

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI DESTEĞE KOVALENT BAĞLI İMİNO BİS PROPANDİOL VE
KUARTERNER AMİN FONKSİYONLU KOPOLİMER SAÇAKLARIN
SUDAN ESER MİKTARDA BOR GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet İNCE

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI DESTEĞE KOVALENT BAĞLI İMİNO BİS PROPANDİOL VE
KUARTERNER AMİN FONKSİYONLU KOPOLİMER SAÇAKLARIN
SUDAN ESER MİKTARDA BOR GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet İNCE

(509081239)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Oğuz OKAY (İTÜ)

Yrd. Doç. Dr. M. Atilla Taşdelen (Y.Ü)

HAZİRAN 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, her konuda desteğini eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a ve Dr. Bünyamin KARAGÖZ'e en derin sevgi ve saygılarımı ifade eder, teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında, ölçüm ve analizler konusunda yardımlarını aldığım Okay Grup, Yağcı Grup, Gürkan ve Hızal Grup laboratuvar çalışanlarına, başta Kimya Yüksek Mühendisi Deniz GÜNEŞ, Gökhan ÇANKAYA, Fatma CANTÜRK Mustafa AKAR ve Barış GÜRE olmak üzere Fonksiyonel Polimerler Araştırma laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma destek ve yardımlarından, tez çalışmam sırasında desteğini esirgemeyen nişanlım Sabriye MERT'e gösterdiği sevgi, sabır ve anlayışından dolayı çok teşekkür ederim.

Son olarak tezimi anneme babama ve kardeşime ithaf ettiğimi söylemek isterim.

Haziran 2011

Ahmet İNCE
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Bor ve Çevre.....	3
2.2 Suyun Bordan Arındırılması	5
2.2.1 Çöktürme.....	5
2.2.2 İnorganik bileşikler üzerinde bor adsorplanması	6
2.2.3 Sıvı sıvı ekstraksiyonu	7
2.2.4 İyon değıştiriciler	7
2.2.5 Membran filtrasyon yöntemi.....	8
2.2.6 Bora özğü (spesifik) reçineler	9
2.2.6.1 Taşıyıcı polimerler	10
2.2.6.2. Şeker türevi taşıyan reçineler	12
3. DENEYSEL KISIM.....	19
3.1 Kimyasal Malzemeler	19
3.2 Kullanılan Aletler	19
3.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması.....	19
3.3.1 PS-DVB kürelerinin hazırlanması (PS-DVB).....	19
3.3.2 PS-DVB mikrokürelerin asetoksi cıvalanması	20
3.3.3 Klor değışimi.....	20
3.3.4 Cıva klorürlenmiş mikrokürelerin 2-bromoasetil bromür ile reaksiyonu .	20
3.3.5 Brom içeriğinin bulunması.....	21
3.3.6 Morfolin dithiocarbamic asit sodyum tuzu eldesi.....	21
3.3.7 Morfolin dithiocarbamic asit sodyum tuzu ile fonksiyonlandırma	22
3.3.8 PS-DVB mikrokürelerinin yüzeyine PNVF aşılması.....	22
3.3.9 PS-DVB mikrokürelerinin Yüzeyine P(NVF-ko-DADMAC) aşılması	22
3.3.10 Aşı polimerlerinin hidrolizi.....	22
3.3.11 Aşı polimerlerinin amin kontentlerinin bulunması	23
3.3.12 Aşı polimerlerinin glisidollenmesi.....	23
3.4. Reçinelerin Bor Bağlama Özellikleri	24
3.4.1 Bor yükleme kapasitelerinin belirlenmesi.....	24
3.4.2. Reçinelerin bor adsorplama kinetiğı	24
3.4.3. Reçinelerin bordan arındırılması ve geri kazanılması.....	25
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	27

4.1 Saçaklı Tip Bor Spesifik Fonksiyonlu Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	27
4.1.1 Morfolinditiokarbamat yüzey fonksiyonlu PS-DVB mikro-kürelerinin elde edilmesi	27
4.1.2 Fotoiniferter tekniğiyle kürecik yüzeylerine polivinilformamid aşılanması.....	29
4.1.3 Yüzey saçaklarının imino bis-propilendiol ile fonksiyonlandırılması	33
4.2 İmino bis-prapandiol (IBPD) fonksiyonlu saçaklı reçinelerin bor bağlama zellikleri.....	36
4.3 Reçinelerin Geri Kazanılması	39
4.4 Yorumlar	39
KAYNAKLAR.....	41

KISALTMALAR

PS-DVB	: Poli(stiren-divinilbenzen)
NVF	: N-vinilformamid
SIP	: Surface initiated polymerization
RAFT	: Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
IBPD	: İmino bis-propandiol
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer
ATRP	: Atom transfer radical polymerization
DMF	: Dimetilformamid
DADMAC	: Diallildimetilamonyumklorür
THF	: Tetrahidrofuran
BFR0	: NVF saçaklı reçineden elde edilen IBPG fonksiyonlu reçine
BFR10	: Molce % 10 DADMAC içeren P(NVF-DADMAC) saçaklı reçineden elde edilen IBPG fonksiyonlu reçine
BFR20	: Molce % 20 DADMAC içeren P(NVF-DADMAC) saçaklı reçineden elde edilen IBPG fonksiyonlu reçine
HCl	: Hidroklorik asit

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Elementel Bor Özellikleri [1].	3
Çizelge 2.2: Gözenek özelliklerine göre reçinelerin sınıflandırılması	12
Çizelge 2.3: Grubumuzca sentezlenmiş şeker türevi taşımayan bor bağlayıcı reçineler	17
Çizelge 4.1: Ditiokarbomatla fonksiyonlandırılmış mikro-kürelerin yüzeyinde NVF,NVF-DADMAC aşısı zincirlerinin eldesi ve karakterizasyonu.	31
Çizelge 4.2: IBPG fonksiyonlu saçaklı reçinelerin bor bağlama özelliklerinin karşılaştırılması	36

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: SIP tekniği ile yüzey saçaklı fonksiyoneller yapılarının oluşturulması.	1
Şekil 2.1: GMA Esaslı NMDG Fonksiyonlu G1 ve G2 Jellerin Hazırlanışı	15
Şekil 3.1: PS-DVB (%10 çaprazbağlı) mikrokürelerinin süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi ve fonksiyonlandırılması.....	21
Şekil 4.1: Bromoasetil fonksiyonlu PS-DVB mikro-kürelerin eldesi.	28
Şekil 4.2: Bromoasetil fonksiyonlu mikro-kürelerin morfolin ditiokarbamatla fonksiyonlandırılması.	29
Şekil 4.3: P(NVF-ko-DADMAC) saçaklı mikrokürelerin sentezi.	30
Şekil 4.4: Yüzeyinde Fonksiyonel Ditiokarbamat grubu taşıyan PS-DVB (solda) ile Yüzeyine poli(vinil formamid) aşılınmış PS-DVB mikrokürelerin fotoğrafları.	31
Şekil 4.5: Yüzeyinde Fonksiyonel ditiokarbamat grubu taşıyan PS-DVB (A),Yüzeyine Poli(vinilformamid) aşılınmış PS-DVB mikroküreler (B) ve poli(vinil formamid) hidrolizinin(C) FT-IR spektrumları.	32
Şekil 4.6: Yüzeyinde Fonksiyonel ditiokarbamat grubu taşıyan PS-DVB (A), Yüzeyine Poli(vinil formamid-ko-DADMAC) aşılınmış PS-DVB mikroküreler (B) ve Poli(vinilformamid-ko-DADMAC) hidrolizinin (C) FT-IR spektrumları.	33
Şekil 4.7 : Hidroliz reaksiyonu dönüşüm oranı-amin içeriği bağıntısı.....	34
Şekil 4.8: Mikro-küre yüzeyindeki amin saçaklarının glisidol ile fonksiyonlandırılması	35
Şekil 4.9: Polivinilformamid yüzey saçaklarının hidrolizinin (A), IBPD fonksiyonlu reçinenin (B) ve bor yüklemesi yapılmış IBPD fonksiyonlu reçinenin (C) FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 4.10: Yüzey saçaklarındaki IBPD fonksiyonun bor ile oluşturduğu kompleks yapı	37
Şekil 4.11: IBPD Fonksiyonlu reçinelerin bor bağlama kinetikleri (başlangıç konsantrasyonu 0.211 M olan 30 ml borik asit çözeltilerin 0.4 g reçine örneği ile etkileştirilmesiyle çözeltilerin konsantrasyon değişimleri).....	38

KATI DESTEĞE KOVALENT BAĞLI İMİNO BİS PROPANDİOL VE KUARTERNER AMİN FONKSİYONLU KOPOLİMER SAÇAKLARIN SUDAN ESER MİKTARDA BOR GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI

ÖZET

Eser miktarda borun sudan uzaklaştırılması bunun bitkileri bodurlaştırma etkisi nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan anlaşıldığına göre 4 ppm den daha yüksek konsantrasyonlarda bor içeren suyla sulanmış toprakta bitkilerin önemli bir kısmı ölür. Borun sudan ucuz yolla uzaklaştırılması için magnezyum hidroksit, kalsiyum fosfat, demir oksitler gibi çeşitli inorganik pigmentlerin kullanılması denenmiştir. Ancak bu yollarla bor konsantrasyonunu kabul edilebilir sınırlara düşürmek mümkün değildir. Bir başka yaklaşım kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler kullanmaktır. Bu tip reçinelerin bor giderilmesinde etkin olduğu fakat iyon değiştirici grupların ortamdaki diğer iyonları da yakalaması nedeniyle bu yolun ekonomik olmadığı gösterilmiştir. Bu nedenle bor yakalamada pratik kullanıma sahip olabilmesi için kullanılacak reçine veya sorbentin yalnız bor seçimli olması gerekmektedir. Bu alanda sürdürülen çalışmalar katı polimer yüzeyine kovalent bağlı sorbitol, mannitol, N-metil D-glukamin gibi şeker türevlerinin borik asidi esterlerini oluşturturarak boru seçimli olarak bağladığı ve bor derişiminin 1 ppm' in altına indirebildiği gösterilmiştir. Ancak geri kazanım esnasındaki asit muamelesiyle kapasitesinin önemli miktarda düşmesi bu tür reçinelerin önemli bir olumsuzluğudur. Bu duruma çare olmak üzere grubumuzca yapılan önceki çalışmalarda imino bis-propandiol fonksiyonunun yeni ve etkin bir bor şelatlayıcı grup olduğunu gösterdik.Bu tez çalışmasında yeni, çok daha etkin, yüksek kapasiteli ve geri kazanılabilen bor spesifik reçine sentezi ortaya konmuştur. Deneyler bu reçinenin sulu çözeltilerdeki boru 5dakikadan daha az sürede uzaklaştırabildiği gösterilmiştir. Bu reçinenin dizaynındaki temel strateji PS-DVB (10 %) mikro küreciklerinin yüzeyinde ditiyokarbamat grupları üzerinden “ foto iniferter“ yüzeyden başlatılan polimerleşme tekniği (SIP) kullanarak yoğun (% 2500) N-vinil formamit (NVF)-diallildimetilamonuum klorür (DADMAC) kopolimer saçakları oluşturmaya dayanmaktadır. Saçaklar üzerindeki formamido gruplarının hidrolizini takiben meydana gelen amino grupları glisidolle reaksiyona uğratarak mikro kürelerin yüzeyinde borla kompleks yapan iminobispropandiol grupları ve zincirlerin gerginliğini sağlayan kuarterner amino gruplarını taşıyan yüzey saçakları meydana getirilmiştir. Bor ekstraksiyon deneyleri, molce % 0, % 10 ve % 20 DADMAC içeren yüzey saçaklarının boron yükleme kapasitesinin fonksiyonel grup başına 0.87-0.96 (mol/mol) olduğunu göstermiştir. Ayrıca artan DADMAC içeriğinin tampon içermeyen çözeltilerden borik asidi daha hızlı giderdiği anlaşılmıştır. Yüksek kapasitesi (2.4-2.9 mmol/g), 4 M HCl ile geri kazanılabilmesi nedeniyle saçaklı fonksiyonlu bu yeni reçine pratik uygulama açısından sudan borun arındırılmasında ümit vadeden bir malzeme olarak gözükmektedir.

SOLID SUPPORTED IMINO-BIS-PROPANEDIOL AND QUATERNARY AMINE FUNCTIONAL COPOLYMER GRAFTS FOR EXTRACTION OF TRACE BORON FROM WATER

SUMMARY

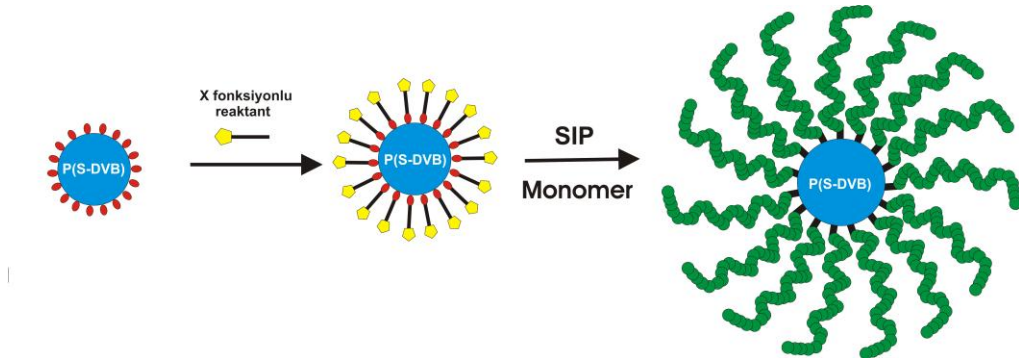
Removal of trace boron from water is of special importance due to its plant stunting effect. The literature data have revealed that the use of irrigation water containing trace boron in 4ppm concentrations show a detrimental effect on a plants and trees. Various inorganic pigments such as magnesium hydroxide, iron oxides and calcium phosphate have been considered as cheap sorbents for boron removal. However it is impossible to reduce the boron concentrations below the acceptable limits by these materials. The use of strong base anion-exchange resins has been considered as an alternative pathway to remove boron. It has been demonstrated that such a resin is effective for boron removal, but occupation of the ion exchange groups by other ionic species makes the process uneconomical. For this reason a resin material or sorbent should be boron specific, in practical aspects of view. Polymer supported sugar derivatives such as sorbitol, mannitol and commercial resin with-methyl D-glucamine functional groups have been reported to bind boric acid specifically by forming stable boron esters and reduce the boron concentrations below 1 ppm. However, considerable capacity loss of the resins, while regenerating by acid treatment is main drawback of those materials.

In order to overcome this drawback, in our previous studies, we have introduced imino bis-propanediol function as a new efficient boron chelating group [1].

In this work, we have described synthesis of a new, more efficient, reusable and high capacity boron specific resin material. The experiments revealed that, this resin material is able to remove boron within less than 5 min of contact times. This strategy involves generation of dense N-vinyl formamide (NVF)-diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) copolymer brushes (up to 2500 % w/w) on microspheres by surface initiated polymerization (SIP) of the monomer mixture from dithiocarbamate surface groups, using photo-iniferter technique. Hydrolysis of the formamido groups and followed reaction with glycidol yields hairy grafts with boron chelating imino-bis-propanediol (IBP) functions and chain expanding quaternary amino groups. Boron sorption experiments revealed that, the materials built up of hairy grafts with 0, 10 and 20 % of DADMAC contents (mol/mol), have boron loading capacities 0.87-0.96 mole per mole of IBP unit. Moreover the increasing DADMAC content provides even faster boron uptakes from non-buffered solutions. This new resin with boron chelating hairy grafts presented seems to be promising for practical uses, due to its high capacity (2,4-2,9 mmol/g), easy regenerability with 4 M HCl solution.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu tezin amacı, literatürde belirtilmiş olan çalışmaların da ötesine geçerek yüksek kapasiteli bor spesifik materyaller geliştirmektir. Ticari olarak kullanılan PS esaslı reçinelerin tekrar tekrar asit ile geri kazanımları sırasında meydana gelen kapasite azalması önüne geçilemeyen bir olumsuzluktur. Ayrıca klasik reçinelerin kapasitelerinin düşüklüğü ve sistemin heterojenliğinden kaynaklanan tepki süresinin uzunluğu bu tip reçinelerin sudan bor uzaklaştırılmasında kullanımlarını kısıtlamaktadır. Biz bu tez çalışmasında Bu amaçla, katı destek üzerine fonksiyonel saçaklı polimerler aşılacak olup bu aşısı polimerlerin seçimli olarak bor tutma kapasiteleri ölçülecektir. Böylelikle ortamdaki bor polimer saçakları tarafından tutulup basit bir süzme işlemi ile uzaklaştırılması düşünülmektedir. Böylelikle yukarıda bahsedilen olumsuzluklar tamamen ortadan kaldıracaktır.



Sekil 1.1: SIP tekniği ile yüzey saçaklı fonksiyoneller yapılarının oluşturulması.

Burada bahsedilen materyal için PS-DVB yüzeyine bağlı imina bis propan diol fonksiyonlu yüzey saçaklarının sudan eser miktarda bor giderilmesinde ümit veren bir polimerik yapıdır. Bu maddenin sentezlenmesini takiben bor tutma kapasiteleri belirlenmiştir.

Bu reçinenin dizaynındaki izlenilen yol PS-DVB (10 %) mikro küreciklerinin yüzeyinde ditiyokarbamat grupları üzerinden “foto iniferter” yüzeyden başlatılan polimerleşme tekniği (SIP) kullanarak yoğun (% 2500) N-vinil formamit (NVF)-diallildimetilamonuum klorür (DADMAC) kopolimer saçakları oluşturmaya dayanmaktadır.

