

**POLİ(STİREN-KO-DİVİNİLBENZEN) MİKRO-KÜRELERE
TİYOGLİKOLAMİDO GRUBUNUN TAKILMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**ATTACHMENT OF THIOGLYCOLAMIDO GROUP ON
POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE) MICROBEADS
AND THEIR CHARACTERIZATION**

MATIN YAZDANI KOHNESHARI

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :
Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Üye :
Prof. Dr. Belma IŞIK

Üye :
Prof. Dr. Bekir SALİH

Üye (Danışman) :
Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN

Üye :
Doç. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Aileme...

POLİ(STİREN-KO-DİVİNİL BENZEN) MİKRO-KÜRELERE TİYOLİKOLAMİDO GRUBUNUN TAKILMASI VE KARAKTERİZASYONU

MATIN YAZDANI KOHNESHAHRI

ÖZ

Bu çalışmanın birinci amacı tiyoglikolamido yan grup taşıyan poli(stiren-ko-divinilbenzen) küreler sentezlemek ve karakterize etmektir. İkinci amacı ise tiyoglikolamido grubundaki tiyol (-SH) fonksiyonel grubunun metal iyonlarını tutma aktivitesini test etmektir.

Sentez aşamasında poli(stiren-ko-divinilbenzen) (PSDVB) mikro-küreler çıkış maddesi olarak seçilmiş ve üç aşamada sentez gerçekleştirilmiştir. PSDVB küreler ağırlıkça %99'luk nitrik asit ile nitrolanıp, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$ reaktifleri ile $65\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta nitro grupları amine indirgenip, aminlenmiş-PSDVB (NH_2 -PSDVB) küreler hazırlanmıştır. Son olarak; NH_2 -PSDVB kürelerin amin gruplarına disikloheksilkarbodiimid (DCC) reaktifi kullanarak tiyoglikolik asit ile amitleşme reaksiyonu gerçekleştirilip tiyoglikolamido yan grubu taşıyan küreler (HS-PSDVB) sentezlenmiştir.

Sentez aşamalarında; Aromatik-nitro grubunun FTIR spektrumundaki şiddetli bandın oluşumu (1341 cm^{-1}) ve kütle değişimleri izlenerek nitrolama işleminde PSDVB kürelerdeki fenil gruplarının nitrolanması gerçekleştirilmiştir. NO_2 -PSDVB kürelerin nitro grubunun amine indirgenmesi 1341 cm^{-1} bandının azalması ve 3100 - 3500 cm^{-1} geniş amin bandının oluşumu izlenerek NH_2 -PSDVB kürelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. HS-PSDVB kürelerin sentezinde 2556 cm^{-1} tiyol (-SH) ve 1662 cm^{-1} amit karbonil (-NH-C=OCH₂-) bandlarının oluşumu FTIR spektrumlarında izlenmesi ve gravimetrik sonuçlar tiyoglikolamido yan grup taşıyan kürelerin sentezlendiğini açıklamıştır.

Çapraz bağlı PSDVB kürelere uygulanan kimyasal modifikasyon metodun aynısının çözünür polistiren (PS) polimerine uygulanması sonucu elde edilen H-NMR spektrumları nitrolamanın para pozisyonundan olduğunu açıklamıştır. NO_2 -

PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin Doğrudan Daldırmalı Prob-Kütle Spektroskopisi (DIP-MS) çalışmasında 400 °C'a kadar yapılan sıcaklık taramasında kürelerin ısıl bozunma ürünlerinden 4-nitrostiren ve 4-aminostiren moleküllerinin belirlenmesi, kürelerin para pozisyonundan nitrolandığını açıklanmıştır. DIP-MS çalışmasında belirlenen ısıl bozunma ürünleri, kürelerin termogravimetrik analiz (TGA) çalışmalarında 400 °C sıcaklığa kadar olan ısıl bozunma ürünlerinin neler olabileceği hakkında sonuçlar vermiştir.

PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin DSC termogramlarında yapılarının amorf olması nedeniyle erime piki gözlenmemiştir. Sadece, PSDVB kürelerin termogramında camsı-geçiş sıcaklığı 123 °C'de gözlenmiştir.

PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin yüzey alanları BET izotermelerinden sırasıyla 2,402, 1,205, 1,679 ve 2,071 m²/g oluşu belirlenmiştir. Bu sonuca göre, üç aşamalı kimyasal modifikasyon sonucu hazırlanan HS-PSDVB kürelerin yüzey alanı PSDVB kürelerin yüzey alanına göre %14 azalmıştır.

HS-PSDV kürelere Ag⁺ iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında; çözelti ortamına eklenen Ag⁺ iyonlarının mol sayısından geriye kalan Ag⁺ iyonlarının mol sayısı çıkarılarak 4.3 mmol HS-/g-küre değeri bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmada oluşan Ag⁺S⁻-PSDVB kompleksinin kaydedilen FT-IR spektrumu HS-PSDVB örneğinin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında 2556 cm⁻¹ tiyol (-SH) bandının kaybolduğu, 1662 cm⁻¹ amit karbonil bandının azalarak 1643 cm⁻¹ dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir. Bu sonuç, Ag⁺ iyonları ile HS-PSDVB küreler arasındaki etkileşimin hem iyonik hem de koordinasyon üzerinden olduğunu göstermiştir.

Son çalışmada, HS-PSDVB kürelere bazı metal iyonlarının adsorpsiyonu test edilmiştir. Al³⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını içeren çözeltide gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında Al³⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Fe³⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının derişiminin %92'in üzerinde azaldığı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Polistiren Modifikasyonu, Tiyoglikolamidopolistiren, Polistiren tiyol, Fonksiyonel polimerler

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

ATTACHMENT OF THIOGLYCOLAMIDO GROUP ON POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE) MICROBEADS AND THEIR CHARACTERIZATION

MATIN YAZDANI KOHNESHAHRI

ABSTRACT

The first aim of this study is to synthesize and characterize poly(styrene-co-divinylbenzene) spheres containing thioglycolamido side groups. The second goal is to test the metal ions adsorption activities of thiol (-SH) functional group in thioglycoamido group to seize metal ions.

During synthesis procedure, poly(styrene-co-divinylbenzene) (PSDVB) microspheres were selected as the initial compound and the synthesis was achieved in three stages. PSDVB spheres were nitrated with 99 weight % nitric acid, then the nitro groups were reduced to amine groups with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$ reagents at 65 °C and thus, aminated- PSDVB (NH_2 -PSDVB) spheres were obtained. Finally, the amine groups of (NH_2 -PSDVB) were reacted with thioglycolic acid using dicyclohexylcarbodiimide (DCC) reagent. The amidization reaction was carried out to result in spheres (HS-PSDVB) containing thioglycoamido side groups.

During synthesis stages; the nitration of phenyl groups in PSDVB spheres were achieved by following the strong band formation of aromatic-nitro group (1341 cm^{-1}) in FTIR spectrum and mass changes during nitration process. The reduction of the nitro group in NO_2 -PSDVB spheres was detected from the decreasing band at 1341 cm^{-1} and the formation of wide amine band at $3100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ for the synthesis of NH_2 -PSDVB spheres. The occurrence of thiol (-SH) band at 2556 cm^{-1} and amid carbonyl band at 1662 cm^{-1} followed from FTIR spectra together with the gravimetric data all proved that these spheres with thioglycolamido side groups were successfully synthesized.

$^1\text{H-NMR}$ spectra obtained from soluble polystyrene (PS) polymer treated with the same chemical modification applied to cross linked PSDVB spheres indicated that nitration occurs at para position. The temperature range scanned up to 400 °C

during DIP-MS work, the thermal decomposition products namely 4-nitrostyrene and 4-aminostyrene molecules determined also imply that the spheres were nitrated from para position. The thermal degradation products determined during DIP-MS study up to 400 °C have informed about the thermal degradation products that occurs in the first stage degradation in the TGA thermograms of the samples. Since the structures of the PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB and HS-PSDVB spheres are amorphous, melting peak was not detected in DSC thermograms. Only, a glass transition temperature has been observed at 123 °C in the thermogram of PSDVB.

The surface area of PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB and HS-PSDVB spheres were determined as 2,402, 1,205, 1,679 ve 2,071 m²/g from their BET isotherms, respectively. Consequently, the surface area of HS-PSDVB spheres prepared at a three stage chemical modification decreased by 14 % as compared to that of PSDVB spheres.

In the study of adsorption of Ag⁺ ions to HS-PSDVB spheres, 4.3 mmol HS-/g-sphere value, was evaluated by subtracting the number of remaining moles of Ag⁺ ions from the number of moles of Ag⁺ ions added into the solution medium. The FTIR spectrum of Ag⁺S⁻-PSDVB complex, when compared to that of HS-PSDVB, showed that the thiol band at 2556 cm⁻¹ disappeared and amide carbonyl band at 1662 cm⁻¹ has been reduced in intensity and shifted towards a lower wave number at 1643 cm⁻¹. This result indicated that the interaction of Ag⁺ ions with HS-PSDVB spheres occurs both ionically and via coordination as well.

In the final work, the adsorption of some metal ions onto HS-PSDVB spheres was tested. During the adsorption study, achieved in the solution containing Al³⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Cd²⁺ ions, it was determined that the concentration of Al³⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Fe³⁺ ve Cu²⁺ ions decreased over 92 %.

Keywords: Modification of Polystyrene, Thioglycolamido polystyrene, Polystyrene thiol, Functional polymers.

Supervisor: Assist. Prof. Doc. Cengiz UZUN, Hacettepe University, Department of Chemistry

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren ve hiçbir zaman ilgi ve desteğini benden esirgemeyen Değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr Cengiz UZUN ' a;

Bilimsel tecrübelerinden ve laboratuvar olanaklarından sürekli faydalandığım Sayın hocalarım Prof. Dr. Belma IŞIK, Prof. Dr. Bekir SALİH, Prof. Dr. Süleyman PATIR ve Dr. Ömür ÇELİKBIÇAK 'a;

Çalıőmalarım süresince her zaman sabırlarıyla yanımda olan ve bana manevi güç veren arkadaşlarım; Filiz Karagöz, Özlem Őahin, Mohammadreza Ghaffarlou ve Mitra Jalilzade 'ye;

Hayatımdaki en değerli varlığım olan aileme maddi ve manevi destekleri için;

Sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GENEL BİLGİ	1
1.1. Polistiren ve Stiren Kopolimerlerinin Kimyasal Modifikasyonu	3
1.2. Tiyol Grubu Taşıyan Organik Polimerler ve İnorganik Destek Malzemeleri	10
2. DENEYSEL KISIM	20
2.1. Kullanılan Maddeler.....	20
2.2. Deneysel Yöntemler	21
2.2.1. PSDVB mikro-kürelerin nitrolanması	21
2.2.2. NO ₂ -PSDVB micro-kürelerdeki nitro gruplarının amine indirgenmesi .	21
2.2.3. HS-PSDVB mikro-kürelerin sentezi.....	22
2.2.4. 2-merkaptasetanilide Sentezi	23
2.3. Spektroskopik Ölçümler	23
2.3.1. ATR-FTIR Karakterizasyonu	23
2.3.2. H-NMR Karakterizasyonu.....	23
2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	24
2.4. Isısal Karakterizasyon.....	24
2.4.1. DSC analizi.....	24
2.4.2. TGA analizi.....	24
2.4.3. PSDVB ve kimyasal modifiye edilmiş kürelerin ısısal bozunmasının DIP-MS yöntemiyle incelenmesi.....	25
2.5. Yüzey Alanı Belirleme	27
2.5.1. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi.....	27
2.6. Tiyol Grubunun Metal İyonlarını Tutma Özelliğinin İncelenmesi	29

