İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ MULTİ-HİDROKSİ FONKSİYONLU POLİMERLERİN SENTEZİ VE SEÇİMLİ BOR BAĞLAYICI OLARAK KULLANILMASI

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Mustafa GAZİ

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYA

EYLÜL 2007

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana yol gösteren ve her türlü olanağı sunan sayın hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a, tez izleme komitesindeki hocalarım Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES ve Prof. Dr. Hulusi BARLAS'a en derin sevgi ve saygılarımı ifade etmek isterim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Bünyamin Karagöz ve M. Atilla Taşdelen'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca Altınay ve Aksal ailelerine, verdikleri destek ve cesaret için, özellikle eşim Zehra A. Gazi'ye gösterdiği sevgi, sabır ve anlayıştan dolayı çok teşekkür eder, tezimi, sevgili babam Hüseyin M. GAZİ'in anısına ithaf ettiğimi söylemek isterim.

Eylül , 2007 Mustafa GAZİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **viii**
ÖZET **xi**
SUMMARY **xv**

1. GİRİŞ **1**
1.1 Bor Elementi 1
1.2 Bor Mineralleri 4
1.2.1 Bor minerallerinin kullanım alanları 6
1.3 Bor ve Çevre 7
1.4 Suyun Bordan Arındırılması 9
1.4.1 Çöktürme 10
1.4.2 İnorganik bileşikler üzerinde bor adsorblanması 10
1.4.3 Sıvı sıvı ekstraksiyonu 12
1.4.4 İyon değiştiriciler 12
1.4.5 Membran filtrasyon yöntemleri 13
1.4.6 Bora özgü (spesifik) reçineler 14
1.4.6.1 Taşıyıcı polimerler 16
1.4.6.2 Şeker türevi taşıyan reçineler 17
1.4.6.3 Şeker türevliler dışındaki bor-spesifik reçineler 22
1.4.7 Bor ölçümünde kullanılan analitik teknikler 26
1.5 Tezin Amacı 28
1.5.1 Yaşayan (living) polimerleştirme teknikleri 34
1.5.1.1 Serbest kararlı radikal polimerizasyonu (SFRP, nitroksit mediated polimerizasyon (NMP)) 35
1.5.1.2 Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) tekniği 36
1.5.1.3 Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 37
1.5.2 Aşı polimerleşmesi 38
1.5.2.1 PS-DVB mikroküreciklerı üzerinde borla şelat yapan fonksiyonel guruplu aşı polimerleri oluşturulması 42

2. DENEYSEL KISIM **45**
2.1 Kimyasal Malzemeler 45
2.2 Kullanılan Aletler 46
2.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması 46
2.3.1 PS-DVB kürelerinin hazırlanması (R-PS) 46
2.3.1.1 R-PS reçinesinin klorosülfonlanması (R-PS1) 47
2.3.1.2 R-PS1 reçinelerinin klor içeriğinin saptanması 47
2.3.1.3 R-PS1a reçinesinin glukamin hidroklorür ile reaksiyonu 48

2.3.1.4 R-PS2 reçinesinin sülfonamid içeriğinin belirlenmesi 48
2.3.2 Çapraz bağlı PGMA kürelerinin hazırlanması 48
2.3.2.1 Poli(GMA-MMA-DVB) terpolimer kürelerinin hazırlanması (R-GMD) 48
2.3.2.2 R-GMD reçinesinin oksiran (epoksi) içeriğinin belirlenmesi 49
2.3.2.3 R-GMD reçinesinin N-metil-D-glukamin ile modifikasyonu (R-GMD1) 49
2.3.2.4 R-GMD1 reçinesinin terpolimerin glukamin içeriğinin belirlenmesi 49
2.3.2.5 HEP'in (1-[2-hidroksietilamino] 2,3-propandiol) hazırlanması 49
2.3.2.6 R-GMD reçinesinin 1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile modifikasyonu (R-GMD2) 50
2.3.2.7 R-GMD2 reçinesinin amin içeriğinin belirlenmesi 50
2.3.2.8 Poli(GMA-MMA-EGDMA) terpolimer kürelerinin hazırlanması (R-GME) 50
2.3.2.9 R-GME reçinesi diallilamin ile modifikasyonu (R-GME1) 51
2.3.2.10 R-GME1 reçinesinin erişilebilir çifte bağ içeriğinin belirlenmesi 51
2.3.2.11 R-GME1 reçinesinin diallilamino gruplarından cis-dihidroksilasyonu (R-GME2) 51
2.3.3 (PS-DVB)-graft-poli(GMA) reçinenin (R-PS-g-GMA) 1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile modifikasyonu (R-PS-g-GMA1) 52
2.3.3.1 R-PS1b reçinesinin propilamin ile reaksiyonu (R-PS3) 52
2.3.3.2 N-propilsülfonamid fonksiyonlu reçinenin (R-PS3) dülfonamid içeriğinin belirlenmesi 52
2.3.3.3 N-propilsülfonamid fonksiyonlu reçinenin (R-PS3) bromlanması (RPS4) 53
2.3.3.4 Bromosülfonamid reçinenin (R-PS4) brom içeriğinin belirlenmesi 53
2.3.3.5 GMA'ın mikro-tanecikler üzerindeki bromosülfonamid başlatıcı gruplarından ATRP ile küre yüzeylerine aşılanması (R-PS-g-GMA) 54
2.3.3.6 GMA nın yüzeye ATRP ile aşılanma kinetiği 54
2.3.3.7 GMA graft kopolimerin morfolin ile modifikasyonu 54
2.3.3.8 (PS-DVB)-graft-poli(GMA) reçinenin (R-PSgGMA) 1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile modifikasyonu (R-PSgGMA1) 55
2.3.3.9 R-PSgGMA1 reçinesinin amin içeriğinin tayini 55
2.4 Reçinelerin Bor Bağlama Özellikleri 55
2.4.1 Bor yükleme kapasitelerinin belirlenmesi 55
2.4.2 Yabancı iyonlar varlığında bor Adsorpsiyonu 56
2.4.3 Reçinelerin farklı pH değerlerinde bor adsorpsiyonu 57
2.4.4 Reçinelerin bor adsorplama kinetiği 57
2.4.5 Reçinelerin bordan arındırılması ve geri kazanılması 57
2.5 Kullanılan Bor Analiz Yöntemleri 58
2.5.1 Titrasyon yöntemi 58
2.5.2 Kolorimetrik yöntem 58

2.5.3 Atomik absorpsiyon spektroskopi 58

3. SONUÇLAR **60**
3.1 Reçinelerin Sentezlenmesi ve Bor Bağlama Özellikleri 61
3.1.1 Glukamin hidroklorür fonksiyonlu PS-DVB reçinesi (R-PS2) 61
3.1.1.1 R-PS2 reçinesinin sentezi 61
3.1.1.2 R-PS2 reçinesinin bor bağlama özellikleri 64
3.1.2 N-metil-d-glukamin fonksiyonlu poli(GMA-MMA-DVB) terpolimer (R-GMD1) reçinesi 65
3.1.2.1 R-GMD1 reçinesinin sentezi 65
3.1.2.2 R-GMD1 reçinenin bor bağlama özellikleri 66
3.1.3 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) fonksiyonlu poli(GMA-MMA-DVB) terpolimer (R-GMD2) reçinesi 72
3.1.3.1 R-GMD2 reçinesinin sentezi 72
3.1.3.2 R-GMD2 bor bağlama özellikleri 75
3.1.4. Amino bis(propan cis 2,3 diol) fonksiyonlu poli(GMA-MMA-EGDMA) (R-GME2) reçinesi 80
3.1.4.1 R-GME2 reçinesinin sentezi 80
3.1.4.2 R-GME2 bor bağlama özellikleri 82
3.1.5 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) fonksiyonlu (PS-DVB)-graft-poli(GMA) (R-PSgGMA2) Reçinesi 83
3.1.5.1 R-PSgGMA1 reçinenin sentezi 84
3.1.5.2 R-PSgGMA1 reçinenin bor bağlama özellikleri 92
3.2 Sonuçların Yorumu 94

KAYNAKLAR **97**

ÖZGEÇMİŞ **107**

KISALTMALAR

EGDMA	:	Etilen Glikoldimetakrilat
ST-DVB	:	Stiren-Divinil Benzen
Poli(GMA-MMA-DVB)	:	Poli(Glisidil Metakrilat-Metil Metakrilat-Divinil Benzen) Terpolimeri
Poli(GMA-MMA-EGDMA)	:	Poli(Glisidil Metakrilat-Metil Metakrilat-Etilenglikol Dimetakrilat) Terpolimeri
Poli(GMA-*co*-TRIM)	:	Poli (Glisidil Metakrilat- Trimetilolpropan Trimetakrilat) Kopolimeri
EDGE	:	Etilenglisidol Diglisidileter
TRIM	:	Trimetilolpropan Trimetakrilat)
GMA	:	Glisidil Metakrilat
PGMA	:	Poli(Glisidil metakrilat)
MMA	:	Metil Metakrilat
DVB	:	Divinil Benzen
NMG	:	N-Metil-*D*-Glukamin
PEUF	:	Polimer Destekli Ultrafiltrasyon
SFRP	:	Kararlı Serbest Radikal Polimerleşmesi
ATRP	:	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
H-TETA	:	1,1,4,7,10,10-Hekzakis[Heksil1,4,7,10-Tetraazadekan
RAFT	:	Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu
TEMPO	:	2,2,6,6-Tetrametilpiperidinil-1-Oksi
NMP	:	N-Metil Prolidon
HEP	:	1-[2-Hidroksietilamino] 2,3-Propandiol
R-PS	:	Polistiren (PS-DVB) Esaslı Reçine
R-PS1	:	Klorosülfonlanmış PS-DVB Reçine
R-PS2	:	N-Metil-D-Glukamin Fonksiyonlanmış R-PS1 Reçine
R-PS3	:	Propil Aminlenmiş R-PS1 Reçine
R-PS4	:	Bromlanmış R-PS3 Reçine
R-PSgGMA	:	PGMA Aşılanmış R-PS4
R-SgGMA1	:	HEP fonksiyonlu R-PSgGMA Reçine
R-GMD	:	Poli(GMA-MMA-DVB) Reçine
R-GMD1	:	N-Metil-D-Glukamin Fonksiyonlanmış Poli(GMA-MMA-DVB) Reçine
R-GMD2	:	HEP Fonksiyonlanmış Poli(GMA-MMA-DVB) Reçine
R-GME	:	Poli(GMA-MMA-EGDMA) Reçine
R-GME1	:	Diallil Amin Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-EGDMA) Reçine
R-GME2	:	Cis-dihidroksil Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA -EGDMA) Reçine

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 1.1	Elementel borun özellikleri	2
Tablo 1.2	Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri	4
Tablo 1.3	Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı	5
Tablo 1.4	Bor madeni ocakları ve yöreleri	6
Tablo 1.5	Bor tüketim alanlarının dünyadaki bölgesel dağılımı	7
Tablo 1.6	Bitkilerin bor mineraline karşı dayanıklılarına göre sulama sularının sınıflandırılması	9
Tablo 1.7	Geleneksel bağlama (sorblama), yumuşatma veya birlikte çöktürme yöntemleri ile bor giderimi	11
Tablo 1.8	Bor gideriminde kullanılan organik malzeme ve reçinelerin etkinliği	13
Tablo 1.9	Bor gideriminde kullanılan Ters Osmoz (RO), Nanofiltrasyon, Ters elektrodiyaliz (EDR) tekniklerinin etkinliği	14
Tablo 1.10	Kolorimetrik bor analizinde kullanılan reaktiflerin özellikleri..	27
Tablo 3.1	R-PS2 reçinenin bor yükleme ve geri kazanma özellikleri.....	64
Tablo 3.2	R- GMD1 reçinenin bor yükleme ve geri kazanma özellikler..	67
Tablo 3.3	R-GMD1 reçinesinin bor bağlama özellikleri	71
Tablo 3.4	R- GMD2 reçinenin bor yükleme ve geri kazanma özellikleri.	76
Tablo 3.5	R-GMD2 reçinesinin bor tutma kapasitesinin pH'a bağlılığı	77
Tablo 3.6	Tamponsuz şartlarda R-GMD2 reçinesinin bor bağlamasına yabancı iyon etkisi	78
Tablo 3.7	R- R-GME2 reçinenin bor yükleme ve geri kazanma özellikleri	82
Tablo 3.8	R-GME2 reçinesinin bor tutma kapasitesinin pH'a bağlılığı	83
Tablo 3.9	R- R-PSgGMA reçinenin bor yükleme ve geri kazanma özellikleri	92
Tablo 3.10	(R-PSgGMA1) bor bağlanmasına pH'ı etkisi	92
Tablo 3.11	(R-PSgGMA1) yabancı iyon varlığında reçinenin bor bağlama kabiliyeti	93
Tablo 3.12	Reçinelerin yapıları ve bor bağlama özelliklerinin kıyaslanması	95
Tablo 3.13	Reçinelerin bor bağlama etkinlikleri ve geri kazanılabilirlikleri	96

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	N,N-bis(2,3-dihidroksipropil) oktadesilaminle borun sıvı-sıvı ekstraksiyonu	12
Şekil 1.2	Borik asitin kuvvetli bazik anyon değiştiriciler tarafından borat anyonu şeklinde yakalanması	13
Şekil 1.3	Borik asidin 1,2- diol (visinal diol) grupları ile anyonik bor esteri oluşumu.....	15
Şekil 1.4	Borik asidin 1,2- diol (visinal diol) grupları ile nötral bor esteri oluşumu.....	15
Şekil 1.5	Çapraz bağlı PS-DVB reçinesinin hazırlanışı	17
Şekil 1.6	DVB veya EGDMA gibi çapraz bağlıyıcılarla PGMA reçinesinin hazırlanışı	18
Şekil 1.7	Amberlite IRA-743 ticari reçinesinin yapısı.....	19
Şekil 1.8	Sorbitol fonksiyonlu PS-DVB esaslı reçine.....	19
Şekil 1.9	Poli(GMA-MMA-DVB)-NMDG ve Poli(GMA-TRIM)-NMDG reçinelerinin hazırlanışı.....	20
Şekil 1.10	Kitosan-NMDG reçinesi.....	21
Şekil 1.11	GMA esaslı NMDG fonksiyonlu G1 ve G2 jellerin hazırlanışı.....	22
Şekil 1.12	Borik Asit ile Trietanolaminin kompleks yapısı (TEA-B).....	24
Şekil 1.13	Amino-bis(trimetilol metan) fonksiyonlu Poli(GMA-TRIM) reçinesinin borik asitle reaksiyonu.....	24
Şekil 1.14	İminodipropilen glikol) fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) reçinesinin hazırlanması	25
Şekil 1.15	Monool, diol, triol grubu içeren polietileniminlerin hazırlanması	26
Şekil 1.16	Amino propilen glikol fonksiyonlu ligandların hazırlanışı.....	30
Şekil 1.17	Poli(GMA) üzerinde bora seçimli iminodipropilen glikol ligandının oluşturulması ve poli(GMA) nın dışarıda sentezlenen HEP ile fonksiyonlandırılması.....	31
Şekil 1.18	Bis(propan cis 2,3 diol) Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-EGDM) reçinesinin hazırlanması.....	32
Şekil 1.19	Klasik fonksiyonel polimer ve saçaklı (hairy graft) fonksiyonel polimer topolojik yapıları.....	33
Şekil 1.20	SFRP mekanizması.....	36
Şekil 1.21	ATRP mekanizması.....	37
Şekil 1.22	RAFT Polimerizasyon mekanizması.....	37
Şekil 1.23	Aşı polimerizasyon yöntemleri.....	39
Şekil 1.24	ATRP tekniğinin topolojik gösterimi.....	41
Şekil 1.25	Wang reçinesinin 2-bromo isobutiril bromür ile	

	fonksiyonlandırılması	41
Şekil 1.26	Merrifield reçinesinin klorometil gruplarından ATRP başlatıcısıyla fonksiyonlandırılışı.....	42
Şekil 1.27	N-klorosülfon amid fonksiyonlu PS-DVB reçinesinin ATRP tekniğiyle aşılanması.....	43
Şekil 1.28	PS-DVB reçine küreleri üzerine (N-bromo sülfonamid) başlatıcı grupların getirilmesi.....	44
Şekil 3.1	Çapraz bağlı PS-DVD kürelerinin hazırlanması (R-PS).....	62
Şekil 3.2	Klorosülfonlanmış çapraz bağlı PS-DVD kürelerinin hazırlanması ve glukamin hidroklorür ile fonksiyonlandırılması (R-PS2).....	63
Şekil 3.3	R-PS2 reçinesinin bor bağlama kinetiği (1g R-PS2 reçinesi, 100ml H_3BO_3 (5.10^{-3}M) çözeltisi ile etkileştirildi)	64
Şekil 3.4	Poli(GMA-MMA-DVB) reçinesinin hazırlanması (R-GMD) reçinesi.....	65
Şekil 3.5	Poli(GMA-MMA-DVB) reçinesinin N-metil d-glukamin ile modifikasyonu (R-GMD1).....	66
Şekil 3.6	R-GMD1 Reçinesinin (1g) bor bağlama kinetiği (borun başlangıç konsantrasyonu 98ppm)	68
Şekil 3.7	Kolondaki (R-GMD1) reçinesinin (10g), bor bağlama profili (bor konsantrasyonu: 50ppm ve kolondan akış hızı: 44ml/ml)..	69
Şekil 3.8	Kolondaki bor yüklenmiş reçinenin (R-GMD1-B) (10g), 2M HCl (akış hızı: 44ml/dk) ile bordan kurtulma profili (Column elution profile)	70
Şekil 3.9	İminodipropilen glikol fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) terpolimerinin hazırlanması.....	73
Şekil 3.10	1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiolün (HEP) sentezi.....	73
Şekil 3.11	HEP'ün (IUPAC ismi:1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol) DMSO-d_6 deki ^{1}H-NMR spektrumu	74
Şekil 3.12	HEP'ün $CDCl_3$ deki^{13}C-NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.13	2-Hidroksietilamino propilenglikol (1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiolün (HEP)) Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Reçinesinin hazırlanması (R-GMD2) ve bor bağlaması (R-GMD2-B).....	75
Şekil 3.14	R-GMD2 Reçinesinin borla kompleks oluşumu (anyonik borat esteri ve nötral bor esteri oluşumu).....	77
Şekil 3.15	R-GMD2 reçinesinin bor bağlama kinetiği (1g R-GMD2 reçinesi, bor konsantrasyonu 100ppm olan 105ml H_3BO_3 çözeltisi ile etkileştirildi)	79
Şekil 3.16	Poli(GMA-EGDMA-DVB) reçinesinin hazırlanması (R-GME)	80
Şekil 3.17	Bis(propan cis 2,3 diol) Fonksiyonlu Poli(GMA-EGDMA-DVB) reçinesinin hazırlanması (R-GME2).....	81
Şekil 3.18	R-GME2 reçinesinin bor bağlama kinetiği (1g R-GME2 reçinesi, bor konsantrasyonu 105.1ppm olan 55ml H_3BO_3 çözeltisi ile etkileştirildi)	82
Şekil 3.19	PS-DVB reçine küreleri üzerine başlatıcı grupların getirilmesi..	85
Şekil 3.20	N-bromopropilsülfonamid fonksiyonlu PS-DVB mikroküreleri ne GMA' ın graft kopolimerizasyonu.....	86
Şekil 3.21	GMA 'ın N-bromopropilsülfonamid modifiye çaprazbağlı PS-DVB küre üzerine aşılanma (graft) % - zaman grafiği	87

Şekil 3.22 GMA'nın küre yüzeyindeki başlatma noktalarından ATRP tekniğiyle aşılanma kinetik eğrisi 88
Şekil 3.23 Mikroküre lerin FT-IR spektrumları (a) sülfonamid gruplu (R-PS3), (b) bromosülfonamid gruplu (R-PS4) (c) Poli(GMA) graftı PS-DVB reçine küreleri (R-PSgGMA)..... 89
Şekil 3.24 Poli(GMA) graft (sağ) edilmiş bromosülfonamid fonksiyonlu (R-PSgGMA1) (sol) PS-DVB mikro kürelerin (R-PSgGMA) SEM fotoğrafları 90
Şekil 3.25 HEP fonksiyonlu Poli(GMA) graft Reçinenin hazırlanması..... 90
Şekil 3.13 FT-IR spektrum (a) PGMA aşılanmış reçine (saçaklı polimer) (b) HEP fonksiyonlanmış saçaklı polimer 91

YENİ MULTİ-HİDROKSİ FONKSİYONLU POLİMERLERİN SENTEZİ VE SEÇİMLİ BOR BAĞLAYICI OLARAK KULLANILMASI

ÖZET

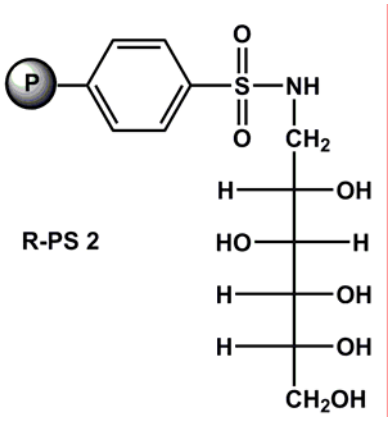
Bu tez çok sayıda hidroksi grupları içeren ve borla şelat yapan yeni polimer yapılarının elde edilmesine yöneliktir. Eser miktarda borik asit ve borat yapısında olan borun uzaklaştırılması bu maddenin bitki bodurlaştırma etkisi nedeniyle özel bir öneme sahiptir. 1960 'lı yıllarda ticari olarak üretilmeye başlanan Amberlite IRA-743 reçinesi sulu çözeltilerdeki bor konsantrasyonunu 1 ppm düzeylerine indirebilir. Ancak bu reçine rejenerasyon sırasında aktivitesini kaybettiğinden büyük çapta suyun arıtılmasında kullanılamaz. Gerçekte bor giderilmesi hala çözümlenmesi gereken zor bir problem olarak durmaktadır. Bu bakımdan yeni ve çok daha etkin bor spesifik reçinelerin geliştirilmesi elzemdir.

Burada sunulan tezin amacı borla daha etkin şelat yapabilen yeni polimerik yapıların elde edilmesidir. Borla daha iyi şelat yapan reçinelerin elde edilmesi için burada 3 farklı strateji izlenmiştir:

i) Bor spesifik reçinenin kararlılığını artırmak
ii) Borla şelat yapan yeni aminopropilen glikol ligandlarını yapıya sokmak
iii) Alışılmışın dışında polimer topolojisine sahip yeni şelatlayıcı yapılar hazırlamak

Buradaki çalışmaların bütünü 5 ayrı yayın içinde ele alınmış ve her biri çeşitli uluslararası dergilerde yayınlanmıştır.

Birinci stratejide biz borla şelat yapan ligand olarak şeker türevleri içeren PS-DVB esaslı reçinenin kararlılığını artırmayı hedef aldık (Şekil 1). Burada PS taşıyıcı ile hidroksi grupları arasında meydana gelen asit katalizli reaksiyonun ticari reçinenin geri kazanılması sırasında kapasite düşmesinin sebebi olduğu düşünülmüştür. Eğer bu yan reaksiyon engellenebilinirse ticari reçinenin kapasite kaybının önüne geçilebileceği ön görülmüştür.

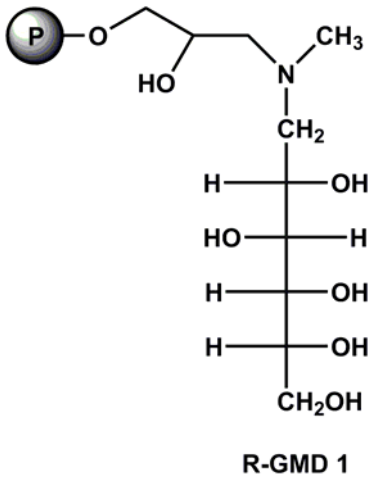


Şekil 1 : N-Metil-*D*-Glukamin Fonksiyonlu PS-DVB Reçine

Bu düşüncenin doğruluğunu kanıtlamak için bor şelatlayıcı ligand olan N-metil-D-glukamin klorosülfonlanmış PS-DVB reçine yapısına sokulmuştur. Elde edilen ve kapasitesi 2.3 $mmol.g^{-1}$ olan reçinenin asitle geri kazanımdan sonra tekrar kullanılabilir hale geldiği gösterilmiştir.

Aşikardır ki bu durumda borla şelat yapan ligand taşıyıcı polimerik yapıya sulfonamid grupları üzerinden bağlanmıştır ki buradaki sulfonamid grupları polimerin yapısındaki aromatik halkayı deaktive etmekte ve istenmeyen yan reaksiyonu önlemektedir.

Diğer bir seçenek olarak asit katalizli yan reaksiyonundan aromatik olmayan taşıyıcı polimer kullanılarak kaçınılması yolu seçilmiştir. Ve bunun için PS-DVB reçine yerine alifatik yapılı MMA-GMA-DVB terpolimeri taşıyıcı polimer olarak seçilmiş ve aynı ligand (N-metil-D-glukamin) yapıya bağlanmıştır (Şekil 2)

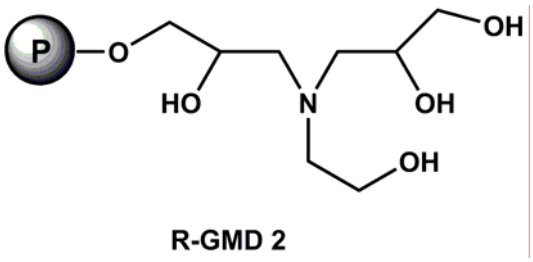


Şekil 2 : N-Metil-*D*-Glukamin Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Reçine

Bu polimerin tamponsuz koşullarda bor yükleme kapasitesinin 2.15 $mmol.g^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Bu madde kolon şartlarında da kullanılmış ve 10 mL/dk çözelti akış hızında dinamik kapasitesinin (breakthrough capacity) 0.835 $mmol.g^{-1}$ olduğu gözlenmiştir. Kolon dolgusunun tekrar kullanılabilirliğini test etmek için 20 kez yükleme ve asitle yıkama işlemleri arka arkaya tekrarlandıktan sonra kapasitesi

yeniden ölçülmüştür. Bu ölçüm sonucunda kapasitenin değişmediği gözlenmiştir ki bu sonuç ligand taşıyıcı olarak alifatik yapılı polimer kullanılması halinde kapasite kaybının önüne geçilebileceğini göstermiştir.

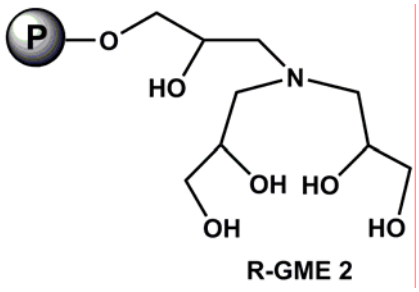
İkinci stratejide şelat yapıcı olarak şeker türevlerinin yerine yeni ligandların kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu anlamda çalışmalar başlıca azot atomu etrafında üç yada dört hidroksi grubu içeren aminopropilen glikoller üzerinde yoğunlaştırılmıştır. İlk örnekte glisidol ve etanolaminin reaksiyonundan 2-hidroksietilamino 2,3-propandiol hazırlanmış ve PGMA esaslı küresel tanecikler üzerine bağlanmıştır (Şekil 3) .



Şekil 3 :. HEP Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Reçine

Denemeler göstermiştir ki bu ligand şimdiye kadar çalışılan şeker türevleri kadar başarılı olmuştur. Bu reçinenin bor yükleme kapasitesinin teorik kapasitenin %88'i olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar açıkca göstermektedir ki borla şelat oluşturabilme yalnız şeker türevlerine has bir özellik olmayıp aminopropilen glikoller de sudan eser borun ekstraksiyonu için etkin şelat yapıcıdırlar. Geri kazanılabilir olduklarından bu polimerler şeker türevli polimerlere göre daha üstündürler. Bu sonuç bu alanda devrim niteliğinde bir yenilik olup borla şelat yapmak için çok daha etkin reçine malzemelerinin elde edilebilmesine zemin hazırlayacaktır.

Bu yaklaşımda ikinci bir seçenek olarak birbirlerine göre *cis*- konumda olan diol yapılarının 5 üyeli ve daha kararlı bor şelatları oluşturacağı düşünülmüştür. Cis-isomer yapılarının bor bağlamadaki etkisini incelemek için çalışmaların bu kısmında PGMA esaslı mikro-küreciklер diallil amin ile türevlendirilmiş ve daha sonra allil grupları OsO_4 katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile aprotik ortamda *cis*-dihidroksillenmiştir (Şekil 4).

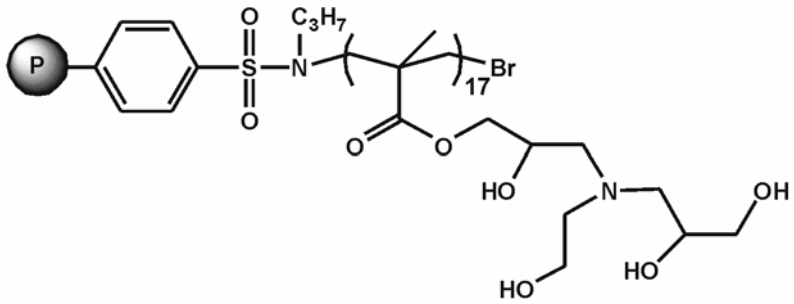


Şekil 4 : *Cis*-Dihidroksi Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-EGDMA) Reçine

Elde edilen reçinenin bor-spesifik olduğu ve borla nispeten hızlı şelat oluşturduğu görülmüştür. Ancak yüklenmiş reçineden borun (1.77 $mmol.g^{-1}$) geri kazanılmasının

çok zor olduğu ve bordan tamamen arındırılmış reçinenin ancak 4-5 kez arka arkaya asitle yıkamayla elde edilebileceği görülmüştür. Bu sonuç göstermektedir ki burada cis-diollerle bor yakalanması başarılı bir şekilde gerçekleşmekte, fakat borun asit muamelesiyle giderilmesi cis-diollerin oluşturduğu bor şelatının yüksek derecede kararlı oluşu sebebiyle zorlaşmaktadır.

Tez çalışmalarının son kısmında GMA monomeri bromosülfonamid başlatıcı gruplu PS-DVB mikro-küreleri üzerine ATRP tekniği ile aşılanmıştır. Elde edilen ve başlatıcı grup başına 17 tekrarlanan GMA ihtiva eden reçine bor şelatlayıcı ligand taşıyıcısı olarak kullanılmıştır. Daha sonra 2-hidroksietilamino propan 2,3-diol ligandı serbestçe sallanan PGMA aşı zincirlerine epoksi grupları üzerinden bağlanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5 : HEP Fonksiyonlu PS-*g*-PGMA Reçine

Görülmüştür ki ele geçen polimerik yapı daha once elde edilmiş olan bor şelatlayıcısı polimerlerden çok daha üstündür. Öyle ki bu polimerin bir gramıyla 100 mL çözeltideki eser bor (100 ppm) 2 dakikadan daha kısa bir temas süresi içinde tamamen giderilebilmektedir.

Ayrıca gerek bor yüklenmesi gerekse asit muamelesi ile salıverilmesi yüzeyde ligandları taşıyan tanecik halindeki alelade polimerlerle kıyaslandığında olağan üstü hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Sonuç olarak böylesi bir polimer yapısı sallanan aşı zincirlerinin esnekliği nedeniyle borik asitle hızlı bir şekilde şelat oluşmasını sağlamaktadır. Burada hem borla yükleme hemde geri kazanım aşı zincirlerinin kısmi hareketliliği nedeniyle hızlandırılmakta ve bu şartlarda borla reaksiyon adeta homojen reaksiyon haline gelmektedir.
Önemle belirtmek gerekir ki burada deneysel olarak bulunan bor yükleme kapasitesi (3.2 $mmol.g^{-1}$) teorik kapasiteye eşittir ki bu sonuç polimerik ligandın etkinliğinin % 100 olduğu anlamına gelmektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda borla şelat oluşumu esnasında çapraz bağlanma meydana gelmediğini göstermiştir. Çünkü her asılı ligandın yapısındaki hidroksi gruplarının sayısı boru nötral bor esteri veya 4 bağ içeren borat halinde bağlamaya yeterli olmaktadır. Borun koordinasyonunu tamamlamak için diğer zincirlerden hidroksi gruplarının katkısına gerek kalmamaktadır. Bu teorik kapasiteyle deneysel kapasitenin eşit olmasına sebep olmakta yani ligandların tamamı borla yüklü hale gelmektedir.

SYNTHESIS OF NEW MULTI-HYDROXY FUNCTIONAL POLYMERS AND THEIR USAGE AS BORON BINDER

SUMMARY

This thesis deals with design of new boron chelating polymers with multi-hydroxy functions. Removal of trace boron in boric acid or in borate form is of special importance due to its plant stunting effect. The boron specific resin, Amberlite IRA-743 commercialized in 1960's is able to reduce boron concentrations as low as 1 ppm. However this resin suffers from the activity loss in regeneration steps and can not be used in large scale water treatments. In fact boron removal is still a challenging problem to be solved and development of new efficient boron-specific resins is essential.

The goal of the present thesis is design of more efficient boron chelating polymer resins. Three different strategies were followed to attain better chelating resins:

i) improvement stability of the boron specific resin.
ii) introducing aminopropyleneglycoles as new boron chelating ligands.
iii) design of new chelating architectures with unusual topologies.

Our all study has been subjected in five different articles published in various international journals.

In the first strategy, we have targeted to improve stability of PS-DVB resins possessing typical sugar derivatives as boron chelating ligand. It was concluded that, acid catalyzed reaction between PS backbone and hydroxy functions of the ligand is responsible faor the capacity loss while regeneration of the commercial resin. If this side reaction is suppressed the capacity loss will be avoided. To prove this consideration, the boron chelating ligand N-methyl-*D*-glucamine was introduced to chlorosulfonated PS-DVB resin. The resin with 2.3 $mmol.g^{-1}$ boron loading capacity was demonstrated to be reusable after regeneration by acid treatment (Figure 1).

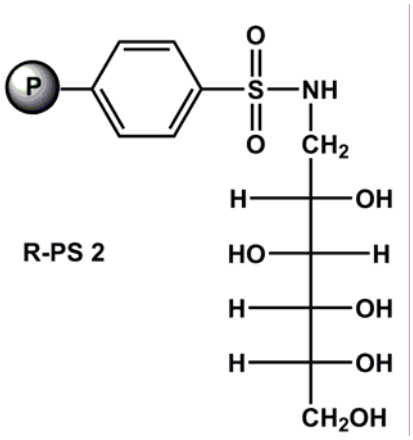


Figure 1 : N-Methyl-*D*-Glucamin Functional PS-DVB Resin

Obviously boron chelating ligand in this case is being anchored via sulfonamide group which deactivates the aromatic nucleus in trunk polymer and prevents the side reaction. Alternatively the acid catalyzed side reaction was avoided by using non-aromatic carrier polymer and the same chelating group was immobilized onto MMA-GMA-DVB terpolymer beads instead of PS-DVB resin (Figure 2).

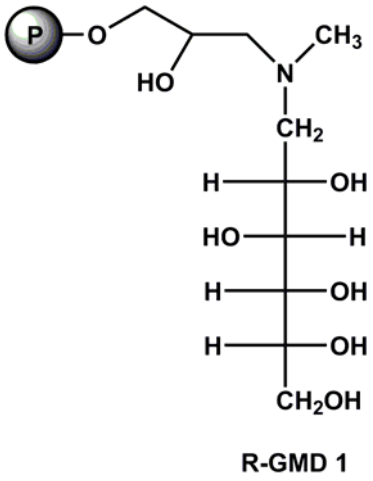


Figure 2 :. N-Methyl-*D*-Glucamin Functional Poly(GMA-MMA-DVB) Resin

This polymer showed a boron uptake capacity of 2.15 $mmol.g^{-1}$ in non-buffered conditions. This material was also employed in column process and showed a breakthrough capacity of 0.835 $mmol.g^{-1}$ in 10 mL/min of effluent rates. In order to inspect regenerability of the packing material, the column was subjected to repeated sorption – desorption experiments. Fortunately no capacity loss was detected after 20 cycles of sorption – desorptions. This study revealed that the capacity loss is being avoided by using aliphatic polymer as ligand carrier.

In the second strategy, the sugar derivatives were replaced with new boron chelating ligands. In this respect we have focused mostly on aminopropylene glycols with three or four hydroxy groups around the nitrogen atom.

In the first example 2-hydroxyethylimino 2,3-propandiol was prepared by action of glycidol to ethanolamine and this was tethered onto PGMA based spherical beads (Figure 3).

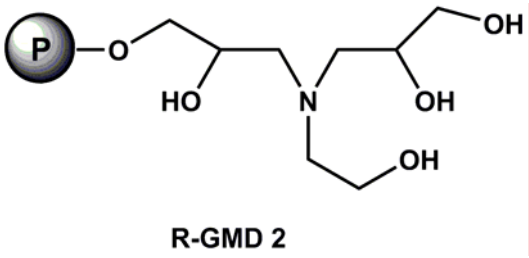


Figure 3 : HEP Functional Poly(GMA-MMA-DVB) Resin

Experiments showed that this ligand is as successful as the sugar derivatives studied so far. Boron loading capacity of the resin is 88 % of the theoretical capacity.

The results clearly indicated that, boron chelating ability is not confined only to sugar derivatives and aminopropylene glycols are also efficient chelators for extraction of trace boron from aqueous solutions. Being regenerable these chelating polymers are superior to common boron chelating polymers with sugar functionalities. Apparently, this evidence is revolution in this area and allows designing of more efficient boron chelating resin materials.

In the second variant of this approach, it was concluded that if 1, 2-diol functions in this ligand are in *cis*- position with respect to each other, the ligand will form more stable boron chelates with five-membered rings. To investigate effect of *cis*-isomers of aminopropylene glycole functions in this part of our study, PGMA based micro-spheres were modified with diallylamine and allyl groups were then cis-dihydroxylated with hydrogen peroxide using OsO_4 as the catalyst in aprotic medium (Figure 4).

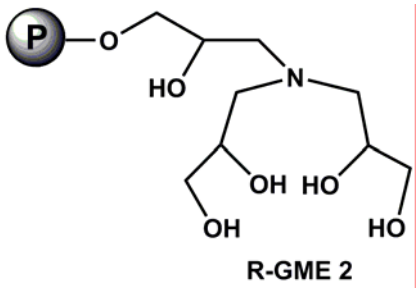


Figure 4 : *Cis*-Dihydroxy Functional Poly(GMA-MMA-EGDMA) Resin

The resulting resin was shown to be boron specific and relatively rapid in chelating with boron. However recovery of the boron loaded (1.77 $mmol.g^{-1}$) was very difficult and boron-free polymer could be obtained only after 4-5 times of repeated acid treatments. This implies that, boron uptake by *cis*-diols is performed successfully, but splitting of boron by acid leaching becomes difficult due to high stability of the boron chelate formed by *cis*-diols.

In the last part of the thesis, GMA was polymerized from bromosulfonamide initiator groups on solid PS-DVB micro-spheres by ATRP methodology. The resulting hairy polymer with 17 GMA repeating units per initiation site was employed as carrier for

boron chelating ligands. 2-hydroxyethyleamino propane 2,3-diol was then immobilized on dangling PGMA graft chains via ring opening of the oxiran functions involved (Figure 5).

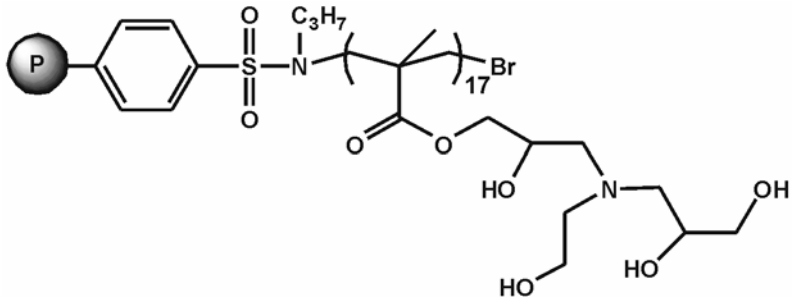


Figure 5 :. HEP Functional PS-*g*-PGMA Resin

It was shown that the resulting polymer is superior to previous chelating polymers in boron uptake, so that complete removal of trace boron (aprox. 100 ppm) from aqua solution is achieved in contact times less than 2 min by 1 g of the polymer sample.

Moreover the boron loading and releasing by acid-washing were shown to be extremely rapid comparing with those of ordinary bead materials with surface ligating groups.

As a result such a polymer topology provides a rapid chelating with boron due to flexibility of dangling graft chains. Both sorption and desorption of the boron are accelerated by partial mobility of the graft chains and the reaction with boron becomes nearly homogenous in these conditions. It is important to note that, the theoretical and experimental capacities (3.2 $mmol.g^{-1}$) of boron loading are equal which imply a hundred percent efficiency of this material.
These results also implied that no crosslinking occurs between the graft chains while chelating with boron. Because the number of hydroxy functions in each pendant ligating group is sufficient to held boron as neutral boron esters or tetra-coordinated borate ester form. No additional hydroxy group is required from other chains to fulfill coordination of boron. Due to this fact theoretical and experimental capacities become equal. In another words all the ligating groups are occupied by boron in the sorption process.

It is also important to note that this strategy can be extended to other functionalities for immobilization of various catalysts and enzymes to attain unusually high reaction rates.

1. GİRİŞ

Etkin ayrım tekniklerindeki gelişmeler, çevre ve ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bilinen iyon değiştiricilerin seçimli olmayışı, şelat yapabilen yeni tip polimerlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür seçici reçineler, belirli deneysel koşullarda kompleks veya şelat yapan polimerlerdir ve özellikle tek çeşit iyon ile etkileşirler [1]. Bunların ilk örneklerinden biri Skogseid [2] tarafından bulunan dipikrilamin grupları ile fonksiyonlanmış polistiren bazlı reçinelerdir ve potasyum iyonuna seçicidir.

Borik asit veya borat tuzları suda kolay çözündüklerinden yüzey ve yeraltı sularına karışarak kirlenmeye yol açarlar [3]. Birkaç ppm borun varlığı bitki büyümesini engellediğinden [4], sulardaki bor kirliliği oldukça önemli bir çevre problemi meydana getirmektedir. Mikroelektronik endüstrisinde, yarıiletkenlerin yüzeylerinin temizlenmesinde ve pürüzlendirme proseslerinde kullanılan suyun bor içermemesi gerektiğinden bu endüstri dallarında kullanılacak suyun bordan tamamen arındırılması konusundaki çalışmalar gittikçe artmaktadır [5, 6].
Bora seçimli ilk ticari reçine, 1960' lı yıllarda piyasaya sürülmesine rağmen eser düzeydeki borun büyük miktarlardaki sulama ve içme sularından giderilmesi günümüzde de halen çözümlenmesi gereken bir problem olarak ortada durmaktadır. Daha ileride de belirtileceği gibi bunun nedeni bu ticari reçinenin birkaç kere geri kazanımdan sonra aktivitesini kaybetmesidir.

1.1 Bor Elementi

Bor elementi, ondokuzuncu yüzyılın başlarında, Fransız Joseph Lois Gay-Lussac ve Louis Jacques Thenarad ile İngiliz Sir Humphrey Davy'nin çalışmaları sonucu keşfedilmiştir.

Oksijenle bağ yapmaya yatkın olduğundan bor elementel halde doğada bulunmayıp yerkabuğunda oksijen bileşikleri halinde bulunmaktadır. Basitten karmaşığa, çok

sayıda değişik molekül yapılı olabilen bu bor-oksijen bileşiklerine "borat" adı verilmektedir. İşte bu özelliğinden dolayı borun, tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır [7].

Periyodik tablonun üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementinin, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu (^{10}B: %18,98 ve ^{11}B: %81,02) [8] mevcut olup ortalama atomik kütlesi 10.81 g/mol 'dür [9] (Tablo 1.1). Bor doğal olarak iki kararlı izotopa sahiptir

Doğadaki tüm bileşiklerinde borun oksidasyon basamağı (+3) 'dür. Aynı periyotta bir alt sırada yer alan aluminyumun aksine bor, doğada üç değerlikli katyon halinde bulunmaz. Ancak daima oksijen ile bağ yapmış halde bulunur [10]. Ayrıca bor küçük atom çapı ve yüksek iyonlaşma potansiyeli nedeniyle aluminyumun aksine sadece kovalent bağ oluşturmaktadır [11]. Normal olarak borun koordinasyon sayısı 3 veya 4 olabilmektedir [10]. Borik asit ve tuzlarında bor, üç oksijen atomu ile bağ yaptığından 3 koordinasyon sayısına sahiptir. Benzer şekilde bor triflorürün (BF_3) de koordinasyon sayısı 3 'dür. Tetrafloroborat anyonunda (BF_4^-) ise, bor 4 flor atomu ile birleşmiş olup koordinasyon sayısı 4 olmaktadır.

