

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARŞIT BAĞLI PMMA TANECİKLERİNİN  
GÖZENEKLİLİĞİNE KARIŞIK  
ÇÖZÜCÜLERİN ETKİSİ**

**Kimya Müh. Meryem AYKURT**

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Abdülkadir KUYULU**

**İSTANBUL, 1997**

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARŞIT BAĞLI PMMA TANECİKLERİNİN  
GÖZENEKLİLİĞİNE KARIŞIK ÇÖZÜCÜLERİN ETKİSİ

Bu Proje Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir

Proje No: 95-B.07.01.01

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Sayfa No</b>
Şekil Listesi	IV
Tablo Listesi	V
Teşekkür	VI
Özet	VII
Summary	VIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	1
2.1. Polimerizasyon Proseleri	5
2.1.1. Kütle Polimerizasyonu	5
2.1.2. Çözelti Polimerizasyonu	5
2.1.3. Emülsiyon Polimerizasyonu	6
2.1.4. Süspansiyon Polimerizasyonu	6
2.2. Kopolimerizasyon	7
3. ADSORBAN POLİMERLER	10
3.1. Adsorpsiyon	10
3.2. Adsorban Polimerlerin Uygulamaları	10
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	11
4.1. Uygulanan Metodlar	11
4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	11
4.2. Süspansiyon Polimerizasyonunun Yapılışı	13
4.3. Polimerizasyondan Sonra Yapılan İşlemler	14
4.3.1. Yıkama	14
4.3.2. Ekstraksiyon	14
4.3.3. Elek Analizi	14
4.3.4. Kurutma	14
4.3.5. Polimerlerin Yığın (Bulk) Yoğunluğu Tayinleri	14

4.3.6. Polimerlerin Şişme Tayinleri	15
4.3.6.1. Ağırlıkça Şişme Tayini	15
4.3.6.2. Hacimce Şişme Tayini	15
4.3.7. Polimer Taneciklerinin Gözenekliliklerinin Belirlenmesi	16
4.3.8. Polimer Taneciklerinin Gözenek Şekillerinin Belirlenmesi	16
4.4. Denemeler	16
4.4.1. Deneme 1	17
4.4.2. Deneme 2	18
4.4.3. Deneme 3	19
4.4.4. Deneme 4	20
4.4.5. Deneme 5	21
4.4.6. Deneme 6	22
4.4.7. Deneme 7	23
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	24
Kaynaklar	31-32
Ekler	33-34
Özgeçmiş	-

## Sekil Listesi

## Sayfa No

Şekil 4.2. Deney Düzeneginin Şematik Görünümü	13
Şekil 4.4.1. T 100 Kopolimerinin Tenacik Boyut Dağılımı	17
Şekil 4.4.2. T 80 Kopolimerinin Tenacik Boyut Dağılımı	18
Şekil 4.4.3. T 60 Kopolimerinin Tenacik Boyut Dağılımı	19
Şekil 4.4.4. T 50 Kopolimerinin Tenacik Boyut Dağılımı	20
Şekil 4.4.5. T 40 Kopolimerinin Tenacik Boyut Dağılımı	21
Şekil 4.4.6. T 20 Kopolimerinin Tenacik Boyut Dağılımı	22
Şekil 4.4.7. T 0 Kopolimerinin Tenacik Boyut Dağılımı	23
Şekil 5.1. Çözücü Bileşimiyle Gözeneklilik Değişimi	24
Şekil 5.2. Çözücü Bileşimiyle Yoğunluk Değişimi	24
Şekil 5.3. T 80, T 50 ve T 20 Kopolimerlerinin SEM Mikrografikleri	26
Şekil 5.4. T 100 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımları	27
Şekil 5.5. T 80 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımları	27
Şekil 5.6. T 60 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımları	28
Şekil 5.7. T 50 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımları	28
Şekil 5.8. T 40 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımları	29
Şekil 5.9. T 20 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımları	29
Şekil 5.10. T 0 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımları	30

**Tablo Listesi****Sayfa****No**

Tablo 4.4.1. T 100 Kopolimerinin Yoğunluğu, Ağırlıkça ve Hacimce Şişme Oranları	17
Tablo 4.4.2. T 80 Kopolimerinin Yoğunluğu, Ağırlıkça ve Hacimce Şişme Oranları	18
Tablo 4.4.3. T 60 Kopolimerinin Yoğunluğu, Ağırlıkça ve Hacimce Şişme Oranları	19
Tablo 4.4.4. T 50 Kopolimerinin Yoğunluğu, Ağırlıkça ve Hacimce Şişme Oranları	20
Tablo 4.4.5. T 40 Kopolimerinin Yoğunluğu, Ağırlıkça ve Hacimce Şişme Oranları	21
Tablo 4.4.6. T 20 Kopolimerinin Yoğunluğu, Ağırlıkça ve Hacimce Şişme Oranları	22
Tablo 4.4.7. T 0 Kopolimerinin Yoğunluğu, Ağırlıkça ve Hacimce Şişme Oranları	23
Tablo 5.1. Kopolimerlerin Elek Analiz Sonuçları	25
Tablo E.1. T 80 Kopolimerinin Civa Porozimetresi Verileri	34

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında, bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren tez yöneticim, değerli hocam Sayın Prof.Dr. Abdülkadir Kuyulu'ya ve Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Salih Dinçer'e teşekkür ederim.

Öğrenim yaşamım boyunca bana destek olup, her türlü olanağı sağlayan aileme teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmalar sırasında benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Sayın Arş.Gör. Kimya Yüksek Mühendisi İlknur Küçük'e, Sayın Arş.Gör. Kimya Yüksek Mühendisi Osman İsmail'e ve sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.



## ÖZET

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak, gözenekli yapıda karşıt bağlı poli(metil metakrilat) (PMMA) kürecikleri sentezlenmiştir. Yapılan denemelerde ana monomer olarak metil metakrilat (MMA), çapraz bağlayıcı ve ikincil monomer olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDM), seyreltici olarak toluen ve sikloheksan karışımı kullanılmıştır. Polimerizasyon sisteminde kullanılan monomer, karşıt bağlayıcı, stabilizör ve başlatıcı miktarları, reaksiyon sıcaklığı vb. parametreler deneysel şartların optimizasyonu ile sağlanmıştır. MMA ve EGDM, toluen ve sikloheksanın değişik bileşimlerinde karşıt bağlanarak gözenekli yapı elde edilmiştir. Sentezlenen küreciklerin gözenek boyut ve gözenek boyut dağılımları civa porozimetresi ile, yüzey oluşum şekilleri elektron tarama mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Ayrıca taneciklerin boyut dağılımları, yığın yoğunlukları, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları da belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda; sentezlenen kopolimerlerde çözücü kompozisyonunun değişimiyle, gözenek büyüklüğü ve gözeneklilik oranının da değiştiği gözlenmiştir. Dolayısıyla adsorban malzeme olarak kullanılacak polimerlerde, gözenek büyüklüğü ve gözeneklilik oranını kontrol edebilme olanağı sağlanmıştır.



## SUMMARY

In this study cross-linked and porous polymethyl methacrylate (PMMA) beads have been synthesized by suspension polymerization technique. During the experiments methylmethacrylate (MMA) was used as the primer monomer. Crosslinker agent, good and bad solvents were ethylene glycol dimethacrylate (EGDM), toluene and cyclohexane respectively. The amount of cross-linker, stabilizer and initiator besides the reaction temperature have been determined to optimize the reaction conditions. The porous structure was effected by changing the solvent composition of used dissolve the monomers initially. Pore size and pore size distribution was measured by mercury intrusion porosimeter. Surface topography of polymer beads were examined by scanning electron microscope (SEM). In addition, particul dimension distribution, bulk density, weigth and volume of swelling ratio have also been determined. It was seen observed that pore size and pore size distribution of MMA-EGDM beads could be controlled by the initial solvent composition . Thus it is seen that the desired porosity for a specific application of MMA-EGDM beads could be obtained by controlling the inital solvent composition.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde polimerlerin kullanım alanları giderek genişlemekte ve bunun doğal bir sonucu olarak da önemleri artmakta ve bu alandaki çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. İlk zamanlarda organik sentezlerde atık olarak düşünülen polimerler hızla gelişen teknolojiye, istenilen özellikte (düşük yoğunluklu, yüksek ısıya dayanıklı, yüksek mukavemete sahip vb.) malzemelerin üretilmesinde vazgeçilmez olmuştur.

Polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri ayırma prosesleridir. Ayırma proseslerinde kullanılan polimerlerden beklenen en önemli özellik; polimerin gözenekliliğine, şişme yeteneğine, geniş yüzey alanına ve seçiciliğine bağlı olarak adsorbsiyon kabiliyetidir. Adsorban polimer tanecikleri kromatografi cihazları için dolgu malzemeleri, katalitik destekler veya iyon değiştirici reçine olarak sıkça kullanılmaktadır. Tanecik boyutunun homojenliği, tanecik ve gözenek boyut ve boyut dağılımları ayırma işleminin tekrarlanabilir olmasında önemli bir faktördür. Bu sebeple homojen boyutlu polimer taneciklerinin üretiminde polimerizasyon şartları önemlidir (1-6).

Adsorban polimerlerin kullanımlarındaki verim, asıl olarak gözenekli yapılarına bağlıdır. Gözenekli yapı genellikle polimerizasyon ortamında bulunan çözücünün varlığından kaynaklanmaktadır. Bugüne kadar gözenek oluşumu için çok çeşitli inert komponentler kullanılmıştır (3-5, 7-11, 12-16). Sederal ve De Jang iyi çözücüler kullanarak düşük gözeneklilik, yüksek spesifik yüzey alan değerlerine sahip gözenekli kopolimerler elde etmişlerdir. Zayıf çözücü kullanarak elde ettikleri kopolimerler ise yüksek gözenekliliğe ve düşük spesifik yüzey alana sahiptir (7). Uygun bir gözenek boyutu sağlamak için, biri polimer için iyi çözücü, diğeri polimer için çöktürücü, iki seyrelticinin karışımı da kullanılmaktadır (11). İyi çözücüler küçük gözenekli, kötü çözücüler büyük gözenekli ürün vermektedir (8).

50 nm - 2 mm aralığındaki polimer mikroküreleri; süspansiyon, emülsiyon(11) ve dispersiyon polimerizasyonları ile üretilmektedir (17). Gözenekli polimer tanecikleri genellikle süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmektedir (>20 µm).

Bu çalışmada amaç, literatürde üzerinde yapılmış çok fazla çalışma bulunmayan karşıt bağlı PMMA taneciklerinin gözenekliliğine karışık çözücülerin etkisini saptamaktır.

