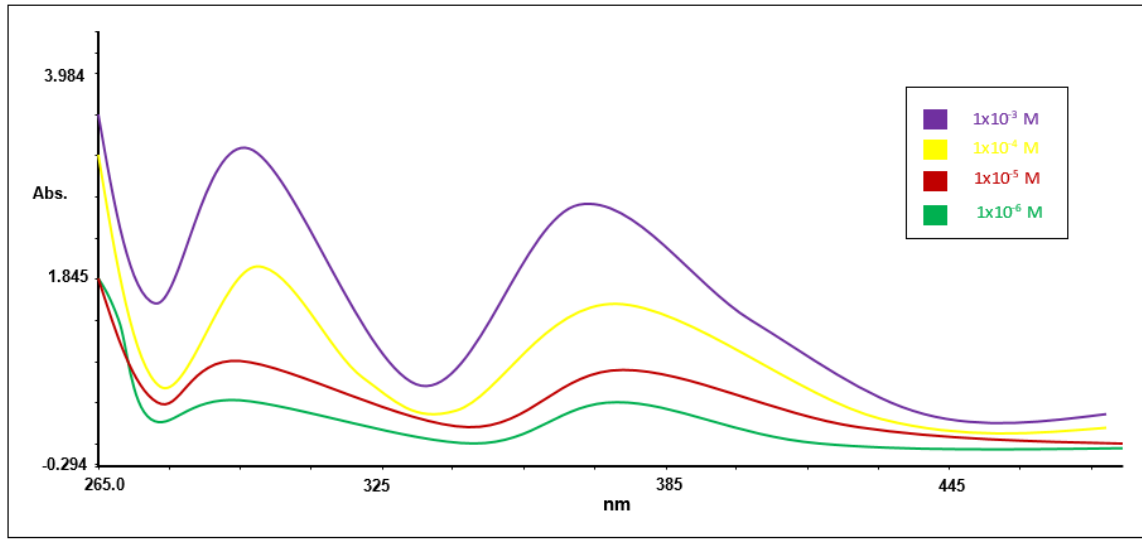
Şekil 4.1 Saflaştırılmış melas ve satın alınan melasa ait DSC eğrileri

Daha sonra akrilik asit ve saflaştırılmış melası uyumlaştırmak için SMS ile reaksiyona sokuldu. Üzerine akrilik asit ve SMS bazik ortamda ve Hidrojen proksit ile yaklaşık 5 saat mini reaktörde karıştırıldı. Bir sonraki aşamada sodyumpersülfat yine Hidrojenperoksit ile karıştırılarak sisteme ilave edildi ve son olarak derişik sodyumhidroksit ilave edilerek karıştırma işlemi sonlandırıldı. Elde edilen malzeme oda sıcaklığına soğutulularak karakterizasyon işlemine devam edildi.

Elde edilen viskoz malzeme 25 °C’de bozunmadan saklanabilecek kadar kararlı bir yapıdadır. Polar çözücülerde (Aseton, EtOH, MeOH, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF, DMSO) kolayca çözünebilirken apolar çözücülerde (n-hekzan ve n-heptan) çözünmemektedir. Melas esaslı aşı-kopolimerin karakterizasyonu analitiksel ve spektroskopik yöntemlerle yapılmıştır.

4.1.1 Sentezlenen Aşı-kopolimerin Uv-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada Melas esaslı aşı-kopolimeri (MAP) hazırlanmış ve Uv-Görünür bölge spektrumları, etil alkol içerisinde 1×10^{-3} - 1×10^{-6} M aralığında ki konsantrasyonunda hazırlanan çözeltileriyle 200-700 nm aralığında incelenmiştir. MAP bileşiğine ait Uv-Görünür bölge spektrumları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 MAP bileşiğine ait Uv Spektrumu

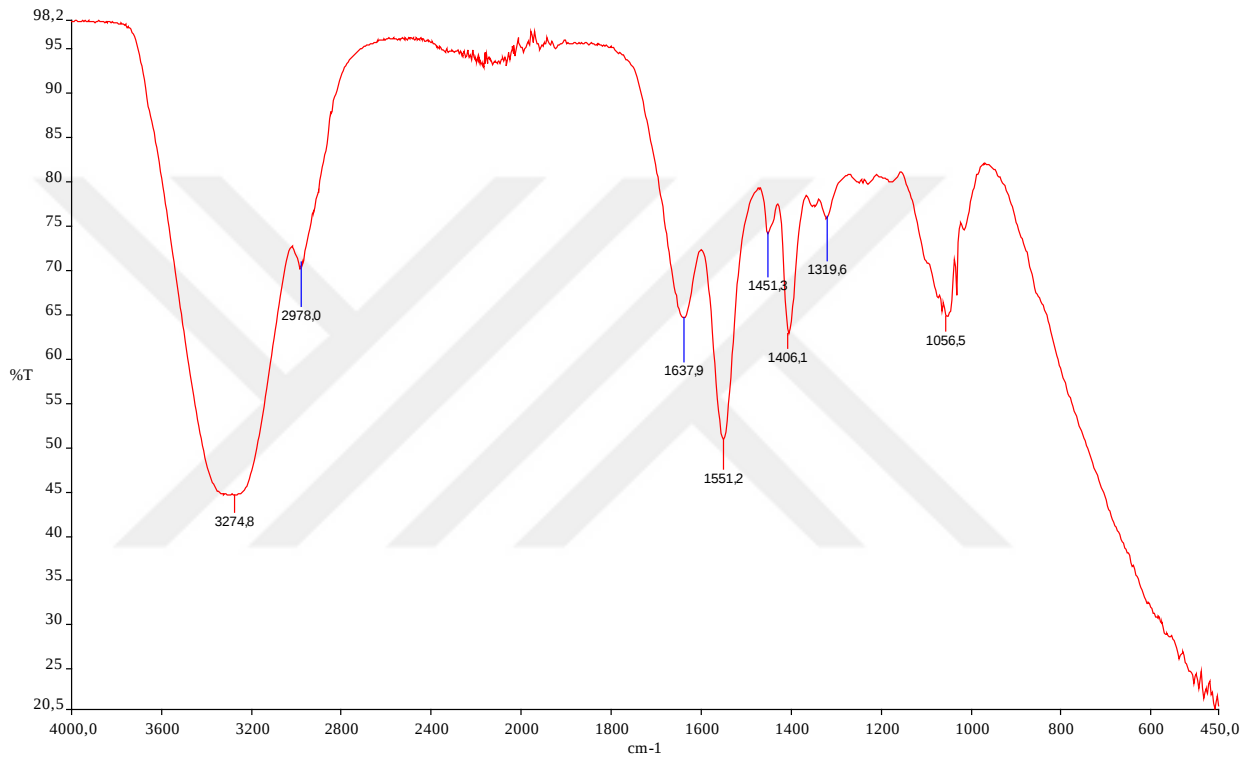
MAP bileşiğinin UV spektrumlarında 318-265 nm aralığında gözlenen bandlar π - π^* geçişlerini gösterirken 428-325 nm aralığındaki bandlar ise n - π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır. MAP bileşiğinin UV spektrumları Çizelge 4.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 MAP bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki dalga boyu (λ) geçiş değerleri

