

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

BAZI AĞIR METAL İYONLARININ 4-VİNİL PİRİDİN VE
2-HİDROKSİETİLMETAKRİLAT AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFALAT)
LİFLERİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

METİN ARSLAN

ARALIK 2008

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

05/12/2008

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN
Müdür V.

Bu tezin Doktora tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Doktora tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Yrd. Doç. Dr. Nuran IŞIKLAN

ÖZET

BAZI AĞIR METAL İYONLARININ 4-VİNİL PİRİDİN VE 2-HİDROKSİETİLMETAKRİLAT AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

ARSLAN, Metin

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Aralık 2008, 101 Sayfa

Bu çalışmada ilk olarak, benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak poli(etilen tereftalat) (PET) lifler üzerine 4-Vinil piridin/2-hidroksietilmetakrilat monomer karışımı sulu ortamda aşılantmıştır (4-VP/HEMA-g-PET). PET lifler polimerizasyon ortamına alınmadan önce dikloreten (DCE) içerisinde $90^\circ C$ 'de 2 saat süre ile şişirilmiştir. Aşılama yüzdesinin polimerizasyon süresi, sıcaklık, başlatıcı derişimi ve monomer karışım oranıyla değişimi incelenmiştir. Optimum başlatıcı derişimi 8×10^{-3} mol/L bulunmuştur.

Maksimum aşılama yüzdesi %280 olarak belirlenmiştir. Optimum sıcaklık ve aşılama süresi sırasıyla 85°C ve 100 dakika bulunmuştur. Aşılama hızının 4-VP/HEMA karışım derişimine 1,5, Bz₂O₂ derişimine ise 0,3'üncü dereceden bağı olduğu bulunmuştur. Aşılanmış PET lifler, diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Aşılanmış liflerin bazı özelliklerindeki değışmeler örneğın su absorplama kapasitesi, intrinsik viskozite değerleri ve çapları belirlenmiştir.

Reaktif lifler kullanılarak sulu çözülden Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması kesikli (batch) yöntem kullanılarak yapılmıştır. Reaktif liflerin metal iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine pH, aşı yüzdesi, adsorpsiyon süresi, iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi değişik parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Ayrıca reaktif liflerin iyon seçiciliği de araştırılmıştır. Adsorplanan iyon miktarlarının Cr(VI)>Cd(II)>Cu(II) şeklinde olduğu görölmüştür. Cr(VI) iyon derişimi 5 ppm'den 400 ppm'e yükseltildiğinde yüzde uzaklaştırma 99'dan 94'e düştüğü görölmüştür. Aşılanmış PET liflerin pH 3 de Cr(VI)-Cu(II), Cr(VI)-Cd(II) ve Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) çözülti karışımlarında Cr(VI) iyonlarına karşı seçiciliği daha fazla olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aşı kopolimerizasyon, Poli(etilen tereftalat) lif, 4-vinil piridin, 2-hidroksietilmetakrilat, Metal adsorpsiyonu

ABSTRACT

REMOVAL OF SOME HEAVY METAL IONS BY 4-VINYL PYRIDINE AND 2-HYDROXYETHYLMETHACRYLATE GRAFTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS

ARSLAN, Metin

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

December 2008, 101 pages

In the study, firstly, Poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers were grafted with 4-vinyl pyridine and 2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture using benzoyl peroxide (Bz_2O_2) as initiator in aqueous media (4-VP/HEMA-g-PET). PET fibers were swelled in dichloroethane (DCE) for 2 h at 90 °C to promote the incorporation and the subsequent polymerization of 4-VP/HEMA onto PET fibers. Variations of graft yield with time, temperature, initiator concentration and monomer mixture ratio were investigated. The optimum initiator concentration was found to be 8×10^{-3} mol/L. The maximum

graft yield was obtained 280%. The optimum temperature and polymerization time was found to be 85°C and 100 min, respectively. The rate of grafting was found to be proportional to the 1.5 and 0.3 powers of 4-VP/HEMA and Bz₂O₂ concentrations, respectively. The grafted PET fibers were characterized by Differential Scanning Calorimeter (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and FTIR spectrophotometer. Further changes in properties of grafted PET fibers such as water absorption capacity, intrinsic viscosity and diameter were determined.

The removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by the reactive fiber was examined by batch equilibration technique. Effects of various parameters such as graft yield, pH, adsorption time, initial ion concentration and adsorption temperature on the adsorption amount of metal ions onto reactive fibers were investigated. The selectivity of the reactive fiber was also investigated. The results show that the adsorbed amounts of metal ions followed the order Cr(VI)>Cd(II)>Cu(II). Cr(VI) was removed by 99% while the initial ions concentration was at 5 mg L⁻¹ and by 94% at 400 mg L⁻¹ by monomers mixture grafted PET fibers. The grafted fiber is more selective for Cr(VI) ions in the mixed solution of Cr(VI)-Cu(II), Cr(VI)-Cd(II) and Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) at pH 3.

Key Words: Graft copolymerization, Poly(ethylene terephthalate) fiber, 4-vinyl pyridine, 2-hydroxyethylmethacrylate, Metal adsorption

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında her türlü yardımını, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, laboratuvar imkânlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine sunan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU'na sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

TİK Komitesi Üyeleri olan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM ve Sayın Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya tezime verdikleri katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubuna (Proje No 107T225) tezime verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir sabırla destek olan aileme, eşime ve kızlarıma en içten teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Lifler.....	3
1.1.1. Liflerin Tanımı ve Gruplandırılması.....	3
1.1.2. Yapay Lifler.....	4
1.1.2.1. Poliamit Lifler.....	4
1.1.2.2. Akrilik ve Modakrilik Lifler.....	5
1.1.2.3. Olefin Lifler.....	5
1.1.2.4. Elastomerik Lifler.....	6
1.1.2.5. Poliester-Eter Lifler.....	6
1.1.2.6. İnorganik Lifler.....	6
1.1.2.7. Poliester Lifler.....	7
1.1.2.7.1. Tanımı ve Yapısı.....	7

1.1.2.7.2. Üretim Yöntemi.....	8
1.1.2.7.3. PET'in Özellikleri.....	11
1.2. Kopolimer.....	13
1.2.1. Kopolimer Tanımı.....	13
1.2.2. Aşı Kopolimer Tanımı.....	13
1.2.3. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri.....	16
1.2.3.1. Ana Polimere Radikal Etkisi.....	16
1.2.3.1.1. Zincir Trasfer Tepkimeleri.....	17
1.2.3.1.2. Doymamış Polimere Radikal Etkisi.....	18
1.2.3.2. Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu.....	19
1.2.3.3. Redoks Tepkimeleri.....	21
1.2.3.4. Fotokimyasal Yöntem.....	23
1.2.3.5. İyonlaştırıcı Işınlarda.....	24
1.3. Adsorpsiyon.....	29
1.3.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	30
1.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	33
1.3.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu.	34
1.3.3.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten kaynaklanan Adsorpsiyon.....	34
1.3.3.2. Elektrostatik Kuvvetlerden Kaynaklanan Adsorpsiyon.....	35
1.3.4. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi.....	36
1.4. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	37

1.4.1. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları.....	37
1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	39
1.5. Çalışmanın Amacı.....	40
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
2.1. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler.....	41
2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
2.3. PET Liflerin Şişirilmesi İşlemi.....	43
2.4. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi.....	43
2.5. 4-VP/HEMA Monomer Karışımı Aşılınmış Liflerde 4-Vinil Piridin Miktarının Tayini.....	45
2.6. Aşılınmış Liflerin İntrinsik Viskozitelerinin Belirlenmesi.....	45
2.7. Aşılınmış PET Liflerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini.....	46
2.8. Lif çaplarının Ölçülmesi.....	47
2.9. Aşılınmış PET Liflerin Tg Değerlerinin Bulunması.....	47
2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	47
2.11. FTIR Analizi.....	48
2.12. Adsorpsiyon Çalışması.....	48
2.13. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi.....	49
2.14. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi.....	49
2.15. İyon Değişiminin Etkisi.....	49
2.16. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi.....	49
2.17. Seçicilik Çalışması.....	50
2.18. Desorpsiyon Çalışması.....	50

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	51
3.1. Aşılama Mekanizması.....	51
3.2. Aşılama Verimi Üzerine Monomer Karışım Oranının Etkisi.....	53
3.3. Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	55
3.4. Polimerizasyon Süresinin Etkisi.....	57
3.5. Başlatıcı Derişiminin Etkisi.....	58
3.6. Monomer Karışım Derişimini Etkisi.....	59
3.7. Aşılama Kinetiği.....	60
3.7.1. 4-VP/HEMA'ın Bireysel Derecesi.....	61
3.7.2. Başlatıcının Bireysel Derecesi.....	63
3.8. Aşılanmış Liflerin İntrinsik Viskozitelerinin Belirlenmesi.....	64
3.9. Aşılanmış PET Liflerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini	65
3.10. Lif Çaplarının Ölçülmesi.....	66
3.11. Aşılanmış PET Liflerin Tg Değerlerinin Bulunması.....	66
3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	67
3.13. FTIR Analizi.....	69
3.14. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi.....	69
3.15. Adsorpsiyon Üzerine Aşılama Veriminin ve Sürenin Etkisi.....	73
3.15.1. Kinetik Çalışması.....	75
3.16. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	79
3.16.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	80
3.17. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	82
3.18. Seçimli Adsorpsiyon.....	84
3.19. Metal İyonlarının Desorpsiyonu.....	85

4. SONUÇLAR	88
KAYNAKLAR.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

3.1. Aşılama verimi üzerine monomer karışım oranının etkisi.....	54
3.2. Aşılama verimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	56
3.3. Aşılama verimi üzerine sürenin etkisi.....	57
3.4. Aşılama verimi üzerine başlatıcı derişiminin etkisi.....	59
3.5. Aşılama verimi üzerine monomer karışım derişiminin etkisi.....	60
3.6. Aşılama hızının monomer karışım derişimine bağılılığı.....	62
3.7. Aşılama hızının başlatıcı derişimine bağılılığı.....	63
3.8. Aşılanmış liflerin instinsik viskozite değerleri.....	65
3.9. Su absorpsiyonunun aşılama yüzdesi ile değişimi.....	66
3.10.a. Aşılanmamış PET lifin SEM fotoğrafı.....	68
3.10.b. 4-VP/HEMA (280%, 50/50 mol) aşılanmış PET lifin SEM fotoğrafı.....	68
3.11. FTIR spektrumu a) aşılanmamış b) 4-VP/HEMA aşılanmış (%280) PET lifin.....	70
3.12. 4-VP/HEMA-g-PET lifler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	71
3.13. 4-VP/HEMA-g-PET lifler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunun aşı verim ile değişimi.....	74
3.14. 4-VP/HEMA-g-PET lifler üzerine metal iyonlarının	

adsorpsiyonunun süre ile değişimi.....	75
3.15. t/q_t karşı t grafiği.....	77
3.16. Adsorpsiyona metal iyonlarının başlangıç derişimin etkisi.....	80
3.17. Metal iyonlarının adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi.....	83
3.18. $1/T$ 'e karşı $\text{Log } q$ grafiği.....	84
3.19. 4-VP/HEMA aşılannmış PET lif üzerine iyonların seçimli adsorpsiyonu.....	86
3.20. 4-VP/HEMA aşılannmış PET lif üzerine adsorbe olmuş iyonların desorpsiyonu.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

1.1. PET'in bazı fiziksel özellikleri.....	12
2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi parametreleri.....	42
3.1. Monomer karışımının bireysel derecesinin hesaplanması.....	61
3.2. Başlatıcının bireysel derecesinin hesaplanması.....	62
3.3. 4-VP/HEMA aşılannmış PET liflerin çap ve T_g değerlerinin aşılama verimi ile değişimi.....	67
3.4. Birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri.....	77
3.5. Langmuir and Freundlich izoterm sabitleri.....	81

SİMGELER DİZİNİ

SİMGELER

μm	Mikrometre
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
Q_e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)
K_F	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
n	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
Q_o	Langmuir adsorban kapasitesi (mg/g)
b	Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)
η	Viskozite

KISALTMALAR

Bz_2O_2	Benzoil peroksit
PET	Poli(etilen teraftalat)
4-VP	4-Vinil piridin
HEMA	2-hidroksietilmetakrilat
DCE	Dikloretan

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetresi
FTIR	Fourier transform infrared
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son elli yılda çok hızlı gelişen teknolojinin kontrolsüz kullanımı sonucunda, proseslerinde ağır metal kullanan metal kaplamacılığı, tekstil, boya, kâğıt, kauçuk ve deri gibi birçok sanayinin boşalttığı atık sulardan dolayı çevre kirliliğinde çok büyük artış gözlenmiştir. Ağır metal iyonları çevre ve canlılar için oldukça toksiktirler ve organik kirleticiler gibi biyolojik olarak parçalanamazlar. Bunlardan dolayı ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması zorunludur. Ancak gelişmekte olan ülkeler teknik bilgi eksikliği, çevre politikalarının zayıf uygulamaları ve sınırlı araştırma bütçelerinin olmasından dolayı bu problemlerle hala karşı karşıyadırlar.

Kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi birçok proses endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyon prosesidir. Diğer yöntemlerin pahalı ve özel yapılara ihtiyaç duyması gibi bazı dezavantajları vardır. Adsorpsiyon prosesi atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında çok ekonomik ve etkili uygulanan bir yöntemdir. Aktif karbon⁽¹⁾, ağaç talaşı⁽²⁾, sporopollenin^(3,4), kitosan⁽⁵⁾, modifiye polimer⁽⁶⁾, selüloz⁽⁷⁾, pancar küspesi⁽⁸⁾, şelatlaştırılmış reçine ve lifler^(9,10) gibi adsorbanlar atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Sular birden fazla iyon içeren ağır metallere kirlenir. Birçok ağır metalin bulunduğu sularda adsorbanın bağlama yeteneğinin belirlenmesi gereklidir. Bundan dolayı bazı araştırmacılar adsorbanın çoklu iyon içeren sulardan seçimli adsorpsiyonunu çalışmışlardır^(1,11).

Son yıllarda şelatlaştırılmış liflere olan ilgi artmaktadır. Geniş yüzey alanına, değişik fonksiyonel gruplara sahip olan lifler iyi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Ayrıca bakteri ve böceklerle karşı dayanıklılığı yanında ışık etkisiyle degradasyona uğramazlar. Kaynama sıcaklığında bile asitlere, beyazlatıcı maddelere ve deterjanlara dayanıklıdır. PET lifler toksik metal iyonların ve tekstil boyaların ayrılmasında, eser elementlerin zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır⁽¹²⁻¹⁷⁾.

Ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında adsorbanın yüzeyindeki piridin, COOH, NH₂ ve OH gibi fonksiyonel gruplar oldukça etkilidir. PET liflere uygun fonksiyonel gruplar kazandırarak özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlardan birisi de aşırı kopolimerizasyon yöntemidir. Aşırı kopolimerizasyonda tek tür monomer aşırılanabileceği gibi iki veya daha fazla türde monomer karışımı da aynı anda aşırılanabilir. Monomer karışımlarının aşırılanmasıyla PET lif yapısına kopolimerik yapıda giren ve farklı fonksiyonel gruplara sahip olan bu monomerlerin özelliklerinin life aynı anda kazandırılması amaçlanır. Aşırı kopolimerizasyon çalışmalarında, herhangi bir monomer veya monomer karışımı ile aşırılanmış lifin yeni özelliklerinin yanında, aşırılama verimi ve aşırılama koşullarını etkileyen faktörlerin belirlenmesi de önem taşır⁽¹⁸⁻²³⁾.

Aşılması düşük olan monomerlerin aşı verimini arttırmak için ikinci bir monomerin varlığında aşı kopolimerizasyon yapılır. İkinci monomerin sinerjik etkisinden dolayı aşılama veriminin arttığı rapor edilmiştir⁽²⁴⁻²⁹⁾.

1.1. Lifler

1.1.1. Liflerin Tanımı ve Gruplandırılması

Lifler polimerik ve homojen yapıda, uzunluk çap oranı çok büyük olan küçük kesitli materyaller olarak tanımlanır. Bir maddenin lif olarak kabul edilebilmesi için uzunluk/çap oranının en az 100 olması gerektiği kabul edilir.

Lifler en basit olarak elde edildikleri kaynağa göre doğal lifler ve sentetik lifler olmak üzere iki temel gruba ayrılabilir. Doğal lifler, doğadan sağlanırlar ve bu maddelerin lif haline getirilmesinde insan emeği yoktur. Basit ön işlemlerden geçirilerek sanayide direkt olarak kullanılırlar. Sağlandıkları kaynağa göre doğal lifler; hayvansal lifler, bitkisel lifler ve inorganik lifler olarak üç gruba ayrılırlar⁽³⁰⁾.

Günümüzde sentetik lifler pek çok alanda doğal liflerin yerini almıştır. Sentetik lifler ekonomik olmaları, amaca yönelik üretim yapılabilmesi, ürün çeşitliliği, bazı iyi özelliklere sahip olmaları, lif özelliklerinin iyi kontrol edilebilmesi gibi yönlerden doğal liflere üstünlük sağlar.

Sentetik lifler kendi arasında iki gruba ayrılır. Lif üretiminde kullanılan polimer tamamen yapay olarak elde edilir ve daha sonra lif haline getirilirse, bu tür bir lif yapay lif olarak tanımlanır. Eğer doğal kaynaklardan elde edilen bir polimer, uygun işlemlerden geçirilerek insan emeği ile lif haline getirilirse yarı yapay lif grubuna girer. Yarı yapay lif üretiminde kullanılan doğal polimer ağırlıklı olarak selüloz olduğu için bu grup lifler selülozik lifler olarak da bilinirler.

1.1.2. Yapay Lifler

Polimerin sentezi ve lif haline getirilmesi tamamen insan emeği ile gerçekleşen ilk yapay lif nylon 6,6'dır ve W.H. Carothers tarafından sentezlenmiştir. Yapay lifler asıl gelişimlerini 1950'li yıllarda yapmışlardır. 1950'de Orlon, 1952'de Acrilan, 1953'de Dacron, 1954'de polipropilen, 1960'da Kodel, 1965'de Vinyon lifler üretilmiş ve daha pek çok yapay lif üretimi bu yıllardan sonra gerçekleşmiştir.

1.1.2.1. Poliamit Lifler

Poliamit liflere genel olarak naylon denir ve polimer ana zincir üzerinde $-CO-NH-$ şeklinde tekrarlanan amit bağları bulundurur. Poliamitler dayanıklı olmaları, iyi boyanabilmeleri, aşınmaya karşı dirençli olmaları büzülme oranlarının küçüklüğü, ipeğimsi görüntüleri ve mikroorganizmalara karşı

dayanıklı oluşları nedeni ile lif yapımı için uygun polimerlerdir. Bu liflere aşağıdakiler örnek verilebilir.

- | | | |
|----|------------|--------------------------------|
| a) | Nylon 6,1 | poli(hekzametilen karbonamit) |
| b) | Nylon 6,5 | poli(hekzametilen glutaramit) |
| c) | Nylon 6,6 | poli(hekzametilen adipamit) |
| d) | Nylon 10,T | poli(dekametilen teraftalamit) |

1.1.2.2. Akrilik ve Modakrilik Lifler

Akrilonitril yüksek molekül kütleli polimer verebilen bir monomerdir. Yüksek molekül kütlesi ise lif eldesi için istenilen bir özelliktir. Poliakrilonitrilden yapılan liflere genel olarak akrilikler denir. Akrilik lifler içerisinde poliakrilonitril en az ağırlıkça %85 oranında bulunur. Önemli bir akrilik olan Orlonun 1950'de ticari boyutlarda üretimine geçilmiştir⁽³⁰⁾.

Modakrilik lifler ağırlıkça %35-85 poliakrilonitril içeren kopolimerlerden yapılan liflere verilen genel tanımdır. İlk modakrilik lif 1954'de üretimine başlanan Dynel'dir. Bu lif akrilonitril ve vinil klorürün kopolimeridir.

1.1.2.3. Olefin Lifler

Olefin liflere poliolefin liflerde denir. Ağırlıkça en az %85 etilen, propilen gibi olefinlerin polimerlerini içerirler. Olefin lifleri içerisinde en önemlileri polipropilen ve polietilen liflerdir. Her iki polimer aynı zamanda çok iyi birer plastiktir.

1.1.2.4. Elastomerik Lifler

Elastomerik lifler, kopmadan önce %200'lerin üzerinde uzama gösterebilen ve uygulanan gerilimin kalkması ile hızla ilk boyutlarına dönebilen liflerdir. Bu özellikleri nedeni ile kauçuğa benzerler. Poliüretanlar elastomerik lif üretimi için gerekli yapısal özellikleri taşırlar. Spandex lifler olarak da bilinen elastomerik lifler bu nedenle ağırlığının en az %85'i poliüretan birimleri içeren lifler olarak tanımlanırlar.

1.1.2.5. Poliester-Eter Lifler

Poliester-eter lifler polimer ana zinciri boyunca hem ester hem de eter kimyasal birimlerini içerirler ve poliester liflerin bir alt grubu olarak düşünülebilirler. Grilene ve A-tell iki önemli poliester-eter liflerdir.

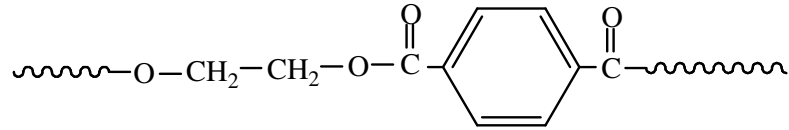
1.1.2.6. İnorganik Lifler

İnorganik lifler kendi içerisinde cam lifler, metal lifler, karbon lifler ve seramik lifler dört alt grupta incelenebilir. Bu liflerin en önemli özellikleri yanmaz oluşları ve yüksek sıcaklıklara dayanabilmeleridir.

1.1.2.7. Poliester Lifler

1.1.2.7.1. Tanımı ve Yapısı

Poliester lifler, sonsuz uzunlukta üretilebilen, yapısında ağırlıkça en az %85 oranında bir dihidroksi alkol ile tereftalik asidin esterini bulunduran polimerlerden elde edilen lifler olarak tanımlanırlar ve ana zincir üzerinde tekrarlanan –CO-O- ester bağlarını bulundururlar. Poliester lif yapımında kullanılan en önemli polimer, poli(etilen tereftalat) (PET) dir. PET, tereftalik asit ya da dimetil tereftalatın etilen glikol ile polimerizasyonundan elde edilir. PET zincirlerinde yinelenen birim (mer),



şeklindedir.

Lifler çok sayıda filament bir araya getirilerek üretilir. Liflerin çok sayıda filamentten oluşması esneklik açısından önemlidir. Kalıplama bileşimleri, yüzey kaplama reçinesi, kauçuk, plastikleştiriciler vb. pek çok şekli ve uygulaması olan poliesterlerin temel özelliği ana zincirde tekrarlanan birimlerin ester bağları ile bağlanmış olmasıdır. Poliesterler, plastik ve lif üretiminde oldukça çok kullanılan ucuz, elektriksel ve mekaniksel özelliği çok iyi, yanmaya ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı sentetik polimerlerdir. Poliesterler daha çok pamukla karıştırılarak kullanılırlar. Poliesterin pamuğa oranı, hafif kumaşlar için 65/35, daha ağır kumaşlar için bu oran 50/50'dir. Poliesterin yün ile karışımları ise genellikle yumuşak kumaşlar için 50/50'dir.