Bu çalışmada amaç, literatürde üzerinde yapılmış çok fazla çalışma bulunmayan karışık bağli PMMA taneciklerinin gözenekliliğine karışık çözücülerin etkisini saptamaktır. Bu amaç doğrultusunda süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile gözenekli MMA-EGDM kopolimer tanecikleri elde edilmiştir. Polimerizasyonda MMA-EGDM tanecikleri için iyi ve kötü çözücüler oldukları belirlenen (15) toluen ve sikloheksan karışımı seyreltici olarak kullanılmıştır. Yapılan deneylerde toluen/sikloheksan oranları her deney için farklı alınarak çözücü karışımının, taneciklerin gözenek boyut ve boyut dağılımına etkisi incelenmiştir. Polimerizasyonda kullanılan monomerlerin, stabilizörlerin, başlatıcının miktarı deneysel şartların optimizasyonu ile belirlenmiştir. Elde edilen küresel taneciklerin yüzey oluşum şekilleri SEM, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları civa porozimetresi kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, polimer taneciklerinin, yığın yoğunlukları, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları deneysel olarak tayin edilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

Polimerler yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir.

Polimerler sentez yöntemlerine göre kabaca kondenzasyon (adım) polimerleri ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki sınıfa ayrılabilir:

### **Kondenzasyon (Adım) Polimerleri**

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilir. Bu reaksiyonlarda en önemli koşul monomerlerin en az difonksiyonel olması gereğidir. -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vb gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Kondenzasyon polimerizasyonları "basamaklı polimerizasyon" olarak da anılır. Bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, sonra her boydaki moleküllerin reaksiyonu ile adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik, kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir (18).

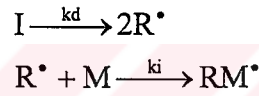
### **Katılma (Zincir) Polimerleri**

Katılma polimerleri zincir reaksiyonları ile monomerlerin her defasında bir tane olmak üzere doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasıyla oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (bir

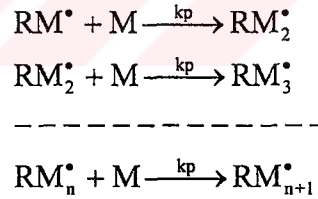
kaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikalin birbiri ile reaksiyonundan veya ekseri bir proton transferi ile polimer molekülleri oluşur. Polimer zincirinin reaktivitesinin tamamen katılan son üniteye bağlı olup, daha önce katılan ünitelere veya zincir boyuna bağlı olmaması polimerizasyon teorisinin bir temel taşıdır (19).

Zincir polimerizasyonu başlıca üç basamakta gerçekleşir;

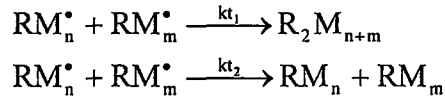
**Başlama:** Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem sisteme dışarıdan başlatıcıların (I) ilave edilmesidir (20).



**İlerleme-Büyüme:** Büyümekte olan zincirin ucuna daha fazla monomerin (M) katılmasıdır ki son molekül ağırlığına genellikle çok hızlı ulaşılır.



**Sonlanma:** Büyüyen polimer zinciri aktivitesini kaybederek ölü polimer haline geçer. Sonlanma birleşmeyle veya orantısız olabilir.



Yukarıdaki birinci reaksiyon birleşmeyle sonlanmayı ikinci reaksiyon orantısız sonlanmayı göstermektedir.

## 2.1. POLİMERİZASYON PROSESLERİ

Polimer reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Polimerizasyon reaksiyonlarında ortaya çıkan bu ısı, endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli problemlere neden olur. Bu ısı, özellikle zincir polimerizasyonunda çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıktığı için ortam viskozitesinin hızla artmasına sebep olur. Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğundan ısı transferi ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Polimerizasyon reaksiyonları başlıca dört grupta incelenebilir:

### 2.1.1. KÜTLE POLİMERİZASYONU

Bu tür polimerizasyonda; monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edilerek belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesle çok saf ürün elde edildiğinden polimerizasyondan sonra ayırma, saflaştırma gibi işlemlere gerek yoktur. Ayrıca diğer proseslere göre daha ucuz, makina ve ekipman gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir prosestir. Prosesin en önemli dezavantajı, sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır (18).

### 2.1.2. ÇÖZELTİ POLİMERİZASYONU

Polimerizasyon uygun bir (inert) çözücü veya seyreltici faz içinde gerçekleşir. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir (19). Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenebilir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak ayırma işlemleri, proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır (18). Çözücü olarak, zincir transfer sabiti küçük maddeler seçilmelidir (19). Poliakrilonitril (PAN), Poli(vinil asetat) (PVAc), Poli(akrilik asit) (PAA) üretimleri çözeltili polimerizasyonuna örnek olarak verilebilir (18)

seçilmelidir (19). Poliakrilonitril (PAN), Poli(vinil asetat) (PVAc), Poli(akrilik asit) (PAA) üretimleri çözelti polimerizasyonuna örnek olarak verilebilir (18)

### 2.1.3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Bu tür polimerizasyonda; emülsiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır. Monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılmıştır. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünür. Başlatıcı türü ve konsantrasyonu, polimerizasyon hızını, dolayısıyla polimerleşme derecesini etkiler. Genellikle, başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla polimerleşme hızı artar, ortalama molekül ağırlığı düşer. Emülsiyon sisteminde bu temel bileşenlerin dışında çeşitli maddeler de bulunur (19). Emülsiyon polimerizasyonunda oluşan lateks, son kullanım için bazen istenen şekildedir. Bazı boyalar ve yapıştırıcılarda lateks doğrudan kullanılır. Ancak sadece polimer isteniyorsa; ısıtarak koagülasyon, dondurma, tuz veya asit ilavesi, spray kurutma veya mekanik türbülans ile emülsiyon bozularak polimer kazanılabilir. Bu şartlarda son üründe mecburen yüzey aktif madde, koagülan ve başlatıcıdan kaynaklanan safsızlıklar kalacaktır (20). Bir emülsiyon polimerizasyonunda en önemli husus emülsiyon yapıcı (emülsifiyan) maddenin seçimidir. İyi bir emülsifiyan madde, monomer (su ve monomer) polimer emülsiyonlarının kararlı olmasını sağlamalı, ayrıca polimerizasyon sırasında başlama ve ilerleme reaksiyonlarını ters yönde etkilememelidir. Polimerizasyon sonrasında emülsifiyan madde, diğer katkı maddeleriyle birlikte sentetik lateks içinde kalacağından, ürün özelliklerini bozmamalıdır (18).

### 2.1.4. SÜSPANSİYON POLİMERİZASYONU

Süspansiyon polimerizasyonu; günümüzde birçok önemli polimerin, yüksek kapasitelerle üretiminde kullanılmaktadır (18). Stiren, metil metaakrilat, vinil klorür, viniliden klorür, vinil asetat bu yöntemle polimerleştirilebilir. Elde edilen son ürüne bakılarak, bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denilir (19).

Bu proseste monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır(18). Burada su fazı, ısı transfer ortamı haline gelir. Bu sürekli bir faz olduğundan, dönüşümle birlikte viskozite değişikliği çok azdır (20). Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı, monomer damlacıklarında çözünür (19). Damlacıkların içersinde meydana gelen olaylar kütle polimerizasyonuna benzemektedir. Damlacıklar likit halden solid hale geçerlerken yapışkan bir hal alırlar. Bu esnada birbirine yapışmamaları için bir stabilizör kullanılmalı ve iyi bir karıştırma uygulanmalıdır. Sulu fazda çözünen poli(vinil alkol ) tipik bir stabilizördür. Asılı haldeki monomer-polimer partikülleri üzerinde elektrostatik şarjlar oluşturulur ve bunlar birbirleriyle yapışmayı önler (20). Stabilizörler ile karıştırma hız ve düzeni, yalnız yapışma ve yığılmayı önlemekle kalmaz aynı zamanda ürün tanecik boy ve boy dağılımını da belirler. Ayrıca iyi karıştırma ile iyi sıcaklık kontrolü yapılabilir, böylece ürünün molekül ağırlığı da daha iyi ayarlanabilir. Süspansiyon polimerizasyonunda optimizasyonu gerektiren bir parametre de monomer/su oranıdır. Ortam viskozitesinin artmasını, dolayısıyla karıştırma düzeninin değişmesini ve sıcaklık kontrolünün zorlaşmasını önlemek için monomer/su oranı 1/1'i geçmemelidir. Genellikle 1/4 -1/1 arasında değerler seçilerek çalışılır. Süspansiyon prosesinde elde edilen ürünün partikül boyutu 10µm ile 10mm aralığındadır (18).

## 2.2. KOPOLİMERİZASYON

İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir.

A ve B monomerlerinin radikal polimerizasyonu ile kopolimerizasyonunu ele alalım. Deneysel olarak da doğrulanan ilgili kabuller yapıldığında kopolimer oluşumu için aşağıdaki bağıntılar çıkarılabilir.

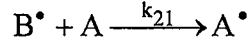
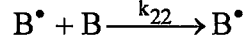
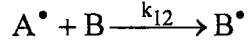
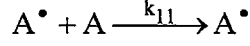
Kabuller :

1. Herhangi kısa bir zaman aralığında serbest radikal konsantrasyonu zamanla bariz şekilde değişmez, yani  $d[\text{radikaller}]/dt=0$



2. Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktivliği sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır

3. Monomer harcayan reaksiyonlar, hız sabitleri ile birlikte sadece :



4. Herbir başlama veya sonlanma adımı pek çok kereler tekrar ettiği için, önemli olan tek reaksiyon büyüme reaksiyonudur.

$$\frac{d[A^{\bullet}]}{dt} = k_{21}[B^{\bullet}][A] - k_{12}[A^{\bullet}][B] = 0 \quad (2.2.1)$$

veya

$$\frac{[A^{\bullet}]}{[B^{\bullet}]} = \frac{k_{21}[A]}{k_{12}[B]} \quad (2.2.2)$$

A ve B monomerlerinin harcanma hızları :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[A^{\bullet}][A] - k_{21}[B^{\bullet}][A] \quad (2.2.3a)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{12}[A^{\bullet}][B] - k_{22}[B^{\bullet}][B] \quad (2.2.3b)$$

monomer reaktivlik oranları

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{ve} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.2.4)$$

denklemlerin kombinasyonuyla,

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]} \quad (2.2.5)$$

bağıntısı elde edilir.