Tablo 1.1 : Elementel Borun Özellikleri

Sembolü	B
Atom Ağırlığı	10.81
Elektron Düzeni	$1s^2 2s^2 2p^1$
Yoğunluğu	2.33 gr/cm^3
Erime Noktası	2200 ^{0}C
Kaynama Noktası	2250 ^{0}C
Doğal izotopları	^{10}B (%18,98) ve ^{11}B (%81,02)
Sertliği	9.3 (Mohs ölçeğine göre)
İyonlaşma potansiyeli	i = 13.0

Doğada nisbeten ender olarak bulunan borun yerkabuğundaki miktarı 10 ppm'den daha azdır [12], yerküredeki ortalama dağılımı ise 3 ppm'dir.

Borun kaynağı yalnızca bor içeren mineraller olmayıp denizlerde ve kaynak sularında da çözünmüş halde bor mevcuttur. Bor, sularda genellikle borik asit ($B(OH)_3$)veya alkali metal boratları halinde bulunur. pH değerinin 8,7 den küçük olması halinde, sularda $B(OH)_3$ halinde bulunur. Bu pH'nın üstünde ise borat formu

daha baskındır. Bor kil mineralleri tarafından tarafından borat halinde yani pH değerinin 8,7 büyük olması durumunda adsorplanabilmektedir [13].

Yeryüzündeki suların bor içeriği bölgeden bölgeye [14], mevsimden mevsime değişmekle birlikte deniz suyunda 4.52 ppm [15], tatlı sularda 0.01 ppm [16, 17] nehir ve akarsularda 0.01-0.02 ppm sedimenter sularda 0.2 ppm [18], jeotermal sularda 0.005-2000 ppm ve tuz gölleri ve boraks göllerinde 0.5- 9000 ppm konsantrasyonlardadır [16, 17].

Bor sularda borik asit ve boratları şeklinde bulunmaktadır. Denizlerde ortalama 4-6 ppm kadar bulunan borun deniz hayvanlarını etkilemediği, ancak daha yüksek konsantrasyonlarda zarara neden olabildiği bilinmektedir. Karadeniz'de bor miktarı 2 ppm düşerken Akdenizde ise 10 ppm'e yükselmektedir. Okyanuslarda çökelmiş çamur tortuları ise 100 ppm civarında bor içerirken, nehirlerde bu miktar 0.02-2 ppm arasındadır. Van gölündeki bor miktarı ise 68 ppm'dir.

Endüstri ve evsel atık sulardaki bor miktarı 5.5 ppm'e kadar yükselebilmektedir. Bu sulardaki anyonik deterjan ile bor arasındaki paralelik, bor kaynağının çamaşır tozlarında ağartıcı olarak kullanılan sodyum perborat olduğunu göstermektedir. Kömür kullanılarak buhar üretilen tesislerden ve bor madenlerinden açığa çıkan kirli sularda, yüksek konsantrasyonda bor bulunur. Jeotermal suların borca zengin sular olduğu bilinmektedir. Örneğin, Yeni Zelanda'da termal olarak yerden çıkan buharların içerdiği bor miktarı, borik asit cinsinden 0.2-100 ppm, İtalya Toskana'da 150-500 ppm, Doğu Kazakistanda 500-1000 ppm'dir .

Kimyasal analizler ve izotopik etiketleme yöntemleriyle yapılan araştırmalar jeotermal sulardaki borun büyük bir kısmının kayaçlardan yıkanarak geldiğini göstermiştir [19, 20]. Başka bir deyişle, jeotermal suların bor konsantrasyonu, rezervuar kayaçlarla çözeltilerin etkileşimine bağlıdır. Diğer taraftan, Wedepohl jeotermal sulardaki bor artışının magmatik kökenli olabileceğini öne sürmüştür [12]. Yüksek sıcaklıklarda yeryüzüne fışkıran su buharındaki bor direkt olarak atmosfere karışırken, suyun karada kalan kısmı bor minerallerini oluşturabilir. Magmatik kayaçlardaki bor miktarının yüksek oluşu (102-103 ppm) bu düşünceyi doğrulamaktadır [21, 22].

1.2 Bor Mineralleri

Yeryüzündeki borat yataklarının yaklaşık 30 milyon yıl önceki (neojen) dönemde oluştuğu bilinmektedir. Dünyamızın en büyük bor yataklarının, göllerden çökelmeyle meydana geldiği düşünülmektedir. Güney Amerika'nın volkanik olarak etkin bölgelerindeki sıcak su kaynaklarından borat çökelmesi bu düşünceyi desteklemektedir.

Ayrıca, ABD'de keşfedilen ilk boraks cevheri de yine aktif volkanik bir bölge olan California eyaletindeki Clear Gölü yakınlarındaki sıcaksu kaynakları civarında bulunmuştur. Ancak şimdiye kadar tespit edilen en yaşlı bor yataklarının en fazla 30 milyon yaşında olması, bu sürenin bunların üzerlerinin başka kayaç tabakaları tarafından örtülmesine yetmemesi yukardaki tezin doğru olmayabileceğini göstermektedir.

Doğada 230 civarında farklı bor minerali bulunmasına rağmen, bunların ekonomik değere sahip rezervler meydana getirdikleri bölgeler sayılıdır. Bu minerallerden ticari öneme sahip olanlar Tablo 1.2'de görülmektedir. Bunlardan boraks ve kernit mineralleri sodyum borat içerir, üleksit ve probertit ise sodyum ve kalsiyumun karışık boratıdır. Bunlara ilaveten kalsiyum borat yapılı kolemanit ve pandermit ile kalsiyum-magnezyum borat içeren hidroborasiti ve doğal bir borik asit ürünü olan sassoliti de ticari açıdan önemli bor mineralleri olarak belirtmek gerekir.

Tablo 1.2 : Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri ve Bileşikleri [23].

Mineral/bileşik adı	Kimyasal formül	B_2O_3 içeriği, %
Mineraller		
Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11} . 5 H_2O$	50.8
Üleksit	$NaCaB_5O_9 . 8 H_2O$	43.0
Bileşikler		
Boraks Dekahidrat (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$	36.5
Boraks Pentahidrat	$Na_2B_4O_7 . 5 H2O$	48.8
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$	69.12
Borik Asit (Sassolit)	H_3BO_3	56.4
Sodyum Perborat Tetrahidrat	$NaBO_3.4H_2O$	23.45
Sodyum Perborat Monohidrat	$NaBO_3.H_2O$	34.88
Bor Oksit	B_2O_3	100.00

Ülkemiz, yukarıda saydığımız ticari öneme sahip kolemanit, boraks ve üleksit minerallerini içeren yataklara sahiptir. Ülkemiz dışında ABD; Güney Amerika'da Arjantin, Bolivya, Peru, Şili; Çin ve Rusya gibi ülkelerde de bor mineralleri bulunmaktadır. Ancak Ülkemiz, dünyadaki bor rezervlerinin yüzde 60'dan fazlasına sahiptir.

Dünyada işletilen ve tahmin edilen bor madeni rezervlerinin B_2O_3 miktarlarına göre dağılım yüzdeleri aşağıdaki Tablo 1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3 : Dünya Bor (B_2O_3) Rezervi Dağılımı [24-26]

Ülke	Görünür		Muhtemel	Toplam		Görünür Ekonomik Rezerv Ömrü (Yıl)	Toplam Rezerv Ömrü (Yıl)
	milyon ton	%	milyon ton	milyon ton	%		
Türkiye	375	66.3	483	858	58.2	240	412
ABD	60	10.6	149	209	14.2	33	76
Kazakistan	54	9.5	82	136	9.2	28	75
Rusya	28	5.0	112	140	9.5	16	78
Çin	27	4.8	9	36	2.4	17	23
İran	1	0.18	1	2	0.14	1	1
Sırbistan	3	0.53	0	3	0.20	2	2
Şili	8	1.41	33	41	2.8	1	6
Bolivya	4	0.71	15	19	1.3	3	12
Peru	4	0.71	18	22	1.5	3	14
Arjantin	2	0.35	7	9	0.61	1	6
TOPLAM	566	100	909	1475	100	349	711

Ülkemizdeki borat yatakları Batı Anadolu'da, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı yönünde yaklaşık olarak 300 km, kuzey-güney yönünde yaklaşık 150 km'lik bir alan içinde, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek, Susurluk-Sultançayırı, Kütahya-Emet ve Eskişehir-Kırka yörelerinde bulunmaktadır.

Bor madenleri Türkiye'nin özellikle kuzey batı bölgelerinde bulunmaktadır. Türkiye'de bu güne kadar işletilmiş bor madeni ocakları ve bulundukları yöreler Tablo 1.4'de gösterilmiştir. Bor madenlerini ve bor rafinasyon tesislerini devlet adına Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü işletmektedir.

Tablo 1.4: Bor Madeni Ocakları ve Yöreleri

İl	İlçe-Yöre	Mineral	Rezervler (milyon ton) (brüt ağırlık)	Rezervler (milyon ton) (B_2O_3 içeriği)
Balıkesir	Susurluk	Kolemanit ve Uleksit	576	167
	Bigadiç			
	Sındırgı		49	14
	Küçükler			
Kütahya	Emet	Kolemanit	835	225
Bursa	Kestelek	Kolemanit	7.5	2
Eskişehir	Kırka	Tinkal	604	156

1.2.1 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Eski çağlardan beri boratların değişik yararları olduğu ve kullanıldığı bilimektedir. O dönemlerde, kuyumcular gümüş ve altının işlenmesinde karışımın erime noktasını düşürmek amacıyla boraksı kullandıkları bilinmektedir. Bugün de analitik kimya laboratuvarlarında uygulanan alkali eritiliş adı verilen proseste boraks yine erime sıcaklığını düşürmek ve homojen karışım elde etmek amacı ile kullanılmaktadır.

Günlük hayatımızda bor dezenfaktan olarak ve perborat halinde deterjan bileşimlerinde kullanılmaktadır. Endüstride özel camların üretiminde ve ısıya dayanıklı cam elyafların üretiminde büyük ölçeklerde kullanılmaktadır. Bunlardan başka seramiklerde sır malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tablo 1.5'de dünyada nerelerde hangi alanlarda bor kullanıldığına ilişkili bilgiler görülmektedir.

Bu tabloya bakılacak olursa toplam bor tüketiminin %42'si cam sanayisinde (izolasyon ürünü, cam yünü, tekstil fiberglas, ısıya dayanıklı malzemeler olarak), ortalama %11'i seramik endüstrisinde (cila, sır amaçlı), %18'i temizlik malzemeleri üretiminde ve %4'ü ise tarımsal gübre üretiminde kullanılmaktadır [26].

Bor kimyasındaki gelişmeler borun kullanım alanlarının da hızla gelişmesine sebep olmuştur. Şüphesiz bu kullanım alanları gelecekte daha da artacaktır [27].

Tablo 1.5: Bor Tüketim Alanlarının Dünyadaki Bölgesel Dağılımı (1000 ton B_2O_3, 1998) [24, 25].

Bölge	Cam	Seramik	Tarım	Deterjan	Diğer	Toplam	%
K.Amerika	186	13	17	21	84	421	28
Latin Amerika	87	37	14	5	37	177	12
Batı Avrupa	159	69	14	242	208	692	46
Doğu Avrupa	40	12	2	8	16	78	5
Asya/Pasifik	69	30	11	4	30	141	9
Afrika/Ortadoğu	1	1	0	0	0	2	0.1
Toplam	642	162	58	280	377	1511	
% Toplam	42	11	4	18	25		

1.3 Bor ve Çevre

Yakın zamanlara kadar bitkiler hariç borun canlı organizmaya zararlı bir etkisi olmadığı zannediliyordu. Fakat 1993 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki borun üst sınırını 0.3 mg/L olarak belirlemişken 2000 yılında 0.5 mg/L olarak verilmiştir [28]. Bu üst sınır ülkeden ülkeye değişiklik göstermekte olup Avrupa Birliğinde 1998 de belirlenen üst limit 1 mg/L kadardır [29]. Yeni Zellanda [30] ve Kanada [31] da ise bu üst sınırlar sırasıyle 1.4 ve 5 mg/L olarak belirlenmiştir.

Yakın zamanda, Parks ve Edwards tarafindan yayınlanan makalede Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansının boru kirleticiler sınıfına dahil ettiği görülmektedir [32, 33]. Bu kurumun bor ile ilgili 1992 yılında yayınlanan raporunda içme sularındaki borun üst sınırını 0.6 mg bor/L olarak belirlemiştir [34-36].

Su içerisinde çözünmüş olan bor iyonunun en büyük olumsuz etkisi tarım üzerinde görülmekle beraber, içme ve kullanma suyunda, su ürünleri üzerinde ve hayvan sulamasında da çeşitli zararları saptanmıştır [37].

Bitkilerin gelişmesi için ppb konsantrasyonlarında bor gerekli olmasına rağmen bu konsantrasyon birkaç ppm seviyesine yükseldiğinde bitkiler için son derece zararlıdır [23].

Sulama suyundaki bor derişiminin yüksek olması durumunda, bitki yaprağında sararma, yanma, yarılmalar olmakta ve büyüme hızının yavaşlamaktadır. Bu etki borun bodurlaştırma etkisi olarak bilinir.

Bor'un topraktaki yüzdesi sudakinden daha fazla olduğundan bor kirliliğinin yağmur ve sulama suları ile ortadan kalkması uzun yıllar gerektirmektedir. Borun toprakta birikmesinin ve nisbeten kalıcı olmasının nedeni topraktaki kil ve metal oksitler üzerinde borun adsorplanmasıdır. Burada meydana gelebilen metal boratların çözünürlüklerinin az olması borun toprakta kalıcı olması sonucunu doğurmaktadır. Nitekim denemeler göstermiştir ki bor derişimi 0. 5 mg/L olan su ile sulanan toprakta biriken bor miktarı litrede 4 miligramlara ulaşabilmektedir.

Günlük hayatta beslenme ile meyve ve sebzelerden günde 10-20 mg kadar bor vücuda girmektedir. Yiyecek ve içeceklerle vucuda giren borun % 90'dan fazlası idrarla atılırken geri kalan kısmı kemik, tırnak, saç, dişler, kıllar; karaciğer ve dalak gibi organlarda birikir.

Borun yüksek dozlarda alınmasının insanlarda kusma, ishal, baş dönmesi, titreme gibi zehirlenme gibi endikasyonlara yol açtığı ileri sürülmüştür. Uzun sürede deride döküntü, karaciğer, böbreklerde anormallikler görülebilmektedir [38].

Ülkemizdeki yeraltı sularının bazı bölgelerde 30 ppm'lere kadar bor içermesi nedeniyle bu bölgelerde yetiştirilecek bitkilerin bora dayanıklılıklarının belirlenmesi ve bu yönde bir tarım politikası uygulanması gelecekte önem kazanacaktır.

Tablo 1.6'da şimdiye kadar dayanıklılıkları test edilmiş bitkiler ve bunların dayanıklı oldukları bor konsantrasyonun tavan değerleri görülmektedir.

Borun yukarıda belirtilen bitkiler üzerine ani etkisinin yanısıra toprakta birikerek çoraklaştırması çevreye olan kalıcı etkisi sözkonusudur [39, 40]. Bu yolla borla kirlenmiş toprak tarım dışı hale gelmektedir ki bu nokta ülkemiz için önem taşımaktadır.

Tablo 1.6 : Bitkilerin Bor Mineraline Karşı Dayanıklıklarına Göre Sulama Sularının Sınıflandırılması

Sulama Suyu Sınıfı	Sulama Suyundaki Bor Konsantrasyonu (mg/L)		
	Duyarlı Bitkiler [1]	Orta Derecede Dayanıklı Bitkiler[2]	Dayanıklı Bitkiler[3]
I	0.33'ten az	0.67'den az	1.0'den az
II	0.33-0.67	0.67-1.33	1.00-2.00
III	0.67-1.00	1.33-2.00	2.00-3.00
IV	1.00-1.25	2.00-2.50	3.00-3.75
V	1.25'ten fazla	2.50'den fazla	3.75'den fazla

[1] : Örnek : ceviz, limon, incir, elma, üzüm ve fasulye
[2] : Örnek : arpa, buğday. mısır, yulaf, zeytin ve pamuk
[3] : Örnek : şeker pancarı, yonca, bakla, soğan, marul ve havuç

Ülkemizde bor kirlenmesin en fazla görüldüğü alan bor madenlerinin ve işletmelerinin yer aldığı Balıkesir ilindeki Simav çayının sulama havzasındaki tarım alanıdır. Şu anda bu bölgede 95000 hektardan fazla alan tamamen çorak hale gelmiştir. Jeotermal kaynakların fazla olduğu Ege bölgesi bor kirliliğinin tehdit ettiği ikinci alandır. Kuraklık ve aşırı yeraltı suyu kullanımının ilave olumsuz etkilerinin de katkısıyla Gediz ve Aşağı Büyükmenderes ovalarındaki sondaj kuyularında bor konsantrasyonunun yıldan yıla arttığı DSI tarafından rapor edilmiştir [40]. Bunlara ilaveten deterjan ve kozmetik ürünlerinin bileşimlerinde bulunan perboratların suya karıştıkları düşünülürse bor kirlenmesinin yıldan yıla gittikçe artacağı ortaya çıkmaktadır [41].

1.4 Suyun Bordan Arındırılması

Çevre kirliliğinin önlenmesi için atık sulardaki borun giderilmesi önem taşımaktadır. İçme ve atık sulardan bor uzaklaştırılması ile ilgili yöntemleri şu sekilde sınıflayabiliriz [33].

1. Çöktürme
2. İnorganik bileşikler üzerinde Adsorpsiyon
3. Sıvı sıvı ekstraksiyonu
4. İyon değiştiriciler
5. Membran Filtrasyon Yöntemleri
6. Bor Spesifik Reçineler

1.4.1 Çöktürme

İçme suyu veya atık suların iyleştirilmesinde boratların direk çöktürülmesi en eski uygulanan yöntemlerden bir tanesidir. Dean tarafından 1987 'de $Mg_3(BO_3)_2$ oluşumuna dayanan bir proses önerilmişse de bu bileşiğin sudaki çözünürlüğü zannedildiği gibi çok düşük olmayıp düşük bor konsantrasyonlu suların arındırılmasına uygun değildir [42]. Daha az çözünürlüğe sahip olan Ca-borat oluşumuna dayanan çöktürme yönteminde litreye 10 g jips ilavesiyle bor konsantrasyonlarının 1 mg/L düzeylerine indirilebildiği öne sürülmüştür. Fakat bu işlemde bordan arındırılmış suya $CaSO_4$ ilave edilmiş olması bu yöntemin olumsuz yönüdür.

Recepoglu ve Beker'in 1991'deki çalışmalarında aktif aluminanın kireç, CaO veya MgO ile birlikte kullanılması halinde 1-10 g/L borat içeren sulu çözeltideki borun ancak %60-80 kadarının çöktürülebilineceği gösterilmiş, bu yolla içme suyu kalitesindeki suyun asla elde edilemiyeceği anlaşılmıştır [43].

Diğer taraftan borun $Fe(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$ oluşturularak birlikte çöktürülmesi ile mol başına 0.3-3 mol borun uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir [44].

Bütün bunlar ve benzeri çalışmalar çöktürme yönteminin ancak konsantre çözeltiler için kullanılabileneceğini ve bu yolla borun tamamen giderilemiyeceğini ortaya koymuştur. Çöktürme için kullanılan kimyasalların önemli bir kısmının suda kalacağı düşünülürse bu yöntemin pek de avantajlı olmadığı anlaşılmaktadır.

1.4.2 İnorganik Bileşikler Üzerinde Bor Adsorblanması

İnorganik adsorbanların ucuz oluşu bor giderilmesinde kullanılmalarını cazip hale getirmektedir. Kolayca anlaşılabileceği gibi burada önemli olan adsorbanın birim kütlesi başına ne kadar borun tutulacağıdır. Çoğu adsorbanlar için pH 6-9 aralığının uygun olduğu ve borik asidin asit sabitinin pKa: 9.24 olduğu göz önüne alınınrsa, bu pH aralığında borat anyonu şeklinde yüzeyde adsorbe edildiği anlaşılmaktadır.

Ancak özellikle jeotermal sulardan borun $Mg(OH)_2$ veya doğal mineral olan bauxite ile arındırılmasında litre başına 100 mg kadar adsorbanın silikanın çöktürülmesinde

harcandığı ve ancak fazlasının borat adsorpsiyonunda işe yaradığı dikkate alınırsa bu yöntemin çok da etkin olmadığı anlaşılmaktadır [43].

Bunlardan başka demir(III)oksit ve aluminyum oksit ayrı ayrı ve birlikte adsorban olarak kullanılmış (40-100 mg/L), fakat bu yollarla da etkin bir bor arıtımının mümkün olmadığı görülmüştür [45].

Bu çalışmalar göstermiştir ki anorganik adsorbanların en etkili olanı yalnz başına $Mg(OH)_3$ veya bunun $Ca(OH)_2$ ile karışımıdır. Şartlar iyi ayarlandığı taktirde bu yolla borun 0.2 mg/L düzeylerine indirilebileceği ortaya konmuştur [4].

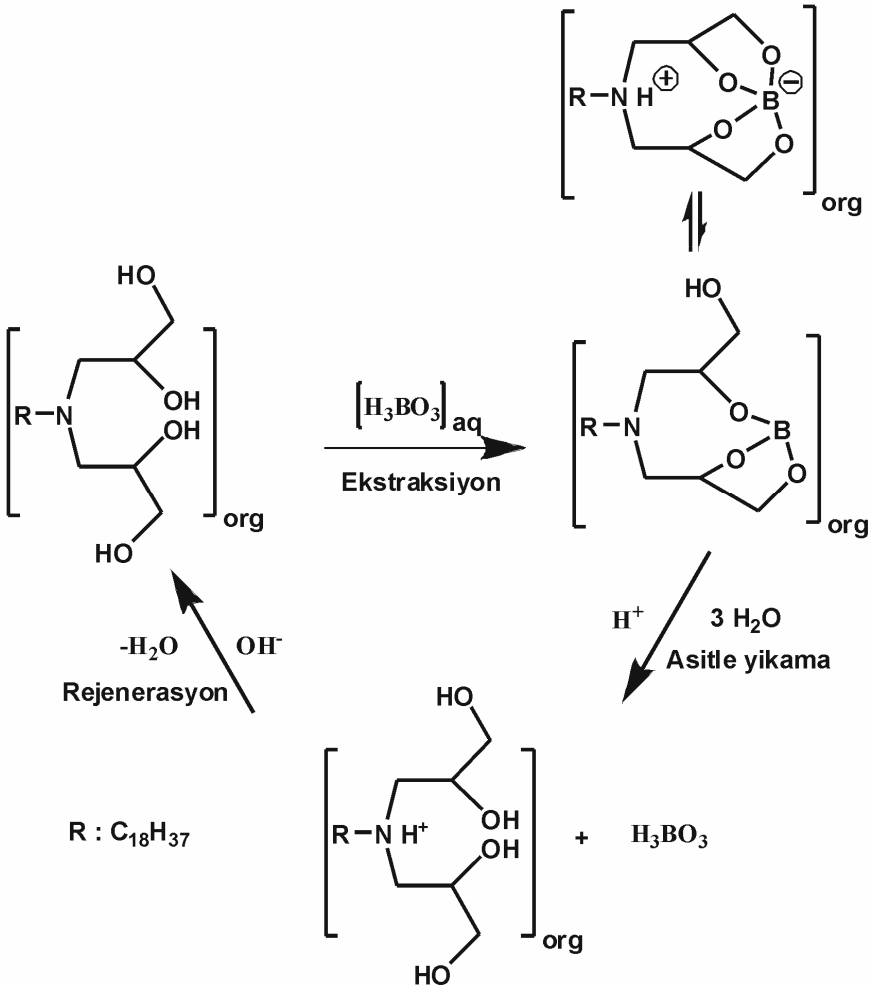
Burada söz edilen ilk iki yöntemle ilgili litaratür çalışmaları Tablo 1.7'de özetlenmiştir.

Tablo 1.7: Geleneksel Bağlama (Sorblama), Yumuşatma veya Birlikte Çöktürme Yöntemleri ile Bor Giderimi

Yöntem	Suyun kaynağı	Kütle veya yüzde (%) giderim	Kaynak
Yumuşatma (Softening)	Deniz suyu	Önemsiz	[46]
	Atık su	0	[4]
	1.2 mg/L B içeren atık su	50	[47, 48]
Alum/Ferrik Koagülasyon	Atık su	0	[4]
	Bilinmeyen	90	[49]
	0.5 mg/L fazla B içerikli içme suyu (İngiltere)	<28	[50]
	Kirli su	0	[4]
	Deniz suyu	<4	[51]
Koagülantlar	5 g/L B içeren sentetik su	Az yada hiç	[52]
Koagülasyon	4 sertlikte su (İngiltere)	28	[50]
Diğer Sorbentler Bauxite	Bilinmeyen	50	[53]
MgO	Sentetik kirli su >100 mg/L B	50-90	[54]
	Sentetik su >20 mg/L B	50-60 50	[47]
Anorganik Sorbent	36 mg/L Sülfat ve 1.5 mg/L B	1	[47] [55]

1.4.3 Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi borik asidin sulu çözeltilerinden borun giderilmesinde kullanılan yöntemlerden biridir [56]. Bu yöntem, borik asit ve boratların visinal diollerle bor şelatları oluşturmasına dayanır [57] (Şekil 1.1). Oluşan bor esterinin su ile karışmazlığını ve kolayca faz ayrılmasını sağlamak için bu visinal diollerin 6-16 karbon atomlu alkil grupları içermesi gerekir [58, 59]. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin yüksek konsantrasyonlardaki sulu çözeltilere uygulanabileceği eser konsantrasyondaki borun giderilebilmesinde kullanılamayacağı ortaya çıkmıştır [60].

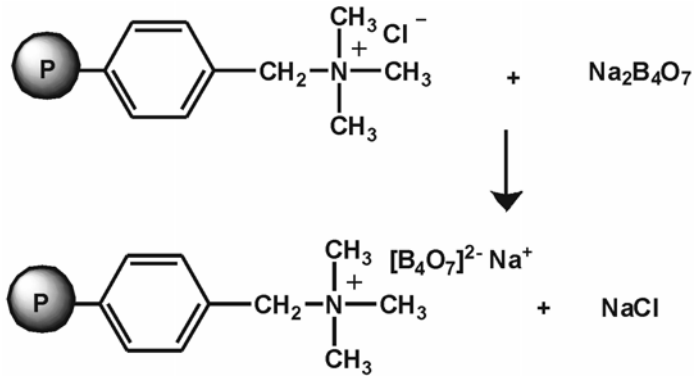


Şekil 1.1 : N,N-Bis(2,3-Dihidroksipropil) Oktadesilaminle Borun Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

1.4.4 İyon Değiştiriciler

Borik asit zayıf bir asit olduğundan borat anyonu şeklinde kuvvetli bazik anyon değiştiriciler tarafından yakalanabilir (Şekil 1.2), fakat ortamda bulunan silikanında

silikat anyonu şeklinde tutulması kaçınılmazdır ve bu nedenle reçinenin bor bağlama kapasitesi önemli ölçüde düşer [61, 62].



Şekil 1.2 : Borik Asitin Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler Tarafından Borat Anyonu Şeklinde Yakalanması

Reçineye sitrik asit emdirilerek hem seçicilik hem de bor bağlama kapasitesinin artırılabileceği gösterilmişse de bu yöntemin içme suyu teminine yönelik uygulamalarda kullanılamayacağı ortaya çıkmıştır [63] (Tablo 1.8).

Tablo 1.8 : Bor Gideriminde Kullanılan Organik Malzeme ve Reçinelerin Etkinliği

Teknoloji	Test edilen Su cinsi	yüzde bor giderim(%)	Kaynak
Aktif Karbon	5-100 mg/L B içeren sentetik su	>90	[53]
Yüzeyi emdirilmiş reçine	28-100 mg/L B içeren destile su	>95	[63]
Selüloz	Bilinmeyen	90	[53]
İyon spesifik reçine:	Kızıldere jeotermal	>97	[64]
Diaion CRB 02	alan çalışması.		[65]
Purolite S 108	Oldukça küçük		[54]
Amberlit IRA-743 veya	sertlik, yüksek silika		[66]
XE-243	ve sülfat, 30 mg/L B.		[43]
	RO sızan 1.8 mg/L B	>99	[67]
		>99	[3]

1.4.5 Membran Filtrasyon Yöntemleri

Ters osmoz, elektrodiyaliz ve nano filtrasyon teknikleri sulu çözeltilerden bor giderilmesinde kullanılmaktadır. Fakat bu işlemlerin pahalı oluşu bütün bu tekniklerin içme suyu temininde rutin olarak kullanılmasını engellemektedir. Örneğin, elektrodiyalizle eser miktardaki borun % 96'sının giderilebildiği

gösterilmiştir [8, 47]. Bu yöntemin ancak bir ön yumuşatma işleminden veya ters osmozdan sonra uygulanmasının, daha iyi sonuç vereceği ve ultra saf su temininde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu anlamda tek, iki veya üç kademeli ters osmoz işleminin borun tamamen giderilmesini sağladığı görülmüştür [68] (Tablo 1.9).

Tablo 1.9 : Bor Gideriminde Kullanılan Ters Osmoz (RO), Nanofiltrasyon, Ters Elektrodiyaliz (EDR) Tekniklerinin Etkinliği

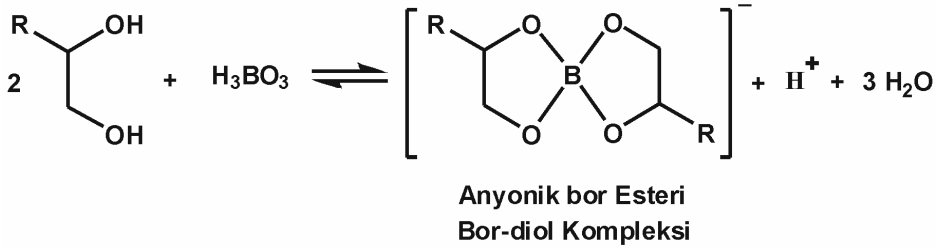
Teknoloji	Test edilen Su cinsi	Yüzde bor giderimi (%)	Kaynak
EDR	Bilinmeyen	96	[48]
	Bilinmeyen	75	[69]
	İçme suyu	0	[47]
	NaCl çözeltili (bilinmeyen karışım)	27-89	[70]
RO	Bilinmeyen	25-88	[69] [71] [72]
	Sentetik atık su >5 g/L B	46	[52]
	Deniz suyu	43-78	[73]
RO Destekli Nanofiltrasyon	Bilinmeyen	Minimal	[47]
	Deniz suyu	>70	[51]
	RO çıktısı	40-100	[72]
	RO çıktısı	>98	[74]
	RO çıktısı	>90	[75] [73]
Destekli Nanofiltrasyon	Sentetik atık su 10 mg/L B	>80	[76]

Borun suda çözünen polimerlerle kompleks oluşturmasına dayanan polimer destekli ultra filtrasyon (PEUF polymer enhanced ultra filtration) tekniği de önemli ölçüde araştırılmış konulardan biridir. Bu anlamda suda çözünür selüloz bileşiklerinin [76] ve polivinil alkolün [77] kullanılabileceği görülmüştür. Ancak şu ana kadar olan çalışmalar göstermiştir ki, bu yollarla da sıfır bor konsantrasyonlu suyun elde edilmesi mümkün değildir.

1.4.6 Bora Özgü (Spesifik) Reçineler

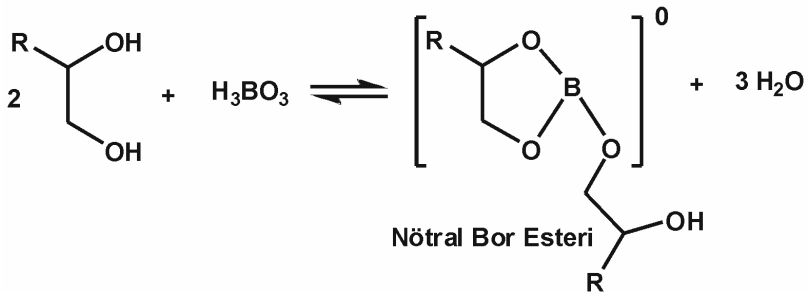
Multi-hidroksi fonksiyonlu reçineler, yalnızca boru yakalamakta ve sudaki eser miktarda boru uzaklaştırabilmektedir [78].

Bor bağlanmasında çok sayıda yan yana (visinal) hidroksi grubu içeren polimerlerin bora spesifik oluşunun nedeni borun kimyasında gizlidir. Bor yakalanmasında çok sayıda 1,2- diol (visinal diol) grupları içeren şeker türevleri olan sorbitol ve glukamin gibi bileşikleri taşıyan polimerler kullanılmaktadır. Bu bor kimyasının önemli bir özelliği olup sulu çözeltide bile borik asit sorbitol, mannitol ve hatta gliserin ile bile anyonik borat kompleksleri meydana getirmektedir [79] (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 : Borik Asidin 1,2- Diol (Visinal Diol) Grupları ile Anyonik Bor Esteri Oluşumu

Bu reaksiyona dayanarak analitik kimyada titrasyonla bor tayini yapılmaktadır. Bu en eski analitik yöntemlerden birisidir ki burada borik asit sanki monoprotik bir asitmiş gibi NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilebilmektedir [80]. Fakat çalışmalar göstermiştir ki bütün 1,2-dioller bu etkiyi tam olarak göstermez. Çünkü bu bileşiklerle borun bağlanması sadece anyonik borat esteri oluşumuyla değil, nötral borat esterleri oluşumuyla da gerçekleşmektedir (Şekil 1.4). Sonuç olarak her şeker türevi veya visinal diol bileşiği aynı oranda anyonik borat esteri meydana getirmeyebileceği gibi, ortamdaki borik asidin tamamını yakalamada aynı etkinliği gösteremeyebilir.



Şekil 1.4 : Borik Asidin 1,2- Diol (Visinal Diol) Grupları ile Nötral Bor Esteri Oluşumu

1.4.6.1 Taşıyıcı Polimerler

Borla şelat yapabilen fonksiyonel grupları taşıyan polimerlerin sahip olması gereken özellikleri burada kısaca ele almak gerekir. Prensip olarak bütün fonksiyonel grup taşıyıcı polimerlerin sahip olması gereken temel özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1- Polimer ana zinciri kimyasal bakımdan inert olmalı

2- Çapraz bağlı kürecikler halinde hazırlanmalı

3- Bu kürecikler üniform olmalı ve mekanik olarak kolay parçalanmamalı

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

Bu tür taşıyıcı polimerler süspansiyon polimerleşme tekniği ile çapraz bağlayıcı varlığında küresel tanecikler halinde elde edilirler. Bunların şişme özellikleri çapraz bağlayıcının miktarına ve süspansiyon prosesinde kullanılan porojen miktarının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir. Genel olarak kısaca reçine diye adlandırılan bu çapraz bağlı polimerler hiçbir çözücüde çözünmezler. Bu nedenle bunlar üzerinden yapılan kimyasal reaksiyonlarda işlem sonunda basit bir süzme işlemiyle ortamdan kolayca uzaklaştırılabilirler. Bu kimyasal reaksiyonların en zor ve zahmetli işlemi olan ayırma ve saflaştırmalarda olağanüstü kolaylık sağlarlar. Kimyasal atıkları en aza indirgemesi ve diğer pekçok üstün özellikleri yanısıra kataliz taşıyıcı olarak kullanıldıklarında reaksiyon sonunda süzme ile katalizin tekrar kazanılmasını ve pahalı katalizlerin yeniden kullanılabilirliliğini sağlaması nedeniyle bu tür malzemelerin kullanıldığı kimyasal proseslere yeşil kimya (green chemistry) adı verilmiştir.

Şişme özellikleri bakımından çapraz bağlı reçineler, Mikroporoz (Jel tipi) Makroporoz ve Makroretiküler Reçineler olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir.

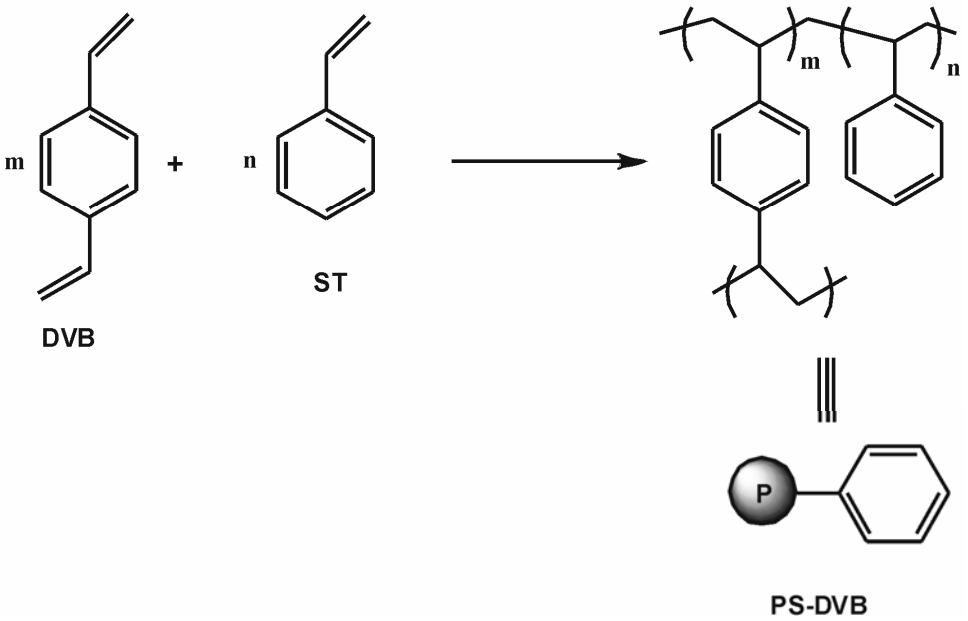
Mikroporoz (Jel tipi) Reçine tipleri arasında tam ve keskin bir sınır çizmek mümkün olmamakla beraber jel tipi reçine, çapraz bağlanma derecesi düşük (%1-5) ve gözenek hacmı sabit olmayan reçinelere denir. Bu tür reçineler uygun çözücülerde kolayca şişerler. Bu bakımdan bunlar üzerinde fonksiyonel grupların reaktiviteleri

lineer polimerlerinkine yakındır. Çünkü jel fazında polimer zincirleri lineer polimerdekiler kadar olmasa bile önemli esnekliğe sahiptirler. Ancak bu tip reçinelerle reaksiyon yapılırken şişme etkisi en fazla olan çözücüyü tercih etmek gerekir ki reaksiyon uygun bir hızla gerçekleşsin.

Makroporoz Reçineler ise daha yüksek çapraz bağlayıcı ile (%5-40) hazırlanmış şişme derecesi düşük olan reçinelerdir. Çözücü uzaklaştırıldığı zaman gözenekler jel tipi reçinelerde olduğu gibi tamamen kapanmaz. Bu reçinelerde reaksiyon sırasında polimer üzerindeki fonksiyonlu grupların bir kısmı polimer matriksi içinde gömülü kalır ve reaksiyona uğrayamaz. Bu reçinelerde por (gözeneklerin) yüzey alanları 700 m^2/g' dan daha fazla olabilir.

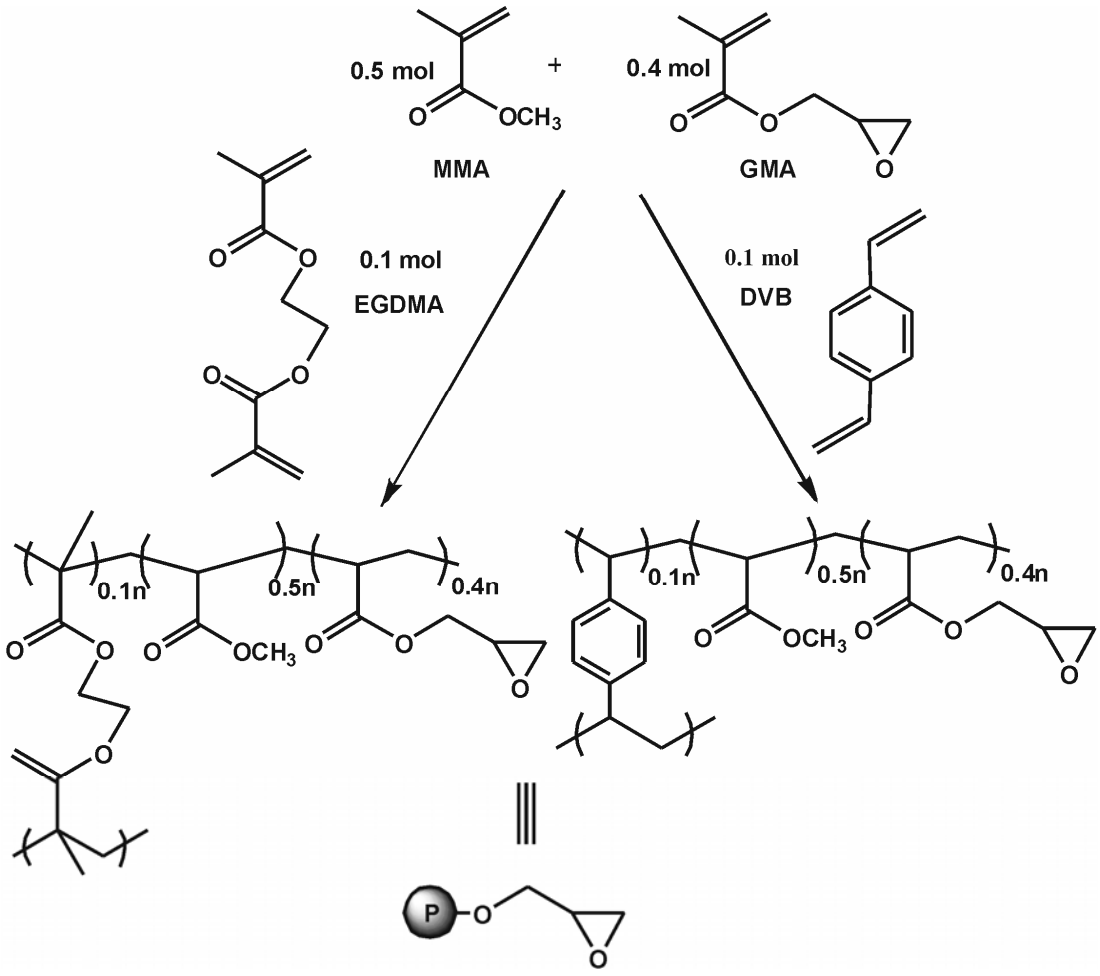
Çapraz bağlanma derecesi (%30-60) çok yüksek olan reçineler Makroretiküler Reçineler olarak bilinirler. Hazırlanma sırasında konulan porojen miktarı fazladır. Hiç bir çözücüde şişmediklerinden bunlarda gözenek hacimleri sabittir. Bunlarla yapılan reaksiyonların çözücü seçiciliği yoktur. Bu nedenle iyon değiştiricilerde bu tip reçineler kullanılır.

Taşıyıyıcı polimer olarak en çok kullanılan polimer çapraz bağlı polistirendir. Polistiren pek çok reaktife karşı oldukça inerttir. Bu nedenle tercih edilir. PS-DVB reçinesinin hazırlanışını aşağıdaki şemada görülmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 : Çapraz Bağlı PS-DVB Reçinesinin Hazırlanışı

Bu anlamda tercih edilen ikinci önemli polimer çapraz bağlı poli (glisidil metakrilat) veya bunun kopolimerleridir. Bu polimerin özelliği yapısındaki epoksi grubunun yüksek reaksiyon kabiliyeti nedeniyle kolay türevlendirilebilmesi ve ester grubunun hidrolize dayanıklı oluşudur. Çapraz bağlayıcı olarak burada DVB kullanıldığı gibi EGDMA veya benzer dimetakrilatlar kullanılabilir (Şekil 1.6).



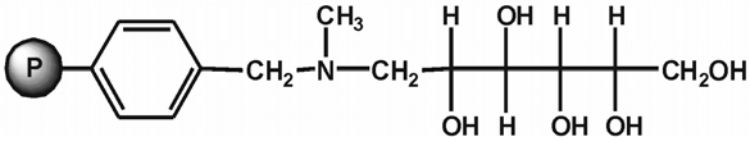
Şekil 1.6 : DVB veya EGDMA Gibi Çapraz Bağlıyıcılarla PGMA Reçinesinin Hazırlanışı

1.4.6.2 Şeker Türevi Taşıyan Reçineler

Borik asidin 1,2-diollerle alelade şartlarda bor esteri oluşturması ilkesinden yararlanılarak bor giderici reçine üretilmiştir. Çok sayıda visinal diol içerdikleri için bu reçinelerde bor bağlayıcı grup olarak şeker türevleri kullanılmıştır. Bu amaçla üretilen ilk ticari reçine Amberlite IRA-743 (Rohm & Haas Corporation) olup klorometillendirilmiş stiren-divinil benzenin (ST-DVB) [3, 81]. N-metilglukamin ile reaksiyona sokulmasıyla üretilmiştir [82]. Aynı ticari reçine dünyada başka firmalar

tarafından da üretilmiştir. Örnek olarak Purolite S-108 (Purolite International), Dioion CRB 01/02 (Mitsubishi Corporation, Japan), ANB-11 (Scientific Research Institute of Polymer Materials, Russia) verilebilir [83-86]. Bu tip reçinelerin bor gidermedeki etkinliği % 93-98 olup, bora karşı oldukça yüksek seçimlik gösterir.