Poliesterler, otomobil lastikleri, emniyet kemerleri, yangın hortumları, kayışlar, halı ve dikiş iplikleri üretiminde yaygın olarak kullanılır⁽³⁰⁾.

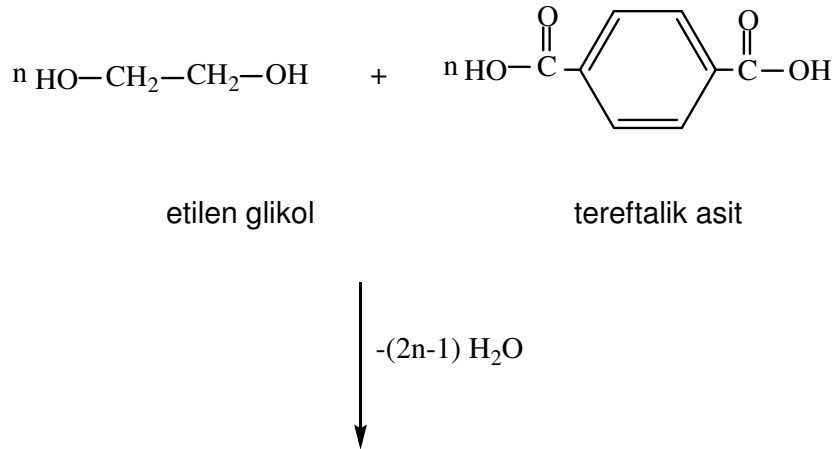
Poliester liflerin boyanabilecekleri tek boya grubu dispers boyalardır. "Dacron Type 62" adı ile üretilen poliester lif ise bazik boyalarla boyanabilmektedir. Bu özellik yapıya mol olarak %2-3 oranında sodyum-3,5-di(karbometoksi)-benzen sülfonat sokulması ile sağlanır. Lif yapımına uygun değişik bir poliester geliştirmek amacıyla yoğun çalışmalar yapılmakla birlikte, günümüzde poliester lif üretiminde kullanılan hemen hemen tek polimer PET'tir.

1.1.2.7.2. Üretim Yöntemi

Poliesterlerden lif üretimine ilişkin ilk çalışmalar Carothers ve Hill⁽³⁰⁾ tarafından yapılmıştır. Alifatik poliesterler üzerine yapılan bu çalışmalardan elde edilen polimerlerin erime noktalarının düşük olması ve ticari üretim için uygun özellikler göstermemesi nedeniyle bir sonuç alınamamıştır.

1940'ların teknolojisinin sentetik lif üretimi için yetersiz oluşu, doğal liflerin bolluğu ve ayrıca sentetik liflere ilginin az oluşu PET'ten lif üretimini on yıl kadar geciktirmiştir. Günümüzde PET'ten sürekli ve kesikli polimerizasyon yöntemleri kullanılarak İngiltere'de "Terylen" ve Amerika'da "Dacron" ticari adıyla lif üretimi yapılmaktadır.

"Dacron" üretiminde çıkış maddeleri tereftalik asit ve etilen glikol, "Terylen" de ise dimetil tereftalat ve etilen glikoldür. Net tepkimeler:



en önemli nedeni TPA'nın toz halinde bir asit olması ve saflaştırılmasındaki güçlüktür. Oysa DMT'nin erime noktası düşük olup saflaştırılması bir problem oluşturmaz. Bununla beraber DMT ile yapılan tepkimenin sonucu su yerine yanıcı bir alkol olan metanolün açığa çıkması bir kullanım dezavantajı oluşturur.

Son yıllarda TPA'yı saflaştırma yöntemleri daha da geliştirilmiştir ve bu yöntem daha ekonomik olup üretimde daha homojen poliester elde edilmektedir⁽³⁰⁾. Gerek DMT'den gerekse TPA'dan çıkışla PET elde edilmesinde kullanılan sistemler kesiksiz ve kesikli olabilir.

1.1.2.7.3. PET'in Özellikleri

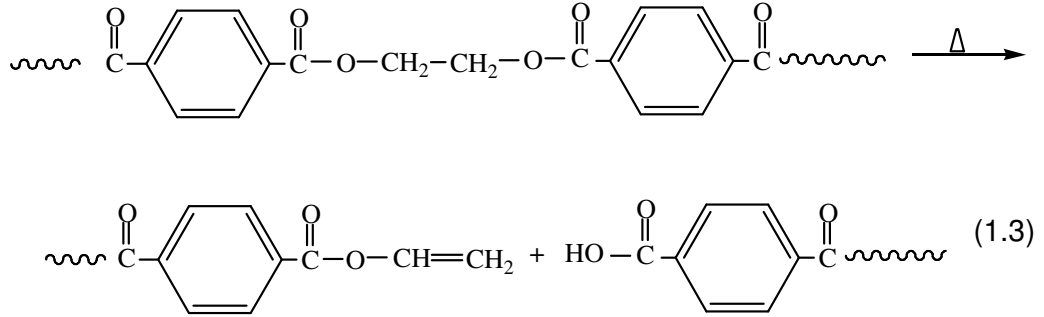
PET lifler üzerine asitlerin etkisi zayıftır. Kuvvetli asit olan $HCl_{(aq)}$ 'e karşı soğukta direnç gösterir. Zayıf bazlara karşı dirençli, kuvvetli bazlara karşı ise direnci azdır. Bakteri ve böceklerle karşı dirençli olması yanında ışık etkisi ile degradasyona girmez. Ayrıca buruşmaya karşı da dayanıklıdır.

PET liflerin nem tutuculuğu oldukça düşüktür. %65 bağıl nemli ortamda 21,3°C'de yalnızca %0,4 oranında nem tutar. %100 bağıl nemli ortamda ise nem tutuculuğu %0,6-0,8 arasındadır.

PET liflerin boyanmasında genelde dispers boyalar kullanılır. Bu tür boyalar lif yapısına fiziksel olarak yerleşirler. PET liflerin dispers boyalarla boyanmasında iki temel yöntem kullanılır. Bunlardan birisi 100°C'nin

üzerinde, yüksek basınç altında yapılan boyamadır. Yüksek sıcaklıkta (PET'in camsı geçiş sıcaklığı üzerinde) makromoleküllerin hareket serbestliği arttığı için boya molekülleri lif yapısına daha kolay girerler. Diğer boyama yönteminde ise boyama atmosfer koşullarında yapılabilir, ancak boya banyosunda taşıyıcı adı verilen ve boya moleküllerinin lif içerisine taşınmasını kolaylaştıran kimyasallar kullanılır. Her iki yolda özel sistemler ve işlemler gerektiren pahalı yöntemlerdir.

PET erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda bozunur. Isıl bozunmanın ester bağlarından rastgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği ve ısıl bozunmanın temel tepkimelerin,



eşitlik 1.3 deki gibi olduğu bildirilmiştir⁽³¹⁾. PET'in fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. PET'in bazı fiziksel özellikleri

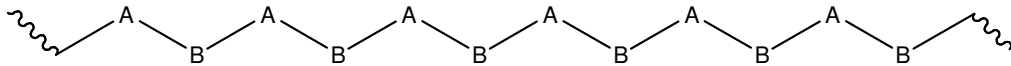
Uzama (%)	12-60
Esneklik (%)	90-96 (%2 uzamada)
PET yoğunluğu (amorf g/cm ³)	1,335
PET lif yoğunluğu (Tamamen kristal, g/cm ³)	1,38-1,40
Camsı geçiş sıcaklığı (amorf, °C)	67
Camsı geçiş sıcaklığı (Kristaliteye bağlı, °C)	80-115
Erime noktası (°C)	258-260

1.2. Kopolimer

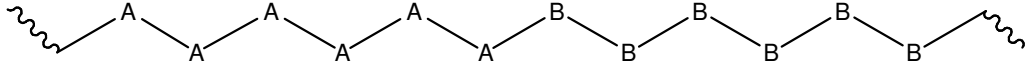
1.2.1. Kopolimer Tanımı

Eğer polimer tek tür monomer biriminin tekrarlanması ile oluşmuşsa bu tür polimerlere "homopolimer" denir. Ancak polimerler farklı iki tür monomer birimlerinin tekrarlanmasıyla oluşuyorsa "kopolimer" adını alırlar ve polimer zincirindeki monomerlerin dizilişine göre ardışık (a), blok (b) ve rastgele (c) olabilirler.

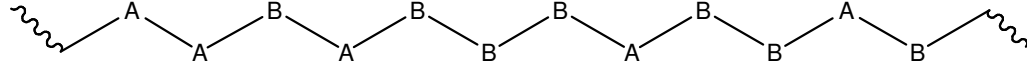
a) ardışık:



b) blok:



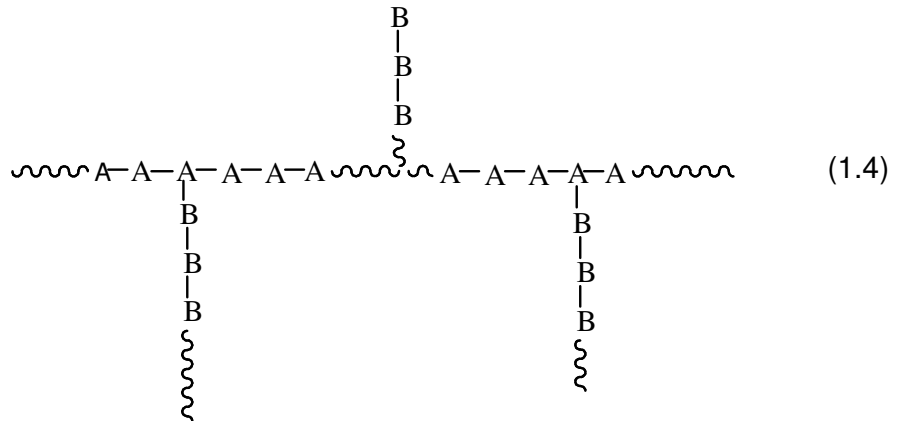
c) rastgele:



1.2.2. Aşı Kopolimer Tanımı

Bir polimerin ana zincirinin sonunda değil de zincir boyunca herhangi bir yerde bir aktif merkez elde edilebilirse ve ikinci bir monomerin veya polimerin bu aktif merkeze katılması ile elde edilen kopolimer aşı (graft) kopolimerler şeklinde tanımlanır.

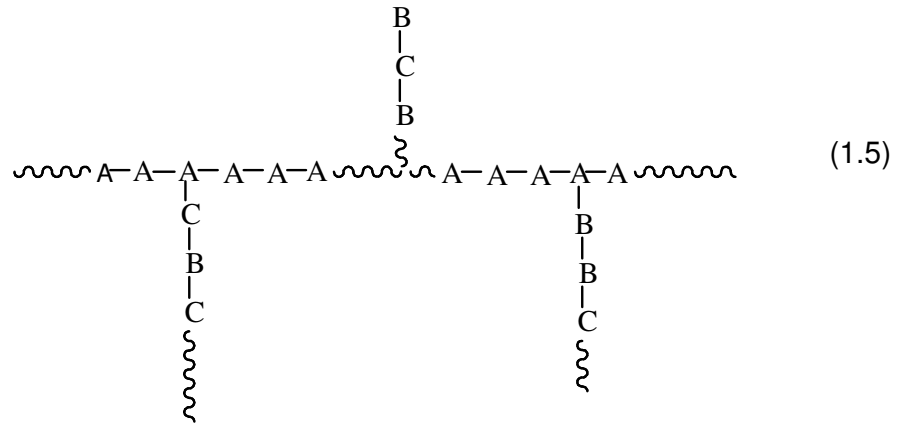
Bir aşı kopolimer en basit şekliyle, A ve B farklı monomer türleri olmak şartıyla,



eşitlik 1.4'de gösterilmiştir.

Ana zincirde ve yan zincirlerde yer alan monomer türlerinin sayısına bağlı olarak çok değişik yapılarda aşı kopolimerler elde etmek mümkündür. Ana zincirin tek tür monomerden, yan zincirlerin bir başka monomer türünden oluşması yukarıda verilen yapıya benzer şekilde, ana zinciri ve yan dalları homopolimerik olan bir aşı kopolimer verir.

Ana zincirin bir tür monomerden yan dalların farklı monomerlerden meydana gelmesi durumunda ise,



eşitlik 1.5, ana zinciri homopolimerik yan dalları kopolimerik bir aşı kopolimer elde edilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir, ana zincir birden fazla monomer türü içerirken yan dallarda değişik türde monomerler içerebilir, sonuçta hem ana zinciri hem de yan zincirleri kopolimerik olan bir aşı kopolimer elde edilir. Ana polimer zincirinde ve yan zincirlerde yer alan monomer çeşidi arttıkça çok daha karmaşık yapıları aşı kopolimerler oluşur.

İki farklı monomerin kopolimerizasyonu ile oluşan bir rastgele kopolimer genellikle homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirken, bir aşılı kopolimer kendisini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirebilir. Bunun için aşılı kopolimerlerin polimer kimyasındaki yeri son derece önemlidir.

1.2.3. Aşılı Kopolimerizasyon Yöntemleri

Aşılı kopolimerizasyon yöntemlerinin temeli bir makromolekül üzerine aşılama başlatılabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Bu aktif merkezler bir serbest radikal olabildiği gibi, anyonik veya katyonik ayrıca kondenzasyon polimerizasyonunu başlatılabilecek bir kimyasal grup olabilir.

Ana polimer zincirinde aktif merkezlerin oluşturulmasında çeşitli yöntemler uygulanır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

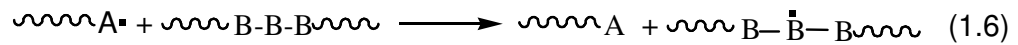
- a) Ana Polimere Radikal Etkisi
- b) Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu
- c) Redoks Tepkimeleri
- d) Fotokimyasal Yöntemler
- e) İyonlaştırıcı Işıklar
- f) Diğer Yöntemler

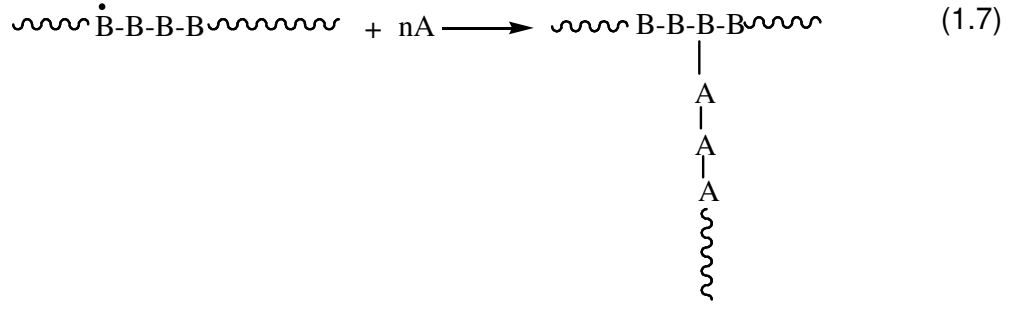
1.2.3.1. Ana Polimere Radikal Etkisi

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

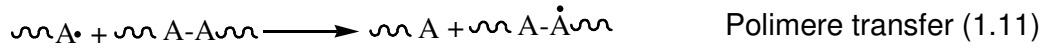
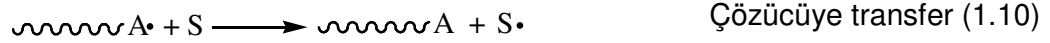
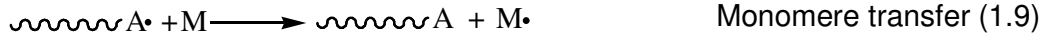
1.2.3.1.1. Zincir Transfer Tepkimeleri

Zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak aşı kopolimer eldesinin temeli, bir serbest radikalın bir polimer zincirinden bir atom (hidrojen) kopararak aşılama için uygun bir aktif merkez oluşturulmasına dayanır. Serbest radikal büyüyen bir polimer zinciri olabileceği gibi bir başlatıcıdan meydana gelmiş radikaller de olabilir. Bu tür zincir transferinin meydana gelmesi için polimerizasyon sisteminde polimerleşebilen bir monomerin, bir polimer zincirinin ve bir serbest radikal kaynağının bulunması gerekir. Böyle bir ortamda aşı kopolimer oluşumu eşitlik 1.6 ve 1.7'de gösterilmiştir:





genelde etilen ya da vinil monomerlerin serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonunda gözlenen polimerik radikallerin katıldığı transfer tepkimeleri monomer, başlatıcı, çözücü ve ölü polimer ile bu polimerik radikal arasında olur. Yukarıda sözü edilen tepkimeleri,

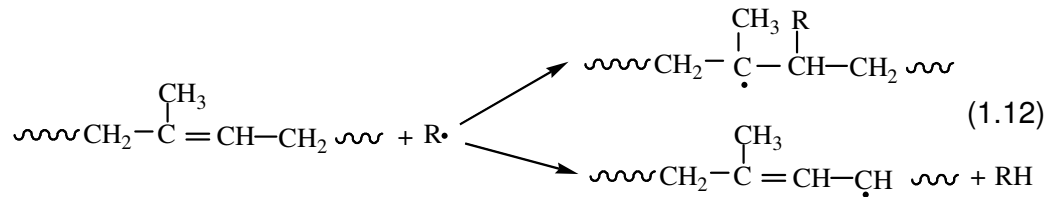


eşitlik 1.8-1.11'deki gibi sıralayabiliriz. Burada I, M, S sırası ile başlatıcı, monomer ve çözücü moleküllerini gösterir.

Bu tepkimelerin gerçekleştiği ortamda eğer başka tür bir polimer molekülü bulunuyorsa bu durumda, $\sim\sim\sim A\cdot$ polimerik radikali ile $\sim\sim\sim B-B-B \sim\sim\sim$ polimeri arasında eşitlik 1.6'daki tepkimenin olması beklenir. Aşı kopolimerizasyonundan sorumlu olan tepkime bu tepkime değildir.

1.2.3.1.2. Doymamış Polimere Radikal Etkisi

Makromoleküller üzerine radikallerin etkisinden yaralanılarak aşırı kopolimer elde etme yöntemlerinden bir diğeri de ana polimer olarak doymamış yapı içeren polimeri kullanmaktır. Doymamışlık ana zincir üzerinde olabileceği gibi ana zincire bağlı yan gruplar üzerinde de olabilir. Doymamış yapı içeren bir polimerin aşırı kopolimerizasyonu iki ayrı aktif merkez üzerinden gerçekleşebilir. Doymamışlık noktaları radikalik zincir polimerizasyonu için uygun yerlerdir. Ayrıca serbest radikaller tarafından koparılacak atomlara da sahiptirler. Bu durum eşitlik 1.12 gibi poli(izopren) üzerinde gösterilirse aktif merkezler,



eşitlik 1.12 oluşur. İkinci bir aşılama merkezi söz konusu olduğu için bu yolla yapılan aşılama zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak yapılan aşılama göre daha kompleks bir özellik gösterir.

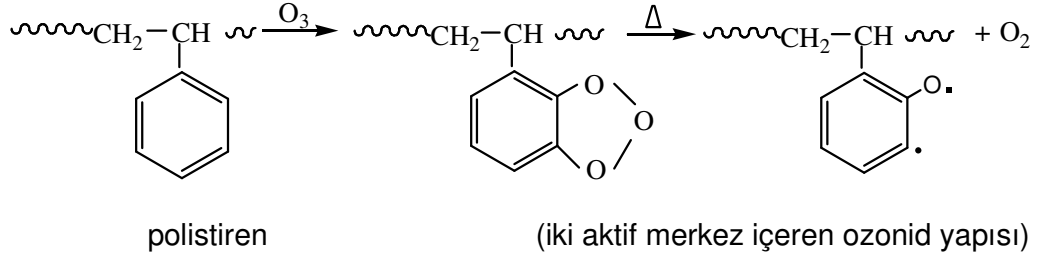
1.2.3.2. Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu

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

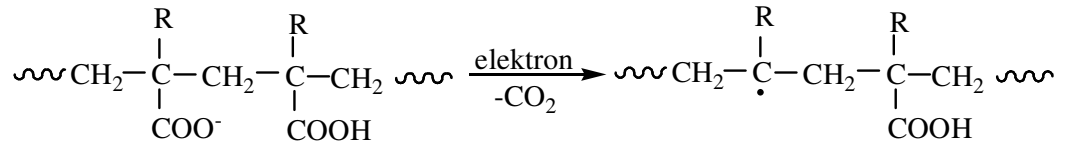
Polimer zinciri boyunca hidroperoksit grupları oluşturmanın çeşitli yolları vardır. En basit yöntemlerden biri, uygun yan grupların doğrudan oksidasyonudur. Bir polimerin, kararlı makromoleküler peroksitler vermesi yapısıyla yakından ilgilidir. Polistirenin peroksidasyonu sonucu çok az hidroperoksit grubu oluşurken, poli(p-izopropil stiren) de çok iyi bir verim elde edilmiştir⁽³²⁾.

Polimerin ozonla etkileştirilmesiyle de hidroperoksitler oluşturulabilir. Ozonlama işleminde polimer iskeletinde aktif bölgelerin oluşumu belli bir değere kadar artar. Bu değer üstünde parçalanma olur. Bu yöntem doymamış yapı içeren ve ayrıca kararsız hidrojen atomları içeren polimerlere uygulanır. Bu amaçla stiren, metil metakrilat ve akrilonitril hidroperoksidasyona uğratılmış PET film ve liflere aşılanmıştır⁽³³⁾.

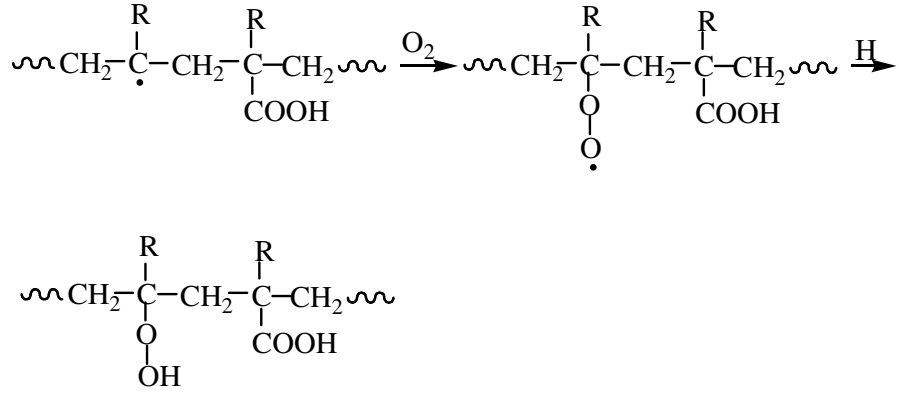
Bu yöntemle örnek olarak polistirenin ozonlanması sonucu polimer zinciri üzerinde aşılama başlatılacak aktif uçların oluşturulması verilebilir. Ozonlamanın aşırı derecede olması aşılacak polimerin bozunmasına yol açabilir.