2.2.5 denkleminde kopolimerizasyon denklemi denir.

Kopolimerizasyon denklemi konsantrasyonlarla belirtilebileceği gibi mol kesirleri ile de verilebilir.  $f_1$  ve  $f_2$  sıvı fazdaki A ve B monomerlerinin mol kesirlerini,  $F_1$  ve  $F_2$  ise bu monomerlerin kopolimer içindeki mol kesirlerini gösterebilir. Burada

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad (2.2.6)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad (2.2.7)$$

Bu denklemleri (2.2.5) denklemi ile birleştirirsek

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{(r_1 f_1 / f_2) + 1}{(r_2 f_2 / f_1) + 1} \quad (2.2.8)$$

elde edilir (19,20).

(2.2.8) bağıntısı ortamdaki anlık monomer bileşimi veya konsantrasyonuna bağlı olarak oluşmakta olan kopolimerin bileşimi hakkında bilgi vermektedir.

### 3. ADSORBAN POLİMERLER

#### 3.1. Adsorpsiyon

Gaz, buhar ya da sıvı fazda herhangi bir çözültide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde toplanması olayına adsorpsiyon denir. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse, yüzey alanı ve dolayısıyla adsorpsiyon kabiliyeti de o derece artar. Bütün katı maddeler gazları bir derece adsorbe edebilir ama belli bir kütleyle karşılık büyük yüzeyi olan katılar en iyi adsorblayıcılardır. Örneğin; silika jel, odun kömürü, aktif karbon vb. maddeler çok gözenekli yapıda olup, yüzeyleri çok büyüktür ve gazları çok iyi adsorbe ederler.

Adsorpsiyonda bir akışkandaki belli bileşenler bir katı adsorbanın yüzeyine aktarılır. Adsorban sabit yatakta tutulur ve akışkan sürekli geçirilir. İşlem katı adsorban doygun hale gelinceye kadar sürdürülebilir.

Adsorpsiyonda ayırma, molekül ağırlığı ve polariteleri dolayısı ile, bazı moleküllerin diğerlerine göre daha kuvvetli olarak tutulması dolayısı ile gerçekleşir. Çoğu durumda, bileşenlerden biri, diğerlerinden tamamen ayrılmasını sağlayacak kadar kuvvetli tutulur, diğerleri ise çok az tutulur. Bu durumda adsorban tekrar aktif hale getirilirken, adsorblanan bileşen hemen hemen saf halde elde edilebilir.(22)

#### 3.2. Adsorban Polimerlerin Uygulamaları

Gözenekli adsorban polimer tanecikleri, kromotograflar için dolgu malzemeleri, katalitik destekler veya iyon değiştirici reçine olarak geniş kullanım alanlarına sahiptir. Son yıllarda polimerik reçineler, kirli sulardan organik maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan aktif karbonunun yerine geçmeye başlamıştır. Polimerik reçineler daha düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin uzaklaştırılması konusunda daha seçicidirler. Geniş çapta kullanılabilmesi, yüzey alanı ve gözenekliliği, polimerik reçinelerin özel organik maddelerin seçici olarak uzaklaştırılmasında tercih edilmesine neden olur. Aktif karbonun rejenerasyonu yüksek sıcaklıkta yapılıyor iken, polimerik reçinenin rejenerasyonu çoğu kez bir çözücü ile sağlanır.

## 4.1. Uygulanan Metodlar

### 4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

\* Metil metakrilat ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ):

Polisan tarafından numune olarak verilmiştir. Deneylede kullanılmadan önce içerisindeki hidrokinonun uzaklaştırılması amacıyla önce %0,5'lik NaOH ile, sonra pH=6,5-7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkamadan sonra monomerde kalabilen su, susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılarak giderilmiştir. Son olarak monomer, içine  $\text{CuCl}_2$  katılarak, vakum destilasyonuna tabi tutulmuş ve saflaştırma işlemi tamamlanmıştır.

\* Etilen glikol dimetakrilat ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ )

Merck

Monomer, içerisindeki hidrokinonun uzaklaştırılması amacıyla önce %5'lik KOH ile sonra pH= 6,5-7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkamadan sonra monomerde kalabilen su, susuz  $\text{MgCl}_2$  kullanılarak giderilmiştir. Son olarak monomer içine  $\text{CuCl}$  ilave edilip vakum pompası yardımıyla vakum destilasyonuna tabi tutularak saflaştırma işlemi tamamlanmıştır.

\* Polivinil alkol (PVA) ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ )<sub>n</sub> Merck

\* Nişasta ( $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-$ )<sub>n</sub> Merck

\*  $\text{CuCl}$  Merck

\*  $\text{CuCl}_2$  Merck

\*  $\text{NaCl}$  Teknik

\*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Merck

\*  $\text{MgCl}_2$  Merck

\* Benzoilperoksit (BPO) ( $-\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4-$ )<sub>n</sub> Merck

\* Toluen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) Merck

\* Sikloheksan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) Merck

\* Aseton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )

\* Elektron Mikroskobu (JEOL JX A 840A)

\* Civa porozimetresi (Micromeritics Auto Pore 9220)

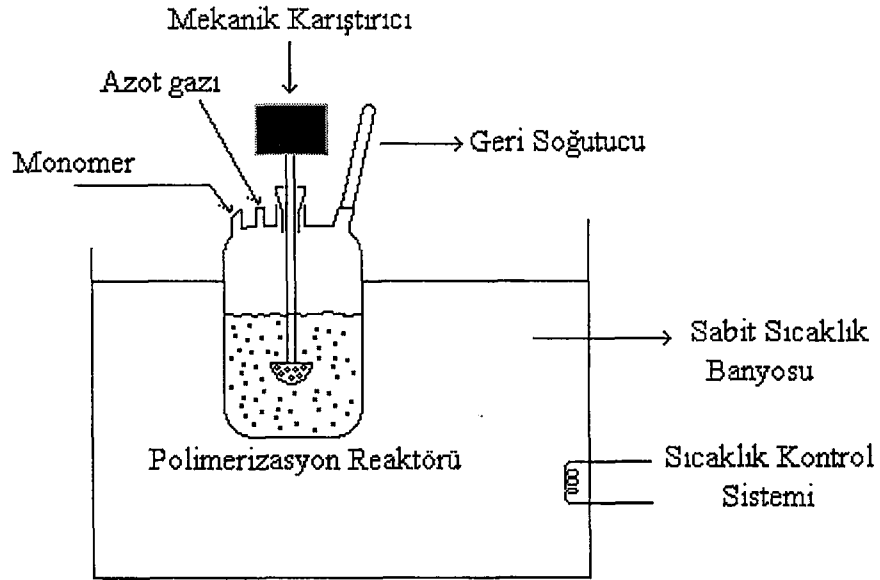
- \* Vakum Pompası (Edwards)
- \* Mekanik Karıştırıcı
- \* Su Banyosu
- \* Su Trompu
- \* Vakum Etüvü
- \* Sokslet Cihazı
- \* Cam reaktör (0,5 l)
- \* Geri Soğutucu (Boğumlu)
- \* Elekler



#### 4.2. Süspansiyon Polimerizasyonunun Yapılışı

Denemeler su banyosu içinde bulunan dört boyunlu bir cam reaktörde gerçekleştirildi. Süspansiyon ortamı olarak % 0.4'lük tuz çözeltisi, stabilizör olarak PVA ve nişasta kullanıldı. Polimerizasyon işlemi başlamadan önce ve başladıktan sonra reaksiyon boyunca ortamdaki sürekli azot gazı geçirilerek inert atmosfer sağlandı ve böylece oksijenin polimerizasyonu engelleyici etkisi önendi. Reaksiyon boyunca bir geri soğutucu kullanılarak, monomer ve çözücülerin kaybı önendi.

Denemelerde polimerizasyon ortamında ağırlıkça; %50'si monomer %50'si çözücü veya çözücü karışımı olan organik faz, organik fazın beş katı su fazı (seyreltik tuz çözeltisi), monomerin %1'i kadar benzoil peroksit (BPO), suyun %0,2'si kadar PVA ve gene suyun %0,15'i kadar nişasta kullanıldı. Reaktöre önce tuz çözeltisi, nişasta ve PVA konularak su banyosunun sıcaklığının  $80^{\circ}\text{C}$  'a yükselmesi beklendi, sıcaklık  $80^{\circ}\text{C}$ 'a geldiğinde sisteme, içinde başlatıcı çözülmüş olarak bulunan, organik faz ilave edildi. Polimerizasyon boyunca mekanik karıştırıcı kullanılarak,  $315 \pm 115$  devir/dakika hızında, sürekli bir karıştırma yapıldı. Polimerizasyon işlemi 4 saat sürdü. Bu süre sonunda MMA-EGDM kopolimeri elde edildi.



Şekil 4.2. Deney Düzeneginin Şematik Görünümü

### **4.3. Polimerizasyondan sonra yapılan işlemler**

#### **4.3.1. Yıkama**

Elde edilen polimer tanecikleri çözeltiden nuçe erlen kullanılarak süzöldü ve bol miktarda saf su ile yıkandı. Böylelikle stabilizör gibi kirlilik yapıcı maddelerden temizlendi ve havada kurutuldu.

#### **4.3.2. Ekstraksiyon**

Polimer tanecikleri aseton kullanılarak sokslet cihazında 24 saat süre ile ekstrakte edildi ve taneciklerin içinde kalmış olabilecek monomerler ve çözücüler uzaklaştırıldı.

#### **4.3.3. Elek analizi**

Ekstrakte edilen polimer taneciklerinin elek analizleri yapılarak tanecik boyutları ve boyut dağılımları belirlendi. Bundan sonraki denemelerde 0.8-1 mm boyutundaki tanecikler kullanıldı.

#### **4.3.4. Kurutma**

Polimer tanecikleri içinde kalabilen asetonun uzaklaştırılması amacıyla desikatörde vakumda kurutuldu.

#### **4.3.5. Polimerlerin yığın (bulk) yoğunluğu tayinleri**

Polimer tanecikleri, çap/yükseklik oranı 1/10 olan bir mezüre konarak 1 cm<sup>3</sup> hacimdeki taneciklerin ağırlığı belirlendi ve  $d=m/v$  formülü ile görünür yoğunluk hesaplandı.

#### 4.3.6. Polimerlerin şişme tayinleri

Belirli hacim ve miktardaki poimer tanecikleri vakumla havası alındıktan sonra toluen ortamında mezürde 10 gün süre ile bekletilerek ağırlıkça ve hacimce şişmeleri hesaplandı.