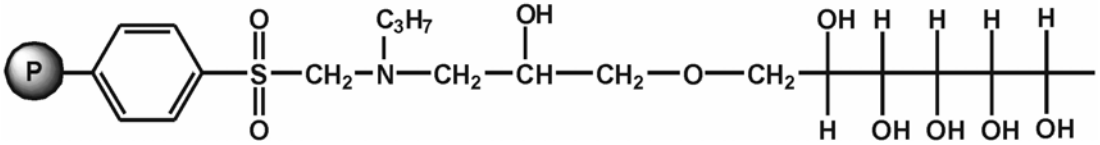
1960'ların ortalarında piyasaya çıkan Amberlite IRA-743 ticari reçinesi sudaki bor konsantrasyonunu 1 ppm'lere kadar indirilebilmektedir (Şekil 1.7). Ancak bu tip şeker türevli reçinelerin üretim maliyetlerinin yüksek olması ve geri kazanma sonrası bor tutma kapasitesinde %14'lere varan oranlarda düşüş gözlenmesi bu malzemelerin yaygın kullanımlarını engelleyen olumsuzluklardır. Ayrıca tekrar kullanımlarda reçine taneciklerin mekanik olarak parçalanmaları bunların diğer bir olumsuz yönüdür [87].



Şekil 1.7 : Amberlite IRA-743 Ticari Reçinesinin Yapısı

Yukarıda söz ettiğimiz ticari bor-spesifik reçineler Diaion CBR 02 ve Amberlite IRA-743 stiren (St)-divinilbenzen (DVB) esaslı çapraz bağlı kopolimeridir [3, 81]. Bu reçine gövdesinin hidrofobik oluşu sulu çözeltilerden bor yakalanmasında etkinliğini azaltmaktadır [88, 89].

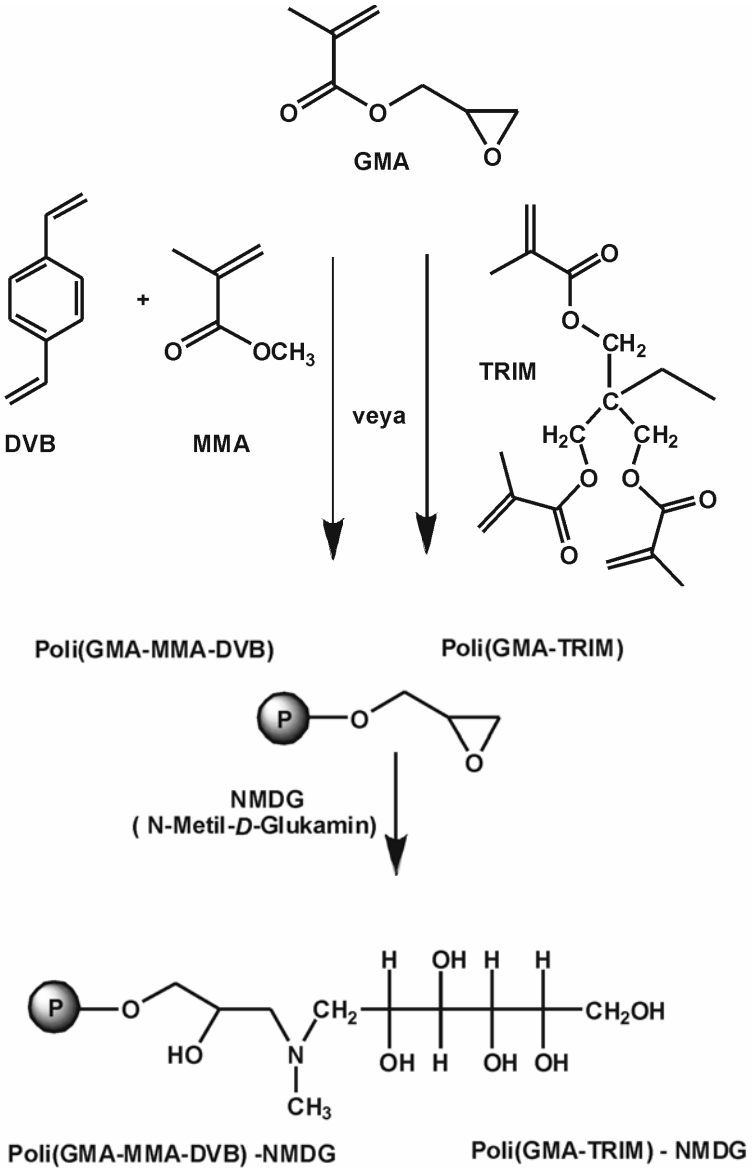
Şeker türevli ticari bor-spesifik reçinelerin yukarıda saydığımız olumsuzluklarını gidermek amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bıçak grubu tarafından elde edilen sorbitol fonksiyonlu PS-DVB reçinesinde bor bağlayıcı grubun taşıyıcı polimere sülfonamid grupları üzerinden bağlandığı ve bu nedenle tekrar kullanımda bor yükleme kapasitesinin değişmediği görülmüştür [90] (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 : Sorbitol Fonksiyonlu PS-DVB Esaslı Reçine

Bu çalışmanın sonucu göstermiştir ki N-metilglukamin fonksiyonunun polistirendeki benzen halkasına doğrudan bağlandığı ticari reçinede kapasitesinin azalmasının

nedeni muhtemelen asitle geri kazanım sırasında asit katalizli bir reaksiyonun meydana gelmesidir. Bu reaksiyonda tıpkı benzen halkasının alkollerle asit katalizli reaksiyonla alkil benzenleri vermesine benzer şekilde reaksiyon vermekte yani şekerdeki hidroksi grupları azalmaktadır. Doğal olarak hidroksi gruplarının azalması kapasitenin düşmesi sonucunu doğurmaktadır. Yukarıdaki sorbitol fonksiyonlu reçinede bu fonksiyonlar halkaya sülfonamid grupları üzerinden bağlı olduğundan bu reçine asit katalizli reaksiyona uğramayacaktır. Çünkü burada elektron çekici sülfonamid grupları benzen halkasını deaktive etmiştir.

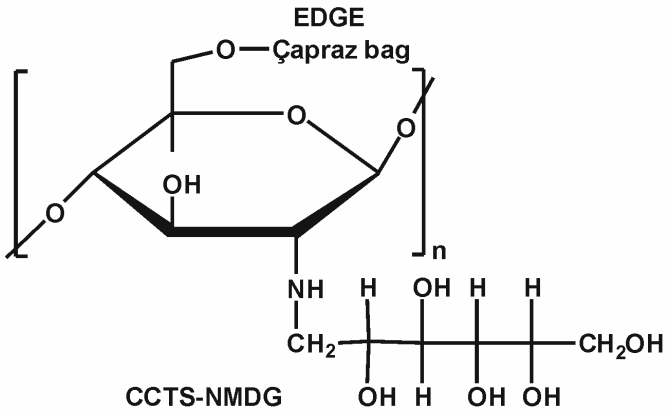


Şekil 1.9 : Poli(GMA-MMA-DVB)-NMDG ve Poli(GMA-TRIM)-NMDG Reçinelerinin Hazırlanışı

Bu görüşü doğrulamak amacıyla, yine aynı grup tarafından bu kez taşıyıcı polimer olarak çok az aromatiklik içeren Poli(GMA-MMA-DVB) terpolimer reçinesi elde edilmiş bunun doğrudan N-metilglukamin ile modifikasyonuyla yine kapasitesi azalmayan bor-spesifik reçine elde edilmiştir [91]. Buna benzer bir çalışmada bir başka grup tarafından trimetilolpropan trimetakrilat çaprazbağlayıcısı kullanılarak poliglisidilmetakrilat esaslı polimer, poli(GMA-*co*-TRIM) elde edilmiş ve bunun N-metilglukamin ile modifiye edilmesiyle yine bora yüksek seçicilik gösteren bir reçine elde edilmiştir [92] (Şekil 1.9).

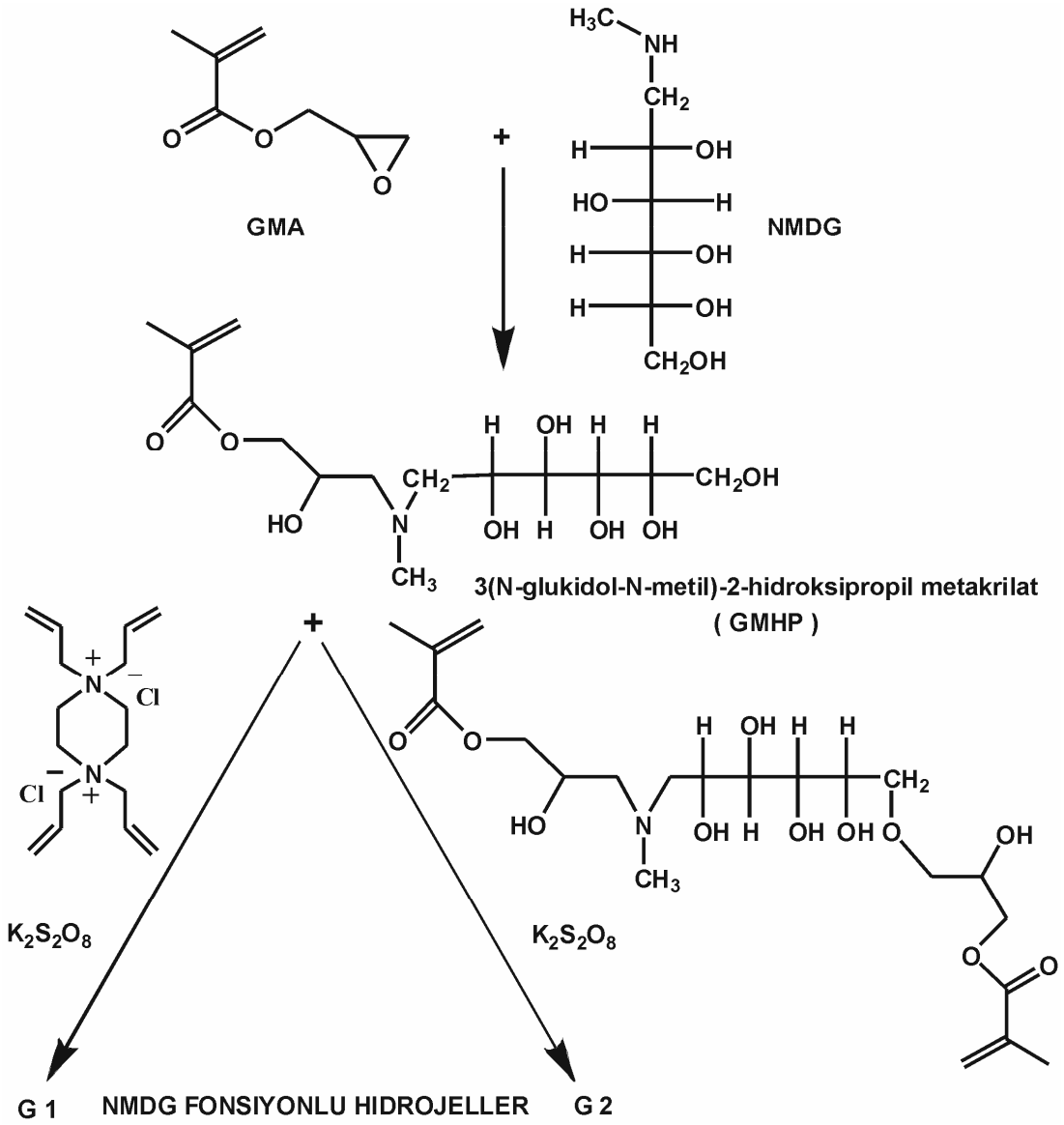
N-metilglukamin fonksiyonlu reçinelere bir başka örnek selülozun epoksilendirilmesi ve bunu takiben N-metil-D-glukaminle reaksiyonuyla elde edilen rejenere edilebilir reçinedir [93].

Ayrıca Oshima grubu tarafından kitosanın epiklorhidrinle reaksiyonunu takiben N-metil D-glukamin ile modifiye edilmesiyle biyolojik olarak parçalanabilen bor spesifik reçine elde edilmiştir (Şekil 1.10). Biyobozunabilirlik özelliği bu reçineyi polistiren bazlı reçinelere göre çevre dostu yapmaktadır [94].



Şekil 1.10 : Kitosan-NMDG Reçinesi

Yine Bıçak grubu tarafından glisidilmetakrilat esaslı ve N-metilglukamin fonksiyonlu hidrojeller elde edilmiş ve bu malzemenin etkin bor bağlama özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir [95] (Şekil 1.11) .



Şekil 1.11: GMA Esaslı NMDG Fonksiyonlu G1 ve G2 Jellerin Hazırlanışı

Bunlardan başka taşıyıcı olarak inorganik bileşiklerin kullanıldığı N-metilglukamin fonksiyonlu reçineler de bor ekstraksiyonu amacıyla kullanılmıştır. Bunlara örnek olarak silika yüzeyinin silan kenetleme ajanıyla amin fonksiyonlu hale getirilmesi ve bunu takiben mannozla reaksiyonuyla elde edilen şeker türevli toz malzeme gösterilebilir [96].

1.4.6.3 Şeker Türevliler Dışındaki Bor-Spesifik Reçineler

2000'li yıllara kadar bor bağlayıcı grup olarak hemen yalnızca şeker türevleri incelenmiştir. Şeker türevlerinin pekçoğunun asidik ve bazik ortamlarda kolayca reaksiyona uğrayarak parçalandıkları başka bileşiklere dönüştükleri bilinmektedir.

Bu reaksiyonlara ilişkin bilgiler pekçok kimya kitaplarında verilmekte olup burada bunların ayrıntısı ele alınmayacaktır. Şeker türevlerinin bir başka özelliği bakteriler karşısında dayanıksız oluşlarıdır.

Bu nedenle şeker türevleri dışında etkin bor şelatı yapan bileşikler araştırılmıştır. Şeker türevli reçinelerle yapılan çalışmalardan görülmüştür ki bor bağlayıcı grupta amin fonksiyonu bulunması borla etkileşimi kolaylaştırmaktadır [97].

Buna göre etkin bir bor bağlayıcı grup şu özellikleri taşımalıdır:

1- Bir amin fonksiyonu içermeli

2- Bu grup taşıyıcı polimere hidroliz olmayan bağlarla bağlanmalı

3- İki veya daha fazla visinal diol grupları içermelidir.

Amin fonksiyonu borun borat anyonu oluşturacak şekilde bağlanması sırasında açığa çıkan asit protonunu yakalamak için önemlidir [97]. Bu özellik reçinenin ortamın pH'sını ayarlamaya gerek kalmadan bor ekstraksiyonunda kullanılmasını mümkün hale getirmektedir.

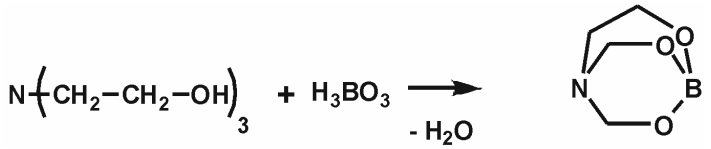
İkinci özellik bor yüklü reçineden asit etkisiyle borun geri alınması sırasında şelat yapıcı grubun taşıyıcı polimerden ayrılmasını önlemek için gereklidir. Şelat yapıcı grubun taşıyıcı polimere ester veya amid gibi hidrolize uğrayabilen bağlarla bağlı olması asitle rejenerasyonda bor bağlama kapasitesinde keskin düşmelere sebep olur. Bu nedenle yapıda hidrolize uğramayan kovalent bağ yapılarının bulunması önemlidir. Ancak metakrilat esterleri gibi taşıyıcı polimer takdirinde bu yapıdaki ester grubunun hidrolize karşı oldukça yüksek dayanımı nedeniyle istisnai olarak poli(glisidilmetakrilat) gibi polimerler taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Metakrilat ester bağının hem asitlere hemde bazlara karşı dayanıklı olduğu ve tam bir hidrolizin % 60'lık sülfürik asit içinde 4 saat kaynatmakla gerçekleşebildiği bilinmektedir [90].

Şelat yapıcı grupta visinal diol gruplarının gerekliliği yukarda belirtilen bor kimyasının bir sonucudur. Birbirlerine yakın olan visinal diol grupları borla nötral bor esteri veya tetra alkil borat tipi şelatları oluşturduğundan böyle ligandların boru bağlamasını termodinamik yönden favori kılar. Yani şelat halkalarının formasyon entalpisi şelatlaşmanın lehinde bir etki gösterir.

Şeker türevleri dışında borla şelat oluşturan ligand tasarlanması sırasında yukarıdaki kriterler gözönüne alınarak grubumuzda yapılan araştırmalarda birbirlerine çok yakın (birbirlerine göre 2 veya 3 pozisyonunda) hidroksi grupları taşıyan yapıların etkin bor bağlayıcısı olabileceği düşünüldü. Burada merkez atom olarak amin azotunun bulunması böylece etkin bor bağlamanın yukardaki şartlarından birincisini de sağlayacağı düşünülmüştür.

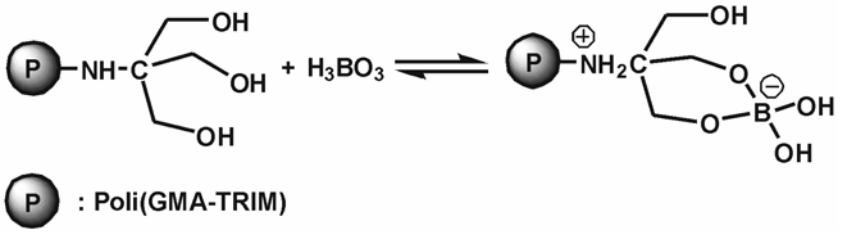
Sonuç olarak grubumuzca 2001 yılı başlarında borla etkin şelat yapabilen yeni ligand yapılarının birbirlerine amin azotuyla bağlı olan visinal diollü konfügürasyonlar olmasına karar verildi ve araştırma çalışmaları bu yöne kaydırıldı.

Bu düşüncenin en önemli dayanağı borik asidin trietanol amin ile 1:1 kompleks oluşturması ve bu kompleksin bozunmadan destillenebilmesi olmuştur (Şekil 1.12). Bu bileşik oldukça kararlı bir yapıda olup diğer bor esterlerinin aksine suda nötral pH civarında hidrolize uğramamaktadır [98].



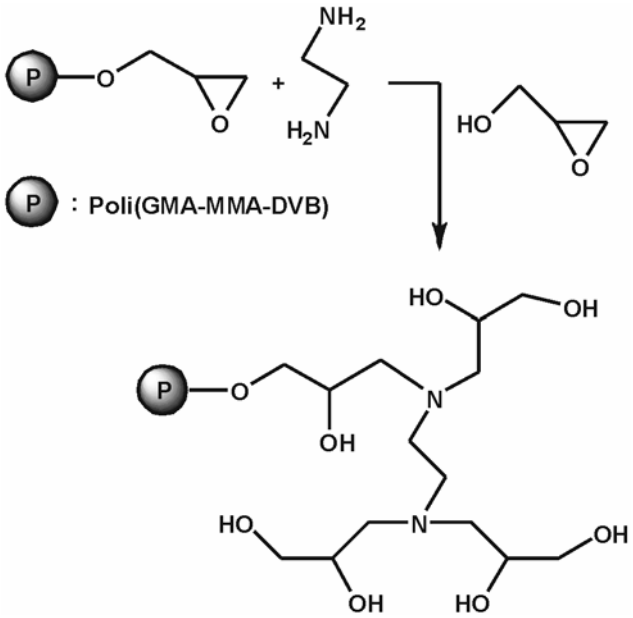
Şekil 1.12 : Borik Asit ile Trietanolaminin Kompleks Yapısı (TEA-B)

Bu düşünce doğrultusunda bir grup Japon araştırmacı tarafından aynı sıralarda amino-bis(trimetilol metan) ligandlı bor bağlayıcı reçine sentezlenmiş (Şekil 1.13) ve bunun yüksek kapasiteye sahip olduğu gösterilmiştir [99].



Şekil 1.13 : Amino-Bis(Trimetilol Metan) Fonksiyonlu Poli(GMA-TRIM) Reçinesinin Borik Asitle Reaksiyonu

Bunu hemen takiben grubumuzca yayınlanan bir makalede aşırı etilen diaminle muamele edilmiş çapraz bağlı PGMA reçine glisidolle etkileştirilerek yepyeni bir boron şelatlayıcı malzeme ortaya kondu [100] (Şekil 1.14).

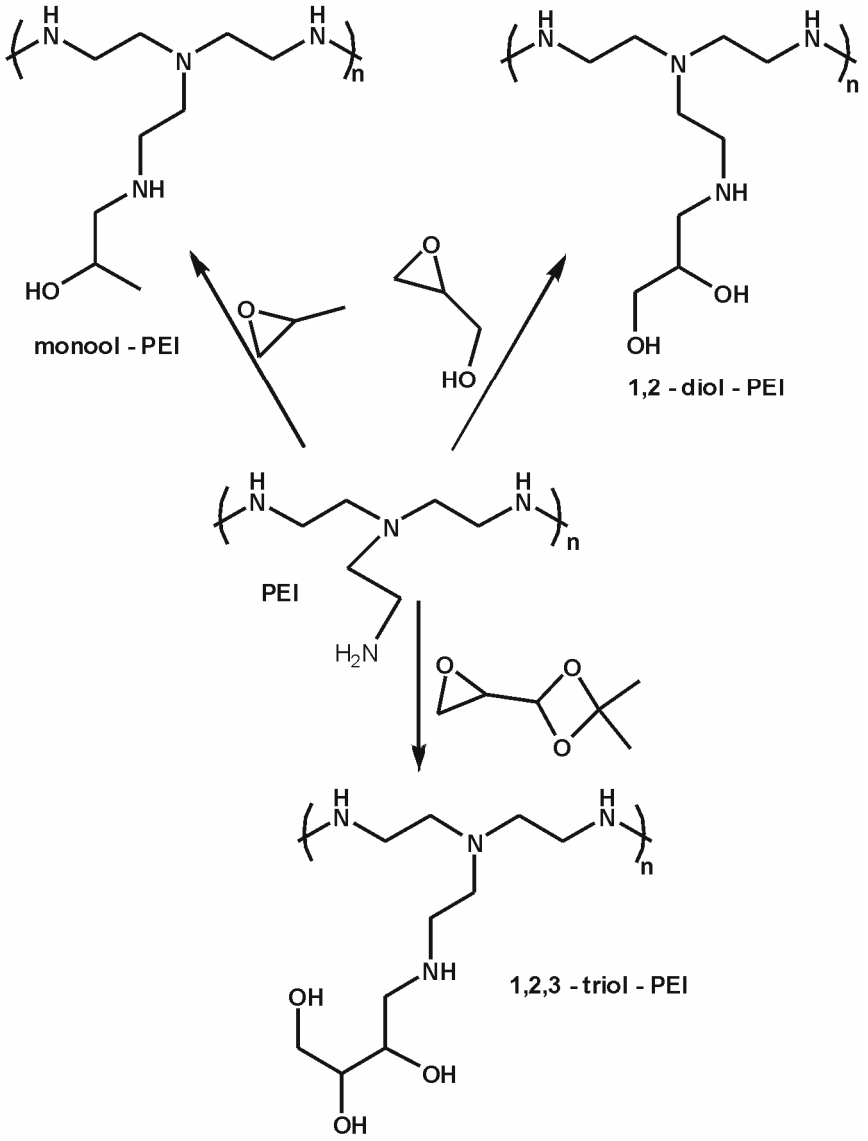


Şekil 1.14 : İminodipropilen Glikol) Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Reçinesinin Hazırlanması

Bu makalenin yayınlandığı 2003 yılı bor yakalayıcı ligand dizaynında bir dönüm noktası olmuştur. Bu makaleyi takiben konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda bu metodoloji dünyadaki pekçok araştırma grubu tarafından başarıyla uygulanmış ve bu alanda bugüne kadar geçen kısa süre içinde 10'dan fazla makale yayınlandı.

Bunlara örnek olarak Robison grubu [101] tarafından yayınlanan makalede borun polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF) yoluyla arıtılmasında kullanılmak üzere polietilen iminler propilen oksit, glisidol ve 3,4-dihidroksibuten-ketoasetal ile modifiye edilerek azot atomu etrafında bir, iki ve üç hidroksi grubu içeren ligand grupları oluşturulmuştur (Şekil 1.15) .

Elde edilen yapıların PEUF amacıyla kullanılabileceği ve bunların bor tutmadaki etkinliklerinin birim ünite başına düşen hidroksil sayısıyla orantılı olarak arttığı gösterilmiştir.



Şekil 1.15 : Monool, Diol, Triol Grubu İçeren Polietileniminlerin Hazırlanması

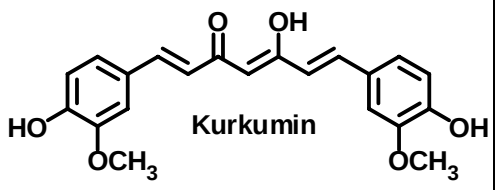
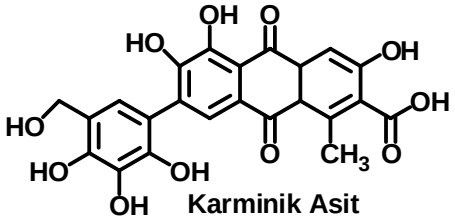
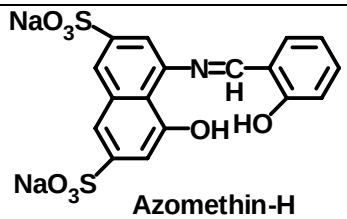
1.4.7 Bor Ölçümünde Kullanılan Analitik Teknikler

Bor tayininde kullanılan başlıca yöntemler şunlardır:

A-Titrasyon Yöntemi; Bu yöntemde zayıf bir asit olan borik asit çözeltisine D-sorbitol ilavesiyle borik asidin mono protik asit davranışı göstermesinden yararlanılır. Ortaya çıkan asidik proton indikatör varlığında baz ile titre edilerek bor konsantrasyonu hesaplanır [80].

B- Kolorimetrik Yöntem; Bor konsantrasyonu ölçümleri için birçok kolorimetrik metod kullanılmaktadır. Burada en çok kullanılan renk reaktifleri kurkumin, karminik asit ve azomethin-H diye sıralanabilir [102] (Tablo 1.10).

Tablo 1.10 : Kolorimetrik Bor Analizinde Kullanılan Reaktiflerin Özellikleri

Renk Reaktifi	Ölçüm Dalga Boyu (nm)	Hassasiyet Sınırı (ppb)	Bozucu İyon	Kaynak
 Kurkumin	545	3	-	[103-105]
 Karminik Asit	585	3	-	[104, 106]
 Azomethin-H	413	0.5	Fe, Ca, Cu,Mg, Mn,Mo , Si, Zn	[104]
1-(2,4-hydroxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid, Azomethin-HR (Azomethin-H 'in türevidir)	410-415	0.5	Al, Cu, Fe, Ti, Zr	[104]

C-Atomik Spektroskopi Metodları;Bor analizinde en yaygın olarak kullanılan atomik spektroskopi metodları ICP-ES (Inductive coupled plasma- emission spectroscopy), ICP-MS (Inductive coupled plasma- mass spectroscopy) ICP-ES metodu: Bu yöntemde bor dedeksiyon limiti 1 ppb civarındadır [107]. ICP-MS metodu: Bu yöntemde bor dedeksiyon limitinin 0.05 ppb den az olduğu rapor edilmiştir [108].

D- İyonometrik Metod; Bor ölçümünde kullanılan birbaşka ucuz teknik de floroborat iyon seçici elektrodur [109]. Pratik dedeksiyon limiti 0.35 mg/L olmasına rağmen kalibrasyon eğrisinden yararlanarak 1 ppb limitine inilebilir. Bu teknik bordan ziyade floroborat iyonuna özel olduğundan sudaki borik asidin belirlenmesinde kantitatif yöntem sayılmamaktadır.

1.5 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının hedefi yüksek bor yükleme kapasitesi olan, rejenerasyonla aktivitesini kaybetmeyen ve hızlı bir şekilde bor bağlayan yeni tip reçineler geliştirmek ve bor kirliliğine kesin çözüm önerileri getirmektir. Bu hedefe ulaşmak için takip edilen 4 ana yaklaşım izlenmiştir.

1. PS esaslı reçinenin aktivite kaybı problemini gidermek
2. Aromatiklik içermeyen tamamen alifatik esaslı reçine geliştirmek
3. Şeker türevlerine alternatif olarak bor bağlayıcı yeni tip ligand geliştirmek.
4. Bor yakalama hızını artırmak için polimer topolojisini tamamen değiştirmek ve yeni yapılar geliştirmek.

PS esaslı ticari reçinelerin tekrar tekrar asit muamelesi ile geri kazanılması sırasında kapasite eksilmesi meydana gelmektedir ve bu soruna şimdiye kadar dünyada herhangi bir çözüm bulunamamıştır. Tez çalışmalarımızda bu kapasite kaybının nedeni üzerinde durulmuştur. Bunun nedenin asitle geri kazanım sırasında borla şelat oluşturan ligandın OH gruplarıyla aromatik halka arasında asit katalizli reaksiyon olabileceği düşünülmüştür. Böyle bir reaksiyonun olması halinde su çıkışıyla OH grupları yok olacağı veya azalacağı için birkaç kullanım sonunda bor kapasitesinin düşmesi kaçınılmaz olacaktır.

Bu görüşü doğrulamak için yapılan çalışmada bor bağlayıcı N-metil-D-glukamin PS reçineye doğrudan değil sülfon amid grupları üzerinden bağlanmıştır. Bunun için klorosülfonik asitle klorosülfonlanan PS reçine yukarıda belirtilen ligandla muamele edilmiştir. Buradaki sülfon grubu kuvvetli elektron çekici olduğundan aromatik halkanın aktivitesini hemen tamamen yok etmesi, dolayısıyle hidroksil grupları üzerinden halkaya kondenzasyon reaksiyonlarının önüne geçilebileceği düşünülmüştür. Bu yolla elde edilen reçinenin asitle geri kazanım sonunda bor bağlama kapasitesinde pratikçe bir değişme olmadığı gözlenmiştir . Bu çalışma ile ilgili bulgular yayınlanmıştır [110]. Bu sonuç yukarıda belirtilen görüşümüzün doğru olduğunu ortaya koymuştur.

İkinci yaklaşımda aromatik yapılı taşıyıcı polimer yerine alifatik esaslı taşıyıcı polimer kullanma yolu seçilmiştir.Böylece aromatikliğin doğurduğu olumsuzluktan

kaçınmak amaçlanmıştır. Bunun için taşıyıcı polimer olarak PS değil çapraz bağlı Poli(GMA) kopolimer reçinesi (R-GMD) hazırlanmış ve bunun N-metil-D-glukamin ile fonksiyonlandırılmasıyla elde edilen R-GMD1 reçinesinin bor yakalama ve rejenere edilerek tekrar kullanılabilme özelliği incelenmiştir. Bununla ilgili bulgular yayınlanmıştır [91]. Bu inceleme bu yapının geri kazanılabilir olduğunu ve 20 kez kullanıldıktan sonra bile başlangıç kapasitesinin değişmediğini göstermiştir.

Elde edilen bu sonuçlar taşıyıcı olarak PS kullanılması halinde asitle geri kazanım sırasında OH gruplarıyla aromatik halka arasında asit katalizli reaksiyon meydana geldiği ve alifatik yapılı taşıyıcı polimer kullanılması halinde bundan kaçılınabileceğini ortaya koymuştur. Yani aromatikliğin aktivite kaybına neden olacağı konusundaki görüşümüzün doğru olduğu ortaya çıkmıştır.

Üçüncü yaklaşımda şeker türevi yerine bor bağlayıcı olarak tamamen farklı moleküler yapıda ligandlar sentezlenmesi yolu izlenmiştir. Çünkü şeker türevlerinin yukarda belirtilen asit katalizli reaksiyonun yanısıra dehidrasyon (su çıkışı), yeniden düzenlenme (rearrangement) gibi yan reaksiyonlar verebileceği bilinmektedir. Bunun yanısıra bu bileşiklerin polimer yapısına bağlı olmasında dahi birtakım biyo organizmaların etkisi ile parçalanabileceği ve bunun da aktivite kaybına yol açabileceği göz önüne alınmalıdır.

Bu nedenle yeni tip bor bağlayıcı liganların dizaynı gerekli olmaktadır. Yeni tip ligand dizanında şu kriterler göz önüne alındı.

a) Ligandın yapısında merkezi bir amin azotu bulunmalı

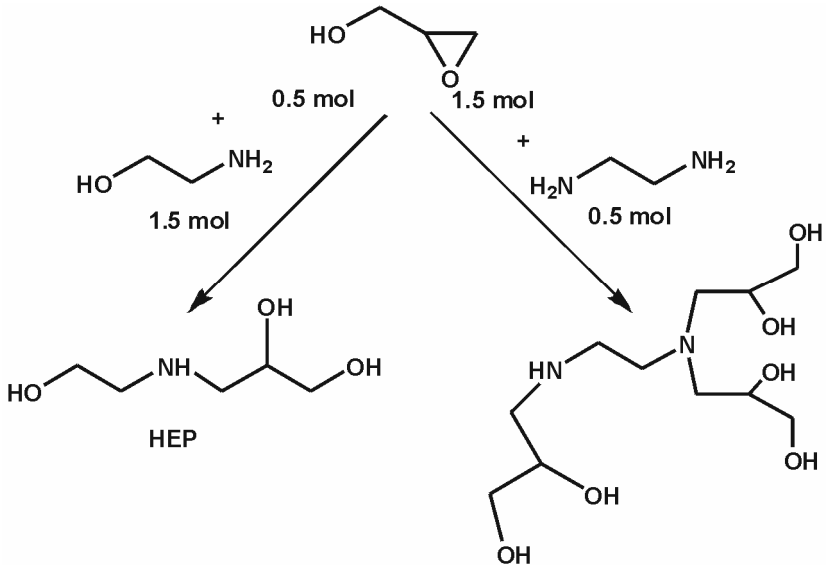
b) Etrafında visinal diol grupları olmalı

c) Taşıyıcı polimer Poli(GMA) esaslı olmalı ki ligand grubu epoksi halkasını açtığında ilaveten yeni bir hidroksi grubu daha meydana gelsin.

Yapıdaki amin azotu borun tetra borat halinde meydana gelecek protonu bloke etmek için gerekmektedir. Diol gruplarının visinal olması borla termodinamik kararlılığı yüksek olan şelat halkası oluşturacağı için tercih edilir. GMA esaslı taşıyıcı polimer, yapıdaki epoksi grupları nedeniyle tercih edilir. Polimer üzerindeki epoksi grubunun iki önemli yararı vardır. Bunların birincisi epoksi grubunun amin ile kolayca reaksiyona girmesi, ikincisi ise bu reaksiyonda ilave olarak yeni bir hidroksi etil

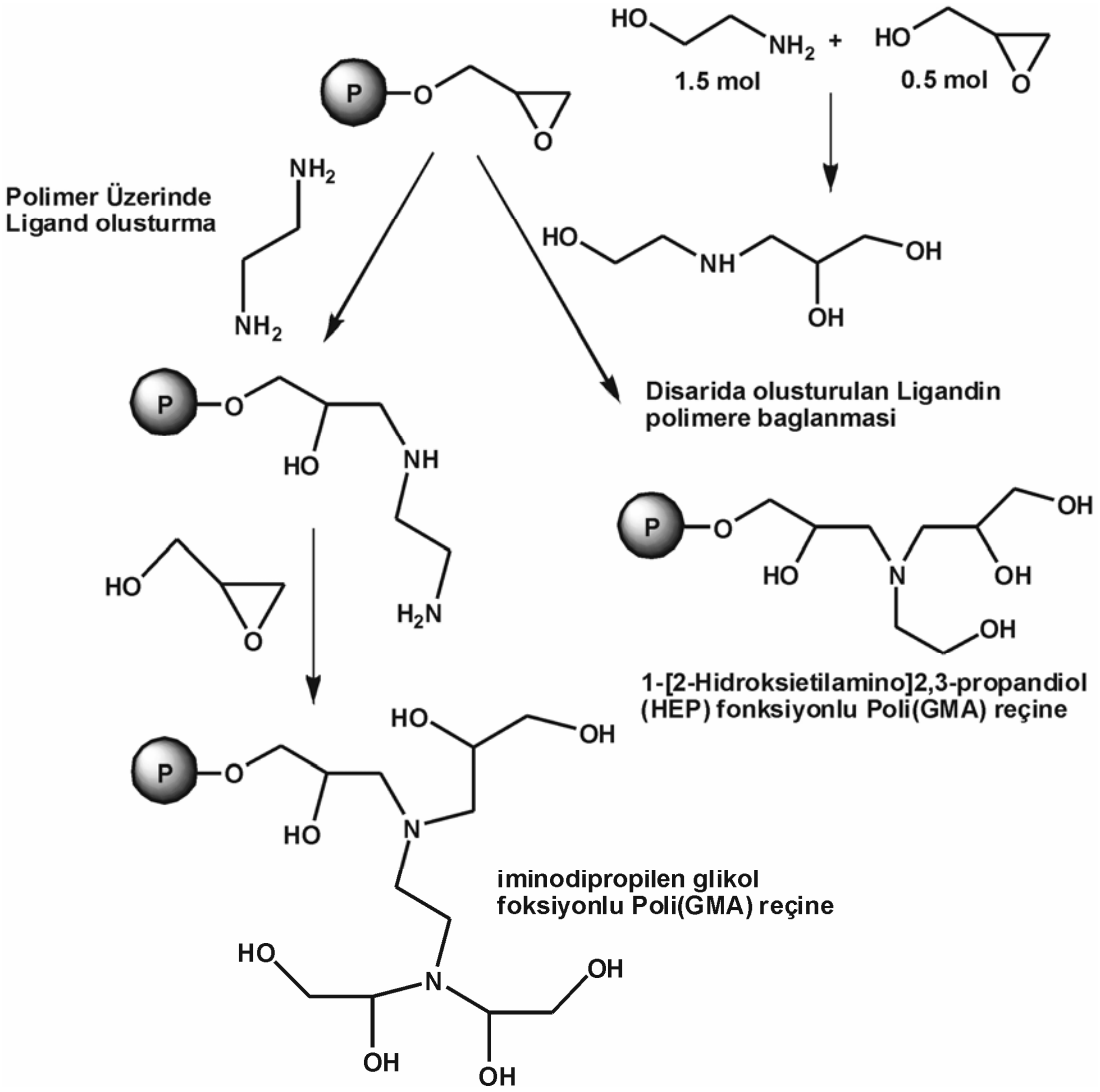
grubunun oluşmasıdır. Yani bu yaklaşım azot etrafındaki hidroksil gruplarının sayısını artıracak böylece oluşan ligand bor yakalamada daha etkin olacaktır.

Bu ligandların sentezlenmesinde başlangıç amin bileşiği olarak etilen diamin ve etanol amin seçilmiştir. Bunların hesaplı miktarda glisidolle reaksiyonundan aşağıdaki ligandlar ya polimer üzerinde oluşturulmuş veya önceden dışarıda oluşturularak polimer yapısına epoksi üzerinden bağlanmıştır (Şekil 1.16).



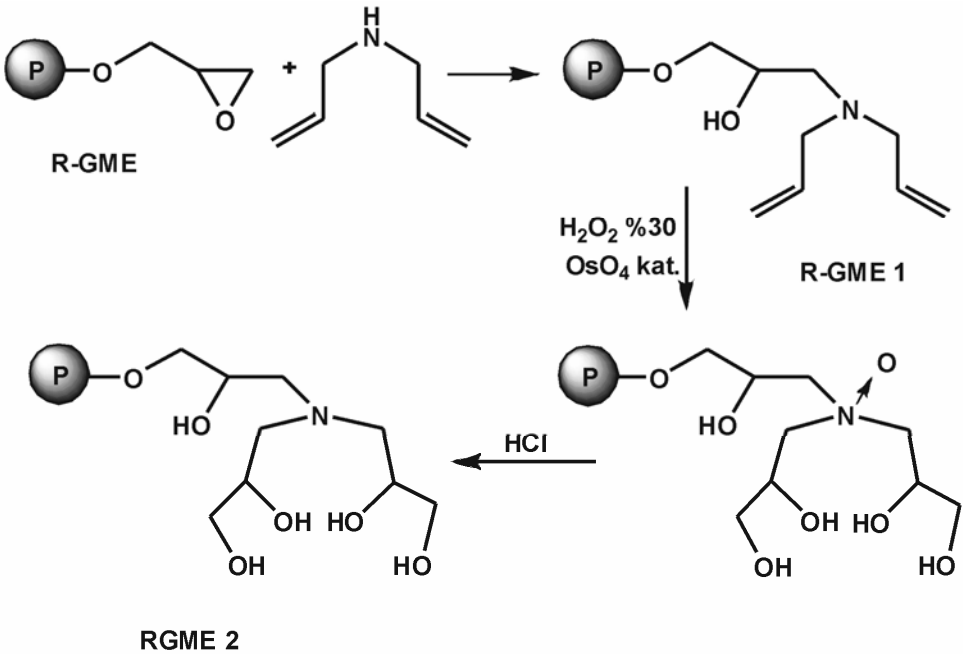
Şekil 1.16 : Amino Propilen Glikol Fonksiyonlu Ligandların Hazırlanışı

Bu ligandların reçine yapısına sokulmasında iki farklı yol izlenmiştir. Birinci yolda önce amin bileşiğinin aşırısıyla PGMA reçine etkileştirilerek yapıya amin grupları sokulmuş daha sonra glisidol etkisiyle bu amino grupları propilen glikol fonksiyonu haline getirilmiştir. İkinci yaklaşımda ise aminopropilen glikol fonksiyonlu ligand dışarıda sentezlenmiştir. Bu sentezde yapıya sokulacak amino gruplarından yalnız bir tanesinin alkillenmeden kalması sağlanmıştır. Bu iş stokiyometrinin uygun seçimiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu ligand molekülünü PGMA ya yine ayni şekilde epoksi gruplarından bağlanması sağlanmıştır (Şekil 1.17). Bu çalışmanın sonuçları yayınlanmıştır [111].



Şekil 1.17 : Poli(GMA) Üzerinde Bora Seçimli İminodipropilen Glikol Ligandının Oluşturulması ve Poli(GMA)'nın Dışarıda Sentezlenen HEP ile Fonksiyonlandırılması

Bunlara ilaveten visinal diol gruplarının birbirlerine göre *cis*-pozisyonunda olmasının borla daha kararlı şelat halkaları oluşturacağı düşünülmüştür. Bunun için yine GMA esaslı reçineye diallil amin bağlanarak buradaki allil çifte bağları OsO_4 katalizörlüğünde cis-dihidroksillasyona uğratılmıştır (Şekil 1.18). Burada beklenildiği gibi borun ligand tarafından hızlı bir şekilde ve daha kararlı bir bor şelatı oluşturacak biçimde bağlandığı belirlenmiştir. Bu bağlanma o kadar kararlı olmaktadır ki adsorplanan borun yapıdan asit etkisiyle çıkarılması çok derişik asitle daha uzun sürede gerçekleştirilebilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları yayınlanmıştır [112].