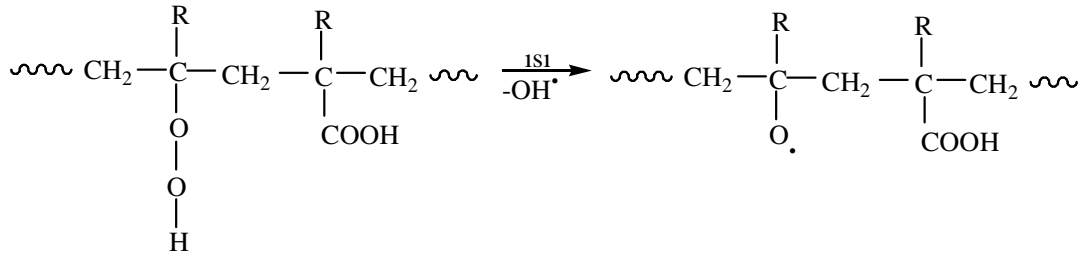
Hidroperoksit oluşturmada elektroliz de kullanılabilir. Polimerik asitler elektroliz edilirse ana zincir üzerinde radikaller oluşur.



Serbest radikallerin oksijenle birleşerek daha sonra hidroperoksitler oluşturmaları ile yan hidroperoksit grupları içeren polimer elde edilir.



Bu polimerin monomer yanında ısıtılması ile aşırı kopolimer elde edilebilir⁽³⁴⁾.

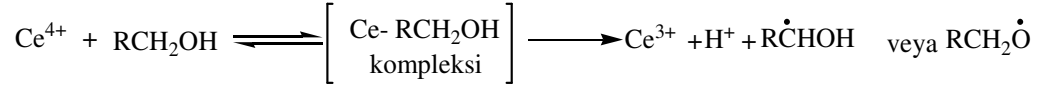


monomer \longrightarrow Aşırı kopolimer

1.2.3.3. Redoks Tepkimeleri

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $-\text{SH}$, R-S-S-R , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$, NO_3^- , SO_4^{2-} ve Ce^{4+} gibi yaygın olarak kullanılan oksidantlar alkoller, tiyoller, glikoller, aldehytler ve amitler gibi organik indirgenler yanında kuvvetli redoks sistemleri oluşturmaktadırlar. Redoks başlatıcılar vinil monomerlerinin polimerizasyonlarında kullanılır.

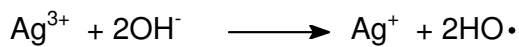
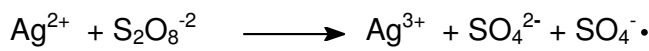
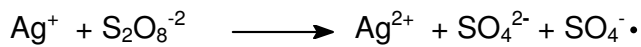
Ce⁴⁺ iyonu selüloz ile redoks sistemi oluşturabilir. Bu yöntemle çeşitli doğal polimerler aşılannmıştır. İndirgen olarak alkoller kullanıldığı zaman tepkimenin



şeklinde yürüdüğü ileri sürülmüştür⁽³⁵⁾.

Eğer indirgen olarak Poli(vinil alkol) gibi polimerik bir indirgen kullanılır ve tepkime bir vinil monomeri yanında gerçekleştirilirse aşı kopolimer elde edileceğini ileri süren araştırmacılar, seryum amonyum nitrat kullanılarak, düşük molekül ağırlıklı polivinilalkol üzerine; akrilamit, akrilonitril ve metilmetakrilat aşılannmasını bu yolla gerçekleştirmişlerdir⁽³⁶⁾.

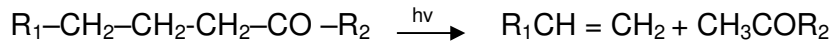
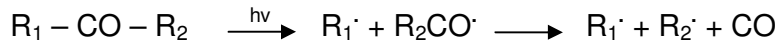
S₂O₈⁻²-CH₃OH, S₂O₈⁻²-Ag⁺, H₂P₂O₈⁻²-Ag⁺, Fe²⁺-H₂O₂⁽³⁷⁾ ve KMnO₄-H₂C₂O₄⁽³⁸⁾ redoks sistemleri de aşılama çalışmalarında kullanılmıştır. S₂O₈⁻²-Ag⁺ sistemi için tepkime şöyledir:



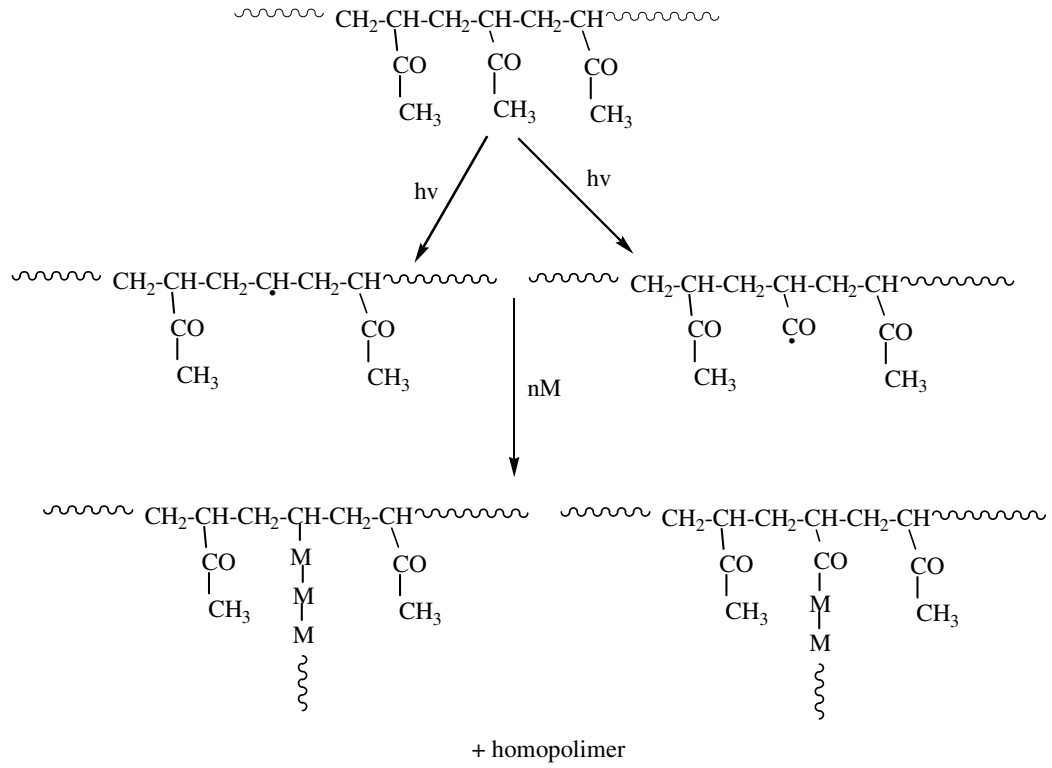
$S_2O_8^{2-}-Ag^+$ redoks sistemi kullanılarak metilmetakrilat monomeri yüne aşılanmıştır⁽³⁹⁾.

1.2.3.4. Fotokimyasal Yöntem

Görünür ya da ultraviyole bölgede ışın absorpsiyonu yapan bir molekülün enerjisi artar ve molekül uyarılmış bir durum alır. Enerji bakımından zenginleşen böyle bir molekül ya serbest radikaller verecek şekilde ayrışır ya da enerjisini tekrar yayar. Polimer molekülleri söz konusu olduğunda oluşan serbest radikaller aşı kopolimerizasyonunun başlatılmasında kullanılabilir. Çoğu kez düşük enerjili ışınlarla polimerlerde bağ kopması, ortama ışığa duyarlı bir madde (fotosensitizer) eklenmesiyle kolaylaştırılır. Alifatik ketonlar faydalı fotosensitizerlerdir. Gaz fazında ve çözelti fazında yapılan çalışmalar sonucu iki ayrı mekanizma üzerinden fotoliz tepkimesinin yürüdüğü gösterilmiştir.



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



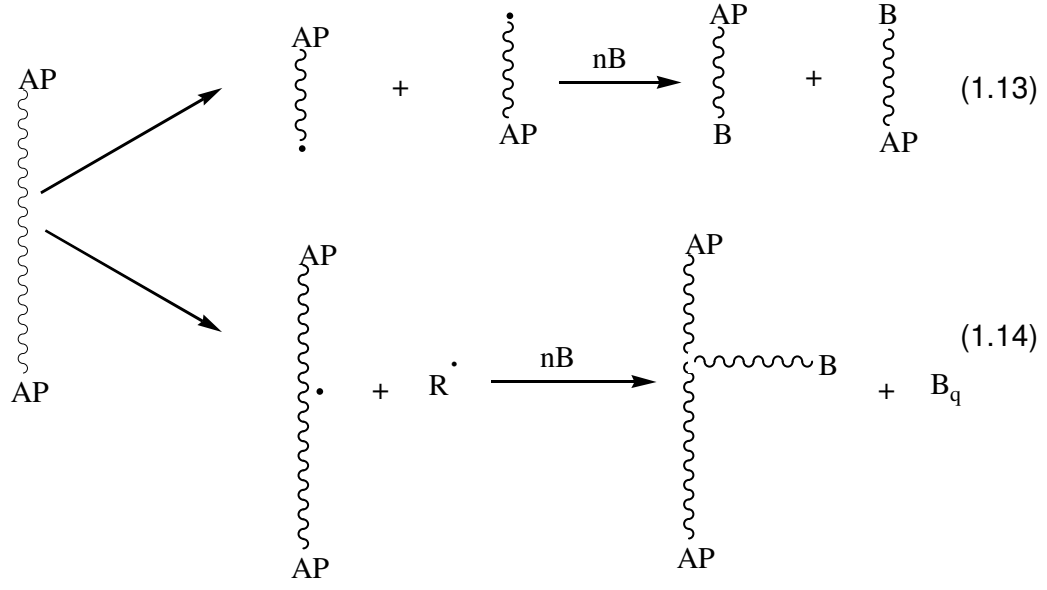
Guillet ve Norrish⁽⁴⁰⁾ karbonil grubu içeren vinil polimerlerin ışınlama ile makromoleküler serbest radikallerin blok ya da aşırı kopolimer eldesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. UV ışınları yardımıyla poli(metil-vinil keton) üzerine akrilonitril aşılması ile ilgili olarak yukarıda verilen tepkimeleri önermişlerdir. M ile gösterilen monomer; akrilonitril, vinil asetat veya metil metakrilat olabilir.

1.2.3.5. İyonlaştırıcı Işıklar

Aşı kopolimer eldesinde, polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturmak üzere iyonlaştırıcı ışıklardan da yararlanılır. Yöntem değişik şekillerde uygulanabilir,

- a) Bir polimerin bir monomer yanında vakumda doğrudan ışınlanması,
- b) Bir polimerin havada peroksi veya hidroperoksi grupları oluşturmak üzere ışınlanması, daha sonra bu polimerin monomerle havasız ortamda etkileştirilmesi,
- c) Bir polimerin vakumda ışınlanması böylece oluşan radikallerin daha sonra bir monomerle etkileştirilmesi,
- d) İki farklı polimerin vakumda birlikte ışınlanması.

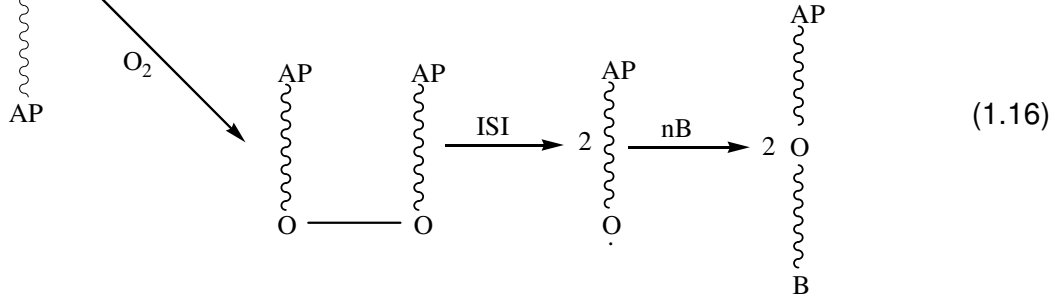
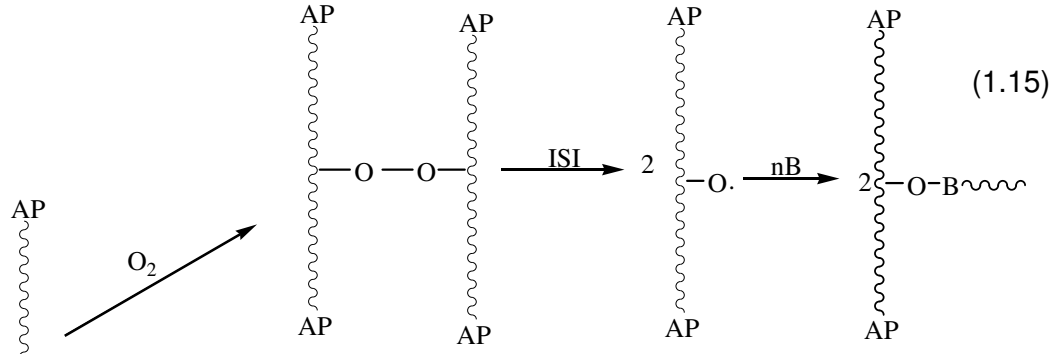
İyonlaştırıcı ışıklardan yararlanarak aşı kopolimer eldesinin en basit yolu; vakumda monomerle polimerin birlikte ışınlanmasıdır. Bir polimerin (AP), bir monomer yanında (B) ışınlanması sonucu oluşan polimer aşı veya blok kopolimerdir. Bu tepkimeler;



eşitlik 1.13 ve 1.14'de gösterilmiştir⁽⁴¹⁾.

Aşılama yapılacak AP polimeri ışın etkisi ile degradasyona girebilecek bir polimer ise tepkime 1.13 meydana gelir. Bu durumda ürün bir blok kopolimerdir. AP polimeri çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer ise 1.14 tepkimesi etkin olur ve sonuçta aşı kopolimer ile birlikte homopolimer de meydana gelir. Her iki durumda da ortamda bulunan B monomeri ışının etkisi altında kalacağından homopolimerleşme söz konusudur.

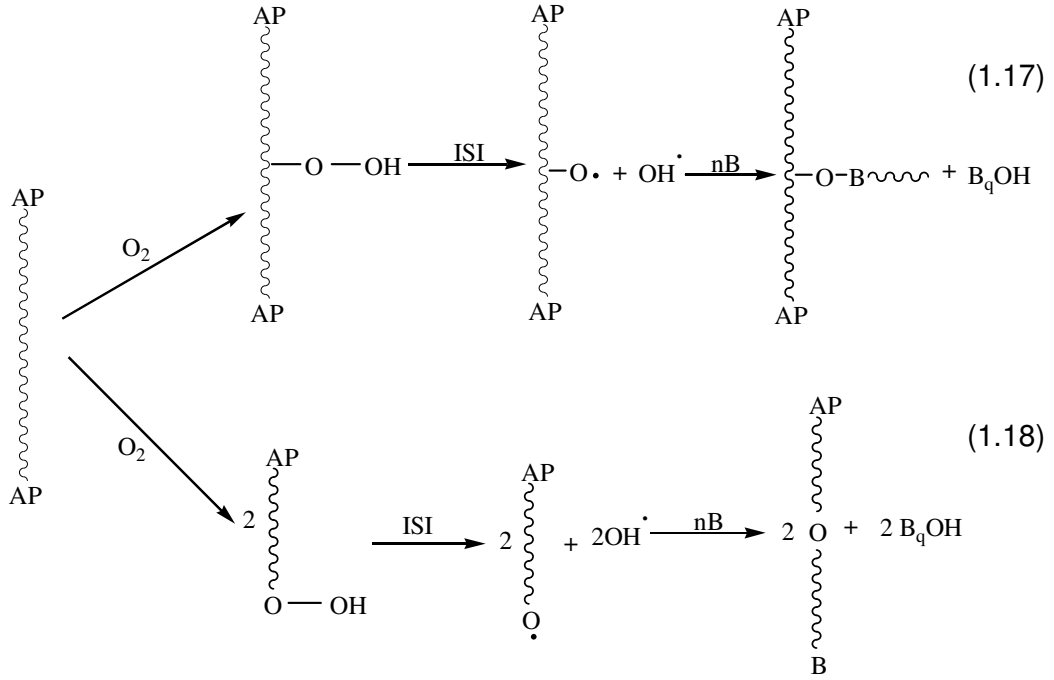
Polimerin hava ya da oksijen bulunduran bir ortamda ışınlanması peroksit oluşumuna bağlı olarak iki durum gösterir. Peroksit bağların oluşması söz konusu ise;



eşitlik 1.15 ve 1.16'da gösterilen tepkimeler sonucu blok veya aşırı kopolimer elde edilir.

Blok veya aşırı kopolimer eldesi AP polimerinin ışın etkisi ile degradasyona girebilir türde olması veya çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer olmasına bağlıdır. Oluşan peroksi grupları soğukta aktivitelerini kaybetmeden korunabilir. Sıcaklık etkisi ile serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar ve aşırı kopolimerizasyon için uygun aktif yerler oluştururlar.

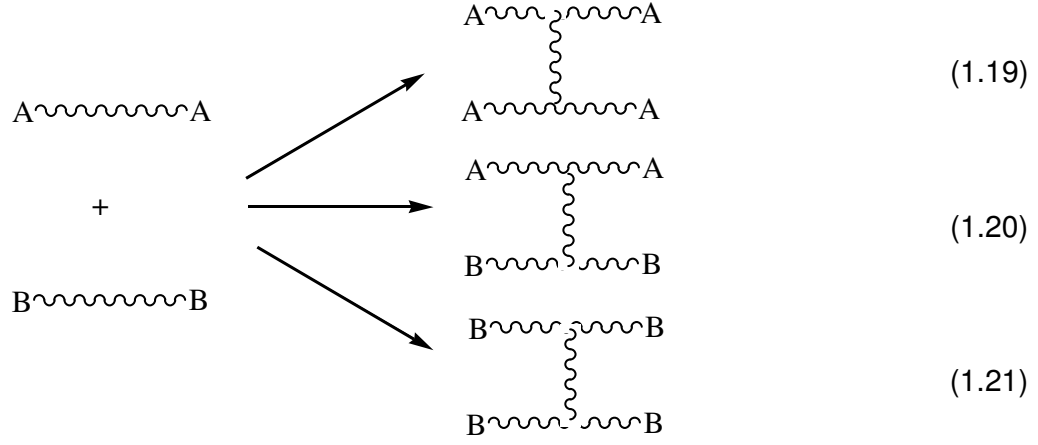
AP polimerinin ışınlanması hidroperoksit oluşumuna yol açarsa aşağıdaki tepkimeler meydana gelir.



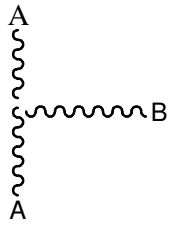
Tepkimelerden (eşitlik 1.17 ve 1.18) görüldüğü gibi hidroperoksitlerin ısı bozunması sonucu oluşan hidroksil radikalleri de homopolimerizasyonu başlatıcı bir rol oynar.

Oksijensiz bir ortamda polimerlerin ışınlaması sonucu oluşan radikaller, ortamın viskozitesinin yüksek olması halinde sonlanmamış olarak kalabilirler. Bu radikaller uzun süre aktifliklerini korurlar. Böyle bir ortama monomer katılırsa aşı kopolimer elde edilebilir. Aşılama etkinliği doğrudan canlı radikallerin sayısına bağlıdır. Radikal hareketliliği sıcaklık ve sistemin fiziksel durumuna bağlı olduğu için düşük sıcaklıkta, polimerin camsı durumunda veya kristalin durumunda daha bol bulunacağı açıktır.

İki ya da daha fazla türde polimerin fiziksel karışımının ışınlanması ile de aşı kopolimer elde edilebilir. Çapraz bağ vermeye yatkın iki polimer karışımının ışınlanması sonucu;



tepkimleri beklenir⁽⁴¹⁾. Polimerlerden birisi, örneğin Bp degradasyona yatkın ise ayrıca aşağıdaki şekilde aşı kopolimerde olabilir.



1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişimi olarak tarif edilebilir. Derişim artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tip adsorpsiyondan söz edilebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında gerçek bir tepkimeden ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal tepkimenin (-20 - +100 kJ/mol) mertebesindedir. kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır. Ayrıca, birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık

adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşme olduğunda gerçekleşir.

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonun da durum böyledir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir tepkime eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlar da maskelenmiş olsa bile bütün hallerde kendini gösterebilir.

1.3.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. En genel kullanım gören izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir^(42,43).

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için eşitlik 1.22'yi türetmiştir:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.22)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

Q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm eşitliğin (eşitlik 1.22) her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (1.23)$$

$\text{Log } Q_e$ 'nin $\text{Log } C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\text{Log } K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir' in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka (mono moleküler) üzerinde gerçekleşir.

- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, sıvının derişimi ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
- Desorpsiyon hızı ise örtülmüş yüzey ile orantılıdır.

Bu kabullerden sonra Langmuir adsorpsiyon izotermi gaz moleküllerinin yüzeyde adsorplanma ve desorplanma hızları dikkate alınarak aşağıdaki bağıntı türetilebilir.

$$Q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.24)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

Q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q_o : Tek tabakalı adsorban kapasitesi (mg/g).

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

Eşitlik 1.24 ters çevrilip her iki taraf C_e ile çarpılıp düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1.25)$$

C_e/Q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe çizildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/Q_0$ ve $1/Q_0 b$ sabitlerinin değerini verir. Burada Q_0 değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir.

1.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG , daima negatiftir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli bir hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima negatiftir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.26)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisinin daima negatif işaretli olmasını gerektirmektedir. Bu da adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmeden doğmaktadır. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi ve serbest enerji değişimi, serbest enerjiye

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K \quad (1.27)$$

şeklinde bağlı olan denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir.

1.3.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltilde çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Burada yalnız çözünmüş maddenin adsorpsiyonunu ele alacağız. Çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılabilir.

- 1) Yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyon
- 2) Elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanan adsorpsiyon

1.3.3.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten Kaynaklanan Adsorpsiyon

Bir çözeltilde çözünmüş bir madde, yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W. Gibbs şu sonucu bulmuştur; yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. O halde eğer çözünmüş madde, örneğin su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanmış bulunur ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren adsorpsiyon şu genel özellikleri gösterir:

a) Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözülmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.

b) Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak desorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay tek yönlüdür. Örneğin kömürün adsorpladığı yumurta albümini pıhtılaşıır ve sadece çözeltilinin seyreltilmesiyle geri alınamaz.

c) Bir madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha fazla adsorlanır. Örneğin, pikrik asit kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltilisine oranla daha fazla adsorlanır. Buna göre, adsorplanmış pikrik asidi adsorbandan almak için bunu alkolle yıkamak gerekir. Bu şekilde adsorplanmış bir maddenin alınmasına elüsyon denir.

d) Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha fazla adsorplanan bir madde tarafından adsorban yüzeyinde yer değiştirilir. Bu, elüsyon için bir başka yoldur.