##### 4.3.6.1. Ağırlıkça şişme tayini

10 gün süre ile bir mezürde toluen ortamında bekletilen ( $m_1$ ) ağırlığındaki tanecikler, süzgeç kağıdı ile kurularak ( $m_2$ ) son ağırlığı belirlendi.

Ağırlıkça şişme yüzdesi =  $(m_2/m_1)*100$  formülünden hesaplandı.

Ağırlıkça şişme oranı  $q_w$  ile gösterildi ve;

$$q_w = \frac{\text{şişmiş ağırlık}}{\text{kuru ağırlık}} \quad (4.3.6.1.)$$

şeklinde hesaplandı.

##### 4.3.6.2. Hacimce şişme tayini

Bir mezürde toluen ortamında bekletilen  $V_1$  hacmindeki taneciklerin 10 gün sonunda ulaştıkları  $V_2$  son hacimleri okundu.

Hacimce şişme yüzdesi  $(V_2/V_1)*100$  formülünden hesaplandı.

Hacimce şişme oranı  $q_v$  ile gösterildi ve ;

$$q_v = \frac{\text{şişmiş hacim}}{\text{kuru hacim}} \quad (4.3.6.2.)$$

şeklinde hesaplandı.



#### 4.3.7. Polimer taneciklerinin gözenekliliklerinin belirlenmesi

Elde edilen polimer taneciklerinin gözenek hacimleri ve gözenek büyüklük dağılımları civa porozimetresi kullanılarak belirlendi. Kümülatif gözenek hacmi ( $V_p$ ) gözeneklere dolan civanın hacminden yararlanılarak belirlendi. Gözenek yarıçapına bağlı olarak  $\Delta V/\Delta \log r$  ifadesi ile gözenek büyüklük dağılımı belirlendi. Burada  $r$ ; gözenek büyüklük yarıçapı;  $\Delta V$ , gözenek oranlarında  $r$ 'den  $r+\Delta r$ 'ye kadar değişim olduğunda gözenek hacmindeki değişimdir.

Elde edilen polimer taneciklerinin gözeneklilikleri gözenek yarıçapı  $r$ 'ye karşılık  $\Delta V/\Delta \log r$  çizilerek gösterildi.

#### 4.3.8. Polimer taneciklerinin gözenek şekillerinin belirlenmesi

Polimer taneciklerinin yüzey oluşum şekilleri elektron tarama mikroskobu (SEM) ile çekilen resimlerle belirlendi.

#### 4.4. Denemeler

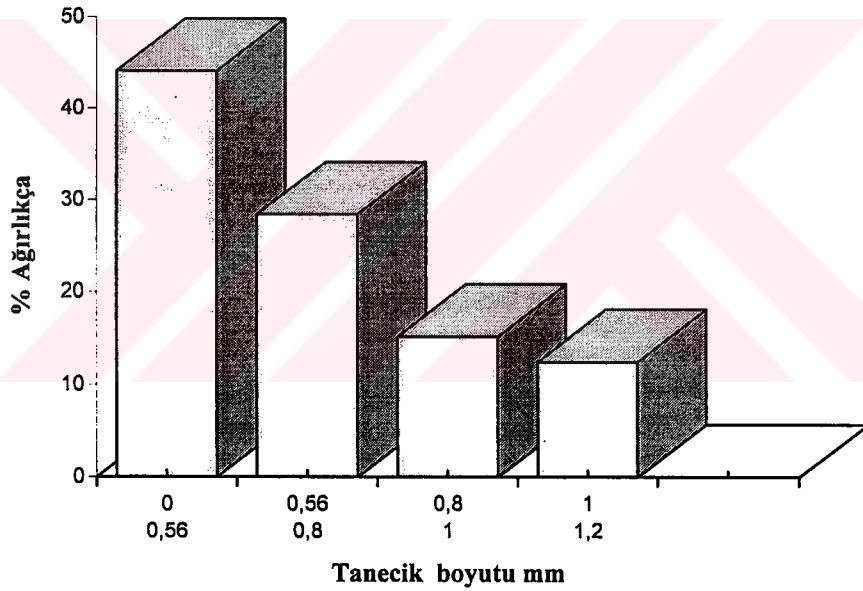
Yapılan bütün denemelerde aşağıdaki kimyasallar aynı miktarda kullanılmıştır. Çözücü karışımındaki çözücülerin oranı her denemede değiştirilmiştir.

Süspansiyon ortamı	: Seyreltik tuz çözeltisi
PVA (stabilizör)	: Su miktarının ağırlıkça %0.20'si
Nişasta (stabilizör)	: Su miktarının ağırlıkça %0.15'si
BPO (başlatıcı)	: Toplam monomer miktarının %1'i
MMA (monomer)	: Toplam monomer miktarının ağırlıkça %80'i
EGDM (çapraz bağ ajanı)	: Toplam monomer miktarının ağırlıkça %20'si

#### 4.4.1. Deneme 1 (T 100):

Toluen : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %100'ü  
 Siklohekzan : Yok  
 Reaksiyon sıcaklığı : 80 °C  
 Reaksiyon süresi : 4 saat

T 100 kopolimerinin tanecik boyut dağılımı aşağıdaki Şekil 4.4.1. de görülmektedir.



Şekil 4.4.1. T 100 Kopolimerinin Tanecik Boyut Dağılımı

Tablo 4.4.1. T 100 kopolimerinin yoğunluğu, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

d (g/cm <sup>3</sup> )	q <sub>w</sub>	q <sub>v</sub>
0.4949	1.289	2.1

#### 4.4.2. Deneme 2 (T 80):

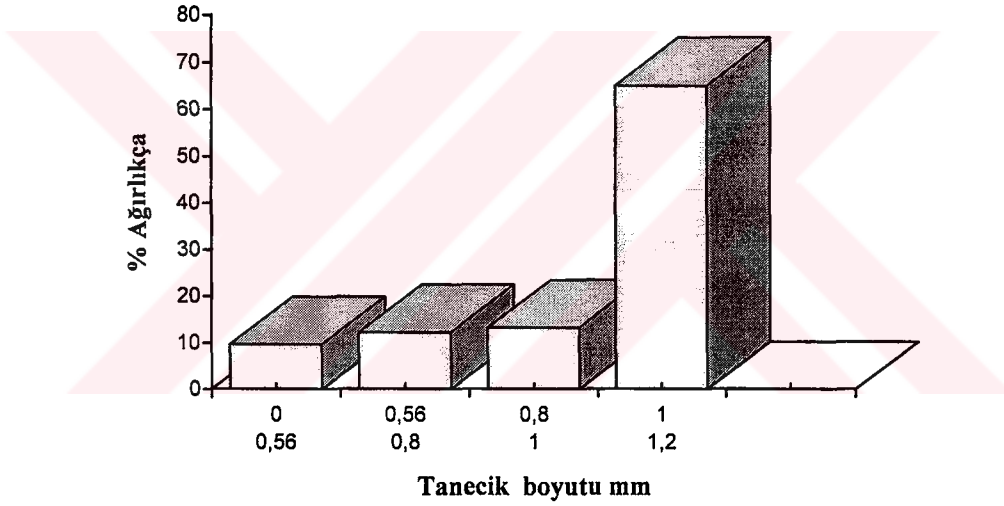
Toluen : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %80'i

Sikloheksan : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %20'si

Reaksiyon sıcaklığı : 80 °C

Reaksiyon süresi : 4 saat

T 80 kopolimerinin tanecik boyut dağılımı Şekil 4.4.2. de görülmektedir.



Şekil 4.4.2. T 80 Kopolimerinin Tanecik Boyut Dağılımı

Tablo 4.2.2. T 80 kopolimerinin yoğunluğu, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

d (g/cm <sup>3</sup> )	q <sub>w</sub>	q <sub>v</sub>
0.4724	1.2744	1.8372

#### 4.4.3. Deneme 3 (T 60):

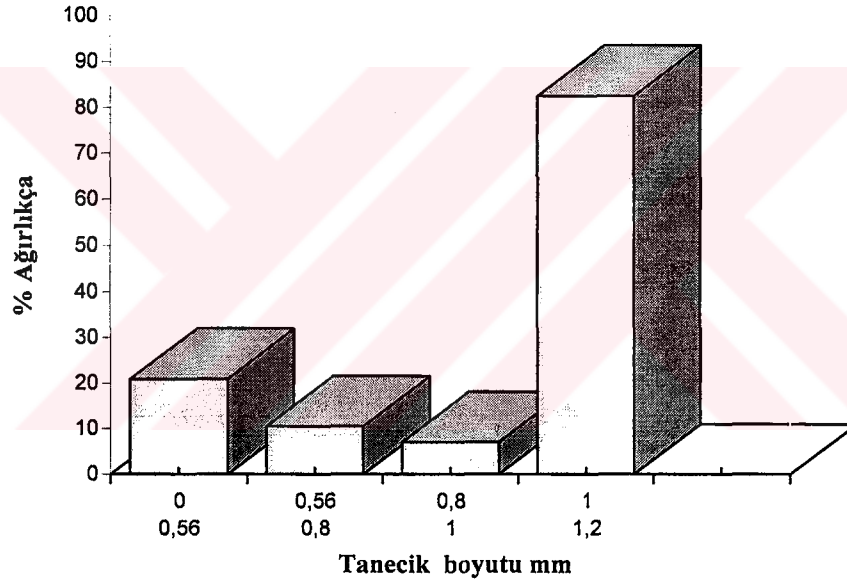
Toluen : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %60'ı

Sikloheksan : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %40'ı

Reaksiyon sıcaklığı : 80 °C

Reaksiyon süresi : 4 saat

T 60 kopolimerinin tanecik boyut dağılımı Şekil 4.4.3. de görülmektedir.