Konsantrasyonlar (M)	λ_{max} (nm)	Geçişler
1×10^{-3}	217, 229, 243, 275, 325	π - π^* , n - π^*
1×10^{-4}	219, 232, 250, 281, 326	π - π^* , n - π^*
1×10^{-5}	221, 235, 253, 289, 329	π - π^* , n - π^*
1×10^{-6}	223, 237, 251, 287, 333	π - π^* , n - π^*

4.1.2 MAP Bileşiğinin FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

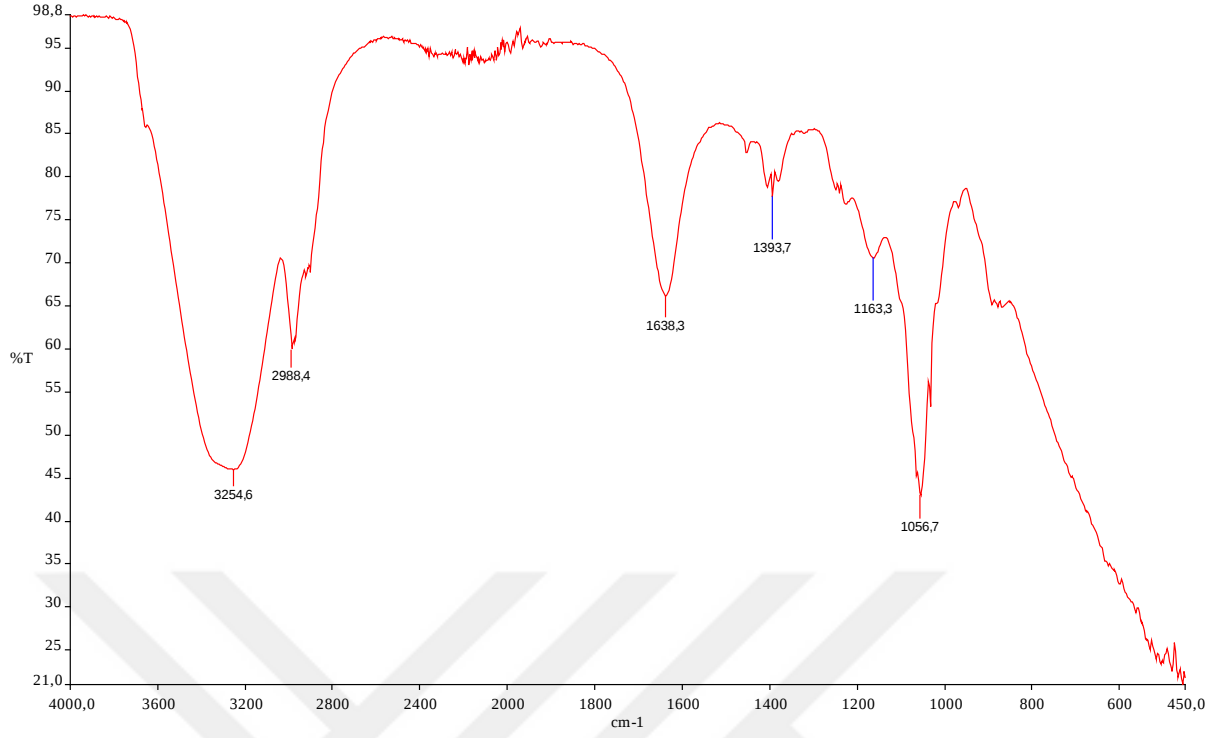
Melas esaslı aşı-kopolimerinin (MAP) FT-IR spektrumu ATR tekniği kullanılarak alınmıştır. Bunun için viskoz malzemeden bir miktar alınarak elmas ATR'de sıkıştırılıp, üzerine kızıl ötesi ışık düşürülmek suretiyle spektrumu incelemiştir. Öncelikle ticari akrilat türevi bileşiğin infrared spektrumu Şekil 4.3'te verilmiş MAP bileşiğine ait spektrum ise Şekil 4.4'de spektral bilgiler ise metod bölümünde verilmiştir.



Şekil 4.3 Ticari iyon tutucuya (TİT) ait infrared spektrumu.

Spektrumdan da görüldüğü gibi 3480-3260 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan band $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 2978 cm^{-1} 'de görülen küçük band ise ticari akrilat esaslı iyon tutucunun yapısındaki sodyum asetat tuzuna bağlı hidrat suyundan $\nu(\text{OH})$ kaynaklıdır. 1637 cm^{-1} 'de gözlenen hafif şiddetli band alifatik $\nu(\text{C-H})$ grubunu göstermektedir. 1551 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli band poliakrilatın omurgasını oluşturan alifatik $\nu(\text{C-H})$ grubunu göstermektedir. 1451-1065 cm^{-1} dalga boyu arasında gözlemlenen bandlar ise pantotenikasite ait (B vitamini) $\nu(\text{N-C})$ gruplarının varlığını göstermektedir.

Cihaza ait kütüphane verileriyle kıyaslandığında (NIST), bileşiğin içyapısını oluşturan moleküllerden %74 'ü poliakrilat, %16'sı D-pantotenik asit, %3 Sodyumasetat trihidrat ve geri kalanı ise su molekülleri olarak belirlenmiştir.

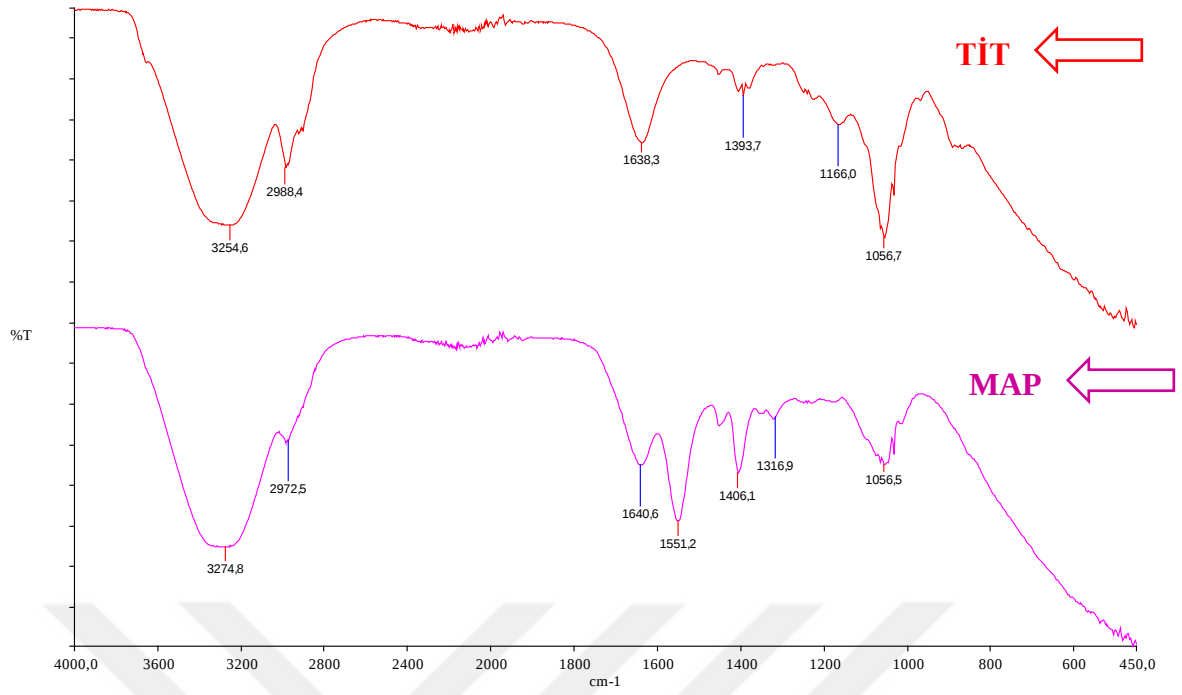


Şekil 4.4 MAP bileşiğine ait infrared spektrumu.