1.3.3.2. Elektrostatik Kuvvetlerden Kaynaklanan Adsorpsiyon

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, birçok yapıda çift tabaka

oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını belirler. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar.

1.3.4. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir.

Adsorban maddeler, polar (alümina, silika jel, cam, zeolitler) ve apolar (kömürler, parafin, plastikler ve grafit) olabilir. Polar adsorbanlar da elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur.

Adsorban maddelerin, adsorpsiyon kapasiteleri uğradıkları ön işlemlere (aktivasyon işlemi gibi) bağlıdır. Toz halindeki katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü nedeniyle artar. Bu nedenle tanecik büyüklüğü önemlidir. Bunun yanında, adsorbanın gözenekli yapıda olması da adsorpsiyon olayını etkileyen önemli bir faktördür.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir.

Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin çözündüğü çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerdir.

1.4. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

1.4.1. Atomik Adsorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik adsorpsiyon spektroskopisi, serbest atomların ışın absorplaması esasına dayanır. Kuantum teorisine göre, $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronu daha yüksek enerjili seviyeye geçer. Bu şekilde atom uyarılmış olur. Bu geçişe ait enerjinin değeri Planck eşitliği ile verilir.

$$E_i - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.28)$$

Burada;

E_i ve E_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi,

h : Planck sabiti,

c : Işık hızı,

ν : Absorplanan ışığın frekansı,

λ : Absorplanan ışığın dalga boyu

Lambert 1760 yılında homojen bir ortamdan geçen ışık miktarının, bu ortamın ışığın geçtiği yöndeki kalınlığı ile üstel bir şekilde azaldığını, fakat ortama gelen ve geçen ışınların şiddetlerinin birbirine oranının ışık şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur ⁽⁴⁴⁾.

$$I = I_0 e^{-Kd} \quad (1.29)$$

Burada;

I_0 ve I : Sırasıyla gelen ve geçen ışığın şiddetleri,

d : Ortamın kalınlığı

K : Absorpsiyon katsayısı

K , absorplayan maddenin cinsine bağlı olarak derişimle orantılıdır.

$$K = k'C \quad (1.30)$$

Burada;

C : Derişim,

k' : Orantı sabitidir.

Lambert kanunu, Beer⁽⁴⁵⁾ tarafından bugün kullanıldığı şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log(I_0/I) = KdC \quad (1.31)$$

Burada;

A: Absorbans,

K: 0,434 k' olup, absorptivite katsayısıdır.

Eşitlik 1.31'ten de görüldüğü üzere, absorbans ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına ve absorplayan maddenin derişimine bağlıdır. Absorptivite katsayısı ise dalga boyuna ve absorplayan maddenin cinsine bağlı bir sabittir.

1.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

İlk ticari AAS cihazı, 1960 yılında piyasaya çıkarılmış ve bugüne kadar değişik markalarda pek çok modeli geliştirilmiştir. Halen en yaygın olarak kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin tayin kapasitesi, bazı hallerde eser elementlerin tayini için yeterli olmamaktadır. Bu konudaki önemli gelişmeler ise L'vov ve Massmann'ın çalışmaları ile önerilen alevsiz tekniklerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise analizde görülen bozucu etkilerin giderilmesi, zemin absorpsiyonunun düzeltilmesi ve analizde duyarlılığın artırılması yönündedir.

Pratikliği, analiz süresinin kısalığı, çok sayıda element için iyi bir tayin kapasitesi olması sebebiyle AAS yöntemi, eser element analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin başlıca kısımları, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, analiz edilecek numunedeki analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturan bir atomlaştırıcı (alev, grafit fırın), çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçen bir dedektör ve diğer elektronik devrelerdir.

1.5. Çalışmanın Amacı

Atık sularda önemli kirleticilerden olan ağır metal iyonlarını arıtmak amacı ile ticari değeri olan orijinal bir adsorban sentezlenmesi ve adsorpsiyon özelliğinin araştırılması amaçlanmaktadır.

Çalışmanın birinci bölümünde; 4-VP/HEMA monomer karışımının PET lifler üzerine benzoil peroksit başlatıcısıyla aşılması, aşılama verimine etki eden parametreler belirlenmesi, kinetik çalışma yapılması, aşılınmış liflerin karakterizasyonu ve liflerin özelliklerin değişiminin incelenmesi planlanmıştır.

4-VP/HEMA aşılınmış PET lifler batch (kesikli) yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması ve reaktif liflerin metal iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine değişik parametrelerin etkileri araştırılması çalışmanın ikinci bölümünü oluşturmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Deneyde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler

- A. Vakum Etüvü (Vac U brond RD IS)
- B. Termostat (Sirkulasyonlu yağ ve su banyosu Polyscience 800I)
- C. Etüv (Elektromag M 5040B)
- D. Analitik Terazı (Shimadzu)
- E. Monomer Distilasyon Sistemi
- F. Polimerizasyon Sistemi (100 mL'lik gaz girişli pyreks tüp, geri soğutucu)
- G. Elementel analiz Cihazı (LECO CHNS 932)
- H. pH metre (HANNA marka 221 model dijital)
- İ. Çalkalayıcı (Medline BS 21)
- J. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, JOEL Model, JSM 5600)
- K. Fourirer Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR, Jasco 480 plus)
- L. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC, Perkin Elmer Sapphire)
- M. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Bu çalışmada Perkin Elmer AAnalyst 400 model AAS kullanılmış olup çalışılan elementler için aletsel parametreler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi, zemin absorpsiyonlarını düzeltmek için de döteryum lambası kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi parametreleri

Element	Çalışılan dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı L/dakika	Zemin Düzeltme (DL)
Cr	359,35	1,8/0,6	25	3,3	var
Cu	216,51	2,7/0,8	15	2,5	var
Cd	228,8	2,7/1,35	4	2,5	var

2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

PET: Aşı kopolimerleşmesi işleminde kullanılan PET lifler SASA (Sun'î ve Sentetik Elyaf A.Ş.)'dan sağlanmıştır. Lif numuneleri, lifin üretimi sırasında veya daha sonradan lifin bulunduğu ortamdan kaynaklanan kirlenmeyi ortadan kaldırmak için asetonla sokslet cihazında 6 saat süre ile yıkanıp sabit tartıma getirildikten sonra kullanılmıştır.

Monomer: Merck firmasına ait 4-vinilpiridin (4-VP) ve 2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA) aşı kopolimerleşmede monomer olarak kullanılmıştır. Monomerler vakumda destillenerek saflaştırılmıştır.

Başlatıcı: Merck firmasına ait Benzoil peroksit (Bz_2O_2), metanol ve kloroform karışımından kristallendirilip etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Stok metal çözeltiler: 1000 mg/L'lik Cu ve Cd stok çözeltileri Merck firmasından temin edildiği şekilde kullanılmıştır. Cr stok çözeltisi ise analitik saflıkta $K_2Cr_2O_7$ dan (Merck) hazırlanmıştır.

Kalibrasyon çözeltileri: Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı bölgede Cr için 1-6, Cd için 0,1-0,5, Cu için 1-6 mg/L olacak şekilde standart çözeltilerden seyreltilerek, deneyin yapıldığı gün hazırlanmıştır.

Diğer kimyasal maddeler: Analitik saflıkta Aseton, Metanol, Kloroform, 1,2-Dikloreten (DCE), metakresol, Glisin, CH_3COOH , KH_2PO_4 , NaOH, HCl, HNO_3 , KOH Merck firmasına ait olup temin edildikleri şekilde kullanılmıştır.

2.3. PET Liflerin Şişirilmesi İşlemi

0,3±0,01 g kütlesinde tartılan lifler 6 saat süreyle sokslet'de asetonla yıkanıp, kurutularak sabit tartıma getirilmiş ve 100 mL pyreks tüplere konulmuştur. Lifler 1,2-diklor etan (DCE) çözücüsünde 90°C'de 2 saat süresince şişirilmiştir. Şişirme işleminin sonunda lifler üzerindeki fazla çözücü filtre kâğıdı yardımıyla alınmış ve hemen aşu kopolimerizasyon ortamına konulmuştur.

2.4. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi

PET lifler 100 mL'lik polimerizasyon tüpüne konulduktan sonra, üzerine uygun miktarda 4-VP, HEMA veya bunların karışımı konulmuştur. Daha sonra üzerine 2 mL asetonda çözülmüş Bz₂O₂ ilave edilmiş ve karışım su ile 20 mL'ye tamamlanarak hemen sıcaklığı ±0,1°C ile kontrol edilebilen su banyosuna daldırılmıştır. Belirli bir süre sonunda, polimerizasyon karışımından alınan lif örnekleri homopolimer ve kopolimerin çözücüsü olan metanol ile çalkalanmıştır. 72 saat sokslet'de metanol ile ekstrakte edilerek homopolimerlerden ve kopolimerden temizlenmiş ve 65°C'de kurutulmuştur. Aşılama verimi (%A), orijinal ve aşılansmış lif ağırlıklarından aşağıdaki eşitlik yardımıyla gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\%A = \frac{m_g - m_o}{m_o} \times 100 \quad (2.1)$$

m_g : aşılansmış lifin kuru ağırlığı

m_o : orijinal lifin kuru ağırlığı

Ayrıca aşılama hızı (R_g), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_g = \frac{m_g - m_o}{V \times t} \times 1000 \quad (2.2)$$

V: toplam hacim (mL)

t: aşılama süresi (s)

2.5. 4-VP/HEMA Monomer Karışımı Aşılanmış Liflerde 4-Vinil Piridin Miktarının Tayini

4-VP/HEMA monomer karışımı aşılanmış liflerde yapıya giren 4-VP miktarı, elementel analiz yöntemiyle bulunan azot miktarından aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%(4 - VP) = \frac{\%N}{14} \times M \quad (2.3)$$

M: 4-Vinil piridin in molekül kütlesi (105,14 g/mol)

HEMA aşı miktarı ise toplam aşılamaadan, 4-VP'nin aşı miktarının çıkarılması ile elde edilmiştir.

2.6. Aşılannış Liflerin İnrinsik Viskozitelerinin Belirlenmesi

İnrinsik (limit) viskozite değęerlerinin tayininde Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Viskozimetre 35°C'deki su banyosu içerisine yerleştirilerek termal denge kurulduktan sonra saf çözücünün akış süresi ölçölmüştür. Değişik yüzdelerde aşılannış liflerden m-kresol içerisinde çözülererek belirli derişimler de polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltilerin akış süresi ölçölmüş ve spesifik viskoziteler hesaplanmıştır.

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2.4)$$

Burada,

t: Polimer çözeltilerinin akış süresini (saniye),

t₀: Çözücünün akış süresini (saniye),

η_r : Bağıl viskoziteyi göstermektedir.

Bağıl viskozitenin spesifik viskoziteye (η_{sp}) bağlılığı aşağıdaki bağıntı ile gösterilmiştir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2.5)$$

Daha sonra η_{sp}/C , C'ye karşı grafiğe alınmış ve sıfır derişime ekstrapole edilerek intrinsik viskozite, $[\eta]$, değeri ordinattan okunmuştur. Çözücü ve polimer çözeltilerinin akış süreleri tayin edilirken üç ölçüm ortalaması alınmıştır.

2.7. Aşılanmış PET Liflerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini

Değişik aşı yüzdelere sahip PET lifler saf su içerisinde $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat süre ile bekletilmiştir. Saf su içerisinden alınan lifler filtre kâğıdı ile kurulanmış ve tartılmıştır. Aşağıdaki bağıntıdan liflerin su tutma kapasiteleri % olarak hesap edilmiştir.

$$\% \text{ Su tutma kapasitesi} = \frac{m_s - m_k}{m_k} \times 100 \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte;

m_s : Sulu ortamda bekletilmiş lifin ağırlığı (g),

m_k : Lifin kuru ağırlığı (g).

2.8. Lif Çaplarının Ölçülmesi

PET liflerin çap ölçümlerinde JOEL Model JSM 5600 (x1500) SEM mikroskobu kullanılmıştır. Ölçümler her örnek için 3 ayrı bölgede gerçekleştirilmiş ve ortalamaları çap değeri olarak kullanılmıştır.

2.9. Aşılanmış PET Liflerin T_g Değerlerinin Bulunması

Termal analizler Perkin Elmer Sapphire model diferansiyel taramalı kalorimerte (DSC) cihazı ile yapılmıştır. Örnekler $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızında

30°C' den 300°C'e ısıtılarak DSC termogramları alınmış ve T_g değerleri bulunmuştur.

2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu

Orijinal ve aşılınmış PET liflerin yüzeyi altınla kaplandıktan sonra fotoğrafları JOEL Model JSM 5600 mikroskobu ile alınmıştır.

2.11. FTIR Analizi

PET lif örneklerinin infrared spektrumları KBr pellet hazırlanarak Jasco FTIR 420 plus model spektrometresi ile alınmıştır.

2.12. Adsorpsiyon Çalışması

Bu çalışmada metal iyonlarının [Cr(VI), Cu(II), Cd(II)] adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışması kesikli (batch) sistem ile 50 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. İstenen derişimdeki çözeltiler, 100 mL'lik balon jodede farklı tampon çözeltiler kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorban olarak kullanılacak 4-VP/HEMA aşılınmış PET lifler $0,1\pm 0,01$ g tartılarak içerisinde 25 mL çözelti bulunan erlenin içine atılarak ağzı kapatılmış ve erlenler

çalkalayıcı su banyosuna yerleştirilerek 125 rpm hızda belirli sıcaklık, pH ve zamanda karıştırılmıştır. Belirli sürelerde alınan numuneler 0,45 µm gözenekli filtre kâğıdından süzölmüş ve süzöntölerdeki metal iyonu derişimi, Perkin Elmer AAnalyst 400 model AAS ile tayin edilmiştir. Adsorplanan iyon miktarı aşğıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$q=(C_o-C)V/m \quad (2.7)$$

q: Bir gram adsorban tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g)

C_o: Metal çözeltilisinin başlangıç derişimi (mg/L)

C: Metal çözeltilisinin denge derişimi (mg/L)

V: Metal çözeltilisinin hacmi (L)

m: Adsorban miktarı (g)

2.13. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi

1-8 pH aralığındaki uygun tampon çözeltilerle (glisin/HCl, asetik asit/sodyum asetat, monohidrojen fosfat/dihidrojen fosfat) istenilen pH değerine ayarlanmış ağır metal çözeltilisi (5 ppm, 25 mL) 4-VP/HEMA aşılanmış 0,1 g lifle 125 rpm hızında ve 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı pH grafiğı çizilerek optimum pH değeri saptanmıştır.

2.14. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak 0,1 g aşılınmış lif ile 25 mL 30 ppm ağır metal çözeltisi belirli zamanlarda çalkalanmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı sürenin grafiği çizilerek denge zamanı saptanmıştır.

2.15. İyon Değişiminin Etkisi

4-VP/HEMA aşılınmış 0,1 g lif ile metal iyon derişimleri (125 rpm, 25 mL) karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı iyon derişiminin grafiği çizilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

2.16. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Belirlenen sıcaklıklarda diğer değişkenler sabit tutularak, 4-VP/HEMA aşılınmış 0,1 g lif ile belirli derişimdeki iyon çözeltisi (50 ppm, 125 rpm, 25 mL) karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı sıcaklığın grafiği çizilerek optimum sıcaklık bulunmuştur.

2.17. Seçicilik Çalışması

Her iyon eş derişimde (50 ppm) olacak şekilde Cr(VI)-Cu(II), Cr(VI)-

Cd(II) ve Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) ikili ve üçlü karışımlarında, 4-VP/HEMA aşılantmış PET liflerin Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) metal iyonlarına karşı seçiciliği incelenmiştir. % seçicilik eşitlik 2.8'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Seçicilik} = \frac{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan toplam metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.8)$$

2.18. Desorpsiyon Çalışması

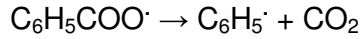
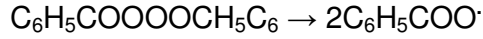
Desorpsiyon çalışmalarında yine kesikli proses uygulanmıştır. Desorpsiyon işlemi çalkalamalı karıştırıcıda karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon çözeltilerinden alınan numuneler süzülerek desorbe olmuş metal iyonu derişimi AAS ile tayin edilmiştir.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.9)$$

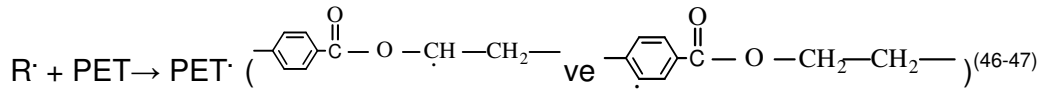
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

3.1. Aşılama Mekanizması

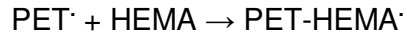
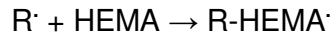
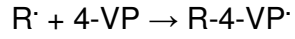
PET'in polimer zincirleri üzerinde radikal başlatıcı ile aktif merkezler oluşturulduktan sonra bu aktif merkezlere polimer zincirlerinin yan dallar şeklinde bağlanması ile gerçekleşen aşılamanın mekanizması aşağıdaki gibi modellenmiştir. Benzoil peroksitin termal olarak parçalanması ile aşağıdaki radikaller oluşabilir.



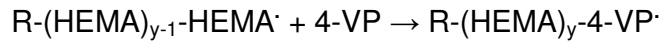
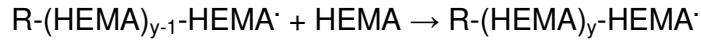
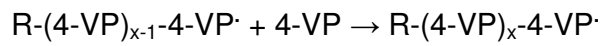
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ ve $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ radikalleri polimerizasyon ortamında PET üzerinde aktif merkezler oluşturur.



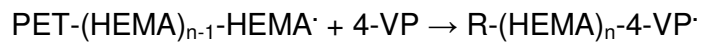
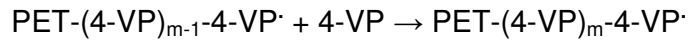
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ ve $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ radikalleri ayrıca HEMA ve 4-VP'nin homopolimerizasyonlarını da başlatır.



HEMA ve 4-VP monomerlerinin homopolimeri ve kopolimeri oluşur:



PET radikallere monomer ilavesiyle aşı kopolimer oluşur:



Daha sonra PET-P[•] radikallerinin sonlanmasıyla PET aşılı kopolimer oluşmuştur. Oluşan zincir radikallerinin sonlanması zincir transfer ve kombinasyon tepkimeleri sonucu gerçekleşir.

PET-P[•] + homopolimer → aşılı kopolimer + homopolimer

PET-P[•] + kopolimer → aşılı kopolimer + kopolimer

PET-P[•] + monomer → aşılı kopolimer + monomer

PET-P[•] + başlatıcı → aşılı kopolimer + başlatıcı

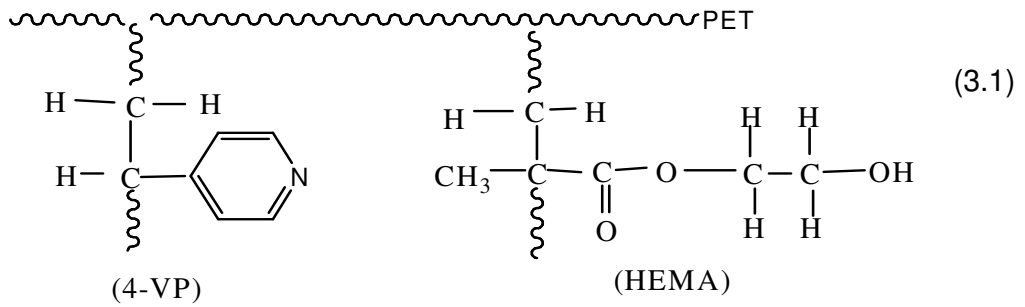
PET-P[•] + çözücü → aşılı kopolimer + çözücü

PET-P[•] + homopolimer → aşılı kopolimer

PET-P[•] + kopolimer → aşılı kopolimer

PET-P[•] + PET-P[•] → aşılı kopolimer

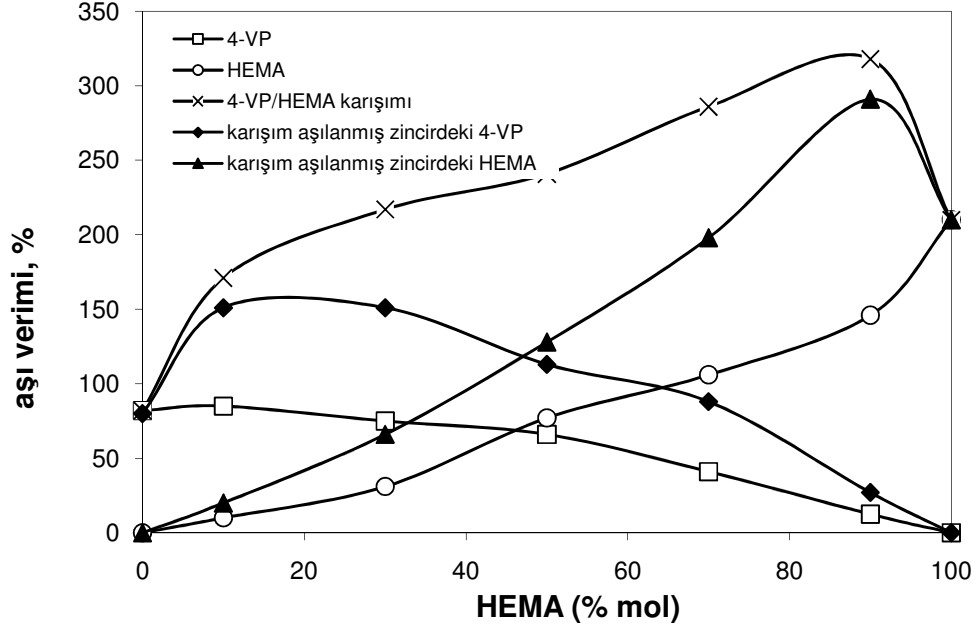
4-VP/HEMA monomer karışımı aşılansız PET lif eşitlik 3.1'de gösterilmiştir.



3.2. Aşılama Verimi Üzerine Monomer Karışım Oranının Etkisi

Bz₂O₂ başlatıcısı kullanılarak 4-VP, HEMA ve onların karışımlarının PET lif üzerine aşılama sonuçları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Aşılama verimi üzerine monomer karışım oranının etkisini araştırmak için toplam monomer karışımının derişimi 0,5 M'da sabit tutularak, 4-VP ve HEMA farklı miktarlarda alınarak aşılama verimleri belirlenmiştir.