Şekil 4.4.3. T 60 Kopolimerinin Tanecik Boyut Dağılımı

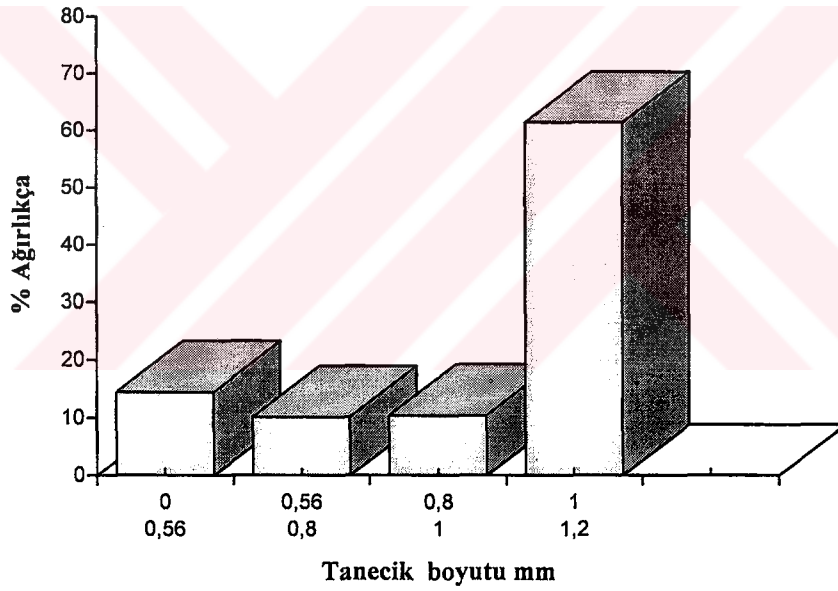
Tablo 4.4.3. T 60 kopolimerinin yoğunluğu, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

d (g/cm <sup>3</sup> )	q <sub>w</sub>	q <sub>v</sub>
0.3367	1.403	1.5715

#### 4.4.4. Deneme 4 (T 50):

Toluen : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %50'si  
 Sikloheksan : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %50'si  
 Reaksiyon sıcaklığı : 80 °C  
 Reaksiyon süresi : 4 saat

T 50 kopolimerinin tanecik boyut dağılımı Şekil 4.4.4. de görülmektedir.



Şekil 4.4.4. T 50 Kopolimerinin Tanecik Boyut Dağılımı

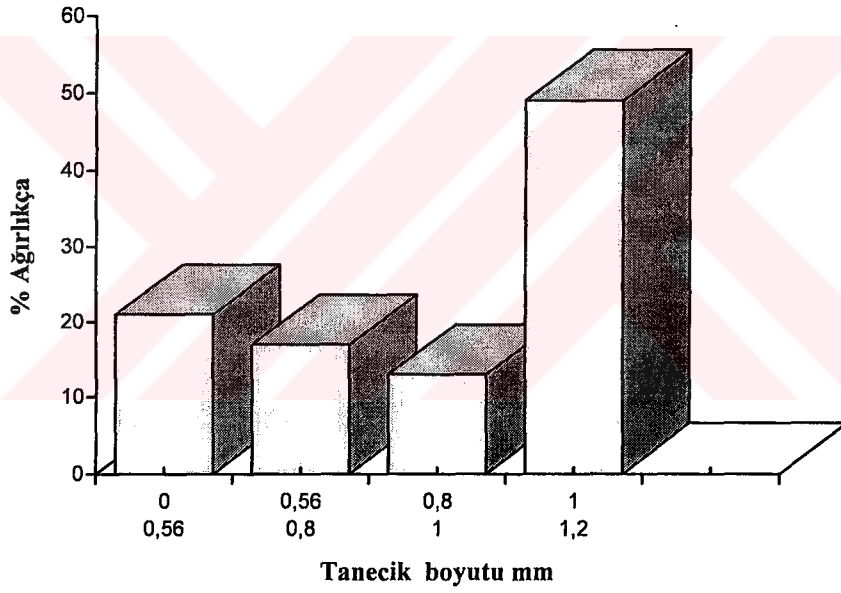
Tablo 4.4.4. T 50 kopolimerinin yoğunluğu, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

d (g/cm <sup>3</sup> )	q <sub>w</sub>	q <sub>v</sub>
0.2976	1.3855	1.525

#### 4.4.5. Deneme 5 (T 40):

Toluen : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %40'ı  
 Sikloheksan : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %60'ı  
 Reaksiyon sıcaklığı : 80 °C  
 Reaksiyon süresi : 4 saat

T 40 kopolimerinin tanecik boyut dağılımı Şekil 4.4.5. de görülmektedir.



Şekil 4.4.5. T 40 Kopolimerinin Tanecik Boyut Dağılımı

Tablo 4.4.5. T 40 kopolimerinin yoğunluğu, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

d (g/cm <sup>3</sup> )	q <sub>w</sub>	q <sub>v</sub>
0.2822	1.406	1.3993

#### 4.4.6. Deneme 6 (T 20):

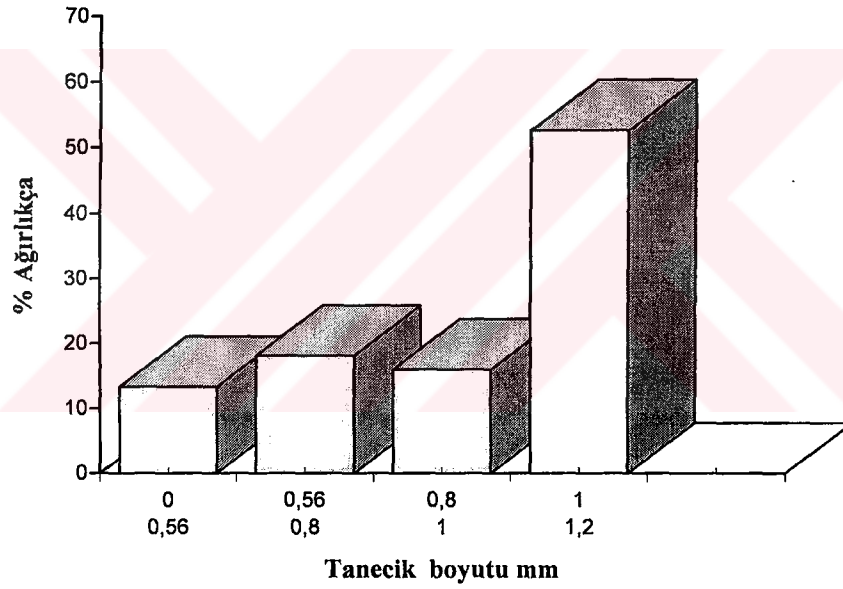
Toluen : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %20'si

Sikloheksan : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %80'i

Reaksiyon sıcaklığı : 80 °C

Reaksiyon süresi : 4 saat

T 20 kopolimerinin tanecik boyut dağılımı Şekil 4.4.6. da görülmektedir.



Şekil 4.4.6. T 20 Kopolimerinin Tanecik Boyut Dağılımı

Tablo 4.4.6. T 20 kopolimerinin yoğunluğu, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$q_w$	$q_v$
0.2594	1.4368	1.2050

#### 4.4.7. Deneme 7 (T 0):

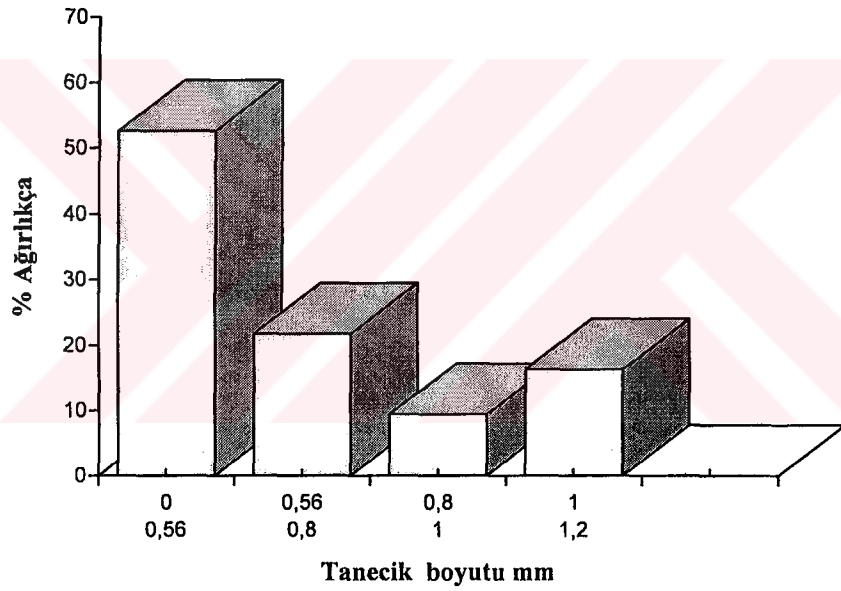
Toluen : Yok

Siklohekzan : Toplam çözücü miktarının ağırlıkça %100'ü

Reaksiyon sıcaklığı : 80 °C

Reaksiyon süresi : 4 saat

T 0 kopolimerinin tanecik boyut dağılımı Şekil 4.4.7. de görülmektedir.



Şekil 4.4.7. T 0 Kopolimerinin Tanecik Boyut Dağılımı

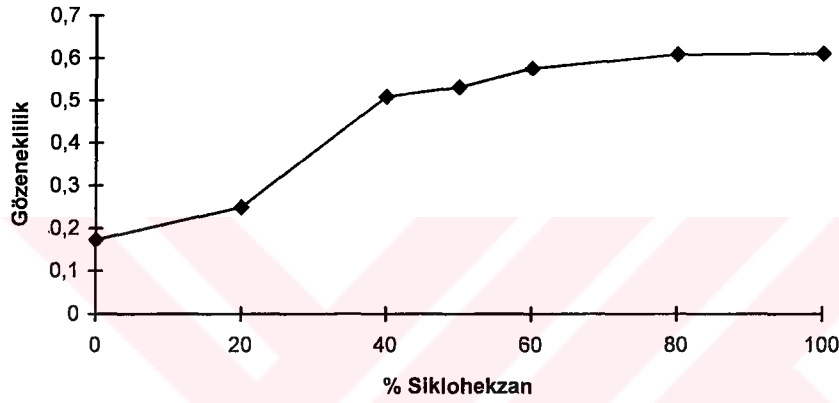
Tablo 4.4.7. T 0 kopolimerinin yoğunluğu, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

d (g/cm <sup>3</sup> )	q <sub>w</sub>	q <sub>v</sub>
0.2005	1.3239	1.3095

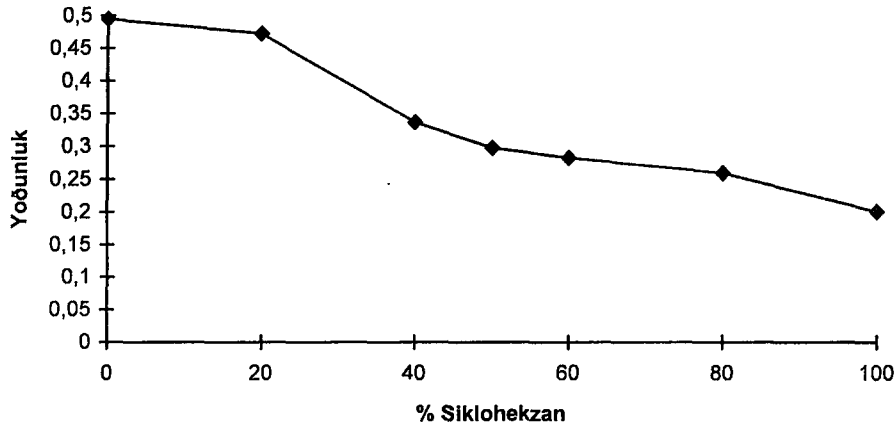


## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Yapılan denemelerde Şekil 5.1.'de de görüldüğü gibi çözücü kompozisyonunda, toluen miktarı azalıp buna karşılık sikloheksan miktarı arttıkça, gözeneklilik miktarı artmaktadır. Gözeneklilik artışını kopolimerlerde yapılan yoğunluk tayinleri de doğrulamaktadır. Şekil 5.2'de çözücü bileşiminde sikloheksan miktarının artmasıyla yoğunluğun düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.1. Çözücü Bileşimi ile Gözeneklilik Değişimi