Melas esaslı aşı-kopolimerine ait spektruma baktığımızda ise; 3300-3200 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan band $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 2988 cm^{-1} 'de görülen küçük band ise melas yapısındaki trigliserid şekere ait hidrat suyundan $\nu(\text{OH})$ kaynaklıdır. 1638 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli band alifatik $\nu(\text{C-H})$ grubunu göstermektedir. 1398-1390 cm^{-1} aralığında gözlemlenen üç adet band ise trigliserid yapısındaki alifatik $\nu(\text{C-H})$ grubunu göstermektedir. 1067 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen şiddetli band ise SMS yapısındaki O-Na gruplarının varlığını göstermektedir.

Cihaza ait kütüphane (NIST) verilerine bakıldığında ise yapıda %50 oranında polisakkarit, %16 oranında akrilik asit, %14 SMS, %10 potasyum okzalat, %8 sodyum okzalatve su bileşiği görülmektedir.

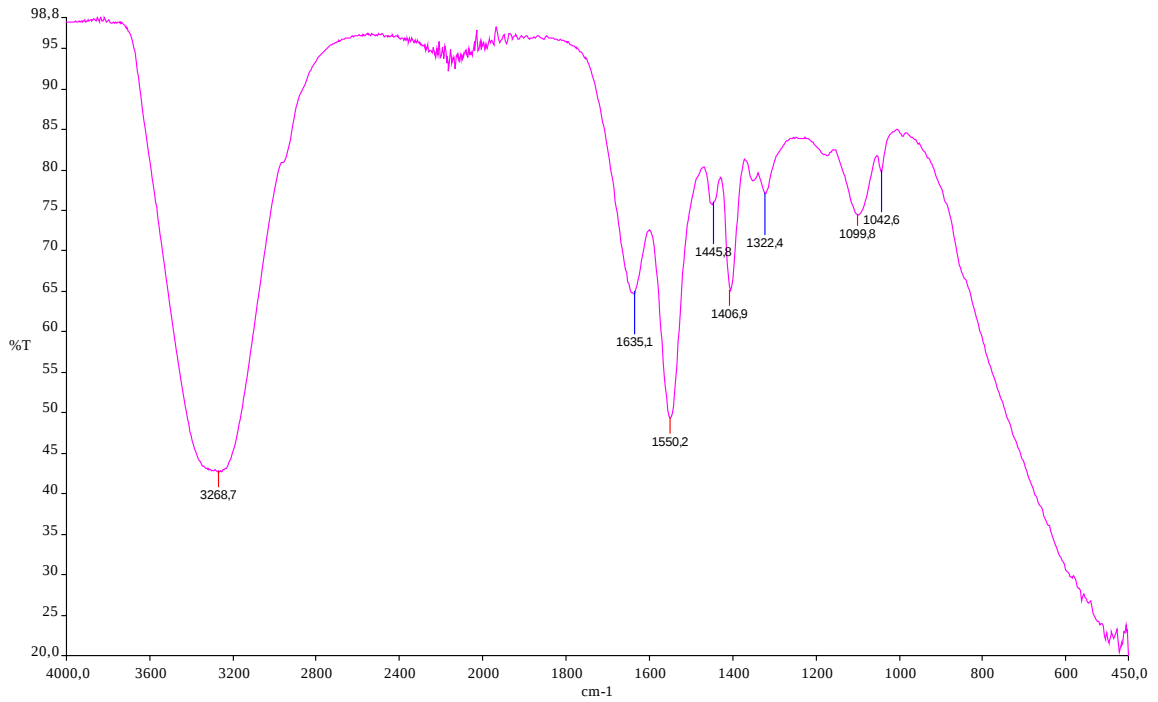
Ticari iyon tutucu (TİT) ve Melas esaslı aşı-kopolimer (MAP) bileşiğinin birlikte kıyasladığımızda ise (Şekil 4.5); genel anlamda saflaştırılmış melasla ürettiğimiz aşı-kopolimer, ticari iyon tutucu bileşiğe göre daha az katkılıdır ve daha saf gözükmektedir. Özellikle, TİT'da ki akrilat yoğunluğuna göre MAP'da ki akrilat içeriği azaldığı için polisakkarit yapılar daha net ortaya çıkmaktadır. Buna ürünün nihai kullanım amacı için oldukça önem kazanmaktadır.



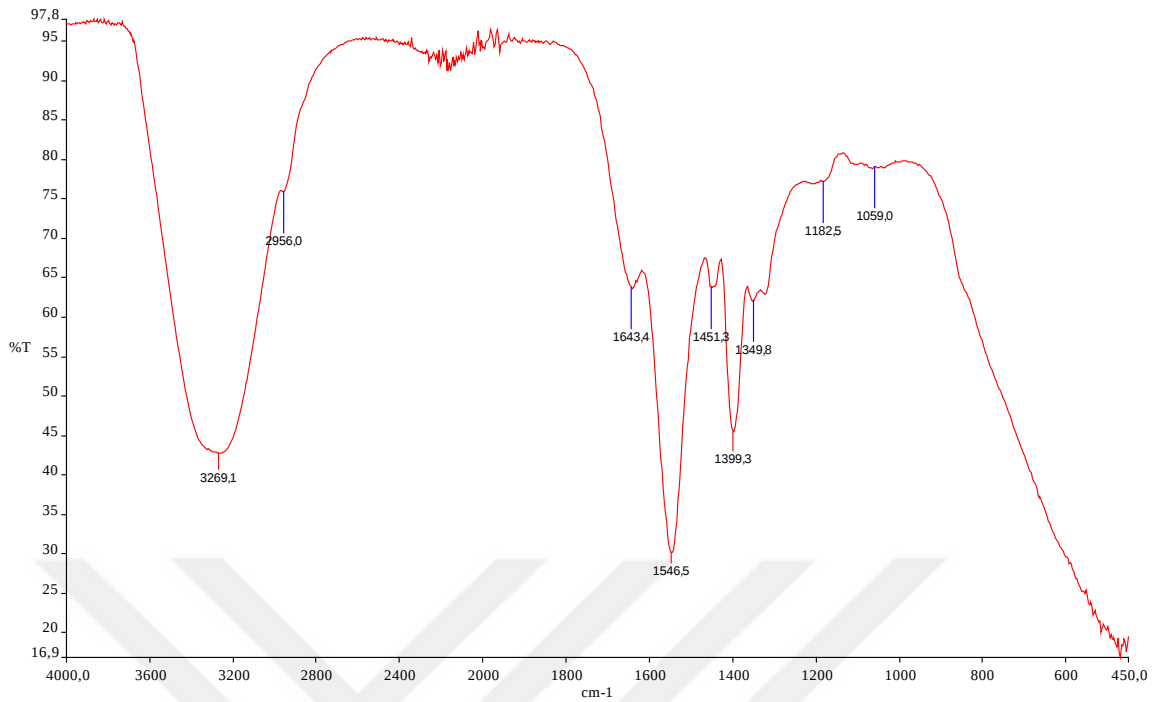
Şekil 4.5 TİT ve MAP bileşiklerinin birleşik FTIR spektrumu