Şekil 3.1'den görüleceği gibi 4-VP'nin tek başına aşılmasında, aşılama verimi 4-VP derişimine bağılı olarak artmakta ve 0,5 M derişiminde %82 değerine ulaşmaktadır. Benzer şekilde HEMA'nın tek başına aşılmasında da aşılama verimi HEMA derişimine bağılı olarak artmaktadır (%210). Karışımındaki aşılama verimleri, tek 4-VP ve tek HEMA aşılama verimlerinden yüksektir. 4-VP ve HEMA monomerlerinin birlikte aşılama veriminde önemli bir artışa neden olmuştur. Ayrıca aşılama verimi, monomerlerin karışım oranlarından etkilenmiştir. 4-VP ile birlikte HEMA'nın komonomer olarak kullanılmasında maksimum aşılama verimi her iki monomerin 10/90 4-VP/HEMA (mol/mol) karışımında elde edilmiştir (%318). Aynı karışım oranlarında 4-VP ve HEMA'nın tek başlarına aşılama verimlerinde ise aşılama verimleri sırasıyla %12,5 ve %146'dır. Benzer sonuçlar itakonik asit/akrilamid⁽²⁶⁾, akrilamid/akrilik asit⁽⁴⁸⁾, akrilamid/metakrilik asit⁽⁴⁹⁾ ve akrilik asit/stiren⁽⁵⁰⁾ monomer karışımlarının PET lif üzerine aşılama verimlerinde bildirilmiştir.



Şekil 3.1. Aşılama verimi üzerine monomer karışım oranının etkisi
 $[4\text{-VP/HEMA}] = 0,5 \text{ M}$; $[\text{Bz}_2\text{O}_2] = 8,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $T = 85^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ saat}$

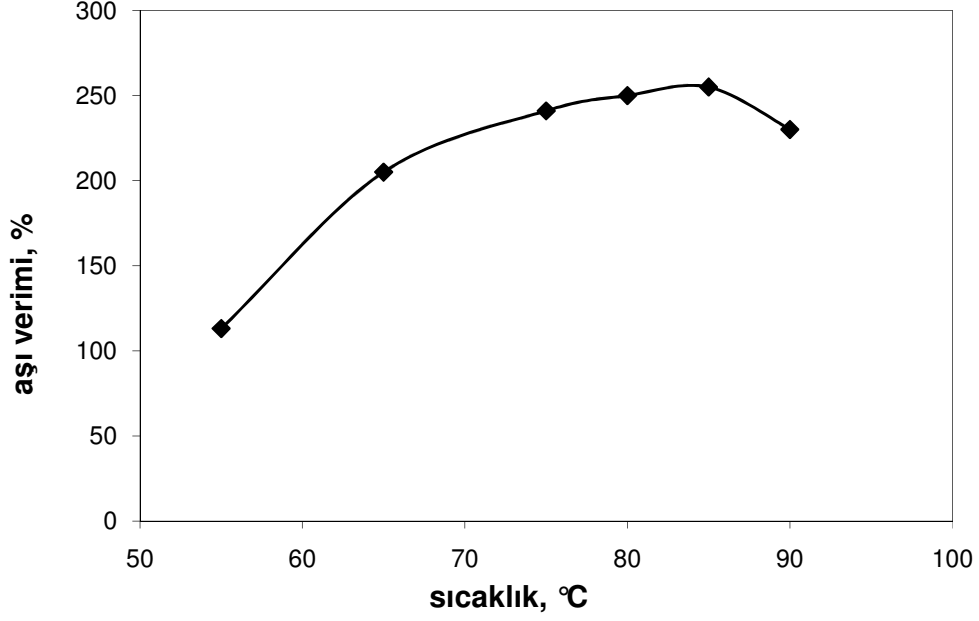
PET lif üzerine aşılansız polimer zincirleri 4-VP ve HEMA monomerlerinin her ikisinin fonksiyonel gruplarını içermektedir. Bundan dolayı vinil monomerlerinin ikili karışımlarının aşılama kopolimerizasyonu önemlidir. Monomer karışım oranı değiştirilerek yapılan aşılama, 4-VP ve HEMA tek başına aşılmasına göre daha fazla yapıya girdiği görülmüştür. Aşılama kopolimer zincirindeki 4-VP'nin aşılama verimi elemental analiz yöntemi ile azot analizi ile belirlenmiştir. HEMA'nın aşılansız polimer zincirindeki kütlesi, toplam aşılama kütlesinden 4-VP'nin aşılansız kütlesi çıkartılarak hesaplanmıştır. Karışımında 0,45 M (90/10 (mol/mol) 4-VP/HEMA) 4-VP kullanıldığı zaman 4-VP aşılama verimi %151'e yükselmiştir. Benzer şekilde karışımında 0,45 M HEMA derişimi kullanıldığında aşılama verimi %291'e

yükselmiştir. HEMA'nın varlığında 4-VP'nin aşılama verimi tek aşılama verimine göre önemli bir artış göstermiştir. HEMA 4-VP üzerine pozitif sinerjik etki göstermiştir. Ayrıca 4-VP de HEMA üzerine pozitif sinerjik etki göstermiştir.

3.3. Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

4-VP/HEMA (50/50, mol/mol) monomer karışımın PET lif üzerine aşılama verimi üzerine sıcaklığın etkisi 55-90°C aralığı için incelenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Sıcaklığın 55°C'den 85°C'ye artırıldığında aşılama veriminin arttığı açıkça görülmüştür. Polimerizasyon sıcaklığının artması, Bz_2O_2 bozunma hızını ve PET lif ile radikalik homopolimer, kopolimer zincirleri arasındaki etkileşimi arttırmıştır. Aynı zamanda sıcaklığın artması ile ortamdaki radikal derişimini, monomer moleküllerinin hareketliliğini, PET lifin şişebilirliğini ve monomer moleküllerinin lif içerisine difüzyonunu hızlandırdığından dolayı da aşılama verimini artmıştır.

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi maksimum aşılama verimi 85°C'de elde edilmiştir. Bu durum maksimum aşılamanın PET in camsı geçiş sıcaklığı (80°C) yakınındadır. Camsı geçiş sıcaklığı ve üzerinde, polimer zincirleri hareket yeteneği kazanmış ve aşılama kopolimerizasyona katılacak molekül türlerinin lif içerisine difüzyonu kolaylaşmıştır.



Şekil 3.2. Aşılama verimi üzerine sıcaklığın etkisi
 [4-VP/HEMA]=0,5 M (50/50 mol); [Bz₂O₂]= 8,0x10⁻³ M; t= 2 saat

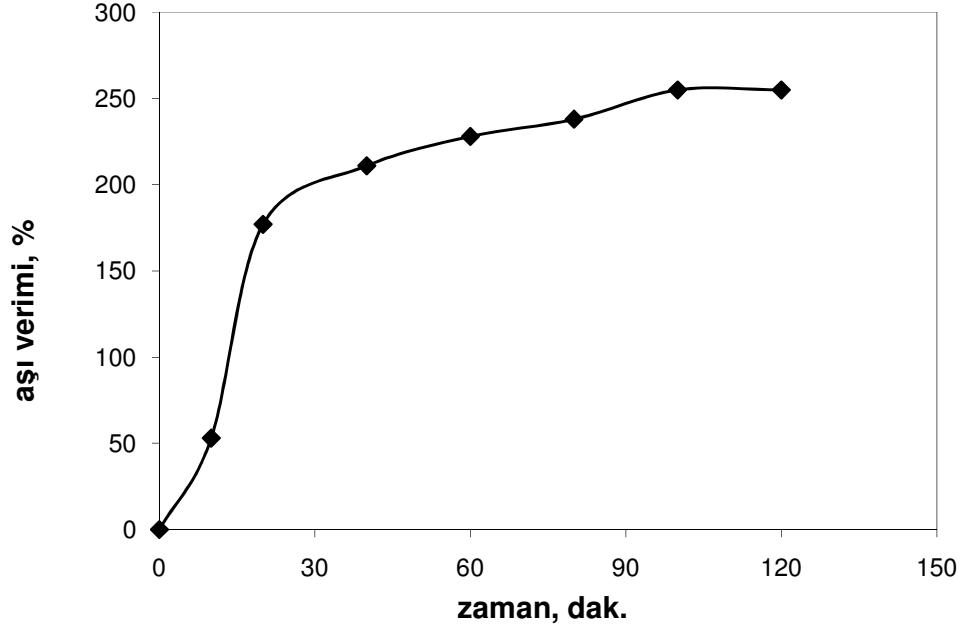
Sıcaklığın 85°C'nin üzerine çıktığında aşılama verimindeki azalma, sıcaklığın yükselmesiyle sonlanma tepkimelerinin daha baskın hale gelmesi ve başlatıcı radikallerinin daha çok kendi aralarında birleşerek sonlanmalarına bağlanabilir. Benzer sonuç itakonik asit/akrilamid⁽²⁶⁾ monomer karışımlarının PET lif üzerine aşılmasında bildirilmiştir.

3.4. Polimerizasyon Süresinin Etkisi

Monomer, başlatıcı derişimleri ve sıcaklık sabit tutularak, PET lifin aşılamaşı çeşitli sürelerde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.3'de

gösterilmiştir. Süre arttıkça aşılama verimi hızlı bir şekilde artmış ve 100 dakikada dengeye ulaşmıştır (%255). Daha sonraki sürelerde aşılama veriminde artış gözlenmemiştir.

Şekil incelendiğinde ilk aşamada PET lif üzerine aşılama zincir büyümesinin artması ve yeni zincir oluşmasından dolayı aşılama verimi artmış, daha sonraki sürelerde polimerizasyon ortamında homopolimer, kopolimer oluşumundan dolayı viskozitenin artması ve difüzyon bariyerinin oluşmasından dolayı aşılama verimi fazla değişmemiştir.



Şekil 3.3. Aşılama verimi üzerine sürenin etkisi
[4-VP/HEMA]=0,5 M (50/50 mol); [B₂O₂]= 8,0x10⁻³ M; T= 85°C

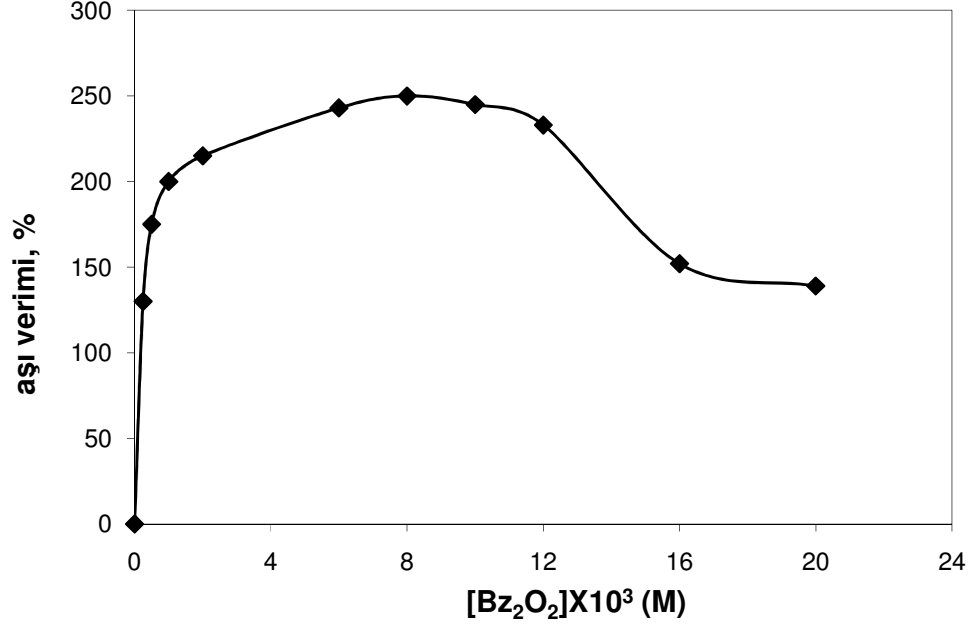
Benzer sonuçlar akrilamid⁽⁵¹⁾, N-vinil-2-pirolidon⁽⁵²⁾, 2-metil-5-vinil piridin⁽⁵³⁾ ve 4-VP⁽⁵⁴⁾ vinil monomerlerinin PET lif üzerine aşılmasında bildirilmiştir.

3.5. Başlatıcı Derişiminin Etkisi

Bz₂O₂ derişiminin aşılama verimi üzerine etkisi incelenmiş, sonuçlar Şekil 3.4' de gösterilmiştir. Başlatıcı derişimi 8,0x10⁻³ M'a arttırıldığında aşılama veriminde önemli artış gözlenmiştir. Sonraki derişim artışında aşılama verimi azalmaya başlamıştır.

Başlatıcı derişimi artmasıyla aşılama veriminin artması, başlatıcının C₆H₅COO· ve C₆H₅· radikalleri verecek şekilde parçalanarak radikal sayısının artmasından kaynaklanmıştır. Bz₂O₂ derişiminin artması ile serbest radikallerin sayısının çoğalmasıyla hem homopolimerik hem de kopolimerik radikal zincirleri çoğalmıştır. Polimerizasyon ortamında radikalik polimer zincirlerinin çoğalması, PET lifler ile bu radikaller arasında zincir transfer tepkimelerinin hızını artırmıştır.

Bz₂O₂ derişiminin daha fazla artması ile ortamdaki radikal derişimi artacağından sonlanma tepkimeleri artmıştır. Bu sonlanma tepkimelerinden dolayı kopolimer, homopolimer zincirlerin büyümeleri ve PET lif üzerinde aktif merkez oluşması engellenmiştir. Böylece aşılama verimi düşmüştür. Bu tipik davranış diğer çalışmalarda da bildirilmiştir^(54,55).

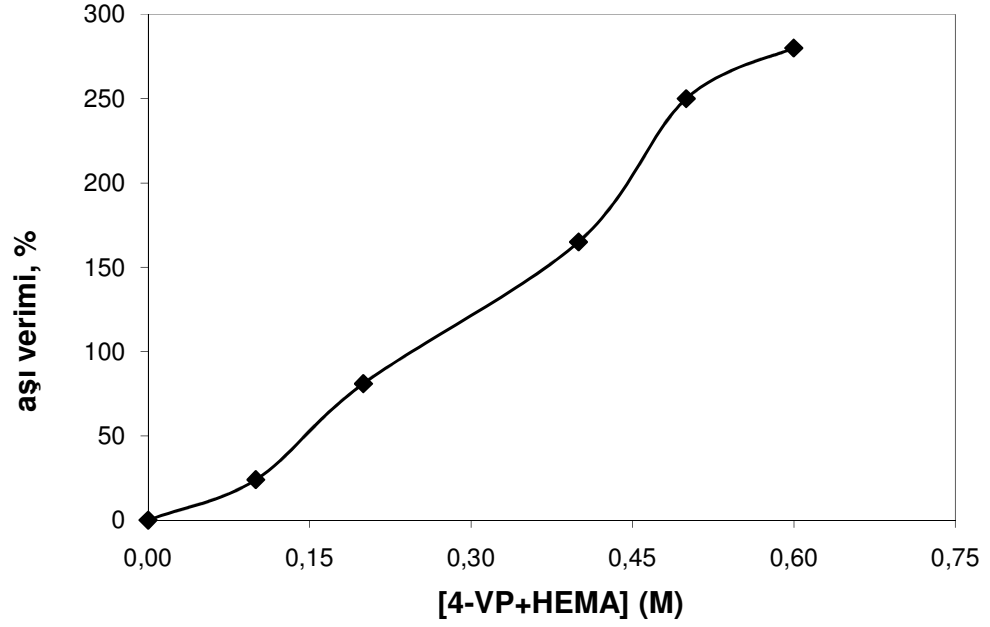


Şekil 3.4. Aşılama verimi üzerine başlatıcı derişiminin etkisi
 [4-VP/HEMA]=0,5 M (50/50 mol); t=100 dak.; T= 85°C

3.6. Monomer Karışım Derişiminin Etkisi

4-VP/HEMA (50/50 mol) karışımının derişimi ile aşılama veriminin değişimi Şekil 3.5'de gösterilmiştir. 0,1-0,6 M arasında karışım derişimi artırılarak aşılama verimindeki değişim çalışılmıştır. Karışım derişimi 0,6 M'dan sonraki derişimlerde PET lifin deforme olmasından dolayı çalışılamamıştır. Monomer karışımının derişiminin artması ile aşılama verimi lineer artmaktadır (%280). Monomer derişimi arttıkça PET lif içerisine difüzlenen monomer moleküllerinin ve polimerizasyon ortamında oluşan aktif homopolimer, kopolimer zincirlerinin oluşması aşılama verimini artırmıştır. Bu aktif zincirler PET lifden zincir transfer tepkimeleri ile hidrojen kopararak PET

lif üzerindeki aktif merkez sayısını artırmıştır. PET lif üzerinde yeni oluşan aktif merkezlerin ve aktif aşılanmış yan zincirlerin monomer moleküllerini katması kolaylaşmıştır⁽⁵⁶⁾.



Şekil 3.5. Aşılama verimi üzerine monomer karışım derişiminin etkisi
[4-VP/HEMA]=50/50 mol; [Bz₂O₂]= 8,0x10⁻³ M; t=100 dak.;
T= 85°C

3.7. Aşılama Kinetiği

4-VP/HEMA karışımının PET liflere aşılmasında aşı kopolimerizasyon hızının (R_g) monomer ve başlatıcı derişimine bağıllığı eşitlik 3.2'de verilmiştir⁽⁵⁴⁾.

$$R_g = k [4\text{-VP/HEMA}]^m \times [\text{Başlatıcı}]^n \quad (3.2)$$

Bu bağıntıdaki “m” ve “n” monomer ve başlatıcının bireysel dereceleri deneysel olarak belirlenmiştir.

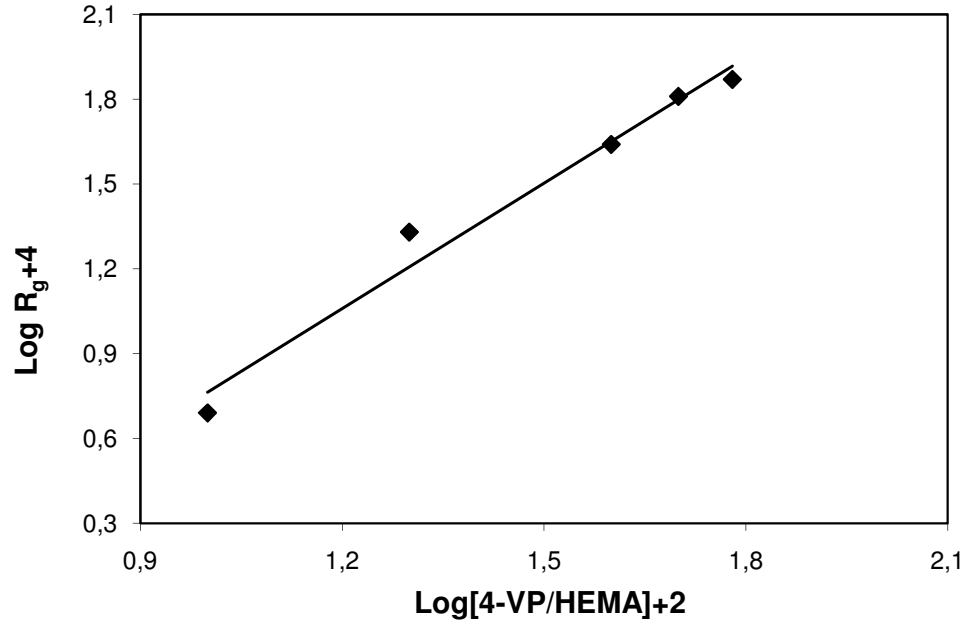
3.7.1. 4-VP/HEMA'ın Bireysel Derecesi

Başlatıcı (Bz_2O_2) derişimi, süre ve sıcaklık sabit tutulmuş ve aşılama hızının 4-VP/HEMA derişimi ile değişimini gösteren deneysel sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çizelge 3.1'deki veriler kullanılarak $\log R_g$ 'ye karşı $\log [4\text{-VP/HEMA}]$ grafiğe alınmıştır (Şekil 3.6). Doğrunun eğiminden aşılama hızının monomer derişimine 1,5'inci dereceden bağlı olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.1. Monomer karışımının bireysel derecesinin hesaplanması

[4-VP/HEMA] mol·L ⁻¹	Aşılama verimi (%)	Log[4-VP+HEMA]+2	R _g ×10 ⁴ g·L ⁻¹ ·s ⁻¹	LogR _g +4
0,1	24	1,00	4,94	0,69
0,2	81	1,30	21,59	1,33
0,4	165	1,60	43,31	1,64
0,5	250	1,70	64,79	1,81
0,6	280	1,78	73,33	1,87

[Bz₂O₂]=8,0×10⁻³ mol L⁻¹; T=85°C; t=100 dak.



Şekil 3.6. Aşılama hızının monomer karışım derişimi ile değışimi
[4-VP/HEMA]=50/50 mol; [Bz₂O₂]= 8,0×10⁻³ M; t=100 dak.;
T= 85°C

3.7.2. Başlatıcının Bireysel Derecesi

Aşılama başlangıç hızının, 4-VP/HEMA derişimi, sıcaklık ve süre sabit tutularak başlatıcı (Bz_2O_2) derişimi ile değişimini gösteren deneysel sonuçlar Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelge 3.2'deki verilerden $\text{Log } R_g$ ye karşı $\text{Log } [Bz_2O_2]$ grafiğe çizilmiştir (Şekil 3.7). Doğrunun eğiminden aşılama hızının Bz_2O_2 derişimine 0,3'üncü dereceden bağlı olduğu görülmüştür.

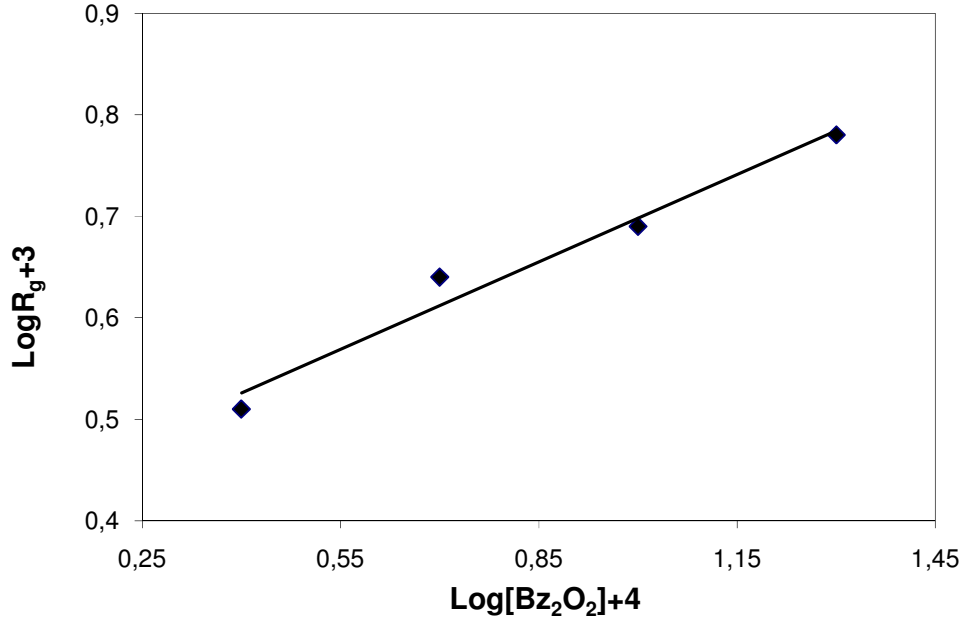
Çizelge 3.2. Başlatıcının bireysel derecesinin hesaplanması

$[Bz_2O_2] \times 10^3$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Aşılama verimi (%)	$\text{Log}[Bz_2O_2]+4$	$R_g \times 10^3$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{Log} R_g + 3$
0,25	130	0,40	3,24	0,51
0,50	175	0,70	4,31	0,64
1,00	200	1,00	4,86	0,69
2,00	215	1,30	5,97	0,78

$[4\text{-VP/HEMA}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (50/50 mol); $T = 85^\circ\text{C}$; $t = 100 \text{ dak}$.