2.6.1. HS-PSDVB kürelerdeki Aktif -SH Grup Miktarının Belirlenmesi	29
2.6.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)	30
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	31
3.1. Spektroskopik Karakterizasyon	31
3.1.1. PSDVB kürelerin nitrolanması ve amine indirgenmesinin FTIR karakterizasyonu	31
3.1.2. NH ₂ -PSDVB kürelerin TGAs ile tiyollenmesinin FTIR karakterizasyonu.....	34
3.1.3. ¹ H-NMR İncelenmesi.....	39
3.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	43
3.2. Isısal Karakterizasyon.....	45
3.2.1. PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları	45
3.2.2. NO ₂ -PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları	46
3.2.3. NH ₂ -PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları	51
3.2.4. HS-PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları.....	54
3.2.5. DSC analizi.....	60
3.3. Yüzey alanı belirleme	61
3.3.1. PSDVB, NO ₂ -PSDVB, NH ₂ -PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin yüzey alanları ve ortalama gözenek boyutları	61
3.4. Tiyol Grubunun Metal İyonlarını Tutma Özelliğinin İncelenmesi	67
3.4.1. HS-PSDVB kürelere gümüş iyonlarının tutunmasının FTIR analizi	67
3.4.2. HS-PSDVB kürelerde aktif -SH miktarının belirlenmesi	68
3.4.3. HS-PSDVB kürelere Bazı Metal İyonlarının Adsorpsiyonu	70
4. SONUÇLAR	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Değişik fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş polistiren.....	4
Şekil 1.2. Farklı kullanım amaçları için modifiye edilmiş polistiren	5
Şekil 1.3. Poli-p-lityumstirenden yola çıkarak polistirenin modifikasyonu sonrası elde edilen ürünler	6
Şekil 1.4. Diazonyum kenetlenmesi üzerinden polistirenin kimyasal modifikasyonu	7
Şekil 1.5. Diazonyum kenetlenmesi üzerinden PSDVB kürelerinin modifikasyonu.....	8
Şekil 1.6. Açillenmiş polistirene hidroksi fonksiyonu içeren grupların takılması	9
Şekil 1.7. Metal iyonlarla kompleksleşmiş çapraz bağlı polistiren	10
Şekil 1.8. Farklı tiyol grupları taşıyan polimerler	11
Şekil 1.9. Tiyoglikolik asit ile modifiye edilmiş polivinil alkol bileşiği	11
Şekil 1.10. Radikalik mekanizma üzerinden tiyollenmiş polistirenin sentezi	11
Şekil 1.11. Tiyoüre reaktifi ile tiyometil polistiren sentezi	12
Şekil 1.12. Esterleşme tepkimesi ile tiyoglikoloksimetilin sentezlenmesi	12
Şekil 1.13. Tiyol grubu taşıyan PSDVB kürelerinin sentezi	13
Şekil 1.14. O,O-dietil tiyonofosfat reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren reçinenin sentezi.....	13
Şekil 1.15. Anyonik polimerizasyon yöntemiyle tiyol grubu taşıyan polimer eldesi.....	14
Şekil 1.16. Klorometillenmiş polistiren üzerinden tiyoüre reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren sentezi.....	14
Şekil 1.17. Nükleofilik yer değiştirme mekanizması üzerinden klorometil polistirenden tiyometil polistiren sentezi	15
Şekil 1.18. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosan	16
Şekil 1.19. Tiyol grubu ve mukusun insan vücudunda etkileşimi	16
Şekil 1.20. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosanın tiyol grupları üzerinden zincirler arası çapraz bağlanması	17
Şekil 1.21. Ester değişimi üzerinden tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş silika jel. .	17
Şekil 1.22. Pirinç samanına, esterleşme tepkimesi üzerinden tiyoglikolik asidin bağlanması	18
Şekil 1.23. Tiyol fonksiyonel grubu içeren karbon nano tüplerin sentezlenmesi ..	18
Şekil 1.24. Klorometil PSDVB den, tiyometil PSDVB kürelerin sentezlenmesi reaksiyonları	19
Şekil 1.25. Tiyol grupları arasında oluşan sülfür-sülfür bağları	19

Şekil 1.26. DCC reaktifi varlığında amin grubu ve tiyol grubu arasında gerçekleşen amitleşme tepkimesi	19
Şekil 2.1. Doğrudan daldırma prob-Kütle spektrometre (DIP-MS) birleştirilmiş sistemin şematik gösterimi	25
Şekil 2.2. NH ₂ -PSDVB' nin DIP-MS analizinde elde edilen TIC eğrisi	26
Şekil 2.3. NH ₂ -PSDVB' nin TIC eğrisinden 13,86. dakikada elde edilen kütle spektrumu.....	27
Şekil 2.4. Uyarılmış bir atom veya iyonun ışın yayması.....	30
Şekil 3.1. PSDVB kürelerin nitrolama, amine indirgeme ve tiyoglikolik asit takılması tepkimeleri.....	31
Şekil 3.2. PSDVB, NO ₂ -PSDVB ve NH ₂ -PSDVB in FTIR spektrumları	33
Şekil 3.3. Nitro grubunun amine indirgenmesinin zamanla değişiminin FTIR Spektrumları	33
Şekil 3.4. HS-PSDVB kürelerinin sentezlenme mekanizması	34
Şekil 3.5. DCC ve üre-DCC-tiyoglikolik anhidrid karışımının FT-IR spektrumu....	35
Şekil 3.6. 2-merkaptolanilinid molekülünün FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.7. 2-merkaptasetanilid sentez çalışmasında alınan GC kromatogramı ..	37
Şekil 3.8. (a) GC kromatogramında gözlenen büyük pikin, (b) 2-merkaptasetanilid'in kütle spektrumu	37
Şekil 3.9. PSNH ₂ , TGAs ve HS-PSDVB in ATR-FTIR spektrumu.....	38
Şekil 3.10. HS-PSDVB kürelerin sentezinin zamanla değişiminin FTIR spektrumları.....	39
Şekil 3.11. (a) NO ₂ -PSDVB, (b) NO ₂ -PS, (c) NH ₂ -PSDVB (d) NH ₂ -PS (e) HS-PSDVB ve (f) HS-PS örneklerinin FTIR spektrumları	40
Şekil 3.12. PSDVB, NO ₂ -PSDVB ve NH ₂ -PSDVB'in H-NMR analizi.....	42
Şekil 3.13. (a) PSDVB, (b) NO ₂ -PSDVB, (c) NH ₂ -PSDVB ve (d) HS-PSDVB kürelerin SEM görüntüleri	44
Şekil 3.14. PS-DVB in TGA-DTG termogramları.....	45
Şekil 3.15. NO ₂ -PSDVB kürelerin TGA termogramı.....	46
Şekil 3.16. NO ₂ -PSDVB örneğinin TIC grafiği	47
Şekil 3.17. NO ₂ -PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 15. dakikada edilen kütle spektrumu.....	48
Şekil 3.18. NO ₂ -PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 10-24 dak aralığında ekstrakte edilen iyonların dağılım grafiği	49
Şekil 3.19. p-nitrostiren molekülünün kütle spektrumu.....	49
Şekil 3.20. 1-etil,4-nitrobenzen molekülünün kütle spektrumu	50
Şekil 3.21. Stiren molekülünün kütle spektrumu	50
Şekil 3.22. NH ₂ -PSDVB kürelerin TGA termogramı	51
Şekil 3.23. NH ₂ -PSDVB örneğinin TIC grafiği	52

Şekil 3.24. NH ₂ -PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 13,866. dakikada elde edilen ve 4-aminostiren molekülünün kütle spektrumu	53
Şekil 3.25. NH ₂ -PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 10-30 dak aralığında ekstrakte edilen iyonların dağılım grafiği	54
Şekil 3.26. HS-PSDVB kürelerin TGA termogramı	55
Şekil 3.27. HS-PSDVB örneğinin TIC grafiği.....	55
Şekil 3.28. 148 ve 46 iyonları için önerilen parçalanma mekanizması	56
Şekil 3.29. HS-PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 8,770. dakikada elde edilen kütle spektrumu	57
Şekil 3.30. HS-PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 8,77. dakikada pik için ekstrakte edilen bazı iyonların dağılım grafiği	57
Şekil 3.31. HS-PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 12,9. dakikada elde edilen kütle spektrumu.....	58
Şekil 3.32. HS-PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 12,9. dakikadaki pik için ekstrakte edilen bazı iyonların dağılım grafiği.....	59
Şekil 3.33. HS-PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 28,03. dakikada elde edilen kütle spektrumu	59
Şekil 3.34. (a) PSDVB, (b) NO ₂ -PSDVB, NH ₂ -PSDVB- (c) ve (d) HS-PSDVB'in DSC termogramları.....	60
Şekil 3.35. PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu	62
Şekil 3.36. NO ₂ -PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu.....	62
Şekil 3.37. NH ₂ -PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu.....	63
Şekil 3.38. HS-PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu	63
Şekil 3.39. PSDVB kürelerin 77 K'deki N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi... ..	64
Şekil 3.40. NO ₂ -PSDVB kürelerin 77 K'deki N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi... ..	64
Şekil 3.41. NH ₂ -PSDVB kürelerin 77 K'deki N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 3.42. HS-PSDVB kürelerin 77 K'deki N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon İzotermi.....	65
Şekil 3.43. Tiyol grubu ile gümüş iyonlarının kompleksleşmesi	66
Şekil 3.44. HS ⁻ Ag ⁺ iyonları ile kompleksleşmiş HS-PSDVB'in FTIR spektrumu....	67
Şekil 3.45. KSCN ⁻ Ag ⁺ iletkenlik titrasyon grafiği.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. çalışmada kullanılan bazı maddeler ve kimyasal yapıları	20
Çizelge 3.1. PSDVB FTIR spektrumunda önemli pikler	32
Çizelge 3.2. Çok noktalı bet doğrultusu grafiğinden hesaplanan yüzey alanları ve gözenek boyutları	63
Çizelge 3.3. tiyol taşıyan malzemelerde farklı yöntemlerle bulunan tiyol grubu miktarı	68
Çizelge 3.4. HS-PSDVB kürelerin değişik metal iyonlarla etkileştikten sonra elde edilen ICP ölçümleri.....	70

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunauer, Emmett ve Teller yöntemi
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DIP-MS	Doğrudan daldırma prob-kütle spektrometre
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	Fourier transform infrared
GC-MS	Gaz kromatografi-kütle spektrometri
H ₂ N-PSDVB	P-amino poli (stiren-ko-divinilbenzen)
HS-PSDVB	Tiyoglikolamido poli (stiren-ko-divinilbenzen)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy
NO ₂ -PSDVB	P-nitro, poli (stiren-ko-divinilbenzen)
PSDVB	Poli (stiren-ko-divinilbenzen)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
TGAs	Tiyoglikolik asit
THF	Tetra hidro furan
TIC	Toplam iyon kromatogramı

1. GENEL BİLGİ

Poli(stiren-ko-divinilbenzen) (PSDVB) çapraz bağlı küre; alifatik ana zincirinin kararlı, aromatik halkanın reaktif ve fonksiyonel olması, iyi fiziksel özelliklere ve mekanik dayanıklılığa sahip olması nedeniyle üzerinde fazlaca çalışılan bir polimer olmuştur. Polistiren, düşük molekül ağırlıklı bileşiklere göre daha az aktif bir bileşiktir ve reaksiyon etkinliği daha zayıftır. Ancak, belirli reaksiyon şartlarında, hem alifatik karbon zincirinden hem de aromatik halkasından yer değiştirme reaksiyonu verir (Tonimoto, S. 1968).

Termoplastik olan polistirenin üretiminin oldukça ucuz olması ve birçok metal de dahil olmak üzere, diğer malzemelere iyi bir alternatif olması, polistirenin özelliklerinin geliştirilerek yeni özellikler kazandırılması ihtiyacını gerektirmiştir.

Polistirenin modifikasyonu fiziksel, kimyasal ve yüzey modifikasyonu olmak üzere üç şekilde yapılabilmektedir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polimerler mekanik olarak karıştırılarak fiziki özellikleri arttırılabilmektedir. Fiziksel modifikasyon metodunda, polistiren bazı kauçuklarla (reçinelerle): polibütadien, polibütadienstiren, polikloropren vs. mekanik olarak karıştırılır. Bu metotla elde edilen polistirenlerin elastikliği yüksek olup darbeye karşı dayanıklıdırlar. Ancak polistirenle karıştırılmış kauçuğun yapısında bulunan çift bağdan dolayı atmosfere karşı dayanıklılığı azdır. Çift bağ atmosfer oksijeniyle oksidasyona uğrayarak, materyalin bozulmasına ve darbeye karşı dayanıklılığının azalmasına sebep olur. Polistirenin fiziksel modifikasyon metodunda birbirine karışmayan iki fazlı sistem meydana gelir. Kauçuk küçük parçacıklar halinde polistiren fazında yayılmıştır. Bu fazlar arasında hiçbir kimyasal bağ olmadığı için zamanla materyalin özelliklerinde değişme gerçekleşir ve istenilen özelliklerini kaybeder. Polistiren plastiklerinin yüksek fiziko mekanik özelliklere sahip olması için bu fazlar arasında kimyasal bağ olmalıdır (Braun 1970, Kurbanlı ve ark. 2005).

Yüzey modifikasyonu; materyallerin temel özellikleri değiştirilmeden, yüzeylerinde fiziksel veya kimyasal değişimler gerçekleştirilmesi olayıdır. Örneğin, poliolefinler kimyasal bileşimleri nedeniyle kolayca yanma özelliğine sahiptir. Polimerlerin bu

dezavantajlarının farklı modifikasyon yöntemleriyle giderilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Guruvenket ve arkadaşları (2004); argon ve oksijen plazma yöntemi kullanarak polistiren yüzeyinin hidrofobitesini azaltmışlar, modifiye edilmiş polistirenin yüzey hidrofilitliğini FTIR ve değme açısı analizleri yaparak açıklamışlardır.