Saçaklar üzerindeki formamido gruplarının hidrolizini takiben meydana gelen amino grupları glisidolle reaksiyona uğratarak mikro kürelerin yüzeyinde borla kompleks yapan imino bis-propandiol grupları ve zincirlerin gerginliğini sağlayan kuarterner amino gruplarını taşıyan yüzey saçakları meydana getirilmiştir. Bor ekstraksiyon deneyleri, molce % 0, % 10 ve % 20 DADMAC içeren yüzey saçaklarının boron yükleme kapasitesinin fonksiyonel grup başına 0.87-0.96 (mol/mol) olduğunu göstermiştir. Ayrıca artan DADMAC içeriğinin tampon içermeyen çözeltilerden borik asidi daha hızlı giderdiği anlaşılmıştır. Yüksek kapasitesi (2.4-2.9 mmol/g), 4 M HCl ile geri kazanılabilmesi nedeniyle saçaklı fonksiyonlu bu yeni reçine pratik uygulama açısından sudan borun arındırılmasında ümit vadeden bir malzeme olarak gözükmektedir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Bor ve Çevre

19. yüzyılın başlarında Fransız Joseph Lois Gay-Lussac, Louis Jacques Yhenarad ve İngiliz Sir Humphrey Davy tarafından keşfedilen bor elementi periyodik tablonun 3A grubunda yer almaktadır. Atom numarası 5 olan bor elementinin, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu ^{10}B (% 18,98) ve ^{11}B (% 81,02) [2] mevcut olup ortalama atomik kütlesi 10.81 gr/mol' dür [3] (Çizelge 1,1).

Doğadaki tüm bileşiklerinde (+3) oksidasyon basamağına sahip olan bor, aynı periyotta ve bir alt sıradaki alüminyumun aksine, doğada üç değerlikli katyon halinde bulunmaz. Bor, bileşiklerinde 3 veya 4 koordinasyon sayısına sahiptir [4]. Borik asit ve tuzlarında üç oksijen atomu ile bağ yaptığından koordinasyon sayısı 3 iken tetrafloroborat anyonunda ise (BF_4^-) ise koordinasyon sayısı 4 olmaktadır. Ayrıca bor küçük atom çapı ve yüksek iyonlaşma potansiyeli nedeniyle alüminyumun aksine sadece kovalent bağ oluşturmaktadır.

Çizelge 2.1 : Elementel Bor Özellikleri [1].

Sembolü:	B
Atom Ağırlığı:	10.81
Elektron düzeni:	$1s^2 2s^2 2p^1$
Yoğunluğu:	2.33 gr/cm^3
Erime Noktası:	$2200 ^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası:	$2250 ^\circ\text{C}$
Doğal izotopları:	^{10}B (% 18,98) ve ^{11}B (% 81,02)
Sertliği:	9.3 (Mohs ölçeğine göre)
İyonlaşma potansiyeli:	13.0 i

Doğada 230 çeşit bor minerali bulunmasına rağmen elementel halde bor bulunmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak bor elementinin oksijenle bağ yapmaya yatkınlığı gösterilebilir ki; yer kabuğunda bulunan bor türevleri zaten oksijen bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşiklerine “borat“ adı verilmektedir [5].

Yerküredeki ortalama bor dağılımı 3 ppm iken yerkabuğundaki bor miktarı 10 ppm'den daha azdır [6]. Bor içeren minerallerin yanı sıra denizlerde ve kaynak sularında da çözülmüş halde bor bulunmaktadır. Endüstriyel açıdan büyük öneme sahip olan bor, perborat halinde dezenfektan olarak deterjan bileşimlerinde, ısıya dayanıklı cam elyaf ve özel camların üretiminde ve seramik endüstrisinde ise sır malzemesi olarak kullanılır. Bor kimyasındaki gelişmeler borun kullanım alanlarında hızlı bir gelişime neden olmaktadır ve şüphesiz bu kullanım alanları gelecekte daha da artacaktır.

Bilindiği gibi bor elementi, belirli bir değerin altında iken bitkinin gelişimine katkıda bulunurken; limit değerinin üzerine çıktığında tam tersi bir etki göstererek bitkilerin büyümesine engel olmaktadır. Bitkiler hariç canlı organizmalara zararlı bir etkisinin olmadığı düşünülürken 1993 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki borun üst sınırını 0,3 mg/L, 2000 yılında ise 0,5 mg/L olarak belirlemiştir [7]. Su içerisinde çözülmüş olan bor iyonunun en büyük olumsuz etkisi tarım alanında görülmekle beraber içme ve kullanma suyunda canlılar üzerinde çeşitli zararları saptanmıştır [8]. Bitkilerin gelişmesi için ppb konsantrasyonların da bor gerekli olmasına rağmen bu oranın birkaç ppb yükselmesi bitkiler için son derece zararlıdır [9]. Sulama sularındaki bor miktarının yüksek olması bitki büyüme hızını yavaşlatmakla kalmayıp bitki yaprağında sararma, yanma, yarılmalara da neden olmaktadır. Bu etki borun bodurlaştırma etkisi olarak bilinir.

Borun yağmur ve sulama suları ile uzaklaşmayıp toprakta birikmesinin nedeni topraktaki kil ve metal oksitlerinin boru adsorplamasından ileri gelmektedir. Burada meydana gelen metal boratların sudaki çözünürlüğünün az olması borun toprakta daha kalıcı olmasına neden olmaktadır. Yapılan denemeler göstermiştir ki 0.5 mg/L bor derişimindeki su ile sulanan toprakta biriken bor miktarı litrede 4 mg mertebelerine ulaşmaktadır. Bu şekilde toprakta biriken bor bitkilerin gelişimin etkilemek suretiyle uzun vadede çoraklaşmaya neden olarak çevreye kalıcı etkiler bırakmaktadır [10-11]. Ayrıca, Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı tarafından kirleticiler sınıfına bor da dâhil edilmiştir. [12-13]. Borla kirlenmiş toprak tarım dışı hale gelmektedir ve ülkemizdeki bor kaynakları düşünülürse risk faktörü ülkemiz için büyüktür. Dolayısıyla sudaki borun giderilmesi hayati bir önem taşımaktadır.

Ülkemizdeki bor madenlerinin bulunduğu Kütahya bölgesinde 95000 hektardan fazla alan tamamen çorak hale gelmiştir. Jeotermel kaynakların fazla olduğu Ege Bölgesi bor kirliliğinin tehdit ettiği ikinci bir alandır. Gediz ve Aşağı Büyük Menderes ovalarındaki sondaj kuyularında bor konsantrasyonunun yıldan yıla arttığı DSI tarafından rapor edilmiştir [11]. Buna ilaveten deterjan ve kozmetik ürünlerinin bileşimlerinde bulunan perboratların suya karıştıkları düşünülürse bor kirlenmesinin her geçen yıl daha da artacağı aşikârdır [14].

2.2 Suyun Bordan Arındırılması

Atık sulardaki borun giderilmesi yukarıda da belirtildiği gibi çevre açısından çok büyük önem taşımaktadır. İçme suları ve atık sulardan borun uzaklaştırılması için kullanılan farklı birçok yöntem bilinmektedir. Bu yöntemleri şu şekilde sınıflandırabiliriz [13].

- ❖ Çöktürme
- ❖ İnorganik bileşikler üzerinde adsorpsiyon
- ❖ Sıvı sıvı ekstraksiyonu
- ❖ İyon değiştiriciler
- ❖ Membran filtrasyon yöntemleri
- ❖ Bor spesifik reçinelerin kullanılması

2.2.1 Çöktürme

Borun içme suyu ve atık sulardan giderilmesi için kullanılan en eski yöntemler arasındadır. Bu yöntemde sulu ortamda bor ile reaksiyon veren maddenin, bor ile birlikte çökmesi ve ortamdan uzaklaştırılması esastır. Dean tarafından 1987' de $Mg_3(BO_3)_2$ oluşumuna dayanan bir proses önerilmiştir fakat bu bileşiğin sudaki çözünürlüğünü zannedildiği gibi çok düşük olmayıp düşük bor konsantrasyonlu suların arındırılmasında uygun değildir [15]. Suda daha az çözünürlüğe sahip olan kalsiyum borat ($Ca_3(BO_3)_2$) oluşumuna dayanan çöktürme yönteminde ise litre başına 10 g jips ilavesiyle bor konsantrasyonunun 1mg/L düzeylerine indirilebildiği öne sürülmüştür; fakat bu işlemde bordan arındırılmış suya $CaSO_4$ ilave edilmiş olması bu yöntemin olumsuzluğudur.

Recepoğlu ve Beker tarafından 1991 yılında yapılan çalışmada; aktif alümina ile birlikte kireç, CaO veya MgO kullanılması halinde 1-10 g/L borat içeren sulu çözeltideki borun ancak % 60-80 kadarının çöktürülebileceği gösterilmiştir. Bu yöntemin içme suyu kalitesinde bir su elde etmek için yeterli olmadığı da görülmektedir [16].

Başka bir çalışmada; borun $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşturularak birlikte çöktürülmesi ile mol başına 0,3 - 3 mol borun uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir [17].

Bu çalışmalar çöktürme yönteminin ancak konsantre çözeltiler için kullanılabileceğini göstermektedir. Buna ilaveten kullanılan kimyasalların da önemli bir kısmının suda kalacak olması başka bir dezavantajdır.

2.2.2 İnorganik bileşikler üzerinde bor adsorplanması

İnorganik adsorbanların ucuz oluşu sudan bor gidermede kullanımlarını cazip hale getirmektedir. Bu malzemelerin kullanımında önemli nokta adsorbanın birim kütlesi başına uzaklaştırılabileceği bor miktarıdır. Adsorbanların çoğunun pH 6-9 Aralığında çalıştığı ve borik asidin asit sabitinin $\text{pK}_a:9.24$ olduğu göz önüne alındığında borik asitin adsorban yüzeyinde borat anyonu şeklinde adsorbe edildiği sonucu çıkmaktadır.

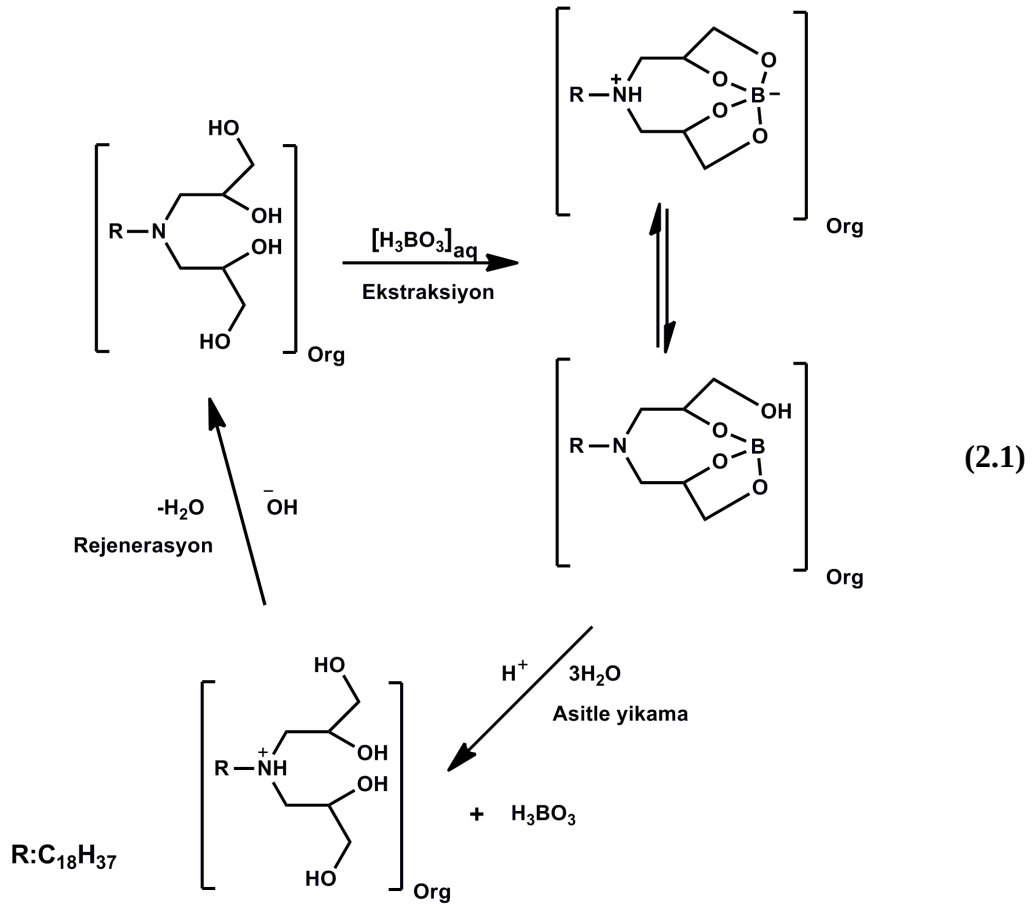
Ancak adsorban olarak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ veya doğal mineral olan bauxite kullanıldığında, jeotermal sularda bulunan silika (100 mg/L) adsorban yüzeyinde çökmektedir. Bu olumsuzluk göz önüne alındığında bu yöntemin çok da etkin olmadığı anlaşılmaktadır [16].

Yine bor adsorpsiyonu için demir(III) oksit ve alüminyum oksit ayrı ayrı veya birlikte kullanılmış fakat bu yollarlada etkin bir arıtımın mümkün olmadığı görülmüştür [18].

Bu çalışmalar göstermiştir ki; $\text{Mg}(\text{OH})_3$ veya $\text{Mg}(\text{OH})_3$ / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımı kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu yöntemi en iyi sonucu vermektedir. Bu yöntemde şartlar optimize edildiği takdirde bor konsantrasyonunun 0,2 mg/L düzeylerine indirilebileceği ortaya konmuştur [19].

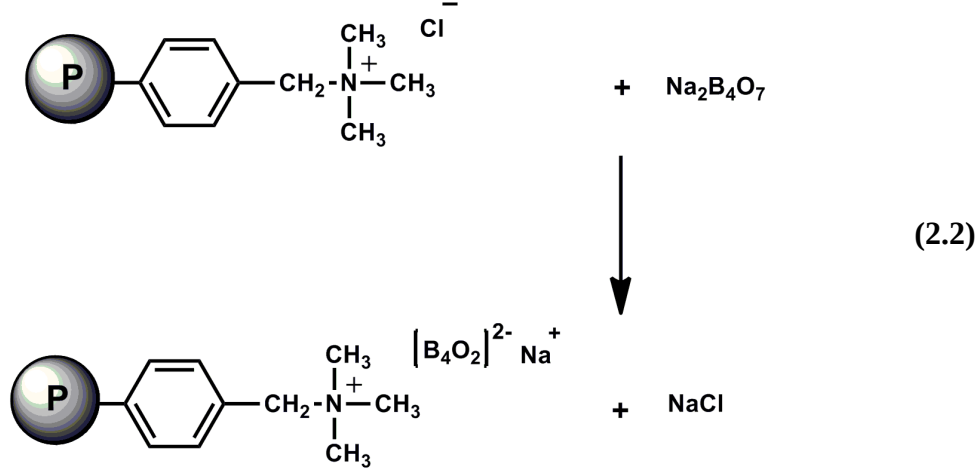
2.2.3 Sıvı sıvı ekstraksiyonu

Sulu çözeltilerden Borik asitin uzaklaştırılmasına yönelik bir başka yöntem de sıvı-sıvı ekstraksiyonudur [20]. Bu yöntem borik asit ve boratların visinal diollerle şelatlar oluşturmasıyla meydana gelen bor esterinin su ile karışmazlığına ve ekstraksiyon ile ortamdan kolayca ayrılması esasına dayanmaktadır [21] (2.1). Oluşan bor esterinin suda çözünmezliğini sağlamak amacıyla visinal diollerin 6-16 karbon atomlu alkil grupları içermesi gerekmektedir [22-23]. Ancak bu yöntemin yalnızca yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde uygulanabileceği eser miktardaki borun giderilmesinde kullanılamayacağı ortaya çıkmıştır [24].



2.2.4 İyon değiştiriciler

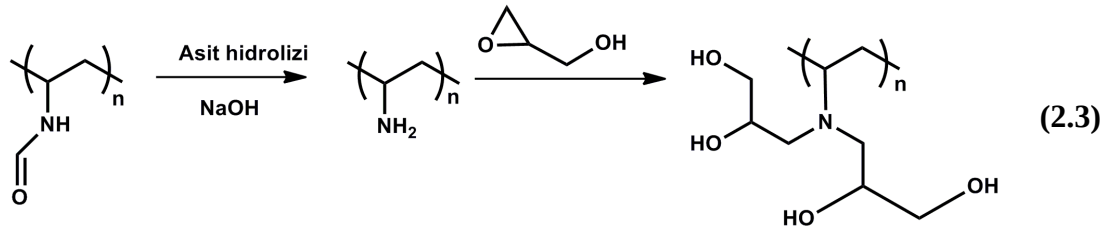
Zayıf bir asit olan borik asit, borat anyonu şeklinde, kuvvetli bazik anyon değiştiriciler tarafından yakalanabilmektedir (2.2). Fakat ortamda bulunan silika da silikat anyonu şeklinde tutulacağından reçinenin kapasitesi önemli ölçüde düşmektedir [25-26].



Bu tip reçinelerin selektivitelerinin olmayışı önemli bir eksikliktir. Reçineye sitrik asit emdirilmek suretiyle hem seçicilik kazandığı hem de bor tutma kapasitesinin artırılabilineceği gösterilmişse de bu yöntemin içme suyu teminine yönelik uygulamalarda kullanılamayacağı açıktır [27].

2.2.5 Membran filtrasyon yöntemi

Membran filtrasyon yöntemlerinden ters ozmoz, elektrodiyaliz ve nanofiltrasyon teknikleri bor giderilmesinde kullanılmaktadırlar. Örneğin; eser miktardaki borun % 96' sı elektrolizle giderilebilmektedir [2,28]. Bu işlemin ters ozmozdan veya ön yumuşatma işleminden sonra uygulanmasının, daha iyi sonuç vereceği ve ultra saf su temininde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu anlamda tek, iki veya üç kademeli ters ozmoz işleminin borun tamamen giderilmesini sağladığı görülmüştür [29]. Fakat bu işlemlerin pahalı oluşu bütün bu tekniklerin içme suyu temininde rutin olarak kullanılmasını engellemektedir.