Monomer ve Başlatıcının bireysel dereceleri 3.2 bağıntısında yerine konulmuş, hız eşitliği (eşitlik 3.3) elde edilmiştir.

$$R_g = k [4\text{-VP/HEMA}]^{1,5} \times [Bz_2O_2]^{0,3} \quad (3.3)$$



Şekil 3.7. Aşılama hızının başlatıcı derişimi ile değişimi
[4-VP/HEMA]=0,5 M (50/50 mol); t=100 dak.; T= 85 °C

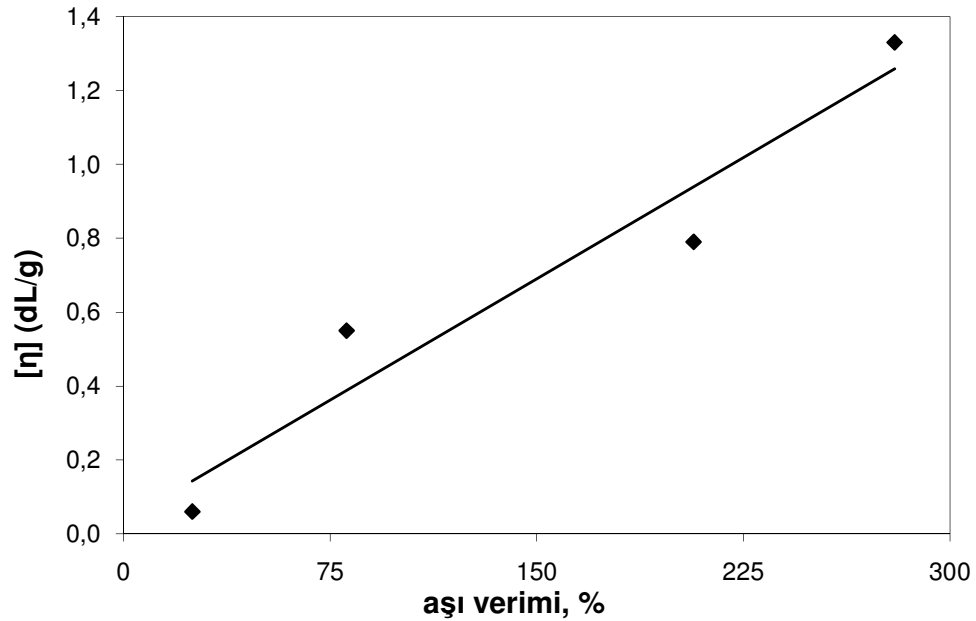
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Literatürlerde yer alan PET liflere ait bazı kinetik çalışmalarla uyum içerisindedir. PET liflere Bz₂O₂ başlatıcısıyla itakonik asit/akrilamid monomer karışımının aşılmasında aşılama hızının monomer ve başlatıcı derişimine sırasıyla 0,74 ve 0,65'inci dereceden bağlı olduğu bildirilmiştir⁽²⁶⁾.

PET liflere Bz₂O₂ başlatıcısıyla 2-metil-5-vinil piridin aşılmasında aşılama hızının monomer ve başlatıcı derişimine sırasıyla 1,1 ve 1,02'nci dereceden bağlı olduğu belirtilmiştir⁽⁵³⁾. PET liflere Bz₂O₂ başlatıcısıyla 4-VP aşılmasında aşılama hızının monomer ve başlatıcı derişimine sırasıyla 1,5 ve 1,0'nci dereceden bağlı olduğu bildirilmiştir⁽⁵⁴⁾.

Literatürde verilen çalışmalardan da görüldüğü gibi, aşılama hızının monomer ve başlatıcı derişimlerine bağıllığı, PET lif ana zincirine aşılana monomer ve kullanılan başlatıcının türüne göre değişmektedir.

3.8. Aşılana Liflerin İntinsik Viskozitelerinin Belirlenmesi

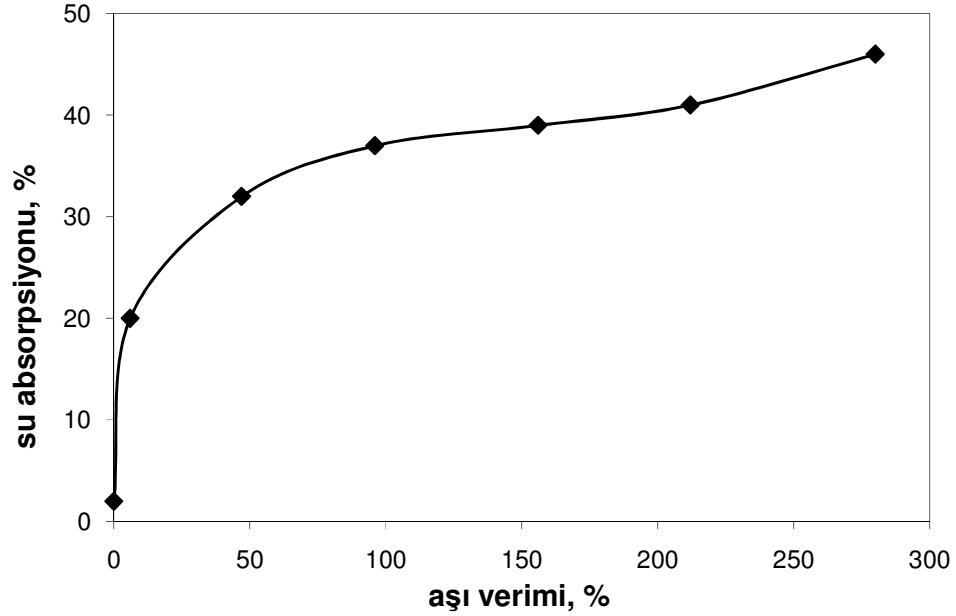
4-VP/HEMA aşılana PET liflerin intrinsik viskozite değerleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi aşı yüzdesi arttıkça intrinsik viskozite değerleri de artmıştır. Bu durum aşılanamanın diğer bir kanıtı olarak değerlendirilebilir. Benzer sonuç PET lif üzerine 4-VP monomer aşılanaması çalışmasında da gözlenmiştir⁽⁵⁴⁾.



Şekil 3.8. Aşılana liflerin intrinsik viskozite değerleri

3.9. Aşılantı PET Liflerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini

PET liflerin hidrofobik yapıda olması, kimyasal yapısı ve yüksek kristalitesinden dolayı kimyasal reaktivitesi ve su absorplama özelliği çok düşüktür. Bu çalışmada PET lif üzerine 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılantı ile su absorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. 4-VP/HEMA aşılantı PET liflerin su absorplama yüzdeleri liflerin kütle artışından belirlenmiştir ve sonuçlar Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi, aşılantı yüzdesi arttıkça 4-VP/HEMA aşılantı PET liflerin su absorplama yüzdeleri de artmış ve %280 aşılantı veriminde su absorplama yüzdesi %46 ulaşmıştır. Su absorplama yüzdesindeki artış 4-VP/HEMA aşılantı sonucu PET lif yapısına hidrofilik grupların girmesinden dolayıdır.



Şekil 3.9. Su absorpsiyonunun aşılantı yüzdesi ile değişimi

3.10. Lif çaplarının lülmesi

Farklı yüzdelerde 4-VP/HEMA aşılammış PET liflerin çap değerleri izelge 3.3'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde aşılammış liflerin çaplarının arttığı görülmüştür. Aşılammamış PET lifin çapı 12,3 µm'den, %280 aşımıyla 4-VP/HEMA aşılammasıyla 35,7 µm'e yükselmiştir. PET lif üzerine metil metakrilat aşılamması çalışmasında da benzer sonuçlar bildirilmiştir⁽⁵⁷⁾.

3.11. Aşılammış PET Liflerin T_g Değerlerinin Bulunması

Orijinal ve aşılammış PET liflerin T_g değerleri izelge 3.3'de verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında 4-VP/HEMA aşılamm miktarı arttığında T_g değerlerinin de arttığı görülmüştür. Karbonil, α-metil grupları ve polaritesi yüksek yan grupların yapıya girmesiyle T_g'nin arttığı düşünölmüştür. 4-VP/HEMA aşılammış PET liflerin termal kararlılığı orijinal PET liflere göre daha iyidir, çünkü aşılammış PET lifler çapraz bağlı bir yapıya sahiptir.

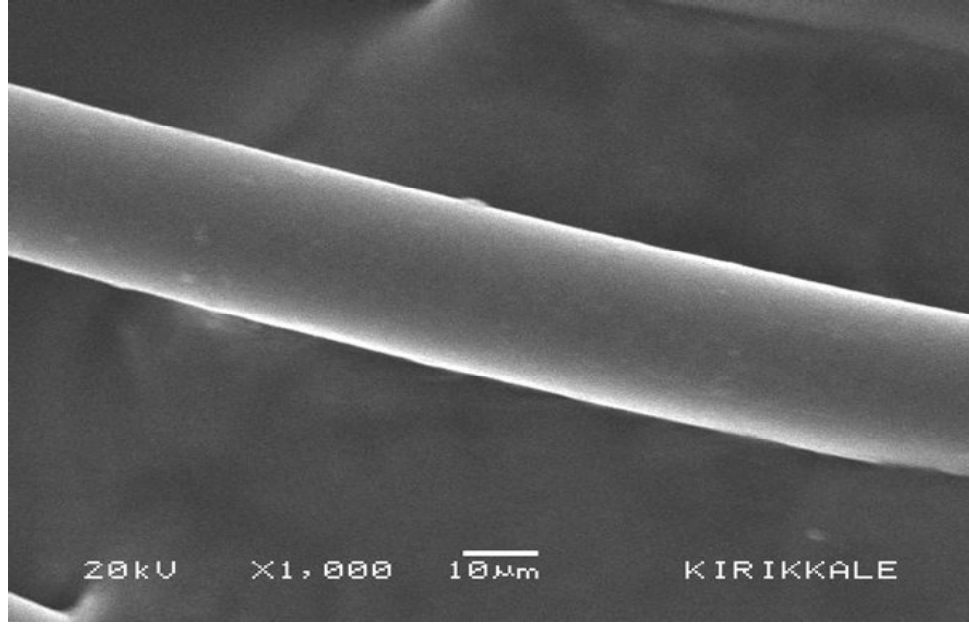
3.12. Taramalı Elektron Mikroskopu

Aşılammamış ve 4-VP/HEMA aşılammış (%280) PET liflerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafları Şekil 3.10'da gösterilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde aşılammamış PET lifin yüzeyinin (Şekil 3.10.a) düz, pürüzsüz ve homojen olduğu görülmüştür. %280 aşılammada, aşılammış

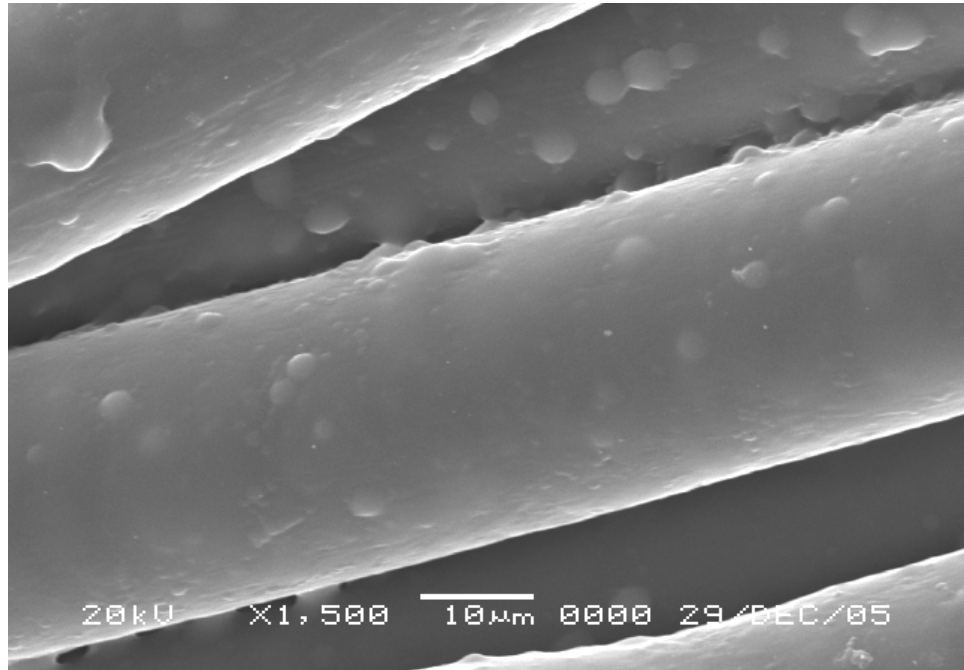
zincirlerin PET lifleri kapladığı (Şekil 3.10b) ve heterojen bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. SEM fotoğrafları aşılamanın diğer bir kanıtı olmuştur.

Çizelge 3.3. 4-VP/HEMA aşılammış PET liflerin çap ve T_g değerlerinin aşılama verimi ile değişimi

Aşılama verimi (%)	Çap (μm)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
aşılammamış	12,3	82,30
25	14,3	84,52
81	20,1	124,82
165	25,1	129,57
250	31,9	147,97
280	35,7	186,55



Şekil 3.10.a. Aşılanmamış PET lifin SEM fotoğrafı



Şekil 3.10.b. 4-VP/HEMA (%280, 50/50 mol) aşılanmış PET lifin SEM fotoğrafı

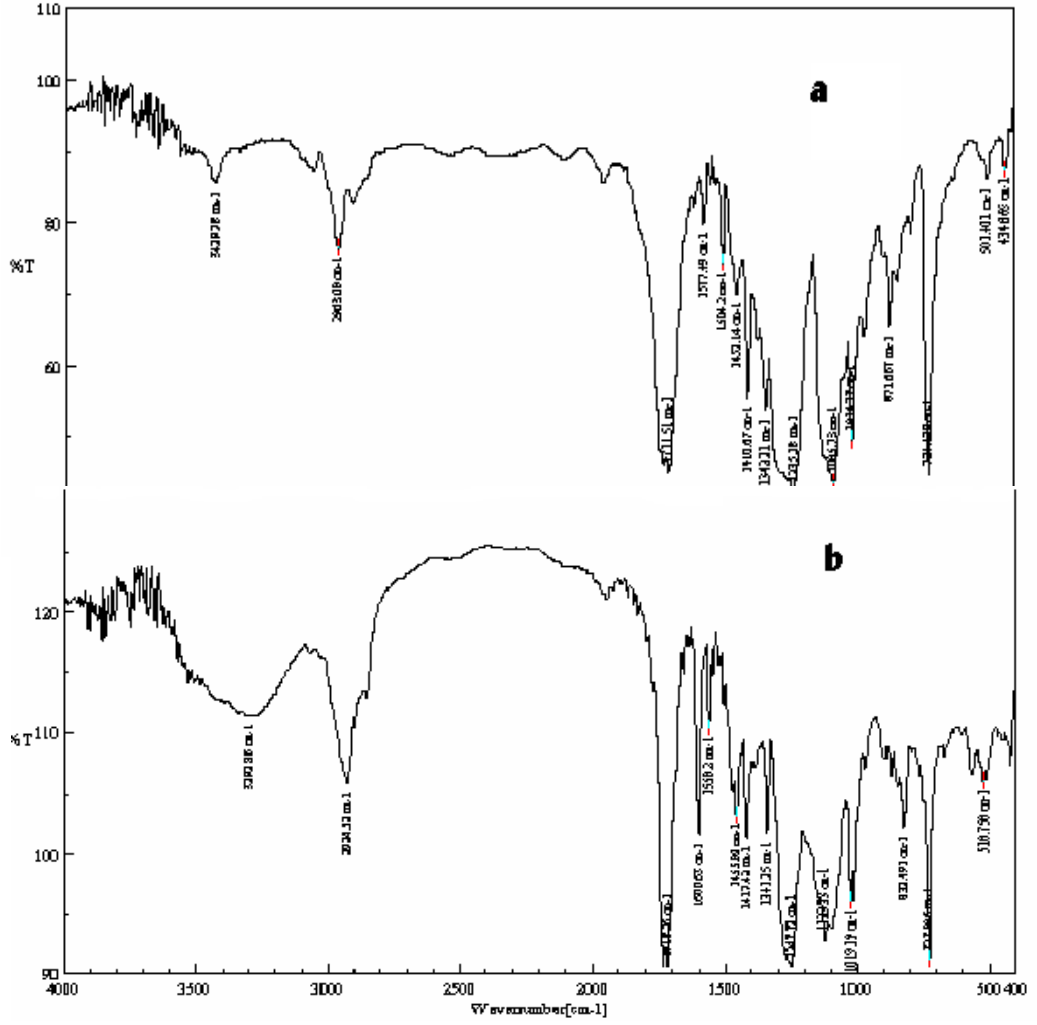
3.13. FTIR Analizi

Aşılanmamış ve 4-VP/HEMA aşılanmış (%280) PET liflerin FTIR spektrumları Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Aşılanmamış PET lifin FTIR spektrumu (Şekil 3.11.a) 1410 cm^{-1} , 1711 cm^{-1} ve 2963 cm^{-1} sırasıyla aromatik C=C, C=O ve aromatik C-H gerilimlerinin absorpsiyonlarını göstermektedir⁽⁵⁸⁾. Şekil 3.11.b spektrumu bu spektrumla karşılaştırılarak bakıldığında 3292 cm^{-1} geniş pik HEMA grubunun OH'den gelmektedir. Spektrumda 1600 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik 4-VP'nin karakteristik pikidir. Bu sonuçlar PET lif üzerine her iki monomerin aşılandığının güçlü kanıtlarıdır.

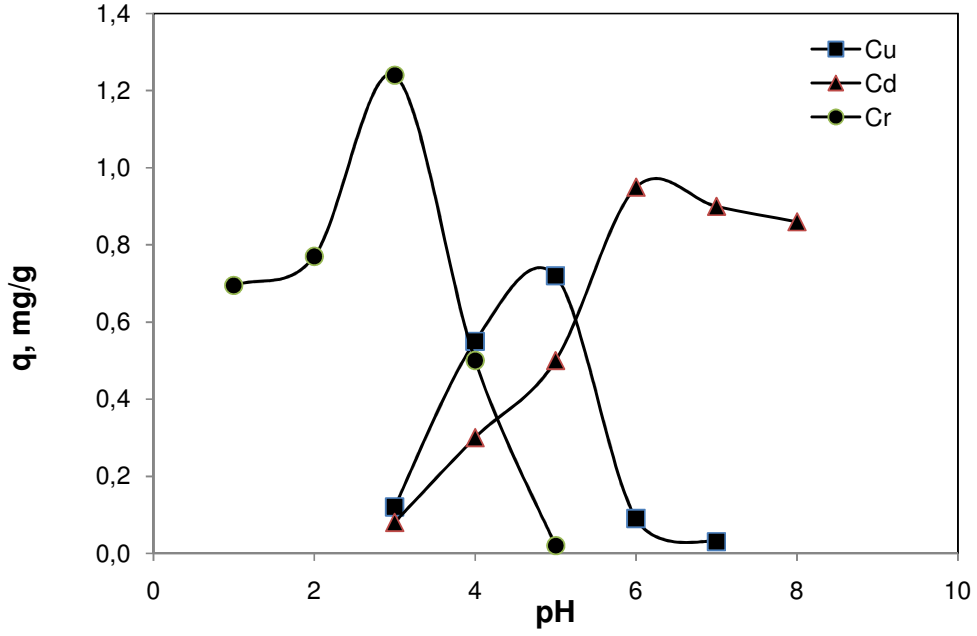
3.14. pH'in Adsorpsiyona Etkisi

4-VP/HEMA-g-PET liflerin kesikli yöntemle sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'in etkisi incelenmiştir. Adsorbent üzerine metal iyonlarının adsorpsiyon davranışını etkileyen en önemli parametrelerden birisi pH'dır. Metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'in etkisi 1-8 aralığında incelenmiştir. Şekil 3.12'deki sonuçlar pH değerlerinin Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine kuvvetli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 3.12 incelendiğinde metal iyonlarının sulu çözeltilerinin pH değerlerinin artmasıyla adsorpsiyon miktarında önemli bir artış olmuş, maksimum değerine ulaşmış ve daha sonraki pH değerlerinde azalma gözlenmiştir. Aşılanmış PET lifler maksimum adsorpsiyon

kapasitesine Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla pH 3, 5 ve 6'da ulaşılmıştır.