Kimyasal modifikasyon ise polimerlerin, küçük molekül kütleli bileşikler ile kimyasal reaksiyona girmeleri ile gerçekleştirilir. Bu metotla farklı özellikte polimer maddeler sentezlenebilir. Son yıllarda modern tekniğin taleplerini karşılayabilen çeşitli polimer materyallerine olan ihtiyacın artmasıyla bu metot sürekli gelişme göstermekte, özellikle polifonksiyonel grulu polimerler kimyası sürekli gelişmektedir (Kurbanlı ve ark. 2005).

Kullanılan değişik reaktifler sayesinde ve uygun katalizörler ortamında yapılan kimyasal modifikasyonlar sonucu elde edilen modifiye ürünlerin yapı analizleri ve kazandıkları yeni özelliklerin tespiti ile kimyasal modifikasyon metodu incelenmekte ve sanayide kullanım alanı her geçen gün artmaktadır. Uygun monomerinin polimerleşmesinden elde edilemeyen polimerler kimyasal modifikasyon ile elde edilebilir. Uygun monomer ile sentezlenebilecek pek çok polimer sanayide düşük maliyeti ve kolaylığı sayesinde kimyasal modifikasyonla üretilir. Ancak kimyasal modifikasyon metodunda, elde edilen modifiye ürünün yanında yan ürünler de oluşabilir. Bu yan ürünlerin esas üründen ayrılması fiziksel ve kimyasal metotlarla mümkün olsa da seçilen modifikasyon metoduna dikkat edilmelidir. Yine kimyasal modifikasyon reaksiyonu sırasında polimerin yapısından kaynaklanan bazı güçlükler olabilir. Yüksek molekül kütleli polimerlerde özellikle sterik engelden dolayı eklenen monomerin kimyasal bağlanma oranı düşük olabilir. Uygun reaksiyon şartları ve bileşen oranları uygulandığında en yüksek oranda bağlanma gerçekleştirilebilir ve ortamdaki reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini amaçlanan üründen ayırmak mümkündür.

1.1. Polistiren ve Stiren Kopolimerlerinin Kimyasal Modifikasyonu

Polistiren ve stiren kopolimerlerin kimyasal yapısı; alifatik ana zincir (-CH₂-CH-) ve fenil (C₆H₅-) yan grup olmak üzere iki açıdan değerlendirilebilir. Alifatik ana zincir organik fonksiyonel grup olarak normal koşullarda reaksiyon vermeye çok yatkın değildir. Fenil yan grup ise organik fonksiyonel grup olarak reaksiyon vermeye çok uygundur. Fenil grubunun verdiği nükleofilik ve elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları oldukça fazla kullanılmış ve literatürde bu konularda birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına örnek olarak; sülfolama, sülfoklorlama, halojenleme, tiyolleme, kloro-metilasyon, nitrolama ve aminleme, alkilleme, açilleme (Friedel Crafts) reaksiyonları verilebilir (bu reaksiyonlara örnekler ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir).

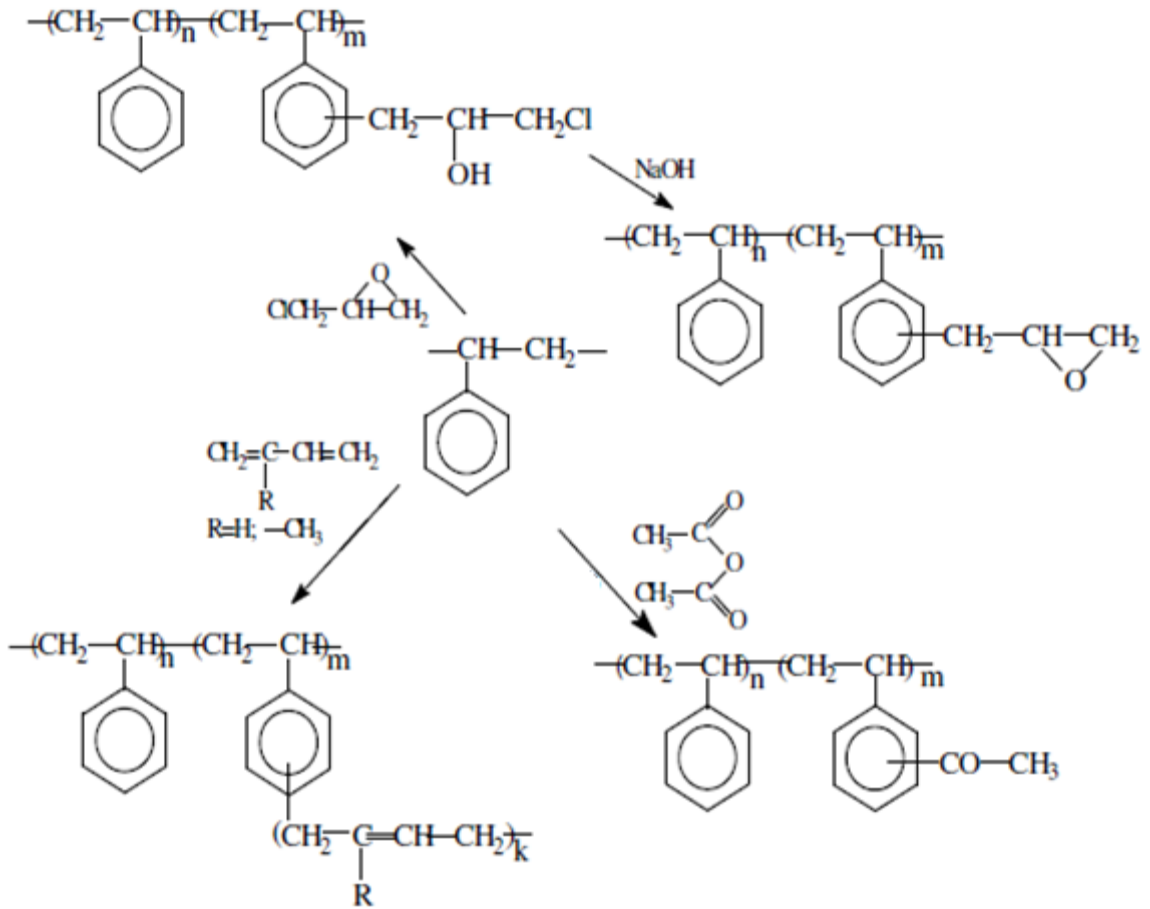
Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına örnek olarak; diazonyum tuzunun parçalanması üzerinden tiyolleme ve hidroksi grubunun bağlanması gibi reaksiyonlar verilebilir.

PSDVB kopolimeri kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen reaktif ve fonksiyonlu yeni polimerik yapıların geniş uygulama alanı bulunmaktadır. PSDVB küreler, polimerik adsorbanlar içinde en yaygın kullanılan malzemedir. Hidrofobik bir yüzeye sahip olan PSDVB, organik bileşiklere, özellikle polar bileşiklere karşı alıkoyma kabiliyeti silika içeren absorbanlardan daha üstündür. Bu da polimerin hidrofobikliğinden ve yüzeyinde bulunan fenil halkaların elektrolitlerle π-π etkileşimine girmesinden kaynaklanır. PSDVB absorbanlarının dezavantajları; seçicilik özelliklerinin az olmasının yanı sıra polaritesi yüksek ve sulu çözeltilere karşı az geçirgenlik göstermesidir. Bu dezavantajlar PSDVB reçinesinin kimyasal modifikasyonu ile giderilebilir.

Polistirenin kimyasal modifikasyon reaksiyonları üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmıştır. (Mets ve ark. 1971, Garney ve ark. 1967; Mogna 1977; Gibson 1980; Swiger 1974; Kurbanova ve ark. 1983; Medaliz 1959, Beffor 1979).

Kurbanova ve arkadaşları polistirenin kimyasal modifikasyonu için araştırmalar yapmış ve katyonik katalizörlü ortamda molekül ağırlığı 500.000 olan emülsiyon

polistirenlerin; alkilleme, açilleme, alkenilleme gibi elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarını incelemişlerdir. Kurbanova ve arkadaşları emülsiyon polimerizasyonla elde ettikleri polistireni çeşitli monomerlerle etkileştirmişler ve değişik fonksiyonel grubu taşıyan polistirenler sentezlemişlerdir. Oluşan ürünlerdeki fonksiyonel grupların polistirene; muhtelif substratlara karşı adhezyon kabiliyeti, darbeye karşı dayanıklılık, ısıya karşı hassaslık gibi yeni özellikler kazandırdıklarını tespit etmişlerdir (şekil 1.1).

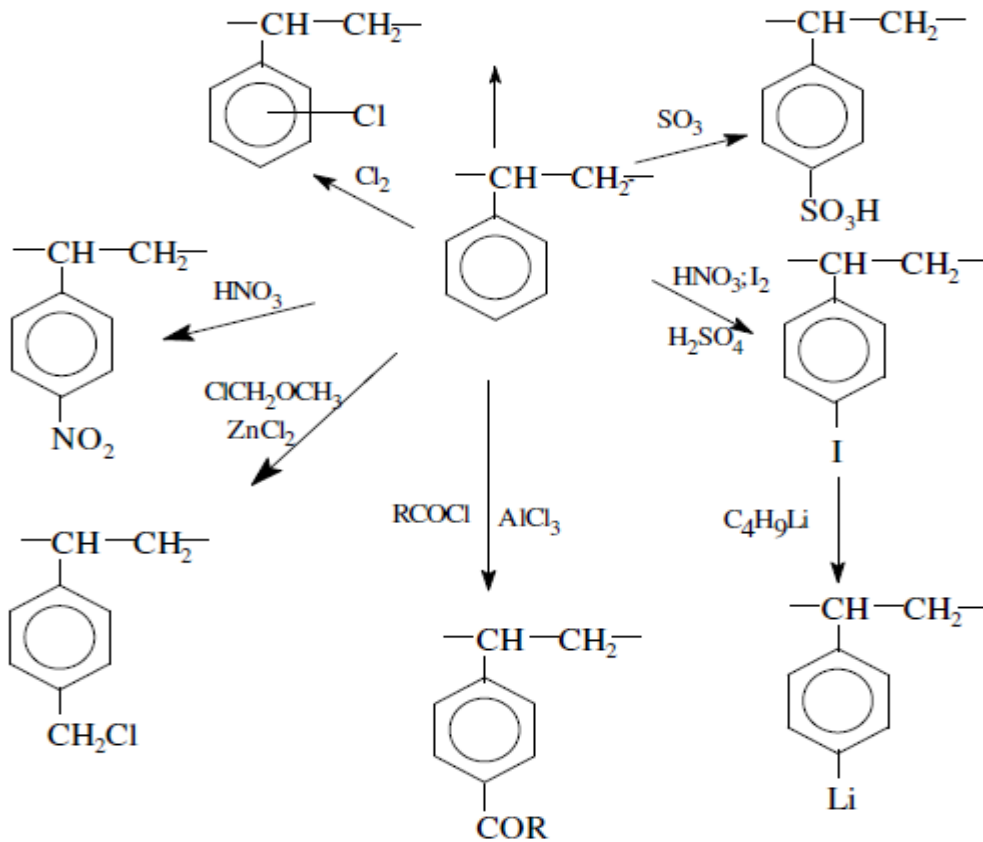


şekil 1.1. Değişik fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş polistiren.