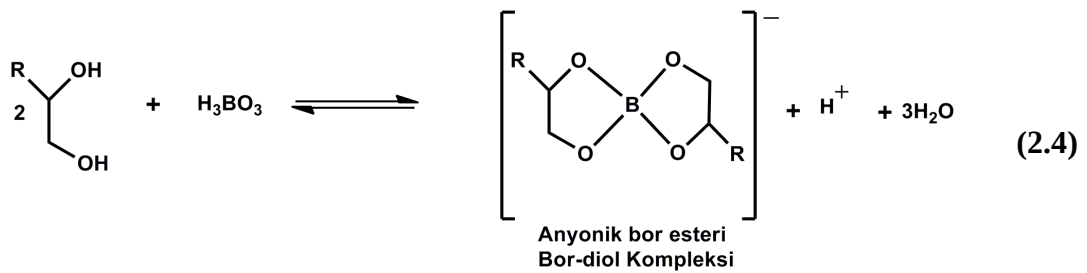


Sulu ortamdaki bor ve polimerin kompleks oluşturmaya dayanan polimer destekli ultra filtrasyon (PEUF Polymer enhanced ultra filtration) tekniği de oldukça ilgi gören konulardan biridir. Bu alanda yakın zamanda grubumuzun da içinde yer aldığı önemli çalışmalara imza atılmıştır.

Suda çözünür selüloz bileşiklerinin [30] ve polivinil alkolün [31] bu amaç doğrultusunda kullanılabileceği gösterilmiştir; fakat bu yollarla da sıfır bor konsantrasyonlu suyun elde edilmesi mümkün değildir. Ancak grubumuzca ortak yürütülen başka bir çalışmada polivinilformamid in hidrolizini takiben amin gruplarının glisidollenmesiyle elde edilen bor selektif imino bis-propilendiol fonksiyonlu polimer yapıları kullanılarak yapılan denemeler bu yöntemde oldukça başarılı olmuştur [32] (2.3).

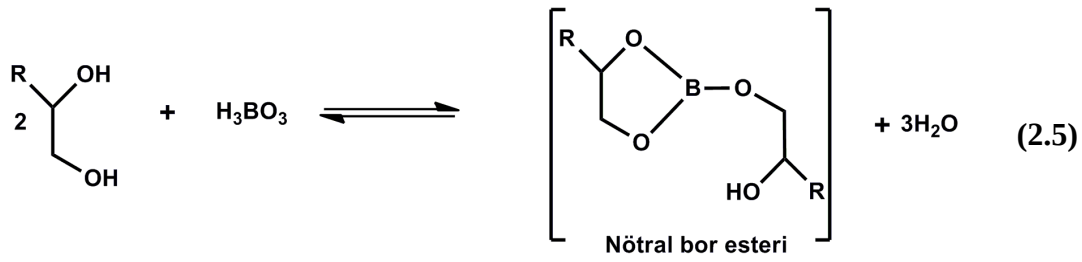
2.2.6 Bora özgü (spesifik) reçineler

Sudan bor gidermek amacıyla kullanılan klasik iyon değiştirici reçinelerin selektif olmamalarından ötürü diğer anyonları da yakaladıklarını ve dolayısıyla kapasitelerinde önemli ölçüde bir azalış yaşandığını belirtmiştik. Buradan da anlaşılabileceği gibi sadece bor tutacak reçineler ayrı bir önem kazanmaktadır. Bu amaçla sulu çözeltilerden eser miktardaki borun uzaklaştırılmasında kullanılabilecek ve sadece boru yakalamakla görevli multi-hidroksi fonksiyonları taşıyan reçineler sentezlenmiştir [33]. Birbirine komşu (visinal) çok sayıda hidroksi grubu içeren polimerlerin bora spesifik oluşu borun kimyasında gizlidir. Buradan çıkışla sorbitol ve glukamin gibi çok sayıda 1, 2-diol (visinal diol) grubu içeren şeker türevi taşıyan polimerler kullanılmaktadır. Bu sonuç bor kimyasının önemli bir özelliği olup sulu çözeltide bile borik asit sorbitol, mannitol ve hatta gliserin ile bile anyonik borat kompleksleri meydana getirmektedir [34] (2.4).



Analitik kimyada titrasyon metodu ile yapılan bor tayini bu reaksiyona dayanmaktadır. Bu bilinen en eski analitik yöntemlerden birisidir. Burada borik asit sanki monoprotik bir asit gibi NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilebilmektedir [35]. Fakat çalışmalar göstermiştir ki bütün 1,2 dioller bu etkiyi tam olarak göstermez. Bor bağlanması sadece anyonik borat esteri oluşumuyla değil, nötral borat esterleri oluşumuyla da gerçekleşmektedir. (2.5) Sonuç olarak her şeker türevi veya her visinal diol bileşiği aynı oranda anyonik borat esteri meydana

getiremeyeceği gibi ortamdaki borik asidi yakalamada aynı etkinliği gösteremeyebilir.



2.2.6.1 Taşıyıcı polimerler

Fonksiyonel grup taşıyan polimerlerin sahip olması gereken birtakım özellikler bulunmaktadır. Bor ile şelat yapacak fonksiyonel grupları taşıyan polimerlerin de sahip olması gereken bu temel özellikleri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz [1].

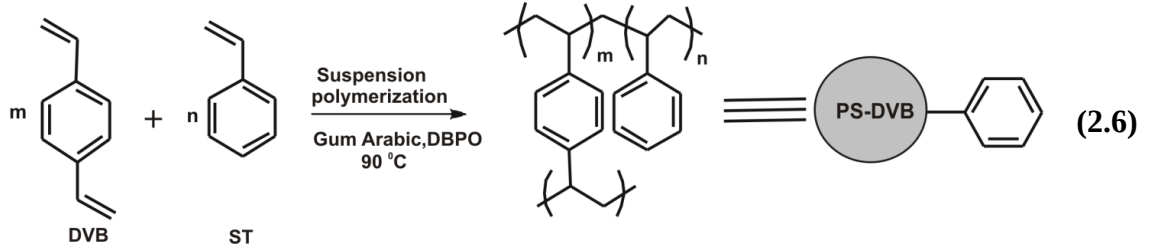
- ❖ Polimer ana zinciri kimyasal açıdan inert olmalı
- ❖ Çapraz bağlı kürecikler halinde hazırlanmalı
- ❖ Bu kürecikler üniform olmalı ve mekanik olarak kolay parçalanmamalı

Belirli gözeneklilikte olmalı ve sudan arındırmalarda başarılı olması için hidrofilik gruplar içermeli veya suda şişebilmelidir.

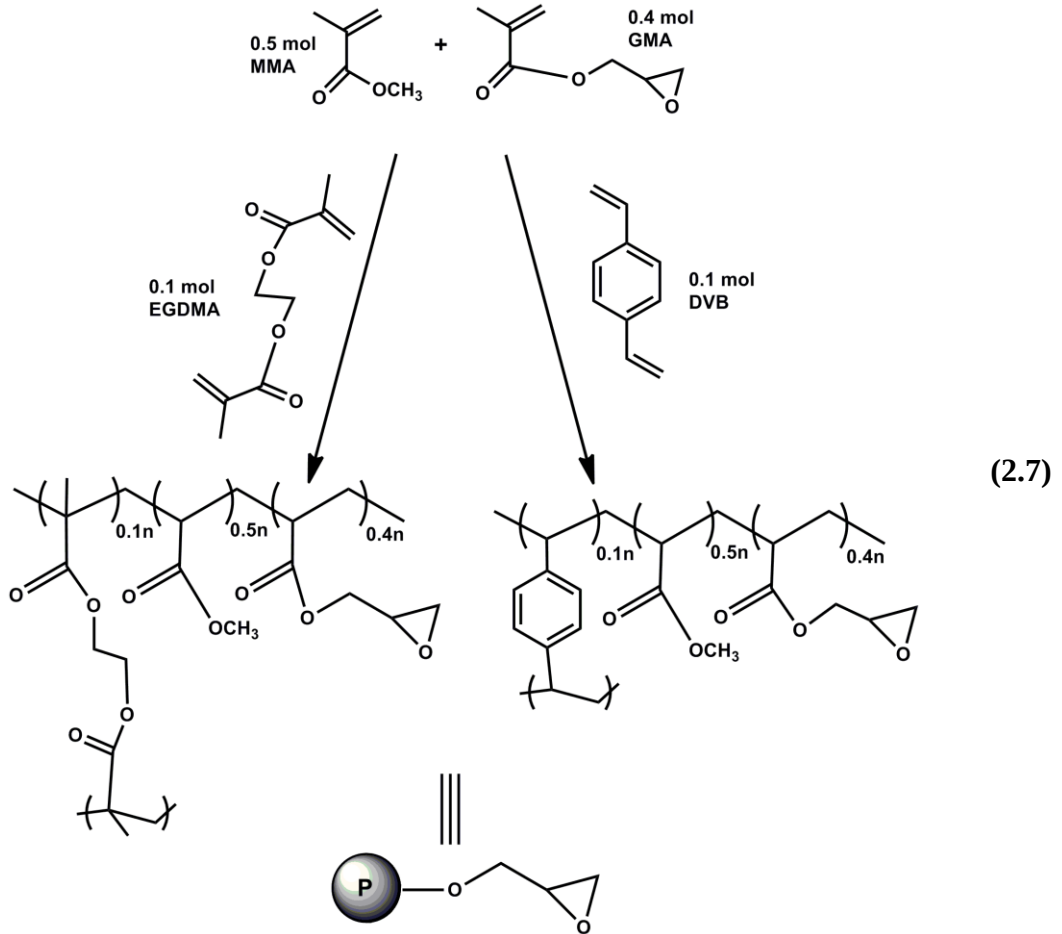
Bu tür polimerler süspansiyon polimerleşme tekniği ile çapraz bağlayıcı varlığında küresel tanecikler halinde elde edilirler. Hiç bir çözücüde çözünmeyen bu polimerler kısaca reçine olarak adlandırılırlar. Bu reçineler hiçbir çözücüde çözünmediğinden reaksiyon ortamından rahatlıkla süzülerek uzaklaştırılabilirler. Böylelikle, kimyasal reaksiyonların en zor ve zahmetli işlemi olan ayırma ve saflaştırma aşamaları olağanüstü pratik bir hal almaktadır. Bu tür malzemeler kataliz taşıyıcı olarak kullanıldıklarında reaksiyonlar sonunda katalizin tekrar kazanılmasına imkân vermektedir ki; böylelikle basit bir süzme işlemi ile pahalı katalizler tekrar tekrar kullanılabilir.

Ayrıca, kimyasal atıkları en aza indirgemesinden dolayı bu tür malzemelerin kullanıldığı reaksiyonlara yeşil kimya (green chemistry) sınıfına girmektedir.

Taşıyıcı polimer olarak en çok kullanılan polimer çapraz bağlı polistirendir. Polistiren pek çok reaktife karşı oldukça inerttir. Bu nedenle tercih edilir. PS-DVB reçinenin hazırlanışı aşağıdaki şekilde görülmektedir (2.6).



Bu anlamda tercih edilen ikinci önemli reçine tipi çapraz bağlı poli(glisidil metakrilat) veya bunun kopolimerleridir. Bu reçinenin en önemli özelliği yapısındaki epoksi grubunun yüksek reaksiyon kabiliyeti nedeniyle kolaylıkla fonksiyonel hale getirilebilmesidir. Çapraz bağlayıcı olarak DVB yerine EGDMA veya benzer dimetakrilatlar da kullanılabilir (2.7).



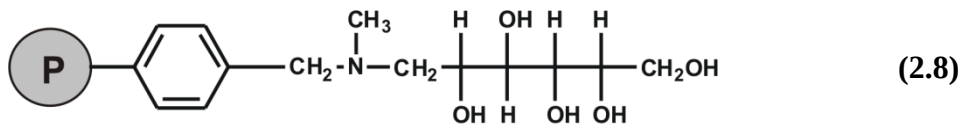
Çapraz bağlayıcının oranı ve porojen miktarına göre farklı karakterde reçineler elde edilir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2: Gözenek özelliklerine göre reçinelerin sınıflandırılması

Mikroporoz	Düşük çapraz bağlı molce %1-3 (gözenekler kuruyunca kapanır.)
Makroporoz	Molce % 5-20 çapraz bağlı kurutulduğunda gözeneklerin % 30-80' i kapanır.
Makroretiküler	Çapraz bağ oranı molce %30' un üzerindedir kurutulduğunda gözenekler açılıp kapanmaz ve solvent seçiciliği yoktur.

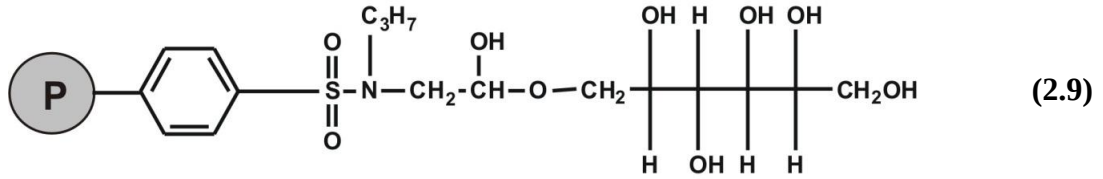
2.2.6.2. Şeker türevi taşıyan reçineler

Bor giderici olarak kullanılan reçineler borik asidin 1,2-diollerle kolaylıkla boresteri oluşturması ilkesinden esinlenerek geliştirilmiştir. Bilindiği gibi bor bağlayıcı olarak tercih edilen şeker türevleri çok sayıda visinal diol içermektedir. Bu kapsamda; klorometillendirilmiş stiren-divinil benzen (ST-DVB) ile N-metilglukaminin reaksiyonuyla elde edilen ilk ticari reçine Amberlite IRA-743 (Rohm & Haas Corporation) olmuştur [36,37,38]. Aynı ticari reçine dünyada başka firmalar tarafından da üretilmiştir. Örnek olarak Purolite S-108 (Purolite International), Dioion CRB 01/02 (Mitsubishi Corporation, Japan), ANB-11 (Scientific Research Institute of Polymer Materials, Russia) verilebilir [39-40]. Bor bağlayıcı bu tip reçineler oldukça yüksek seçimlidir ve kapasite kullanım oranı da yaklaşık % 93-98 olabilmektedir. 1960'ların ortalarında piyasaya çıkan Amberlite IRA-743 ticari reçinesi sudaki bor konsantrasyonunu 1 ppm seviyelerine kadar indirilebilmektedir (2.8). Dikkat çekici niteliklerine rağmen bu tip şeker türevi reçinelerin üretim maliyetleri yüksektir ve geri kazanma sonrasında bor tutma kapasiteleri büyük oranda düşmektedir. Ayrıca, bu reçineler tekrar tekrar kullanıldığında meydana gelen mekanik parçalanmalar da bir diğer olumsuzluktur [41].

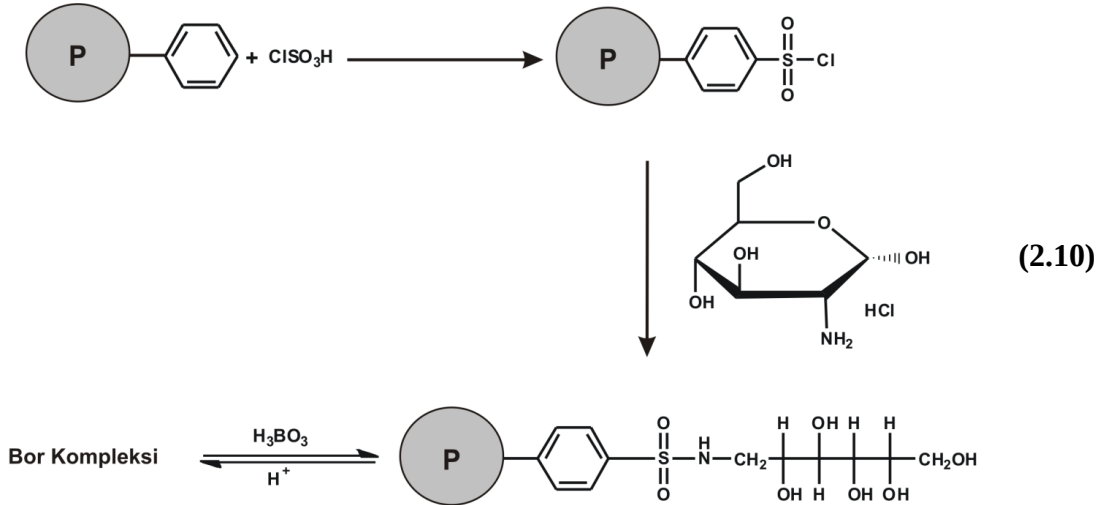


Yukarıda söz ettiğimiz bor-spesifik ticari reçineler Diaion CBR 02 ve Amberlite IRA-743 stiren (St)-divinilbenzen (DVB) esaslı çapraz bağlı kopolimeridir [36,37]. Bu reçine gövdesinin hidrofobik oluşu sulu çözeltilerden bor yakalanmasında etkinliğini azaltmaktadır [42,43]. Şeker türevli bor-spesifik ticari reçinelerin yukarıda saydığımız olumsuzluklarını gidermek amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bıçak grubu tarafından elde edilen sorbitol fonksiyonlu PS-DVB reçinesinde bor

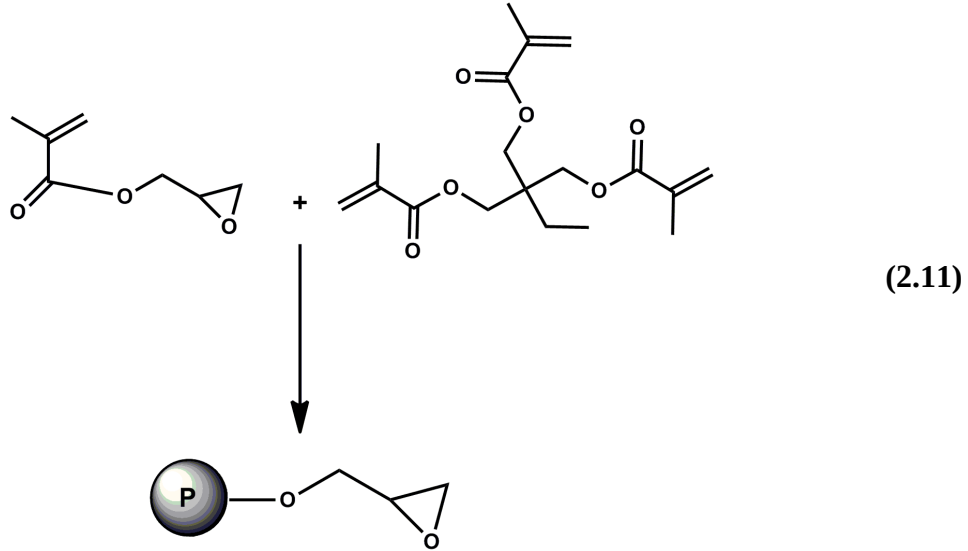
bağlayıcı grubun taşıyıcı polimere sülfonamid grupları üzerinden bağlandığı ve bu nedenle tekrar kullanımda bor yükleme kapasitesinin değişmediği görülmüştür [44] (2.9).