4.1.3 Hazırlanan İyon tutucuların FTIR Test Sonuçları

Hazırlanan iyon tutucuların (MAP PA, MAP CO) FTIR analizleri ATR tekniği kullanılarak incelenmiştir ve bunlara ait FTIR sonuçları şekil 4.6 ve 4.7’de dataları ise metod bölümünde gösterilmiştir.



Şekil 4.6 MAP PA ait FTIR Spektrumları



Şekil 4.7 MAP CO ait FTIR Spektrumları

4.2 Üretim Sırası ve Sürecindeki Analizler

4.2.1. Üretim Sırasındaki Ölçümler ve Sonuçları

4.2.1.1. Polimerizasyon Derecesi

Polimerizasyon derecesi (DP), makromolekül, polimer veya oligomer molekülündeki monomerik birimlerin sayısıdır [27].

Bir homopolimer için, yalnızca bir tür monomerik birim vardır ve sayısal ortalama polimerizasyon derecesi;

$$DP_n \equiv X_n = \frac{M_n}{M_0}$$

Burada; M_n : sayı-ortalama moleküler ağırlıktır ve M_0 monomerin moleküler ağırlık birimidir. Çoğu endüstriyel amaç için, binlerce veya onbinlerce polimerizasyon dereceleri istenilmektedir. Bu sayı meydana gelen polimerin molekül boyutundaki varyasyonu yansıtmaz, sadece monomerik birimlerin ortalama sayısını temsil eder.

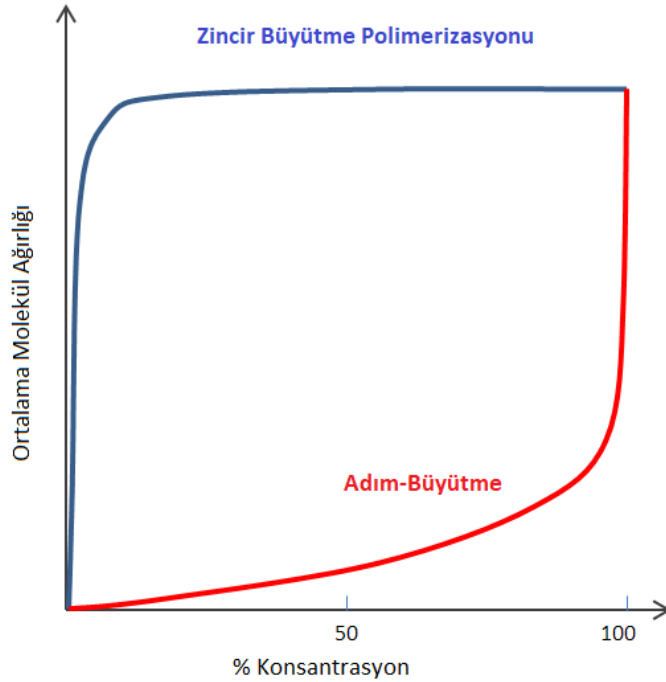
Aşı-kopolimeri gibi basamaklı bir polimerizasyonda, yüksek derecede polimerizasyon (ve dolayısıyla moleküler ağırlık) elde etmek için, Carothers denklemine göre yüksek bir fraksiyonel monomer dönüşümü olan; X_n , p, gereklidir [28, 29].

$$X_n = \frac{1}{1-p}$$

Ancak zincir büyümesi serbest radikal polimerizasyonu için Carothers denklemi geçerli değildir. Bunun yerine reaksiyonun başlangıcından itibaren uzun zincirler oluşur. Uzun reaksiyon süreleri polimer verimini arttırır, ancak ortalama moleküler ağırlık üzerinde çok az etkisi vardır.[8] Polimerizasyon derecesi, başlatılan zincir başına polimerize edilen ortalama monomer molekülü sayısı olan kinetik zincir uzunluğu ile ilgilidir [30]. Bununla birlikte, genellikle birkaç nedenden dolayı kinetik zincir uzunluğundan farklıdır:

- Zincir sonlandırma, polimerizasyon derecesini iki katına çıkaran iki zincir radikalının rekombinasyonu ile tamamen veya kısmen meydana gelebilir.
- Monomere zincir transferi, aynı kinetik zincir için (reaksiyon adımlarının) yeni bir makromolekül başlatır, bu da polimerizasyon derecesinin azalmasına tekabül eder.
- Çözücüye veya başka bir çözünen maddeye zincir transferi (bir değiştirici veya düzenleyici) ayrıca polimerizasyon derecesini de azaltır.