Şekil 1.18 : Bis(propan cis 2,3 diol) Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-EGDM) Reçinesinin Hazırlanması

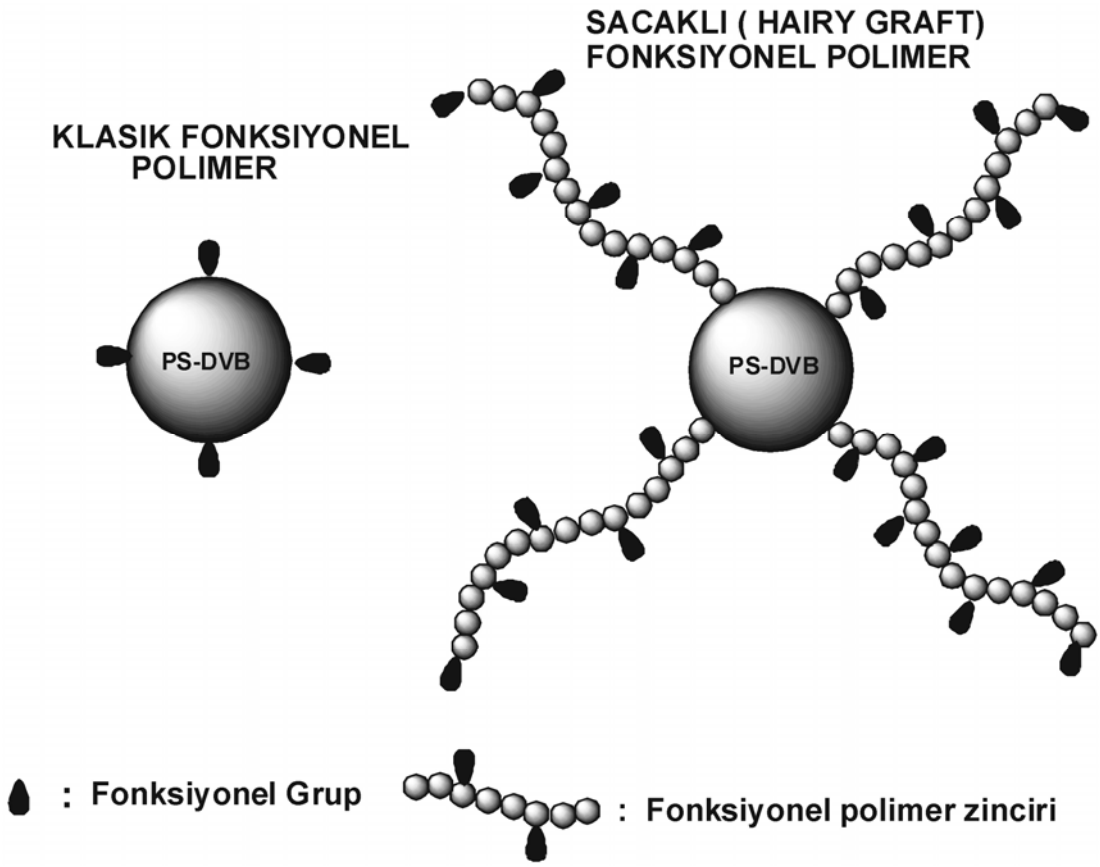
Dördüncü yaklaşımda ise bor yakalama hızını artırmak amaçlı polimer topolojisini tamamen değiştirmek ve yeni yapılar geliştirmek hedeflenmiştir.

Burada bor bağlayıcı ligandları küresel tanecik halindeki katı polimer yüzeylerine bağlamak yerine tanecik yüzeyine aşılanmış (graft edilmiş) polimer zincirleri üzerine tutturmak yolu seçilmiştir. Bu seçimden beklenen farklılıklar şöyle açıklanabilir.

Geleneksel polimerik reçinelerin tanecik yüzeylerine yerleştirilen ligandlar üzerinden yapılacak reaksiyonlar doğal olarak hangi çözücü ortamında olursa olsun heterojen bir reaksiyon kinetiği gösterecektir. Yani bu ligandlar üzerinden yapılacak reaksiyonlar oldukca yavaş olacaktır.

Nitekim çalışmalarımızın buraya kadar olan kısmında da görüldüğü gibi katı tanecik yüzeyine boru ne kadar mükemmel bağlayan ligandlar oturturulursa oturtulsun çözeltiden borun tamamen giderilmesi 30 – 35 dakikanın altındaki temas süresinde mümkün olamamaktadır.

Bu nedenle çalışmalarımızın bu son kısmında yukarıda söz edilen klasik fonksiyonel polimer topolojisinden tamamen vazgeçilerek, türkçe deyimiyle saçaklı polimer olarak adlandırabileceğimiz katı partikül üzerine yerleştirilmiş “hairy graft” topoloji kullanılmasına karar verilmiştir (Şekil 1.19).



Şekil 1.19 : Klasik fonksiyonel polimer ve saçaklı (hairy graft) fonksiyonel polimer topolojik yapıları

Bu yeni fonksiyonel polimer tipinin göstereceği farklı davranış aşı zincirlerin çözelti içerisindeki yarı serbest hareketliliği nedeniyle bunlar üzerindeki fonksiyonel gruplar üzerinden yapılacak reaksiyonların homojenmişcesine hızlı gerçekleşmesi olacaktır. Buradaki aşı zincirlerin istenildiği gibi uzatılabilir oluşu birim kütle başına fonksiyonel grup yoğunluğunun ayarlanabilmesini sağlayacaktır. Böyle bir yapının ortasında yer alan mikro taneciklerin çözünmezliği klasik fonksiyonel polimerlerin sağlamış olduğu basit bir süzme ile reaksiyon ortamından ayrılma kolaylığını da sağlamış olacaktır. Yani burada bir anlamda mikro taneciklerin fiziksel özelliği ile aşı zincirlerin hızlı reaksiyon verebilmesi ve kimyasal özelliği birleştirilmiş olacaktır.

Ne var ki bilinen kimyasal yöntemlerle katı yüzeylere aşılanma ancak yaşayan (living) polimerleşme teknikleriyle mümkün olabilmektedir. Bilinen serbest radikal yöntemlerle başlatılan aşı polimerleşmelerinde yüzeye bağlanan çok az aşı yanında ortamda çok miktarda homo polimer oluşmakta, dolayısıyle kullanılan monomerin önemli bir kısmı bu yan reaksiyonla ziyan edilmektedir. Bu nedenle bu yöntem olsa

olsa laboratuvar düzeyindeki çalışmalarda kullanılabilir. Büyük çapta üretimler için uygun değildir**.**

1.5.1 Yaşayan (Living) Polimerleşme Teknikleri

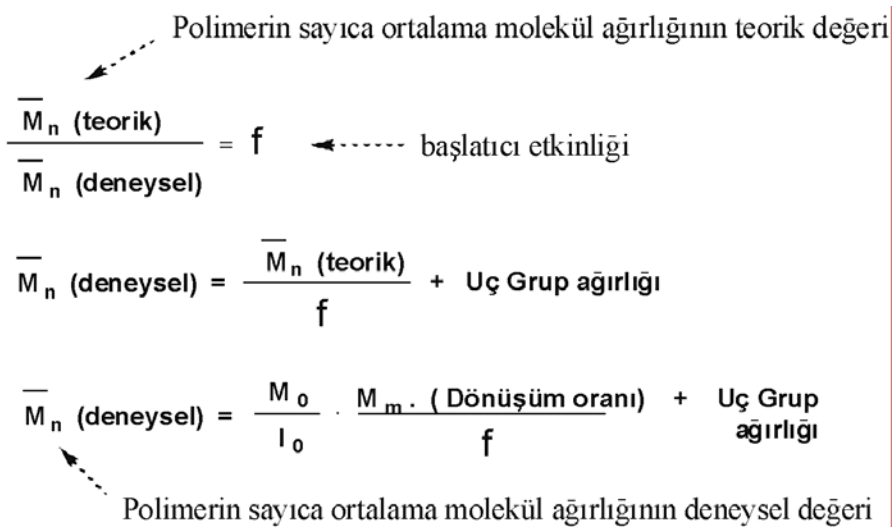
Bu teknikte polimerleşme, zincir transfer ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerlemektedir. Burada polimerizasyon monomerlerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de devam etmektedir. Bu yöntemle iyi tanımlanmış yapıda (well-defined) kopolimerlerin sentezi mümkün olmaktadır. Böylece bu teknikle istenen molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler sentezlenebilmektedir.

Yaşayan (Living) polimerizasyon terimi ilk olarak 1956 da Szwarc tarafından literatüre sokulmuştur [113, 114].

Klasik anlamda yaşayan (living) polimerizasyon zincir transfer ve sonlanma olmaksızın polimerleşme reaksiyonunun ilerlemesi demektir. Ancak bu ideal durum yalnızca birkaç anyonik polimerizasyon sistemlerinde gerçekleştirilebilmiştir [115-117]. Gerçekte ise yaşayan polimerleşme denen proseslerin çoğunda katyonik ya da radikal mekanizmayla yürüsün yürümesin zincir transfer ve sonlanma kaçınılmazdır.

Tipik yaşayan kontrollü polimerizasyonda, molekül ağırlığı dağılımı $Mw/Mn < 1.2$ olmalı. Reaksiyon süresince toplam monomer konsantrasyonu sabit olmalı ve Mn , % dönüşümle doğru orantılı olarak artmalıdır. Bunlar kontrollü olmanın kıstaslarıdır. Polimerleşmenin yaşayan olması için ucunda tekrar aktive edildiğinde polimerleşmeyi devam ettirebilecek olan başlatıcı fonksiyonu oluşabilmelidir. Bu özellik bilhassa blok kopolimerlerin elde edilmesine olanak verir.

Sonuç olarak belli çözücü, monomer ve sıcaklık için başlatıcı etkinliği bilindiği taktirde elde edilecek polimerin molekül ağırlığını aşağıdaki basit formüle dayanarak önceden öngörmek mümkündür.



Kontrollü/"yaşayan" living radikal polimerizasyon iyi tanımlanmış karmaşık yapılı makromolekülerin sentezi için oldukça etkili bir yöntemdir [118].

Bugün yaygın olarak kullanılan üç tip yaşayan kontrollü radikal polimerleşme tekniği bilinmektedir. Bunlar;

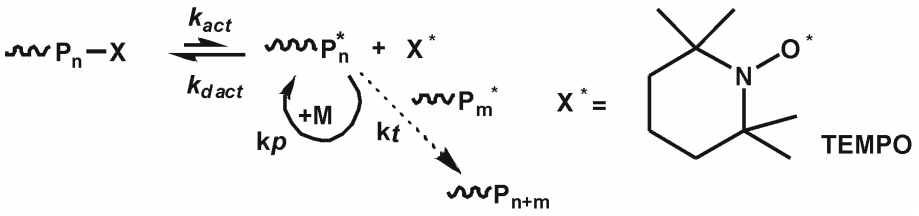
1- Kararlı serbest radikal polimerleşmesi (SFRP)

2- Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP)

3- Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerleşmesi

1.5.1.1 Serbest Kararlı Radikal Polimerizasyonu (SFRP, Nitroksit Mediated Polimerizasyon (NMP))

SFRP'nin en yaygın örneği, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) olup büyüyen zincirin sonunda sıcaklık etkisiyle kopabilen bir uç grup meydana getirir ve polimerizasyonun kontrollü polimerizasyona neden olmaktadır [119-121]. Reaksiyonun mekanizması aşağıda Şekil 1.20 gösterildiği gibidir.



Şekil 1.20 : SFRP Mekanizması

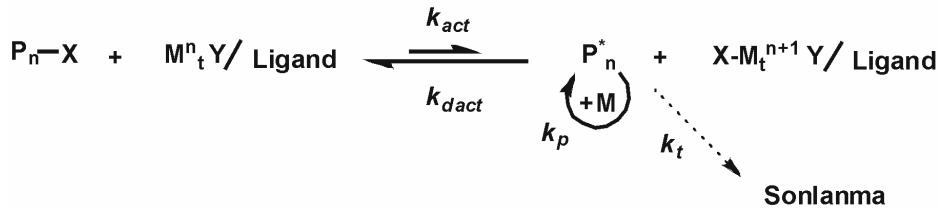
Nitroksit aracılığıyla gerçekleşen yaşayan serbest radikal polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Polymerization-NMP). Bu proseste büyüyen tür ($P_n^{\cdot}$), serbest (dirençli) radikal ($X^{\cdot}$) ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan (P_n-X) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal oluşturmakta, oluşan $P_n^{\cdot}$ formu monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir.

1.5.1.2 Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) Tekniği

ATRP Cu(I)/Ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan serbest radikal polimerizasyon sistemidir [122-124]. Bakır kompleksli ATRP sistemleri başlıca stiren ve akrilat vb. monomerlerin polimerizasyonlarında başarıyla kullanılmaktadır.

Burada başlatıcı olarak bir alkil halojenür (genellikle bromür veya klorür) kullanılır [125-128]. Ortama katalizör olarak Cu(I)Br 'ün uygun bir amin ligandı ile oluşan kompleksi kullanılır. Buradaki ligandın görevi Cu(I)Br 'nin ortamda çözünür halde kalmasını sağladığı gibi onun redoks potansiyelini düşürür.

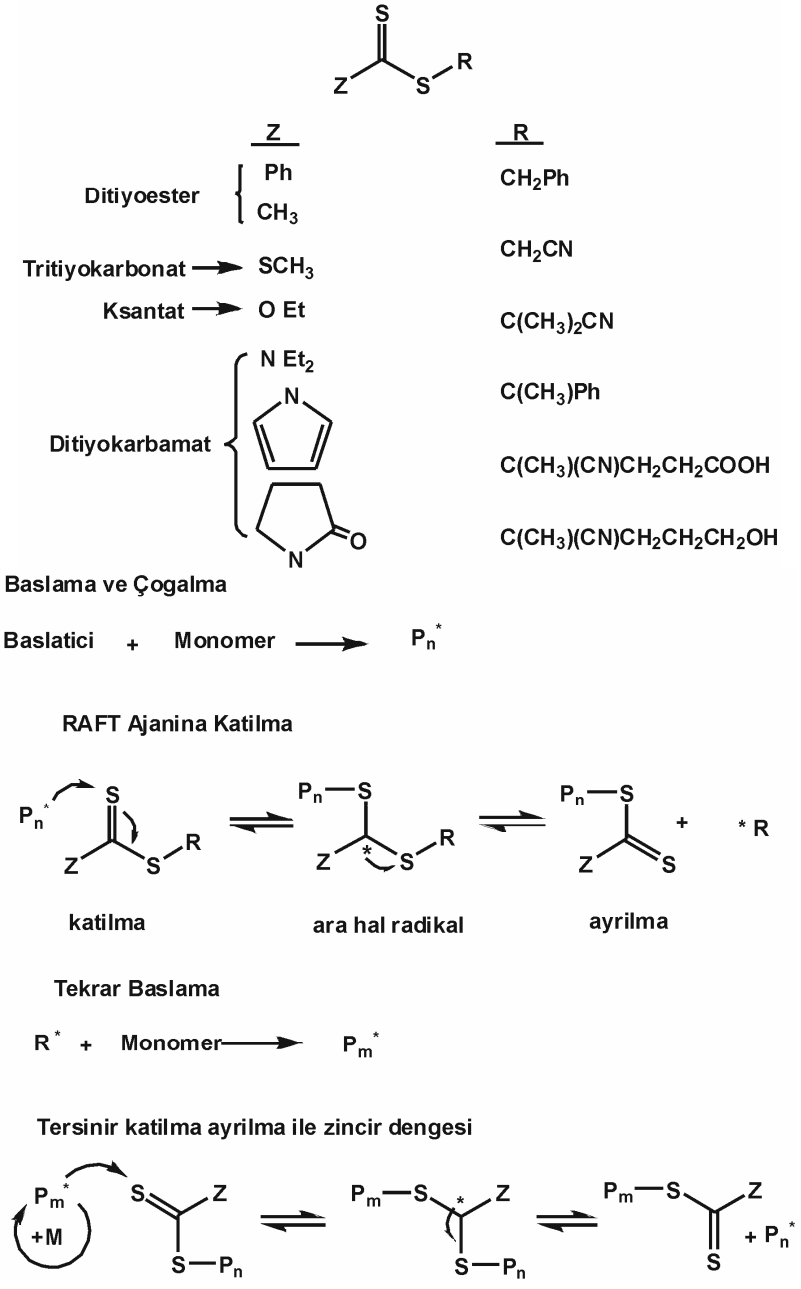
Alkil halojenürle CuBr-L kompleksi etkileşerek halojenür atom halinde yani radikal olarak alkil grubundan kopar ve geride polimerleşmeyi başlatan alkil radikali bırakır. Kendisi $CuBr_2$-L kompleksi haline gelir. Bu alkil radikali ortamdaki monomerle polimerleşmeyi başlatır. Fakat bir anda büyüyen zincirin ucundaki radikale $CuBr_2$-L 'den ayrılan brom radikal halinde katılır. Yani büyüyen zinciri deaktive eder. Bu uçtaki halojenür tekrar yukarda belirtilen mekanizmayla aktif hale gelir. Reaksiyonun bütününde bu aktivasyon-deaktivasyon adımları sürekli tekrar eder ki bu polimerleşmenin kontrollü yürümesini sağlar. ATRP mekanizması Şekil 1.21'de görülmektedir.



Şekil 1.21 : ATRP Mekanizması

1.5.1.3 Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Yaşayan kontrollü polimerleşme tekniklerinin üçüncüsü Rizzardo grubu tarafından [129, 130] geliştirilen RAFT tekniğidir.



Şekil 1.22 : RAFT Polimerizasyon Mekanizması

Bu teknik etkin zincir transfer mekanizmasına göre çalışır. Ancak buradaki zincir transferi tersinirdir. Burada klasik bir radikal kaynakla başlatılan polimerleşme zincir ucundaki radikalin tranfer ajanının yapısındaki tiyokarbonil kükürdüne hücum etmesiyle (addition) radikalin karbon üzerinde olduğu bir ara hale (intermediate

radical) dönüşür (Şekil 1.22). Bu parçalanarak (fragmentation) yeni bir radikal doğar. Bu katılma ve parçalanmalar reaksiyon süresi boyunca sürekli olarak tekrarlanır ki bu prosesin kontrollü yürümesini sağlar.

RAFT yönteminde çok dar molekül ağırlığı dağılımları elde edilemesine rağmen, hemen hemen bütün vinil monomerlerine uygulanabilir oluşu bu tekniğin öteki yöntemlerden üstünlüğünü gösterir.

1.5.2 Aşı Polimerleşmesi

Aşı polimerleşmesinde önceden var olan bir polimer zinciri üzerine yeni polimer zincirleri asılır. Aşı polimerleştirilmesinde bilinen klasik radikal başlatıcı kullanılması halinde bu işlem genellikle ya hiç başarılı olmaz yada çok az graft ürün yanında çok miktarda istenmeyen yan ürün olarak serbest homopolimer teşekkül eder. Özellikle reaksiyon ortamında çözünmeyen katı yüzeylere bu yolla aşı imkansız denecek kadar zordur (gama ışınlamasıyla yapılanlar hariç).

Mekanistik olarak aşı polimeleşmesi genel yöntemleri üçe ayırabiliriz.

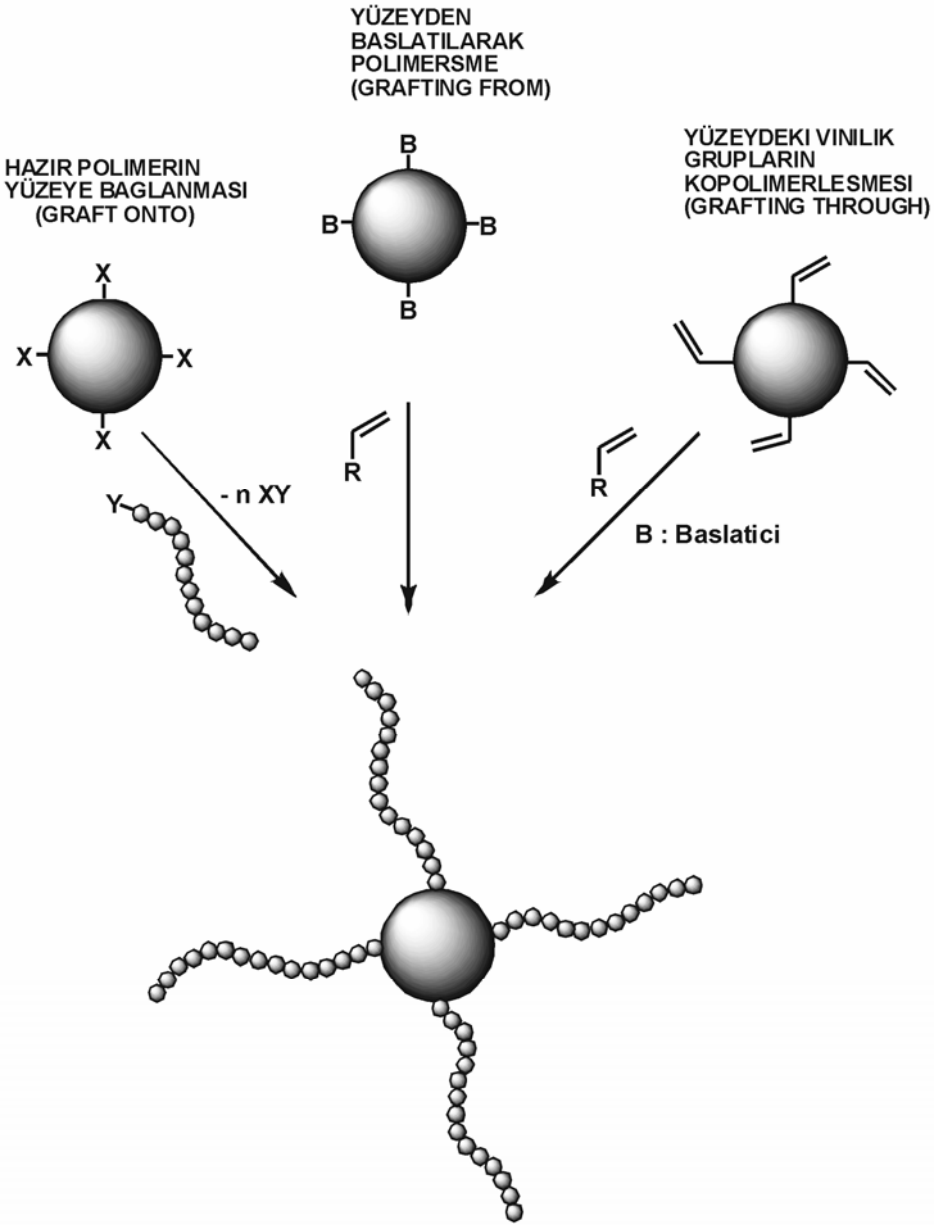
1- Yüzeye tuturma (grafting onto)

2- Yüzeydeki vinilik grupları kopolimerleştirme (grafting through)

3- Yüzeyden itibaren polimerleşme (grafting from)

Bunlar aşağıda basitleştirilmiş şemada (Şekil 1.23) gösterilmiştir.

Birinci aşılamada (grafting onto) önceden hazırlanmış polimer zincirleri uç gruplarından genellikle yüzeydeki uygun fonksiyonel gruplarla kondensasyon yolu ile taşıyıcı polimere takılır. Bu yöntem doğası gereği iri moleküllerin bağlanma noktasına yaklaşmasını sterik olarak önemli ölçüde engeller ki buna self-sterik etki denir. Çünkü daha önce aşılanmış zincirler ilave zincirlerin yüzeye yaklaşmasını engeller. Dolayısıyla bu yöntemde yüzey üzerindeki zincir yoğunluğunu kontrol etmek mümkün değildir [131].



Şekil 1.23 : Aşı Polimerizasyon Yöntemleri

İkinci yaklaşımda genellikle katı yüzeydeki vinilik gruplar ortama ilave edilen monomerlerle kopolimerleştirilir. Bu tekniğin olumsuz yönü katı yüzeylerine aşılamada reaksiyonun heterojenliği sebebiyle verimli bir şekilde gerçekleştirilemesidir. Ayrıca buradaki vinil monomerlerinin reaktivite oranlarının bu kopolimerleştirmeye uygun olması gerekliliği bu tekniğin ikinci önemli sınırlayıcı noktasını teşkil eder.

Yüzeyden itibaren polimerleşme (grafting from) yüzeye aşılama tekniklerinin en iyisidir denilebilir [132]. Bu yöntemle yüzeyde iyi bir zincir yoğunluğu kontrolü mümkün olmaktadır [133].

Burada zincirler yüzeyden dışarıya doğru düzgün bir şekilde büyümekte ve oldukça yüksek zincir yoğunluklarına ulaşmak mümkün olabilmektedir [134].

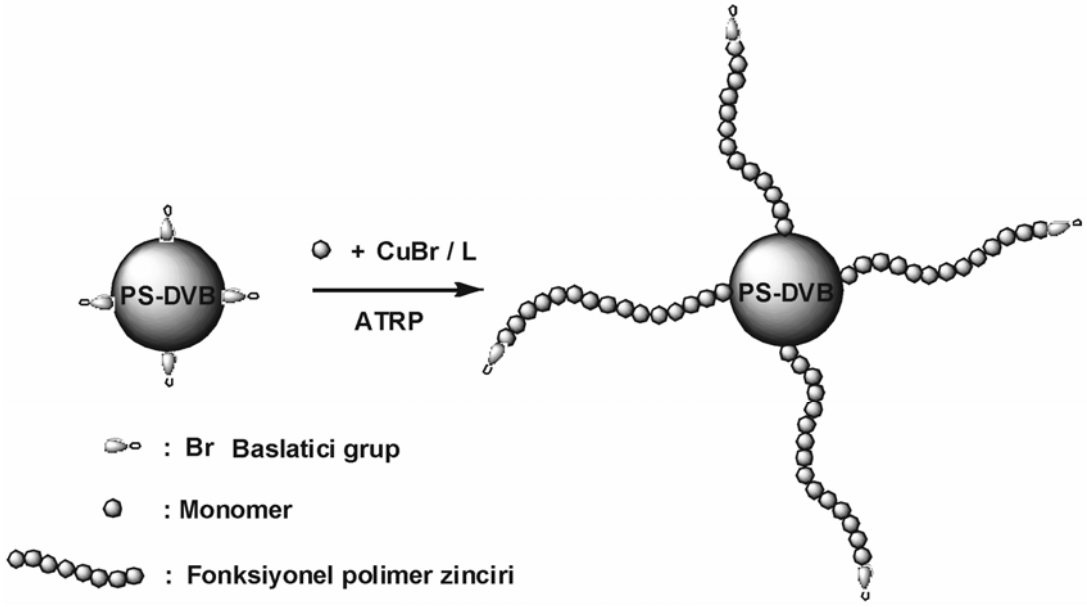
Buradaki zorluk taşıyıcı polimere kimyasal olarak önceden başlatıcı fonksiyonel grupların bağlanmasıdır. Alışıla gelmiş radikal başlatıcı fonksiyonlarının yüzeye bağlanması oldukça zahmetli ve karmaşık reaksiyon kademelerini gerektirir. Fakat radikal üretimi homolitik bağ kırılması ile meydana geldiğinden burada meydana gelen iki radikalden birisi taşıyıcı polimer üzerinde diğeri ise kopan parça (fragment) üzerinde meydana gelmektedir. Birinci radikal yüzeye aşılama işlevini görürken diğer küçük molekül ağırlıklı radikal çözücü ortamında serbest homopolimerler meydana getirmektedir. Bu nedenle bu klasik yaklaşımda monomerlerin önemli bir kısmı hatta çoğu bu yan reaksiyonda harcanmaktadır.

Yaşayan polimerleşme teknikleri önceden hazırlanmış ve üzerinde başlatıcı veya zincir transfer görevi yapacak gruplar taşıyan ve reaksiyon ortamında çözünen polimerler üzerine aşı yapmada uygulanabilirler. Ancak katı yüzeylere aşılamada gerek TEMPO gerekse RAFT tekniklerinin başarısı çok sınırlıdır. Katı yüzeylere aşı yapmada ATRP tekniğini en mükemmel teknik olarak kabul etmek gerekir [135].

Çünkü katı yüzey üzerindeki ATRP başlatıcısı üzerinden yapılan kontrollü aşılamada pratikçe çok az homopolimer oluşmakta monomerlerin çok büyük bir kısmı yüzeye aşılanmaktadır [127, 128].

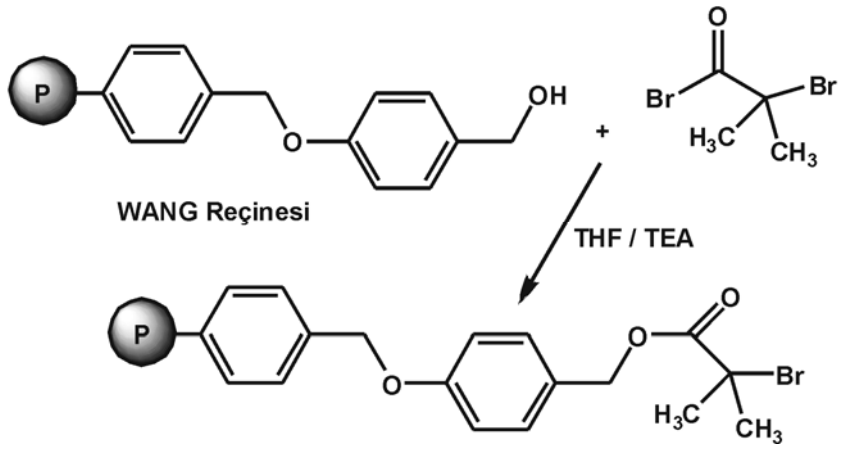
Sonuç olarak katı yüzeylere aşılamada ATRP öteki kontrollü yaşayan “living” tekniklere göre tartışmasız üstündür [136]. Aşağıdaki ATRP ile katı yüzeye yapılan aşılama görülmektedir. (Şekil 1.24).

Katı polimerik yüzeylere ATRP yöntemiyle aşı yapılması konusundaki çalışmalar oldukça yenidir. Buradaki en önemli zorluk yüzeye ATRP başlatıcı grupların sokulmasıdır.



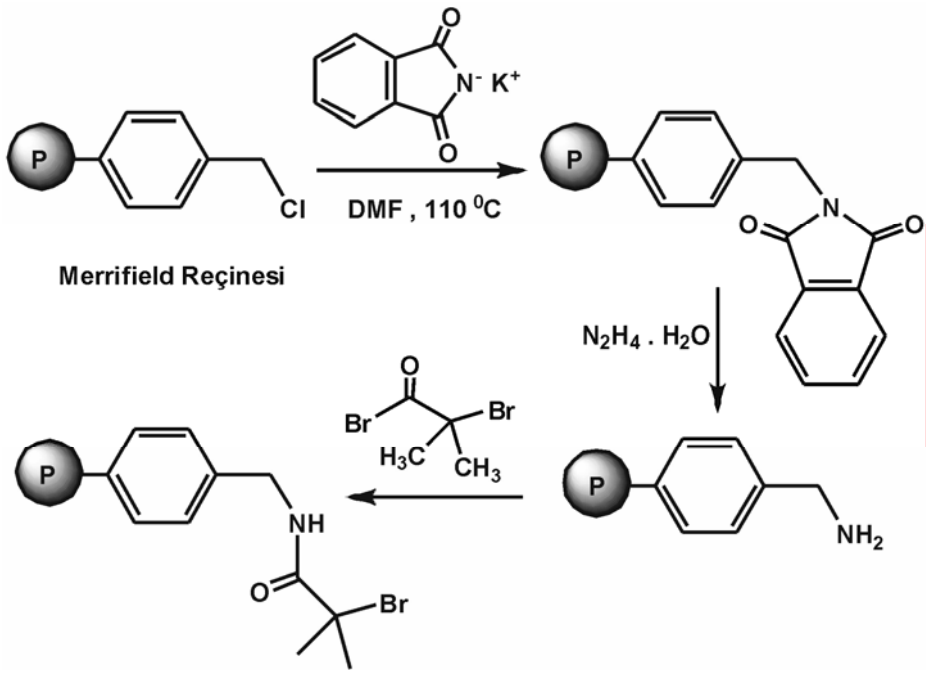
Şekil 1.24 : ATRP Tekniğinin Topolojik Gösterimi

Yüzeyde başlatıcı grup oluşturmanın genel yollarından birisi hidroksi grupları taşıyan reçinelerin 2-bromo isobutiril bromür ile esteleştirilmesidir. Oluşan bromo alkil fonksiyonları üzerinden ATRP reaksiyonu gerçekleştirilir. Örneğin bu yolla Haddleton grubu tarafından Wang reçinesi üzerine poliakrilatlar başarıyla aşılanabilmiştir [137]. (Şekil 1.25)



Şekil 1.25 : Wang Reçinesinin 2-Bromo İsobutiril Bromür ile Fonksiyonlandırılması

Benzer bir çalışmada ticari Merrifield reçinesinin klorometil grupları üzerinden N, N-dimetil akrilamid nisbeten düşük verimde de olsa polimerleştirilebilmiştir (Şekil 1.26) [138].



Şekil 1.26 : Merrifield Reçinesinin Klorometil Gruplarından ATRP Başlatıcısıyla Fonksiyonlandırılması

Bu genel yaklaşım PS-DVB mikro küreciklerine PMMA-b-PGMA ve PMMA-b-Poli(dimetilaminoetil metakrilat) gibi blok kopolimerlerim aşılanmasında da başarıyla uygulanmıştır [139].

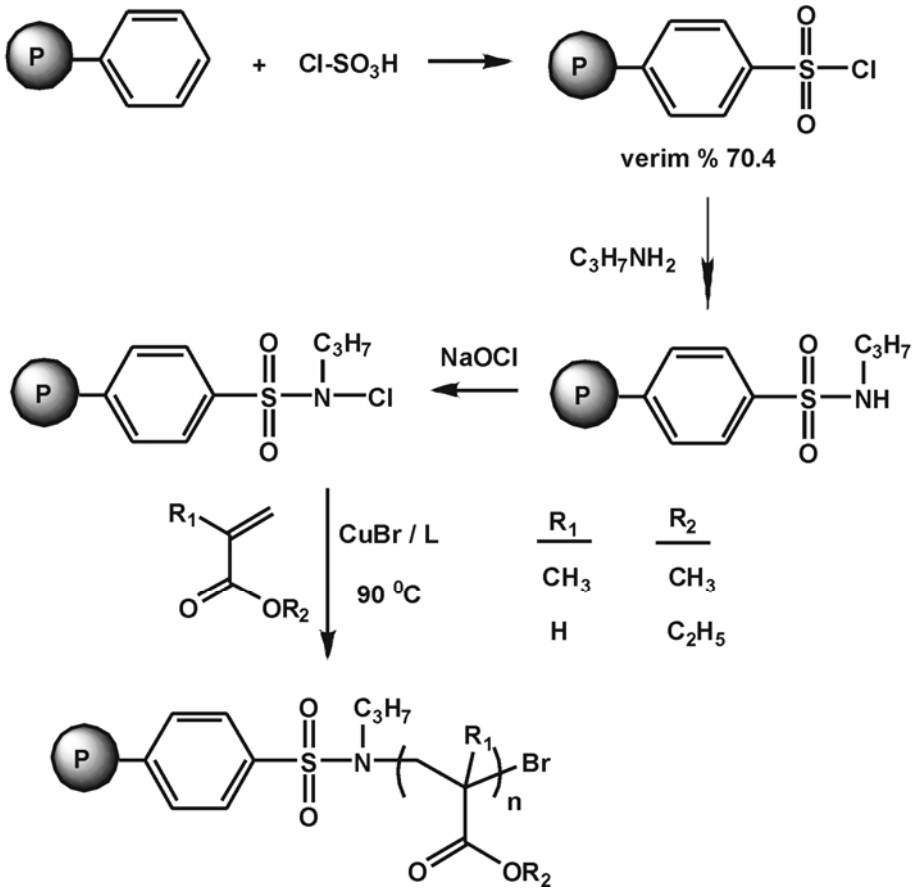
Ancak bu genel yöntemde ATRP başlatıcı grupların yüzeye hidroliz olabilen ester bağı ile bağlanmış olması yüzeye aşılanan polimer üzerinde fonksiyonel grup sokulması esnasındaki kimyasal reaksiyonlarda önemli bir engel teşkil eder.

1.5.2.1 PS-DVB Mikroküreciklerı Üzerinde Borla Şelat Yapan Fonksiyonel Guruplu Aşı Polimerleri Oluşturulması.

Tez çalışmasının bu kısmında hedeflenen PS-DVB mikroküreciklerine borla şelat yapabilen fonksiyonel gruplu aşı polimerleri tutturmaktır. Aşılanacak monomer olarak, daha sonra oluşan polimerin borla şelat yapan ligandlarla kolay fonksiyonlandırılabilmesi ve ATRP ile polimerleşebiliyor olması sebebiyle GMA seçilmiştir.

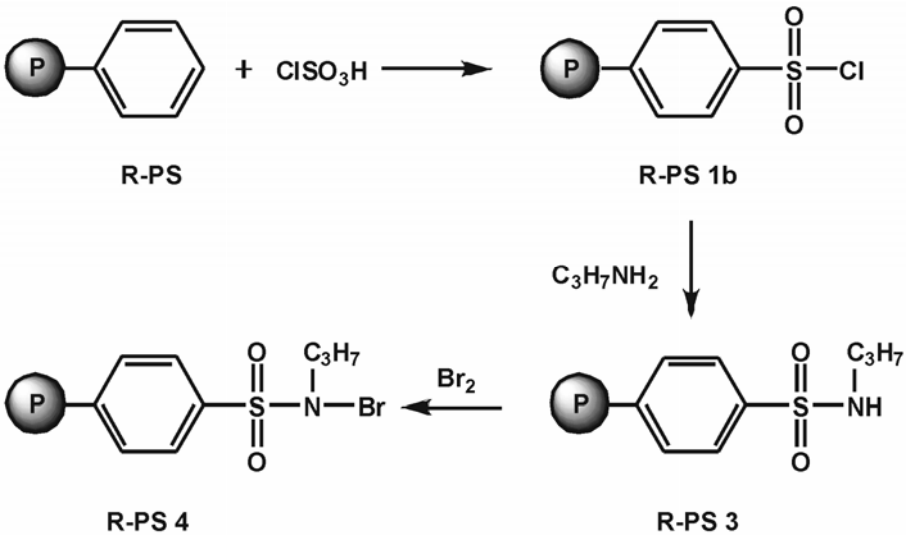
Ancak yukarıdaki belirtilen literatürdeki örneklerde olduğu gibi başlatıcı grupların mikrotanecik yüzeyine hidroliz olabilen bağlarla bağlı olması istenmeyen bir durumdur. Çünkü fonksiyonlanmış PGMA aşı zinciri üzerinde borun asitle çıkarılması ve reçinenin geri kazanılması sırasında aşılanan polimerin yüzeyden hidrolizle kopması reçinenin tekrar tekrar kullanımına imkan vermeyecektir.

Bu nedenle çalışmalarımızın bu bölümünde PS-DVB üzerinde hidroliz olmayan bağlarla bağlanmış ATRP başlatıcısı oluşturma yönünde çalışmalar yapıldı. Bunun için daha önceki çalışmalarımızdan [140] hidrolize karşı yüksek bir direnci olduğunu bildiğimiz sülfonamid grupları seçildi. Sülfonamid grubunun hidrolitik kararlılığı yanında halojenlendirilerek kolayca ATRP başlatıcısına dönüştürülebilmesi bu grubun bu amaç için uygun olduğunu gösterdi (Şekil 1.27).



Şekil 1.27 : N-Klorosülfon Amid Fonksiyonlu PS-DVB Reçinesinin ATRP ile Aşılanması

Bu bilgilerin ışığında önce PS-DVB mikroküreciklerı aşağıda Şekil 1.28'de görülen reaksiyon kademeleriyle bromosülfonamid fonksiyonlu hale getirildi.



Şekil 1.28 : PS-DVB Reçine Küreleri Üzerine (N-Bromo Sülfonamid) Başlatıcı Grupların Getirilmesi.

Bu mikroküreciklер makrobaşlatıcı olarak kullanılarak GMA yüzeyden itibaren polimerleştirildi. Ele geçen irileşmiş tanecikler üzerindeki PGMA aşı zincirlerinin yapısındaki epoksi gruplarının yardımıyla borla şelat yapan aminopropilen glikol fonksiyonları bağlandı. Elde edilen bu yeni tip fonksiyonlu reçinenin bor bağlama, geri kazanma ve kinetik davranışları incelendi ve daha önce elde edilen reçinelerin bor bağlama özellikleriyle kıyaslandı.

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Kimyasal Malzemeler

Glisidil metakrilat (GMA) (Fluka) vakumda CaH_2 üzerinden destillendi.

Metilmetakrilat (MMA) (Fluka) kullanılmadan önce destillendi.

Divinil benzen (DVB) (Aldirch),

N-metil-D-glukamin (NMDG) (Fluka),

Maleik anhidrit (Aldrich),

Borik asit (E. Merck),

Azobisisobutironitril (AIBN) (Fluka),

Etanol amin (Merck),

Glisidol (Acros Organic),

Glukamin hidroklorür (Fluka),

Karminik asit (Merck),

H_2SO_4 (Rieder),

Klorosülfonik asit (Fluka),

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Fluka),

Diallil amin (E. Merck),

Osmium tetraoksit (OsO_4).

Stiren (E. Merck) kullanılmadan önce inhibitör %3'lük NaOH çözeltisi ile ortamdan uzaklaştırdı.

CuBr literatürdeki tarife göre taze olarak hazırlandı [141].

ATRP ligandı H-TETA (1,1,4,7,10,10-hekzakis[heksil 1,4,7,10-tetraazadekan]) trietilen tetramin'in 1-bromohekzan ile alkilasyonu ile literatürdeki tarife göre hazırlandı [142].

Propilamin (Aldrich), kullanılan diğer tüm maddeler analitik saflıkta ürünlerdir.

2.2 Kullanılan Aletler

UV Spektrometre: Shimadzu UV-160 model UV-gürünen spektrometresi

NMR Spektrometre: Bruker AC250 (250.133 MHz) NMR Spektrometresi

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

Taramalı Elektron Mikroskobu: Jeol JSM 840 model taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Porozimetre: ASAP 2010 model porozite ölçer ve ilgili software kullanıldı

ICP (inductively coupled plasma): Leeman Labs. Inc. Direct Reading Enchelle (Hudson, NH)

2.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması

2.3.1 PS-DVB Kürelerinin Hazırlanması (R-PS)

Polistiren-divinil benzen çapraz bağlı küreler (çapraz bağlayıcı oranı : %10 mol/mol) literatürde verilen prosedüre göre şu şekilde hazırlandı [143]: Mekanik karıştırıcı, azot girişi ve geri soğutucu takılmış 1 L'lik üç boyunlu balon içine 150 ml damıtık su konularak sistem 80 ^{0}C sıcaklıkta bulunan su banyosuna yerleştirildi ve balona 2 g arap zamkı (stabilizör) ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Balona 2 g Na_2SO_4 ilave edilip çözeltiden oksijeni kovmak için 5 dk azot gazı geçirildi.

Balondaki karışıma (su fazı) 55 ml (0.48 mol) stiren, 10 ml (0.03853 mol) DVB ve 1 g dibenzoil peroksit (başlatıcı) karışımının 50 ml toluendeki çözeltisi damlatma hunisi vasıtasıyla 30 dk içerisinde damla damla ilave edildi. Karıştırma hızı 350-400 devir/dk (rpm) olacak şekilde sabit tutuldu. Polimerleşme reaksiyonu 6 saat devam ettirildi. Oluşan kürecikler halindeki ürün dekante edilip ayrıldıktan sonra su ve etanolle yıkanarak 60 ^{0}C'de vakumda kurutuldu. Kuruyan kürecikler elenerek tanecik büyüklüğüne göre sınıflandırıldı. 210-420 μm boyutundaki kürecikler ilerki reaksiyonlar için ayrıldı.

2.3.1.1 R-PS Reçinesinin Klorosülfonlanması (R-PS1)

PS-DVB kürelerinin klorosülfonlanması literatürde gösterildiği gibi [144] aşağıdaki şekilde hazırlandı: Tanecik çapı 210-420 μm aralığında olan çapraz bağlı poli(stiren) kürelerinin 25 gramı 250 mL lik bir balona konulup üzerine önceden soğutulmuş 70 mL klorosülfonik asit ilave edildi. Balona $CaCl_2$ kurutma başlığı takıldı ve oda sıcaklığında 24 saat çalkalayıcı üzerinde çalkalanmaya bırakıldı. Sonra klorosülfonlanmış poli(stiren) küreler taşlı süzgeçten süzülerek klorosülfonik asidin fazlası uzaklaştırıldı. Süzülen küreler hızla karışmakta olan buzlu su içerisine döküldü. Henüz soğukken süzülüp, önce aseton (2x50 ml), sonra dietileter (60 ml) ile yıkanarak vakumda oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Tartım sonucu, 50 g gelen klorosülfonlanmış poli(stiren) (R-PS1a) kürecikleri, ağzı sıkıca kapatılmış bir şişede muhafaza edildi.

Buna ilaveten reçinenin daha düşük klorosülfonlanmasını sağlamak amacıyla, bu deney aynı şartlarda etkileşim süresi 24 saat yerine 2 saat olacak şekilde bir kez daha tekrarlandı. Burada elde edilen (R-PS1b) ürün ise 28,8 g geldi.

2.3.1.2 R-PS1 Reçinelerinin Klor İçeriğinin Saptanması

Reçinenin yapısındaki klorosülfon grupları NaOH ile ısıtılarak hidroliz edildi ve oluşan NaCl ün miktarı tayin edilerek fonksiyonlanma derecesi belirlendi.

Bunun için manyetik karıştırıcı ile karışmakta olan % 10'luk 20 ml sıcak NaOH çözeltisine reçine örneği (0.2 g R-PS1a veya R-PS1b) ilave edilerek 4 saat kaynatıldı. Karışım soğutulup süzüldü ve HNO_3 (3M) ile nötralize edildip su ile 100 ml'ye seyreltildi. Klor içeriği civa tiyosiyanat metodu [145] ile kolorimetrik olarak tayin

edildi. Bu ölçüm sonucu R-PS1a ve R-PS1b reçinelerinin klorosülfon içeriklerinin 3.5 mmol.g^{-1} ve 1.34 mmol.g^{-1} olduğunu gösterdi.