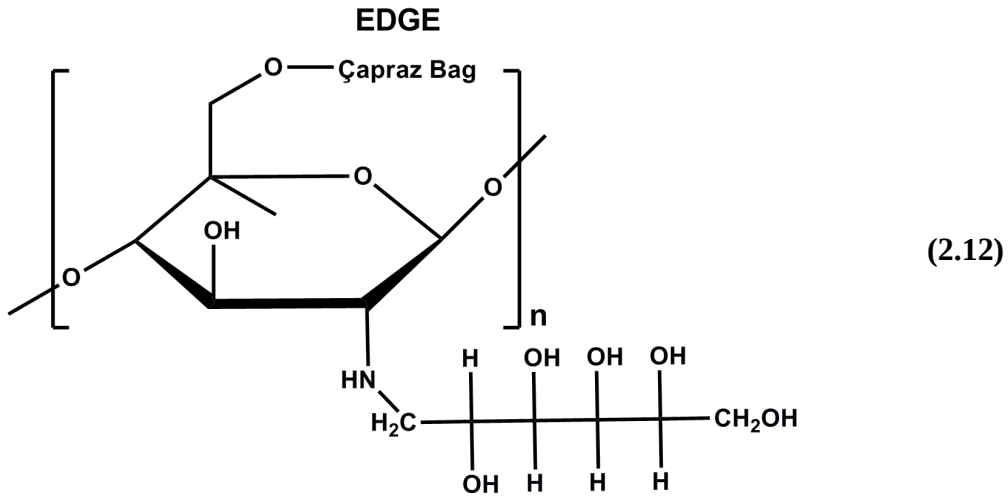
Bıçak grubu tarafında gerçekleştirilen bir diğer önemli çalışmada ise klorosülfonlanmış PS-DVB mikro küreleri *N*-metil-*D*-glukamin ile fonksiyonlandırılıp bor tutma özellikleri incelenmiştir (2.10). Bu kapsamda gerçekleştirilen araştırmalar neticesinde Amberlite IRA-743 ticari reçinede asit ile rejenerasyon sonrasında karşılaşılan kapasite düşmesinin önüne geçilmiştir. [45] Asit hidrolizine dayanıklı sülfonamid gruplarının mikro-küre yüzeylerine bağlanması ile kapasitede ki düşüşün önüne geçilmesi önemli bir bulgu olmakla beraber Amberlite IRA-743 ticari reçine de karşılaşılan kapasite azalmasının sebebini de ortaya koymaktadır.



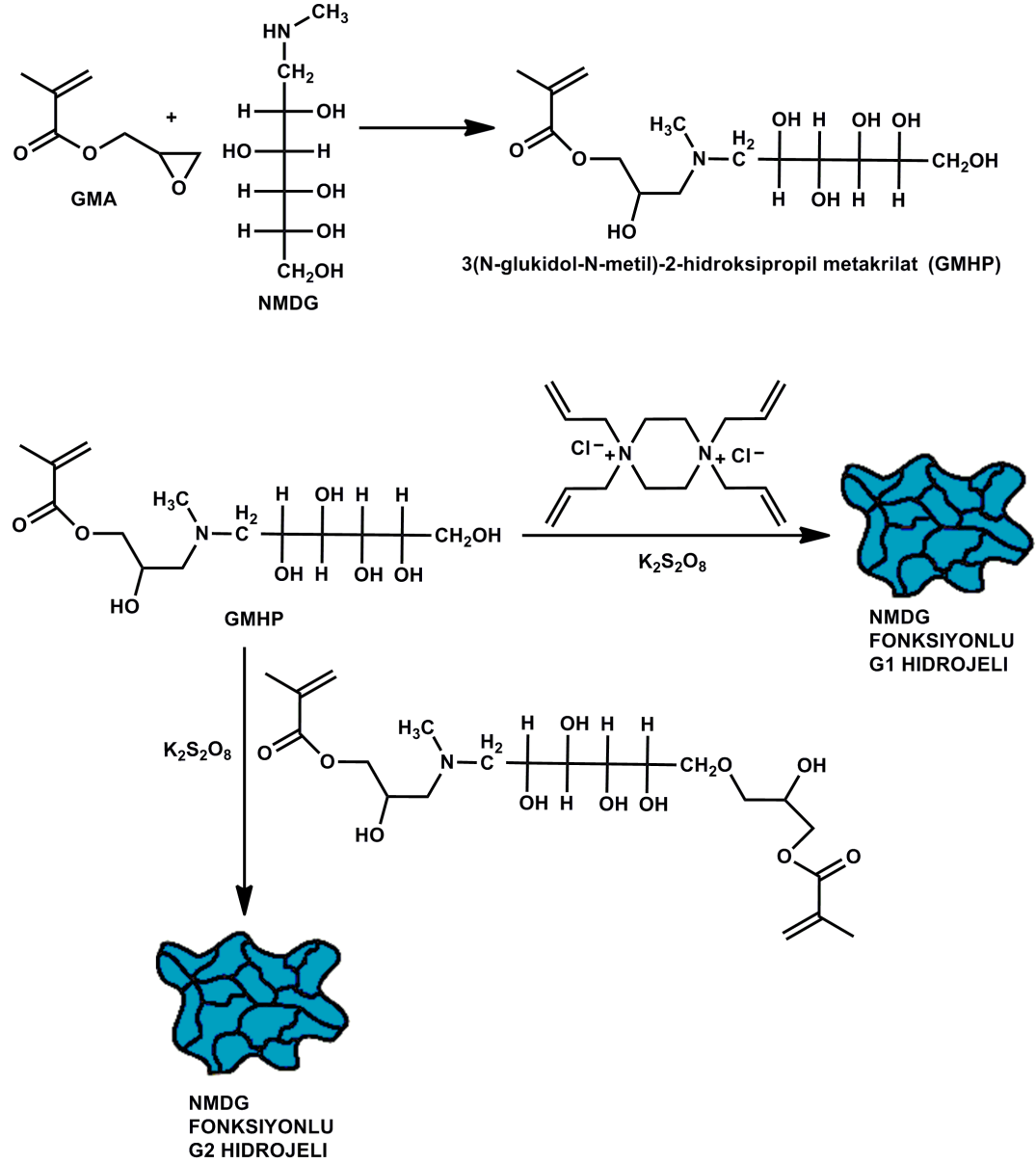
Amberlite IRA-743 ticari reçine karşılaşılan sorun, benzen halkasının asit katalizli ortamda alkol ile reaksiyonundan alkil benzen meydana getirmesiyle açıklanabilir. Bu iki reaksiyonda da hidroksi grupları azalmaktadır. Hidroksi gruplarının azalması doğal olarak kapasitedeki azalmayı da beraberinde getirmektedir. Bıçak grubu tarafından sentezlenen sorbitol fonksiyonlu reçinede benzen halkasına elektron çekici sülfonamid grupları bağlı olduğundan asit katalizli reaksiyona uğramayacaktır çünkü sülfonamid grupları benzen halkasını deaktive etmiştir [45].



Bıçak grubu tarafından getirilen özgün bir yaklaşım bu görüşü doğrular niteliktedir. Öyle ki; çok az aromatiklik içeren Poli(GMA-MMA-DVB) mikro-küreleri *N*-metil-*D*-glukamin ile modifiye edilmiş ve kapasitesi azalmayan bor-spesifik reçine elde edilmiştir [46]. İlerleyen yıllarda bu tezi doğrulayan bir çalışma daha rapor edilmiştir. Çapraz bağlayıcısı olarak trimetilolpropan trimetakrilatın (TRIM) kullanıldığı bu çalışmada GMA esaslı, poli(GMA-ko-TRIM) *N*-metil-*D*-glukamin ile modifiye edilerek yine bora yüksek seçicilik gösteren bir reçine elde edilmiştir [47] (2.11). Ayrıca, Oshima grubu tarafından kitosanın epiklorhidrinle reaksiyonunu takiben *N*-metil *D*-glukamin ile modifiye edilmiş, biyolojik olarak parçalanabilen bor spesifik reçine elde edilmiştir (2.12). Biyobozunabilirlik özelliği bu reçineyi polistiren bazlı reçinelere göre çevre dostu yapmaktadır [48].



Yine Bıçak grubu tarafından glisidilmetakrilat esaslı ve N-metilglukamin fonksiyonlu hidrojeller elde edilmiş ve bu malzemenin etkin bor bağlama özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir [49] (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: GMA Esaslı NMDG Fonksiyonlu G1 ve G2 Jellerin Hazırlanışı

2.2.6.3 Şeker türevliler dışındaki bor-spesifik reçineler

Bor bağlayıcı fonksiyonel grup olarak şeker türevleri ihtiva eden reçinelerin önemli iki kusuru bulunmaktadır. Bu olumsuzluklardan birincisi pek çok şeker türevlerin asidik veya bazik ortamlarda kolayca reaksiyona uğraması, parçalanması veya başka bileşiklere dönüşmesidir. Bu reaksiyonlara ilişkin bilgiler birçok kimya kitabında yer almaktadır, burada ayrıntısı ele alınmayacaktır. Diğer önemli olumsuzluk ise şeker

türevlerinin bakteriler karşısında dayanıksız oluşlarıdır. Bu nedenle şeker türevleri dışında etkin bor şelatı yapan bileşikler araştırılmıştır. Şeker türevli reçinelerle yapılan çalışmalardan neticesinde bor bağlayıcı olarak kullanılan grupta amin fonksiyonunun bulunması borla etkileşimi kolaylaştırmaktadır [1].

Buna göre etkin bir bor bağlayıcı grup şu özellikleri taşımalıdır [1]:

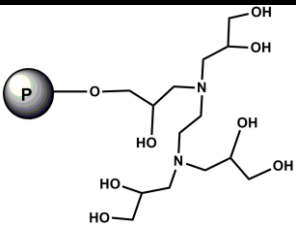
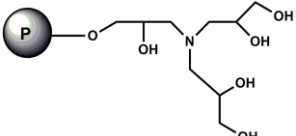
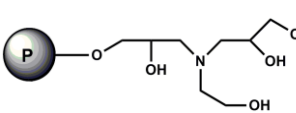
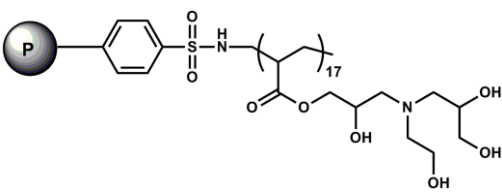
- i. Bir amin fonksiyonu içermeli
- ii. Bu grup taşıyıcı polimere hidroliz olmayan bağlarla bağlanmalı
- iii. İki veya daha fazla visinal diol grupları içermelidir.

Ayrıca, borat anyonu oluşumunda ortamda asit protonu istenmediği için yapıdaki amin fonksiyonu özel bir görev üstlenmektedir [1]. Bor yüklenmiş reçineden asit etkisiyle borun geri alınması esnasında şelat yapıcı grubun taşıyıcı polimerden ayrılmaması elzemdir. Bu nedenden ötürü şelat yapıcı grubun taşıyıcı polimere ester veya amid gibi hidrolize uğrayabilen bağlarla bağlı olmaması gerekmektedir Aksi durumlarda asitle rejenerasyonda bor bağlama kapasitesinde keskin bir düşüş yaşanması kaçınılmazdır. Şelat yapıcı grupta visinal diol gruplarının gerekliliği bor kimyasının bir sonucudur. Birbirlerine yakın olan visinal diol grupları borla nötral bor esteri veya tetra alkil borat tipi şelatlar oluşturduğundan böyle ligandların boru bağlamasını termodinamik yönden favori kılar. Yani şelat halkalarının formasyon entalpisi şelatlaşmanın lehinde bir etki gösterir.

Yukarıdaki özellikler göz önüne alınarak bor ile şelat oluşturabilen şeker türevleri dışında farklı fonksiyonel gruplar taşıyan birçok materyal grubumuzca sentezlenmiştir. Yaptığımız araştırmalarda birbirine çok yakın visinal dioller içeren ve merkez atom olarak amin azotunun bulunduğu yapıların etkin bir şekilde bor tutacağı düşünülmüştür.

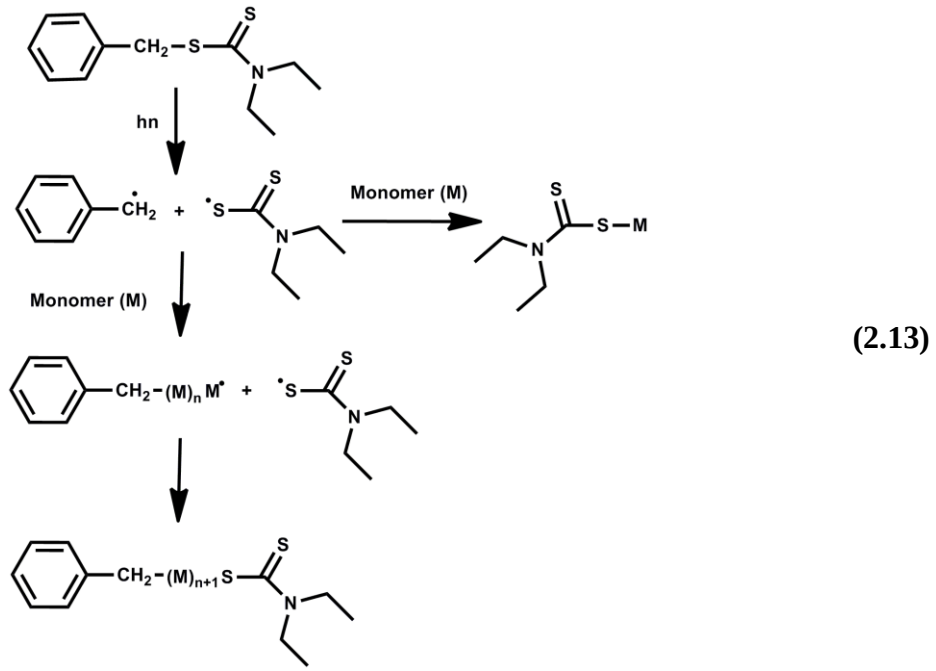
Bu strateji doğrultusunda milenyumun başlarında grubumuzca yürütülmeye başlayan çalışmalarda birbirlerine amin azotuyla bağlı olan visinal diollü yani bor seçici yeni tip ligandların elde edilmesine karar verilmiştir. ve araştırma çalışmaları bu yöne kaydırılmıştı. Bu düşünce doğrultusunda grubumuzca bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışma çalışmaları bir tablo halinde verecek olursak.

Çizelge 2.3: Grubumuzca sentezlenmiş şeker türevi taşımayan bor bağlayıcı reçineler

Taşıyıcı reçine tipi	Bor bağlayıcı grup	Kapasite (mmol/g)	Ligand İçeriği (mmol/g)	Geri kazanılan bor (mmol/g)
GMA-MMA-DVB		3	3.44	2.84 [50]
GMA-MMA-DVB		1.77	1.73	1.60 [51]
GMA-MMA-DVB		1.6	1.82	1.52 [52]
PS-DVB		3.29	3.28	3.21 [53]

2.3 Foto İniferter Polimerleşme Tekniği

1980’li yılların başında Otsu tarafından, serbest radikal polimerizasyonun dezavantajlarını yok etmek ve daha iyi kontrol sağlamayı hedefleyen, *iniferter* (initiator-transfer agent-terminator) kavramı ortaya atılmıştır [54]. Otsu’nun çalışmasında, benzil ve dietilamin grubu içeren, disülfür bileşiğindeki C-S bağının homolitik bölünmesi ile karbon atomu üzerinde polimerleştirici radikal ve kükürt atomu üzerinde aracı radikal oluşur (**2.13**). Karbon atomu üzerinde oluşan radikal polimerleşmeyi başlatırken; kükürt atomu üzerinde meydana gelen radikal büyümekte olan polimer zinciri ile tersinir olarak kenetlenir ki böylece ucunda disülfür bileşiği içeren yani tekrardan büyüyebilecek bir polimer zinciri elde edilir.