Polimerlerin, organik anhidritlerle radikalik ve katyonik katalizör ortamında kimyasal modifikasyonu ile adhezyon kabiliyeti kazandıkları görölmektedir. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile elde edilen alkilleme ve açilleme ürünleri ışığa hassaslık özelliği kazanmışlardır. Ayrıca fonksiyonel grupların bağlanması ile polimerlerin sıcaklığa ve korozyona karşı dayanıklılıklarının artması da kullanım

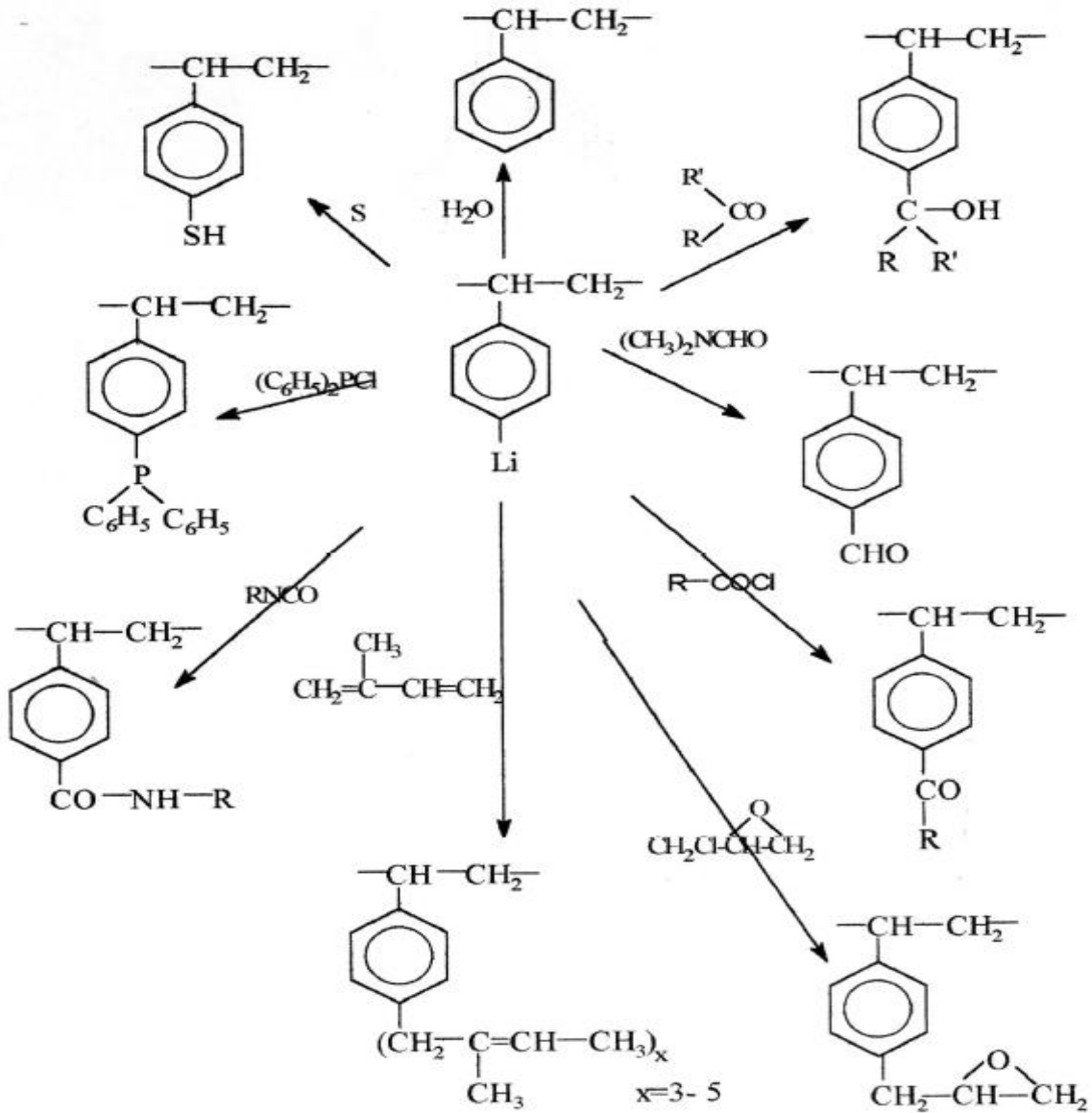
alanlarını genişletmektedir. Yapılan birçok çalışmada kimyasal modifikasyonla elde edilmiş modifiye polistirenin, polistirenden farklı olarak yüksek fizikomekanik özelliklere, darbeye karşı dayanıklılığı, nisbi uzamaya, ayrıca ısıl özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir (Venwo ve ark. 1977, Swiger 1975).

Polistirenin aromatik halkasında yapılan kimyasal modifikasyon reaksiyonlarından nitrolama, sülfolama, halojenleme (klorlama, iyotlama), lityumlama, açilleme ve klorometilasyon reaksiyonları aşağıda görülmektedir. Bu kimyasal modifikasyonlar sonucu oluşan modifiye polimerler farklı amaçlar için kullanılırlar. Sülfolanmış PSDVB; katyon değiştirici reçine olarak kullanılabilir. Ayrıca yakıt hücrelerinde proton değiştirici membran olarak da kullanılır. Kloro-metillenmiş PS-DVB üzerinden nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile elde edilen sekonder ve tersiyer amin grupları anyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Klor grubunun süstitasyonu sonucu takılan tiyol ve fosfonik asit fonksiyonel grupları seçimli katyon tutucu olarak kullanılır (Şekil 1.2).



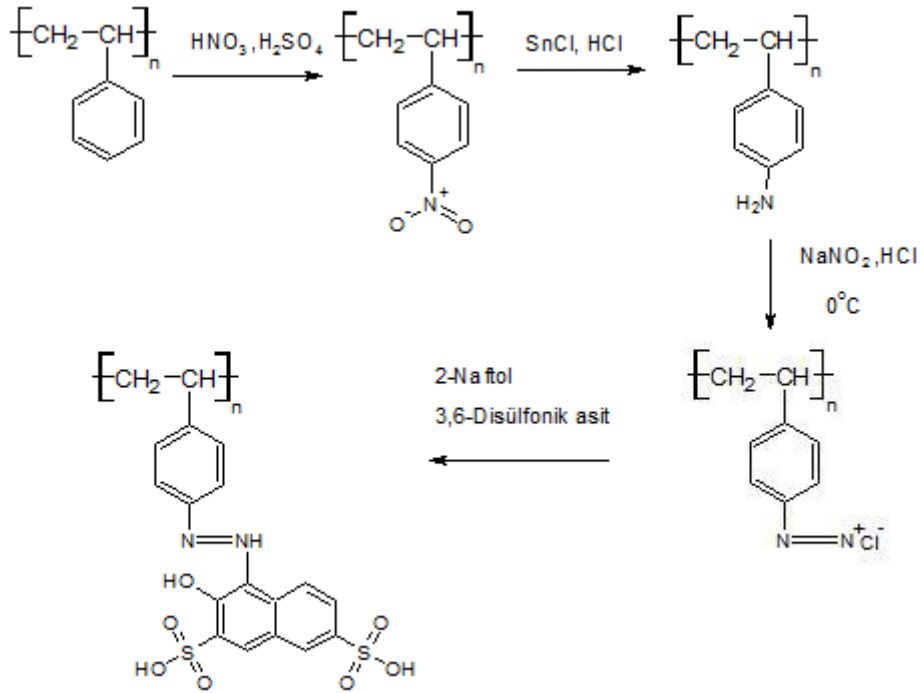
Şekil 1.2. Farklı kullanım amaçları için modifiye edilmiş polistiren.

Aşağıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi; poli-p-lityumstirenin hidrolizinden polistiren, dimetilformamit ile verdiği reaksiyonundan poli-p-formalstiren, nitrillerle reaksiyonundan ise polimer ketonlar elde edilir ki, bunları aynı zamanda Friedel-Crafts reaksiyonu ile polistirenden sentezlemek mümkündür. Elementel kükürtle, poli-p-lityumstirenin etkileşmesinden poli-p-merkaptostiren elde edilir ve bu polimer iyon değiştirici reçine olarak kullanılabilir. Karbonil içeren bileşiklerle (aldehitler, ketonlar) etkileştirildiğinde sekonder ve tersiyer alkoller meydana getirir. Poli-p-lityumstiren'in bazı reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.3) (Frect ve ark. 1979, Braun 1959, George 1972, Hartmon 1977).



Şekil 1.3. Poli-p-lityumstirenden yola çıkarak polistirenin modifikasyonu sonrası elde edilen ürünler.

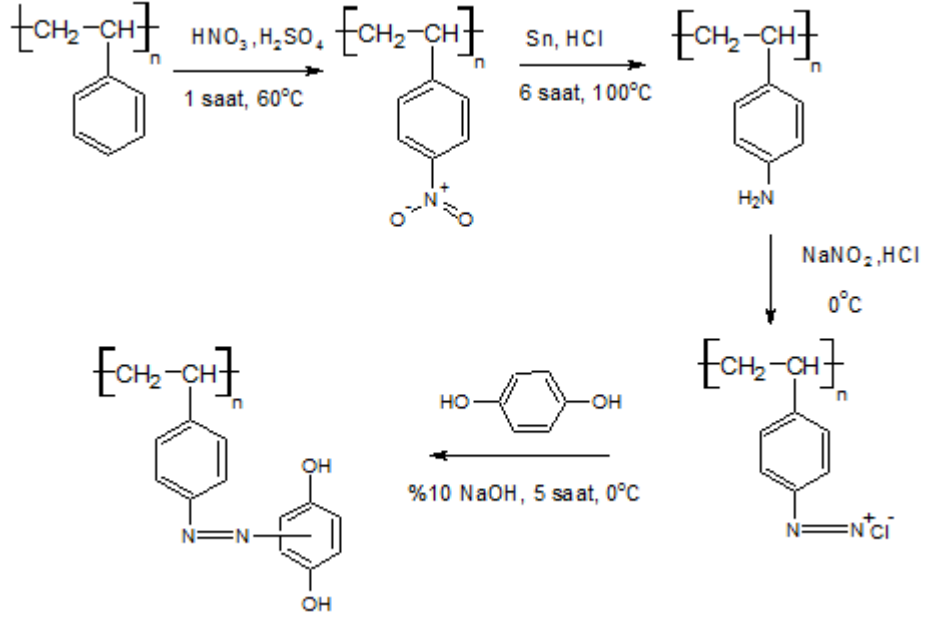
Aminlenmiş PSDVB kürelerin amin grupları; nitroz asit varlığında soğukta kararlı, izole edilebilen diazonyum tuzlarına dönüştürülebilir. Diazonyum klorür reaktif grubu taşıyan bu küreler üzerinde azo-kenetlenme ve sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Chandra ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan çalışmada; %8 çapraz bağlanmış polistiren divinilbenzen reçineye nitrolama ve amine indirgeme sonrası –N=N- kenetlenme reaksiyonu üzerinden 2-naftol-3, 6-disülfonik asid (NDSA) bağlanmıştır. Cr³⁺ iyonları toksik değildir ama Cr⁴⁺ iyonları toksik özellik gösterir. Sentezlenmiş iyon değıştirici reçinenin değışik pH larda suda bulunan Cr³⁺ ve Cr⁴⁺ iyonlarını tutma kapasitesi farklıdır. Bu modifiye polimer, Cr³⁺ iyonlarının Cr⁴⁺ den ayrılmasını sağladığı için içme sularının temizlenmesinde kullanılmıştır (Şekil 1.4) .



Şekil 1.4. Diazonyum kenetlenmesi üzerinden polistirenin kimyasal modifikasyonu.

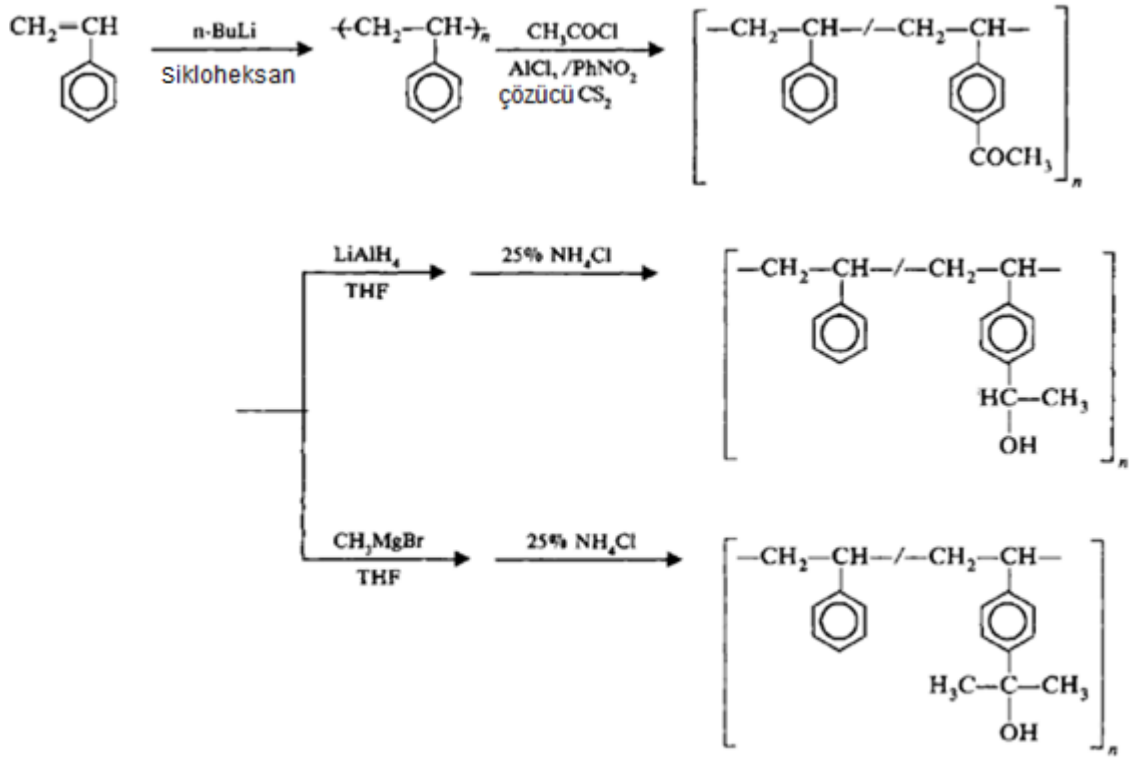
Modifiye edilmiş Amberlit XAD-2 ve XAD-4 gibi ticari polimer ürünlerin katı faz ekstraktörü olarak kullanılması son yıllarda sıkça başvurulan bir durumdur. Saf XAD-2 ve XAD-4 polimerik matriksleri aktif fonksiyonel grup içermediği için iyon tutucu olarak kullanılamazlar. Mekanik dirençleri yüksek olan bu polimerik ürünlere iyon tutucu özellikler kazandırmak için bir çok kimyasal modifikasyon yapılmıştır. Şekil 1.5'de amberlit XAD-4 polimerine nitrolama ve aminleme sonrası

diazokenetlenme tepkimesi üzerinden hidrokinon yapısı takılmıştır. Sentezlenmiş hedef molekülde –OH grupları bulunmasından dolayı metal iyonları ile etkileşime girebilir ve katı faz ekstraktörü görevi yapabilir (Thakre ve ark 2012).