2.3.1.3 R-PS1a Reçinesinin Glukamin Hidroklorür ile Reaksiyonu (R-PS2)

10 g klorosülfonlanmış reçine (CS-PS1) azar azar karışmakta olan 11g (0.051 mol) glukamin hidroklorürün 50 mL NMP'daki çözeltisine 0 ^{0}C'de ilave edildi. Oda sıcaklığında 6 saat karıştıktan sonra 300 ml suya dökülerek süzüldü. Birkaç defa su ile yıkandı ve ürün 50 ^{0}C'de vakumda 8 saat kurutuldu.

2.3.1.4 R-PS2 Reçinesinin Sülfonamid İçeriğinin Belirlenmesi

R-C2 reçinesinin 0.5 gramı, 1.5 g KOH 15 mL sudaki çözeltisiyle 24 saat etkileştirildi. Karışım süzülüp, süzüntüden alınan 3 ml örnek destile su ile 25 ml'ye seyreltilerek 0.4 M HCl çözeltisiyle titre edildi. Titrasyon sonucu reçinenin sülfonamid içeriğinin 2.38 mmol.g^{-1} olduğunu gösterdi.

2.3.2 Çapraz Bağlı PGMA Kürelerinin Hazırlanması

2.3.2.1 Poli(GMA-MMA-DVB) Terpolimer Kürelerinin Hazırlanması (R-GMD)

Bir Litrelik üç boyunlu balona, mekanik karışrırıcı, azot girişi ve geri soğutucu ilave edilerek 65 ^{0}C 'lik silikon banyosuna yerleştirildi. Balona 4 g Na_2SO_4 ve 0.8 g hidrolize stiren-maleikanhidrit karışımının 300 ml'lik sulu çözeltisi ilave edilerek azot atmosferi altında karışmaya bırakıldı. Organik faz, 26.4 ml (0.2 mol) GMA, 26.5 ml (0.25 mol) MMA ve 7.1 ml (0.05 mol) DVB monomerlerinin, 1 g AIBN 'li 60 ml toluen çözeltisine ilavesiyle hazırlandı. Hazırlanan bu organik karışım, damlatma hunisi yardımıyla, yaklaşık 400 rpm'de karışmakta olan su fazı üzerine, 30 dakikada damla damla eklendi.

Karışım 10 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna eşit hacımda soğuk su ilave edildi. Oluşan polimer kürecikleri dekante edilerek ayrıldı, bol su ve metanolle (50 ml) yıkandı. Ele geçen ürün oda sıcaklığında, 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. Tartılan ürün 58.3 g geldi. Olduça mükemmel küresel yapıya sahip olan ürün, ilerki reaksiyonlar için elenerek fraksiyonlara ayrıldı. Elde edilen polimer küreciklerinin % 94 'lük kısmı 105-420 μm aralığında olduğu belirlendi. Reçinenin

105-210 µm boyutlu fraksiyonu 0.674 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu (BET metodu ile) belirlendi.

2.3.2.2 R-GMD Reçinesinin Oksiran (Epoksi) İçeriğinin Belirlenmesi

Terpolimer küreciklerinin oksiran içeriği pridin-HCl metodu kullanılarak tespit edildi [146]. Bunun için 0.5 g polimer örneği pridin-HCl çözeltisiyle (50 ml) 20 dk geri soğutucu altında ısıtıldı. Süzülen piridin-HCl çözeltisinin 0.1 M NaOH ile titrasyonu sonucunda reçinenin 3.40±0.08 $mmol.g^{-1}$ epoksi içeriği belirlendi.

2.3.2.3 R-GMD Reçinesinin N-metil-D-Glukamin ile Modifikasyonu (R-GMD1)

N-metil-D-glukamin (15g, 78.68 mmol) 110 ml N-metil prolidonda çözüldü ve 80 ^{0}C 'lik silikon banyosunda mekanik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine 17.1 g MMA/DVB/GMA reçinesi 3 g'lık porsiyonlar halinde ilave edildi.

Reaksiyon 4 saat 80 ^{0}C 'de devam ettirildi. Daha sonra karışım soğutulup üzerine soğuk su ilave edildi. Süzülen reçine bol su ve metanolle yıkandı. Modifiye olan kürecikler oda sıcaklığında vakumda 1 gece kurutuldu (ürün 24 g). Brunauer-Emmett-Teller (BET) [147] metod kullanılarak ürünün yüzey alanı 0.368 $m^2.g^{-1}$ olarak bulundu.

2.3.2.4 R-GMD1 Reçinesinin Terpolimerin Glukamin İçeriğinin Belirlenmesi

Reçinenin N-metil-D-glukamin ile fonksiyonlanma derecesi, amin fonksiyonlarının asit titrasyonuyla belirlendi. Bunun için, 20 g fonksiyonlanmış reçine 20 ml 0.1 M HCl çözeltisi içerisine kondu ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldükten sonra 0.1 M NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörü varlığında titre edildi. Başlangıç ve nihayi çözeltilerin asit içerikleri farkından, elde edilen reçinenin amin içeriği 2.05 $mmol.g^{-1}$ olarak belirlendi.

2.3.2.5 HEP'in (1-[2-Hidroksietilamino] 2,3-propandiol) Hazırlanması

Tekrar destillenmiş glisidol (32.8 ml, 0.5 mol), oda sıcaklığında geri soğutucu takılmış 250 mL'lik iki boyunlu balon içerisinde karışmakta olan aşırı etanol amin (107 g, 1.5 mol) üzerine damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi

(Dikkat reaksiyon ekzotermiktir). Tüm ilave bittikten sonra balon 80 ^{0}C'deki yağ banyosunda, etanolamin fazlası 70-73 ^{0}C/0.5 mm 'de damıtılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Viskoz bir sıvı halinde balonda kalan sıvı renksiz ve ilerki reaksiyonlar için yeterince saftır. Ele geçen ürününün ağırlığı 52.5 g (verim % 76.6) geldi.

2.3.2.6 R-GMD Reçinesinin 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile Modifikasyonu (R-GMD2)

Poli(GMA-MMA-DVB) Terpolimer Küreciklerinin (210-420µm) 5 g'ı, oda sıcaklığında karışmakta olan 7.3 g HEP'in (sentezi 2.3.2.1.3.1 verilmiştir) 10 mL 1,4-dioksan çözeltisi üzerine porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım çalkalayıcı üzerine yerleştirildi ve 24 saat çalkalandı. Daha sonra reaksiyon muhtevası 15 dk 70 ^{0}C'de ısıtıldı sonra süzüldü ve 250 ml su ile yıkandı. Süzülen ürün 250 ml su içeren bir behere aktarılıp gece boyunca etkileştirildi. Tekrar süzülen ürün tekrar tekrar (5x200 ml) su ile yıkandı ve 45 ^{0}C vakum altında 48 saat tutularak kurutuldu. Kuru ürünün ağırlığı 6.627 g geldi.

2.3.2.7 R-GMD2 Reçinesinin Amin İçeriğinin Belirlenmesi

Polimer örneği (5 g), 10 mL, 1 M HCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Süzülen asit çözeltisi 0.1 M NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörü varlığında titre edilmesiyle reaksiyona girmemiş asit miktarı belirlendi ve reçinenin 1.82 mmol.g^{-1} amine fonksiyonu içerdiği bulundu.

2.3.2.8 Poli(GMA-MMA-EGDMA) Terpolimer Kürelerinin Hazırlanması (R-GME)

Sodyum hidroksitle hidroliz olmuş 0.8 g stiren-maleikanhidrit kopolimerin 350 ml'lik sulu çözeltisi 1L'lik soğutucu takılmış üç boyunlu balona ilave edildi ve azot atmosferi altında 80 ^{0}C de karışmaya bırakıldı. GMA (0.4 mol), MMA (0.5 mol), EGDMA (0.1 mol) ve 1 g AIBN, 60 ml toluenle karıştırılarak azot gazı varlığında damlatma hunusi konuldu ve balondaki sulu çözeltiye damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra balondaki karışım 12 saat karıştırılmaya (350-400 dev/dk) bırakıldı. Oluşan polimer kürecikleri dekante edilerek ayrıldı, bol su ve metanolle (50

ml) yıkandı. Ele geçen ürün oda sıcaklığında, 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. Ele geçen ürün elenerek 125-420µm arasında farklı boyuttaki fraksiyonlarına ayrıldı. Reçinenin epoksit içeriği pridin-HCl metodu [146] kullanılarak 3.20 mmol.g^{-1} (teorik : 3.16 mmol.g^{-1}) olarak belirlendi.

2.3.2.9 R-GME Reçinesi Diallilamin ile Modifikasyonu (R-GME1)

Polimer küreciklerinin 10 g'ı, 0 ^{0}C'de karışmakta olan 15 ml diallilamin ile 40 ml DMF karışımına porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım sürekli çalkalayıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 3 saat 80 ^{0}C'ye ısıtıldı.

Reaksiyon muhtevası süzüldükten sonra sırasıyla bol su ve 150 ml metanol ile yıkandı. Ürün oda sıcaklığıda vakum altında 24 saat kurutuldu. Kuru ürün ağırlığı 12.8 g geldi.

2.3.2.10 R-GME1 Reçinesinin Erişilebilir Çifte Bağ İçeriğinin Belirlenmesi

Reçinedeki çifte bağ tayini brom katılma yöntemiyle şu şekilde yapıldı: İlk olarak tersiyer amin gruplarının bromla etkileşimini önlemek amacıyla tersiyer amin grupları H_2SO_4 ile bloke edidi. Bunun için 20 ml 0.1 N H_2SO_4 ile 0.125 g reçine örneği 1 saat karıştırıldı. Örnek daha sonra süzüldü ve 24 saat oda sıcaklığı vakum altında kurutuldu.1.5 ml brom ($2.91x10^{-2}$ mol) soğuk CCl_4 ile 50 ml'ye seyreltildi. Bu çözeltinin 10 ml'si alınıp 0.125 g reçine ile 24 saat oda sıcaklığında çalkalayıcıda çalkalandı. Daha sonra karışım süzüldü. Ele geçen süzüntünün 4 ml'sine, 5 ml %20'lik KI çözeltisi ilave edildi. Bu karışım 0.1 M $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile elementel iyottan kaynaklanan rengin ortadan kalkmasına kadar titre edildi. Titrasyon sonucu 38.5 ml titrant harcandı. Aynı şartlarda 4 mL köre (blank) karşı harcanan titrant hacmı 42.2 ml olduğundan reçinenin çifte bağ miktarı 4.08 mmol.g^{-1} (teorik değer: 3.93 mmol) olarak hesaplandı.

2.3.2.11 R-GME1 Reçinesinin Diallilamino Gruplarından cis-dihidroksilasyonu (R-GME2)

Hidrojen peroksit çözeltisi (6.5 ml yüzde otuzluk , 63.6 mmol), ayırma hunisindedeki 30 ml tersiyer bütanol içerisine ilave edildi. Karışım 5 dk çalkalandıktan sonra organik faz ayrıldı ve susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Daha sonra, bu çözeltiye

diallil amin fonksiyonlu reçinenin 10 gramı ilave edildi. Karışıma 0.05 g OsO_4 ilave edilerek 50 ^{0}C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda reçine ürünü süzülüp bol su ve etil alkol ile yıkandı.

Fonksiyonlanmış reçine 100 ml 0.5 M HCl çözeltisi ile 1 gece etkileştirildi ve N-oksit ürününün parçalanması sağlandı. Daha sonra süzülen reçine sırası ile bol su (250 ml) ve 200 ml 1M NaOH çözeltisi ile yıkandı. Son olarak reçine 20 ml alkol ve 20 ml eter ile yıkanarak oda sıcaklığında 24 saat vakumda kurutuldu. Kuru ürünün ağırlığı 11 g geldi.

Reçinenin cis-dihidroksilasyonlanma verimi dolaylı yoldan, nihai ürünündeki amin gruplarının titrasyonuyla şu şekilde belirlendi: Öncelikle 0.25 g reçine 5 ml destile su ile ıslatıldı (4 saat). Sonra 0.1 M HCl çözeltisi polimer karışımına ilave edildi. Daha sonra reçine süzülerek süzüntüden 2 ml alındı ve 0.02 M NaOH ile titre edildi. Harcanan 1.4 ml titrant reçinenin amin içeriğinin 1.73 mmol.g^{-1} (teorik içerik: 2.05 mmol.g^{-1}) olduğunu gösterdi. Bu sonuç reçinenin cis-dihidroksillenme veriminin % 81.7 olduğunu göstermektedir.

2.3.3 (PS-DVB)-*Graft*-Poli(GMA) Reçinenin (R-PS-g-GMA) 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile Modifikasyonu (R-PS-g-GMA1)

2.3.3.1 R-PS1b Reçinesinin Propilamin ile Reaksiyonu (R-PS3)

28 g klorosülfonlanmış reçine (R-PS1b) azar azar 36 ml (0.435 mol) propilaminin 40 ml 2-metil prolidondaki çözeltisine 0 ^{0}C 'de karışırken ilave edildi. Karışım 6 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra birkaç defa su ve alkol (2x40 ml) ile yıkanıp süzüldü. Sonra, 40 ^{0}C vakumda 6 saat kurutulan ürün 28.24g geldi.

2.3.3.2 N-Propilsülfonamid fonksiyonlu Reçinenin (R-PS3) Sülfonamid İçeriğinin Belirlenmesi

Burada sülfonamid içeriği ürünün konsantre KOH ile tuz oluşturma özelliğinden faydalanılarak şu şekilde belirlendi. 0.8 g KOH'ün 20 ml metanollü çözeltisi hazırlanıp bu çözeltinin 10 mL'si 0.1 g sülfonamidlenmiş polimer kürecikleri üzerine ilave edildi ve 1 gece bekletildi. Daha sonra karışım süzüldü ve süzüntünün 7 ml 'si 0.1 M HCl çözeltisi ile fenolftalein indikatörü varlığında titre edildi. Titrasyon

sonucu 0.9 ml asit harcandığı görüldü. Bu değer orjinal KOH çözeltisine karşın harcanan asit miktarı ile karşılaştırıldığında ürünün 1 gramının 1.29 mmol sülfonamid içerdiği belirlendi.

2.3.3.3 N-Propilsülfonamid fonksiyonlu Reçinenin (R-PS3) Bromlanması (RPS4)

Sülfonamid fonksiyonlu polimerin 28 gramı, 100 ml saf su içeren 250 mL 'lik balona ilave edilip çalkalayıcıda karışmaya bırakıldı. Karışırken 4 ml Br_2 ($7.76x10^{-2}$ mol) ilave edilip balonun ağzı sıkıca kapatıldı. 90 dk sonunda karışıma 3.1 g NaOH'in ($7.76x10^{-2}$ mol) 10 ml 'lik sulu çözeltisi ilave edildi ve karıştırmaya 90 dk daha devam edildi.

Reaksiyon sonunda ürün sırası ile su (500 ml), alkol (50 ml) ve eter (50 ml) ile yıkanıp oda sıcaklığında vakumda 30 saat kurutuldu. Kurutulan ürün 30.8 g geldi.

2.3.3.4 Bromosülfonamid Reçinenin (R-PS4) Brom İçeriğinin Belirlenmesi

Yukarıda hazırlanmışı açıklanan bromosülfonamid fonksiyonlu reçinenin brom içeriği iyodimetrik metodla şu şekilde belirlendi: 50 mL hacımlı bir erlen içerisine sırası ile 0.21 g bromosülfonamidli polimer, 5 ml kloroform, 5 ml asetik asit, 0.8 g KI ve 15 ml su konuldu ve erlen sıkıca kapatılıp oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Açığa çıkan iyot 0.05 M $Na_2S_2O_3$ ile titre edildi. Titrasyon sonucu harcanan 5.3 ml'lik titrant reçinenin brom içeriğinin 1.26 $mmol.g^{-1}$ olduğunu gösterdi.

2.3.3.5 GMA'ın Mikro-tanecikler üzerindeki bromosülfonamid başlatıcı gruplarından ATRP ile küre yüzeylerine Aşılanması (R-PS-g-GMA)

Bromosülfonamid fonksiyonlu polimer küreciklerinin 7 gramı, 30 mL (0.21 mol) GMA monomeri ve 30 mL toluen geri soğutucu takılmış 250 mL' lik 3 boyunlu balona azot atmosferi altında konuldu. Bir başka kapta 0.662 g (4.61 mmol) CuBr ve 3.0 g (4.61 mmol) H-TETA ligandı 10 mL toluen içinde karıştırılarak bakır kompleksi oluşturuldu. Homojen hale gelen çözelti 70 ^{0}C'de yağ banyosundaki balon içindeki karışıma azot atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı polimerlerin mekanik parçalanmasından kaçınmak amacıyla düşük hızda (250-300 rpm) 21 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım süzülerek sırası ile

etanol (50 mL) ve dietileter (50 mL) ile yıkandı ve vakumda oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Kuru ürünün ağırlığı 26.9 g geldi. Oluşan üründe küre şekli korunduğu ve bağlangıç kürelerine göre küre boyutlarında önemli bir artışın olduğu gözlendi. Reaksiyon sonunda homopolimer oluşup oluşmadığı 5 mL süzüntünün 40 mL asetona ilavesiyle test edildi. Çözelti ağzı kapalı bir balonda 1 gece buzdolabında bekletildi. Bu süre sonunda çözeltide bir çökelti gözlenmezken, çözeltinin GPC analizi sonucu homopolimer oluşmadığını gösterdi.

Ürünün epoksi içeriği pridin-HCl metodu [146] kullanılarak şu şekilde belirlendi: 1 ml konsantre HCl, karışmakta olan 50 mL kuru piridine ilave edildi. Bu çözeltinin 10 mL'si 0.155 g polimer örneği ile karıştırılıp 3 saat kaynatıdı. Soğutulan çözelti süzüldü ve pridinyum klorürün aşırısı, 8 mL süzüntünün metanollü KOH (0.079 M) çözeltisi ile geri titre edilerek belirlendi. 20.5 mL titrant sarfiyatı ve 8 mL taze pridin-HCl çözeltisinin ayni 29 mL şartlarda titrant harcadığı göz önüne alınarak epoksi miktarı gramı başına 5.41 mmol olarak hesaplandı.

2.3.3.6 GMA nın yüzeye ATRP ile Aşılanma Kinetiği

Aşılanma reaksiyon kinetiği, 0.2 şer gram bromosülfonamid polimer örneklerinin 0.6 g GMA, 22 mg CuBr (1.53×10^{-4} mol) ve 0.1 g H-TETA (1.53×10^{-4} mol) içeren 3 mL toluendeki karışımları ile farklı sürelerde (0-21 saat) reaksiyonu ile izlendi. Ürünlerin ağırlık artışlarından aşılanma dereceleri hesaplanarak grafiğe geçirildi. Aşılanma yüzdesi basitçe şu eşitlik kullanılarak hesaplandı:

$$\% \text{ Graft (aşılanma) derecesi} = (W_t - W_0) / W_0$$

Buradaki W_0 polimerin başlangıç ağırlığı, W_t ise aşılanmış polimerin ağırlığını ifade etmektedir.Artan reaksiyon süresine bağlı olarak kürelerin ağırlık artışından reaksiyona girmeyen monomer miktarları bulundu ve yarı logaritmik kinetik eğri çizildi.

2.3.3.7 GMA Graft Kopolimerin Morfolin ile Modifikasyonu

Polimer üzerine aşılanan poli(GMA) zincirlerinin taşıdığı epoksi grupların miktarı belirlenerek aşılanma derecesi dolaylı olarak aşağıdaki şekilde bulundu. Bunun için örnek polimerin 1 gramı aşırı morfolinle (10 mL) etkileştirildi. Morforinle reaksiyon

sonunda epoksi grubunun açılmasıyla katı polimer yüzeyinde meydana gelen tersiyer amin grupları asit titrasyonuyla belirlendi. Bunun için morfolindeki polimer karışımı oda sıcaklığında 2 saat, 80 ^{0}C'de 10 dakika karıştırıldı.

Polimerik küreler süzülerek sırasıyla su (50 mL), alkol (2 x 10 mL) ve eter (10 mL) ile yıkandı. Kurutulan örnek 1.47 g geldi. Yapıdaki amin içeriğini belirlemek için 0.2 g kuru polimer örneği 1 gece 5 mL 1 M HCl çözeltisinde bekletildi. Süzülen asitli çözeltinin 3 mL' si 0.1 M NaOH çözeltisi ile geri titre edildi. 25.6 mL titrant sarfiyat, polimerin 3.66 mmol.g^{-1} amin içeriğini gösterdi.

2.3.3.8 (PS-DVB)-*Graft*-Poli(GMA) Reçinenin (R-PSgGMA) 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile Modifikasyonu (R-PSgGMA1)

Polimer kürelerinin 5 gramı porsiyonlar halinde oda sıcaklığında karışmakta olan 5 g 2-hidroksietil aminopropilen glikol içeren 10 mL 1,4-dioksan çözeltisine ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında çalkalayıcıda 24 saat çalkandıktan sonra çözelti 15 dk 70 ^{0}C' ye ısıtıldı.

Reaksiyon ürünü 250 ml su ile yıkandı ve süzüldü. Süzülen ürün bir behere transfer edildi ve 250 ml su ile 1 gece etkileşmeye bırakıldı. Süzülen ürün defalarca (5x250 ml) su ile yıkandı ve vakum altında 45 ^{0}C'de 48 saatte kurutuldu. Kuru ürün ağırlığı 7.2 g geldi.

2.3.3.9 R-PSgGMA1 Reçinesinin Amin İçeriğinin Tayini

R-PSgGMA1 reçinesinin 5 g' ı 10 mL 1 M HCl çözeltisiyle karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü. Süzültünün 5 mL'si 0.1 M NaOH (F=1.0395) çözeltisiyle fenolftalein indikatörü varlığında titre edildi ve süzüntüde kalan reaksiyona girmemiş asit miktarı bulundu.

Bulunan NaOH sarfiyatı ile referans (kör) çözeltisi için harcanan NaOH miktarının farkı 5.2 mL olduğu göz önüne alınarak polimerin amin içeriği gram başına 3.28 mmol olarak hesaplandı.

2.4 Reçinelerin Bor Bağlama Özellikleri

2.4.1 Bor Yükleme Kapasitelerinin Belirlenmesi

Reçinelerin bor adsorplama kapasiteleri bunların sulu borik asit çözeltisiyle etkileştirilmesi ve çözeltide kalan borik asit miktarının analizi ile dolaylı olarak hesaplandı. Tüm reçineler için tipik bir manipulasyon: Belli miktarda reçine örnekleri (yaklaşık 0.25 g) önce bir miktar suyla (5 ml destile su) ıslatılıp oda sıcaklığında 4 saat bekletildi. Bu ıslatılmış örnekler belirli miktar (25 ml) ve konsantrasyondaki (3 g /100 ml'lik, $4.852x10^{-2}$ mol) H_3BO_3 çözeltisiyle çalkalayıcıda 24 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Daha sonra reçineler süzüldü ve süzüntüde kalan borik asit miktarı, süzüntüden belli miktar (2 ml) alınarak üzerine 10 ml 0.5 M d-sorbitol ilave edip fenolftalein varlığında belli konsantrasyonda NaOH (0.06 M) ile titre edilerek [80] tespit edildi. Başlangıç ve işlem sonundaki bor konsantrasyonları farkından reçinelerin gram başına bor bağlama kapasiteleri hesaplandı.

2.4.2 Yabancı İyonlar Varlığında Bor Adsorpsiyonu

Reçinelerin yabancı iyon varlığında bor adsorplama kapasiteleri bunların yabancı iyon içeren sulu borik asit çözeltisiyle etkileştirilmesi ve çözeltide kalan borik asit ve yabancı iyon miktarlarının analizi ile dolaylı olarak hesaplandı. Buna ilave olarak reçinelerin borik asit çözeltisi olmaksızın yabancı iyon adsorplama kapasiteleride belirlendi. Tüm reçineler için tipik bir manipulasyon: Belirli konsantrasyonda yabancı iyon (0.14 M Ca(II), 0.14 M Mg(II) ve 0.2 M Fe(III)) ve borik asit (0.41 M) çözeltilerinin belli miktarı (20 ml) ayrı ayrı belli miktardaki (0.5 g) polimer örneği ile oda sıcaklığında 24 saat etkileştirildi. (Burada, yabancı iyon kaynakları, $CaCl_2$, $MgSO_4.7H_2O$ ve $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ tuzlarıdır). Herbir etkileşmiş çözeltideki polimer tarafından bağlanmamış borik asit ve metal iyonu ayrı ayrı analiz edildi. Ca(II), Mg(II) ve Fe(III) iyonları 0.1 M' lık EDTA' in disodyum tuzu ile titrasyonuyla belirlendi [148]. Borik asit konsantrasyonu ise yukarıda belirtildiği şekilde belirlendi.

Bu deneyler yukarıda belirtildiği gibi borik asit olmaksızın da tekrarlandı. Polimer tarafından ekstrakte edilen yabancı iyon ve borik asit miktarları hesaplandı.

2.4.3 Reçinelerin Farklı pH Değerlerinde Bor Adsorpsiyonu

Tampon çözeltiler her biri 100 ml olacak şekilde belli oranda 0.2 M sodyum asetat ile 0.2 M asetik karışımı ile sırasıyla pH 2, 4.05, 5 olan tampon çözeltiler ve 0.06 M sodyum hidrojen fosfat ile 0.06 M Potasyum hidrojen fosfatın karışımı ile pH 8 olan tampon çözelti hazırlandı. Herbir tampon çözeltide belli miktarda (1.5 g, 24.3 mmol) H_3BO_3 çözüldü. Tampon çözeltilerden belli miktar (20'er ml) alındı ve herbiri belli miktardaki (0.5 g) polimer örneği ile etkileştiridi (24 saat). Sonra çözeltiler süzüldü ve süzüntüdeki bor miktarları karminik asit metodu [106] ile kolorimetrik olarak belirlendi.

2.4.4 Reçinelerin Bor Adsorplama Kinetiği

Reçinelerin eser konsantrasyondaki bor bağlama etkinliğini göstermek amacıyla oldukça seyreltik H_3BO_3 çözeltisi kullanıldı. Kinetik deneyler şu şekilde yapıldı: Belli miktarda reçine örnekleri (1 g) belli miktar destile su (5 mL) ile ıslatılmaya bırakıldı (30 dk). Bu karışımlar üzerine belli miktar (100 mL) ve konsantrasyonda (90.57 ppm) borik asit çözeltisi ilave edildi ve çalkalayıcıda karışmakta (350-400 dev/dk) olan karışımdan farklı sürelerde numune alınıp numudeki bor miktarı yukarda bahsedildiği üzere karminik asit metodu ile kolorimetrik olarak belirlendi.

2.4.5 Reçinelerin Bordan Arındırılması ve Geri Kazanılması

Bor bağlı reçinelerden borun desorpsiyonu asit etkileşimi ile şu şekilde yapıldı: Belli miktarda bor tutmuş reçine örnekleri (0.25 g) önce belli miktar destile su (5 mL) ile ıslatılmaya bırakıldı (30 dk). Sonra miktar (20 mL) ve konsantrasyonu (4 M) HCl çözeltisi oda sıcaklığında karışmakta olan reçine üzerine ilave edildi ve 24 saat etkileştirildi. Bu süre sonunda süzülen süzüntüden belli miktar (2 mL) alınarak konsantrasyonu belli KOH (0.05 M) ile fenolftalein indikatörü varlığında nötralleştirildi. Nötralizasyon sonunda içerdiği aşırı HCl' i nötralleşen çözeltiye bu kez 10 mL d-sorbitol ilave edildi ve çözelti tekrar KOH ile titre edildi. D-sorbitol ilavesiyle ortaya çıkan bor asitliğinin nötralleşmesi için harcanan KOH çözeltisinin miktarı bor bağlı reçineden nekadar bor desorplandığını göstermektedir.

2.5 Kullanılan Bor Analiz Yöntemleri

2.5.1 Titrasyon Yöntemi

Kullanılan reaktifler: Standart borik asit çözeltisi; 3 g borik asidin 100 mL sulu çözeltisi, NaOH çözeltisi;: 0.06 M, D-sorbitol çözeltisi; 0.5 M, indikatör çözeltisi; fenolftalein.

Bu analiz işlemi literatürde [80] tarif edilen prosedüre göre aşağıdaki şekilde yapılmıştır: Belli miktar polimer ile belli süre etkileştirilen borik asit çözeltisinden belli miktar (2ml) süzüntü alınır. Bu süzüntünün 2 ml'si erlene konanarak 10 ml D-sorbitol çözeltisi ilave edilir. Karışmakta olan çözeltiye 2,3 damla fenolftalein çözeltisi ilave edilerek NaOH çözeltisiyle titre edilir. Belirlenen NaOH sarfiyatı ile standart çözeltiye karşı harcanan sarfiyat karşılaştırılarak örneğin bor konsantrasyonu hesaplanır.

2.5.2 Kolorimetrik Yöntem (Kariminik Asit Metodu)

Kullanılan reaktifler: NaOH (bor içermeyen), konsantre HCl, seyreltik HCl, 5 ml konsantre HCl'in 100 mL'lik sulu çözeltisi, karmin çözeltisi, karminik asidin % 0.05 'lik sülfürik asit çözeltisi, standart borik asit çözeltisi, 0.5716 g borik asidin 1 L'lik sulu çözeltisi. Bu çözeltinin 1 mL'si çözelti 0.1 mg bor içermekte.

Buradaki kolorimetrik analiz literatürde [106] tarif edilen prosedüre göre aşağıdaki şekilde yapılmıştır: Belli miktar polimer ile belli süre etkileştirilen borik asit çözeltisinden belli miktar (2 ml) süzüntü alınır. Erlene konan 2 ml örnek üzerine 2 damla konsantre HCl ilave edilir. 10 ml sülfürük asit ilavesiyle karıştırılır ve soğutulur. 10 ml karmin çözeltisi ilave edilir ve en az 45 dk renklenene kadar bekletilir. UV spektrometre yardımıyla 585 nm dalga boyunda absorbans değeri okunur. Okunan değer standart borik asidinkiyle karşılaştırılarak örneğin bor konsantrasyonu saptanır.

2.5.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopi

Belli miktar polimer ile belli süre etkileştirilen borik asit çözeltisinden belli miktar süzüntü alınır. Burada, süzüntünün bor içeriği (polimerle etkileşmiş çözelti) ICP

cihazı (Leeman Labs. Inc. Direct Reading Echelle, Hudson, NH) ile literatürde [77] belirtilen analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Bu amaçla çalışmamızda, öncelikle standart borik asit çözeltisinin (polimerle etkileşmemiş çözelti) farklı konsatrasyonlaraki örneklerinin ICP ölçümleri yapılarak bir kalibrasyon eğrisi çıkartıldı. Borik asit çözeltisinin polimerle etkileşimi sonrası bor içeriğinin ICP ‘daki verdiği şiddet verisiyle kalibrasyon değerleri karşılaştırılıp reçine tarafından tutulan bor miktarı belirlendi.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmamızda inert ana zincirli çapraz bağlı polimerlerin elde edilmesi ve bunların borik asit veya boratları seçimli olarak bağlayabilecek şekilde multihidroksi fonksiyonlu gruplarla modifiye edilmesi ele alınmıştır. Elde edilen reçineler, makroporoz tip denilen ve solventle az şişebilen türdendir. Burada çapraz bağlı polimerlerin tercih edilmesinin sebebi, bu polimerlerin, basit bir süzme ile reaksiyon ortamından rahatlıkla ayrılabilmesi ve de küre şeklindeki polimerlerin endüstriyel olarak geniş kullanım alanları bulmasıdır.

Yakın zamana kadar yalnızca sorbitol, mannitol gibi şeker türevlerini taşıyan PS-DVB reçineleri seçimli bor bağlayıcı olarak kullanılmaktaydı. Grubumuzca bu alanda yapılan çalışmalarda amino grubunun glisidolle reaksiyonundan kolayca oluşan aminopropilenglikollerin de etkin bor bağlayıcı ligand oldukları ortaya konulmuştur. Polimere kovalent bağla bağlı aminopropilenglikol fonksiyonunun avantajı şeker türevlerindekinin aksine reçinenin defalarca geri kazanılabilir oluşudur. Bu aminopropilenglikol fonksiyonlarının bir diğer önemli avantajı bakteriler tarafından biyolojik bozunmaya uğratılamayışıdır.

Bu önemli avantajları nedeniyle dünyadaki önde gelen başka araştırmacılar bizim bu konudaki yayınımızı takiben amin içeren çeşitli doğal ve sentetik polimerleri glisidolle modifiye ederek bora seçimli yeni polimerik malzemeler geliştirmişlerdir.

Bu tez çalışmasının hedefi yüksek bor yükleme kapasitesi olan, rejenerasyonla aktivitesini kaybetmeyen ve hızlı bir şekilde bor bağlayan yeni tip reçineler geliştirmek ve bor kirliliğine kesin çözüm önerileri getirmektir. Bu hedefe ulaşmak için 4 ana yaklaşım izlendi.

1. PS esaslı reçinenin aktivite kaybı problemini gidermek

2. Aromatiklik içermeyen tamamen alifatik esaslı reçine geliştirmek

3. Şeker türevlerine alternatif olarak bor bağlayıcı yeni tip ligand geliştirmek

4. Bor yakalama hızını artırmak için polimer topolojisini tamamen değiştirmek ve yeni yapılar geliştirmek

Bu yaklaşımlar göz önüne alınarak borat iyonunu seçimli olarak bağlayabilen multihidroksi fonksiyonlu reçineler sentezlenip karakterize edildi. Çalışmanın son kısmında ise polimerik yapıların seçimli olarak bor bağlama özellikleri test edildi.

3.1 Reçinelerin Sentezlenmesi ve Bor Bağlama Özellikleri

Bor bağlama özelliklerinin işlendiği bu bölümde, reçinelerin tamponlu ve tamponsuz ortamlarda bor bağlama kapasiteleri ile yabancı iyonlar varlığında bor bağlamaya olan seçimlilikleri incelenmiştir. Ayrıca, eser konsantrasyonlardaki boru bağlama etkinlikleri, bunların kinetikleri ve geri kazanılabilirlikleri kimyasal analiz yöntemleriyle test edilmiştir.

Reçinelerin bor bağlama özellikleri ve kapasiteleri tespit edilirken farklı konsantrasyonlarda H_3BO_3 çözeltileri kullanıldı. Bunun için reçineler borik asit çözeltileriyle etkileştirildikten sonra sulu çözeltide kalan bor konsantrasyonları titrimetrik olarak d-sorbitol kullanarak ve kolorimetrik olarak karmin asid reaktifi kullanarak tesbit edildi. Başlangıç ve işlem sonundaki bor konsantrasyonları farkından reçinelerin gram başına bor bağlama kapasiteleri bulundu.

3.1.1 Glukamin hidroklorür Fonksiyonlu PS-DVB Reçinesi (R-PS2)

3.1.1.1 R-PS2 Reçinesinin Sentezi

N-metil-D-glukamin modifiye Polistiren bazlı reçineler ticari reçineler olarak bilinmektedir [82]. Giriş bölümünde de belirtildiği gibi 1960'lı yılların ortalarından itibaren üretilen PS esaslı bor spesifik reçine oldukça etkin bir bor bağlama özelliği göstermesine rağmen bunun her rejenerasyon aşamasında kapasitesi düştüğü için malesef yaygın kullanım alanı bulamamıştır [87].

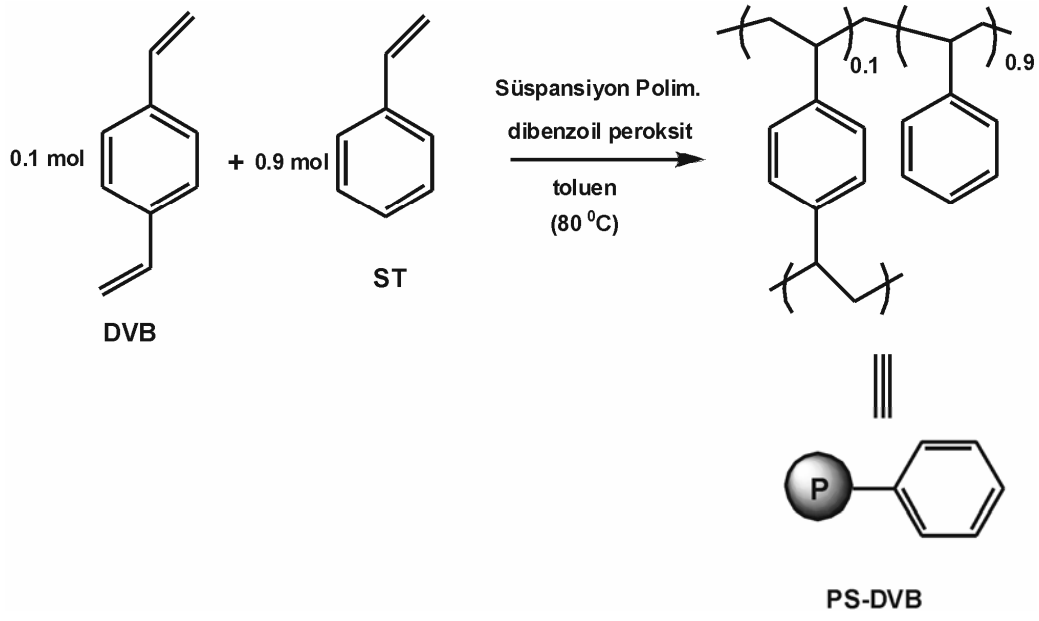
Biz buradaki kapasite azalmasının aromatik halkayla bor bağlayıcı ligand olan şeker türevinin hidroksi grupları arasında meydana gelen asit katalizli bir reaksiyondan

ileri geldiğini düşündük. Çalışmalarımızın bu bölümünde biz aromatik halkanın bu tür elektrofilik reaksiyonları veremeyecek şekilde deaktive edilmesi halinde asit katalizli reaksiyonun gerçekleşmeyeceğini ve dolayısıyle aktivite kaybının önüne geçilebileceğini düşünülmüştür.

Bu düşüncenin doğruluğunu kanıtlamak için çapraz bağlı PS-DVB reçine klorosülfonladırılmıştır. Bu ürünün N-metil-*D*-glukamin ile reaksiyonuyla R-PS2 reçinesi elde edildi.

Bu yapının iki önemli avantajı olması beklenir. Birincisi PS yapısındaki benzen halkasının kuvvetli elektron çekici grup olan sülfonamidle deaktive olmasıdır. İkinci avantajı ise ligandı reçineye bağlayan sülfonamid gruplarının hidrolize karşı yüksek bir direnç göstermesidir. Nitekim yapıya bağlı olarak değişiklik göstermekle beraber literatürde sülfonamidlerin hidrolizinin kantitatif olarak gerçekleşmesi için % 60'lık sülfürik asit içinde iki saat geri soğutucu altında kaynatmak gerektiği rapor edilmiştir.

Buradaki başlangıç maddesi olan PS-DVB (%10 mol/mol) reçine süspansiyon polimerizleşmesi ile elde edildi (Şekil 3.1).



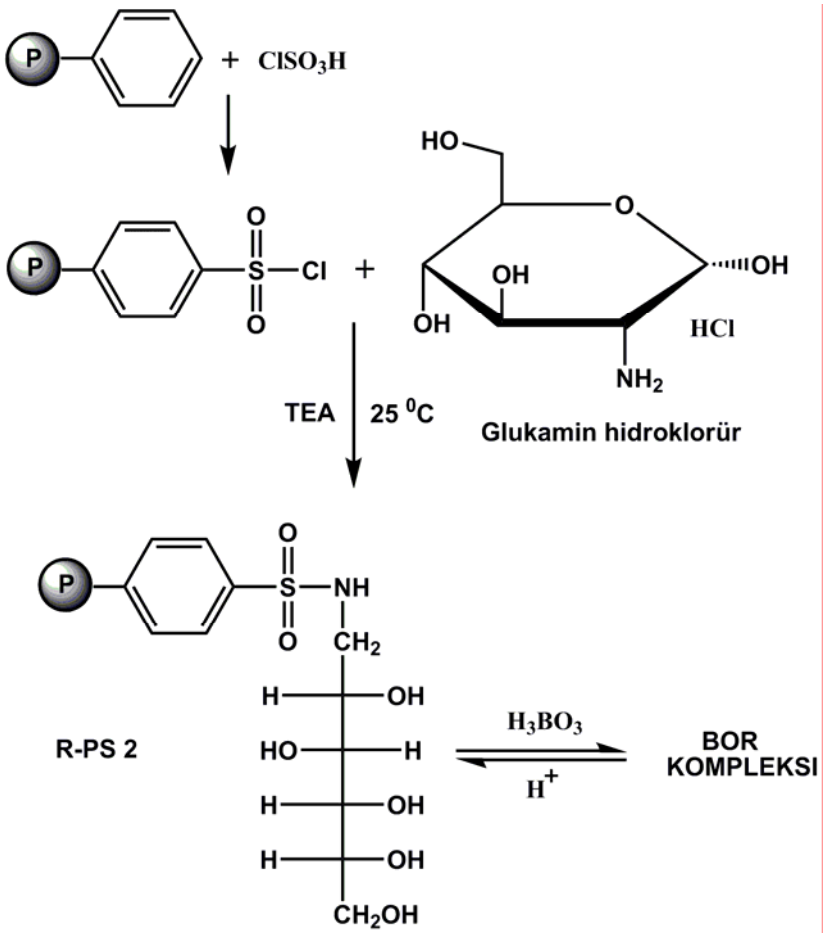
Şekil 3.1 : Çapraz Bağlı PS-DVD Kürelerinin Hazırlanması (R-PS)

Buradaki birinci aşama olan klorosülfonlama aşaması PS-DVB reçinenin oda sıcaklığında klorosülfonik asit içinde 24 saat bekletilmesiyle gerçekleşti. İzole edilen

ürünün civa tiyosiyanat yöntemiyle yapılan klor analizi bu maddenin gram başına 3.5 mmol klorosülfon grubu içerdiğini göstermiştir.

Bu sonuç yapıdaki tekrarlanan stiren ünitelerinin % 63.2 sinin klorosülfonlandığını göstermektedir. Buradaki reaksiyon sorunsuz ve yüksek verimlerle gerçekleştiği için farklı klorosülfon yoğunluğunda reçineler elde etmek mümkündür.

İkinci aşamada bu reçine N-metil-*D*-glukamin hidroklorür tuzu ile NMP çözücüde trietilamin (TEA) varlığında 6 saat muamele edilerek R-PS2 kodlu fonksiyonel reçine elde edildi. Bu ürünün titrimetrik amin analizi fonksiyonel grup yoğunluğunun 2.38 mmol.g^{-1} olduğunu göstermiştir ki bu sonuç klorosülfon gruplarının % 98.3 dönüşüm oranıyla reaksiyona uğradığı anlamına gelmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Klorosülfonlanmış Çapraz Bağlı PS-DVD Kürelerinin Hazırlanması ve Glukamin Hidroklorür ile Fonksiyonlandırılması (R-PS2)

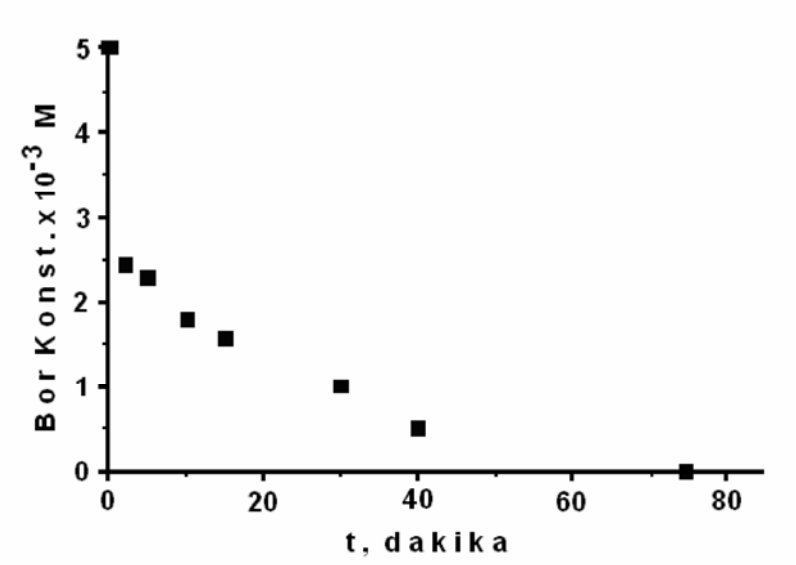
3.1.1.2 R-PS2 Reçinesinin Bor Bağlama Özellikleri

210-420 μm boyutlu reçine örneği ile tamposuz ortamda yapıla bor yükleme deneyleri bu reçinenin bor yükleme kapasitesinin (2.36 $mmol.g^{-1}$) teorik değer olan 2.38 $mmol.g^{-1}$ olduğunu göstermiştir. Ayrıca Tablo 3.1'den de görüldüğü gibi asitle yıkamayla reçinenin yakaladığı borun gram başına 2.25 mmol kadarı yani hemen tamamına yakını geri alınmaktadır.