FRP ile kıyaslayacak olursak yaşayan bir sistem sağlanabilmektedir. Bu reaksiyonda oluşan kükürt radikali ayrıca polimerizasyon başlattığı için, düşük polidispersite ve kontrollü molekül ağırlığı gibi diğer özellikleri tam olarak sağlanamamaktadır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kimyasal Malzemeler

Divinil benzen (DVB) (Aldirch), Stiren (E. Merck) kullanılmadan önce inhibitör %3'lük NaOH çözeltisi ile ortamdan uzaklaştırdı. Dibenzoilperoksit (Acros Organic), Diklorometane (Aldirch), Asetik asit (Aldirch), Bromoasetilbromür (E. Merck), Nvinilformamid (Aldirch), Distillenerek kullanıldı. DADMAC (Aldirch sudaki% 65 lik çözeltisi), Borik asit (E. Merck), Glisidol (Acros Organic), H₂SO₄ (Rieder), HCl (Aldirch), CS₂ (E. Merck), Morfolin (E. Merck), Arap zamkı (Aldirch), THF (Aldirch), Metanol (Aldirch),

Kullanılan diğer tüm maddeler analitik saflıkta ürünlerdir.

3.2 Kullanılan Aletler

FT-IR Spektrometre: Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One B Spektromertesi

Microscope: (XSZ single zoom microscope), a CDD digital camera (TK 1381 EG).

3.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması

3.3.1 PS-DVB kürelerinin hazırlanması (PS-DVB)

Polistiren-divinil benzen çapraz bağlı küreler çapraz bağlayıcı oranı % 10 mol/mol olacak şekilde aşağıdaki gibi hazırlanmıştır [55]. Mekanik karıştırıcı ve azot girişi takılmış 1 L hacimli ve üç boyunlu balona 150 ml saf su konularak sistem 80 °C sıcaklıkta bulunan su banyosuna yerleştirildi. Bu aşamadan sonra reaksiyon balonuna 2 g arap zamkı (stabilizör) ilave edilip çözünmesi sağlanır ve 2 g Na₂SO₄ ilave edildikten sonra ortamdaki oksijeni kovmak için 5-10 dk süreyle azot gazı geçirilir. Balondaki karışıma daha önceden hazırlanmış 50 mL toluen, 55 ml (480 mmol) stiren, 10 ml (38.53 mmol) DVB ve 1g dibenzoil peroksit (başlatıcı) karışımı ilave edilir. Bu sürenin sonunda elde edilen kürecikler halindeki ürün süzülerek saf su

ve etanolle yıkanır, 60 °C'de 8 saat vakum altında kurutulur. Kuruyan kürecikler elenerek tanecik büyüklüğüne göre ayrıştırılıp ve 210-420 µm boyut aralığındaki kürecikler bu tez kapsamında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılmıştır.

3.3.2 PS-DVB mikrokürelerin asetoksi civalanması

Geri soğutucu adapte edilmiş 250 mL hacimli ve üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona konan 20 g PS-DVB (210-422 µm) mikro-küreleri 50 mL asetik asit ile ıslatılıp şişirilir. Birkaç dakika içinde şişen mikro-küreciklerin bulunduğu reaksiyon balonuna sırasıyla 10 g HgO (mmol), 40 mL (mmol) asetik asit ve 20 mL asit anhidrit ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3 h boyunca 120 °C sabit sıcaklıkta kaynatıldıktan sonra soğutulan reaksiyon karışımı 1 L saf suya dökülür. Süzülerek ayrılan mikro-küreler önce saf su (100 mL x 3) ile daha sonrada alkolle (50 mL x 3) yıkanır ve açık havada 1 gün kurutulur. Kurutulan mikro-küreler 25.4 g olarak tartılmıştır (% 27 ağırlık artışı).

3.3.3 Klor değişimi

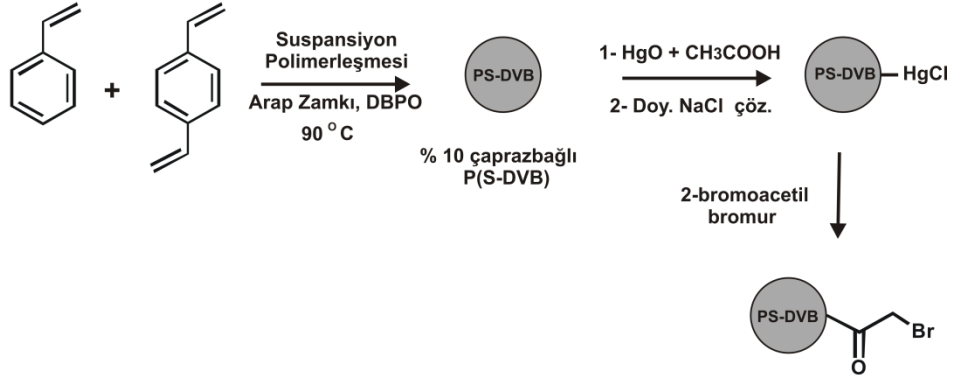
500 mL hacimli balona 25.4 g asetoksi civalanmış polimerik reçine ve 200 mL doymuş NaCl çözeltisi ilave edilip oda sıcaklığında 24 saat boyunca çalkalayıcıda karıştırılır.

Sürenin sonunda süzülen mikro-küreler bol saf su (100 mL x 2) ve alkolle (30 mL x 2) yıkanır. Elde edilen nihai ürün açık havada (civanın süblimleşmesinden kaçınmak için vakumda kurutma yapılmadı) 24 saat süreyle kurutulan Civa klorürlenmiş mikro-küreler 24.7 g olarak tartıldı.

3.3.4 Civa klorürlenmiş mikrokürelerin 2-bromoasetil bromür ile reaksiyonu

250 mL hacimli bir balona 24,7 g civa klorürlenmiş mikro-küre ilave edilir ve 50 mL 1,4-dioksan varlığında 30 dk boyunca karıştırılır. Buz banyosundaki reaksiyon kabına 25 mL (123,8 mmol) 2-bromoasetil bromür ilave edilir ve 24 saat boyunca çalkalayıcıda karıştırılır. Reaksiyona girmeden kalan bromoasetil bromürün uzaklaştırılması için reaksiyon karışımı 500 mL buzlu su üzerine yavaş yavaş dökülür ve mikro-küreler süzülerek izole edilir. Benzer şekilde ortamdaki civa

bromür kalıntılarından kurtulmak için mikro-küreler metanol ile (40 mL x 4) yıkanır. 24 saat süreyle oda sıcaklığında kurutulan mikro-küreler 22,2 g olarak tartıldı.



Şekil 3.1: PS-DVB (%10 çaprazbağlı) mikrokürelerinin süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi ve fonksiyonlandırılması

3.3.5 Brom içeriğinin bulunması

Bromoasetil fonksiyonlu mikrokürelerin brom miktarı aşağıdaki gibi tespit edilmiştir. [51]. Bu amaçla 50 mL şilifli bir erlene 0.2 g bromo asetillenmiş mikro-küre ve 10 mL metanolik NaOH çözeltisi (5M) ile 4 saat boyunca kaynatılır.

Süzülen karışım ve süzüntü 250 mL’lik balon jojeye alınarak toplan hacim saf su ile 250 mL’ ye tamamlanır. Bu karışımın 25 mL’si nitrik asit (% 65, 4 mL) ile nötralize edilip 4 mL AgNO₃(1 M) çözeltisi ile karıştırılır. Reaksiyon kabındaki beyaz çökelti (AgBr) süzülür, 5 mL su ile yıkanır, 40 °C sıcaklıkta 16 saat süreyle kurutulur. Çöken AgBr ağırlığından çapraz bağlı polimerin brom miktarı 0.81 mmol.gr⁻¹ olarak bulunur.

3.3.6 Morfolin dithiocarbamic asit sodyum tuzu eldesi

Morfolin dithiokarbamik asit sodyum tuzu literatürde verilen prosedüre göre şu şekilde hazırlanmıştır [52]. 100 mL hacimli bir erlende 17.40 g (200 mmol) morfolin 20 ml metanol içersinde çözülür. Buz banyosuna (0 °C) yerleştirilen karışım üzerine damlatma hunisi yardımıyla 7.60 g (100 mmol) karbon disülfür damlatılır, damlatma tamamlandıktan sonra 30 dk kuvvetli bir şekilde karıştırılır. Bu karışıma 20 ml (4.00 g, 0.10 mol) NaOH çözeltisi ilave edilerek 60 °C ye sabitlenmiş yağ banyosunda 1 saat ısıtılır. Toplam hacmin % 75’ i rotary evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra ortama 40 ml dietileter ilave edilir. Böylelikle beyaz kristaller halinde çöken ürün süzülerek saflaştırılır, vakum altında 24 saat süreyle kurutulur. Nihai ürün 15,70 g olarak tartıldı (verim % 84.90).

3.3.7 Morfolin dithiocarbamic asit sodyum tuzu ile fonksiyonlandırma

100 mL erlen içerisinde morfolin ditiokarbanmikasıit sodyum tuzu (8 g, 0.20 mol) eklendi ve üzerine 20 ml DMF ilave edilerek çözünmesi sağlandı. içerisinde 5 gr brom fonksiyonlu küre ilave edilerek 70 °C' ye set edilmiş yağ banyosu içerisinde karanlıkta 24 saat süreyle ısıtıldı. Daha sonra karışım süzülerek mikro-küreler ayrıldı. Alkolle (30 mL x 4) yıkanan küreler açık havada kurutuldu.

3.3.8 PS-DVB mikrokürelerinin yüzeyine PNVF aşılama

20 mL hacimli şilifli bir deney tüpüne azot atmosferinde iken 0.3 gr RAFT fonksiyonlu PS-DVB ve 10 gr NVF ilave edilir. Ağzı mühürlenmiş karışım 350 nm ve üzeri dalga boylarında ışık ile 48 saat boyunca karıştırılarak aydınlatılır. Küreler saf su (50 mL x 5) ile yıkanır ve süzülür, THF ile suyu giderilip 40 °C'de 8 saat vakum altında kurutulur. Kurutulan nihai ürün 7.4 g olarak elde edilir.

3.3.9 PS-DVB mikrokürelerinin Yüzeyine P(NVF-ko-DADMAC) aşılama

PS-DVB mikroküreleri üzerinde öncelikle PNVF saçakları oluşturulmuştur. Bu amaçla, 20 mL hacimli şilifli bir deney tüpüne azot atmosferinde iken 1 gr RAFT fonksiyonlu PS-DVB ve 3 gr NVF ilave edilir. Ağzı mühürlenmiş karışım 420 nm ve üzeri dalga boylarında ışık ile 48 saat boyunca karıştırılarak aydınlatılır. Küreler saf su (50 mL x 5) ile yıkanır ve süzülür, THF ile suyu giderilip 40 °C'de 8 saat vakum altında kurutulur. Kurutulan nihai ürün 1.4 g olarak elde edilir.

20 mL hacimli şilifli iki ayrı deney tüpüne azot atmosferinde iken 0.30 g ve 0.35 g NVF aşılama PS-DVB mikroküresi tartılır ve sırayla mol oranları sırasıyla 2/8 ve 1/9 olacak şekilde, çözücüsüz ortamda, DADMAC /NVF karışımı ilave edilir. Ağzı mühürlenmiş karışım 350 nm ve üzeri dalga boylarında ışık ile 48 saat boyunca karıştırılarak aydınlatılır. Küreler saf su (50 mL x 5) ile yıkanır ve süzülür, THF ile suyu giderilip 40 °C'de 8 saat vakum altında kurutulur. Kurutulan nihai ürünler 2/8 DADMAC/NVF mol oranı için 2.7 g, 1/9 DADMAC/NVF mol oranı için 1.5 g olarak elde edilir.

3.3.10 Aşı polimerlerinin hidrolizi

Elde edilen yüzeyine Poli(vinil formamid) aşılama PS-DVB mikrokürelerinin hidrolizi için 30 ml, 5 M NaOH ile 1 g küre 100 mL şilifli erlene koyuldu. Geri

soğutucu bağlanan reaksiyon kabı 90 °C ayarlanmış silikon banyosuna alındı ve bir gece bu sıcaklıkta hidroliz gerçekleştirildi. Daha sonra hidroliz edilen küreler saf su (50 mL x 5) ile yıkandı. Yıkandıktan sonra THF ile suyu giderilip etüvde kurutuldu. Poli(vinil formamid) aşılınmış PS-DVB mikroküreler 0.8 g olarak tartıldı.

Elde edilen %10 P(NVF-ko-DADMAC) ve %20 P(NVF-ko-DADMAC) saçaklı mikrokürelerin tamamı aynı prosesle hidroliz edilmiştir. Hidroliz prosesi aşağıda belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

30 ml, 5 M HCl ile 1 g küre 100 mL şilifli erlene koyuldu. Geri soğutucu bağlanan reaksiyon kabı 90 °C ayarlanmış silikon banyosuna alındı ve bir gece bu sıcaklıkta hidroliz gerçekleştirildi. Daha sonra hidroliz edilen küreler saf su (50 mlx5) ile yıkandı. Yıkandıktan sonra THF ile suyu giderilip etüvde kurutuldu. Poli(vinil formamid) aşılınmış PS-DVB mikroküreler ve P(NVF-ko-DADMAC) saçaklı mikroküreler sırasıyla 0.88 ve 0.8 g olarak tartıldı.

3.3.11 Aşı polimerlerinin amin kontentlerinin bulunması

Hidroliz edilen yüzeyine Poli(vinil formamid) aşılınmış PS-DVB mikroküreler, P(NVF-ko-DADMAC) saçaklı mikrokürelerin amin kontentlerinin bulunması aşağıda belirtildiği gibi ve aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Amin kontentlerinin tayini için öncelikle bütün küreler 3 M NaOH çözeltisi ile bir gece karıştırıldı tuz formundan amin formuna getirildi ve saf su (50 mlx5) ile yıkandıktan sonra THF ile suyu giderilip etüvde kurutuldu.

20ml, 2 M HCl ile 0,2 g küre 50 mL şilifli erlene koyuldu ve 1 gece asitle muamele edildi daha sonra bu reaksiyon kabından çekilen 2 mL asit ayarlı 0.2M NaOH ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edildi. Harcanılan NaOH miktarına karşılık gelen asit miktarı ile teorik asit miktarı arasındaki fark polimerik zincirler üzerindeki azotu kuarterner hale getirmek için harcanılan asit miktarını vermektedir. Buradan kurelerin amin kontentleri kolaylıkla hesaplanılabilir.

3.3.12 Aşı polimerlerinin glisidollenmesi

Hidroliz edilen yüzeyine Poli(vinil formamid) aşılınmış PS-DVB mikroküreler, P(NVF-ko-DADMAC) saçaklı mikrokürelerin glisidollenmesi aşağıda belirtildiği gibi ve aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir. 100 mL erlen içerisine 2 gr amin

fonksiyonlu küre ilave edildi üzerine 10 ml distile su ilave edilerek kürelerin şişerek saçaklarının açılması sağlandı. Daha sonra buz banyosunda soğutulan karışım içerisine glisidol (5 g 0.0675 mol) ilave edilerek bir gece süreyle karışması sağlandı.

Ardından 70 °C' ye set edilmiş yağ banyosu içerisinde 30 dk süreyle ısıtıldı. Daha sonra karışım süzülerek mikroküreler ayrıldı. Küreler saf su (50 mL x 5) ile yıkanır ve süzülür, THF ile suyu giderilip 40 °C'de 8 saat vakum altında kurutulur.

3.4. Reçinelerin Bor Bağlama Özellikleri

3.4.1 Bor yükleme kapasitelerinin belirlenmesi

Reçinelerin bor adsorplama kapasiteleri bunların sulu borik asit çözeltisiyle etkileştirilmesi ve çözeltide kalan borik asit miktarının analizi ile dolaylı olarak hesaplandı. Tüm reçineler için aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Belli miktarda reçine örnekleri (yaklaşık 0,2 g) önce bir miktar suyla (10 ml destile su) ıslatılıp oda sıcaklığında 30 dk bekletildi. Bu ıslatılmış örnekler belirli miktar (5 ml) ve konsantrasyondaki 0,5 M H_3BO_3 çözeltisiyle çalkalayıcıda 24 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Daha sonra reçineler süzüldü ve süzüntüde kalan borik asit miktarı, süzüntüden belli miktar (2 ml) alınarak üzerine 10 ml 0,5 M d-sorbitol ilave edip fenolftalein varlığında belli konsantrasyonda NaOH (0.05 M) ile titre edilerek tespit edildi [35]. Başlangıç ve işlem sonundaki bor konsantrasyonları farkından reçinelerin gram başına bor bağlama kapasiteleri hesaplandı.

3.4.2. Reçinelerin bor adsorplama kinetiği

Reçinelerin eser konsantrasyondaki bor bağlama etkinliğini göstermek amacıyla 0,5 M H_3BO_3 çözeltisi kullanıldı. Kinetik deneyler şu şekilde yapıldı:

Belli miktarda reçine örnekleri (0,6 g) belli miktar destile su (30 mL) ile ıslatılmaya bırakıldı (30 dk). Bu karışımlar üzerine belli miktar (15 mL) ve konsantrasyonda (0,5 M) borik asit çözeltisi ilave edildi ve çalkalayıcıda karışmakta (350-400 dev/dk) olan karışımdan farklı sürelerde numune alınıp numudeki bor miktarı yukarda bahsedildiği üzere titrasyon metodu ile belirlendi.