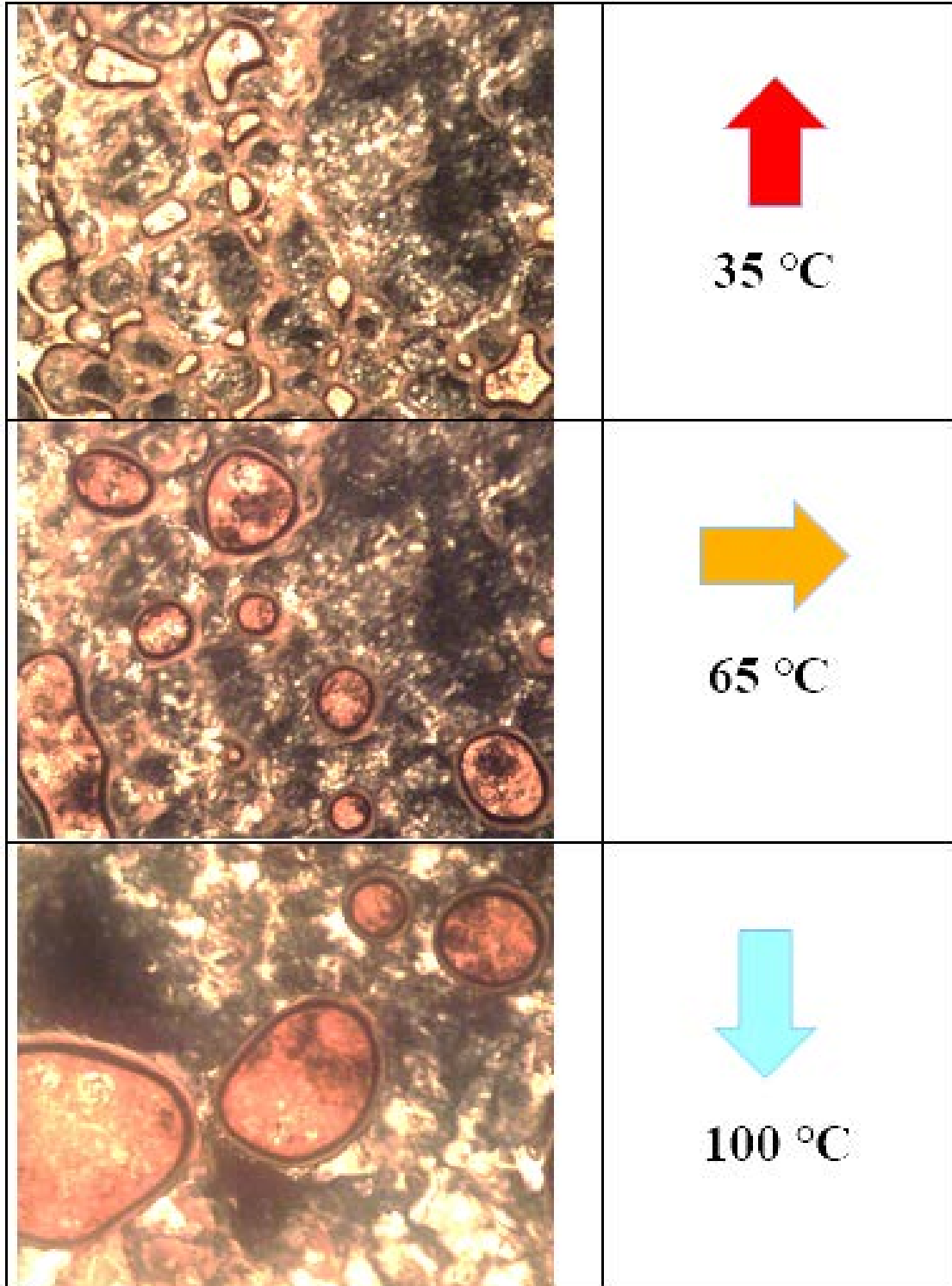
Hesaplama, MAP için tekrar birimi iki monomerik birim $\text{—CH(CH}_2)_9\text{NH—}$ ve $\text{—OC(CH}_2)_5\text{CO—}$ içerir, böylece 1000 monomerik birimden oluşan bir zincir 500 tekrar birimine karşılık gelir. Polimerizasyon derecesi veya zincir uzunluğu daha sonra birinci (IUPAC) tanımına göre 1000, ikincisine göre ise 500'dür.



Şekil 4.8 Polimerizasyon Derecesi

4.2.1.2 Parçacık Büyüklüğü Analizi

Polimerik malzemelerin parçacık boyutu dağılımının ölçülmesi, çeşitli ürün performans özellikleri üzerinde yüksek derecede kontrol sağlar. Lazer kırınımı kullanılarak parçacık boyutu belirleme, polimerik malzemelerin çoğu için şu anda en çok kullanılan tekniktir. Lazer kırınım ve dinamik görüntü analiz sistemlerinin kombinasyonu, geniş bir dinamik aralık (0.01 μm ila 30 mm), hızlı malzeme analizi ve kolay veri yorumlaması sağlar. Statik Işık Saçılımı cihazları, parçacıkla etkileşimden sonra ışığın yoğunluğunu ve açısını ölçer ve bu bilgiyi parçacık boyutu dağılımına dönüştürür. Bu çalışmada Nikon Eclipse 80i tarafından geliştirilen Nikon DS-Ri1 mikroskopla, 30 μm 'den 30 mm'ye kadar çok çeşitli malzemeleri analiz etmek için dinamik görüntü analiz sistemi kullanıldı. Aynı zamanda hazırlanan malzemelerin sıcaklık karşısındaki etkisi de incelendi. Bunun için 35°C, 65°C, ve 100°C'deki sıcaklıklarındaki optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere polimerik malzeme ısıtılmaya başlandığında (35°C) yapıyı oluşturan malzemeler birbirinden ayrılma yönünde eğilim göstermiştir. Sıcaklık 65°C'ye geldiğinde ise melas ve akrilat kısımlarının birbirinden ayrıldıkları gözlemlenmektedir. Sıcaklık daha da artırıldığında (100°C) yapıda aşırı kopolimeri oluşturan iskelet kısmın tamamen bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. Optik mikroskopta parçacık analizi

4.2.1.3 pH ve Renk Analizi

Polimerler art arda moleküllerin birbirine kimyasal bağlarla artarda bağlanarak oluşturdukları genellikle yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Bir polimerin özellik kazanabilmesi için, pH, sıcaklık, nem, ışık şiddeti, elektriksel alan veya manyetik alan gibi

ortam değişikliklerine, renk ve geçirgenliğini değiştirerek, iletken hale gelip, H₂O'yu geçirgen hale getirip şekil değiştirmek suretiyle yanıt vermesidir. şekilsel kararlılığı ve hafızası olan polimerler tekrardan dış etkenlerin etkisiyle eski hallerini kazanabilir. Burada da pH oldukça etkin bir rol almaktadır. Özellikli polimerlerin etkilendiği ortam değişkeni genellikle sıcaklık ya da bir  olabilir. Sentezlenen aşı-kopolimerlerin H, renk ve  ortamları mateyal metod kısmında verilmiştir.

4.2.2. Üretim Sonrası lmler ve Sonuçları

Sentezlenen 2 farklı şeker polimerinin sert suya karşı direncinin belirlenmesi, dağılım testleri, kalsiyum bağlama kapasitesi, biyobozunabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.1. Sert Suya Karşı Direncinin Belirlenmesi

2 gr, % 10'luk 100 mL aşı kopolimeri solüsyonu, 33.6 ° dH = Alman su sertliğine (saf kalsiyum sertliği) sahip bir test suyuna ilave edildi. 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde kaynatıldı. Daha sonra viskozite, katı oran, pH açısından değerlendirilmeleri yapıldı izelge 4.2. Graft kopolimerinin miktarını değiştirerek, sert su litresi başına ürün gramı konsantrasyonu (katı içeriği) belirlendi, yani, daha önceki bulanıklık/ opalesanstan sonra net bir solüsyonun ilk kez ortaya çıktığı konsantrasyon kabul edildi.