Tablo 3.1 : R-PS2 Reçinenin Bor Yükleme ve Geri Kazanma Özellikleri

NMG içeriği	2.38 $mmol.g^{-1}$
Bor yükleme kapasitesi (tamponsuz)	2.36 $mmol.g^{-1}$
Etkinlik (bor yükleme kapasite / NMG içeriği)	0.99
Rejenerasyonla geri kazanılan borik asit miktarı	2.254 $mmol.g^{-1}$
100 mL 5.10^{-3} M H3BO3 çözeltisinden borun tamamen giderilmesi için gereken temas süresi	70 dk

Kinetik çalışmalar başlangıç konsantrasyonu 5.10^{-3} M olan 100 mL sulu çözeltideki borik asidin tamamının , 1 g reçine ile yaklaşık 70 dakika çalkalamakla giderildiğini göstermiştir (Şekil 3.3). Geri kazanılmış reçinenin hemen hemen ayni kapasiteyi (2.31 $mmol.g^{-1}$) göstermiş olması yukarıdaki deaktivasyonu önleme düşüncemizin bu yolla başarıya ulaştığını göstermektedir.



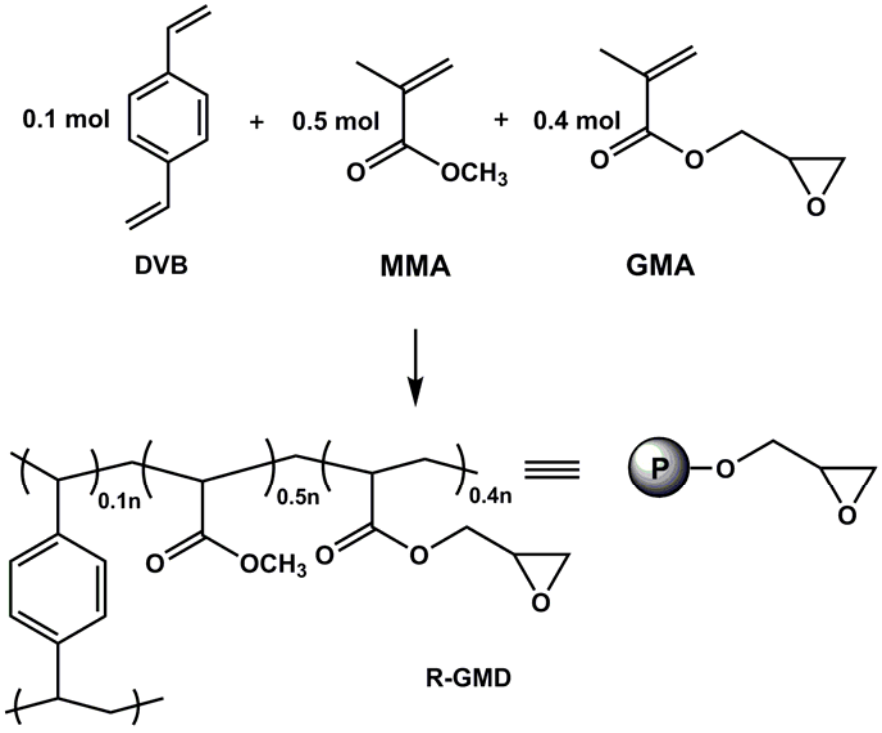
Şekil 3.3 : R-PS2 Reçinesinin Bor Bağlama Kinetiği (1g R-PS2 Reçinesi, 100ml H_3BO_3 (5.10^{-3}M) Çözeltisi ile Etkileştirildi)

3.1.2 N-metil-D-Glukamin Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Terpolimer (R-GMD1) Reçinesi

3.1.2.1 R-GMD1 Reçinesinin Sentezi

Klorometillenmiş PS-DVB'e bağlı şeker türevli ticari reçinenin rejenerasyon sırasında asit katalizli bozulması olasılığını tamamen ortadan kaldırmak için tez çalışmasının bu bölümünde taşıyıcı polimerin tamamen alifatik yapılı olmasına karar verildi. Bunun için taşıyıcı polimer olarak çapraz bağlı metakrilat esterleri kullanıldı.

Metakrilat esterleri buradaki ester bağının hidrolize oldukça dayanıklı olmaları nedeniyle seçilmiştir. Bu taşıyıcı polimer yüne küresel tanecikler halinde GMA (0.4 mol), MMA (0.5 mol) ve DVB (0.1 mol) karışımının süspansiyon ortamında ter(üçlü) polimerleştirilmesi ile elde edildi (Şekil 3.4).



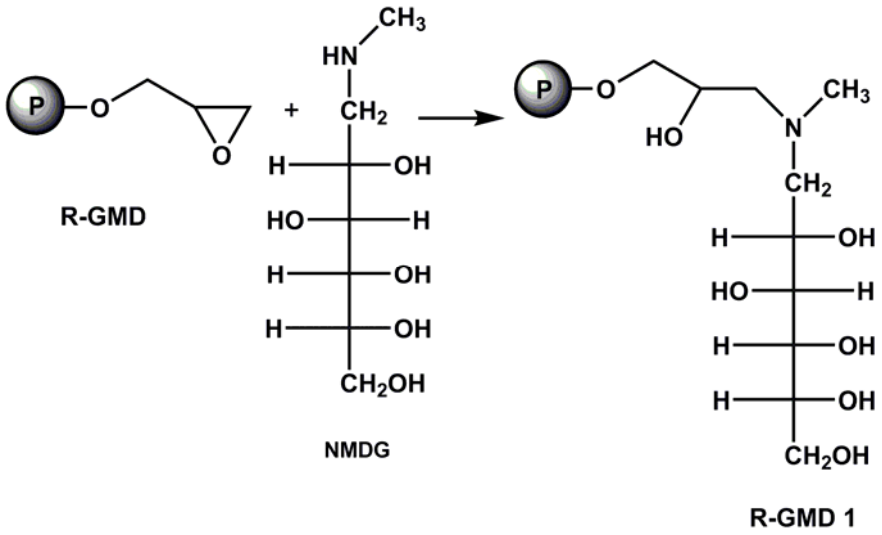
Şekil 3.4 : Poli(GMA-MMA-DVB) reçinesinin hazırlanması (R-GMD) Reçinesi

Buradaki MMA fonksiyonel grupları seyreltme amacıyla %40 mol oranında kullanıldı. Reçinenin en önemli bileşeni olan GMA yapısındaki epoksi grubu üzerinden kolayca türevlendirilebildiği için reaktif monomer olarak seçildi. Çapraz bağlayıcı olarak ise DVB (%10 mol oranında) kullanıldı. Düzgün küresel tanecik

yapısında elde edilen bu taşıyıcı polimer elenerek daha sonraki reaksiyonlarda 105-210 μm çapında olan fraksiyonu kullanıldı.

Pridin-HCl metodu ile yapılan analiz, polimer örneğinin gramı başına 3.44±0.05 mmol epoksi içerdiğini göstermiştir. Bu sonuç tahmin edilen teorik değerden (3.33 $mmol.g^{-1}$) birazcık daha fazladır. Bu değer farkı muhtemelen GMA ve MMA nın reaktivite oranlarındaki farklılıktan meydana gelmektedir [149].

Bu taşıyıcı polimerin NMG ile reaksiyonunda bu molekül epoksi fonksiyonlarından halka açılma reaksiyonu ile polimerik yapıya bağlanmaktadı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Poli(GMA-MMA-DVB) Reçinesinin N-Metil D-Glukamin ile Modifikasyonu (R-GMD1)

Burada Epoksi halkasının açılması için ilave bir katalizöre ihtiyaç olmayıp N-metil d-glukaminin amino grubu bu katalitik etkiyi yapar. Reaksiyon ürünün ağırlığındaki yüzde artış (% 62.5) fonksiyonlanma derecesinin 2.02 $mmol.g^{-1}$ olduğunu gösterir. Yapıdaki amino grubunun asit titrasyon yöntemiyle yapılan analizi ise reçinenin N-metil-*D*-glukamin ile fonksiyonlanma derecesinin 2.05 $mmol.g^{-1}$ olduğunu göstermiştir. Doğal olarak aradaki küçük fark mekanik kayıplardan ileri gelmektedir.

3.1.2.2 R-GMD1 Reçinenin Bor Bağlama Özellikleri

Bu çalışmamızda, sentezlenen polimerik reçinenin bor tutma yeteneği hem basit karıştırmalı (batch) reaktörde hemde kolon deneyleriyle incelendi. Tüm deneylerde

105-210 μm boyutundaki reçineler kullanıldı. Reçinenin, bor tutma kapasitesi basit karıştırmalı reaktörde ıslatılmış belli bir miktar reçine örneğinin borik asit çözeltisiyle 6 saat karıştırıldıktan sonra süzüntüde kalan borik asidin miktarının analiziyle belirlendi. Bu analiz borik asidin d-sorbitol varlığında monoprotik bir asitmiş gibi davranması nedeniyle fenolftalein indikatörlüğünde NaOH titrasyonu yapılarak gerçekleştirildi. Bu analiz bor yükleme kapasitesinin 2.15 $mmol.g^{-1}$ olduğunu göstermiştir ki bu miktar, reçinenin teorik kapasitesinden yani NMG içeriğinden (2.05 $mmol.g^{-1}$) az da olsa fazladır ki bu fark muhtemelen bor bağlama için gerekenden fazla olan iki hidroksi grubunun katkısından kaynaklanmaktadır (Tablo 3.2).

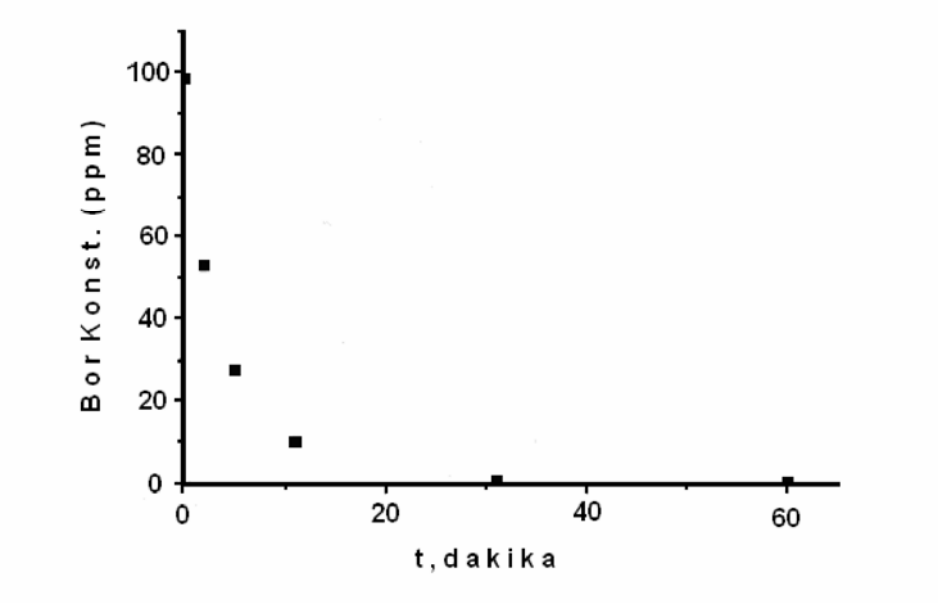
Bor yükleme kapasitesi ölçümleri reçinenin pratik şartlarda, yani uygulama şartlarındaki etkinliğini görebilmek için tampon çözelti kullanılmaksızın gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2 : R- GMD1 Reçinenin Bor Yükleme ve Geri Kazanma Özellikleri

NMG içeriği	2.05 $mmol.g^{-1}$
Bor yükleme kapasitesi (tamponsuz)	2.15 $mmol.g^{-1}$
Etkinlik (bor yükleme kapasite / NMG içeriği)	1.048
Rejenerasyonla geri kazanılan borik asit miktarı	2.1 $mmol.g^{-1}$
1 g reçinenin, 98 ppm Bor içeren H_3BO_3 çözeltisinden boru tamamen gidermesi için gereken temas süresi	30 dk

Ayrıca reçinenin eser konsantrasyonlardaki bora karşı etkinliğini belirlemek için kinetik denemeler çok seyreltik bor çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Bu denemeler göstermiştir ki 98 ppm başlangıç bor konsantrasyonlu 100 mL çözeltideki borun tamamı 350-400 dev/dk karıştırma hızlarında 1 gram reçine örneği tarafından 30 dakikalık temas süresinde tamamen özütlenmektedir (Şekil 3.6).

Bu sonuç reçinenin eser miktardaki boru tutmada ne kadar etkin olduğu göstermektedir. Bu temas süresi kolon denemelerinde esas alınmıştır. Yani kolonda hacimsel akış hızı buna karşılık gelen çizgisel hızla ilişkilendirilmelidir.



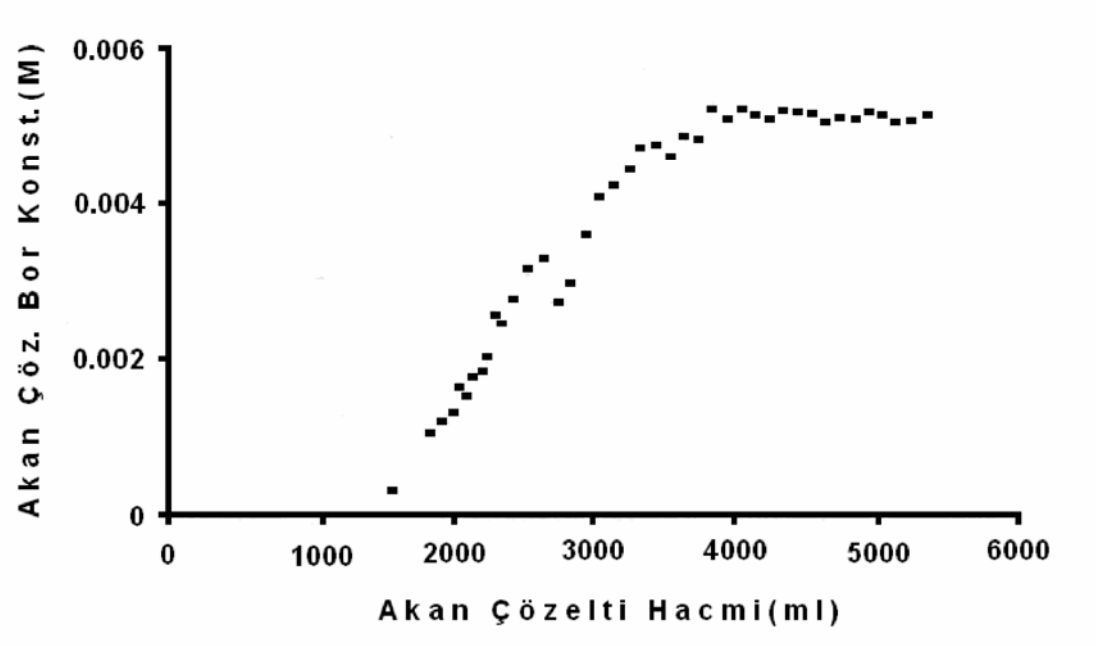
Şekil 3.6 : R-GMD1 Reçinesinin (1g) Bor Bağlama Kinetiği (Borun Başlangıç Konsantrasyonu 98ppm)

Kolon Deneyleri : Reçinenin kolonda kullanılabilirliği öncelikle suda şişme özelliklerinin incelenmesiyle test edildi. Doğal olarak birinci basamakta elde edilen polimer hidrofobik (suyu sevmeyen) karakterdedir. NMG ile fonksiyonlandırma sonucunda önemli ölçüde hidrofillik kazanacaktır. Bu hidrofillik sudan borun arındırılmasında olumlu etki yaparsa da kolon şartlarında aşırı hacım değişmesi uygulama açısından istenmeyen bir durumdur.

Burada su ile şişme oranı kolona yerleştirilmiş 10 g kuru örneğin 6 saat su ile temas etmesi sonucu meydana gelen hacım değişmesiyle 1.81 (V/V_0) olarak belirlendi. Burada V_0 (15.4 mL) kuru hacmı, V (28.2 mL) ise ıslak haldeki hacmı gösterir. Bu şişme oranı kolon uygulamaları için makul bir değer olarak kabul edilebilir.

Kolon deneylerinde reçine (10 g) yaş olarak iç çapı 2.2 cm, boyu 40 cm olan alt kısmı filtreli cam kolona dolduruldu. Kolon üzerinden 50 ppm bor çözeltisi (8 lt) sabit akış hızı sağlamak için Mariot kabı kullanılarak 44 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Kolon çıktıları 50 ‘er mL’lik örnek kaplarına alınıp her birinin bor içeriği analiz edildi.

Reçine ile etkileşip kolondan akan fraksiyonların analizleri ile reçinenin Şekil 3.7‘daki bor yükleme profili elde edildi.



Şekil 3.7 : Kolondaki (R-GMD1) Reçinesinin (10g), Bor Bağlama Profili (Bor Konsantrasyonu: 50ppm ve Kolondan Akış Hızı: 44ml/Dk).

Şekil 3.7 de görülen çözelti hacmı – konsantrasyon ilişkisinden kolon şartlarında reçinenin break-through kapasitesinin 1.2 $mmol.g^{-1}$ olduğu görülmektedir. Breakthrough kapasite çıkan çözeltideki bor konsantrasyonunun orjinal çözeltideki konsantrasyonunun % 10'na ulaşıncaya kadar geçen besleme çözeltisi hacmı esas alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama break-through hacmin 1670 mL'ye takabül ettiğini göstermiştir.

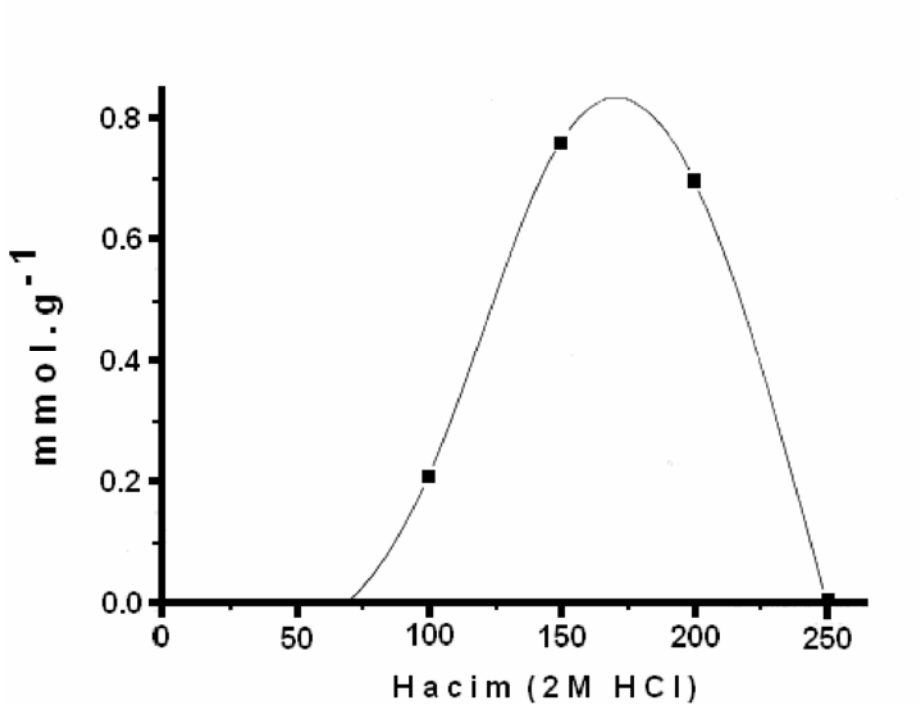
Bu hacımdaki besleme çözeltisinin bor muhtevası = 50 (mg /L) × 1.67 L = 83.5 mg

Gram başına tutulan bor = 83.5 mg B / 10 g Reçine = 8.35 mg B / g Reçine

Borun atom ağırlığı 10 alınırsa bu sonuça göre kolon şartlarında gram reçine başına yakalanan borik asit = 0.835 mmol olacaktır.

Bir başka değişle breakthrough kapasite = 0.835 mol H_3BO_3 / kg Reçinedir.

Kolonda Tutulmuş Borun Giderilmesi: Kolonda reçine tarafından tutulan bordan kurtulma, 2M HCl çözeltisinin kolondan geçirilmesi ile test edilmiştir. Şekil 3.8'de görüleceği üzere kolon keskin bir yıkanma (elution) profili göstermektedir. Tutulan borun yaklaşık 180 mL asit çözeltisiyle tamamen yıkanabildiği şekilden açıkca görülmektedir. Bir başka değişle, kolonun bordan arındırılması için 200ml 2M HCl çözeltisiyle yıkamak yeterli olacaktır.



Şekil 3.8 : Kolondaki bor yüklenmiş reçinenin (R-GMD1-B) (10g), 2M HCl (akış hızı: 44ml/dk) ile bordan kurtulma profili (Column elution profile)

Yabancı iyon etkisinin incelenmesi: Çalışmanın bu bölümünde sularda en yaygın olarak bulunan Ca(II), Mg(II) ve Fe(III) iyonlarının bor yükleme kapasitesine etkisi incelenmiştir.

Buradaki bor bağlayıcı ligandın amino grubunun donor karakteri nedeniyle geçiş elementleri ile kompleks oluşturması ve oluşan kompleksin ligandın bor bağlama kapasitesini az da olsa düşürmesi beklenir. Fakat süpriz bir şekilde yabancı iyonlar varlığında reçinenin bor tutma kapasitesinde düşme değil artış olduğu saptandı. Tekrarlanan deneyler aynı sonuçları verdi. Kısacası bu iyonların varlığından beklenen negatif bir etki yerine pozitif bir etki gözlendi (Tablo 3.3).

Bu beklenmeyen sonuç için birden fazla mekanizma düşünülebilir. Enteresandır ki şimdiye kadar borla ilgili yayınlarda yabancı iyonların böyle bir etkisi belirtilmemiştir.

Bunun en akla yatkın açıklaması reçine fazındaki mikroçevrede bu metal iyonların hidroksit halinde çökmesi ve bu hidroksitlerin de boratları kısmen adsorplamalarıdır.

Tablo 3.3 : R-GMD1 Reçinesinin Bor Bağlama Özellikleri

H_3BO_3 başlangıç konsantrasyonu (Hacim)	Yabancı İyon (Konsantrasyon)	Kapasite[a] ($mmol.g^{-1}$) (metod)	Desorbe olan Bor
0.246 M (30 ml)	-	2.15 $mmol.g^{-1}$ (batch)	2.10 $mmol.g^{-1}$ (2M HCl ile)
$5x10^{-3}$ M (1.67 l, breakthrough hacım)	-	Breakthrough kapasite 0.835 mol/kg kuru reçine (Kolon)	-
0.2 M (100 ml)	Ca(II) (0.227M)	2.7 $mmol.g^{-1}$ (batch)	-
0.2 M (100 ml)	Mg(II) (0.228M)	2.81 $mmol.g^{-1}$ (batch)	-
0.2 M (100 ml)	Fe(III) (0.2M)	2.64 $mmol.g^{-1}$ (batch)	-

[a] 20 rejenerasyondan sonra kapasite 2.14 $mmol.g^{-1}$ (batch)

Buradaki hidroksit iyonları ligandın yapısındaki tersiyer amin fonksiyonları tarafından üretilmekte böylece yabancı iyonlar $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ halinde reçine tanecikleri üzerinde çökerler. Daha sonra bu metal hidroksitler giriş kısmında da belirtildiği gibi aynı zamanda yüzeyde çöken suda çözünmeyen metal boratları oluştururlar. Literatürde bu metal hidroksitlerin yüksek konsantrasyondaki borun tutulmasında kullanıldığına ilişkin bilgiler mevcuttur [150]. Yüzeyde metal hidroksit çökmesi ayrı bir deneyle şöyle ispatlandı: Konsantrasyonları 0.2 M olan borik asit içermeyen $CaCl_2$ ve $MgSO_4.7H_2O$ çözeltileri ayrı ayrı reçine ile etkileştirildi ve süzüntüdeki Ca(II) ve Mg(II) iyon konsantrasyonları ölçüldü. Her iki durumda da konsantrasyonların başlangıç konsantrasyonlarından daha az bulunması yukardaki metal hidroksit çökmesi ile ilgili görüşü doğrulamaktadır.

Reçinenin Geri Kazanılabilirliği: Asit etkisiyle bordan arındırılmış reçine seyreltik NaOH (0.1 M) çözeltisi ile yıkanmak süretiyle rejenere olabilmektedir. Bu işlem, asit muamelesi sonucu ammonyum katyonuna dönüşen serbest amino grubunun tekrar oluşması için gereklidir. Sonra destile suyla yıkanan reçine sonraki kullanımlar için hazır hale getirildi. Rejenere olmuş reçinenin bor yükleme kapasitesinin işlem görmemiş reçineninkiyle yaklaşık aynı olduğu belirlendi (2.14 $mmol.g^{-1}$).

Reçinenin rejenerasyon sırasında muhtemel aktivite kaybını test etmek için alınan reçine örneği herhangi bir analiz yapılmadan 18 kez bor yükleme ve rejenerasyona tabi tutuldu. 20. rejenerasyondan sonunda reçinenin bor yükleme kapasitesinin 2.14 $mmol.g^{-1}$ olduğu belirlendi. Bu sonuç 20 kullanımda reçine kapasitesinin pratikçe değişmediğini göstermektedir. Ancak şu noktayı önemle belirtmek gerekir ki arka

arkaya bor yükleme ve geri kazanma işlemleri sırasında reçine tanecikleri mekanik parçalanmaya uğramaktadır. 20 defa rejenere edilen polimer örneğinin elek analizi % 0.06 oranındaki kısmının 105 mikronluk elekten geçtiği görülmüştür. Bu değer PS bazlı diğer reçinelerin uzun süreçte mekanik çatlamalara parçalanmalarına bakılacak olunursa ihmal edilebilecek bir değer olmakla birlikte reçinenin uzun süre kullanımında akış hızını değiştirebileceği için dikkate alınması gereken bir faktördür. Burada mekanik direncin daha yüksek oluşunun nedeni modifiye edilmiş metakrilik ester yapısının daha düşük olan camsı geçiş sıcaklığına atfedilebilir. Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen reçinenin (R-GMD1) bor yakalamadaki avantajları şunlardır:

i) Bu reçine bora selektif bir sorbent olup dikkate değer bor bağlama kapasitesine sahiptir.

ii) Aktivitesinde kayıp olmadan 20 den fazla rejenere olabilmektedir.

iii) Ca(II), Mg(II) ve Fe(III) iyonlarından etkilenmemektedir. Hatta bu iyonların varlığı borun metal boratları şeklinde çökmesine sebep olduğu için kapasitede artışa yol açmaktadır.

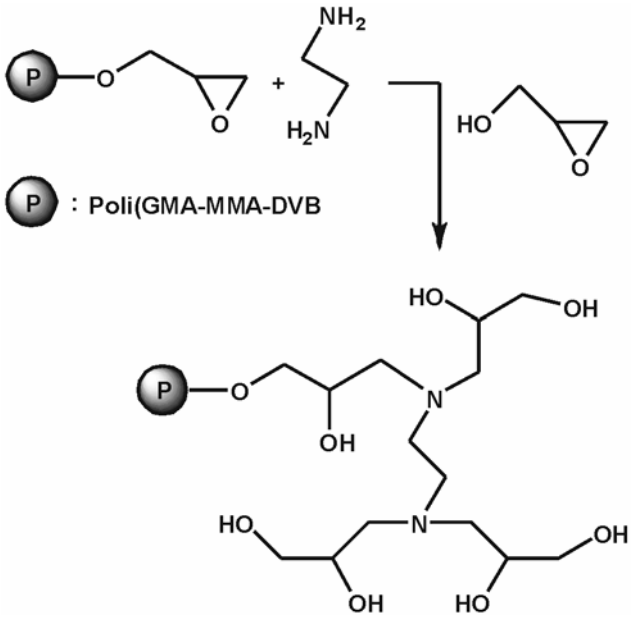
iv) Uzun süre kullanımlarda mekanik parçalanma azdır.

Yukarıda saydığımız avantajlarından dolayı R-GMD1 reçinesinin borik asidin sulu çözeltiden giderilmesinde kolon dolgu malzemesi olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

3.1.3 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Terpolimer (R-GMD2) Reçinesi

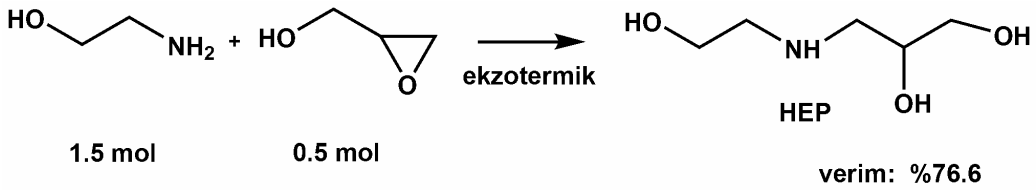
3.1.3.1 R-GMD2 Reçinesinin Sentezi

Şimdiye kadar olan çalışmalarda polimer üzerinde bor bağlayıcı ligand olarak şeker türevleri kullanılmıştır. Grubumuzda şeker türevleri dışında etkin ligand olup olamayacağı konusunda araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalarda polimer üzerine getirilen primer amino gruplarının glisidolle reaksiyonuyla elde edilen amino-bis(propilen glikol) gruplarının bor yakalama özelliklerinin şeker türevlerinden hiç de aşağı olmadığı görülmüştür [100]. O çalışmada önce polimer üzerinde amino grupları oluşturulmuş daha sonra glisidolle türevlendirilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : Aminodipropilen Glikol Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Terpolimerinin Hazırlanması

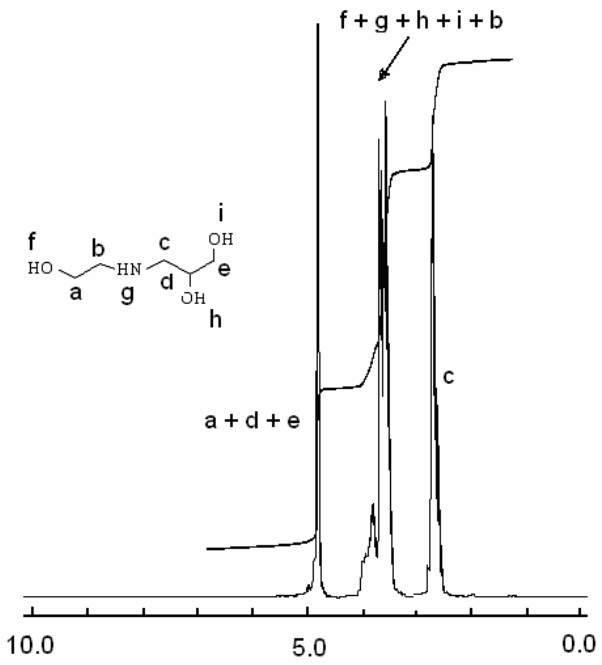
Böylece polimer üzerindeki amin azotu etrafında 4 tane hidroksi grubu içeren ligand meydana getirilmiştir. Buradaki 4 hidroksi grubu borun ester bağıyla tutulması için yeterli olmuştur. Buradaki çalışmada ligand molekülü dışarıda sentezlenerek GMA esaslı reçineye bağlanması yolu seçildi. Bu yaklaşımın avantajı ligandın iyi tanımlanmış ve saf molekül olmasıdır. Buradaki ligand etanol aminin (2-hidroksi etilamin) glisidolle reaksiyonundan elde edilmiş olup 3 tane hidroksi grubu içerir (Şekil 3.10).



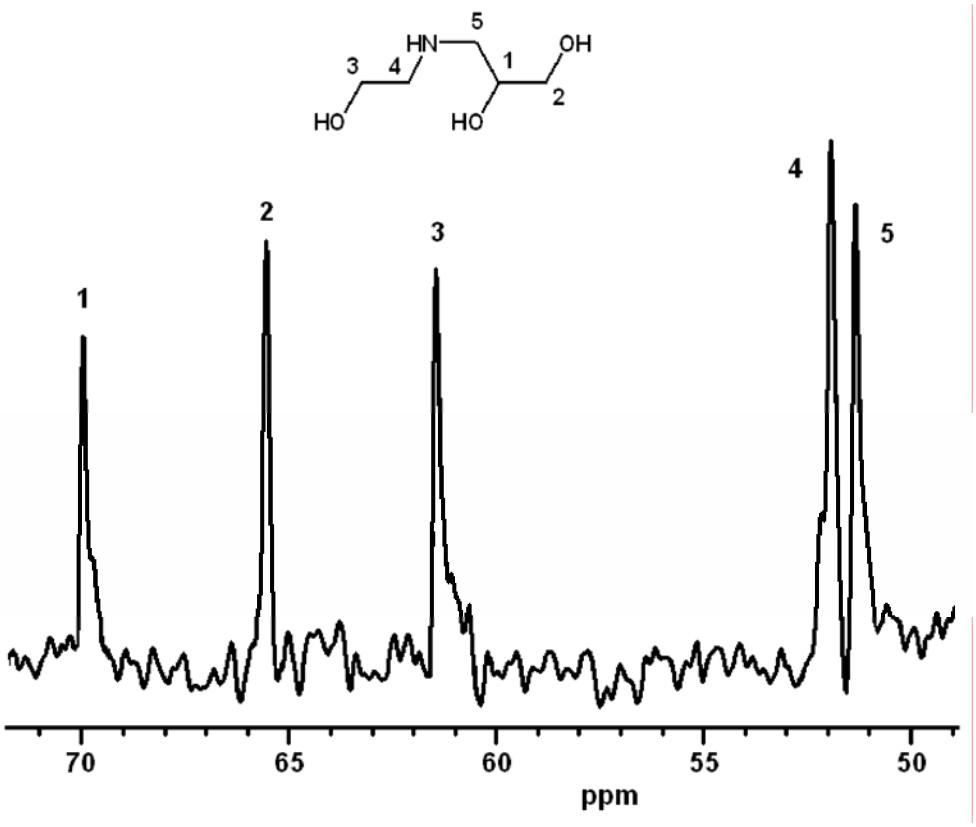
Şekil 3.10 : 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-Propandiolün (HEP) Sentezi

Bu madde (IUPAC ismi:1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol) glisidolün çözücüsüz ortamda, oda sıcaklığında, molce fazla etanolamin üzerine damlatılması ile elde edildi. Bu reaksiyon ekzotermiktir. Reaksiyon sonunda etanolaminin aşırısı 120 ^{0}C'lik yağ banyosunda vakumda (70-73^{0}C/0.5mm) uzaklaştırılır ve ürün renksiz viskoz bir sıvı halinde oldukça iyi bir verimle (%76.6) elde edilir.

Viskoz sıvının ^{1}H-NMR (Şekil 3.11) ve ^{13}C-NMR spektrumları (Şekil 3.12) maddenin oldukça saf olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.11 : HEP'ün (IUPAC İsmi:1-[2-Hidroksietilamino]2,3-Propandiol) DMSO-D_6 'deki ^{1}H-NMR Spektrumu

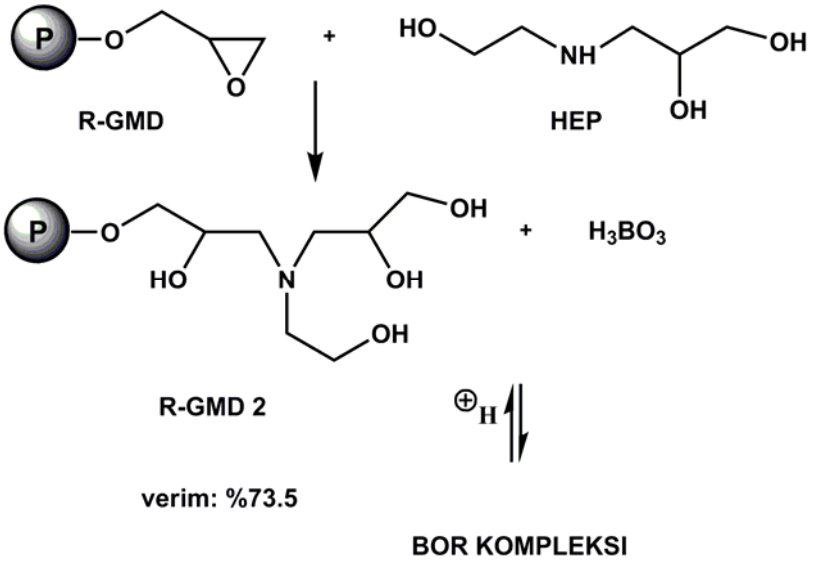


Şekil 3.12 HEP'ün $CDCl_3$ 'deki ^{13}C-NMR Spektrumu

Yukarıda belirtildiği şekilde çapraz bağlı GMA terpolimeri süspansiyon şartlarında elde edildi. Sonraki reaksiyonlar için elde edilen kürelerin 210-422 μm boyudundakiler kullanımıştır. Pridin-HCl medonu yardımıyla reçinenin epoksi içeriği 3.4±0.03 mmol.g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Ligandın (HEP) Poli (GMA-MMA-DVB) Terpolimerine Bağlanması (R-GMD2): Elde edilen bu ligand (1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol) sentezi bir önceki bölümde izah edilen Poli (GMA-MMA-DVB) Terpolimerine (R-GMD) yüzeydeki oksiran (epoksi) grupları üzerinden bağlandı (Şekil 3.13). Reçinenin amin fonksiyonunun titrasyonla bulunan değeri (1.82 mmol.g^{-1}), reçinenin %73.5 oranında fonksiyonlandırıldığını göstermektedir.

Bu dönüşümün teorik değere nazaran daha düşük olması büyük olasılıkla hidroksietilamino propilen grubunun sterik etkisinden ve reçine yüzeyinde yükselen viskoziteden ileri gelmektedir.



Şekil 3.13 : 2-Hidroksietilamino Propilenglikol (1-[2-Hidroksietilamino]2,3-Propandiolün (HEP)) Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-DVB) Reçinesinin Hazırlanması (R-GMD2) ve Bor Bağlaması (R-GMD2-B)

3.1.3.2 R-GMD2 Bor Bağlama Özellikleri

HEP molekülünün epoksi grubu (3.4 mmol.g^{-1}) içeren polimer yüzeyine (210-420 μm) bağlanması ile bu yolla da amin azotu etrafında 4 hidroksi grubu meydana gelmektedir (Şema 3.13). Zira 3 hidroksi gruplu HEP molekülü polimerin epoksi

grubu ile reaksiyon sırasında ilave bir hidroksi grubu daha meydana gelmektedir. Böylece borun hem tetradentat borat halinde hem de nötral bor esteri halinde bağlanmasına yetecek kadar hidroksi grubu bulunmaktadır.

Polimer yapısı üzerindeki hidroksietilamino propilenglikol fonksiyonu bor için şelat ajanı olarak davranış göstermiştir. Tamponsuz çözeltide reçinenin bor yüklenme kapasitesi 1.6 $mmol.g^{-1}$ bulunmuştur. Her amino merkezli ligandın 1 mol borik asit bağladığı göz önüne alınırsa elde edilen reçinenin (R-GMD2) teorik kapasitesinin 1.82 $mmol.g^{-1}$ olması gerektiği düşünülebilir. Bulunan 1.6 $mmol.g^{-1}$ bor yükleme kapasitesi teorik kapasitenin % 87.9 kadar olmaktadır (Tablo 3.4).

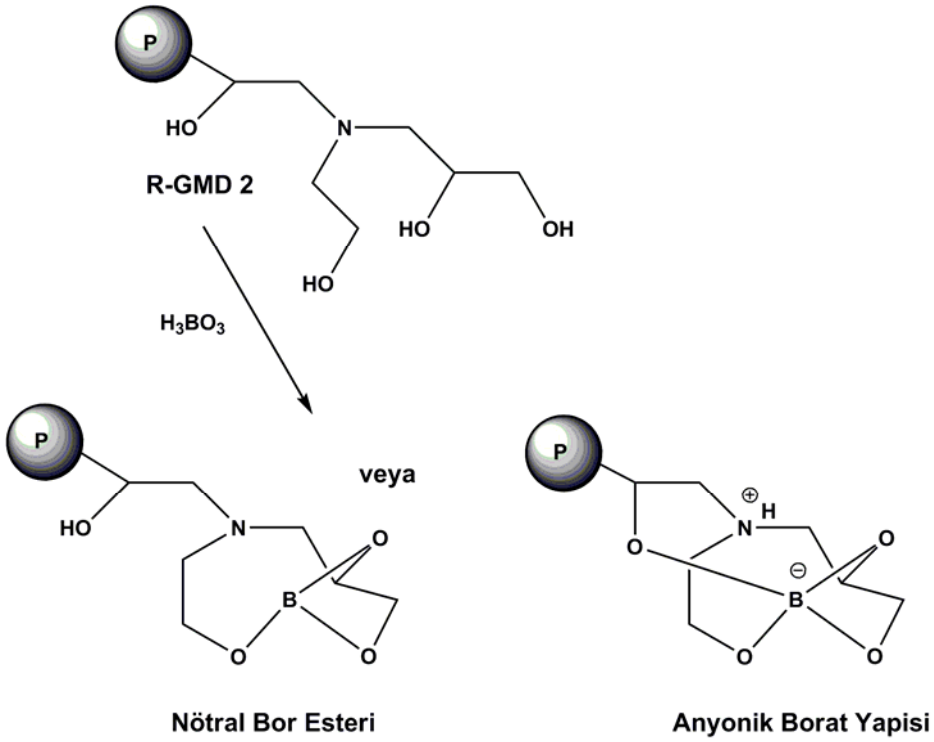
Tablo 3.4 : R- GMD2 Reçinenin Bor Yükleme ve Geri Kazanma Özellikleri

Hidroksietilamino propilenglikol içeriği (amin)	1.82 $mmol.g^{-1}$
Bor yükleme kapasitesi (tamponsuz)	1.6 $mmol.g^{-1}$
Etkinlik (bor yükleme kapasite / NMG içeriği)	0.88
Rejenerasyonla geri kazanılan borik asit miktarı	1.52 $mmol.g^{-1}$
1g R-GMD2 reçinesinin, bor konsantrasyonu 100ppm olan 105ml H_3BO_3 çözeltisinden boru tamamen gidermesi için gereken temas süresi	40 dk

İlginçtir ki burada borik asit çözeltisi ile etkileşim sırasıda çözelti pH'sında dikkate değer bir değişiklik meydana gelmemiş ve pH değeri 6–6.5 arasında sabit kalmıştır.

Buradaki hidroksietilamino propilenglikolün yapısındaki visinal dioller birbirlerine göre trans olduğundan anyonik borat ester oluşumunun olasılığı oldukça düşüktür.. Fakat, polimer üzerindeki epoksi gruplarının halka açılması sırasında yeni oluşan hidroksi fonksiyonundan dolayı anyonik borat ester yapısının meydana gelmesi tamamen ihtimal dışı değildir ve bor bağlanması her iki şekilde de gerçekleşebilir (Şekil 3.14).

Anyonik borat esteri oluşumu sırasında meydana gelecek proton amino grubu tarafından yakalanacağından çözeltinin pH'sında bir değişiklik olmaması beklenen bir durumdur.



Şekil 3.14 : R-GMD2 Reçinesinin Borla Kompleks Oluşumu (Anyonik Borat Esteri ve Nötral Bor Esteri Oluşumu)

Ayrıca farklı pH değerlerinde yapılan bor yükleme deneylerinde, pH 4 civarında keskin bir kapasite artışı görülmekte ve pH 8 civarında 1.68 mmol.g^{-1} değerine ulaşmaktadır (Tablo 3.5).

Tablo 3.5 : R-GMD2 reçinesinin bor tutma kapasitesinin pH'a bağlılığı

$[H_3BO_3]$ (M)	Tampon (pH)	Kapasite (mmol.g^{-1})	Geri kazanılan $[H_3BO_3]^a$ (mmol.g^{-1})
0.485	2.0	0.86	-
0.485	4.05	0.98	0.94±0.03
0.485	5.0	1.54	-
0.485	7.4 (tamponsuz)	1.60	1.52±0.03
0.485	8.0	1.68	1.54±0.05

[a] karminik asid metodu kullanılarak bor miktarı belirlendi [102]

Bu artış, reçinenin amino grubunun bazikliğinin bor bağlanmasına ek katkı sağlaması olarak yorumlanabilir. Bu etki N-metilglukamin-bor komplekslerinde de görülmüştür [151].

Yabancı iyon etkisi: Yabancı iyonların varlığının bor bağlanmasına muhtemel etksini incelemek için bor tutma deneyleri Ca(II), Mg(II) ve Fe(III) iyonları varlığında tekrarlandı. Bundan önce herbir yabancı iyonun reçine tarafından tutulup tutulmadığı borik asitsiz çözeltilerde incelendi. Bu inceleme göstermiştir ki bu iyonlar çok az da olsa reçine tarafından tutulmaktadır (Tablo 3.6).