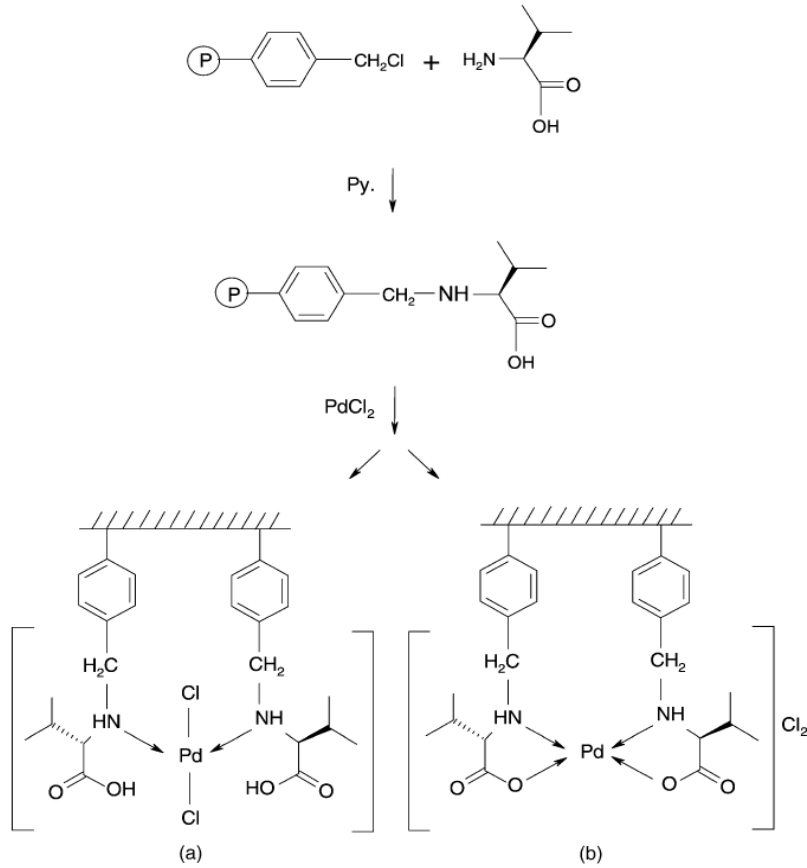
Şekil 1.5. Diazonyum kenetlenmesi üzerinden PSDVB kürelerinin modifikasyonu.

Şekil 1.6`da doğrusal monodispers polistirenin kimyasal modifikasyonu sonucunda hidroksil grubu içeren poli (stiren-ko-[p-(1-hidroksietil)stiren]) ve poli (stiren-ko-[p-(2-hidroksipropan-2-yl)stiren] reçineleri iki basamakta sentezlenmiştir. En başta polistiren hafif katalitik koşullarda elektrofilik yerdeğişim ile açillenmiş daha sonra iki farklı mekanizma üzerinden asetil grubu hidroksi grubuna dönüşmüştür. Birinci reaksiyonda asetil grupları lityum alüminyum hidrür varlığında hidroksil şekline indirgenmiş, ikinci reaksiyonda ise grignard ajanı (CH_3MgBr) kullanarak asetil grubu alkole dönüştürülmüştür. Burada amaç hiç bir polimerizasyon ve kopolimerizasyon zorluğu yaşamadan molekül kütlesi belli olan liner polimerin istenilen fonksiyonlu gruba yönelik modifikasyonudur (Zua ve ark 1996).



Şekil 1.6. Açillenmiş polistirene hidroksi fonksiyonu içeren grupların takılması.

Polimerlerden hazırlanan katalizörlerin, inorganik katalizörlere göre mekaniksel direncinin fazla olması ve tekrar kullanılabilirliğinin daha mümkün olması kimyacıların ilgi alanını bu konuya yöneltmiştir. Valodkar ve arkadaşlarının (2003) yaptıkları çalışmada, %6 ve %8 çapraz bağlı polistiren divinilbenzen kopolimerinden, polimerik katalizörler hazırlanmıştır. Şekil 1.7’de görüldüğü gibi en başta polistiren divinilbenzen reçineye bazik ortamda L-valin amino asidi bağlanmış (1.83 ve 1.76 mmol/g polimer) sonra Pd^{+2} iyonlarıyla kompleksleştirilmiştir. Yeni sentezlenmiş heterojen polimerik katalizörün 1-okten hidrojenizasyonunda gösterdiği katalitik özellikler incelenmiştir.

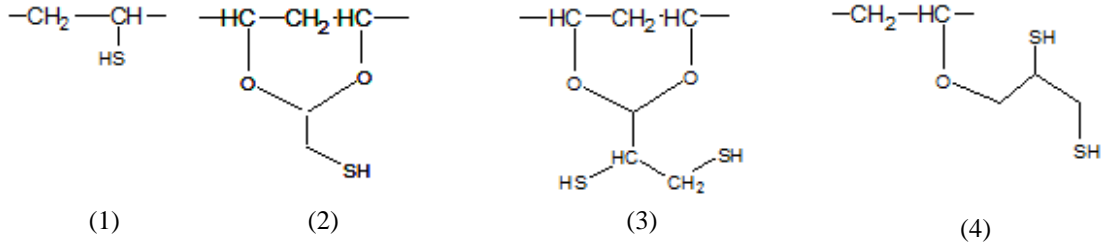


Şekil 1.7. Metal iyonlarla kompleksleşmiş çapraz bağlı polistiren.

1.2. Tiyol Grubu Taşıyan Organik Polimerler ve İnorganik Destek Malzemeleri

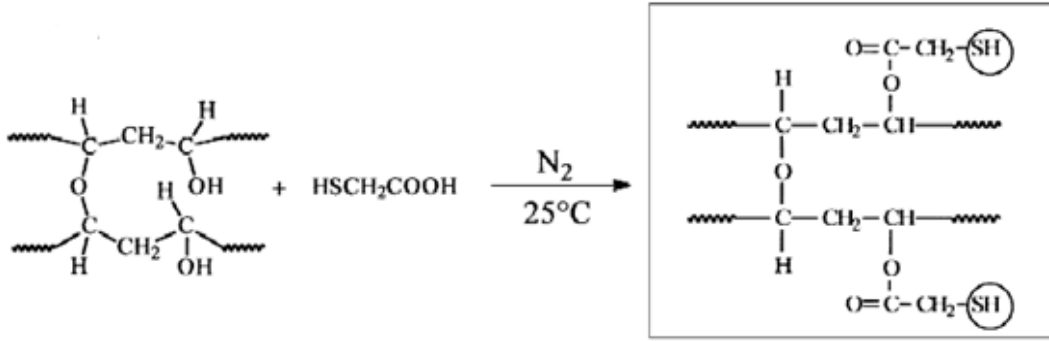
Tiyol(-SH) grubu taşıyan organik polimerler ve inorganik destek malzemeleri; biyomolekül adsorpsiyonunda (Okawara 1958, Phillips 1978, Joseph 1987, Tank 2009), atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında (Nam ve ark., 2003), mukasaya yapışabilirliğin artırılmasında (Guimaraes ve ark., 2007), biosensor uygulamalarında (Saha 2000) ve kuvvetli radikal söndürme özellikleri (Kast 2001, Koo ve ark., 2010) nedeniyle sentez/uygulama yönüyle oldukça yaygın bir şekilde çalışılmaktadır.

Okawara ve arkadaşlarının 1958 yılında yaptığı çalışmada, polivinil alkolden yola çıkılarak -SH grubu taşıyan çeşitli polimerler sentezlenmiş (Şekil 1.8) ve karakterize edilmiştir. Na⁺, Ag⁺, Ba²⁺ ve Hg²⁺ tutulmasına bakılmış ve en yüksek tutulmayı 1 numaralı polimerin gümüş iyonuna karşı gösterdiği saptanmıştır (4.28 mmol/g).



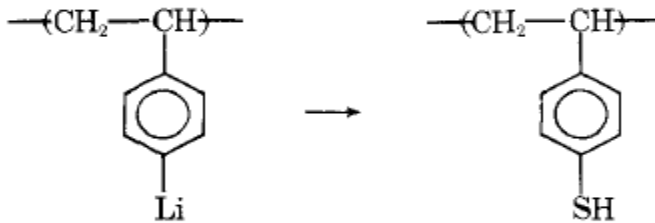
Şekil 1.8. Farklı tiyol grupları taşıyan polimerler (1), (2), (3), (4).

Dominguez ve arkadaşlarının 2002 de yaptığı çalışmada; polivinil alkole esterleşme reaksiyonu ile tiyoglikolik asit bağlanmıştır (Şekil 1.9). Tiyoller metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilen kimyasal olarak çok aktif fonksiyonel gruplardır. Bu fonksiyonallitesi sayesinde sulardan As^{+3} iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla kullanılırlar. Fonksiyonel grup kapasitesi 1.7 mmol/g dır.



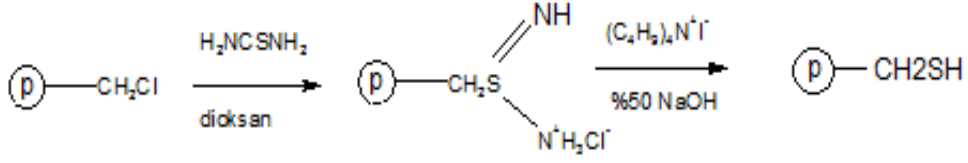
Şekil 1.9. Tiyoglikolik asit ile modifiye edilmiş polivinil alkol bileşiği.

Bu çalışmada lityumlanmış çapraz bağlı polistiren ile kükürt (S_8) ün nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucu polistiren-tiyol sentezlenmiştir ve tiyol miktarı (3.9 mmol/g) olarak belirlenmiştir (Şekil 1.10) (Farrall 1976).



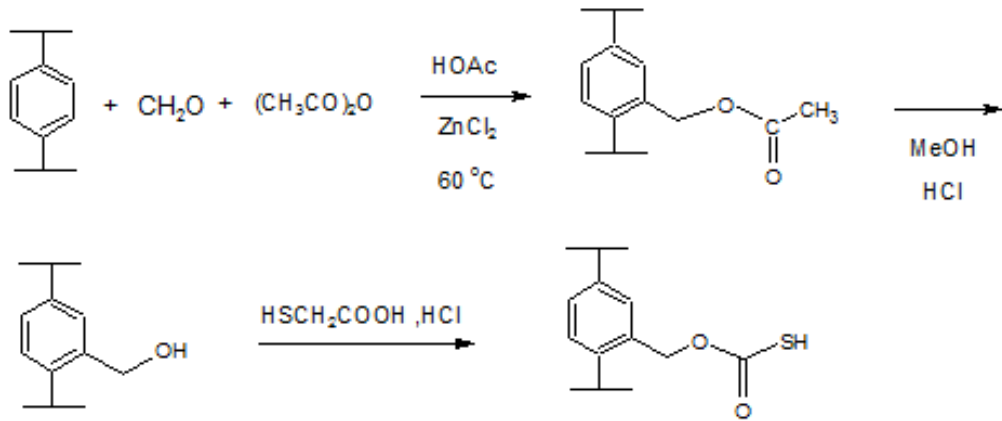
Şekil 1.10. Radikalik mekanizma üzerinden tiyollenmiş polistirenin sentezi.

Klorometillenmiş polistiren ve tiyöüre den yola çıkılarak polistirentiyol sentezlenmiş ve tiyol basamağı üzerinden sülfoksit ve dietilen glikol içeren poli{4-vinilbenzil-[2-2-(hidroksietil) etoksil]sülfoksit} sentezlenmiştir (Şekil 1.11) (Ji ve ark., 2006).



Şekil 1.11. Tiyöüre reaktifi ile tiyometil polistiren sentezi.