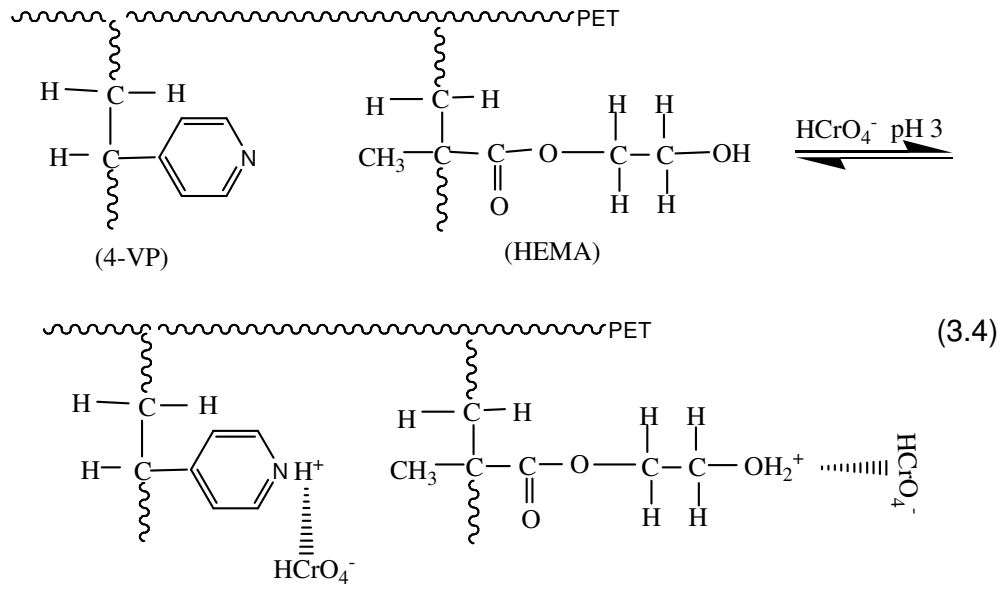
Şekil 3.11. FTIR spektrumu a) aşılınmamış b) 4-VP/HEMA aşılınmış (% 280) PET lifin



Şekil 3.12. 4-VP/HEMA-g-PET lifler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi
 iyon derişimi = 5 ppm; T= 25°C; t= 150 dak.; aşılama verimi= %90

4-VP/HEMA monomer karışımı aşılınmış PET lif üzerine çeşitli pH değerlerinde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu elektrostatik çekim, iyon değişimi ve kimyasal tepkimeler gibi basamakları içeren bir mekanizma ile açıklanabilir. pH'ı düşük çözeltilerde, PET lif üzerindeki 4-VP ve HEMA'nın OH gruplarının tamamına yakını protonlanmıştır; böylece adsorbent Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için aktif değildir. Ara yüzeydeki yüksek H⁺ derişimi elektrostatik olarak pozitif yüklü Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını itmiş ve aşılınmış lif üzerine yaklaşmalarını önlediğinden dolayı düşük adsorpsiyon

değeri gözlenmiştir. Cu(II) ve Cd(II) iyonları için optimum pH'da, aşılınmış PET lif yüzeyi kısmi negatif yüklenmesinden dolayı katyonik metal iyonlarının adsorpsiyon miktarı artmıştır. Kısmi negatif yüklenmiş 4-VP ve OH grupları (Lewis baz) ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının etkileşimi artmıştır. Bu metal iyonlar Lewis asit gibi bir aktivite gösterdikleri için adsorbanla kompleks yapmayı tercih etmişlerdir.



Cr(VI) iyonları sulu çözelti ortamının derişimine ve pH'ına bağılı olarak; asidik kromat (HCrO_4^-), kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ve değışik formlarda bulunurlar. Cr(VI)- H_2O sisteminde, düşük pH'larda (pH=3) HCrO_4^- iyonları baskın tür iken pH 7 ve yukarisında CrO_4^{2-} iyonları baskın hale

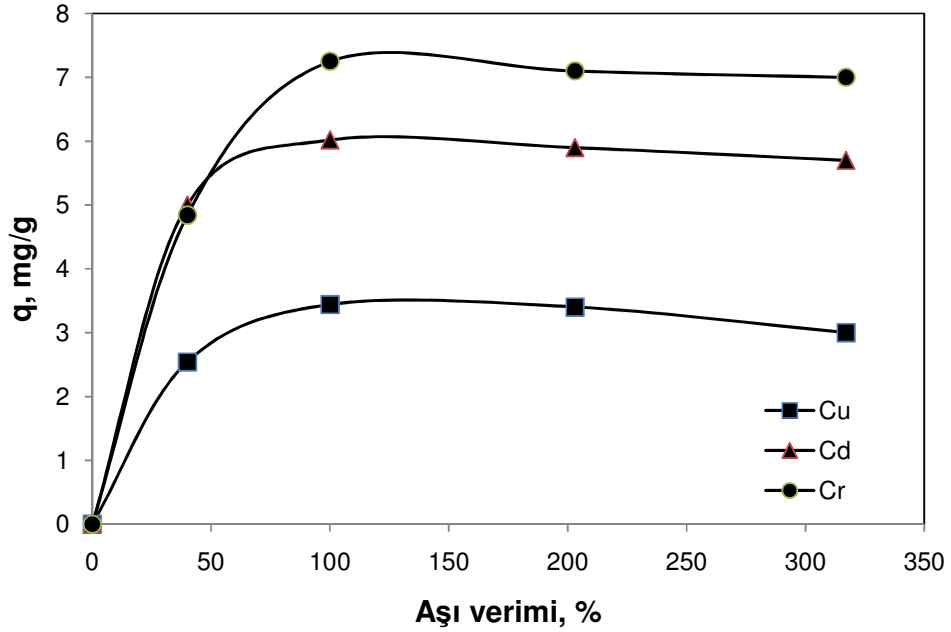
gelmektedir^(59,60). pH 3'de 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılınmış PET lif üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için, adsorbent yüzeyinde bulunan piridin ve HEMA'nın hidroksil grupları protonlanarak pozitif yüke sahip olurlar. Bu protonlanan gruplara sulu çözeltide negatif yüklü Cr(VI) iyon türleri tarafından saldırılarak elektrostatik etkileşim gerçekleşmiştir. Diğer yandan pH 5 civarında protonlanmış grupların sayısının azalmasından dolayı Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşim önemli rol oynamadığından adsorplanan madde miktarı düşmüştür. Eşitlik 3.4'de adsorpsiyon mekanizması modellenmiştir. Benzer mekanizma, amin takılmış poliakrilonitril üzerine Cr(VI) türlerinin adsorpsiyonunda Deng ve Bai tarafından da ileri sürülmüştür⁽⁶¹⁾.

3.15. Adsorpsiyon Üzerine Aşılama Veriminin ve Sürenin Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak adsorplanan metal iyonu miktarı üzerine aşılama veriminin etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Aşılama verimii %90'a kadar artırıldığında adsorplanan iyon madde miktarı da artmış, daha sonraki noktalarda hemen hemen sabit kalmıştır. Aşılınmamış PET lifler uygun fonksiyonel gruplar içermediğinden ağır metallerin adsorpsiyonu hemen hemen sifıra yakındır. Aşılama verimi artmasıyla PET lif yapısına yan polimerik zincirler halinde giren 4-VP ve HEMA fonksiyonel gruplarının sayısının artmasıyla metal iyonlarının adsorplanan miktarları da artmıştır. Böylece orijinal liflere göre aşılama miktarı arttıkça lifin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. %90 aşılama sonra,

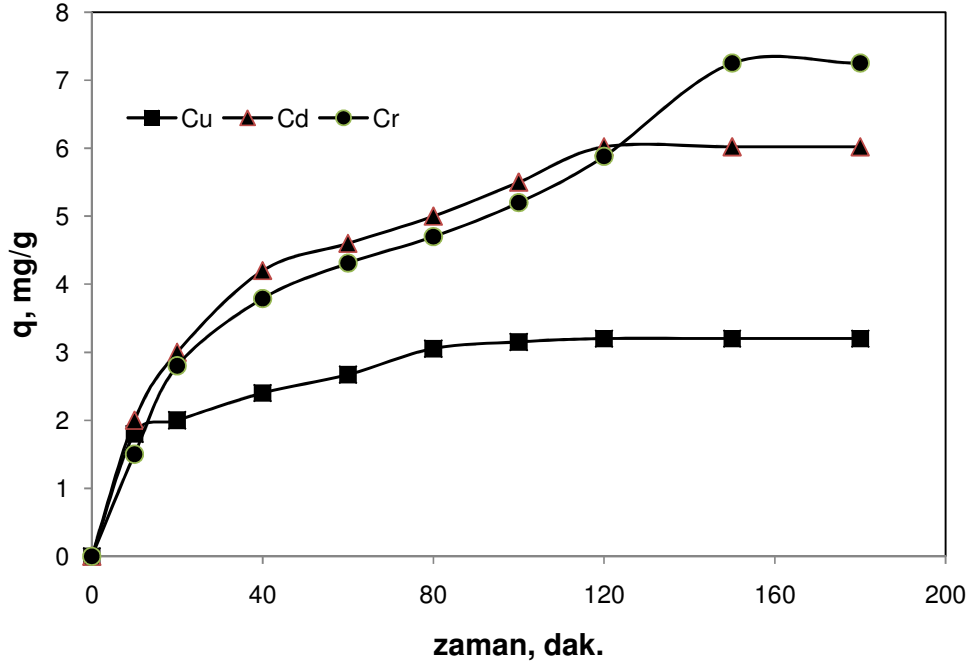
yüzeydeki fonksiyonel grupların doygunluğa ulaşması ve yüksek aşı yüzdelerinde çapraz bağlanmadan dolayı iyon difüzyonu zorlaşması nedeniyle adsorpsiyon miktarında fazla bir değişme olmamıştır.

Şekil 3.14 4-VP/HEMA aşılansmış PET lifler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sürenin etkisini göstermiştir. Şekil incelendiğinde metal iyonlarının adsorpsiyon hızı başlangıçta çok hızlı olmuş, daha sonra yavaşlamış ve dengeye ulaşmıştır. Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonları denge adsorpsiyonuna sırasıyla 150, 80 ve 120 dakikada ulaşmışlardır. Adsorban ile adsorplanan arasında birçok etkileşim olabilir. Bunlardan en önemlileri



Şekil 3.13. 4-VP/HEMA-g-PET lifler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonununun aşı verimi ile değişimi
iyon derişimi= 30 ppm; Cr(VI) pH=3, Cu(II) pH=5, Cd(II) pH=6;
T= 25 °C; t=150 dak.

elektrostatik etkileşim, yüzeyde kompleks oluşumu ve iyon değişim mekanizmalarıdır. Özellikle 4-VP ve hidroksil gruplarına sahip adsorbentler Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda etkili olduğu literatürde rapor edilmiştir^(62,63). 4-VP/HEMA-g-PET liflerin sahip olduğu HEMA ve 4-VP grupları metal iyonlarının adsorpsiyonundan sorumlu olmuştur.



Şekil 3.14. 4-VP/HEMA-g-PET lifler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi
iyon derişimi= 30 ppm; Cr(VI) pH=3, Cu(II) pH=5, Cd(II) pH=6;
T= 25 °C; aşı verimi= %90

3.15.1. Kinetik çalışması

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için birinci derece adsorpsiyon ve ikinci derece adsorpsiyon modelleri dinamik deneysel verileri test etmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyona sürenin etkisi çalışmalarındaki veriler kullanılarak çeşitli hız denklemlerine göre hız grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin doğrularının lineerliklerinden (R^2) ve adsorplanan madde miktarının deneysel ve bu eşitliklerden bulunacak teorik değerlerinin uyumluluğundan, adsorpsiyonun kaçıncı dereceden yürüdüğüne karar verilmiştir. Adsorpsiyonun uyduğu hız eşitliğinden de adsorpsiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Birinci dereceden hız eşitliği⁽⁶⁴⁾,

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$$

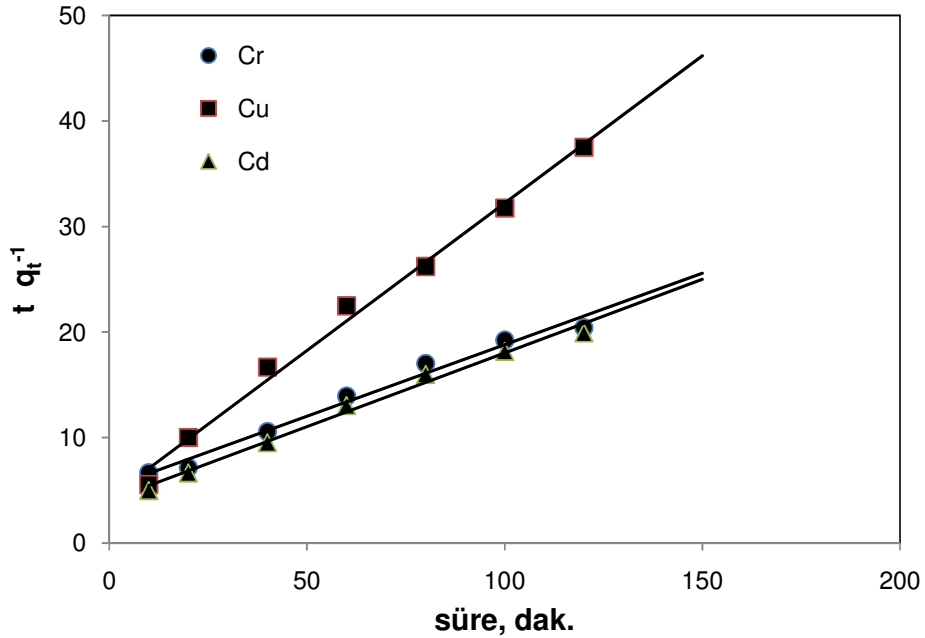
q_t herhangi bir zamandaki adsorplanan iyon miktarı (mg adsorplanan iyon miktarı/g adsorban), q_e dengede adsorplanan madde miktarı ve k_1 hız sabitidir (dak^{-1}). Eşitliğe göre, $\text{Log}(q_e - q_t)$ karşı t grafiği çizilerek, k_1 değeri doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Teorik adsorplanan madde miktarı $q_{e,\text{teorik}}$ doğrunun kesim noktasından hesaplanmış ve Çizelge 3.4'de gösterilmiştir.

İkinci dereceden hız eşitliği⁽⁶⁵⁾,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

k_2 ($\text{g dak}^{-1} \text{mg}^{-1}$) hız sabiti. t q_t^{-1} karşı t karşı çizilen grafikten (Şekil 3.15) elde edilen doğrunun eğiminden $q_{e,\text{teorik}}$ ve kesim noktasından k_2 hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 incelendiğinde ikinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayıları, birinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayısından daha büyüktür. Ayrıca ikinci derece hız eşitliğinden hesaplanan teorik q değerleri deneysel q değerleri ile daha iyi uyum göstermiştir. Elde edilen verilerin ikinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermiştir.



Şekil 3.15. t/q_t karşı t grafiği

Çizelge 3.4. Birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri

Metal	q_e (deney) (mg g^{-1})	Birinci derece			İkinci derece		
		hız sabitleri			hız sabitleri		
		k_1 (dak^{-1})	q_e (teorik) (mg g^{-1})	R^2	k_2 (g mg^{-1} dak^{-1})	q_e (teorik) (mg g^{-1})	R^2
Cr(VI)	7,25	0,0161	5,68	0,95	0,0349	7,41	0,98
Cu(II)	3,20	0,0299	2,25	0,91	0,0182	3,58	0,99
Cd(II)	6,02	0,0207	4,74	0,98	0,0048	7,19	0,99

Birçok durumda birinci derece eşitliği bütün temas zamanı aralığında iyi bir uyum göstermemiştir ve bu genellikle adsorpsiyon prosesinin başlangıç basamağı üzerine uygulanabilir.

Bir çözeltide bulunan adsorbantın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır⁽⁶⁶⁾:

1. Sıvı fazda bulunan metal iyonları, PET lifi kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olmuştur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hızda karıştırıldığı için çoğunlukla ihmal edilmiştir.
2. Film tabakasına gelen metal iyonları buradaki durgun kısımdan geçerek lifin yüzeyine doğru ilerlemiştir.
3. Sonra adsorbanın lifsi yapısında hareket etmiş adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemiştir.

4. En son olarak da iyonların aşılınmış lifin iç yüzeyine tutunması meydana gelmiştir (sorpasyon).

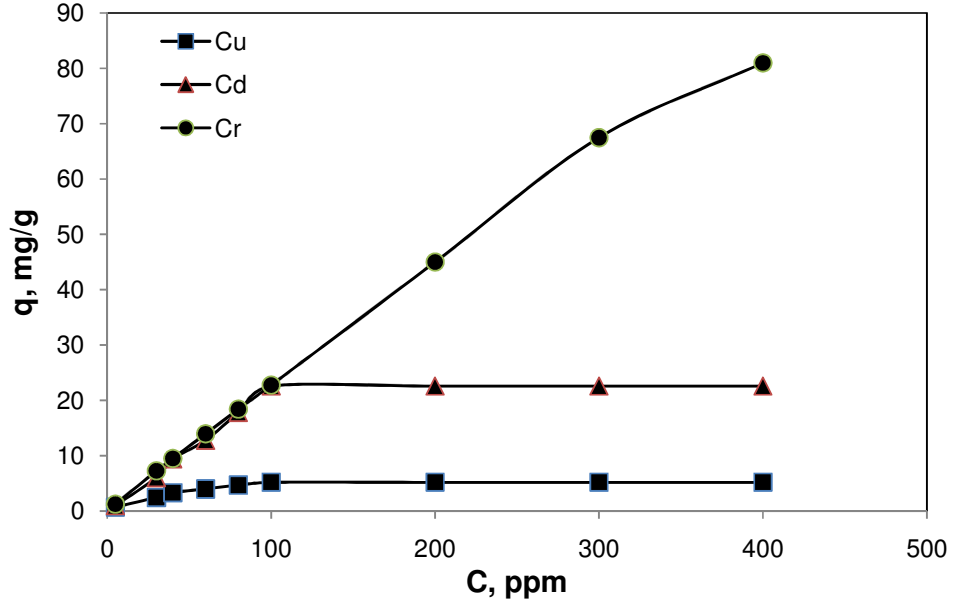
Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Ancak çalışmada çalkalayıcı kullanıldığından, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artmıştır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

3.16. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Değişiminin Etkisi

4-VP/HEMA-g-PET liflere metal iyonlarının adsorpsiyonunu üzerine iyon başlangıç değişiminin (5-400 mg L⁻¹) etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Şekil 3.16 optimum pH'larda iyon başlangıç değişiminin adsorplanan madde miktarının fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının başlangıç değişimi artırıldığında adsorplanan madde miktarında hızlı bir artış olmuş, sonra denge adsorpsiyon değerine ulaşarak sabitlenmiştir. Cr(VI) iyonunun değişimi artırıldığında adsorplanan madde miktarı doğrusal olarak artmıştır. Cr(VI),

Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının 400 ppm derişimdeki maksimum adsorpsiyon değerleri sırasıyla 81, 5,2 ve 22,6 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Cr(VI) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasından dolayı 4-VP/HEMA aşılannmış PET liflerin Cr(VI) iyonlarına ilgisi Cu(II) ve Cd(II) iyonlarından daha yüksektir. pH 3'de Cr(VI) iyon derişimi 5 ppm'den 400 ppm'e değiştirdiğimizde yüzde uzaklaştırma %99'dan %94'e düşmektedir. PET lif yüzeyindeki 4-VP ve HEMA'nın OH gruplarının Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda etkili fonksiyonel gruplar olduğu literatürde belirtilmiştir^(62,63). 4-VP/HEMA aşılannmış PET liflerin bu grupları adsorban ile Cr(VI) iyonları arasındaki etkileşimi sağladığından dolayı adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

Literatürde Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbanların kapasitesi 1,4-91 mg g⁻¹ aralığında olduğu rapor edilmiştir^(1,3,8-11). Buna göre 4-VP/HEMA-g-PET liflerinin adsorpsiyon kapasitesinin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Böylece 4-VP/HEMA-g-PET lifler alternatif ve ekonomik endüstriyel adsorbent olarak kullanılabileceği düşünölmüştür.



Şekil 3.16. Adsorpsiyona metal iyonlarının başlangıç derişimin etkisi
Cr(VI) pH=3, Cu(II) pH=5, Cd(II) pH=6; T= 25°C; t=150 dak.;
aşı verimi=%90

3.16.1. Adsorpsiyon İzotermeleri

İki önemli adsorpsiyon izoterm modeli vardır. Bunlardan birincisi Freundlich izotermidir. Adsorplanan madde miktarı ile derişimi arasındaki ilişkiyi⁽⁴²⁾,

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

yukarıdaki bağıntı ile açıklamıştır. Bu eşitlikten,

Log $Q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{Log } C_e$ göre,

Log Q_e karşı Log C_e 'e çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden bağlanma sabiti n ve doygunluk kapasitesi K_F (mg g^{-1}) kesim noktasından hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3.5'de gösterilmiştir.

İkinci adsorpsiyon izotermi Langmuir tarafından tanımlanmıştır⁽⁴³⁾.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

C_e/Q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe çizilmiş, ortaya çıkan doğruların eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/Q_0$ ve $1/Q_0 b$ sabitlerinin değerini vermiştir. Sonuçlar Çizelge 3.5'de gösterilmiştir.

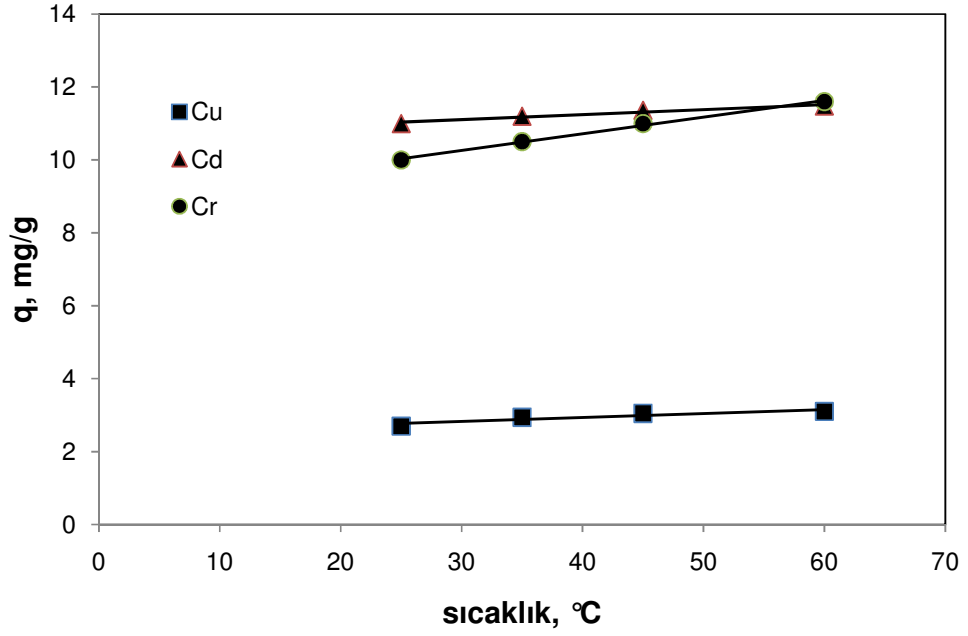
Çizelge 3.5. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Metal	Langmuir izoterm parametreleri			Freundlich izoterm parametreleri		
	Q_0 (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	K_F (mg g^{-1})	n	R^2
Cr(VI)	4,93	25,35	0,698	6,840	1,63	0,987
Cu(II)	0,23	29,99	0,956	0,442	1,74	0,994
Cd(II)	0,73	17,12	0,933	0,706	0,75	0,982

İzoterm doğrularının regresyon katsayılarından (R^2) adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu belirlenmiştir. İki izotermin regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Freundlich regresyon katsayısı Langmuir regresyon katsayısına göre 1'e daha yakın olmasından dolayı Freundlich izotermi en uygun model olarak görülmüştür. Freundlich izoterm eşitliğindeki $1/n$ değeri heterojenlik faktörü olarak tanımlanmakta ve 0-1 arasında yer almaktadır. $1/n$ sifıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır. Ayrıca 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılannış PET liflerin SEM fotoğrafları incelendiğinde heterojen bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

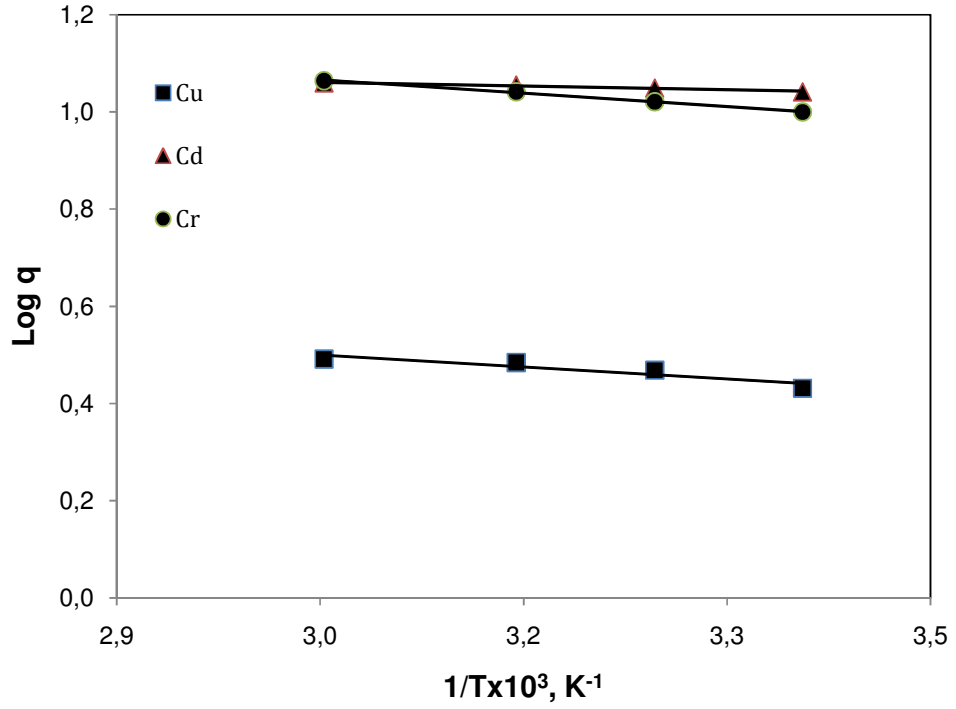
3.17. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3.17'de 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılannış PET lifler tarafından sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon miktarında hafif bir artış olmuştur. Sıcaklığın artması ile lifin şişme yüzdesi artmış ve böylece metal iyonlarının aşılannış liflere difüzyon kolaylaştığından dolayı adsorplanan metal iyon miktarı artmıştır.