İncelenen yabancı iyonlar arasında en fazla tutulan 0.34 $mmol.g^{-1}$ 'la Fe(III) iyonudur. Yabancı iyonların tutulmasının nedeni bir önceki çalışmamızda da gözlendiği gibi, bunların hidroksitlerinin polimer partikülleri üzerinde çökmelerinden ileri gelmektedir. Polimer üzerindeki tersiyer amino grubunun zayıf bazikliği metal hidroksitlerinin çökmelerine sebep olmaktadır [100]. Buna rağmen, yabancı iyonların varlığı reçinin bor yükleme kapasitesinde düşüşe neden olmamaktadır. Bunun sebebi çöken metal hidroksitlerinin de borik asit tutmasına katkı yapmalarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.6 : Tamponsuz Şartlarda R-GMD2 Reçinesinin Bor Bağlamasına Yabancı İyon Etkisi

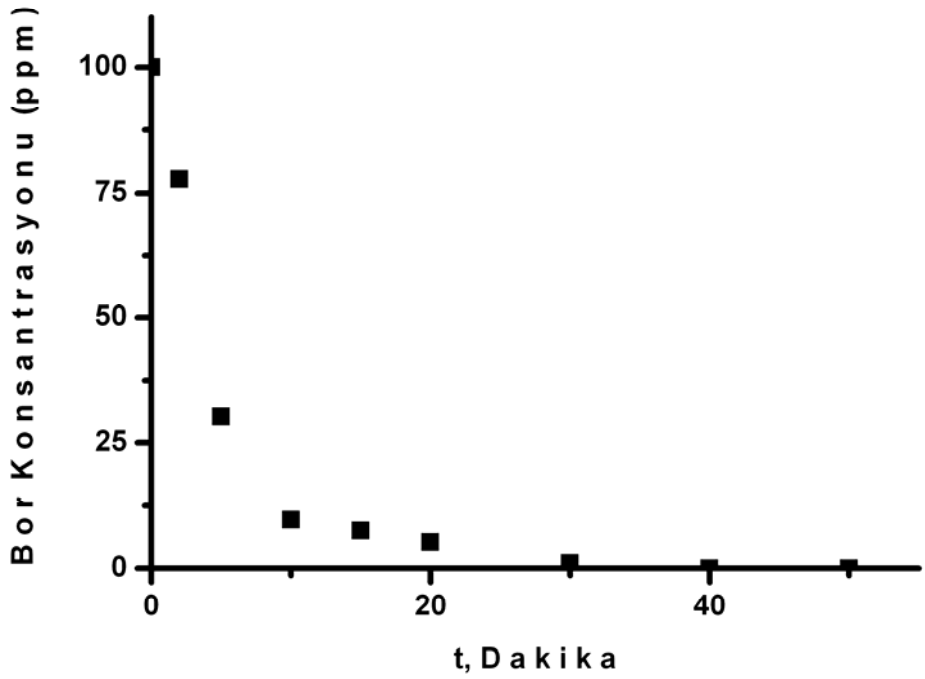
$[H_3BO_3]$ (M)	Yabancı iyon	Tutulan ($mmol.g^{-1}$) yabancı iyon	Tutulan Bor ($mmol.g^{-1}$)
0.41	0.14M, Mg(II)	0.10	1.62±0.03
0.41	0.14M, Ca(II)	0.13	1.60±0.03
-	0.20M, Mg(II)	0.11	-
-	0.20M, Ca(II)	0.13	-
0.41	0.20M, Fe(III)	0.34	1.55±0.04

Sonuç olarak, yabancı iyon varlığı reçinenin (R-GMD2) bor bağlama kapasitesinde azalma meydana getirmemektedir.

R-GMD2 Reçinesinin Bor bağlama kinetiği: Bor bağlama kinetiği reçine örneklerinin borik asit çözeltisi ile erlenmayer kabında karıştırılmasıyla yapıldı. Reçinenin eser miktarlardaki bor giderimindeki etkinliğini belirlemek amacıyla, bu deneyler seyreltik borik asit (borun başlangıç konsantrasyonu 90.57ppm) çözeltisi kullanılarak yapıldı.

Şekil 3.15'deki konsantrasyon –zaman eğrisi, bor bağlanmasının kaydedeğer bir hızla gerçekleştiğini göstermektedir. Reçinenin 1gramı 100ppm bor içeren 105ml borik asit çözeltisindeki boru 35 dakika içinde tamamen gidermektedir. Kinetik

deneme sonuçlarının analizi bor bağlanmasının hemen hemen 2. mertebeden bir kinetikle gerçekleştiğini (hız sabiti: k=1.65 $mol.l^{-1}.s^{-1}$, düzeltme faktörü: 0.99129) göstermektedir.



Şekil 3.15 : R-GMD2 Reçinesinin Bor Bağlama Kinetiği (1g R-GMD2 Reçinesi, Bor Konsantrasyonu 100ppm Olan 105ml H_3BO_3 Çözeltisi ile Etkileştirildi)

Borik asidin geri kazanımı: Bor yüklenmiş polimer örnekleri 4M HCl ile muamele edilince borun hemen hemen tamamının sulu çözeltiye geçmesine sebep olur (Tablo 3.5). Bu denemede yüklü reçinenin gramı başına 1.52 mmol borik asitin geri kazanıldığı belirlenmiştir. Bu miktar kapasitenin yaklaşık %95'ine karşılık gelmektedir. Bor tamamen uzaklaştırılmas reçinenin ikinci bir asit muamelesi ile mümkün olmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde geri kazanılmış reçinenin tekrar kullanımındaki bor bağlama etkinliği test edilmemiştir. Ancak benzer aminopropilen glikol fonksiyonlu reçinenin [79] kapasitesinin rejenerasyonlar sonunda düşmemiş olması bu çalışmada elde edilen bor şelatlayıcı polimerin de aynı özelliği göstermesi beklenir.

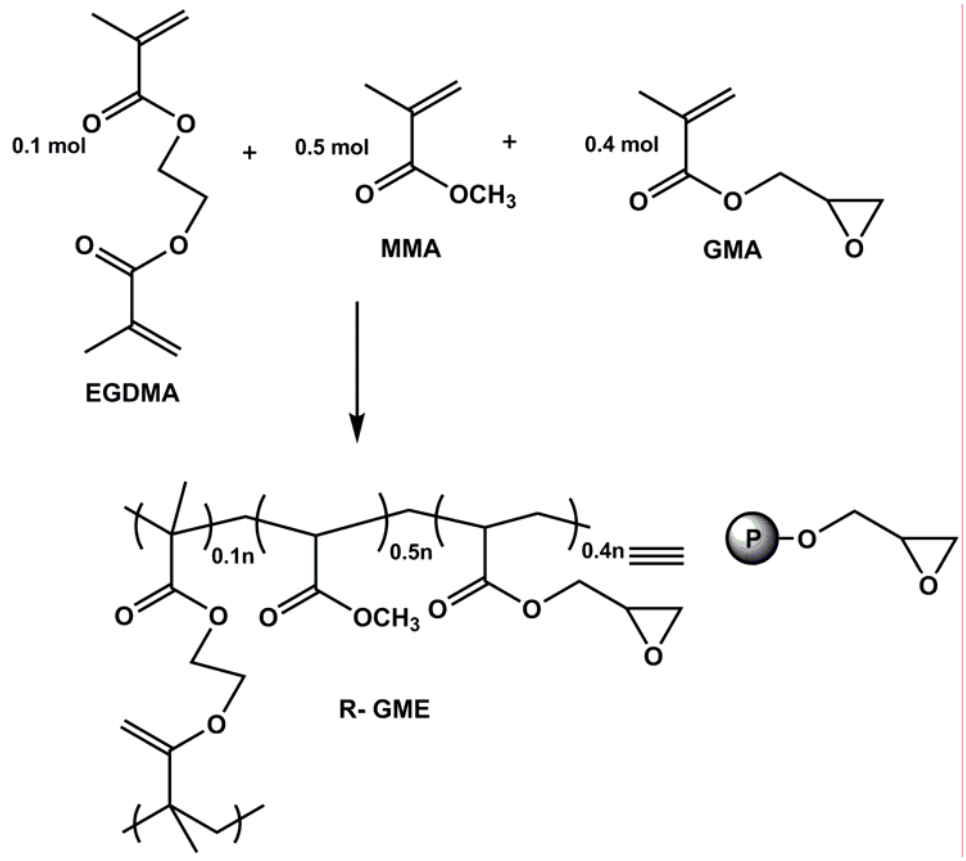
Bu çalışma göstermiştir ki HEP fonksiyonlu polimer borun giderilmesinde şeker türevleri kadar etkin olmaktadır. HEP fonksiyonunun kimyasal kararlılığının şeker türevlerinkinden daha yüksek olması bu reçinenin ilave bir üstünlüğüdür.

3.1.4. Amino bis(propan cis 2,3 diol) Fonksiyonlu Poli(GMA-MMA-EGDMA) (R-GME2) Reçinesi

Bor kimyasında borik asidin visinal cis-diollerle çok daha kararlı siklik esterler oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle çalışmalarımızın bu bölümünde yine şeker türevli ligandlara alternetif olarak, amin azotu etrafında iki tane cis-diol içeren ligandla borun daha etkin bir şekilde özütlenebileceğini düşündük. Bunun için ayrıntıları aşağıda verilen çalışmayı gerçekleştirdik.

3.1.4.1 R-GME2 Reçinesinin Sentezi

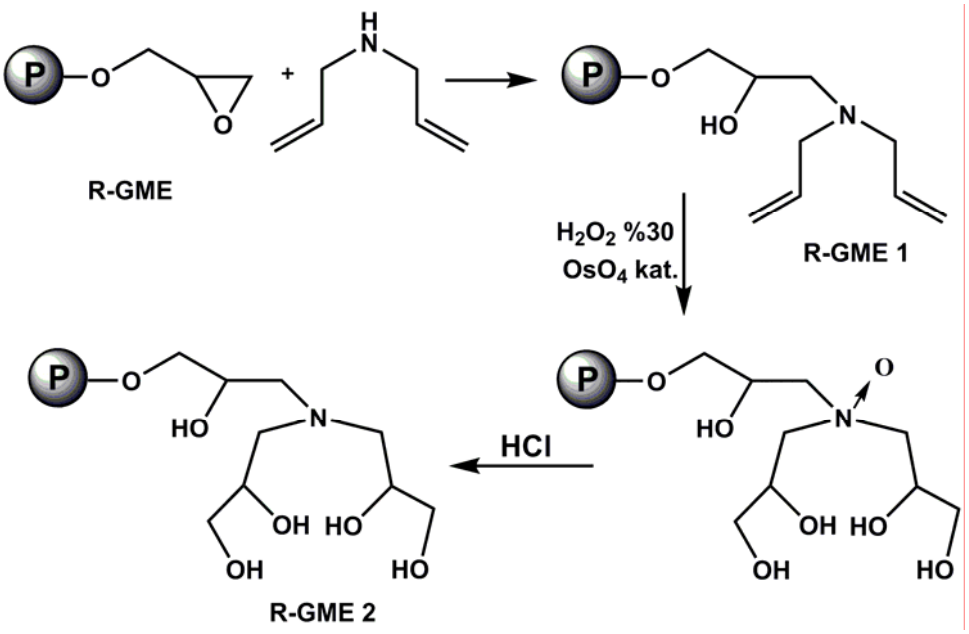
Yukarıda belirtilen düşüncenin doğruluğunu kanıtlamak için önce Poli(GMA-MMA-EGDMA) reçinesi GMA(0.4mol), MMA(0.5mol) ve EGDMA (0.1mol)'nın süspansiyon şartlarında (R-GME) terpolimerleşmesiyle küresel tanecik halinde hazırlandı (Şekil 3.16).



Şekil 3.16 : Poli(GMA-EGDMA-DVB) Reçinesinin Hazırlanması (R-GME)

Yapısındaki epoksi grubu içeriği 3.2 mmol.g^{-1} (pridin-HCl metoduyla bulunan amin içeriği: 3.16 mmol.g^{-1}) olan bu reçine diallil aminin aşırısıyla muamele edilerek allil fonksiyonlu R-GME1 reçinesi elde edildi (Şekil 3.17). Bu ürünün titrimetrik analizi amin içeriğinin 2.4 mmol.g^{-1} (teorik 2.41 mmol.g^{-1}) oduğunu gösterdi. Ancak amino grubu sülfirik asitle bloke edildikten sonra yapılan brom titrasyonu çifte bağ içeriğinin 4.08 mmol.g^{-1} olduğunu göstermiştir ki bu değer teorik olarak hesaplanan değerle (3.93 mmol.g^{-1}) uyuşmaktadır.

Elde edilen diallilamin fonksiyonlu bu reçinenin hidrojen peroksitle susuz ortamda OsO_4 katalizörlüğünde cis-dihidroksilasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçta cis-propandiol fonksiyonlu polimerik reçine elde edildi.



Şekil 3.17 : Bis(Propan Cis 2,3 Diol) Fonksiyonlu Poli(GMA-EGDMA-DVB) Reçinesinin Hazırlanması (R-GME2)

Buradaki cis-dihidroksilasyon verimi dolaylı yoldan amino grubunun asit titrasyonu ile 1.73 mmol.g^{-1} olarak belirlendi. Bu rakam cis-dihidroksillenme veriminin % 81.7 oranında meydana geldiğini gösterir. Tersiyer aminlerin hidrojen peroksitle N-Oksit bileşikleri oluşturdukları bilinmektedir. Dolayısıyla cis-dihidroksillenmiş yapıdaki amino grubunun N-oksit halinde olmalıdır. Bu N-oksit yapısı reaksiyon sonunda elde edilen fonksiyonlu reçinenin HCl çözeltisi ile 24 saat etkileşmesiyle bozunduruldu ve bu ürün bor özütleme denemelerinde kullanıldı.

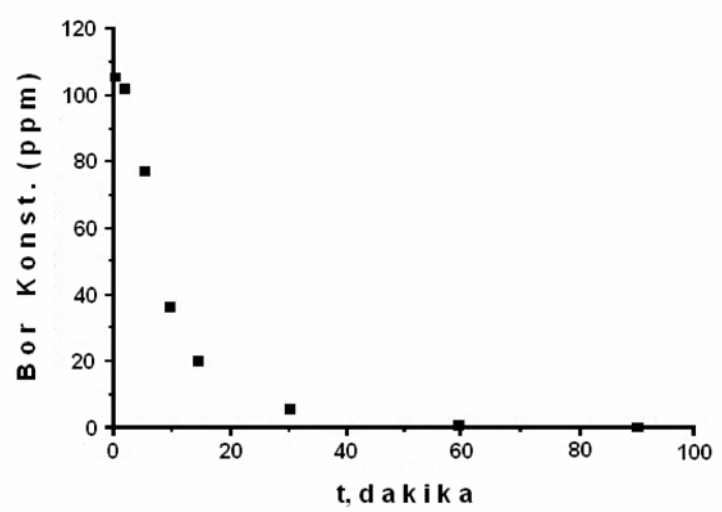
3.1.4.2 R-GME2 Bor Bağlama Özellikleri

Deneyler, iki cis-dihidroksi fonksiyonlu R-GME2 reçinesinin bora selektif reçine olduğunu ve 1.77 mmol.g^{-1} bor yükleme kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu miktarın, reçinenin 1.73 mmol.g^{-1} olan amino grubu içeriğine çok yakın olması her bis-(amino propan glikol) fonksiyonunun bor ile şelat yaptığını göstermektedir. Bir başka deyişle, amino grubuna bağlı iki cis-propan diol fonksiyonu bor bağlamada oldukça etkindir (Tablo 3.7).

Tablo 3.7 : R-GME2 Reçinenin Bor Yükleme ve Geri Kazanma Özellikleri

bis-(amino propan 2,3 diol) içeriği (amin)	1.73 mmol.g^{-1}
Bor yükleme kapasitesi (tamponsuz)	1.77 mmol.g^{-1}
Etkinlik (bor yükleme kapasite / NMG içeriği)	1.023
Rejenerasyonla geri kazanılan borik asit miktarı	1.6 mmol.g^{-1}
1g R-GME2 reçinesi, bor konsantrasyonu 105.1ppm olan 55ml H_3BO_3 çözeltisinden boru tamamen gidermesi için gereken temas süresi	30 dk

Bor bağlama kinetiği: Bor bağlama kinetiği, 1g R-GME2 reçinesinin, konsantrasyonu 105.1 ppm olan seyreltik borik asit çözeltisiyle etkileşmesiyle gerçekleştirildi. 30 dk gibi bir sürede bor konsantrasyonunun 5ppm'in altına düşmesi reaksiyonun kaydeğer bir hıza sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 :R-GME2 Reçinesinin Bor Bağlama Kinetiği (1g R-GME2 Reçinesi, Bor Konsantrasyonu 105.1ppm Olan 55ml H_3BO_3 Çözeltisi ile Etkileştirildi)

pH'ın Etkisi: Borik asit çözeltisinin pH'ın artması ile R-GME2 reçinesinin bor bağlama kapasitesinde beklenildiği gibi artış gözlendi (Tablo 3.8). Düşük pH'larda kapasite azalmakta ve pH = 2.5 'da maksimum kapasitenin yaklaşık %60'na düşmektedir. Bazik ve nötral şartlarda gözlenen yüksek kapasite bu ortamda meydana gelen anyonik borat ester yapısının reçine tarafından daha iyi bağlandığına atfedilebilir.

Tablo 3.8 : R-GME2 Reçinesinin Bor Tutma Kapasitesinin pH'a Bağlılığı

$[H_3BO_3]$ (M)	PH	Kapasite ($mmol.g^{-1}$)
0.485	Tamponsuz	1.77
0.485	2.5	1.04
0.485	4.05	1.53
0.485	5.0	1.66
0.485	8.0	1.79

Reçinenin Rejenerasyonu: Yüklü reçineden borik asidin geri kazanılması için, önce 2M H_2SO_4 ile muamele edildi. Ancak çözeltiye pek az borik asit geçtiği gözlendi. Tekrarlanan asit yıkama denemeleri başarısızlıkla sonuçlandı. Fakat enteresandır ki 2M HCl muamelesiyle borun %53.3'nün geri özütlenebildiği anlaşıldı. Arka arkaya iki kez daha yapılan asitle yıkama işlemiyle gram reçine başına toplam 1.6 mmol borik asit açığa çıktığı belirlendi ki bu değer adsorplanan borun %91'ine tekabül etmektedir. Burada sülfürik asitle yapılamayan rejenerasyonun nasıl olup da HCl çözeltisi ile meydana geldiği şu anda belirsizdir. Ayrıca cis-dihidroksi gruplarının borik asidin reçineden asit etkisiyle geri alınmasını zorlaşması bu izomerin trans izomere göre daha kararlı şelat meydana getirmesinden dolayıdır.

Bu sonuçlar göstermektedir ki cis-dihidroksi yapılı ligand borik asidi biraz daha çabuk bağlayabilmekte ve kararlı şelat meydana getirmektedir. Ancak borik asidin asitle yıkayarak reçineden alınması epeyce zorlaşmaktadır ki bu durum reçinenin uygulamada kullanımı için önemli bir engel meydana getirir.

3.1.5 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) fonksiyonlu (PS-DVB)-*Graft*-Poli(GMA) (R-PSgGMA2) Reçinesi

Çalışmalarımızın buraya kadar olan kısmında ya taşıyıcı polimerin iyleştirilmesi veya borla şelat yapacak ligand yapısının değiştirilmesi konularında çalışmalar

yapıldı. Bütün bu çalışmalarda ele geçen fonksiyonel reçinelerde bor bağlayan gruplar hep küresel tanecik halindeki taşıyıcı polimer yüzeylerine bağlandı.

Doğal olarak her ne kadar yüzeye bağlanan ligandların hidrofilliklerinin borun sulu çözeltiden arındırılması için olumlu katkı yaparsa da aslında bu reaksiyon heterojendir. Oldukça uzun sürelerde yüksek bor bağlama özelliği gösterirlerse de reaksiyonun heterojenliği nedeniyle hem yükleme hem de asitle yıkayarak geri kazanmada oldukça yavaştırlar.

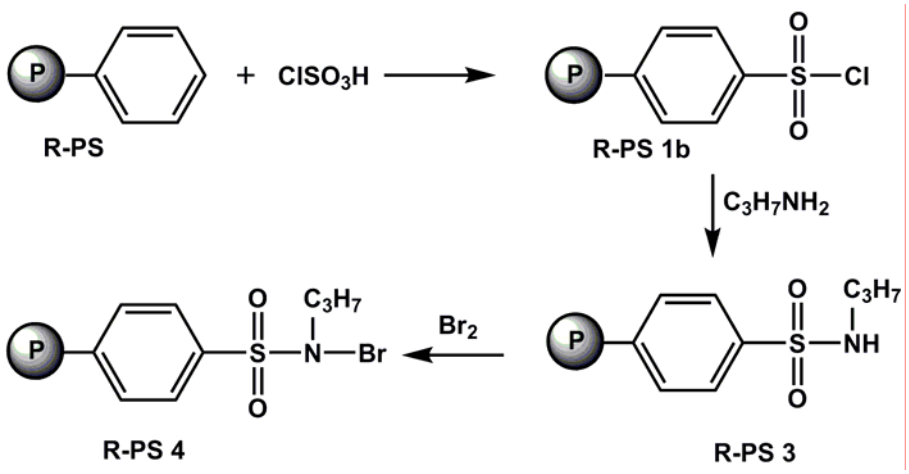
Bu yavaşlığın önüne geçmek için çapraz bağlı polimer küreciklerinin yüzeyine aşılanmış zincirler üzerine bor bağlayıcı ligandlar takılmıştır. Böyle bir yapıda aşılanmış zincirler yarı hareketli duruma hale geleceklerinden bunlar üzerindeki ligandların boru sulu çözeltiden daha hızlı bir şekilde uzaklaştırabilecekleri düşünülmüş ve araştırmalar bu yöne kaydırılmıştır.

Böyle bir makromoleküler yapıyı elde etmek için çalışmalarımızın bu kısmında çapraz bağlı PS-DVB küreleri üzerine GMA yüzeyden polimerleşme "grafting from" tekniği ile aşılanmıştır. Polimerik kürecikler üzerine, küreciklere bağlı başlatıcı noktalardan itibaren (yapıdan aşılama, grafting from) tekniği ile polimer aşılamak (graft kopolimerizasyonu) kolay bir iş değildir. Alışılagelmiş radikal ya da redoks başlatıcılarla yapılan graft polimerleşmede kaçınılmaz olarak bir miktar yan reaksiyon ürünü homopolimer oluşur. Yakın zamanda geliştirilen atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) tekniği aşılama sırsında yan ürün olarak homo polimer oluşumunu en aza indirmiştir. Nitekim grubumuzca yapılan daha önceki bir çalışma göstermiştir ki, bakır kompleksi katalizliğinde polistiren yüzeyine yapılan metilmetakrilatın ve etil akrilatın aşı polimerleşmesinde hemen hiç homopolimer oluşmamaktadır [140].

3.1.5.1 R-PSgGMA2 Reçinesinin Sentezi

Çalışmamızın bu bölümünde fonksiyonel monomer olan GMA PS-DVB reçine üzerinde oluşturulan N-bromosülfonamid başlatıcı gruplarından ATRP ile yüzeye aşılanmıştır. Burada ATRP için alışılmışın dışında yeni bir başlatıcı sistemi olan N-bromosülfonamid grupları seçilmiştir. N-klorosülfonamid grupları üzerinden ATRP'nin gerçekleşebileceği yine grubumuzca daha önceki çalışmalarda

gösterilmiştir [152]. Bu yeni ATRP başlatma sistemi, polistiren küreleri üzerine sokulma kolaylığı nedeniyle özellikle tercih edilmiştir. Polistiren kürecikleri üzerine bromosülfonamidlerin getirilmesi aşağıda Şekil 3.19'da görülen üç reaksiyon kademesi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.19 : PS-DVB reçine küreleri üzerine başlatıcı grupların getirilmesi.

Buradaki birinci aşamada PS-DVB reçine oda sıcaklığında çözücü kullanmaksızın klorosülfonik asit içine oda sıcaklığında ilave edilir. Süzülen ve yıkanan örneğin ağırlıkca % 15.2 'lik artışı aşağıdaki bağıntıya göre gram reçine başına klorosülfon grubu miktarının 1.33 mmol olduğunu gösterir.

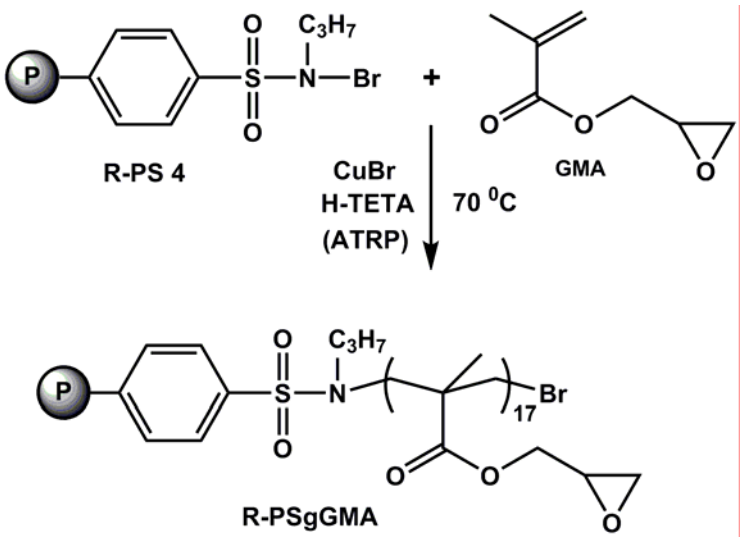
$$(15.2 / 98.5) / (100+15.2) = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} = 1.33 \text{ mmol.g}^{-1}$$

Burada 98.5 klorosülfon grubunun formül tartısını gösterir. İkinci aşamada propilaminin aşırısıyla yapılan reaksiyon kantitatif olarak gerçekleşir. Baz titrasyonu bu aşamada reçinenin sülfonamid içeriğinin 1.29 mmol.g^{-1} olduğunu gösterir ki bu sonuç dönüşümün hemen hemen % 100 gerçekleştiğini gösterir. Üçüncü aşamadaki bromlama sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. CCl_4 gibi organik çözücülerde brom aşırısıyla yapılan denemelerde reaksiyon sonunda ürünün kırmızı renkli olduğu yani elementel bromun reçine tarafından absorplandığı gözlendi. Bu absorplanan elementel bromun sonraki aşılama adımında olumsuzluklar doğurmuştur. Bu nedenle mantığa çok uygun görünmüyor olmakla birlikte bromlama sulu ortamda yapılmıştır. Sulu ortamda reçinenin şişmesi söz konusu olmadığından elementel bromun reçine içerisine difüzlenmesi engellenmiş ve bromlama sadece sulu çözelti ile temas eden dış yüzeylerde meydana gelmiştir. Bu yüzeyden homojen bir zincir büyümesi

sağlamak bakımından arzu edilen bir durumdur. İzole edilen ve kurutulan örneğin iyodimetrik yöntemle yapılan analizi brom içeriğinin 1.316 $mmol.g^{-1}$ olduğunu göstermiştir. Burada yüzeye aşılanacak PGMA aşı zincirlerinin yüzey civarında aşırı yoğun olması istenmediğinden bromosülfonamid grubunun yüzey yoğunluğunun düşük olması istenmiştir. Bu nedenle birinci aşamadaki klorosülfonlanma dönüşüm veriminin de düşük olması istenmiş ve reaksiyon süresi bu yüzden kısa tutulmuştur.

Başlatıcı grup olarak N-bromosülfon amid grubu da özellikle seçilmiştir. Çünkü bu grup hidrolitik şartlara oldukça dayanıklıdır ve buradan bağlanacak aşı zincirleri üzerinde reaksiyon yaparken hidroliz nedeniyle yapısal bir değişiklik meydana gelmeyecektir.

GMA'ın Mikro-tanecikler üzerindeki bromosülfonamid başlatıcı gruplarından ATRP ile küre yüzeylerine aşılanması (R-PSgGMA1): N-bromosülfonamid fonksiyonlu polisitiren reçine üzerine ATRP tekniğiyle graft polimerizasyonunun reaksiyon basamakları Şekil 3.10'de gösterilmiştir. PS-DVB reçinesine yüzeyindeki N-bromosulfonamid başlatıcı gruplarından GMA'nın graft kopolimerizasyonu 70^0C 'de, taze hazırlanmış CuBr ve hekzillenmiş trietilentetramin (H-TETA) ligandı varlığında toluen çözeltisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20). Burada kullanılan ligand organik çözücü ortamında tamamen çözünen bakır kompleksi meydana getirdiği için özellikle seçilmiştir [140].



Şekil 3.20 : N-Bromopropilsülfonamid Fonksiyonlu PS-DVB Mikrokürelerine GMA' In Graft Kopolimerizasyonu (R-PsgGMA)

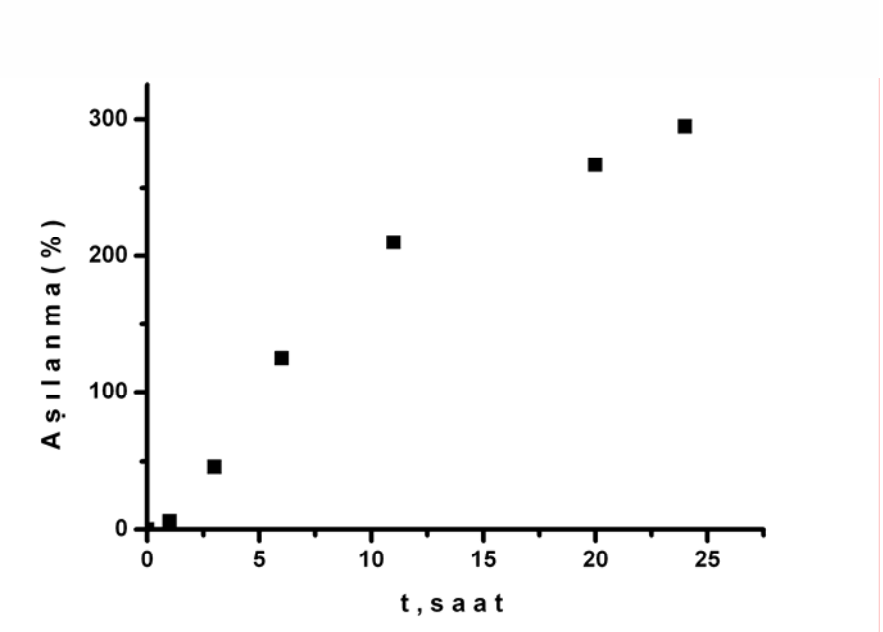
21 saatlik reaksiyon sonucunda % 284.3 ağırlık artışı belirlenmiştir ki bu başlangıç polimerin gramı başına 5.2 mmol GMA ünitesinin yüzeye bağlandığını gösterir. Pridin-HCl metodu kullanılarak yapaılan analiz ise epoksi içeriğinin, 5.41 $mmol.g^{-1}$ olduğu gösterir ki bu gerçek graft yüzdesinin % 294.4 olması demektir.

Bu aşılanma reaksiyonun kinetiği örneklerin zamana bağlı olarak ağırlıklarında meydana gelen artışlar takip edilerek incelendi.

Graft yüzdesi basitce aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi:

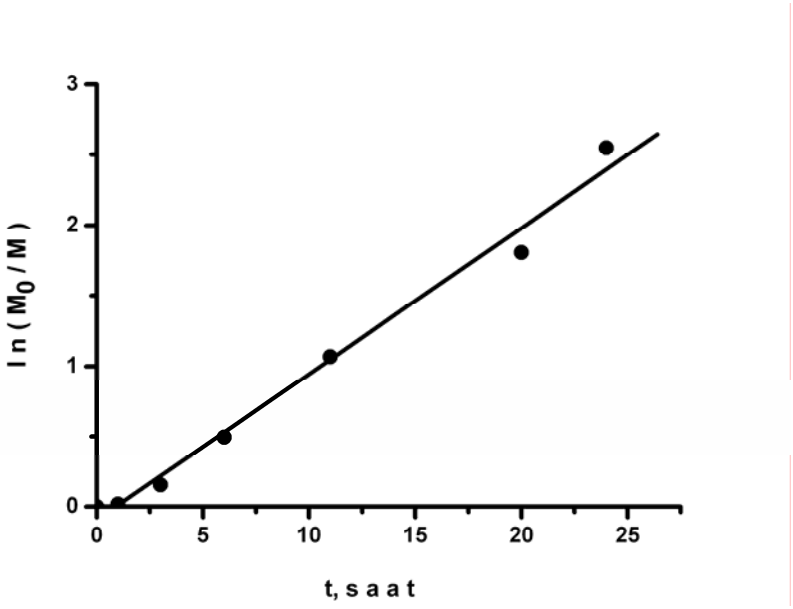
$$\% \text{ Graft Derecesi} = ((W_t - W_0) / W_0) \times 100$$

Burada W_0 başlangıç ağırlığı, W_t ise herhangi bir t anındaki ağırlığı ifade etmektedir. Şekil 3.21'de ağırlık artışına dayanarak elde edilen graft derecesi zaman grafiği görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere 20-25 saatlik reaksiyon sürelerinde yaklaşık %300 oranlarında GMA aşılanması meydana gelmektedir.



Şekil 3.21 : GMA 'ın N-bromopropilsülfonamid modifiye çaprazbağlı PS-DVB küre üzerine aşılanma (graft) % - zaman grafiği

Bu verilerle ln Mo/M - zaman grafiği çizilirse düz bir doğru elde edilir (Şekil 3.22) ki bu aşılanma reaksiyonunun 1. mertebeden olduğunu dolayısıyla reaksiyon sırasında ortamdaki radikal konsantrasyonunun sabit kaldığını gösterir. Bu sonuç aşılanmanın tipik bir ATRP karakteri taşıdığını ifade eder.



Şekil 3.22 : GMA'nın Küre Yüzeyindeki Başlatma Noktalarından ATRP Tekniğiyle Aşılanma Kinetik Eğrisi

Bu grafikten, birinci mertebe hız sabiti, $k = 2.88x10^{-4}. s^{-1}$ (düzeltme fraktörü: 0.9942) olarak bulunur. Ayrıca grafikten reaksiyonunun 30 dakikalık başlama periyoduna ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Bunun nedenini başlangıç prosesinin heterojenliğine bağlayabiliriz. Yüzeyden aşılama ilerledikçe zincirlerin sağladığı esneklik nedeniyle dünüşüm oranı arttıkça reaksiyon ortamı daha homojen hale gelmektedir.

Sonuç olarak uygulanan ATRP prosedürü yüksek oranlarda aşılanma sağlamaktadır.

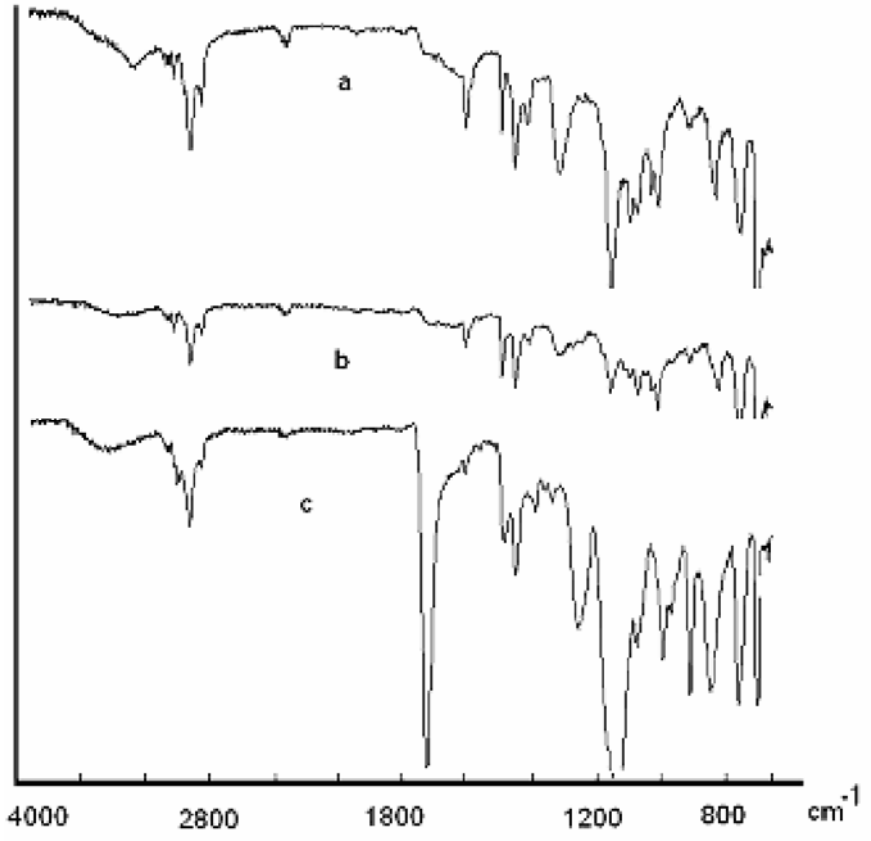
Bu aşılama işleminde eğer yerdeğişen başlatıcı brom miktarı (1.26 $mmol.g^{-1}$) gözönüne alındığında, gerçek ağırlık artışının $(2.843+80)x1.26x10^{-3}$=2.9438 g olması gerekirdi. Bunun anlamı %294.4 artışın olduğudur ve gram reçine başına 5.39 mmol GMA graft edildiğidir. Gerçekte bu miktar, pridin-HCl metodu kullanılarak epoksit içeriğinin belirlenmesi sonucu 5.41 $mmol.g^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Buna göre başlatıcı ünitesi başına düşen ortalama polimerizasyon derecesi aşağıdaki eşitlikle bulunur;

$(5.41(1+2.9438))/1.26 = 17$

Yani yüzeydeki her başlatıcı grup başına 17 tane tekrarlanan GMA ünitesi taşıyan aşı zinciri bağlanmıştır.

Şekil 3.23 ‘deki FT-IR spektrumunda aşılanmış reçine ile başlatıcı fonksiyonlu reçinenin karşılaştırılması yapıya PGMA aşılanmasının meydana geldiğini açık bir şekilde göstermektedir.

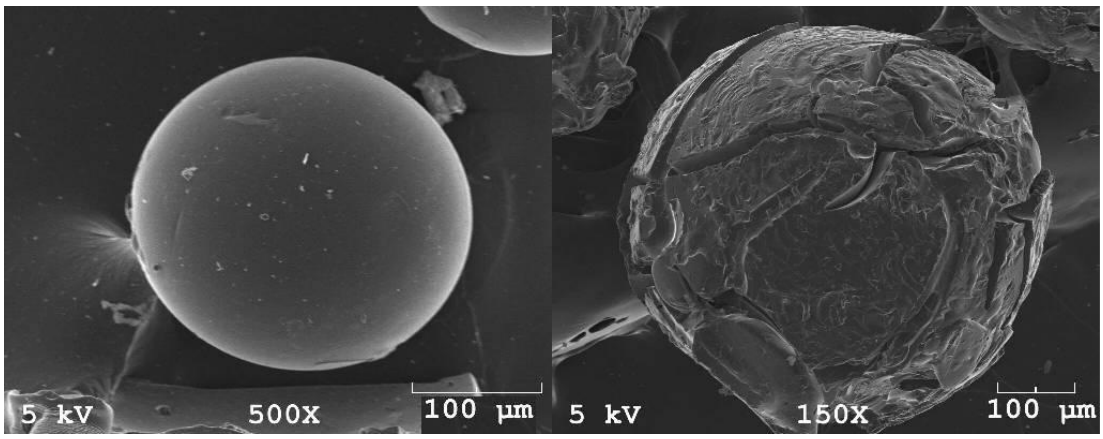


Şekil 3.23 : Mikroküreleri n FT-IR Spektrumları (A) Sülfonamid Gruplu (R-PS3), (B) Bromosülfonamid Gruplu (R-PS4) (C) Poli(GMA) Graftı PS-DVB Reçine Küreleri (R-PSgGMA)

Şekil 3.23a ‘da klorosülfonamid modifiye reçineye ait olan 3270cm^{-1}’deki N-H gerilme titreşim bandı, Şekil 3.23b deki bromlanmış ürün spektrumunda ortadan kaybolduğu görülmektedir. 1600 cm^{-1}’deki pik N-H düzlem eğilme ve fenil halkası titreşimlerini göstermektedir. Şekil 3.23b’deki bu pikin şiddetindeki düşüş brom yerdeğiştirmesini gösterir. Şekil 3.23c’de aşılanmış reçinedeki GMA ünitelerine ait tipik metakrilat ester titreşimleri görülmektedir. 1725 cm^{-1}’de kuvvetli karbonil gerilme titreşim bandını, 1255 ile 1150 cm^{-1}’deki pikler ise ester grubunun C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir.

Aşılanmış örneğin, elektron tarama mikroskobu (SEM) fotoğrafları (Şekil 3.24) mikroküre lerin çaplarının arttığını ve ortalama 400-600µm değerlerine ulaştığını göstermektedir. Henüz aşılanmamış mikro taneciklerin düzgün yüzeylerine karşılık

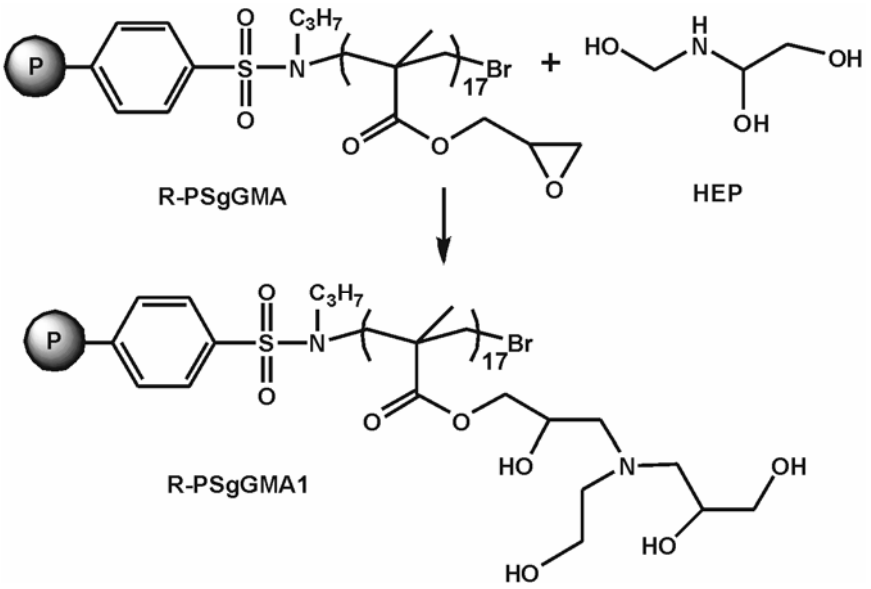
aşılanmadan sonra yüzeye çökmüş görüntüsü veren amorf aşı zincirleri gözlenmektedir.



Şekil 3.24 : Poli(GMA) Graft (Sağ) Edilmiş Bromosülfonamid Fonksiyonlu (R-PSgGMA1) (Sol) PS-DVB Mikro Kürelerin SEM Fotoğrafları

Bu polimerik yapıya kendine özgü yapısı nedeniyle özel olarak saçaklı polimer adını verdik.

(PS-DVB)-Graft-Poli(GMA) Reçinenin (R-PSgGMA)1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile Modifikasyonu (R-PSgGMA1): Hazırlanışı yukarda açıklanan saçaklı polimere taşıdığı aşı zincirindeki GMA ünitelerinin epoksi grupları üzerinden önceden hazırlanmış HEP ligandı tek kademe reaksiyonla bağlandı (Şekil 3.25).