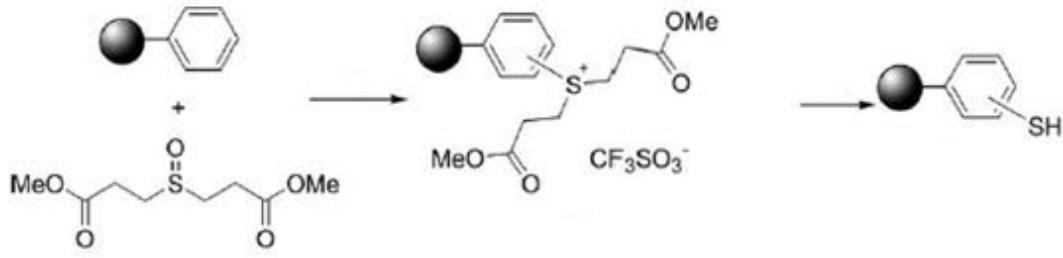
XAD-4 reçinesinin kimyasal modifikasyonu ile tiyoglikoloksümetil içeren reçineler elde edilmiş ve Ag^+ , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Hg^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının 0.1 M asit çözeltisinden ve Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Ur^{6+} iyonlarının, pH=3.5, çözeltilerden uzaklaştırılması çalışılmıştır (Şekil 1.12). Gümüş iyonları ile yapılan tutulma çalışması ile -SH grubu miktarı hesaplanmıştır (1.87 mmol/g) (Philips 1978).



Şekil 1.12. Esterleşme tepkimesi ile tiyoglikoloksümetilin sentezlenmesi.

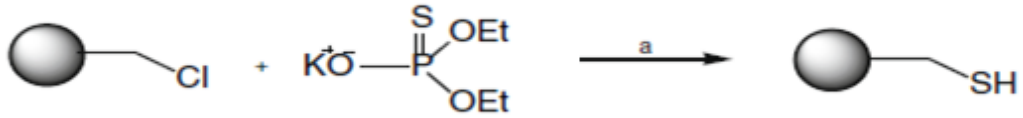
Palmiye yağından elde edilen doğal fiberler, tiyoglikolik asit ile esterleşme tepkimesi üzerinden modifiye edilerek atık sulardan Fe^{2+} , Zn^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Elde edilen polimerin seçicilik sırası $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mg^{2+}$ şeklindedir (Akaninwor 2007).

Becht ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada ılıman koşullarda iki basamakta elektrofilik yer değişimi ile polistiren-tiyol sentezlenmiştir (Şekil 1.13). Polimerde bulunan tiyol miktarı elementel analiz ile bulunmuştur (1.25 mmol/g).



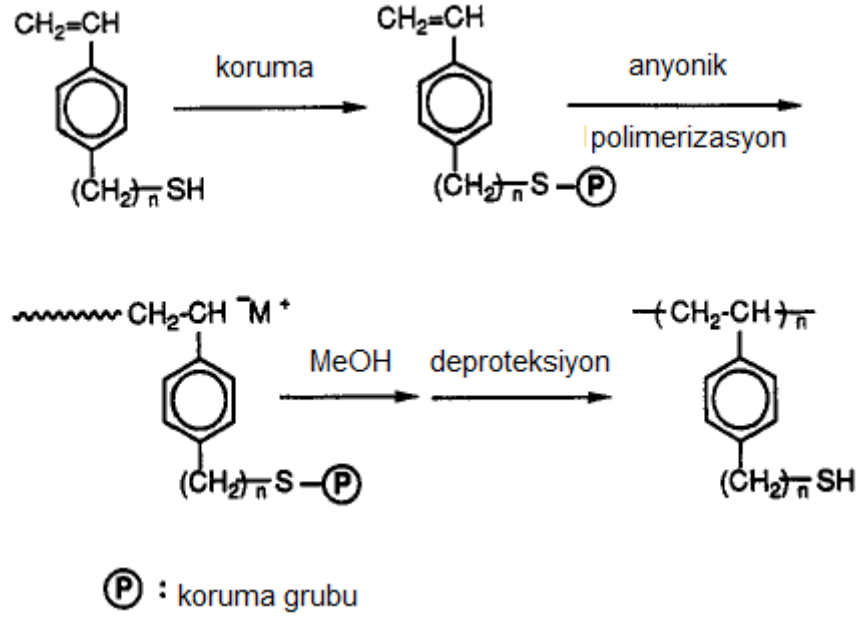
Şekil 1.13. Tiyol grubu taşıyan PSDVB kürelerinin sentezi.

Çapraz bağlı klorometillenmiş polistiren reçine “potasyum O,O-dietil tiyonofosfat “ reaktifi kullanılarak nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile tiyollenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 1.14). Tiyol grubu miktarı gümüş iyonu tutulması deneyi ile bulunmuştur (2.4 mmol/g) (Tank 2009).



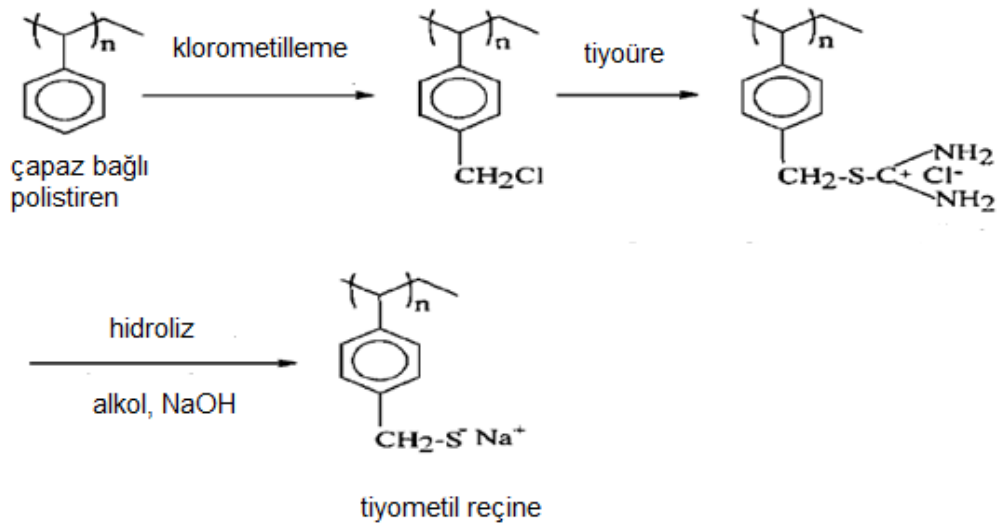
Şekil 1.14. O,O-dietil tiyonofosfat reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren reçinenin sentezi.

Tiyol grubu taşıyan polimerin sentezi için 4-vinilfenil ter-butil dimetilsilil sülfid monomeri kullanılmış ve anyonik polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilmiştir. polimerizasyon bittikten sonra koruma grubunun hidrolizi sonucunda hedef molekül elde edilmiştir (Şekil 1.15) (Hirao 1994).



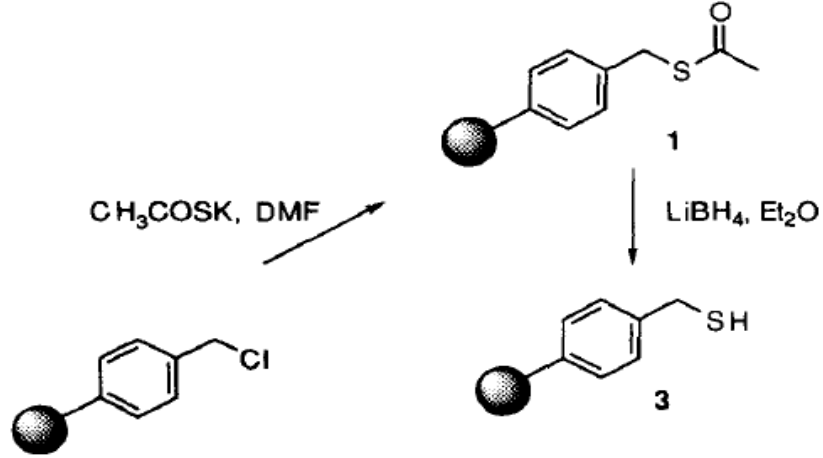
Şekil 1.15. Anyonik polimerizasyon yöntemiyle tiyol grubu taşıyan polimer eldesi.

Çapraz bağlı polistirenin kimyasal modifikasyonu ile şekil’de görüldüğü gibi tiyol grubu taşıyan polistiren sentezlenmiştir (Şekil 1.16). Tiyolleme reaktifi olarak tiyoüre kullanılmış ve daha sonra elde edilen izotiyouonyum ara ürünü bazik ortamda hidroliz edilerek tiyometilopolistiren elde edilmiştir. Bu polimer sulu ortamlardan Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Saha 2000).



Şekil 1.16. Klorometillenmiş polistiren üzerinden tiyoüre reaktifi kullanılarak tiyometil polistiren sentezi.

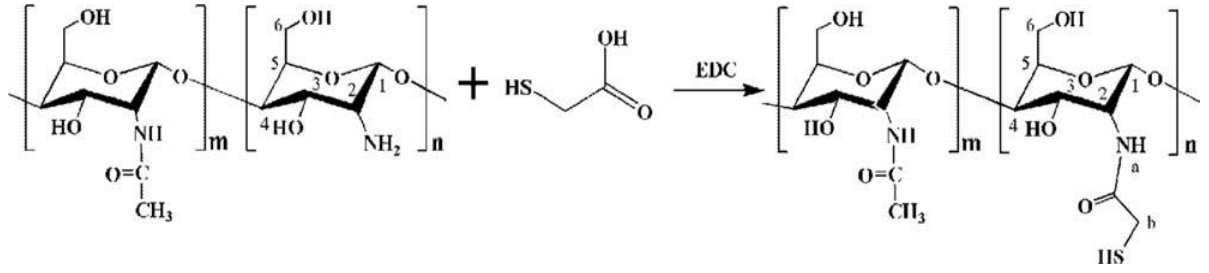
Şekil 1.17'de klorometil kopoli(stiren-1%-divinilbenzen) reçinenin potasyum tiyoasetat ile reaksiyonu sonucunda 3 numaralı tiyoester sentezlenmiş daha sonra lityum borhidrürle indirgeme yapılarak aromatik halkaya bağlı olan tiyometil grubu oluşmuştur (Kobayashi 1996).



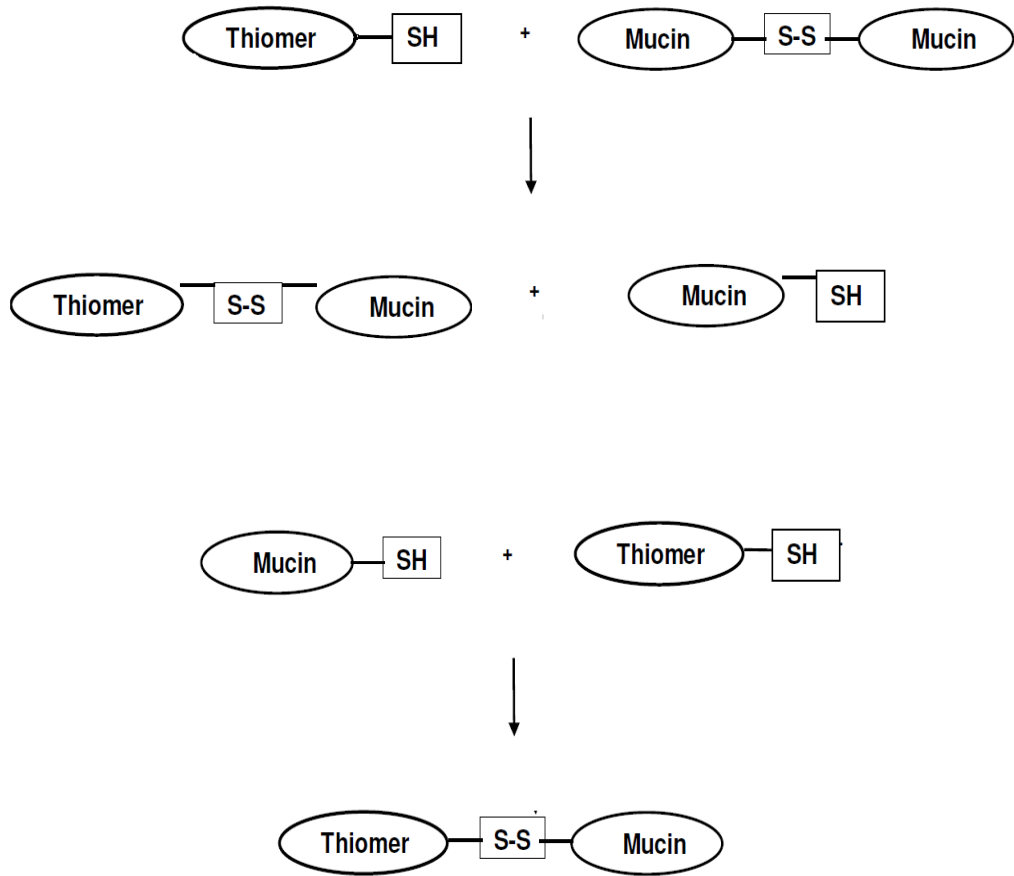
Şekil 1.17. Nükleofilik yer değiştirme mekanizması üzerinden klorometil polistirenden tiyometil polistiren sentezi.