Şekil 3.17. Metal iyonlarının adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi
 iyon derişimi= 50 ppm; Cr(VI) pH=3, Cu(II) pH=5, Cd(II) pH=6;
 aşı verimi= %90

Şekil 3.17'den yararlanarak Log q'ye karşı 1/T grafiği çizilmiştir (Şekil 3.18). Doğruların eğimlerinden Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon aktivasyon enerjileri sırasıyla 0,421, 0,380 ve 0,120 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon aktivasyon enerjileri tipik bir kimyasal tepkime için gereken E_a (65-250 kJ/mol) ile karşılaştırıldığında oldukça küçük bir değerdedir. Bu sonuç ise metal iyonlarının 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılannmış PET lifler tarafından adsorpsiyonunun kolayca gerçekleştiğini göstermiştir⁽¹⁶⁾.

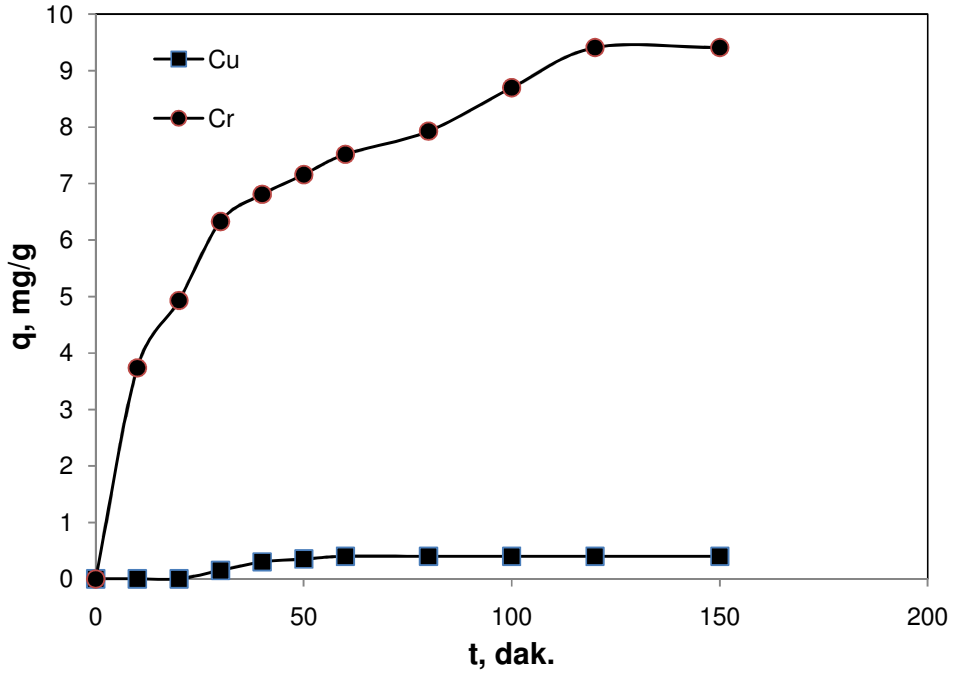


Şekil 3.18. 1/T'e karşı Log q grafiği

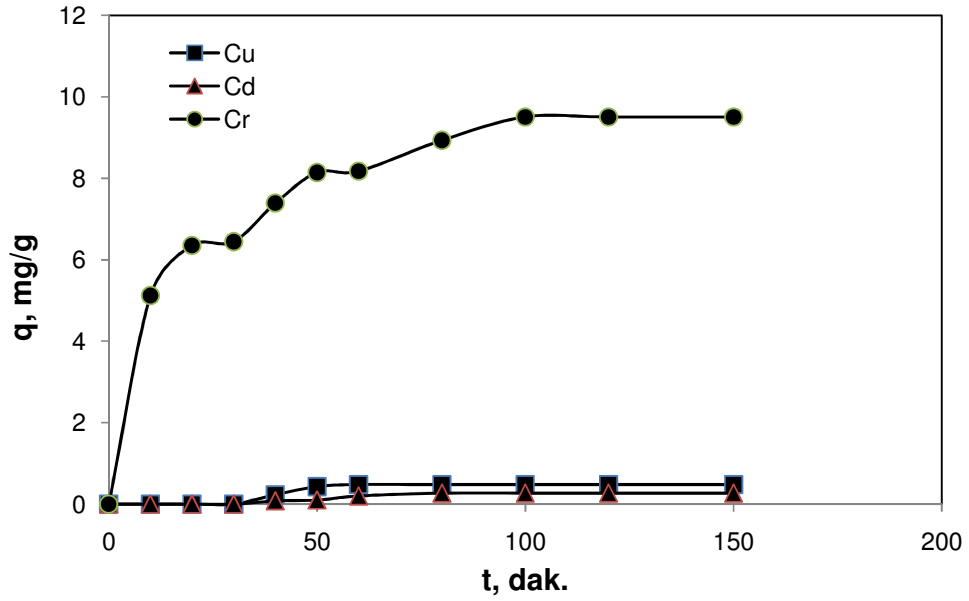
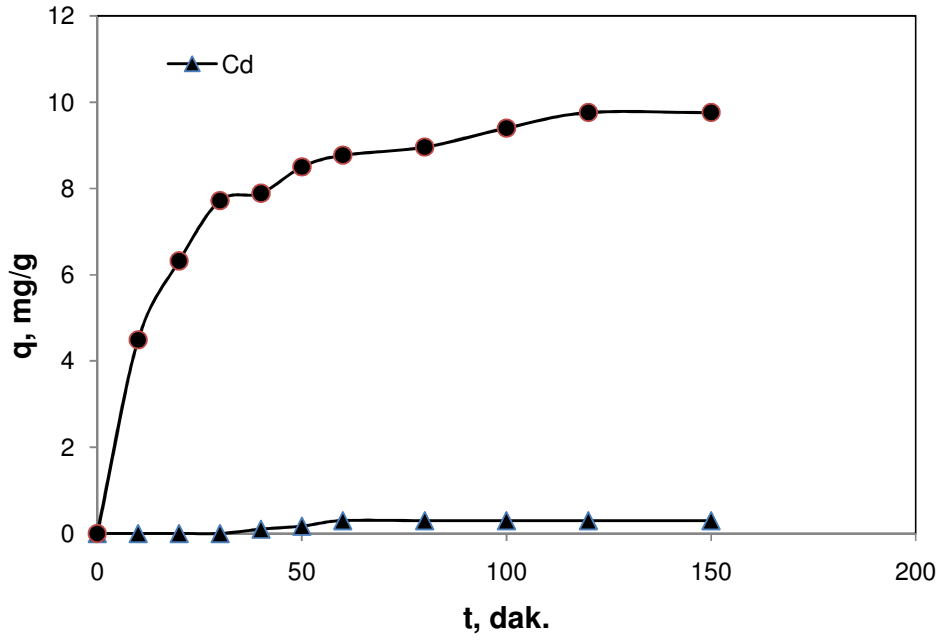
3.18. Seçimli Adsorpsiyon

4-VP/HEMA monomer karışımı aşılınmış PET lifler, metal iyonlarının ikili ve üçlü sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonlarını seçimli adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. pH 3'de Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının eşmolar çözeltilerinden aşılınmış lif tarafından metal iyonlarının uzaklaştırılma sonuçları Şekil 3.19'de gösterilmiştir. Cr(VI) iyonlarının 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılınmış PET liflere yüksek oranda affinite göstermiştir. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunu Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının aynı ortamda bulunması önemli derecede etkilenmemiştir. Cr(VI)-Cu(II), Cr(VI)-Cd(II) ve Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) gibi ikili ve üçlü karışımlarda Cr(VI)

iyonlarının seçimli adsorpsiyonu %97 oranında bulunmuştur. 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılınmış PET lifler Cr(VI) iyonlarının seçimli adsorpsiyonundaki bu sonuçlar oldukça iyidir. Bu adsorban Cu(II) ve Cd(II) gibi pozitif değerlikli metal iyonlarının kirlettiği sulardan Cr(VI) iyonlarının kantitatif ve seçimli ayrılmasında başarılı bir şekilde uygulanabilir.



Şekil 3.19. 4-VP/HEMA aşılınmış PET lif üzerine iyonların seçimli adsorpsiyonu
a) Cr(VI)-Cu(II) **b)** Cr(VI)-Cd(II) pH=3; iyon derişimi = 50 ppm; t=150 dak.; T= 25°C; aşırı verimi= %90

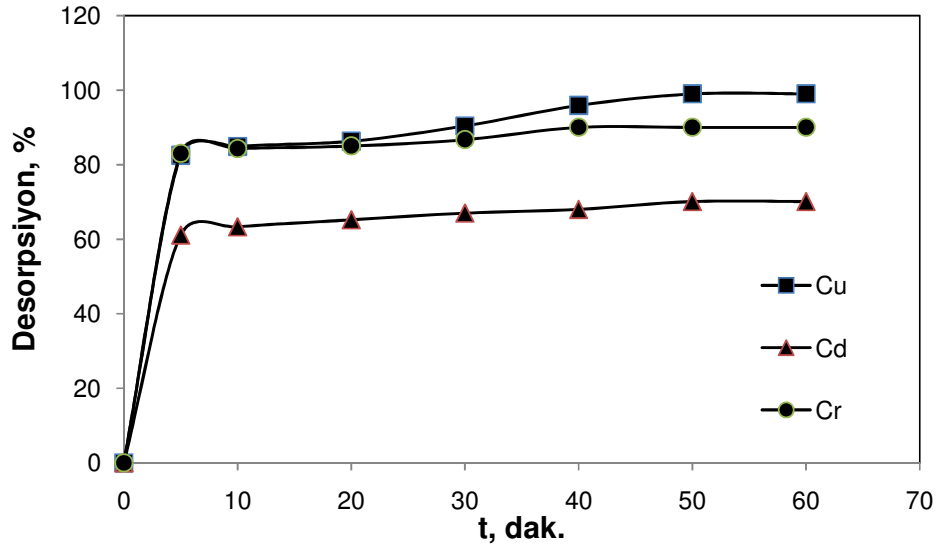


Şekil 3.19. 4-VP/HEMA aşılantılmış PET lif üzerine iyonların seçimli adsorpsiyonu
b) Cr(VI)-Cd(II) **c)** Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) pH=3; iyon derişimi = 50 ppm; t=150 dak.; T= 25 °C; aşı verimi= %90

3.19. Metal İyonlarının Desorpsiyonu

Metal iyonlarının desorpsiyon çalışması yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.20'da gösterilmiştir. 50 dakika sürede oda sıcaklığında adsorbe edilmiş Cr(VI) iyonları 1M KOH, Cu(II) ve Cd(II) iyonları ise 1M HNO₃ çözeltisiyle kolayca desorbe edilmiştir. Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için en yüksek desorpsiyon değerleri sırasıyla % 90, % 99 ve % 70 olarak bulunmuştur.

Desorpsiyon oranının yüksek ve hızlı olması önerilen adsorpsiyon mekanizmasını desteklemiştir. Bu desorpsiyon oranı, 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılınmış PET liflerin ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.20. 4-VP/HEMA aşılınmış PET lif üzerine adsorbe olmuş iyonların desorpsiyonu

4. SONUÇ

Benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak PET lifler üzerine 4-Vinil piridin/2-hidroksietilmetakrilat (4-VP/HEMA) monomer karışımı sulu ortamda aşılansmış ve karakterize edilmiştir. Aşılansmış PET lifler ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmış, adsorban özelliği incelenmiş ve şu sonuçlara varılmıştır.

1. PET lifler üzerine 4-VP/HEMA monomer karışımı aşılansmasında en yüksek (%280, 4-VP/HEMA 1/1 mol) aşılama yüzdesine $[Bz_2O_2] = 8 \times 10^{-3}$ M, $[4-VP/HEMA] = 0,6$ M, $t = 100$ dak. ve $T = 85^\circ C$ şartlarında ulaşılmıştır.
2. Aşılama hızının (Rg) 4-VP/HEMA ve başlatıcı derişimine sırasıyla 1,5 ve 0,3'üncü dereceden bağlı olduğu bulunmuştur.
3. Çap, intrinsik viskozite, camsı geçiş sıcaklığı, su tutma kapasite değerlerinin aşı yüzdesine bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.
4. Aşılansmış lifler üzerine Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine aşılama yüzdesi, pH, adsorpsiyon süresi, başlangıç iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin etkili olduğu saptanmıştır.
5. Adsorpsiyon kinetik verilerinin ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu gözlenmiştir.
6. Heterojen yüzeye sahip aşılansmış lifler üzerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır.

7. Cr(VI) iyonları, ikili (Cr(VI)-Cu(II), Cr(VI)-Cd(II)) ve üçlü (Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II)) karışımlardan seçimli (%97) olarak uzaklaştırılmıştır.
8. 4-VP/HEMA aşılınmış lifler sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarını kantitatif ve seçimli uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban özelliğine sahip iken Cd(II) ve Cu(II) iyonlarını literatürde verilen adsorbanlar düzeyinde tuttuğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. R.L. Ramos, L.A.B. Jacome, R.M.G. Coronado, L.F. Rubio, Sep. Sci. Technol., **36** (16), 3673(2001).
2. M. Sciban, M. Klasnja, B. Skrbic, J. Hazard. Mater. B, **136**, 266(2006).
3. N. Ünlü, M. Ersöz, J. Hazard. Mater. B, **136**, 272(2006).
4. M. Arslan, Z. Temoçin, M. Yiğitoğlu, Fresen. Environ. Bull., **13**(7), 1(2004).
5. R. Schmuhl, H.M. Krieg, K. Keizer, Water SA., **27**, 1(2001).
6. C. Liu, R. Bai, Q. S. Ly, Water Res., **42**(6), 1511(2008).
7. S. R. Shukla, V. D. Sakhardande, J. Appl. Polym. Sci., **44**, 903(1992).
8. E. Pehlivan, B. H. Yanık, G. Ahmetli, M. Pehlivan, Bioresource Technol., **99**, 3520(2008).
9. A. Lezzi, S. Cobianco, J. Appl. Polym. Sci., **54**, 889(1994).
10. R. Coşkun, C. Soykan, M. Saçak, Sep. Purifi. Technol., **49**, 107(2006).
11. B. H. Jeon, B. A. Dempsey, W. D. Burgos, R. A. Royer, Water Res., **37**, 4135(2003).
12. M. Arslan, M. Yiğitoğlu, J. Appl. Polym. Sci., **107**, 2846(2008).
13. M. Yiğitoğlu, M. Ersöz, R. Coşkun, O. Şanlı, H.İ. Ünal, J. Appl. Polym. Sci., **68**(12), 1935(1998).
14. R. Coşkun, M. Yiğitoğlu, M. Saçak, **75**(6), 766(2000).
15. M. Yiğitoğlu, M. Arslan, O. Şanlı, H.İ. Ünal, Hacettepe J. Biology and Chemistry, **31**, 133(2002).

16. R. Coşkun, C. Soykan, M. Saçak, *Reactive Funct. Polym.*, **66**, 599(2006).
17. H. Bağ, A. R. Türker, R. Coşkun, M. Saçak ve M. Yiğitoğlu, *Spectrochimica Acta Part B*, **55**, 1101(2000).
18. H. Kubota, Y. Fukushima, S. Kuwabara, *Eur. Polym.*, **33**, 61(1997).
19. E. Uchida, Y. Uyama, Y. Ikada, *Text. Res. J.*, **61**, 483(1991).
20. E. Mares, J. C. Arther, J. A. Harris, *Text. Res. J.*, **46**, 983(1976).
21. B. Estella, M. Enrico, L. Laura, *Carbohydr. Polym.*, **36**, 313(1998).
22. Y. C. Nho, O. H. Kwon, *Radiation Phy. And Chem.* **66**, 299(2003).
23. M. Alves da Silva, M. H. Gil, E. Lapa, J. T. Guthrie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 871(1987).
24. K. El Salmawi, A. M. El Naggar, S. E. Attia, *Polym. Int.*, **44**, 181(1997).
25. K. C. Gupta, K. Khandekar, *J. Macromol. Sci.*, **40**(2), 155(2003).
26. R. Coşkun, M. Saçak, M. Karakışla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1795(2005).
27. E. M. Fiefel, M. M. Ibrahim, W. K. El Zawawy, A. M. Ali, *Polym., Adv. Technol.*, **13**, 541(2002).
28. G. Freddi, M. R. Massafra, S. Beretta, S. Shibata, Y. Gotoh, H. Yasui, M. Tsukada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1867(1996).
29. M. Tsukada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2133(1988).
30. M. Saçak, *Lif Kimyası*, Ankara Üniversitesi yayınları, **18**, Ankara, (1994).
31. E. M. Fettes, *Interscience*, John Wiley and Sons., Inc. New York, **19**, 609(1964).
32. W. Hahn, H. Lechtenbohmer, *Makromel. Chem.*, **16**, 50(1955).

33. V. V. Korshak, K. K. Mozgova, S. P. Krukovskii, *Plast. Massy.* **7**, 5(1963).
34. G. Smets, A. Müllier, J. P. Bex, *J. Polym. Sci.*, **34**, 287(1959).
35. G. Mino, S. Kaizerman, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242(1958).
36. A. Kantouch, A. Hebeish, M. H. El-Rafie, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1575(1975).
37. A. Hebeish, S. E. Shalaby, A. Waly, A. Bayazeed, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 303(1983).
38. A. K. Pradhan, N. C. Pati, P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2133(1982).
39. P. L. Nayak, S. Lenka, N. C. Pati, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **85**, 15(1980).
40. J. E. Guillet, R. G. W. Norrish, *Nature*, **173**, 625(1954).
41. A. Chapiro, *Radiation chemistry of polymeric systems, high polymer sers.*, Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New York, 15, (1962).
42. H.M.F. Freundlich, *Über die adsorption in losungen*, *Z. Phys. Chem. A*, **57**, 385(1906).
43. I. Langmuir, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**(11), 2221(1916).
44. R. Mavrodineanu, H. Boiteux, *Flame Spectroscopy*, John Wiley and Sons., Inc., New York, (1965).
45. R. N. Knisely, *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Dekker, New York, 1, (1969).
46. D. Camphell, K. Araki, T. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1873(1982).
47. D. Camphell, T. Turner, *J. Appl. Polym. Sci. A-1*, **5**, 2199(1967).

48. H. T. Lokhande, M. Teli, K. N. Rao, M. H. Rao, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 1843(1984).
49. M. Çelik, M. Saçak, J. Appl. Polym. Sci., **59**, 609(1996).
50. A. Hebeish, S. E. Shalaby, A. M. Bayazeed, J. Appl. Polym. Sci., **27**, 197(1982).
51. O. Şanlı, S. Aytemiz, H. I. Ünal, J. Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem., **A34(6)**, 1003(1997).
52. H. I. Ünal, R. Çoşkun, O. Şanlı, M. Yiğitoğlu, J. Appl. Polym. Sci., **64**, 1437(1997).
53. A. Hebeish, S. E. Shalaby, M. F. El Shahid, Angew. Makromol. Chem., **66**, 139(1978).
54. M. Arslan, M. Yiğitoğlu, O. Şanlı, H. I. Ünal, Polymer Bulletin, **51**, 237(2003).
55. S. Lenka, P. L. Nayak, M. K. Mishra, A. K. Tripathy, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 2773(1981).
56. E. M. Abdel Bary, A. A. Sarhan, H. H. Abdel Razık, J. Appl. Polym. Sci., **35**, 439(1988).
57. M. Saçak, N. Baştuğ, M. Talu, J. Appl. Polym. Sci., **50**, 1123(1993).
58. O. Şanlı, H. İ. Ünal, J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A, **39(5)**, 447(2002).
59. J. Paradhan, S. N. Das, R. S. Thakur, J. Colloid interface Sci., **217**, 137(1999).
60. L. D. Benefield, J. P. Judkins, B. L. Wend, Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1982).
61. S. Deng, R. Bai, Water Res., **38**, 2424(2004).

62. R. S. Bai, T. E. Abraham, *Water Res.*, **36**(5), 1224(2002).
63. J. M. Tobin, J. C. Roux, *Water Res.*, **32**(5), 1407(1998).
64. G. Ciardelli, L. Corsi, M. Marucci, Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resour. Conserv. Recycl.*, **31**, 189(2000).
65. C. Namasivayam, D. J. S. E. Arasi, *Chemosphere*, **34**, 401(1997).
66. D. Rai, L. E. Eary, J. M. Zachara, *Sci. Total Environ.*, **86**, 15(1989).

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Ankara'da doğdu. İlköğretim ve Lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1993 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1997 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Yüksek Lisans öğrenimini 2000 yılında Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda tamamladı. 2005 yılında Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında doktora başladı. Evli ve iki çocuk babasıdır.