3.4.3. Reçinelerin bordan arındırılması ve geri kazanılması

Bor bağılı reçinelerden borun desorpsiyonu asit etkileşimi ile şu şekilde yapıldı: Belli miktarda bor tutmuş reçine örnekleri (0,2 g) önce belli miktar destile su (5 mL) ile ıslatılmaya bırakıldı (30 dk). Sonra 20 mL ve konsantrasyonu 5 M HCl çözeltisi oda sıcaklığında karışmakta olan reçine üzerine ilave edildi ve 24 saat etkileştirildi. Bu süre sonunda süzülen süzüntüden belli miktar (2 mL) alınarak konsantrasyonu belli NaOH (0.05 M) ile fenolftalein indikatörü varlığında nötralleştirildi. Nötralizasyon sonunda içerdiği aşırı HCl' i nötralleşen çözeltiye bu kez 10 mL d-sorbitol ilave edildi ve çözelti tekrar NaOH ile titre edildi. D-sorbitol ilavesiyle ortaya çıkan bor asitliğinin nötralleşmesi için harcanan NaOH çözeltisinin miktarı bor bağılı reçineden ne kadar bor desorplandığını göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1 Saçaklı Tip Bor Spesifik Fonksiyonlu Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Burada kimyasal olarak nispeten inert olan PS-DVB mikro-küreler üzerine borla spesifik olarak şelat oluşturan imino bis-propandiol fonksiyonlu polimer saçaklarının yüksek verimlerle aşılmasına imkan veren yeni bir method geliştirilmiştir. Bu sentezde geri kazanılabilen ve hızlı bor absorplayabilen bir reçinenin kimyasal ve topolojik olarak aşağıdaki özellikleri taşıması hedeflenmiştir. Sentezler bu hedef doğrultusunda tasarlanmıştır.

Giriş kısmında belirtilen ve ideal bor bağlayıcı reçinede bulunması gereken

- i. Bir amin fonksiyonun gerekliliği,
- ii. Polimerik reçinenin tamamen hidroliz olmayan kovalent bağlardan meydana gelmesi,
- iii. İki veya daha fazla visinal diol grupları içermesi gibi temel özelliklere ilaveten, buradaki tez çalışmasında bor spesifik grupların reçine gövdesinden uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde yüzey saçaklarında oluşturulması hedeflenmiştir.

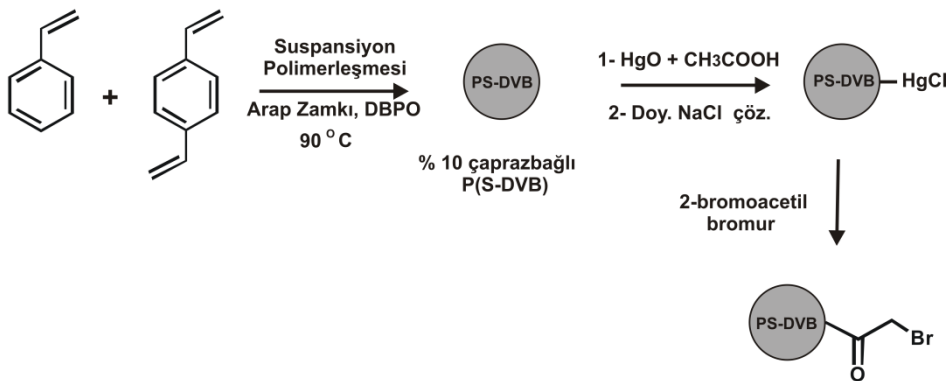
Bu hedefe varmak için üç ana basamaktan oluşan bir reaksiyon serisi seçilmiştir. İzlenen basamaklar yüzeyinde morfolinditiokarbamat fonksiyonu taşıyan PS-DVB mikro-kürelerinin elde edilmesi, fotoiniferter tekniğiyle vinil formamid monomerinin yüzeyden polimerleştirilmesi ve yüzey saçaklarının imino bis-propilendiol fonksiyonlarıyla donatılması olarak sınıflandırılabilir.

4.1.1 Morfolinditiokarbamat yüzey fonksiyonlu PS-DVB mikro-kürelerinin elde edilmesi

Taşıyıcı reçine olarak % 10 DVB içeren ve çapraz bağlı polistiren mikro-küreleri seçilmiş ve bunlar laboratuvarımızda deneysel kısımda ayrıntıları verilen süspansiyon polimeşmesi yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Burada hem kırılgenlığı azaltmak hemde kısmen organik çözücöde şisebilirlik sağılamak için çapraz bağlayıcı DVB oranı molce % 10 olarak seçilmiştir.Bu şekilde elde edilen mikro-kürelerin boyut aralığı 210-420 µm olanları ayrılarak bundan sonraki modifikasyon işlemlerinde kullanılmıştır.

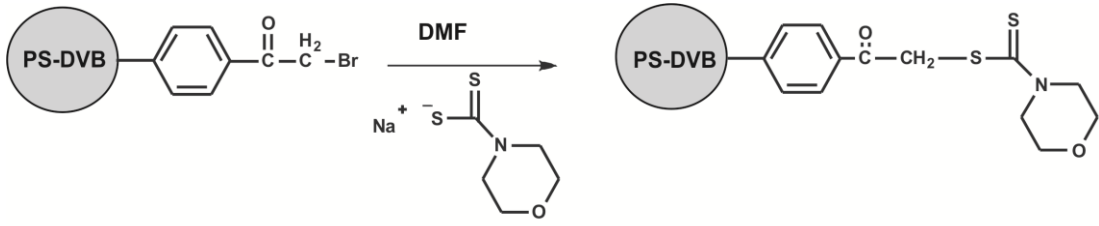
Mikro- küre yüzeylerinin fonksiyonlandırılması için ilk olarak mikro-kürecik örneğı susuz asetikasitte, cıva (II) asetatla muamele edilerek asetoksicıva ile fonksiyonlandırılmıştır. Bu fonksiyonlandırılmada fonksiyonel grup yoğunluğu 0.8-1.2 mmol/g olacak şekilde reaksiyon süresi 3 saat olarak seçilmiştir. Buradaki reaksiyonda % 27' lik ağırlık artışı 0.81 mmol/g asetoksi cıva grup yoğunluğuna karşılık gelmektedir ki, bu oran sonradan yapılacak aşılamanın yüzey yoğunluğunun ideale yakın olduğı düşünölmüştür. Bunu takiben yüzey yüzeyde cıvanın asetat anyonu doymuş NaCl çözeltisinde bekletilerek klorür anyonu ile değıştirilmiştir. Cıva(II) iyonun klorür anyonuna karşı yüksek ilgisine dayanan bu reaksiyonda asetoksicıva grupları kantitatif olarak kloro-cıva gruplarına dönüşmektedir. Kloro-cıva taşıyan mikro-küreler bromoasetilbromürün aşırısıyla muamele edilerek yüzeyde bromoasetil grupları taşıyan mikro-küreler elde edilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Bromoasetil fonksiyonlu PS-DVB mikro-kürelerin eldesi.

Elde edilen mikro-kürelerin arjantinometrik yöntemle yapılan brom analizi (Deneysel kısma bakınız) 0.8 mmol/g bromoasetil grupları taşıdığını göstermiştir ki bu sonuç yaklaşık asetoksi cıvalamadaki ağırlık artışına dayanan fonksiyonlandırma derecesi ile uyumludur. Bromo asetil grubunun bitişğinde elektron çekici karbonil grubu bulunması nedeniyle, basit alkil halojenörlere göre yer değıştirme reaksiyonlarında daha reaktif olacağı açıktır.

Ayrıca, beta karbonunda hidrojen içermemesi nedeniyle morfolinditiokarbamat sodyum tuzuyla gerçekleştirilen reaksiyonda yan ürün vermeyecektir.



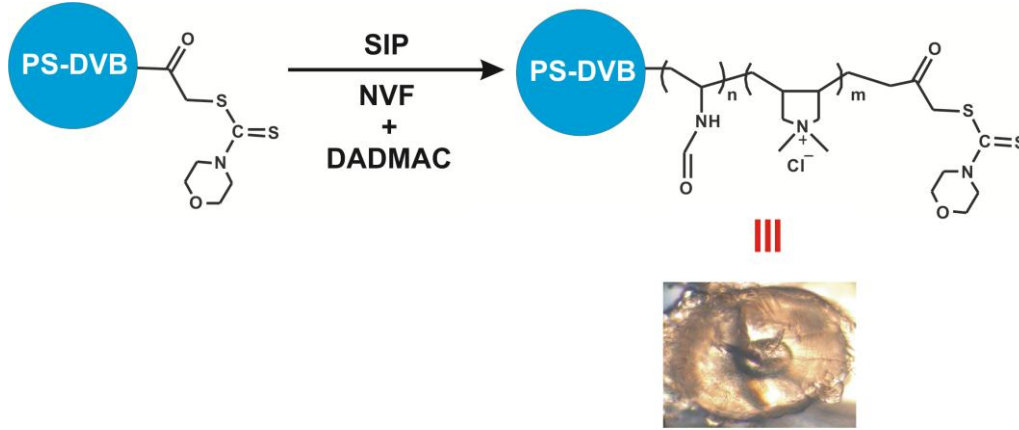
Şekil 4.2: Bromoasetil fonksiyonlu mikro-kürelerin morfolin ditiokarbamatla fonksiyonlandırılması.

Bu ürünün ekivalentin beş misli oranında sodyum morfolinditiokarbamatla DMF çözücünde bir gece reaksiyonu sonunda mikro-küre yüzeyleri morfolinditiokarbamat fonksiyonlu hale getirilmiştir. Burada N,N dietilditiokarbamat sodyum tuzu da kullanılmışsa da elde edilen mikro-küre yüzeylerinin hidrofobik olması nedeniyle sonraki aşamada vinilformamidle gerçekleştirilen aşlamada morfolinli analoguna göre çok daha yavaş reaksiyon verdiği görülmüştür. Bu nedenle yüzey modifikasyon işleminde kazandırdığı hidrofillik nedeniyle sodyum morfolinditiokarbamat tercih edilmiştir.

4.1.2 Fotoiniferter tekniğiyle kürecik yüzeylerine polivinilformamid aşılama

Yüzeye aşlamada burada monomer olarak vinilformamidi tercih etmemizin nedeni bu monomerden oluşan polivinilformamid in basit bir hidroliz ile uzun zincirli polivinilamin'e dönüştürülebilmesidir. Bu monomer ATRP yöntemiyle polimeştirilemediğinden [56-57] kontrollü polimerleşmesi ancak RAFT tekniğiyle mümkün olmaktadır [56-57]. Fakat RAFT tekniği katı yüzeyden polimerleştirmede ATRP ye kıyasla başarısızdır. Bunun nedeni dışarıdan ilave bir radikal kaynağı gerektirmesi ve yüzeye bağlı zincir transfer ajanının sistemin heterojenliği nedeniyle etkin olamamasıdır. Bu yüzden her ne kadar RAFT tekniğinin yüzeyden başlayan polimerleşmede kullanıldığına ilişkin yayınlar bulunmakta ise de bu teknik bizim kendi deneyimlerimizden de gözlemlediğimiz üzere bu tür katı yüzeye aşlamada yetersizdir. Bu nedenle PS-DVB küre yüzeyine vinilformamid aşlamada RAFT tekniği yerine burada fotoiniferter tekniği tercih edilmiş ve başarıyla uygulanmıştır. Bilindiği gibi fotoiniferter yoluyla polimerleşme başlatılmasında UV ışık etkisiyle reaktif bir alkil radikaliyle reaktivitesi çok daha az olan tiil radikali meydana gelmektedir. Alkil radikali polimerleşmeyi başlatmakta ve aktif zincir ucundaki radikal tiil radikalleri ile zaman zaman kenetlenmektedir.

Zincir ucundaki ditiokarbamat grubunun uv ışıkla tekrar homolitik bölünerek aktif hale gelmesi sonucu zincir ucu tekrar aktif hale gelmekte ve yeniden polimerleşme başlamaktadır. Bu tersinirlik polimerleşmede zincir büyümesinin kontrollü yürümesini sağlamaktadır. İzole edilen zincir uçları hemen tamamen ditiokarbamat uçları taşıdığından fotoiniferter tekniği yaşayan türden polimerleşme sağlamaktadır.



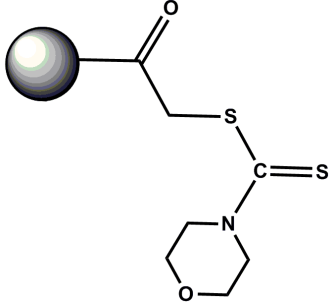
Şekil 4.3: P(NVF-ko-DADMAC) saçaklı mikrokürelerin sentezi.

Buradaki çalışmamızdaki fotoiniferter tekniğine dayanan aşılama iki kademede gerçekleştirilmiş, Birinci kademede morfolinditiokarbamat fonksiyonlu reçine örneği vinilformamid monomeri içinde 48 saat süreyle 350 nm de foto reaktörde (12×8 watt) ışınlanmıştır. İzole edilen mikrokürelerdeki ağırlık artışı yaklaşık % 40 oranında bir aşılama gerçekleştiğine işaret etmektedir.

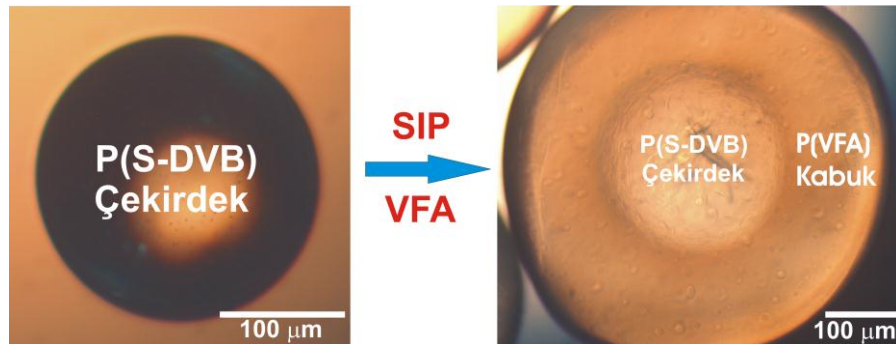
İkinci kademedeki aşılama yine aynı reaksiyon şartlarında fakat bu kez vinilformamid yerine bu kez % 0, % 10 ve % 20 mol oranlarında DADMAC içeren monomer karışımıyla gerçekleştirildiğinde Çizelge 4.1’de verilen aşılama oranları elde edilmiştir.

Bu aşılama sonunda ulaşılan aşılama yüzdesi NVF monomeri ile yapılan reaksiyonda % 2300’lere ulaşmakta yani mikro-kürelerin ağırlıkları 24 misline çıkmaktadır. % 10 ve % 20 DADMAC içeren monomer karışımlarıyla yapılan aşılamalarda ise sırasıyla küreciklerin ağırlıkları 6 ve 10.4 misline ulaşmaktadır.

Çizelge 4.1: Ditiokarbomatla fonksiyonlandırılmış mikro-kürelerin yüzeyinde NVF, NVF-DADMAC aşı zincirlerinin eldesi ve karakterizasyonu.

Başlangıç Reçine	Fonksiyonel grup yoğunluğu ^a (mmol/g)	Aşı monomeri	Aşılanma yüzdesi	Aşıdaki ort. tekrarlanan birim sayısı
	0.85	NVF	2300	380
		NVF-DADMAC(%10)	500	58.7
		NVF-DADMAC(%20)	940	105

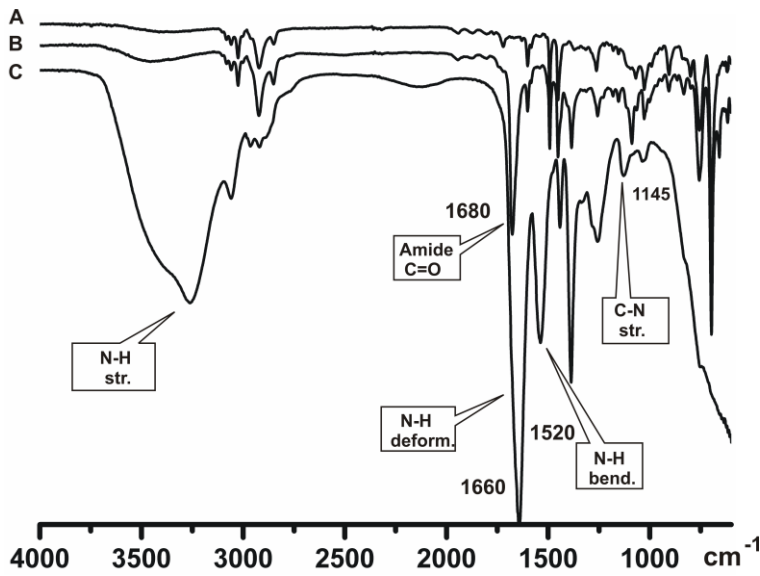
Eğer burada uygulana fotoiniferter tekniğinde başlatıcı grupların etkinliği 1 alınacak olursa aşılana PNVF tekrarlanan ünite sayısı: (formül şeklinde verilecek $(23/71/0.85) \times 1000 = 380$)



Şekil 4.4: Yüzeyinde Fonksiyonel Ditiokarbamat grubu taşıyan PS-DVB (solda) ile Yüzeyine poli(vinil formamid) aşılansmış PS-DVB mikrokürelerin fotoğrafları.