Şekil 1.18'de yapılan çalışmada kitosanın birincil amin grubu ve tiyoglikolik asitte bulunan karboksil grubu arasında gerçekleşen amitleşme tepkimesi sonucunda tiyollenmiş kitosan sentezlenmiştir. Tiyollenmiş kitosanın termal kararlılığı ve anti bakteriyel özellikleri incelenmiştir. 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-karbodiimid hidroklorür (EDC) reaktifi karboksil grubunun aktivitesini yükseltmek amacıyla kullanılmıştır ve reaksiyon sonrası üre formu şeklinde ayrılmıştır (Han 2011).

Tiyol grubu takılmış kitosan normal kitosana göre daha çok biyo-uyumluluk göstermektedir. Bunun nedeni, insan mukazasında bulunan merkaptanlar ile tiyokitosanın tiyol grubu arasında oluşan -S-S- bağlarının etkisi ile açıklanmıştır. Tiyollenmiş kitosanın insan vücudunda kalıcılığının normal kitosana göre 20 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.19) (Kast 2000).

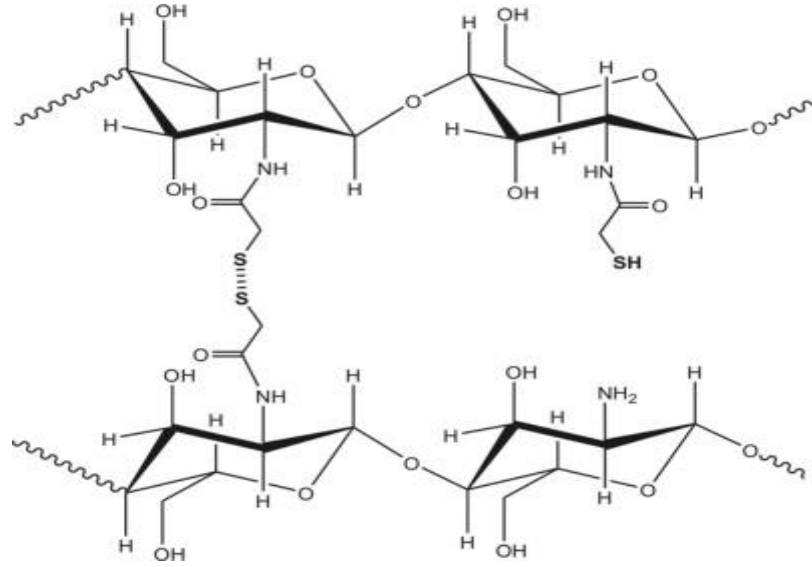


Şekil 1.18. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosan.



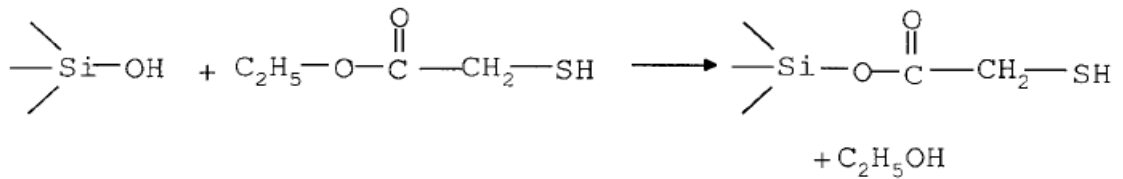
Şekil 1.19. Tiyol grubu ve mukusun insan vücudunda etkileşimi.

Kitosan nano partiküllerinin gen taşıyıcı özelliklerinin artırılması için tiyol grubu ile modifiye edilmiştir (Şekil 1.20). Tiyol grubu çapraz bağlayıcı görevi yaparak kitosan nano partiküllerin hücre içi koşullarında daha kararlı oldukları ve normal kitosana göre 5 kat daha az bozunmaya uğradıkları açıklanmıştır (Martien ve ark 2006).



Şekil 1.20. Tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş kitosanın tiyol grupları üzerinden zincirler arası çapraz bağlanması.

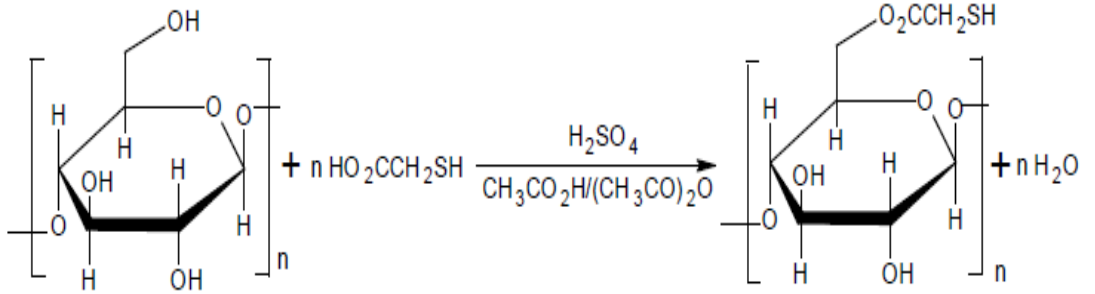
Silika jel, katı faz ekstraksiyonunda kullanılması için tiyoglikolik asit ile modifiye edilmiştir (Şekil 1.21). Silika jel mekanik özelliklerinin yüksek olması, organik çözücülerde çözünmemesi ve termal kararlılığının yüksek olmasından dolayı ağır metal iyonların uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Silika jelin metal iyonları ile etkileşimini arttırmak için tiyol grubu ile modifiye edilmiştir, tiyol grubu kapasitesinin 0.9 mmol/g ve metal iyonlarına karşı seçicilik sırasının $Hg^{3+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} = Pb^{2+} = Zn^{2+} > Ni^{2+}$ olduğu bulunmuştur (Soliman 2010).



Şekil 1.21. Ester değişimi üzerinden tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş silika jel.

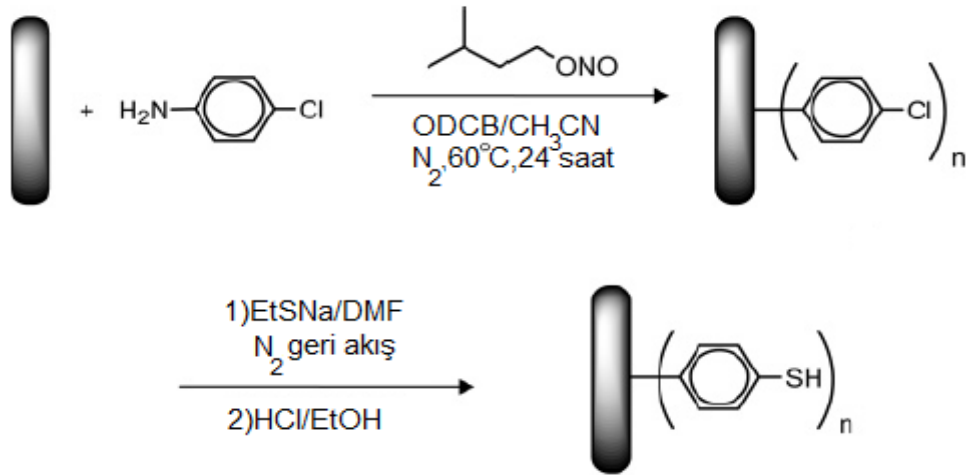
Şekil 1.22'de pirinç samanına (selüloz), esterleşme tepkimesi üzerinden tiyol grubu takılmış ve atık sulardan kurşun metalinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Tiyol grubu kapasitesi iyodometrik titrasyon metodu ile 0.51 mmol/g bulunmuştur.

Tutulmuş kurşun iyonlarının desorpsiyonu ile geri kazanımı 0.1 M HCl ile yapılmış ve %98 oranında olduğu açıklanmıştır (Gong 2011).



Şekil 1.22. Pirinç samanına, esterleşme tepkimesi üzerinden tiyoglikolik asidin bağlanması.

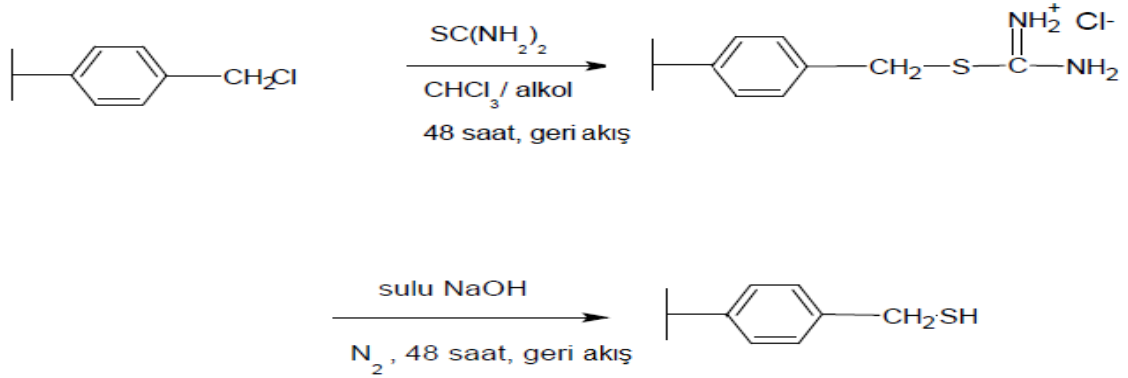
Nelson ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı çalışmada; karbon nano tüplere aşağıdaki reaksiyon üzerinden tiyol grubu takılmıştır (Şekil 1.23).



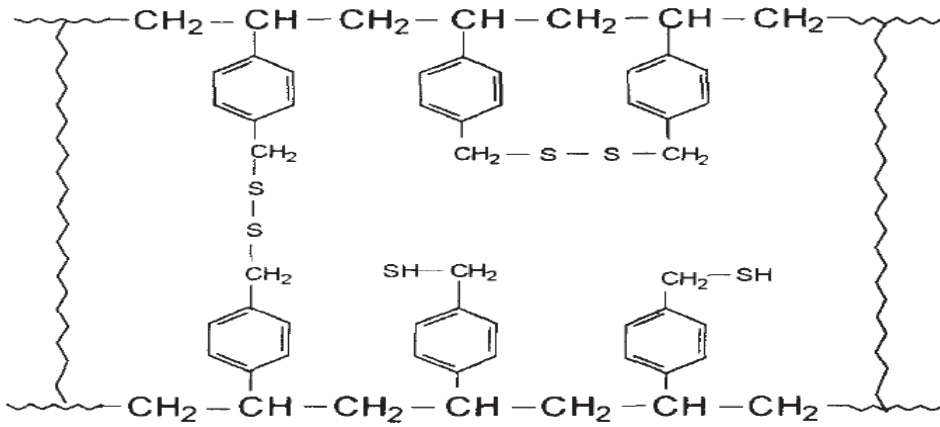
Şekil 1.23. Tiyol fonksiyonel grubu içeren karbon nano tüplerin sentezlenmesi.

Şekil 1.24'de klorometil poli (stiren-ko-divinilbenzen) den (klor kapasitesi 3.5 mmol/g) izotiyouronium tuzu metodu ile merkaptometil polistiren reçine sentezlenmiştir. FT-IR analizi sonuçlarında 2570 cm^{-1} pikinin S-H gerilmesi absorpsiyonu olduğu açıklanmıştır. Modifiye edilmiş polimerde merkaptan grubu kapasitesi %10.9 ve klor grubunun %91'i tiyoüre ile yer değiştirmiştir. Tiyol grubu miktarının teorik hesaplardan daha düşük elde edilmesi, bazı -S-H gruplarının

zincirler arası veya zincirler içi –S-S- bağları oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 1.25) (Nair 1996).

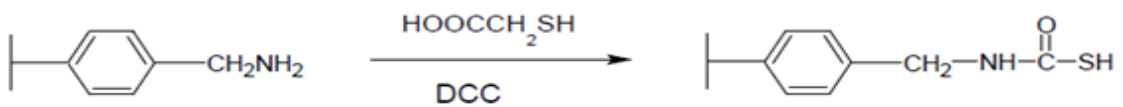


Şekil 1.24. Klorometil PSDVB'den, tiyometil PSDVB kürelerin sentezlenmesi reaksiyonları.



Şekil 1.25. Tiyol grupları arasında oluşan sülfür-sülfür bağları.

Aşağıda çapraz bağlı polistirene bağlı olan S-benzoil tiyoglikolamid sentezlenmiştir. Reaksiyon tiyoanhidrit ara ürünü oluşumu üzerinden yürümektedir (Şekil 1.26) (Nair 1996).