Şekil 5.2. Çözücü Bileşimi ile Yoğunluk Değişimi

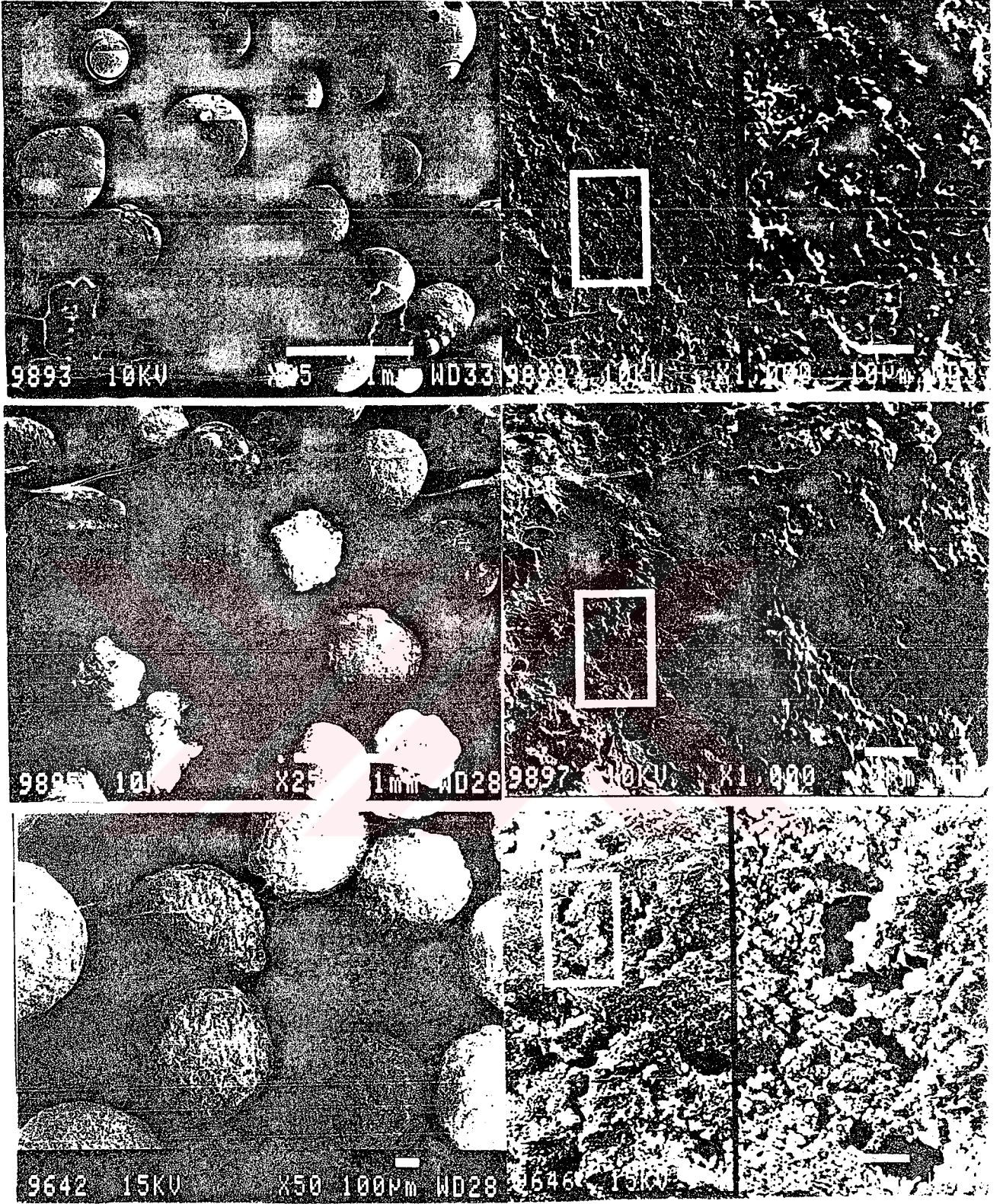
Gözeneklilik miktarının hesaplanması için bakınız ekler.

Yapılan denemelerle elde edilen polimerler taneciklerinde, Tablo 5.1.'de görüldüğü gibi düzenli bir boyut dağılımı görülmemektedir. Bunun sebebi, deneysel şartların tanecik boyutu üzerinde çok etkili olmasıdır. Her bir deneme de şartların az da olsa değiştirilmek zorunda kalınmasından (çözücü bileşimi, vb.) düzgün bir tanecik boyut dağılımı elde edilememiştir.

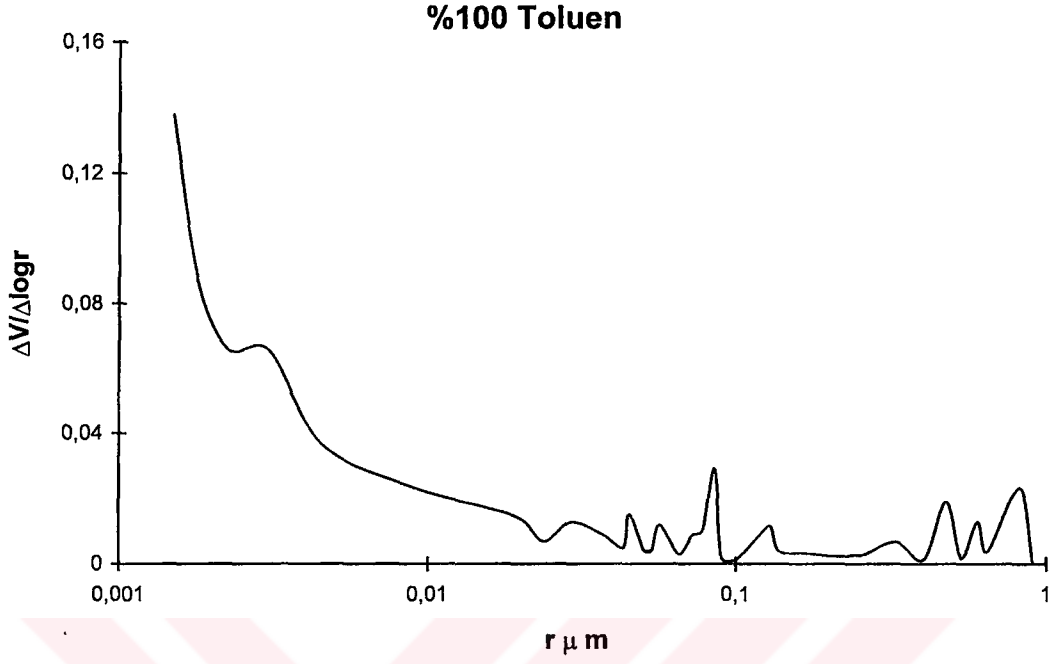
Tablo 5.1. Polimer Taneciklerinin Boyut Dağılımları

Denemeler	Tane boyutları (mm)			
	< 0.56	0.56-0.8	0.8-1	1-1.2
T 100	44.1	28.4	15.1	12.400
T 80	09.6	12.2	13.2	09.508
T 60	20.9	10.5	07.1	82.500
T 50	14.4	10.1	14.0	61.500
T 40	21.0	17.0	13.0	49.000
T 20	13.3	18.1	16.0	52.600
T 0	52.6	21.7	09.4	16.300

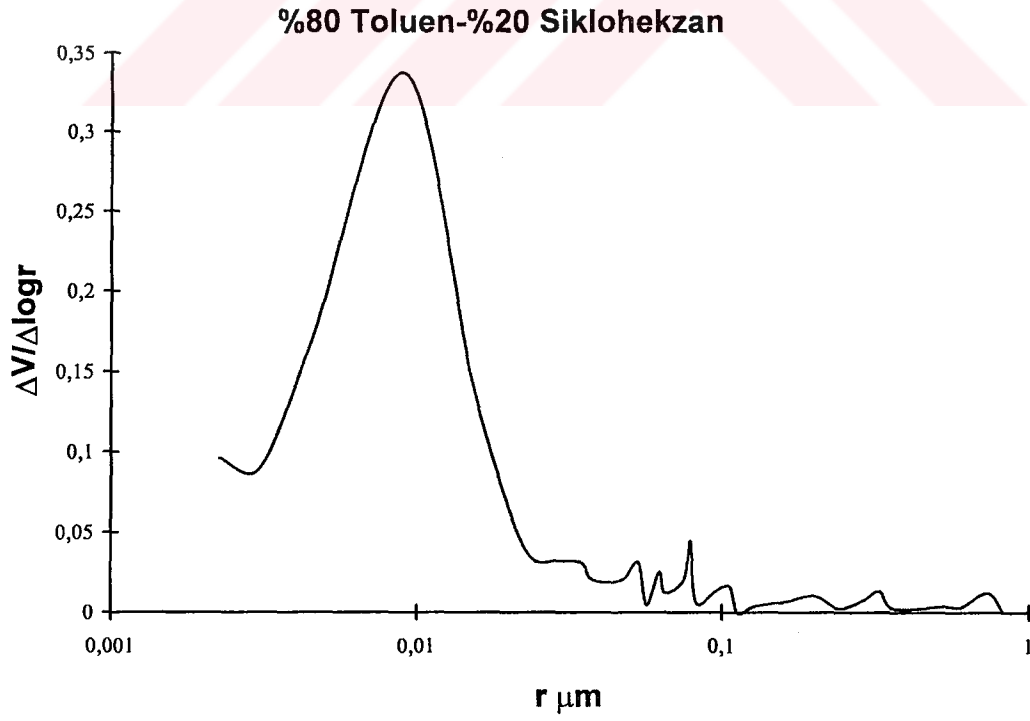
Şekil 5.2'de T 80, T 50 ve T20 kopolimerlerinin yüzey oluşum şekilleri SEM mikrografikleri ile gösterilmektedir. Adsorban polimerlerin kullanımlarındaki verim, asıl olarak gözenekli yapılarına bağlıdır. Polimer taneciklerinde gözenekli yapının, kopolimerizasyon ve solvent ekstraksiyonu safhalarında meydana geldiği belirlenmiştir. Elektron tarama mikroskobuyla direk gözlenen makrogözenekli polimer taneciklerinin iç yapısı gözeneklerin, mikroküreler ve aglomeratları arasındaki boşluktan meydana geldiğini göstermiştir. Seyrelticinin bulunduğu ortamlarda, seyreltici, kısmen ağ yapıya katılarak, kopolimerizasyon sırasında, kopolimer ve seyreltici arasında faz ayrımı oluşmasına neden olur. Polimer taneciklerinin gözenekliliği, inert seyrelticilerin uzaklaşmasından sonra gözlenir. Seyrelticinin iyi bir çözücü tarafından uzaklaştırıldığı, solvent ekstraksiyon işlemi de ayrıca gözenekli yapı oluşumunu etkiler.