Çizelge 4.2 Sert suya karşı direnç değerleri

Üretilen rnekler	Sert Suya Karşı direnç (g katı /Litre)
1	1.5
2	2.0
3	0.5
4	2.0
5	>1.0
6	2.5

4.2.2.2. Dağılım (Dispersiyon) Testleri

Polimer biliminde, dispersiyon, polimerizasyonda, reaksiyon ortamında bir polimerik stabilizatör varlığında gerçekleştirilen heterojen bir polimerizasyon işlemi olarak düşünülür. Dispersiyon, polimerizasyonu, bir tür çökeltme polimerizasyonudur, yani

reaksiyon ortamı olarak seçilen çözücü, monomer ve başlatıcı için iyi bir çözücüdür, ancak polimer için çözücü değildir. Polimerizasyon reaksiyonu ilerledikçe, homojen olmayan bir çözelti oluşturan polimer parçacıkları oluşur. Dispersiyon, polimerizasyonda ki bu partikülleri, reaksiyon boyunca partiküle monomer ilave ederek büyütür. Bu anlamda, polimer oluşumu ve büyümesi için mekanizma, emülsiyon polimerizasyonuna benzer özelliklere sahiptir. Çökeltme polimerizasyonunda, sürekli faz (çözücü çözeltisi), çökeltme ve dispersiyon arasındaki ana fark olan ana polimerizasyon yeridir. Bu çalışmanın ana çıktısına göre; aşı kopolimerlerinin pigmentler üzerinde dispersif etkisini göstermek için, talk (Finntalc C10, OMYA), pH değeri 12.0 olan sulu aşı kopolimeri çözeltilerine % 65'lik bir pigment içeriğine kadar karıştırılmıştır. Arkasından viskozite ölçülmüştür. Hemen ve 7 gün sonra, karıştırılabilirlik (1-> 6) derecelendirilmiştir. Tekniğin bilinen durumu olarak POLYSALZ (E) -S / LUMITENG) -P-T (BASFAG) kombinasyonu kullanılmıştır. Dağıtıcı maddenin eklenmesi, imalatçının tavsiyesini takiben, % 0.2 laboratuvar kuru pigment ve POLYSALZQ-S / LUMITENG) -P-T halinde, kuru renkli pigment üzerinde % 0.15/1 olmuştur (Tablo 4.3).

Çizelge 4.3 Dağılım Test Sonuçları

Dağıtıcının Depolama süresi	Bulamaç Viskozitesi (mPas, Brookf., 100rpm)			Karıştırılabilirlik
	Hemen	7 gün sonra	14 gün sonra	1:Çok iyi 2: Çok kötü
1	262	261	280	3-4
2	292	455	-	3
3	280	340	358	3
4	286	346	374	3
5	275	352	369	2
6	268	282	357	2

Çizelge 4.4 Farklı konsantrasyonlarda ki Aşı-kopolimerlerine ait değer tablosu

Örnekler	Şeker Bileşeni ve Oranı	Akrilik Asit	SMS	Komonomer	Sodyum Hidroksit Çözücüsü		Su	Viskozite	Katı Bileşim	pH
					Başlangıç	Bitiş				
1	Sakkaroz, 108.90	140	72.60	-	36	114	474	20	39	8.4
2	Sakkaroz, 145.30	113	72.60	-	28	81	506	31	38.3	5.9
3	Sakkaroz, 150.10	200	-	150AMPS*	54	173	205	1200	51.1	7.3
4	Sakkaroz, 108.90	135	90.18	-	32	103	485	34	37.8	7.2
5	Sakkaroz, 73.60	160	72.60	MPEG	43	137	452	72	38.5	8.4
6	Sakkaroz, 36.30	237	18.10	MPEG	61	195	397	200	39.4	8.0

*: %50 sodyum tuzu içeren akrilat çözeltisi

4.2.2.3. Kalsiyum Bağlama Yeteneği

Kalsiyumu bağlayabilme yeteneği, Hampshire testine göre belirlenir. Burada polimer, karbonat iyonları varlığında bir kalsiyum asetat çözeltisi ile öğütülür. Titrasyonun nihai değeri mg CaCO₃ / g polimerde ifade edilir.

Prosedür: 1 g kompleksleştirici madde, 50 ml damıtılmış su içinde çözüldü, sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralize edilerek üzerine 10 ml, % 2 sodyum karbonat çözeltisi eklendi. Daha sonra 100 ml alınarak pH değeri 11.0'a ayarlandı. Titrasyon, sürekli ve farklı bir bulanıklık/çökeltme meydana gelene kadar 0.25 ml kalsiyum asetat çözeltisi ile gerçekleştirildi. Bulanıklıktan önceki aşama, hafif bir opalesans ile tanınır, geçiş, kompleksleştirici maddeye bağlı olarak ya dar ya da geniş olur. Buna göre olan bazı polimerlerin kompleks oluşturma gücü, bir opalesans dışında türbidite oluşmadığı kadar yüksektir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 Kalsiyum Bağlama Kapasitesi

Ürün Numarası	Kalsiyum Bağlama Kapasitesi (Hampshire'e göre) (mg CaCO ₃ / g polimer)
1	1898
2	990
3	Hafif opal, bulanıklık olmadı
4	2104
5	2148
6	1642

Sentezlenen aşı-kopolimerler, kalsiyum bağlama gücü çok yüksek değerler sergilemiştir. Eğer maleik anhidrit (Mukayese Örneği 5 ve 6) ilave olarak kullanılırsa veya sülfonik asit grupları içeren monomerlerin (Mukayese Örneği 3) yokluğunda, azaltılmış kalsiyum bağlama kapasitesine sahip polimerler elde edilmiştir.

4.2.2.4. Biyobozunabilirlik

Biyolojik bozunma, birkaç yöntemle belirlenebilmektedir. Bunlardan bir tanesi Zahn Wellens testidir. Örneğin, tekstil fabrikalarının kanalizasyon çamurunu içeren bir ortamındaki karbon indirgemelerini inceler. Karbon azalması ya biyolojik bozunma ile ya da

çamurda adsorpsiyonla gerçekleşebileceğinden sonuçların net bir yorumu mümkün değildir. Bu nedenle, değiştirilmiş bir MITI testi (Test Kimyasalları için OECD Guideline 301, biyodegradasyonu değerlendirmek için kullanılmıştır, bu testte degradasyon sırasında oksijen talebi ölçülmektedir) yapılmıştır. Polimerik malzemenin adsorpsiyon problemlerine bağlı değerlendirme hataları meydana gelmez. Burada bahsedilen MITI testinde, Örnek 5'deki aşıkopolimeri 28 gün sonra % 79.4 B.O.D./C.O.D göstermiştir. Bu sonuç iyi bir biyobozunurluğu temsil eder (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 Biyobozunurluk Testi