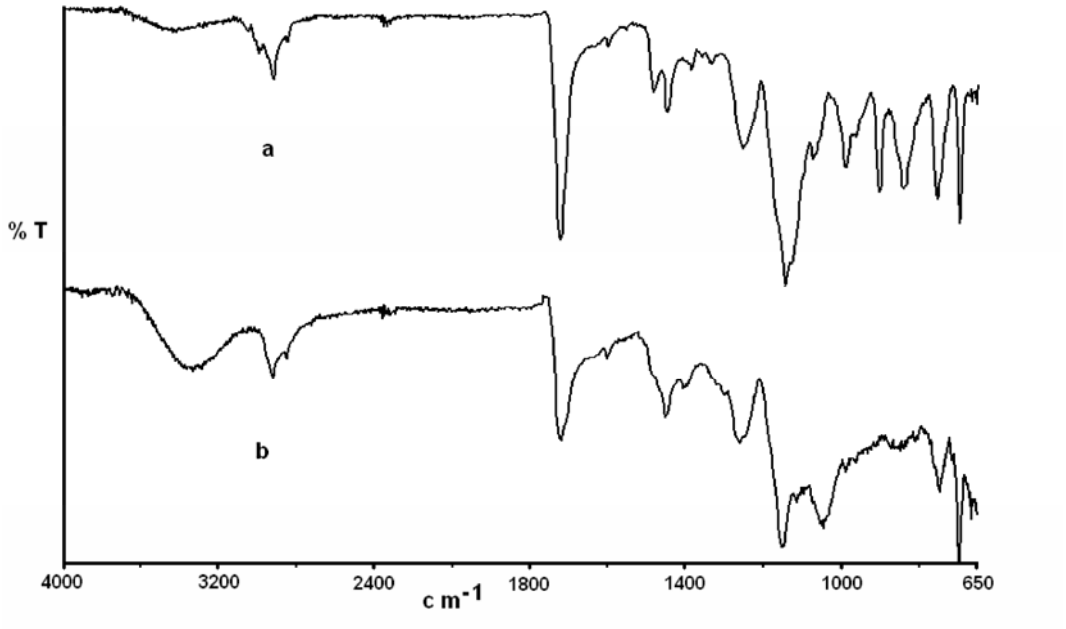


Şekil 3.25 : HEP Fonksiyonlu Poli(GMA) Graft Reçinenin Hazırlanması

Ligand olarak HEP (1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiol) bor bağlama bakımından diğer amino propilen glikoller kadar etkili olduğu için kullanıldı. HEP aşırısında gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen ürünün asit titrasyonu ile yapılan analizi amin içeriğinin 3.28 mmol g^{-1} olduğunu göstedi.

Bu sonuç teorik olarak her epoksi grubunun reaksiyona uğradığı varsayılarak yapılan hesaplamayla bulunan 3.12 mmol g^{-1} değerinden birazcık daha fazladır. Ancak bu teorik hesaplamada uç grupların reaksiyonu göz önüne alınmadığından arada pozitif fark olması normal gözükmektedir. Bromoalkil uç gruplarının ligandla reaksiyonu da göz önüne alınırsa 3.29 mmol.g^{-1} bulunur ki bu sonuç epoksi gruplarının ligand aşırısında kantitatif veya buna çok yakın oranda reaksiyona girdiğini gösterir.

Bu ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 3.26b) 1100 cm^{-1}'de şiddetli C-O gerilme titreşimlerini gösterir ki bunlar ligandın yapısındaki eterik bağlardan ileri gelmektedir. 3200-3400 cm^{-1} aralığındaki geniş band yine liganddan gelen OH gruplarının yapıya girdiğini gösterir. Diğer taraftan şekil 3.26a'da görülen 1730 cm^{-1} deki GMA ünitesine ait C=O gerilme titreşim piki ligandla reaksiyondan sonra da değişmeden kalmaktadır. Bu sonuç ligandın aşırısında dahi GMA'nın ester bağının aminolize uğramadığının kanıtıdır.



Şekil 3.26 : FT-IR Spektrum (A) PGMA Aşılanmış Reçine (Saçaklı Polimer) (B) HEP Fonksiyonlanmış Saçaklı Polimer

3.1.5.2 R-PSgGMA2 Reçinesinin Bor Bağlama Özellikleri

Elde edilen aşı zincirlerinde borla şelat yapan grupları içeren bu reçinenin bor yükleme kapasitesi ölçülmüş ve tamponsuz şartlarda 3.29±0.01 $mmol.g^{-1}$ bulunmuştur. Bu sonuç teorik kapasitenin (3.28 $mmol.g^{-1}$) olarak hemen hemen aynısıdır. Yani iki değer birbirine oranlanırsa bu reçinenin bor bağlama etkinliği (efficiency) : 1 olmaktadır (Tablo 3.9). Bundan önceki reçinelerde de benzer yüksek etkinlik değerleri elde edilmiştir. Ancak bu reçinenin en önemli özelliği bor bağlamadaki hızlılığıdır.

Tablo 3.9 : R-Psggma Reçinenin Bor Yükleme ve Geri Kazanma Özellikleri

Hidroksietilamino propilenglikol içeriği (amin)	3.28 $mmol.g^{-1}$
Bor yükleme kapasitesi (tamponsuz)	3.29 $mmol.g^{-1}$
Etkinlik (bor yükleme kapasite / NMG içeriği)	1.003
Rejenerasyonla geri kazanılan borik asit miktarı	2.95 $mmol.g^{-1}$
1g R-GME2 reçinesi, bor konsantrasyonu 90.57 ppm olan 105 m L H_3BO_3 çözeltisinden boru tamamen gidermesi için gereken temas süresi	2 dk

Denemeler göstermiştir ki 30 dk, 60 dk, 120 dk, 24 saat borik asit çözeltisiyle etkileşen polimer örneklerini gram başına oda sıcaklığında bağladıkları bor miktarı hemen tamamen eşit olmaktadır. Bu da reçinenin borla maksimum oranda yüklenmesinin 30 dk içinde tamamlandığını göstermektedir. Bu yeni reçinenin farklı pH'larda ve yabancı metal iyonları varlığında yapılan kapasite ölçümleri daha önce sentezlenen reçinelerinki ile hemen hemen aynı sonuçları vermektedir. Yükleme kapasitesinin değeri asit ortamdan nötral ve bazik ortama geçerken ani bir yükseliş göstermektedir (Tablo 3.10)

Tablo 3.10 : (R-PsgGMA1) Bor Bağlanmasına PH'ı Etkisi

$[H_3BO_3]$ (M)	Tampon (pH)	Bor Adsorpsiyon Kapasitesi ($mmol.g^{-1}$)	Desorbe Bor $[H_3BO_3]^a$ ($mmol.g^{-1}$)
0.485	2.0	1.7	-
0.485	4.05	1.95	1.82 ± 0.03
0.485	5.0	2.95	-
0.485	7.4 (tamponsuz)	3.28	2.92 ± 0.03
0.485	8.0	3.31	3.05 ± 0.05

(a): karminik asit metodu

Yabancı iyonlardan Ca(II), Mg(II) ve Fe (III)'ün daha önceki çalışmalarmızınkine benzer şekilde reçine tarafından çok az da olsa bağlandıkları görülmüştür (Tablo 3.11). Gerçekte bu iyonlar şelat oluşumuyla reçineye bağlanmamakta fakat Hep'in yapısındaki amin azotunun sağladığı bazikliğin yardımıyla hidroksitleri halinde reçine yüzeyine çökmektedirler. Ancak bu durum önceki çalışmalarımızda da belirttiğimiz gibi bor yükleme kapasitesini düşürmemektedir. Kapasite bu durumda ya ayni kalmakta ya da pek az da olsa artış göstermektedir.

Tablo 3.11 : (R-PsgGMA1) Yabancı İyon Varlığında Reçinenin Bor Bağlama Kabiliyeti

$[H_3BO_3]$ (M)	Yabancı iyon	Adsorplanan Yabancı iyon ($m.mol.g^{-1}$)	Adsorplanan Bor ($m.mol.g^{-1}$)
0.41	0.14 M , Mg(II)	0.18	3.15 ± 0.03
0.41	0.14 M , Ca(II)	0.24	3.1 ± 0.03
-	0.20 M , Mg (II)	0.20	-
-	0.20 M , Ca (II)	0.24	-
0.41	0.20 M , Fe (III)	0.64	3 ± 0.04

Diğer taraftan bor yüklenmiş reçinenin SEM fotoğraflarında (Şekil 3.24) reçine görünümünün ve çaplarının değişmeden kaldığı görülmektedir. Bu sonuç aşı tabakasının morfolojisinde bir değişme meydana gelmediğini gösterir. Herhangi bir morfolojik değişimin görülmeyişi mikro taneciklerin dışındaki aşı tabakasında borla bağlanmayla çapraz bağların oluşmadığına yorumlanabilir.

Bu da aşı zincirleri üzerindeki her asılı ligandın yeterince hidroksi grubuyla donatılmış olmasından dolayı bor bağlanmasının dışardan ilave hidroksi grubu katkısını gerektirmemesidir. Bu nedenle tüm şelat yapıcı gruplar bor ile yüklenebilmekte ve zincirlerin kısmi hareketleri nedeniyle bu yüklenme çabuk bir şekilde gerçekleşmektedir.

3.2 Sonuçların Yorumu

Bu tezde bora spesifik multihidroksi fonksiyonlu yeni polimerlerin sentezi ve bu polimerlerin bor bağlama kapasiteleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Tüm çalışmalarda, bor bağlama kapasitesinin artırılması, hidrofilliğin devamlı yüksek tutulması, seçimlilik ve reçinelerin geri kazanabilirlikleri hedeflenmiştir.

Bu hedefe ulaşmak için taşıyıcı polimer yapısının ve polimer üzerinde bor bağlayan yeni ligandların oluşturulması yönünde çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen taşıyıcı polimerlerin ve ligandların yapılarıyla bunların bor bağlama özellikleri Tablo 3.12'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Bu tablodaki bor bağlama özellikleri kıyaslandığında şu sonuçlar ortaya çıkmaktadır:

1- Tüm polimerlerde bor yükleme kapasiteleri teorik kapasiteleriyle kıyaslanabilir değerlerdedir.

2- R-PS2 Reçinesinin kapasite kaybı olmaksızın rejenere edilebilirliği, PS reçinenin aromatik halkasının deaktive edilmesiyle sağlanabilmektedir.

3- R-GMD1 Reçinesi de şeker türevi taşıyıcısı olarak kullanılabilmekte ve ana zincirin tümüyle alifatik yapıda olması sebebiyle geri kazanımda aktivite kaybı göstermemektedir.

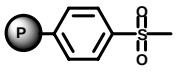
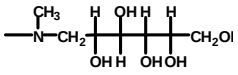
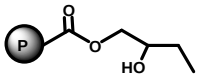
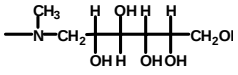
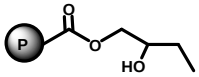
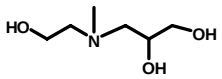
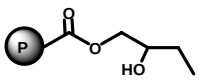
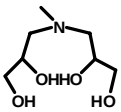
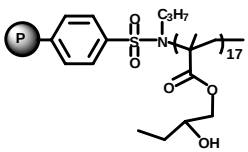
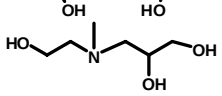
4- Üç tane hidroksi grubu içeren HEP fonksiyonu polimere bağlandığıda (R-GMD2) şeker türevleri kadar etkin bor tutma özelliği göstermektedir. Bu şeker türevleri dışında borun aminopropilen glikol fonksiyonlarıyla da tutulabileceğini kanıtlayan dünyadaki ikinci çalışmadır. Bu alandaki ilk yayın da zaten grubumuzca yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki ligandın yapısındaki azot atomu etrafındaki hidroksi gruplarının sayısı artıkça bor yükleme kapasitesi artmaktadır.

5- Bis (aminopropilen glikol) ligandın diol fonksiyonlarının (R-GME2) tamamen cis olmasının beklendiği gibi borun etkin bir şekilde bağlanmasını sağladığı fakat bu sağlam bağlanmanın asitle geri kazanımı zorlaştırdığı anlaşılmıştır.

6- PS-DVB reçine üzerine ATRP tekniği ile aşılanmış PGMA zincirleri üzerindeki epoksi gruplarından HEP fonksiyonunun yapıya bağlanması bor yakalama özelliklerinde alışılmışın dışında farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılıklar şunlardır:

a) Polimerin teorik ve deneysel bor yükleme kapasiteleri birbirine eşittir. Bunun nedeni aşı zincirlerindeki her asılı ligandın borun koordinasyonu için yetecek sayıda hidroksi grupları içermiş olmasıdır. Bor ister nötral borat esteri şeklinde ister 4 hidroksi grubu ile bağlanmış borat şeklinde tutulsun göz önüne alınan asılı grup dışındaki diğer bir gruptan hidroksi grubuna ihtiyaç olmamaktadır. Böylece borla şelatlaşma aşı zincirleri arasında çapraz bağlanmalar meydana getirmemektedir. Yani her ligand grubu borla doldurulmuş olmaktadır . Bu oran üzerinde çalışılan diğer polimerlerinkiyle kıyaslandığından aradaki fark açıkça görülmektedir (Tablo 3.12)

Tablo 3.12 : Reçinelerin Yapıları Ve Bor Bağlama Özelliklerinin Kıyaslanması

Reçine Kodu	Taşıyıcı polimer	Bor bağlayıcı ligand	Ligand içeriği (mmol.g^{-1})	Kapasite (mmol.g^{-1})	Geri kazanılan bor[a] (mmol.g^{-1})
R-PS2			2.38	2.36	2.25
R-GMD1			2.05	2.15	2.1
R-GMD2			1.82	1.6	1.52
R-GME2			1.73	1.77	1.6 [b]
R-PSgGMA1			3.28	3.29	3.21

[a]Sulu çözeltide 2M HCl muamelesi ile, [b]2M H_2SO_4 ile 4 kez muamele sonucu

b) Bu polimerin (R-PSgGMA1) farklı pH'lardaki davranışı, yabancı iyonlar varlığındaki seçiciliği ve kapasite kaybı meydana gelmeksizin geri kazanılabilir oluşu aynı fonksiyonel grubu taşıyan diğer polimerden (R-

GMD2) farklılık göstermez. En önemli farkı aşağıda belirtilen kinetik davranışıdır.

c) Bu polimerik yapının diğer bir önemli özelliği bor bağlamada gösterdiği olağanüstü yüksek hızdır. Nitekim eser borik asit çözeltisiyle yapılan denemelerde ortamdaki borik asidin tamamının 2 dakikadan daha kısa süre içinde adsorplandığı görülmüştür. Çalışılan diğer polimerlerde bu sürenin 30-35 dakikalar mertebesinde olduğu göz önüne alınırsa (Tablo 3.13) bu polimerin bor yakalamada ne kadar hızlı olduğu görülür.

Tablo 3.13 : Reçinelerin Bor Bağlama Etkinlikleri ve Geri Kazanılabilirlikleri

Reçine Kodu	Etkinlik: Kapasite / Ligand içeriği	Geri kazanılan[b] B %'si	Kinetik ($mol^{-1}.L^{-1}.s^{-1}$)	Temas Süresi[c]	Rejenerasyon sonrası kapasite
R-PS2	0.99	95.3	-	60	2.31
R-GMD1	1.048 [a]	97.7	-	30	2.141
R-GMD2	0.88	95	-	40	1.6
R-GME2	1.023[a]	90.4	1.65	30	-
R-PSgGMA1	1.00	98	ölçülemedi	2	3.20

[a]Kapasitenin teorik değerden fazlalığı çöken metal hidroksitlerden ileri gelmektedir.
[b]Asitle yapılan ilk rejenerasyonunda.
[c]Kinetik ölçümlerde 98 ppm'lik bor konsantrasyonun sıfıra inmesi için gereken karıştırma süresi (karıştırma hızı: 350-400 dev/dk)

d) Ayrıca bu polimerik ligandda hem borla yükleme, hem de asitle yıkama ile borik asidin salınması dakikalar mertebesindeki sürelerde tamamlanmaktadır. Bu durum aşı zincirlerinin sağlamış olduğu yarı homojen reaksiyon ortamı nedeniyle meydana gelmektedir. Diğer polimerlerde bu sürelerin saatler mertebesinde olduğu göz önüne alınırsa bu polimerin üstünlüğü açıkca ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Gregor, H.P., Taifer, M., Citarel, I. and Beecker E.I**., 1952. Chelate Ion Exchange Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **44,** 2834-2839.

[2] **Skosgeid, A**., 1983. Preparation of polymeric organic cation resin exchangers containing imino groups, *Norway Pat.,* No: 72,583, *U.S. Pat.* No: 2.592.350 dated 1952

[3] **Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M. and Jauffret, H**., 2000. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective?, *Water Res.,* **34,** 109-116.

[4] **Waggott, A**., 1969. An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses, *Water Res.,* **3,** 749-765.

[5] **Shao, C.Y., Matsuoka, S., Miyazaki, Y., and Yoshimura, K**., 2002. Anion exchanger as a reaction/separation medium - absorptiometric determination of trace amounts of boron in waters by on-line complexation with chromotropic acid presorbed on the anion-exchange column, *Analyst.,* **127,** 1614-1620.

[6] **Vanatta, L.E., Coleman, D.E. and Slingsby, R.W.,** 1999. Low-level calibration study for a new ion chromatographic column to determine borate in deionized water, *J. Chromatogr. A.,* **850**, 107-117.

[7] **Yilmaz, A**., 2002. Her Derde Deva Hazinemiz Bor, *TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi,* **5,** 1-10.

[8] **Bainbridge, K.T and Nier, A.O.,** 1950. Relative isotopic abundances of elements, *Nuclear Science Series,* Prelim., Rep. No. 9, Nat. Res. Council, Washington DC.

[9] **Power, P.P. and Woods, W.G.,** 1997. The chemistry of boron and its speciation in plants, *Plant Soil.,* **193,** 1-13.

[10] **Holleman, A.F. and Wiberg, E**., 2001. *Inorganic chemistry*, Academic Press New York.

[11] **Brady, J.E. and Humiston GE**. 1978. *General chemistry: Principles and structure,* John Wiley and Sons, New York.

[12] **Wedepohl, K.F.,** 1978. *Handbook of Geochemistry,* Springer-Verlag, Berlin.

[13] **Spivack, A.J., Palmer, M.R. and Edmond, J.M.,** 1987. The Sedimentary Cycle of the Boron Isotopes, *Geochim. Cosmochim. Ac*. **51,** 1939-1949.

[14] **Henry, D.J. and Dutrow, B.L.,** 1996. Metamorphic tourmaline and its petrologic applications, *Rev. Mineral,* **33,** 503-557.

[15] **Spivack, A.J., Edmond, J.M**., 1987. Boron Isotope Exchange between Seawater and the Oceanic-Crust, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **51,** 1033-1043.

[16] **Arnorsson, S**., 1985. The Use of Mixing Models and Chemical Geothermometers for Estimating Underground Temperatures in Geothermal Systems, *J. Volcanol. Geoth. Res.,* **23,** 299-335.

[17] **Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, T.D., Arnorsson, S., and Ragnarsdottir, K.V.,** 2000. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems, *Geochim. Cosmochim. Ac.,* **64,** 579-585.

[18] **Nicholson, K.,** 1993. *Geothermal Fluids, Chemistry and Exploration Techniques,* pp. 263-298, Springer-Verlag, Berlin.

[19] **Smith, RA**., 2002. Basic geology and chemistry of borate, *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **81,** 61-64.

[20] **Palmer, M.R. and Sturchio, N.C.,** 1990. The Boron Isotope Systematics of the Yellowstone-National-Park (Wyoming) Hydrothermal System - a Reconnaissance, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **54,** 2811-2815.

[21] **Bottrell, S.H. and Yardley, B.W.D.,** 1988. The Composition of a Primary Granite-Derived Ore Fluid from Sw England, Determined by Fluid Inclusion Analysis, *Geochim. Cosmochim. Ac.,* **52,** 585-588.

[22] **Campbell, A.R., Banks, D.A., Phillips, R.S. and Yardley, B.W.D.,** 1995. Geochemistry of Th-U-Ree Mineralizing Magmatic Fluids, Capitan Mountains, New-Mexico, *Econ. Geol. Bull. Soc.,* **90,** 1271-1287.

[23] **Garrett, D.E.,** 1998. *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use,* Academic Press, San Diego.

[24] **Kalafatoglu, IE ve Ors, S.N.,** 2001. *21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları.* Kritek, Tübitak, MAM, Gebze.

[25] **Roksill, R.,**. 2002. *The Economics of Boron.* Tenth Ed. London

[26] **Helvaci C**. 2004. *5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 13-14 Mayıs, İzmir.

[27] **DPT**., 1999. *VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı-Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu,* Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara

[28] **WHO,** 2003. *World Health Organization Guidelines for drinking water quality. Boron,*. World Health Organization, Geneva

[29] **Council of the European Union Council Directive 98/83/EC**., 1998. *On the quality of water intended for human consumption,* Council of the European Union Council Directive 98/83/EC.

[30] **New Zealand Ministry of Health**., 2000. *Drinking-water standards for New Zealand.* Ministry of Health, Wellington.

[31] **Health Canada**, 2002. *Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality,* Health Canada, Ottawa.

[32] **U.S. Environmental Protection Agency**., 2003. *Drinking water contaminant candidate list.* http://www.epa.gov/safewater/ccl/cclfs.html

[33] **Parks, J.L and Edwards, M.,** 2005. Boron in the environment. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.,* **35,** 81-114.

[34] **Cantilli, R**., 1991. *Drinking water health advisory for boron.* Report PB92-135458. U.S. EPA Office of Science and Technology, Washington, DC.

[35] **U.S. Environmental Protection Agency**., 1992. Boron, drinking water health advisory draft. *Fed. Reg.,* **57,** 14573

[36] **Weir, R.J. and Fisher, R.S.,** 1972. Toxicologic Studies on Borax and Boric-Acid, *Toxicol. Appl. Pharm.* **23,** 351-359.

[37] **Hornick, R.B., Greisman, S.E., Woodward, T.E., Dupont, H.L., Dawkins, A.T. and Snyder, M.J**., 1970. Typhoid Fever - Pathogenesis and Immunologic Control , *New. Engl. J. Med.,* **283,** 686-691.

[38] **Priscilla, M.C**., 1998. Beta-Hydroxy-Beta-Methylbutyrate (HMB), Nutritional Supplements for Weight Gain*., Sports Science, Exchange , **11,** 68-72.*

[39] **Bahtiyar, M**., 1998. *Çorak Topraklar,* Istanbul

[40] **Burak, S.,** 1997. DSI . Gen. Md., Ankara

[41] **Kurakan, M.,**. 2002. Mühendis ve Makine Dergisi, Sayı: 5l2. Istanbul.

[42] **Dean, J.A**., 1987. *Lange's handbook of chemistry,* McGraw-Hill, New York

[43] **Recepoglu, O. and Beker UA**. 1991. Preliminary study on boron removal from Kizildere/Turkey geothermal waste water, *Geothermics,* **20,** 83–89.

[44] **McNeill, L.S. and Edwards M**. 1997. Predicting as removal during metal hydroxide precipitation, *J. Am. Water. Works. Ass.,* **89,** 75-86.

[45] **Su, C.M. and Suarez, D.L.,** 1995. Coordination of Adsorbed Boron - a Ftir Spectroscopic Study, *Environ. Sci. Technol.,* **29,** 302-311.

[46] **Kitano, Y., Okumura, M. and Idogaki, M**., 1978. Coprecipitation of Borate-Boron with Calcium-Carbonate, *Geochem. J.*,**12,** 183-189.

[47] **Nicolai, M., Rosin, C., Morlot, M., Hartemann, P., Simonnot, M.O., Castel, C. and Sardin, M**., 1996. State of knowledge on boron removal from water *Techniques Sciences Methodes: Genie Urabain–Genie Rural,* **10,** 686–689.

[48] **Idelovitch, E. and Terkeltoub, M.R**., 1980. The Role of Groundwater Recharge in Wastewater Reuse: Israel's Dan Region Project, *Journal AWWA,* **72,** 391-400.

[49] **Lapp, T.W. and Cooper, G.R**., 1976. *Chemical technology and economics in environmental perspectives: Task II—Removal of boron from wastewater.* . Midwest Research Institute (for EPA Office of Toxic Substances), Kansas City, MO.

[50] **Borax, Consolidated Ltd.**, 1996. *Report on sampling at selected water treatment works to determine the extent of boron removal by conventional water treatment*: Raport No:11, Borax Consolidated Ltd.

[51] **Minegichi, S. and Katagiri, K.,** 1997. Method of removing boron during desalination of seawater by reverse osmosis. *Translation of Japanese patent,* No:9-220564, Japan

[52] **Bansal, I.K.,** 1980. Boron recovery by reverse osmosis, *Ind. Wastes,* **12,** 13-31.

[53] **Choi, W.W. and Chen, K.Y**., 1979. Evaluation of Boron Removal by Adsorption on Solids, *Environ. Sci. Technol.,* **13,** 189-196.

[54] **Okay, O., Guclu, H., Soner, E. and Balkas, T.,** 1985. Boron Pollution in the Simav River, Turkey and Various Methods of Boron Removal. *Water Res.,* **19,** 857-862.

[55] **Ooi, K. and Kanoh, H.,** 1996. Screening of adsorbents for boron in brine, *Journal of Ion Exchange,* **7,** 166–172.

[56] **Matsumoto, M., Kondo, K., Hirata, M., Kokubu, S., Hano, T. and Takada, T.,** 1997. Recovery of boric acid from wastewater by solvent extraction, *Separ. Sci. Technol.,* **32,** 983-991.

[57] **Egneus, B. and Uppstrom, L.,** 1973. Extraction of Boric-Acid with Aliphatic 1,3-Diols and Other Chelating-Agents, *Anal. Chim. Acta,* **66,** 211-229.

[58] **Garrett, D.E., Weck, F.J., Marsh, A.J. and Foster, H.R.,** 1963. Boron extractants. . *U.S. Pat. (cl. 23-149), No: 3111.383.*

[59] **Brown, C.G. and Sanderson, B.R**., 1980. Solvent-Extraction of Boron. *Chem Ind.,* **19,** 68-73.

[60] **Bicak, N., Gazi, M. and Bulutcu, N.,** 2003. N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl) octadecylamine for liquid-liquid extraction of boric acid, *Separ. Sci. Technol.,* **38,** 165-177.

[61] **Lou, J.D., Foutch, G.L. and Na, J.W.,** 1999. The sorption capacity of boron on anionic-exchange resin, *Separ. Sci. Technol.,* **34,** 2923-2941.

[62] **Brown, W.W., Van der Schoot, M.R.,** 1980. *Boron control system for a nuclear power plant,* Westinghouse Electric Corp, Pittsburgh, PA

[63] **Ristic, M.D. and Rajakovic, L.V.,** 1996. Boron removal by anion exchangers impregnated with citric and tartaric acids, *Separ. Sci. Technol.,* **31,** 2805-2814.

[64] **Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, H. and Ipekoglu, U**., 1999. Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies, *Separ. Sci. Technol.,* **34,** 2553-2569.

[65] **Beker, U.G., Cergel, A. and Recepoglu, O**., 1996. Removal of boron from geothermal power plant wastewater in Kizildere, Turkey, *Energ. Source.,* **18,** 645-654.

[66] **Beker, U.A.,** 1999. Treatment of geothermal wastewater by ion exchange method, *Environ. Sci. Technol.,* **20,** 437-442.

[67] **Nadav, N.,** 1999. Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin, *Desalination,* **124,** 131-135.

[68] **Hernon, B., Zanapalidou, H., Prato, T. and Zhang, L.,** 1999. Deionization—Removal of weakly ionized species by EDI, *Ultrapure Water,* 45-49.

[69] **Pilipenko, A.T. and Grebenyuk, V.D.,** 1990. Extraction of boron compounds from natural water and industrial effluents, *Khim. Tekhnol. Vody,* **12** 195–210.

[70] **Melnik, L., Vysotskaja, O. and Kornilovich, B.,** 1999. Boron behavior during desalination of sea and underground water by electrodialysis, *Desalination,* **124,** 125-130.

[71] **Fukunaga, K., Matsukata M.K.U. and Kimura, S.,** 1997. Reduction of boron concentration in water produced by a reverse osmosis seawater desalination unit, *Membrane,* **22,** 211–216.

[72] **Prats, D., Chillon-Arias, M.F. and Rodriguez-Pastor, M.,** 2000. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis, *Desalination,* **128,** 269-273.

[73] **Magara, Y., Aizawa, T., Kunikane, S., Itoh, M., Kohki, M., Kawasaki, M. and Takeuti, H**., 1996. The behavior of inorganic constituents and disinfection by products in reverse osmosis water desalination process, *Water Sci. Technol.,* **34,** 141-148.

[74] **Akiga, H. and Ochiai, N**., 1996. *The processing apparatus and the method of boron contentwater,* Translation by Derwent. Japan

[75] **Sawada S, Furvichi M**. 1996. *Desalination of sea water apparatus,* Translation by Derwent. Japan

[76] **Smith, B.M., Todd, P. and Bowman, C.N.,** 1995. Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration, *Separ. Sci. Technol.,* **30,** 3849-3859.

[77] **Dilek, C., Ozbelge, H.O., Bicak, N. and Yilmaz, L**., 2002. Removal of boron from aqueous solutions by continuous polymer-enhanced ultrafiltration with polyvinyl alcohol, *Separ. Sci. Technol.,* **37,** 1257-1271.

[78] **Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I. and Tsapiuk, E.,** 2005. Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane process, *Desalination,* **185,** 147-157.

[79] **Roy, G.L., Lafferriere, A.L. and Edwards, J.O.,** 1957. Polyol complexes of Arsenit, borate and tellurate ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **4,** 106-111.

[80] **Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, E.H. and Mendham, J**., 1978. *Determination of boron*, Vogel's Text of Quantitative Inorganic Analysis, p. 311, 4 Eds., Longmann, London

[81] **Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Saglam, M., Iwanaga, T. and Hirowatari, K.,** 2004. Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests, *React. Funct. Polym.,* **60,** 163-170.

[82] **Lyman WR, Preuss AF**. 1957. Resin for removal of boron compounds from fluids, especially water for irrigation. *US Patent 2,813- 838*

[83] **Meyers, P., Wilcox, D.M.M. and Walsh, S.,** 2000. Boron removal from ultrapure water by boron selective ion exchange, *Semiconductor Pure Water and Chemical Conference*

[84] **Rohmhaas,** *Boron removal*, http://www.rohmhaas.com/ionexchange/boron.htm

[85] **Serova, I.B., Sorochan, A.M., Vakulenko, V.A. and Derkach, L.P.,** 1989. Sorption of Boron from Model Solutions and Seawater, *J. Appl. Chem.USSR,* **62,** 254-259.

[86] **Boltenkova, L.I., Khodzhamamedov, A.M. and Kazantseva, N.N.,** 1986. Investigation of the Boron Sorption from Waste Iodobromic Waters by Sorbents, *Zh. Neorg. Khim.,* **31,** 2939-2944.

[87] **Roberts, R.M**., 1971. Deboronation Process by Ion Exchange, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.,* **10,** 356-357.

[88] **Huck, C.W. and Bonn, G.K.,** 2000. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A.,* **885,** 51-72.

[89] **Dumont, P.J. and Fritz, J.S.,** 1995. Effect of Resin Sulfonation on the Retention of Polar Organic-Compounds in Solid-Phase Extraction, *J. Chromatogr. A.,* **691,** 123-131.

[90] **Bicak, N., Senkal, B.F.,** 1998. Sorbitol-modified poly(N-glycidyl styrene sulfonamide) for removal of boron, *J. Appl. Polym. Sci.,* **68,** 2113-2119.

[91] **Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B.F., Gazi, M**., 2001. Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction, *React. Funct. Polym.,* **47,** 175-184.

[92] **Wang, L., Qi, T., Gao, Z., Zhang, Y. and Chu, J.,** 2007. Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent, *React. Funct. Polym.,* **67,** 202-209.

[93] **Inukai, Y., Tanaka, Y., Matsuda, T., Mihara, N., Yamada, K., Nambu, N., Itoh, O., Doi, T., Kaida, Y., Yasuda, S**., 2004. Removal of boron(III) by N-methylglucamine-type cellulose derivatives with higher adsorption rate, *Anal .Chim. Acta.,* **511,** 261-265.

[94] **Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M., Motomizu, S**., 2005. Synthesis of cross-linked chitosan possessing N-methyl-D-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for adsorption/concentration of boron in water samples and its accurate measurement by ICP-MS and ICP-AES, *Talanta,* **66,**136-144.

[95] **Bicak, N., Ozbelge, H.O., Yilmaz, L. and Senkal, B.F.,** 2000. Crosslinked polymer gels for boron extraction derived from N-glucidol-N-methyl-2-hydroxypropyl methacrylate, *Macromol. Chem. Physic.,* **201,** 577-584.

[96] **Rodriguez-Lopez, G., Marcos, M.D., Martinez-Manez, R., Sancenon, L., Soto, J., Villaescusa, L.A., Beltran, D. and Amoros, P.,** 2004. Efficient boron removal by using mesoporous matrices grafted with saccharides, *Chem. Commun.* 2198-2199.

[97] **Yoshimura, K., Miyazaki, Y., Ota, F., Matsuoka, S. and Sakashita, H**., 1998. Complexation of boric acid with the N-methyl-D-glucamine group in solution and in crosslinked polymer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.,* **94,** 683-689.

[98] **Sonoda, A., Takagi, N., Ooi, K. and Hirotsu, T.,** 1998. Complex formation between boric acid and triethanolamine in aqueous solutions, *B. Chem. Soc. Jpn.,* **71,** 161-166.

[99] **Qi, T., Sonoda, A., Makita, Y., Kanoh, H., Ooi, K. and Hirotsu, T.,** 2002. Synthesis and borate uptake of two novel chelating resins, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **41,** 133-138.

[100] **Senkal, B.F. and Bicak, N.,** 2003. Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron, *React. Funct. Polym.,* **55,** 27-33.

[101] **Smith, B.F., Robison, T.W., Carlson, B.J., Labouriau, A., Khalsa, G.R.K., Schroeder, N.C., Jarvinen, G.D., Lubeck, C.R., Folkert, S.L., and Aguino, D.I.,** 2005. Boric acid recovery using polymer filtration: studies with alkyl monool, diol, and triol containing polyethylenimines, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97,** 1590-1604.

[102] **Shanina, T.M., Gelman, N.E. and Mikhailovskaya, V.S.,** 1967. Quantitative analysis of heterorganic compounds: Spectrophotometric microdetermination of boron, *J. Anal. Chem. USSR,* **22,** 363–367.

[103] **Choi, W.W. and Chen KY**. 1979. Analysis of Boron in Water Using an Improved Curcumin Method, *J. Am. Water Works Ass.,* **71,** 153-157.

[104] **Sah, R.N. and Brown, P.H.,** 1997. Boron determination - A review of analytical methods, *Microchem. J.,* **56,** 285-304.

[105] **Silverman, L., Trego, K.,** 1953. Colorimetric microdetermination of boron by curcumin acetone solution method, *Analytic Chem.,* **25,** 1264-1267.

[106] **Hatcher, J.T. and Wilcox, L.V.,** 1950. Colorimetric determination of boron using carmine, **22,** 567-569.

[107] **Miyazaki, A. and Bansho, K.,** 1986. Determination of trace boron in natural waters by inductively coupled plasma emission spectrometry combined with solvent extraction, *Anal. Sci.,* **2,** 451–455.

[108] **Darbouret, D. and Kano, I.,** 2000. Ultrapure water blank for boron trace analysis, *J. Anal. Atom Spectrom,* **15,** 1395-1399.

[109] **Wood, J. and Nicholson, K.,** 1995. Boron Determination in Water by Ion-Selective Electrode, *Environ. Int.,* **21,** 237-243.

[110] **Gazi, M., Senkal, B.F. and Bicak, N.,** 2004. Modification of crosslinked poly(styrene) based polymers for boron-specific extraction, *Macromol. Symp.,* **217,** 215-221.

[111] **Gazi, M. and Bicak, N.,** 2007. Selective Boron Extraction by Polymer supported 2-Hydroxylethylamino Propylene Glycol Functions, *React. Funct. Polym.,* **67,** 936-942.

[112] **Bicak, N., Gazi, M. and Senkal, B.F.,** 2005. Polymer supported amino bis-(cis-propan 2,3 diol) functions for removal of trace boron from water, *React. Funct. Polym.* **65** 143-148.

[113] **Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R.,** 1956. Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers, *J. Am. Chem Soc.,* **78,** 2656-2657.

[114] **Szwarc, M**., 1956. Living Polymers, *Nature,* **178,** 1168-1169.

[115] **Hsieh, H.L. and Quirk, R.P.,** 1996. *Anionic polymerization, principles and practical applications,* p. 744, Marcel Dekker Inc., New York

[116] **Webster, O.W.,** 1991. Living Polymerization Methods, *Science,* **251,** 887-893.

[117] **Szwarc, M.,** 1968. *Carbanions, living polymers and electron transfer processes,* Interscience Publishers New York

[118] **Matyjaszewski, K.,** 1997. in Controlled Radical Polymerization, *ACS Symposium Series 685; American chemical Society* Washington, DC, **111,** 258.

[119] **Veregin, R.P.N., Georges, M.K., Kazmaier, P.M. and Hamer, G.K.,** 1993. Free-Radical Polymerizations for Narrow Polydispersity Resins - Electron-Spin-Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism, *Macromolecules,* **26,** 5316-5320.

[120] **Husseman, M., Malmstrom, E.E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D.G., Hedrick, J.L., Mansky, P., Huang, E., Russell, T.P. and Hawker, C.J.,** 1999. Controlled synthesis of polymer brushes by "Living" free radical polymerization techniques, *Macromolecules,* **32,** 1424-1431.

[121] **Husemann, M., Mecerreyes, D., Hawker, C.J., Hedrick, J.L., Shah, R. and Abbott, N.L.,** 1999. Surface-initiated polymerization for amplification of self-assembled monolayers patterned by microcontact printing, *Angew. Chem. In.t Edit.,* **38,** 647-649.

[122] **Borner, H.G., Duran, D., Matyjaszewski, K., Da Silva, M. and Sheiko, S.S.,**. 2002. Synthesis of molecular brushes with gradient in grafting density by atom transfer polymerization, *Macromolecules,* **35,** 3387-3394.

[123] **Huang, X., Wirth, M.J.,** 1999. Surface initiation of living radical polymerization for growth of tethered chains of low polydispersity, *Macromolecules,* **32,** 1694-1696.

[124] **Von Werne, T., Patten, T.E.,** 2001. Atom transfer radical polymerization from nanoparticles: A tool for the preparation of well-defined hybrid nanostructures and for understanding the chemistry of controlled/"living" radical polymerizations from surfaces, *J. Am. Chem. Soc.,* **123,** 7497-7505.

[125] **De Boer, B., Simon, H.K., Werts, M.P.L., Van der Vegte, E.W. and Hadziioannou, G.,** 2000. "Living" free radical photopolymerization initiated from surface-grafted iniferter monolayers, *Macromolecules,* **33,** 349-356.

[126] **Luo, N., Hutchison, J.B., Anseth, K.S. and Bowman, C.N.,**. 2002. Surface-initiated photopolymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate on a diethyldithiocarbamate-mediated polymer substrate, *Macromolecules,* **35,** 2487-2493.

[127] **Wang, J.S., Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in the

Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.,* **117,** 5614-5615.

[128] **Percec, V. and Barboiu, B**., 1995. Living Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and Cu-I(Bpy)(N)Cl, *Macromolecules,* **28,** 7970-7972.

[129] **Barner, L., Zwaneveld, N., Perera, S., Pham, Y. and Davis, T.P.,** 2002. Reversible addition-fragmentation chain-transfer graft polymerization of styrene: Solid phases for organic and peptide synthesis, *J. Polym. Sci. Polm. Chem.,* **40,** 4180-4192.

[130] **Chong, Y.K., Le, T..P.T., Moad, G., Rizzardo, E. and Thang, S.H.,** 1999. A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: The RAFT process, *Macromolecules,* **32,** 2071-2074.

[131] **Jordan, R., Graf, K., Riegler, H. and Unger, K.K.,** 1996. Polymer-supported alkyl monolayers on silica: Synthesis and self-assembly of terminal functionalized poly(N-propionylethylenimine)s, *Chem. Commun.* 1025-1026.

[132] **Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T.P. and Hawker, C.J.,** 1997. Controlling polymersurface interactions with random copolymer brushes, *Science,* **275,** 1458-1460.

[133] **Prucker, O. and Ruhe, J.,** 1998. Synthesis of poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators, *Macromolecules,* **31,** 592-601.

[134] **Iyer, K.S., Zdyrko, B., Malz, H., Pionteck, J. and Luzinov, I.,** 2003. Polystyrene layers grafted tomacromolecular anchoring layer, *Macromolecules,* **36,** 6519-6526.

[135] **Matyjaszewski, K., Shipp, D.A., Wang, J.L., Grimaud, T. and Patten, T.E.,** 1998. Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization, *Macromolecules,* **31,** 6836-6840.

[136] **Von Werne, T. and Patten, T.E.,** 1999. Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.,* **121,** 7409-7410.

[137] **Angot, S., Ayres, N., Bon, S.A.F. and Haddleton, D.M.,** 2001. Living radical polymerization immobilized on wang resins: Synthesis and harvest of narrow polydispersity poly(methacrylate)s, *Macromolecules,* **34,** 768-774.

[138] **Ayres, N., Haddleton, D.M., Shooter, A.J. and Pears, D.A**., 2002. Synthesis of hydrophilic polar supports based on poli(dimethylacrylamide) via copper-mediated radical polymerization from a cross-linked polystyrene surface: Potential Resin for oligopeptide solid-phase synthesis, *Macromolecules,* **35,** 3849-3855.

[139] **Zheng, G.D. and Stover, H.D.H.,** 2002. Grafting of poly(alkyl (meth)acrylates) from swellable poly(DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules,* **35,** 7612-7619.

[140] **Senkal, B.F. and Bicak, N**., 2003. Grafting on crosslinked polymer beads by ATRP from polymer supported N-chlorosulfonamides, *Eur. Polym. J.*, **39,** 327-331

[141] **Furniss, B.H., Hannaford, A.J., Rogers, V., Smith, P.W.G. and Tatchell, A.R.,** 1978. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry,* p. 287 4th ed. Longman, New York.

[142] **Acar, M.H. and Bicak, N.,** 2003. Synthesis of hexylated triethylenetetramine: New ligand for homogeneous atom transfer radical polymerization, *J, Polym. Sci. Pol. Chem.,* **41,** 1677-1680.

[143] **Bicak, N., Senkal, B.F. and Yarbas, T.,** 1998. Crosslinked poly(styrenesulfonamide) with iminoacetic acid chelating groups for hard-water treatment, *Macromol. Chem. Physic.,* **199,** 2731-2735.

[144] **Bicak, N. and Senkal, B.F.,** 1997. Aldehyde separation by polymer-supported oligo(ethyleneimines), *J. Polym. Sci. Pol. Chem.,* **35,** 2857-2864.

[145] **Vogel, A.I.,** 1961. *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis,* p 809, 3rd Ed., Longmans, London.

[146] **Sidney, S.,** 1967. *Quantitative Organic Analysis,* 3rd Ed., John Wiley, New York.

[147] **Sarikaya, Y.,** 1993. *Fizikokimya*. Gazi Buro Kitapevi, Ankara

[148] **Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, E.H. and Mendham, J.,** 1978. *Vogel's Text of Quantitative Inorganic Analysis,* p. 320, 4.th Ed., Longman, London.

[149] **Egawa, H., Nonaka, T. and Maeda, H**., 1985. Studies on Selective Adsorption Resins .21. Preparation and Properties of Macroreticular Chelating Ion-Exchange Resins Containing Phosphoric-Acid Groups, *J. Appl. Polym. Sci.,* **30,** 3239-3247.

[150] **Christensen, D.C.,** 1977. Preprints of 32nd *Industrial Waste Conferance*, Purdue University, Lafayette, IN.

[151] **Pezron, E., Richard, A., Lafuma, F. and Audebert, A.,** 1988. *in Biological and Synthetic Polymer Networks,* O. Kramer, Editor Elsevier, London

[152] **Senkal, B.F., Hizal, G. and Bicak, N.,** 2001. Atom transfer radical polymerization through N-chlorosulfonamides, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.,* **39,** 2691-2695.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Gazi 1975 yılında Lefkoşa'da doğdu. 1993 yılında orta öğremini Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti'nde tamamladıktan sonra 1997 yılına dek İTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde lisans eğitimini sürdürdü. 1997 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimini 2000 yılında tamamladı.

2000 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora eğitimine başladı. 1998-2005 yılları arası İTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak görev yaptı. 2005 yılıdan beri Doğu Akdeniz Üniversitesinde Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Bu tez çalışmasından çıkan yayınların listesi:

1. Gazi, M. and Bicak, N., Extremely Rapid Boron Uptake by Multi-Hydroxy Functional Hairy Polymers with PS-DVB Core, *Separ. Sci. Tech.* (Sunuldu)

2. Gazi M, Bicak N., 2007. Selective Boron Extraction by Polymer supported 2-Hydroxylethylamino Propylene Glycol Functions, *React. Funct. Polym.*, **67,** 936-942.

3. Bicak N, Gazi M,Galli G, Chiellini E, Polystyrene Microspheres Having Epoxy Functional Dangling Chains Linked by Hydrolytically Stable Bonds Via ATRP, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.,* **44,** 6708-2006.

4. Bicak, N., Gazi, M. and Senkal, B.F., 2005. Polymer supported amino bis(cis-propan 2,3 diol) functions of removal of trace boron from water, *React. Funct. Polym.,* **5,** 143-148

5. Gazi, M., Senkal, B. and Bicak, N., Modification of crosslinked poly(styrene) based polymers for boron-specific extraction, *Macromol. Symp.,* **217,** 215-221.

6. Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B.F. and Gazi, M.**,** Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction, *React. Funct. Polym.,* **47,** 175-184.