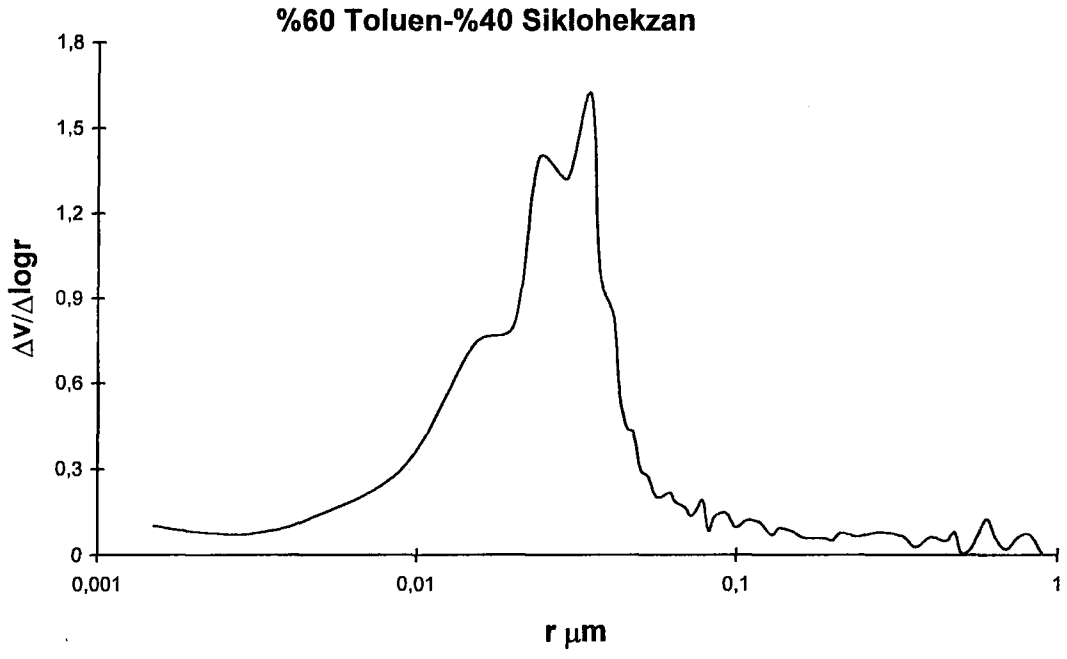
Şekil 5. ... T 80, T 50, T 20 Kopolimerlerinin SEM Mikrografikleri



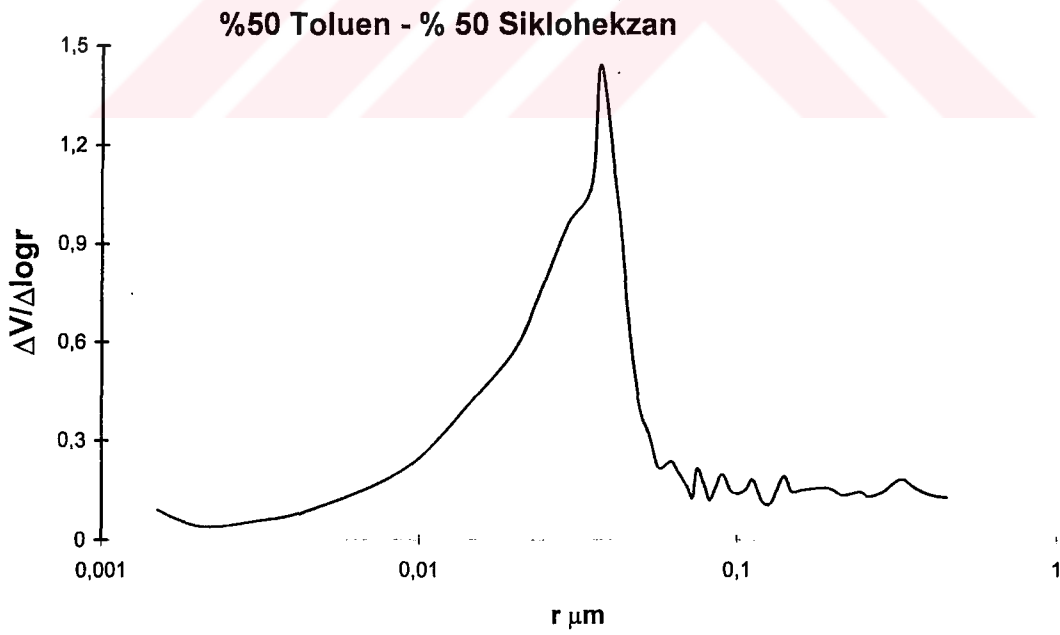
Şekil 5.4. T 100 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 5.5. T 80 Kopolimerinin Gözenek Boyut dağılımı