Aynı işlem % 10 ve % 20 DADMAC içeren monomer karışımlarıyla yapılan aşılama için yapılacak olursa aşılardaki tekrarlanan monomer ünite sayıları (DP) sırasıyla 73 ve 104 bulunmaktadır. Ditiokarbamat fonksiyonlu PS-DVB mikroküreleri (Şekil 4.5A), yüzeyine Poli(vinil formamid) aşılansmış PS-DVB mikroküreleri (Şekil 4.5B) ve hidroliz edilmiş mikrokürelerin (Şekil 4.5C) FT-IR spektrumları alınarak aşılama ve hidroliz aşamalarında fonksiyonel grup varlıkları

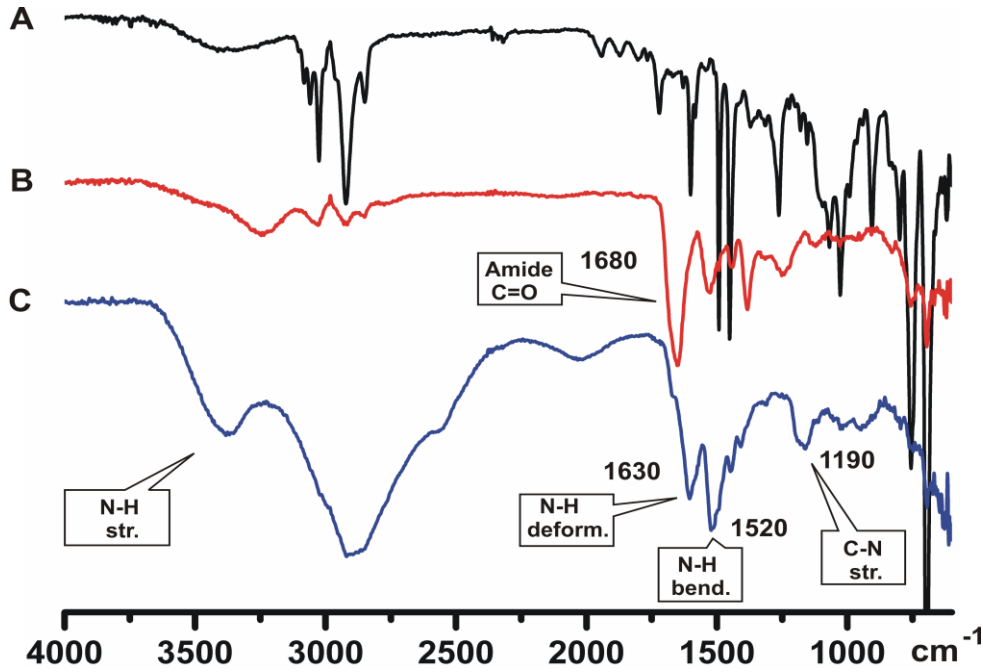
ve değişimleri incelenmiştir (şekil 4.5). Aşılama öncesi ve aşılama sonrası alınan FT-IR spektrumları (şekil4.5 A-B) karşılaştırılırsa poli(vinil formamid) aşılmasının başarı ile gerçekleştiği 1680 cm^{-1} gözlemlenen amid karboniline ait karakteristik gerilme titreşim piki ile ispat edilmiştir. Ayrıca mikroküre yüzeyindeki poli(vinil formamid) aşıları ile hidroliz edilmiş kürelere ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında N-H gerilme, N-H deformasyon, N-H eğilme ve C-N gerilme titreşimleri sırasıyla $3500\text{-}3400$, 1680 , 1520 , 1145 cm^{-1} olarak gözlemlenmesi hidroliz aşamasının da başarı ile gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 4.5: Yüzeyinde Fonksiyonel ditiokarbamat grubu taşıyan PS-DVB (A),Yüzeyine Poli(vinilformamid) aşılanmış PS-DVB mikroküreler (B) ve poli(vinil formamid) hidrolizinin(C) FT-IR spektrumları.

Ditiokarbamat fonksiyonlu PS-DVB mikroküreleri (Şekil 4.6 A), yüzeyine P(NVF-ko-DADMAC) aşılanmış PS-DVB mikroküreleri (Şekil 4.6 B) ve hidroliz edilmiş mikrokürelerin (Şekil 4.6 C) FT-IR spektrumları alınarak aşılama ve hidroliz aşamalarında fonksiyonel grup varlıkları ve değişimleri incelenmiştir (şekil 4.6). Aşılama öncesi ve aşılama sonrası alınan FT-IR spektrumları (şekil 4.6A- 4.6B) karşılaştırıldığında 1680 cm^{-1} gözlemlenen amid karbonil piki yapıda poli(vinil formamid) kısmının varlığını ispat etmektedir. Ancak P(DADMAC) kısmı ile ilgili yapıda sadece kuaterner grup bulunması ve bunun da karakteristik bir pik vermemesi nedeniyle bu kısım la ilgili FT-IR sonucundan birşey söylemek oldukça zordur. Ayrıca mikroküre yüzeyindeki P(NVF-ko-DADMAC) aşıları ile hidroliz edilmiş

kürelere ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında N-H gerilme, N-H deformasyon, N-H eğilme ve C-N gerilme titreşimleri sırasıyla 3500-3400, 1630, 1520, 1190 cm^{-1} olarak gözlemlenmesmiştir.



Şekil 4.6: Yüzeyinde Fonksiyonel ditiokarbamat grubu taşıyan PS-DVB (A), Yüzeyine Poli(vinil formamid-ko-DADMAC) aşılantı PS-DVB mikrokürelere (B) ve Poli(vinilformamid-ko-DADMAC) hidrolizinin (C) FT-IR spektrumları.

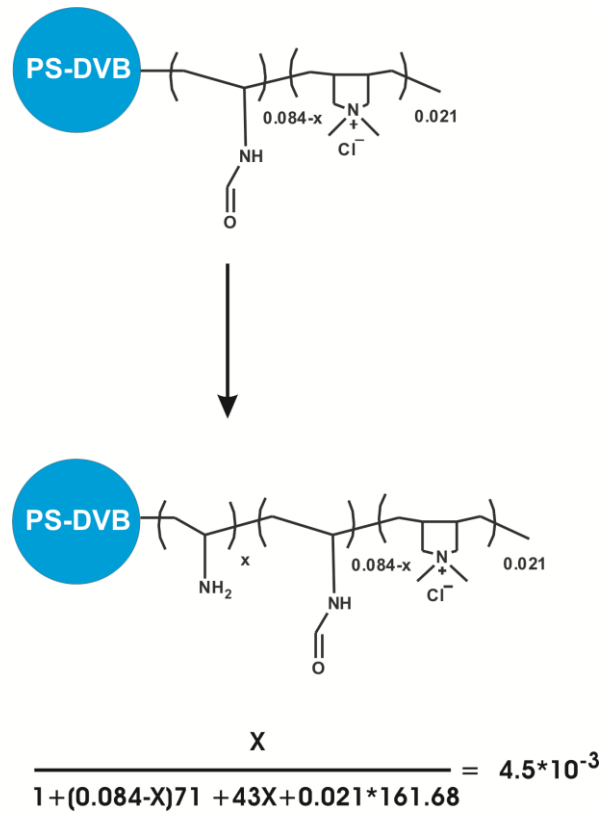
4.1.3 Yüzey saçaklarının imino bis-propilendiol ile fonksiyonlandırılması

Bu aşamadan sonra mikro- küre yüzeyindeki PNVF aş zincirleri formamido gruplarının hidrolizi ile polivinilamin yapısına dönüştürüldü. Bu amaçla asit ile hidroliz gerçekleştirildi ve ardından NaOH ile nötrleştirilerek amin grupları serbest hale getirildi. Asit titrasyonu yöntemi ile amin içeriği 9.5 mmol/g olarak bulundu. Bu sonuca göre başlangıçtaki ditiokarbamat fonksiyonlu reçineni gramı başına 0.323 mol olan formamido gruplarının hidrolize uğrayan miktarı aşağıdaki bağıntı yardımı ile 0.18 mol bulunur ki bu sonuç bu grupların, $0.18/0.323=0.557$ oranında hidroliz olduğunu göstermektedir. Yani formamido gruplarının % 55.7 si hidroliz olmuştur. Burada amin içeriğinin düşük olmasının nedeni baz muamelesi ile aş zincirlerinin kapanması sonucu hidroliz tamamlanmamıştır.

Benzer şekilde %10 DADMAC içeren yüzey saçaklarının hidrolizi ile elde edilen reçinenin asit hidrolizi amin içeriğinin 7.05 mmol/g olduğunu göstermiştir ki bu sonuç bir gram ditiokarbamat fonksiyonlu başlangıç reçinesi başına 56.25 mmol olan

formamida gruplarının 56.55 mmol' ünün hidroliz olduğunu göstermektedir bu sonuca göre bu reçinede asit hidrolizi % 100 oranında gerçekleşmiştir aradaki küçük farkın nedeni muhtemelen DADMAC' taki klorür iyonlarının hidroksil iyonlarıyla yer değiştirmiş olması ve bunlar içinde asit harcanmasıdır.

Aynı hesaplama % 20 DADMAC içeren yüzey saçaklı reçinenin 4.5 mmol/g olarak bulunan amin içeriği başlangıçtaki 1 gram ditiokarbamat fonksiyonlu reçinene başına 84 mmol olan formamido gruplarının 41 mmol' ünün hidrolize uğradığını göstermektedir. Bu sonuç formamido gruplarının % 48.8' inin hidroliz olduğunu ve amine dönüştüğünü göstermektedir.

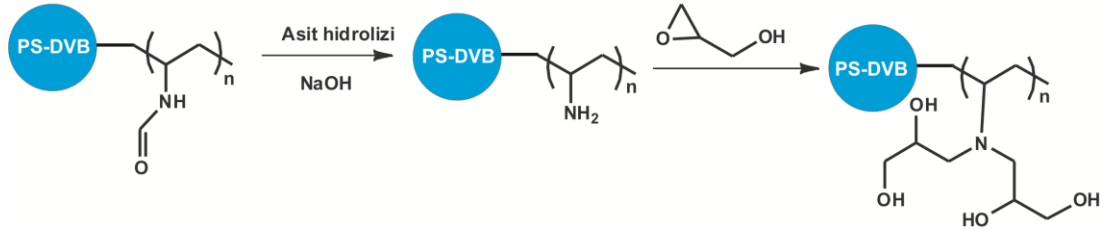


Şekil 4.7 : Hidroliz reaksiyonu dönüşüm oranı-amin içeriği bağıntısı

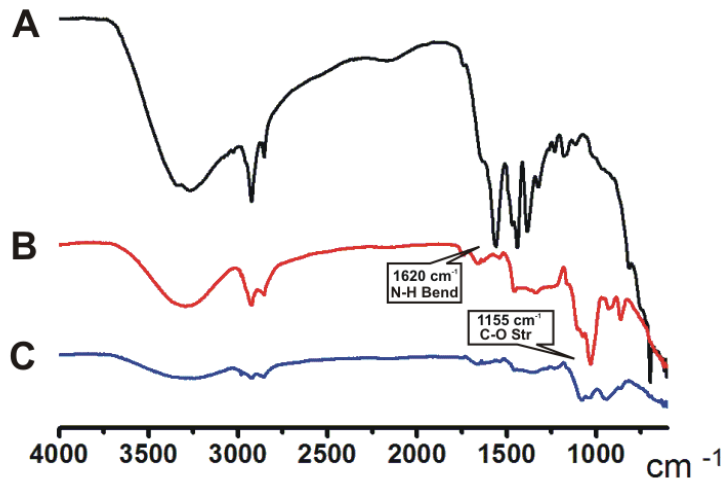
Şekil 4.7' de bu örnek için hesaplama yolu verilmiştir. Başlangıçtaki ditiokarbamat fonksiyonu kuru reçinenin bir 1 g ı başına 9.4 g aş eklendiğinden bu sonuç % 20 DADMAC içeren aş zincirinin tekrarlanan ünitesinin molekül ağırlığının ortalaması olan 84.12 ye bölünürse 0.105 mol bulunur ki bunun % 80 i yani 0.084 molü NVF tekrarlanan ünite sayısını vermelidir. Bunun % 20 si DADMAC olduğundan dadmac tekrarlanan ünite sayısı 0.021 olmaktadır.

Buradan $x = 0.041$ bulunur ki bunun 0.084 e oranı 0.488 olup bu rakam formamido gruplarının % 48.8 inin amino grubuna dönüştüğünü gösterir.

Yüzey saçaklarındaki primer amin grupları son aşamada glisidol aşırısı ile muamele edilerek imino bis-propilen glükol fonksiyonları haline dönüştürüldü.



Şekil 4.8: Mikro-küre yüzeyindeki amin saçaklarının glisidol ile fonksiyonlandırılması



Şekil 4.9: Polivinilformamid yüzey saçaklarının hidrolizinin (A), IBPD fonksiyonlu reçinenin (B) ve bor yüklemesi yapılmış IBPD fonksiyonlu reçinenin (C) FT-IR spektrumları.

Buradaki yapısal dönüşüm şekil 4.9’ da görülen FT-IR spektrumundaki 1620 cm^{-1} deki primer amino grubuna ait N-H düzlem eğilme vibrasyon bandının kaybolmasıyla doğrulanmaktadır. Bunun yerine 1155 cm^{-1} civarındaki C-O gerilme titreşimine ait bant şiddetinin artmış olması glisolleme işleminin başarı ile gerçekleştiğini ifade etmektedir. Bunların dışında FT-IR spektrumunda dönüşümü doğrulayacak başka karakteristik band bulunmamaktadır.

4.2 İmino bis-prapandiol (IBPD) fonksiyonlu saçaklı reçinelerin bor bağlama özellikleri

Elde edilen reçinelerin bor yükleme kapasiteleri tartımı belli reçine örneklerinin (0.2g) 1.66 M borik asit çözeltisi (15 ml) ile bir gece etkileştirildikten sonra çözeltideki borik asit konsantrasyonunun azalmasına dayanarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar **Çizelge 4.2'** de topluca verilmiştir.

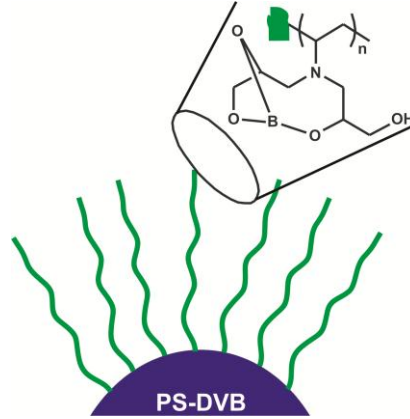
Çizelge 4.2: IBPG fonksiyonlu saçaklı reçinelerin bor bağlama özelliklerinin karşılaştırılması

Reçine kodu	Saçak bileşimi	Hidroliz sonrası Amin içeriği (mmol/g)	Teorik IBPD içeriği	Bor yükleme kapasitesi (mmol/g)	Bor salınımı (mmol/g)	Tekrar yükleme kapasitesi (mmol/g)
BFR0	NVF	9.5	3.95	2.7	1.93	1.94
BFR10	(NVF) ₉₀ - (DADMAC) ₁₀	7.05	4.34	2.44	2.27	-
BFR20	(NVF) ₈₀ - (DADMAC) ₂₀	4.5	2.685	2.88	2.82	-

Bu tablodaki sonuçlar karşılaştırıldığında şu sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Polivinilamin içeriğinin tamamının glisidol ile reaksiyona girdiği varsayıldığında teorik bor yükleme kapasitesinin 3.95 mmol/g olması gerektiği anlaşılmaktadır. Ancak bor yükleme kapasitesi 2.7 mmol/g olup teorik kapasitenin % 68 ine karşılık gelmektedir. Bir başka deyişle buradaki reçinenin bor bağlama etkinliği 0.68 dir denilebilir. Aynı düşünce tarzıyla %10 ve % 20 DADMAC içeren reçineler (BFR-10 ve BFR-20) için IBPG başına borik asit bağlanan borik asit sayısı sırasıyla 0.56 ve 1.0 bulunmaktadır. Bu sonuç yapıda DADMAC segmentlerinin bulunmasının bor bağlama yeteneğini ne denli değiştirdiğini göstermektedir.

Bunun nedeni DADMAC segmentlerinin aşı zincirlerini gergin hale gelmeye zorlaması olmalıdır. Bu özellik % 20 DADMAC karışımından hazırlanan aşı zincirlerini taşıyan reçinenin (BFR20) su ile temas ettiğinde ani olarak şişerek hacimli bir hale gelmesiyle gözle bile takip edilebilmektedir. Bu reçinenin IBPD

fonksiyonu başına bir birim borik asit bağlaması, yani bağlama etkinliğinin % 100 olması da DADMAC bileşeninin sağladığı gerginlikten ileri gelmektedir.

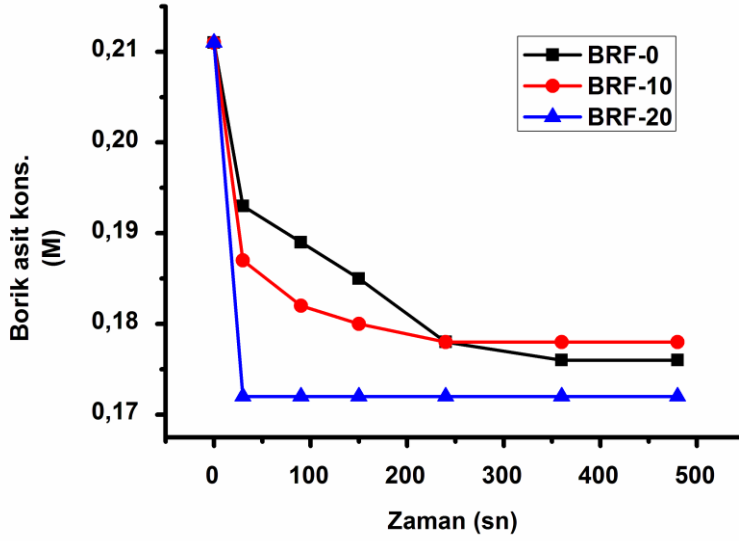


Şekil 4.10:Yüzey saçaklarındaki IBPD fonksiyonun bor ile oluşturduğu kompleks yapı

Yukarıdaki sonuçlar bu reçinelerin oldukça yüksek bor bağlama kapasitelerine sahip olduğunu göstermektedir. Giriş bölümündede bahsedildiği gibi yüksek bor bağlama özelliği gösteren benzer fonksiyonlu reçinelerdede bu kapasitelere ulaşmanın mümkün olduğu bilinmektedir. Topolojik yapısı bakımından bu çalışmada dizayn edilen bor spesifik fonksiyonlu yüzey saçakları taşıyan reçinelerden beklenen hızlı bor bağlama özelliğidir.