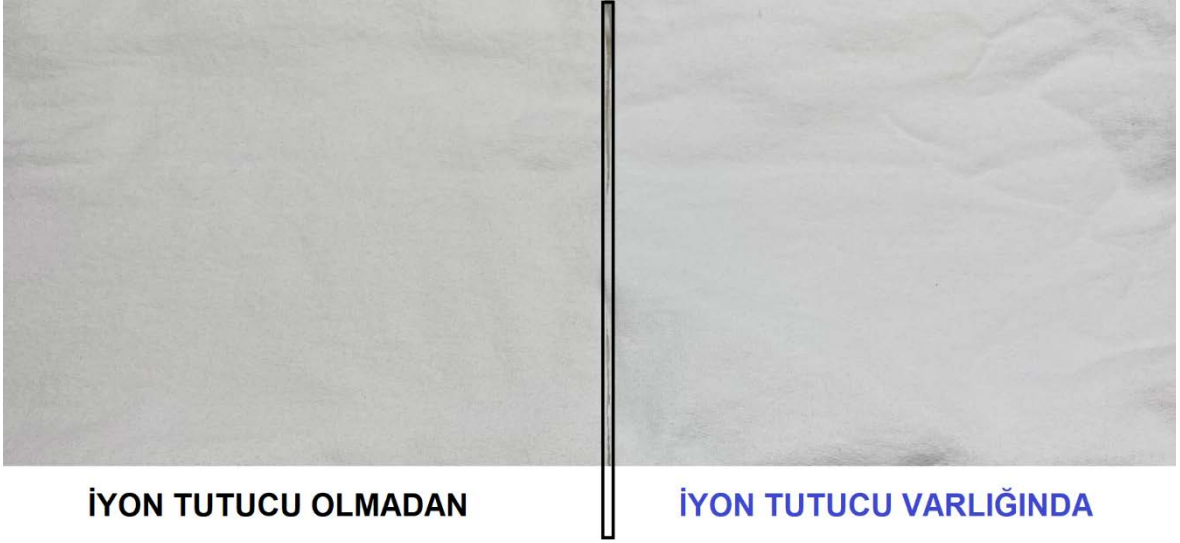
Zaman (Gün)	Biyobozunurluk (%, B.O.D./C.O.D)
0	0
7	0
14	45.2
21	63.0
28	79.4

4.2.2.5. Berger – Beyazlık Değerlendirilmesi

Beyazlık indeksi, bir cismin renginin ışık kaynağına göre farklı görünmesidir. Kumaşlar da aynı ışık kaynağı altında bakıldığında aynı renkte görünseler de farklı ışık kaynakları altında birbirlerinden daha farklı renklerde görünebilirler. Beyazlık- Berger indeksi bu farkların sayısal değerlendirmesini sunmaktadır. Bu çalışma kapsamında melastan üretilen, aşıkopolimer iyon tutucu uygulanan beyaz kumaş ile referans (iyon tutucu uygulanmayan) beyaz renkteki kumaşın beyazlık değerleri spektrofotometre yardımıyla sayısal olarak belirlenmiştir (Datacolor 800, D65) (Şekil 4.11). Çalışma kapsamında melastan üretilen iyon tutucu uygulanan beyaz renkli numune (N1) ile iyon tutucu uygulanmayan beyaz renkli referans kumaşın (N) beyazlık değerlerine bakıldığında N1 numunesinin beyazlık değerinde N numunesine göre sayısal bir artış görülmektedir. (Şekil 4.10, Çizelge 4.7)

Çizelge 4.7 Beyazlık- Berger değerleri

Numuneler	Berger -Beyazlık Değeri
İyon tutucu uygulanan numune N1	77,93
İyon tutucu uygulanmayan numune N	71,10



Şekil 4.10 Kumaşta Beyazlık (BERGER) Ölçümü



Şekil 4.11 Spektrofotometre Datacolor 800, D65.

5. SONUÇLAR

Geleneksel iyon tutucular, akrilik asit temelli poliakrilat türevleridir. İyon tutma kabiliyetleri sınırlı ve üretimi pahalı olup know-how gerektiren yatırımlardır. Şeker polimerleri ise daha farklı bir prosesinde olup yurt dışı üretimi şeklinde ülkemize satılmaktadır. Bu yüzden sınırlı sayıda üretici vardır. Bunlardan başlıcaları; Pulcra Chemicals, Bozetto Group, Rudolf Group, ERCA. Şeker polimer esaslı iyon tutucularının sıvı halde üretilerek yurtiçi piyasada gerek üretici gerekse de kullanıcı anlamında oldukça sınırlı sayıda işletme olup, sadece dışarıdan temin edilen kimyasallarla gerçekleştirilmektedir. Melastan elde edilecek şeker ile hazırlanmış aşı kopolimerleri bulunmamaktadır. Melas şeker fabrikalarında şeker pancarı ve şeker kamışı üretiminde fabrikasyon kademesinde şekerin fabrikasyona geri alınamayan son şurubudur. Bu madde genellikle enerji sektöründe kullanılmaktadır. Biz tez kapsamında bu atık malzemeyi şeker polimeri haline getirerek iyon tutucu ve dispergatör olarak başarılı bir şekilde kullandık. Sentezlenen şeker polimerlerinin öncelikle polimerizasyon dereceleri belirleyerek uygun çalışma aralıklarını hesapladık. Daha sonra, FTIR analizi ile kimyasal yapısının incelenmesi, dispergatör özelliklerinin belirlenmesi için optik mikroskopta parçacık büyüklüğü ve dağılımı testleri yapıldı. Parçacık büyüklüklerinin oransal olarak birbirine yakın mikronlarda olduğu ve dağılımının oldukça iyi olduğunu gözlemledik. Sentezlediğimiz şeker polimerlerinin sert suya karşı dirençlerinin belirlenmesi, kalsiyum, magnezyum ve sodyum tutma kabiliyetleri açısından oldukça önemli sonuçlar aldık. Sentezlenen aşı-kopolimerler, kalsiyum bağlama gücü çok yüksek değerler gösterdi. Burada maleik anhidrit kullandığımız 5 ve 6 nolu örneklerde bu değerlerin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Şehrimizin önemli tekstil firmalarından Net Tekstil içerisinde yaralan Ar&Ge laboratuvarında Hemishire metodu kullanılarak konsantrasyona bağlı olarak kalsiyum bağlama kapasiteleri belirlenmiştir. Firmada tercih edilen suların sertlik derecesine göre tasarladığımız (1-6) farklı iyon tutucular hemspire metoduna göre ölçüm sonuçları oldukça tatmin edicidir.

Sakkaroz, glikoz, fruktoz ve nişasta sakkarifikasyonundan (Şekere Dönüştürme) elde edilen ürünler, mevcudiyetleri ve uygun fiyatları nedeniyle öncelikle tercih edilir. Ek olarak, sorbitol, mannitol, glukonik asit ve glukuronik asit gibi sakkaridlerden elde edilen reaksiyon ürünleri, ayrıca alkil glikozitler, alkil-, hidroksialkil- veya karboksialkil eterler ve bahsedilen mono-, di- veya oligosakkaridlerin veya diğer türevlerin diğer türevleri Bu maddeler şeker olarak kullanılabilir.

Yüksek Lisans tezi kapsamında sentezlenen melas esaslı aş-kopolimerlerinin sentezi ve özellikleri dikkate alındığında; bu bileşikler ile ilgili olarak aşağıdaki öneriler sunulabilir.