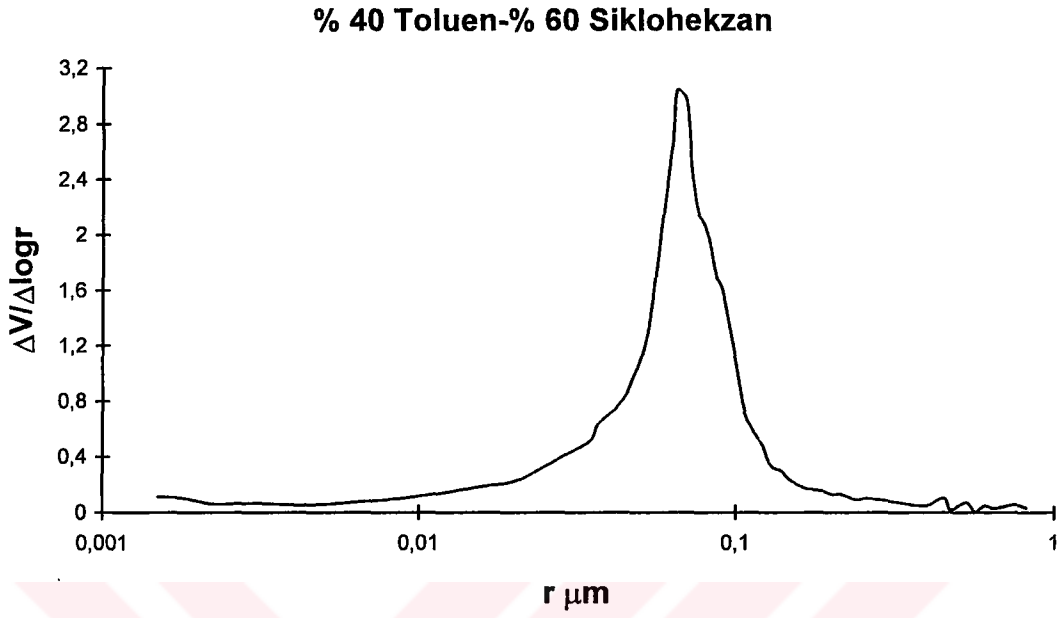


Şekil 5.6. T 60 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımı

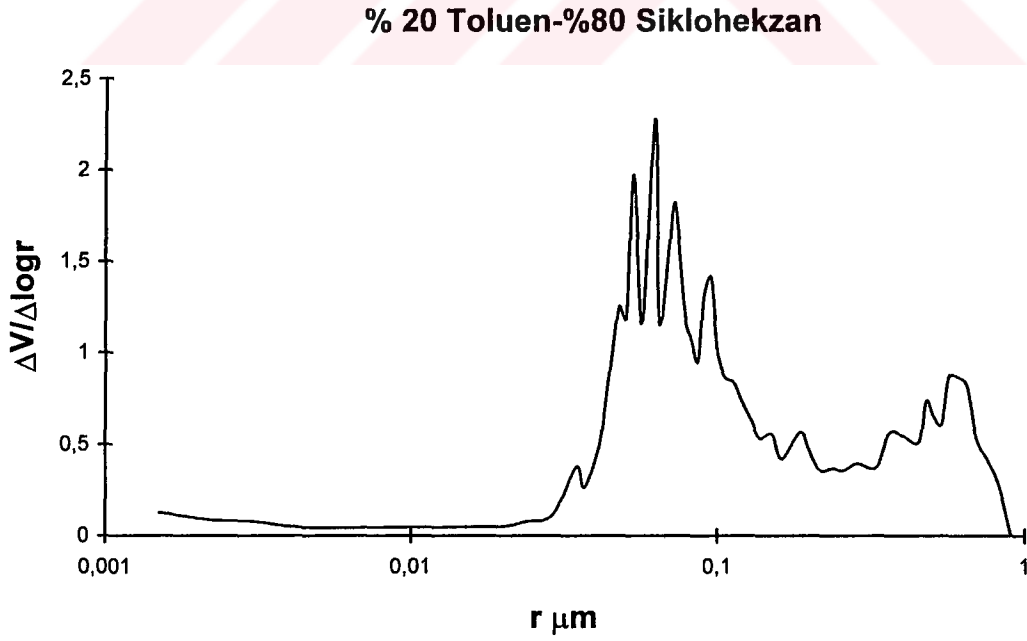


Şekil 5.7. T 50 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımı

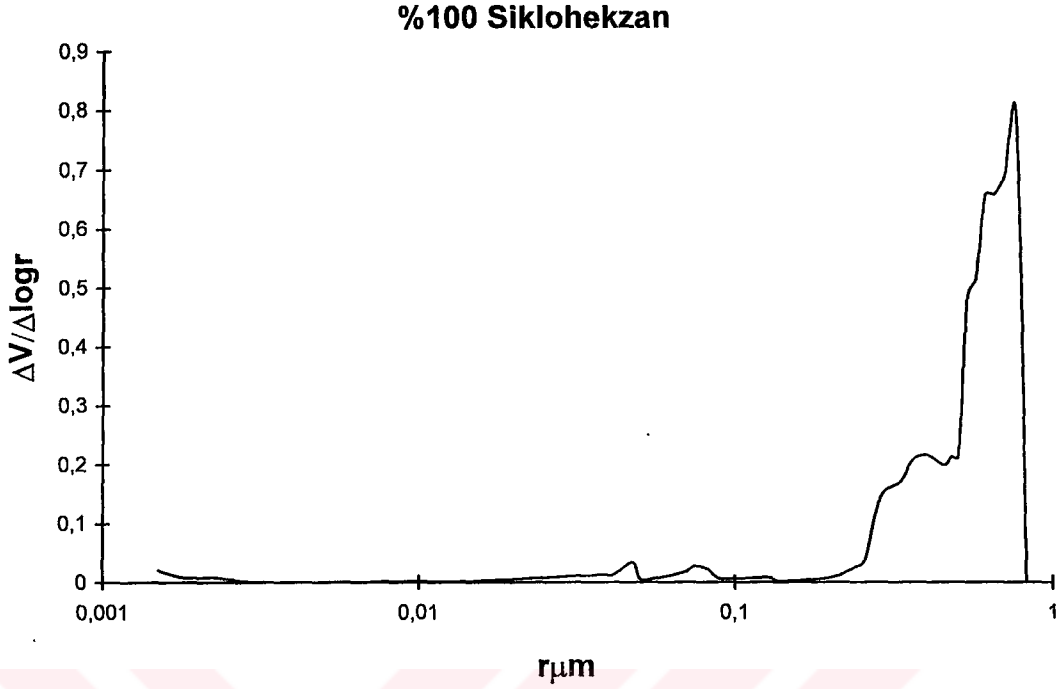




Şekil 5.8. T 40 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 5.9. T 20 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 5.10. T 0 Kopolimerinin Gözenek Boyut Dağılımı

Elde edilen kopolimer taneciklerinde çözücü bileşiminde % 100 toluen olduğunda (Şekil 5.4) gözenek yarıçapı 2-10 nm'dir. Çözücü bileşiminde toluen yüzdesinin azalıp sikloheksan yüzdesinin artması ile gözenek yarıçaplarında da bir artış görülmektedir (Şekil 5.5 : 5-40 nm, Şekil 5.6 : 30-70 nm, Şekil 5.7 : 50-70 nm, Şekil 5.8 : 80-100 nm, Şekil 5.9 : 60-1000 nm, Şekil 5.10 : 700-1000 nm).

Yapılan şişme ölçümlerinde beklenen; kopolimerlerde gözeneklilik miktarının artışına bağlı olarak ağırlıkça şişme oranlarının artması, EGDM miktarının her denemede sabit tutulmasına bağlı olarak da hacimce şişme oranlarının sabit kalmasıydı. Ağırlıkça şişme oranları beklenen sonucu genelde göstermekle beraber, toluen ortamından çıkarılan kopolimerlerin tartımları alınmadan önce, kurutma kağıtları üzerinde kurutulması sırasında, tanecik yüzeyindeki iri gözeneklerde yerleşmiş olan toluenin kurutma kağıdı tarafından emilmesine bağlı olarak bir miktar sapmalar görülmüştür. Hacimce şişme oranları ise gözenekliliğin artmasıyla azalmıştır. Bunun sebebi, EGDM'in kopolimerizasyon reaksiyonuna katılma oranının farklı olması şeklinde yorumlanabilir. Sebebin ne olduğunun tam olarak anlaşılması ise başka bir çalışma konusu olabilir.

Gözenek boyut dağılımı şekillerinden polimerizasyonda, çözücü bileşimi içersinde ki toluen miktarı azalıp siklohekzan miktarı arttıkça gözenek büyüklüğü ve gözeneklilik miktarının arttığı görülmektedir. Bu sonuç bize gözenek büyüklüğünü ve gözeneklilik oranını kontrol edebilme olanağını sağlamaktadır. Böylelikle kullanım amacımıza göre, istediğimiz gözenek büyüklüğü ve gözenek miktarına sahip olan adsorban polimerlerin elde edilebileceğini söyleyebiliriz.





**KAYNAKLAR**

1. MATSUMOTO, S., TAKESHITA, K., KOGA, J., and TAKASHIMA, Y., J. of Chemical Engineering of Japan, Vol. 22, No. 6, 691-693 (1989).
2. TANAKA, M., and TANAKA, M., J. of Chemical Engineering of Japan, Vol. 22, No. 5 559-561, (1989).
3. GALIA, M., SVEC, F., and FRECHET, J.M., J. of Polymer Science: Part A, Vol. 32, 2169-2175 (1994).
4. TUNCEL, A., KAHRAMAN, R., and PİŞKİN, E., J. of Applied Polymer Science, Vol.. 50, 303-319 (1993).
5. BAMNOLKER, H., and MARGEL, S., J. of Polymer Science: Part A, Vol. 34, 1857-1871 (1996).
6. SHEN, S., SUDOL, E.D., and EL-AASSER, M.S., J. of Polymer Science: Part A, Vol. 31, 1393-1402 (1993).
7. COUTINHO, F.M.B., and CID, R.C.A., Eur. Polym. J. Vol. 26, No. 11, 1185-1188 (1990).
8. POINESCU, I., POPESCU, V., and CARPOV, A., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 135, 21-32 (1985).
9. OKAY, O., J. of Applied Polymer Science, Vol. 32, 5533-5542 (1986).
10. OKAY, O., SONER, E., GÜNGÖR, A., and BALKAS, T.I., J. of Applied Polymer Science, Vol. 30, 2065-2074 (1985).
11. CHENG, C.M., VANDERHOFF, J.W., and EL-AASSER, M.S., J. of Polymer Science: Part A, Vol. 30, 245-256 (1992).
12. TERAUCHI, K., J. of Polymer Science: Part A, Vol. 50, 709-717 (1996).
13. ANAND, P.S., PALL, G., REDDY, K.A., and dASARE, B.D., J. Polym. Mater., 2, 227-233 (1985).
14. CHIRIAC, A.P., and SIMIONESCU, C.I., J. of Polymer Science: Part A, Vol. 34, 567-573 (1996).

15. KUCUK, I., KUYULU, A., OKAY, O., " Effect of diluents on the porous structure of crosslinked poly(methyl methacrylate) beads", Polymer Bulltein, 35, 511-516, (1995).
16. WANG, Q.C., SVEC, F., AND FRECHET, J.M.J., J. of Polymer Scince: Part A, Vol. 32, 2577-2588 (1994).
17. TUNCEL, A., ECEVİT, K., KESENCİ, K., and PİŞKİN, E., J. of Polymer Scince: Part A, Vol. 34, 45-55 (1996).
18. PİŞKİN, E., Polimer Teknolojisine Giriş, H.Ü. Yayınları, İstanbul, 1987
19. BAYSAL, B., "Polimer Kimyası" , ODTÜ Yayınları, Ankara, 1981
20. KUYULU, A., " Polimer Yapı ve Özellikleri" ders notları, İstanbul, 1994
21. BOLAT, E., Temel İşlemler Ders Notları, İstanbul, 1992



**EKLER****EK 1****Gözeneklilik Miktarının Hesaplanması :**

Polimerin Yoğunluğu:  $1.19 \text{ g/cm}^3$

1 gram örnekteki gözenek hacmi:  $0.2784 \text{ cm}^3/\text{g}$

1 gram örnekteki polimer hacmi:  $1/1.19 = 0.8403 \text{ cm}^3/\text{g}$

1 gram örneğin toplam hacmi:  $0.2784 + 0.8403 = 1.1187 \text{ cm}^3/\text{g}$

1 gram örneğin toplam gözenekliliği:  $0.2784/1.1187 = 0.2488$

$$\Delta V = V_{p_n} - V_{p_{n+1}}$$

Tablo E1. T 80 Kopolimeri İçin Civa Porozimetresi Verileri

PRESSURE	PORE	MEAN	CUMULATIVE	INCREMENTAL
psia	DIAMETER	DIAMETER	VOLUME	VOLUME
	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	ml/g	ml/g
109.98	1.6446	1.7283	0.0590	0.0004
119.63	1.5119	1.5782	0.0594	0.0004
130.04	1.3908	1.4513	0.0598	0.0004
150.35	1.2030	1.2502	0.0600	0.0004
159.33	1.1352	1.1691	0.0600	0.0000
224.71	0.8049	0.8560	0.0600	0.0004
249.44	0.7251	0.7650	0.0606	0.0006
277.08	0.6527	0.6889	0.0612	0.0006
314.92	0.5743	0.6135	0.0616	0.0004
378.15	0.4783	0.4957	0.0618	0.0002
452.14	0.4000	0.4152	0.0626	0.0010
555.79	0.3254	0.3498	0.0632	0.0008
707.77	0.2555	0.2675	0.0637	0.0004

851.23	0.2125	0.2187	0.0645	0.0004
946.82	0.1910	0.1961	0.0651	0.0008
1053.66	0.1717	0.1755	0.0651	0.0006
1200.01	0.1507	0.1542	0.0667	0.0004
1396.01	0.1296	0.1345	0.0675	0.0010
1600.53	0.1130	0.1190	0.0681	0.0002
1698.69	0.1065	0.1097	0.0689	0.0008
1898.70	0.0953	0.0981	0.0699	0.0010
2198.65	0.0823	0.0843	0.0711	0.0012
2446.70	0.0739	0.0781	0.0721	0.0010
2598.36	0.0696	0.0718	0.0729	0.0008
3086.38	0.0586	0.0641	0.0754	0.0024
3792.52	0.0477	0.0531	0.0784	0.0030
4487.11	0.0403	0.0440	0.0830	0.0046
5980.75	0.0302	0.0353	0.1012	0.0182
9975.07	0.0181	0.0242	0.1762	0.0750
19903.55	0.0091	0.0136	0.2273	0.0511
29863.00	0.0061	0.0076	0.2429	0.0156
39824.39	0.0045	0.0053	0.2556	0.0127
49764.59	0.0036	0.0041	0.2651	0.0095
59799.24	0.0030	0.0033	0.2784	0.0133

**ÖZGEÇMİŞ**

Adı ve Soyadı: Meryem Aykurt

Doğum Tarihi: 23 Mayıs 1972

Eğitim: 1982-1988 İstanbul Davutpaşa Lisesi 1988

1990-1994 Y.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak. Kimya Müh. Bölümü

1994- Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Bölümü