Bu çalışmada bor bağlama kinetikleri belli miktar reçine örneğinin konsantrasyonu bilinen borik asit çözeltisi ile muamelesi esnasında zamana bağlı olarak çözeltideki bor konsantrasyonunun azalması izlenerek gerçekleştirildi. Şekil 4.11’ de 0.4 gram reçine örneği ile etkileştirilen 30 mL 0.211 M borik asit çözeltilerindeki konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Bu şekilden BRF20 reçinesi ile karışmakta olan çözeltide 30 sn gibi kısa bir sürede keskin bir konsantrasyon düşmesi (0.211 M’ dan 0.172 M’ a) meydana geldiği ve bundan sonra sabit kaldığı görülmektedir. Bu konsantrasyon farkı reçine kapasitesinin;

$(0.211 \text{ M} - 0.172 \text{ M}) \times 30 \text{ mL} / 0.4 \text{ g} = 0.292 \text{ mmol /g}$ olduğunu göstermektedir bu sonuç yükleme denemelerinde bulunan kapasiteye yakındır.



Şekil 4.11: IBPD Fonksiyonlu reçinelerin bor bağlama kinetikleri (başlangıç konsantrasyonu 0.211 M olan 30 ml borik asit çözeltilerin 0.4 g reçine örneği ile etkileştirilmesiyle çözeltilerin konsantrasyon değişimleri).

Aynı hesaplama BFR0 ve BFR10 için sırasıyla 2.62 ve 2.47 mmol/g kapasite değerleri göstermektedir ki bu sonuçlarda çizelge 4.2 de verilenlerle örtüşmektedir. Kinetik eğriler aynı zamanda BFR20 reçinenin 30 sn gibi kısa bir sürede maksimum yükleme kapasitesine ulaştığını, göstermektedir ki bunun nedeni DADMAC bileşeninin sağlamış olduğu zincir gerginliği olmalıdır. Zincir gerginliği fonksiyonel saçakların yumak halinde (coil glouble) olmasını önlediğinden borik asitin fonksiyonel gruplara ulaşmasını yani difüzyonunu kolaylaştırmaktadır.

Nitekim Şekil 4.8' den hiç DADMAC bileşeni içermeyen BFR0 reçinenin denge konsantrasyonuna ulaşma süresi yaklaşık 6 dakikadır. BFR10 için ise bu süre 4 dakika kadardır. Bu sonuçlar DADMAC bileşeninin bor bağlama kinetiğine olan çarpıcı etkisini kanıtlamaktadır.

Bu tür bor spesifik reçinelerde aranan diğer bir özellik, kullanıldıktan sonra geri kazanılabilir olması ve geri kazanılan reçinenin kapasitesinde bir değişme olmamasıdır. Buradaki reçinelerin yapısına bakıldığında yapısındaki bağlar ve fonksiyonel gruplar hidroliz olabilecek türden değildirler. Bu nedenle geri kazanımla kapasitelerinde herhangi bir değişme beklenmemektedir.

4.3 Reçinelerin Geri Kazanılması

Burada elde edilen reçinelerin optimum geri kazanılma şartlarını belirlemek için BRF0 reçine örnekleri farklı konsantrasyonlarda (2,3 ve 5 M) HCl çözeltileri ile birer gece etkileştirilirdi ve salınan borik asit konsantrasyonları titrimetrik metotla fenolftalein indikatörü ve D-sorbitol kullanılarak tayin edildi. Bu tayinler, borik asitin desorpsiyonu için 5M HCl çözeltisinin bor yüklü reçine örnekleri ile oda sıcaklığında bir gece etkileştirilmesinin yeterli olduğunu gösterdi. Bu şartlarda BFR20 reçineden borik asidin tamamının salındığı, gram başına 2.44 mmol borik asit yüklü BFR10 reçinesinden ise 2.27 mmol borik asit salındığı, yani bağlanmış borik asitin % 93' ünün salındığı ortaya çıkmaktadır (Çizelge 4.2). DADMAC bileşeni içermeyen BRF0 reçinesinde ise yükleme kapasitesi gram başına 2.7 mmol olup, asit etkisiyle aynı şartlarda borik asitin 1.93 mmol' ü yani % 71' i salınmaktadır. Bu sonuç artan DADMAC bileşenin geri kazanım sırasında bor salınımı da kolaylaştırdığını ortaya koymaktadır.

4.4 Yorumlar

Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- PS-DVB mikro küreleri morfolin ditiokarbamat grubu ile fonksiyonlandırıdıklarında foto iniferter yöntemi ile polivinilformamid ve DADMAC kopolimerlerinin yüksek verimlerle yüzeye aşılmasına (%500- %2300) imkan vermektedir.
- Yüzey aşılardaki formamid bileşeninin hidrolizi ile amino grup içeriği 4.5- 9.5 mmol/g olan polivinilamin veya poli(vinilamin-ko-DADMAC) saçakları oluşturulabilmektedir.
- Bu yolla % 10 % 20 mol oranında DADMAC içeren amin fonksiyonlu kopolimer saçakları elde edilmiş, sulu çözeltide glisidolle muamele edilerek bu yapılardaki amino grupları imino bis- propilen glikol fonksiyonlarına dönüştürülmüştür.
- Bu basamakta elde edilen imino bis- propilen glikol fonksiyonlu reçinelerin sulu çözeltiden bor bağlama etkinlikleri kinetik yükleme ve desorpsiyon denemeleriyle incelenmiştir. Bu incelemeler bor bağlama kapasitesinin aşılama yüzdesine bağlı olarak arttığını 2.44 mmol/g ve 2.82 mmol/g arasında olduğunu göstermiştir.

- Bu çalışmadan ortaya çıkan en önemli sonuç molce % 20 DADMAC içeren monomer karışımından itibaren hazırlanan BFR20 reçinesinin bor bağlama etkinliğinin % 100 olması ve maksimum bor yüklemesinin 30 sn de tamamlamış olduğunun görülmesidir.
- Artan DADMAC yüzdesinin bor salınımlarını kantitatif miktarlarda gerçekleştirmesini sağladığı ortaya çıkmaktadır.
- Yalnız polivinilamin saçağı taşıyan reçineden itibaren sentezlenen IBPD fonksiyonlu reçinenin geri kazanıldıktan sonra bor yükleme kapasitesinin değişmemiş olması bu reçinelerin tekrar tekrar kullanılabilmesine işaret etmektedir.
- Bu çalışmada elde edilen IBPD fonksiyonlu reçinelerin en fazla kaç kez kullanılabilmesine yönelik deneyler yapılmamış olmakla birlikte, yapılarında hidrolize uğrayabilecek bağlar bulunmadığından pekçok defa kullanılacakları düşünülmektedir.
- Buradaki çalışmalarda pratik uygulama şartları esas alınarak ölçümler doğrudan tamponlanmamış borik ait çözeltiler ile yapılmış, kapasiteye pH etkisiyle ilgili denemeler yapılmamıştır.
- Ayrıca burada yabancı iyonların bor yükleme kapasitesine olan etkisi ile ilgili olarak deneme yapılmamıştır. Ancak benzer fonksiyonlu reçinelerle yapılan daha önceki çalışmalarımızda Ca(II), Mg(II) ve Fe(III) iyonlarının bor yükleme kapasitesine herhangi bir olumsuz etki etmediği [51,52,53,54] göz önüne alınırsa, burada elde edilen reçinelerin söz konusu yabancı iyonlardan etkilenmeyeceği söylenilebilir.
- Sonuç olarak burada konu edilen bor selektif fonksiyonlu yüzey saçaklı reçineler, özellikle DADMAC bileşeni taşıyanlar, olağanüstü hızlı bor bağlama özellikleri dolayısı ile pratik amaçlı bor giderme uygulamaları için ümit vadeden malzemelerdir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gazi M.**,2007.Yeni Multi-Hidroksi Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi ve Seçimli Bor Bağlayıcı Olarak Kullanılması,*doktora tezi*,ITU.
- [2] **Bainbridge, K.T and Nier, A.O.**, 1950. Relative isotopic abundances of elements, *Nuclear Science Series*, Prelim., Rep. No. 9, Nat. Res. Council, Washington DC.
- [3] **Power, P.P. and Woods, W.G.**, 1997. The chemistry of boron and its speciation in plants, *Plant Soil.*, **193**, 1-13.
- [4] **Brady, J.E. and Humiston GE.** 1978. *General chemistry: Principles and structure*, John Wiley and Sons, New York.
- [5] **Yilmaz, A.**, 2002. Her Derde Deva Hazinemiz Bor, *TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi*, **5**, 1-10.
- [6] **Wedepohl, K.F.**, 1978. *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin.
- [7] **WHO**, 2003. *World Health Organization Guidelines for drinking water quality. Boron.*, World Health Organization, Geneva
- [8] **Hornick, R.B., Greisman, S.E., Woodward, T.E., Dupont, H.L., Dawkins, A.T. and Snyder, M.J.**, 1970. Typhoid Fever - Pathogenesis and Immunologic Control , *New. Engl. J. Med.*, **283**, 686-691.
- [9] **Garrett, D.E.**, 1998. *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*, Academic Press, San Diego.
- [10] **Bahtiyar, M.**, 1998. *Çorak Topraklar*, Istanbul
- [11] **Burak, S.**, 1997. DSI . Gen. Md., Ankara
- [12] **U.S. Environmental Protection Agency.**, 2003. *Drinking water contaminant candidate list.* <http://www.epa.gov/safewater/ccl/cclfs.html>
- [13] **Parks, J.L and Edwards, M.**, 2005. Boron in the environment. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **35**, 81-114.
- [14] **Kurakan, M.**, 2002. Mühendis ve Makine Dergisi, Sayı: 512. Istanbul.
- [15] **Dean, J.A.**, 1987. *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, New York
- [16] **Recepoglu, O. and Beker UA.** 1991. Preliminary study on boron removal from Kizildere/Turkey geothermal waste water, *Geothermics*, **20**, 83–89.
- [17] **McNeill, L.S. and Edwards M.** 1997. Predicting as removal during metal hydroxide precipitation, *J. Am. Water. Works. Ass.*, **89**, 75-86.
- [18] **Su, C.M. and Suarez, D.L.**, 1995. Coordination of Adsorbed Boron - a Ftir Spectroscopic Study, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 302-311.

- [19] **Waggott, A.**, 1969. An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses, *Water Res.*, **3**, 749-765.
- [20] **Matsumoto, M., Kondo, K., Hirata, M., Kokubu, S., Hano, T. and Takada, T.**, 1997. Recovery of boric acid from wastewater by solvent extraction, *Separ. Sci. Technol.*, **32**, 983-991.
- [21] **Egneus, B. and Uppstrom, L.**, 1973. Extraction of Boric-Acid with Aliphatic 1,3-Diols and Other Chelating-Agents, *Anal. Chim. Acta*, **66**, 211-229.
- [22] **Garrett, D.E., Weck, F.J., Marsh, A.J. and Foster, H.R.**, 1963. Boron extractants. . *U.S. Pat. (cl. 23-149)*, No: 3111.383.
- [23] **Brown, C.G. and Sanderson, B.R.**, 1980. Solvent-Extraction of Boron. *Chem Ind.*, **19**, 68-73.
- [24] **Bicak, N., Gazi, M. and Bulutcu, N.**, 2003. N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl) octadecylamine for liquid-liquid extraction of boric acid, *Separ. Sci. Technol.*, **38**, 165-177.
- [25] **Lou, J.D., Foutch, G.L. and Na, J.W.**, 1999. The sorption capacity of boron on anionic-exchange resin, *Separ. Sci. Technol.*, **34**, 2923-2941.
- [26] **Brown, W.W., Van der Schoot, M.R.**, 1980. *Boron control system for a nuclear power plant*, Westinghouse Electric Corp, Pittsburgh, PA
- [27] **Ristic, M.D. and Rajakovic, L.V.**, 1996. Boron removal by anion exchangers impregnated with citric and tartaric acids, *Separ. Sci. Technol.*, **31**, 2805-2814.
- [28] **Nicolai, M., Rosin, C., Morlot, M., Hartemann, P., Simonnot, M.O., Castel, C. and Sardin, M.**, 1996. State of knowledge on boron removal from water *Techniques Sciences Methodes: Genie Urbain–Genie Rural*, **10**, 686–689.
- [29] **Hernon, B., Zapanalidou, H., Prato, T. and Zhang, L.**, 1999. Deionization—Removal of weakly ionized species by EDI, *Ultrapure Water*, 45-49.
- [30] **Smith, B.M., Todd, P. and Bowman, C.N.**, 1995. Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration, *Separ. Sci. Technol.*, **30**, 3849-3859.
- [31] **Dilek, C., Ozbelge, H.O., Bicak, N. and Yilmaz, L.**, 2002. Removal of boron from aqueous solutions by continuous polymer-enhanced ultrafiltration with polyvinyl alcohol, *Separ. Sci. Technol.*, **37**, 1257-1271.
- [32] **Zerze, H., Karagoz, B. Ozbelge H., Onder, Biçak, N. Yilmaz, L.** “Effect of Operating Parameters and Coanions on Boron Removal from Water via Continuous Polymer Enhanced Ultrafiltration”, Book of Abstracts, p. 20, PERMEA (Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries), Tatranske Matliare, Slovakia, 04-08 September 2010.
- [33] **Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I. and Tsapiuk, E.**, 2005. Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane process, *Desalination*, **185**, 147-157.

- [34] **Roy, G.L., Lafferriere, A.L. and Edwards, J.O.**, 1957. Polyol complexes of Arsenit, borate and tellurate ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 106-111.
- [35] **Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, E.H. and Mendham, J.**, 1978. *Determination of boron*, Vogel's Text of Quantitative Inorganic Analysis, p. 311, 4 Eds., Longmann, London
- [36] **Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M. and Jauffret, H.**, 2000. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective?, *Water Res.*, **34**, 109-116.
- [37] **Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Saglam, M., Iwanaga, T. and Hirowatari, K.**, 2004. Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests, *React. Funct. Polym.*, **60**, 163-170.
- [38] **Lyman WR, Preuss AF.** 1957. Resin for removal of boron compounds from fluids, especially water for irrigation. *US Patent 2,813- 838*
- [39] **Meyers, P., Wilcox, D.M.M. and Walsh, S.**, 2000. Boron removal from ultrapure water by boron selective ion exchange, *Semiconductor Pure Water and Chemical Conference*
- [40] **Boltenkova, L.I., Khodzhamamedov, A.M. and Kazantseva, N.N.**, 1986. Investigation of the Boron Sorption from Waste Iodobromic Waters by Sorbents, *Zh. Neorg. Khim.*, **31**, 2939-2944.
- [41] **Roberts, R.M.**, 1971. Deboronation Process by Ion Exchange, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **10**, 356-357.
- [42] **Huck, C.W. and Bonn, G.K.**, 2000. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A.*, **885**, 51-72.
- [43] **Dumont, P.J. and Fritz, J.S.**, 1995. Effect of Resin Sulfonation on the Retention of Polar Organic-Compounds in Solid-Phase Extraction, *J. Chromatogr. A.*, **691**, 123-131.
- [44] **Bicak, N., Senkal, B.F.**, 1998. Sorbitol-modified poly(N-glycidyl styrene sulfonamide) for removal of boron, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 2113-2119.
- [45] **Gazi, M., Senkal, B.F. and Bicak, N.**, 2004. Modification of crosslinked poly(styrene) based polymers for boron-specific extraction, *Macromol. Symp.*, **217**, 215-221.
- [46] **Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B.F., Gazi, M.**, 2001. Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction, *React. Funct. Polym.*, **47**, 175-184.
- [47] **Wang, L., Qi, T., Gao, Z., Zhang, Y. and Chu, J.**, 2007. Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent, *React. Funct. Polym.*, **67**, 202-209.

- [48] **Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M., Motomizu, S.**, 2005. Synthesis of cross-linked chitosan possessing N-methyl-D-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for adsorption/concentration of boron in water samples and its accurate measurement by ICP-MS and ICP-AES, *Talanta*, **66**,136-144.
- [49] **Bicak, N., Ozbelge, H.O., Yilmaz, L. and Senkal, B.F.**, 2000. Crosslinked polymer gels for boron extraction derived from N-glucitol-N-methyl-2-hydroxypropyl methacrylate, *Macromol. Chem. Physic.*, **201**, 577-584.
- [50] **Senkal, B.F. and Bicak, N.**, 2003. Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron, *React. Funct. Polym.*, **55**, 27-33.
- [51] **Bicak, N., Gazi, M. and Senkal, B.F.**, 2005. Polymer supported amino bis(cispropan 2,3 diol) functions of removal of trace boron from water, *React. Funct. Polym.*, **5**, 143-148
- [52] **Gazi M, Bicak N.**, 2007. Selective Boron Extraction by Polymer supported 2-Hydroxyethylamino Propylene Glycol Functions, *React. Funct. Polym.*, **67**, 936-942.
- [53] **Gazi, M., Giancarlo Galli and Bicak, N.**, 2008. Extremely Rapid Boron Uptake by Multi-Hydroxy Functional Hairy Polymers with PS-DVB Core, *Separ. Sci. Tech.* **62** 484–488.
- [54] **Otsu, T.,Yoshida, M.**, 1982. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations - polymer design by organic disulfides as iniferters, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications.*,**3**, 127-133.
- [55] **Karagoz,B.**, 2010.Surface Tailoring of Micro and Nano Beads With Functional Hairy Grafts,*doktora tezi*,ITU.
- [56] **Tasdelen, MA., Durmaz, YY., Karagoz, B., Bicak, N., Yagci, Y.**, A new photoiniferter/RAFT agent for ambient temperature rapid and well-controlled radical polymerization, *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistr.*, **46**, 3387-3395.
- [57] **Durmaz, YY., Karagoz, B.,Bicak, N., Yagci, Y.**, Synthesis of block copolymers by combination of ATRP and photoiniferter processes, *Polymer International.*,**57**, 1182-1187.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ahmet İNCE

Doğum Yeri ve Tarihi: Mersin - 25.06.1985

Adres: Çınar Mah. 8/1 sok No:2 D: 5 Bağcılar / İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