- 1) Melastan sentezlenen şeker bazlı aş-kopolimerler, ham fiber malzemelerin, fiberlerin, tekstil ürünlerinin veya tekstil malzemelerinin ön-muamelesi ve terbiyesinde yardımcı maddeler olarak avantajlı bir şekilde kullanılabilir. Örneğin, pamuklu maddelerin kaynatılmasın da sertleşen maddeleri bağladıkları ve beraberindeki pamuk veya kirlilik maddelerini dağıttıkları; bunların yeniden birikmesi önleyerek sürfaktanların hareketini destekler.
- 2) Sentezlenen aş-kopolimerler, doğal ve / veya sentetik elyafların veya tekstillerin boyanmasında uygun yardımcı maddeler olarak kullanılabilir.
- 3) Aş-kopolimerleri, tekstil baskısında, özellikle de doğal ve / veya sentetik liflerin veya tekstillerin reaktif baskılarının ve renklerinin yıkanmasında yardımcı madde olarak kullanılabilir.
- 4) Polyester boyamada etkin olarak kullanılabilir.
- 5) Reaktif boyaların suda çözünürlük performanslarını artırmak amacıyla kullanılmaktadır.
- 6) İyon tutucular, su ile çalışma yapılan her türlü sektörde (deterjan, tekstil, deri, kojenerasyon) kullanılabilen ürünlerdir. Bu sektörlerde genellikle geleneksel fosfonat bazlı iyon tutucular kullanılmaktadır; bu da çevreye karşı ciddi tehlike oluşturmaktadır. Tez kapsamında sentezlenen iyon tutucu, kullanan tüm sektörler hedef alınarak polimer bazlı iyon tutucu kullanılması sağlamıştır. Aynı zamanda İthal olan ürünlere karşı daha uygun fiyatla pazara yerli ürün sunulabilme potansiyeline sahiptir.
- 7) Biyobozunabilir şeker bazlı aş-kopolimerlerinin üretiminde özellikle çevreye karşı zararlı kimyasalların kullanımı söz konusu değildir. Çıkış maddesi olarak kullanılan melas, geri dönüşümü mümkün olan organik bir maddedir. Bu polimerin sentezinde kullanılacak akrilik asit, SMS, hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit gibi kimyasallar tamamen reaksiyon ortamında kullanılan ve reaksiyon sonucunda ürün üzerinde bağlanarak yeni bir bileşik haline gelen kimyasallardır ve atığı bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1]. Elvers B., Hawkins S., Schulz G., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, VCH Publishers, Inc., New York, A21, (1992), 143.
- [2]. Omidian H., Hashemi S. A., Sammes P. G., Meldrum I. G., Polymer 39, (1998), 3459.
- [3]. Lacik I., Beuermann S., Buback M., Macromolecules 36, (2003), 9355.
- [4]. Buback M., Hesse P., Hutchinson R. A., Kasa'k P., Lacík I., Stach M., Utz I., Ind. Eng. Chem. Res., 47, (2008), 8197.
- [5]. Beurmann S., Buback M., Hesse P., Hutchinson R. A., Kukuc'kova S., Lacík I., Macromolecules. 41, (2008), 3513.
- [6]. Zammit, M. D. Davis, T. P. Suddaby K. G., Polymer 39,(1998), 5789.
- [7]. Braunshier C., Hametner C., QSAR Comb. Sci. 8, (2007), 908.
- [8]. Goodner M. D., Bowman C. N., Macromolecules 32, (1999), 6552.
- [9]. Plessis C., Arzamendi G., Leiza J. R., Schoonbrood H. A. S., Charnot D., Asua J. M., Macromolecules 33, (2000), 4.
- [10]. Li, R., Schork J. F., Ind. Eng. Chem. Res. 45, (2006), 3001.
- [11]. Scott R. A., Peppas N. A., AIChE J. 43, (1997), 135.
- [12]. Cutie S. S., Smith P. B., Henton D. E., Staples T. L., Powell C., J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 35, (1997), 2029.
- [13]. Smith G. B., Russell G. T., Yin M., Heuts J. P. A., Eur. Polym. J. 2005, 41, 225.
- [14]. Minari R. J., Rodriguez V. I., Estenoz D. A., Vega J. R., Meira G. R., Gugliotta L. M., J. App. Polym. Sci. 116, (2010), 590.
- [15]. H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers, John Wiley & Sons, Inc, New York 1, (1964), 197.
- [16]. Spychaj T., Prog. Org. Coat. 17, (1989), 71.
- [17]. Anseth K. S., Scott R. A., Peppas N. A., Macromolecules 29, (1996), 8308. K
- [18]. Makela K., Jokinen K., Kontturi M., Peltonen-Sainio P., Pehu E. and Somersalo S., 1998. Foliar application of glycinebetaine a novel product from sugar beet as an approach to increase tomato yield. Industrial Crops and Products, 7:139–148.
- [19]. Chandraju S., Basavaraju H.C. and Chidankumar C.S., 2008. Investigation of impact of Irrigation of distillery on the nutrients of cabbage and mint leaf. Indian Sugar, 39(19):15-28.

- [20]. Quan Z.X., Jin Y.S., Yin C.R., Lee J.J. and Lee S.T., 2005. Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal. *Bioresource Technology*, 96(15):1690–1695.
- [21]. Cooke D.A. and Scott, R.K. 1993 In: D.A. Cooke and R.K. Scott (Eds.), *The Sugar Beet Crop, Introduction*, pp. XIV: Chapman & Hall. London.
- [22]. Boadnar, J., Bartfai, J.Z., *physiol. Chem.*, 244 (1936)255.
- [23]. Butler, J.A.V., *Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2971.
- [24]. Chance, B., *J. Biola. Chem. Soc.*, 63 (1943) 553.
- [25]. Galastone, S., Laidler, K., J., Enryng, H., *The Theory of rate processes*, New York (1941).
- [26]. Haldane, J.B.S., *Proc. Roy. Soc. London, Series B*, 108 (1931) 559.
- [27]. Milikan, G.A., *Proc. Roy. Soc. London, Series B*, 120 (1936) 366.
- [28]. Morgulis, S., Beber, M., RAbkin, I., *J. Biol. Chem.* 68 (1926) 521.
- [29]. Oppenheimer, K. J. *Biochem., Japan*, 8 (1937) 83.
- [30]. Howard M. R., Charleston W., Alexander H. W., South-Charleston, W.V., sendikalar ve Carbon Corporation'a atayanlar. New York'un bir şirketi.4 Eylül 1953, Seri No. 378.687(C, 260-29.6)]
- [31]. Bilad, M. R., Declerck, P., Piasecka, A., Vanyacker, L., Yan, X., Vankelecom, I. F. *Separation and Purification Technology*, 78, (2011), 105–112).
- [32]. Cowie J.M.G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* (2nd ed. Blackie 1991), p.10 ISBN 0-216-92980-6.
- [33]. Allcock H.R., Lampe F.W. and Mark J.P. *Contemporary Polymer Chemistry* (3rd ed. Pearson Prentice-Hall 2003), p.316 ISBN 0-13-065056-0
- [34]. Fried J.R. "Polymer Science and Technology" (Pearson Prentice-Hall, 2nd edn 2003), p.27 ISBN 0-13-018168-4.
- [35]. Rudin, Alfred "Elements of Polymer Science and Engineering" (Academic Press 1982), p.7 ISBN 0-12-601680-1