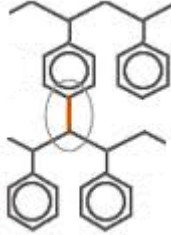
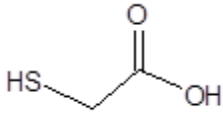
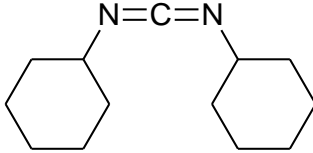
Şekil 1.26. DCC reaktifi varlığında amin grubu ve tiyol grubu arasında gerçekleşen amitleşme tepkimesi.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada; poli(stiren-ko-divinilbenzen) küreler çıkış maddesi olarak kullanılmış (Sigma-Aldrich), çapraz bağlayıcı divinilbenzen (DVB) oranı ağırlıkça %12, ortalama 8 µm çapında mikro küreler şeklindedir. Ağırlıkça %98'lik HNO₃ ve Tiyol (-SH) fonksiyonel grubunu taşıyan %98'lik tiyoglikolik asit Merck firmasından; N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Sentezde kullanılan diklorometan(Merck) P₂O₅ üzerinden destile edilip kullanılmıştır. Yıkama işlemlerinde kullanılan aseton, metanol, kloroform gibi teknik çözücüler, fraksiyonlu destilasyon ile damıtılarak kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan bazı maddeler ve kimyasal yapıları.

Bileşimin adı	Bileşimin Kimyasal Yapısı
Poli(stiren-divinilbenzen)(PSDVB)	
Tiyoglikolik asit	
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid	

2.2. Deneysel Yöntemler

Bu çalışmada; tiyoglikolamido-poli(stiren-ko-divinilbenzen) (HS-PSDVB) mikro-kürelerin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir; (1) Poli(stiren-ko-divinilbenzen) (PSDVB) mikro-kürelerin nitrolanması, (2) NO₂-PSDVB kürelerdeki nitro grupların amin gruplarına indirgenmesi, (3) NH₂-PSDVB kürelerin amin gruplarına tiyoglikolik asit amitleşme reaksiyonu ile takılıp tiyol (-HS) grubu taşıyan HS-PSDVB kürelerin sentezi.

2.2.1. PSDVB mikro-kürelerin nitrolanması

1,0 gr PSDVB mikro-küreler, erlen içinde buz banyosunda soğutulduktan sonra 5,0 mL ağırlıkça %98'lik HNO₃ içine karıştırılarak azar azar eklenmiştir. Bu işlem yapılırken sıcaklığın 5 °C'ı geçmemesine dikkat edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan karışım buz banyosunda magnet karıştırıcı ile sürekli karıştırılmış ve 1 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 100 mL su-buz karışımına dökülmüştür. Küreler, süzülerek ayrıldıktan sonra bol suyla yıkanarak nitrik asidin tamamen uzaklaştırılması sağlanmıştır. Uçuk sarı renkteki NO₂-PSDVB küreler aseton, etanol ve tekrar aseton ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur. (Teorik 1,43 g; deneysel 1,36 g NO₂-PSDVB, verim > %95). Teorik %9,39 N, %64,45 C, %4,7 H bulunan NO₂-PSDVB mikro-kürelerin deneysel elementel analizi %3,89 N, %63,08 C, %4,71 H şeklinde bulunmuştur.

2.2.2. NO₂-PSDVB mikro-kürelerdeki nitro gruplarının amine indirgenmesi

NO₂-PSDVB kürelerdeki nitro gruplarının amine indirgenmesi SnCl₂·H₂O/HCl kullanılarak yapılmıştır. 1,0 g NO₂-PSDVB cam balon içindeki 5,0 ml %37'lik hidroklorik asit içine eklenmiş, üzerine 4,0 g SnCl₂·2H₂O ilave edildikten sonra 65 °C'daki su banyosunda ısıtılmıştır. İndirgeme reaksiyonu, az reaksiyon ortamından belli sürelerde alınan örneklerin çekilen FTIR spektrumundaki 1350 cm⁻¹ bandının kaybolması takip edilerek izlenmiştir. Bu işlem sonunda reaksiyon süresi yaklaşık 48 saat olarak tespit edilmiştir. İndirgeme reaksiyonu ile elde edilen NH₂-PSDVB küreler, iki defa derişik HCl'de bekletilip süzüldükten sonra sırasıyla 1 M NaOH çözeltisi, su ve aseton ile yıkanmış ve vakumda kurutulmuştur.

2.2.3. HS-PSDVB mikro-kürelerin sentezi

NH₂-PSDVB kürelerin tiyollenmesi çalışması iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada tiyoglikolik anhidrid hazırlanmış ve DCM çözeltisinde hazırlanan tiyoglikolik anhidrid, DCM içindeki NH₂-PSDVB kürelere eklenerek tiyolleme gerçekleştirilmiştir.

Aşama (1): Tiyoglikolik anhidrid hazırlama; 42 mmol (8,66 g) N,N'-disikloheksilkarbodiimid (DCC), damıtılmış diklorometanda (DCM) çözülüp, buz banyosunda 0 °C'ye kadar soğutulur. DCC'nin mol sayısının iki katı (84 mmol, 7,73 g) tiyoglikolik asit (TGAs), destile diklorometanda çözülür ve aynı şekilde buz banyosunda soğutulur. Reaksiyon ekzotermik olduğu için DCC çözeltisi, TGAs çözeltisine azar azar karıştırarak eklenir, reaksiyon disulfür oluşumunu engellemek için azot atmosferinde gerçekleştirilir. Reaksiyonda görüldüğü gibi (Şekil 3.4) disikloheksilüre (üre-DCC) beyaz katı olarak çöker. 2 saat sonra çöken üre-DCC süzülerek uzaklaştırılır ve DCC-TGAs reaksiyonu sonucu oluşan tiyoglikolik anhidridin azot atmosferinde bekletilen çözeltisi NH₂-PSDVB kürelerin tiyollenmesinde kullanılır. Febek (1974) tarafından yapılan peptit sentezinde karboksilik asitlerin DCC varlığında anhidrit oluşumuna gittiğini önerilmiştir. Bu çalışma örnek alınarak tiyoglikolik anhidrit oluşum reaksiyonu yapılmıştır.

Aşama (2): HS-PSDVB mikro-kürelerin sentezi; 1,00 g NH₂-PSDVB küre 20 mL DCM içerisinde 1 saat bekletilir, reaktif difüzyonunun tam olması için kontrollü bir şekilde vakum uygulanarak kürelerin içerisine DCM girmesi sağlanır, buz banyosunda soğutulur, 1. aşamada hazırlanan tiyoglikolik anhidrid çözeltisi 0 °C sıcaklıkta eklenir, reaksiyon azot atmosferinde buz banyosunda yarım saat bekletildikten sonra oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Amitleşme reaksiyonu tamamlandıktan sonra uçuk sarı renkli HS-PSDVB süzülerek çözeltiden ayrılır. Yıkama işlemi sırayla; aseton, su, metanol-kloroform (1/1) karışımı ve tekrar asetonla yapılır, vakumda kurumaya bırakılır (Kloroform-metanol karışımı ortamda bulunan çözünmüş üre-DCC'yi uzaklaştırmak için kullanılır). Tamamen kurumuş HS-PSDVB tartıldığında elde edilen miktar, teorik hesaplarla karşılaştırıldığında modifikasyonun % 90'ın üzerinde gerçekleştirildiği bulunmuştur (teorik %7,3 N; % 62,5 C; % 6,2 H; % 16,61 S ve deneysel (Elementel analiz); % 6,33 N;% 52,19 C; % 4,92 H;% 21,08 S elde edilmiştir.

2.2.4. 2-merkptoasetanilid Sentezi

NH₂-PSDVB kürelerin tiyollenmesi çalışmasında kullanılan tiyoglikolik anhidrid reaktifinin aromatik aminleri açılme etkinliği anilin ile olan reaksiyonu ile test edilmiştir. Anilinin tiyollenmesi sentez çalışmasında: Diklorometan'da çözünmüş ve 0°C sıcaklığa soğutulmuş 3.3 g (16 mmol) DCC çözeltilisine, diklorometanda çözünmüş soğutulmuş 2.25 mL (32.2 mmol) tiyoglikolik asit çözeltilisi eklenir, DCC-tiyoglikolik asit reaksiyonunda beyaz katı olarak çöken üre-DCC buz banyosunda 2 saat bekletilir ve süzülerek ayrılır. Süzüntüde oluşan tiyoglikolik anhidrid reaktifi, diklorometanda seyreltilmiş ve buz banyosunda soğutulmuş 0,5 mL anilin (5.36 mmol) çözeltilisine eklenir. Soğukta (0-5 °C) 5 saat bekletildikten sonra ayırma hunisinde 0.5 M HCl ve su ile üçer defa çalkalanıp organik faz ayrılır. Organik faz MgSO₄ ile kurutulur, süzülür ve çözücü vakumda uzaklaştırılır. Ürünün DIP-MS ve FT-IR analizi sonuçlar ve tartışmalar bölümünde verilmiştir.

2.3. Spektroskopik Ölçümler

2.3.1. ATR-FTIR Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda reaksiyonların tamamlanıp tamamlanmadığı, son ürün ve ara ürünün FTIR spektrumları Nicolet IS10 FTIR spektrofotometre (Thermo Scientific) ile ATR modunda alınarak kontrol edilmiştir. Spektrum kaydında çözünürlük 4 cm⁻¹, tarama sayısı 64 olarak uygulanmıştır. Elmas kristalin internal yansıtıcı bileşen olarak kullanıldığı sistemde yansıma açısı 45 °dir. Her bir spektrum 4000-550 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çekilmiştir. Alınan spektrumların detaylı analizleri OMNIC Software programı kullanılarak yapılmıştır.

2.3.2. ¹H-NMR Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan ve modifikasyon sonucu elde edilen PSDVB türevleri çapraz bağlı yapılardır. Çapraz bağlı yapılar çözünenin gerekli olduğu karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilemez. Bu nedenle paralel çalışma yürütülerek PSDVB çapraz bağlı yapı üzerinde gerçekleştirilen tüm kimyasal modifikasyonlar çözüner polistiren üzerinde de gerçekleştirilip ¹H-NMR çalışması

ile karakterize edilmiştir. Polistiren oda sıcaklığında $CDCl_3$, nitro-polistiren d-DMSO (50 °C sıcaklıkta) ve amino-polistiren oda sıcaklığında d-DMSO da çözülerek Bruker 400 MHz-AV FT-NMR spektrometresi kullanılarak 1H -NMR, spektrumları kaydedilmiştir. Tarama sayısı 32-128 'dir.

2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Kimyasal olarak modifiye edilen PSDVB kürelerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla, taramalı elektron mikroskobu (PHILIPS XL 30S FEG) kullanılmıştır. Örnekler, oda sıcaklığında kurutulmuş ve yüzeyleri vakum altında ince altın tabakası ile kaplanmıştır. X500, X1000, X2000, X5000 ve X10000 gibi çeşitli büyütme oranlarında elektron mikroskobu ile fotoğrafları çekilmiştir.

2.4. Isısal Karakterizasyon

2.4.1. DSC analizi

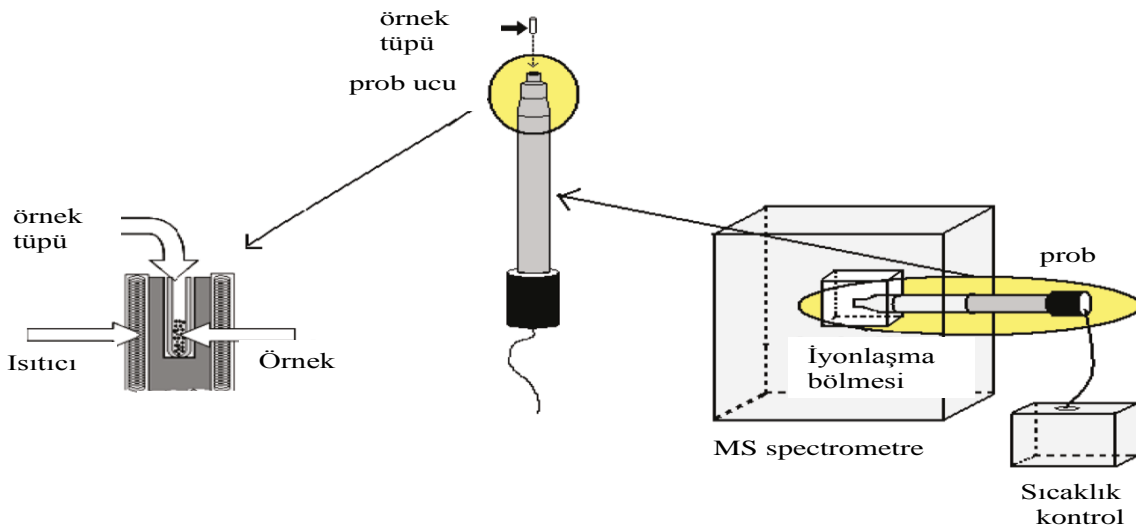
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testleri Perkin Elmer Diamond model diferansiyel taramalı kalorimetre kullanarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5 mg örnek, örnek kapsüllerine yerleştirilmiş ve azot atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Çapraz bağlı polistiren-divinilbenzen kopolimeri (Sigma-Aldrich) ve sentezlediğimiz nitrolanmış, aminlenmiş ve tiyol modifiye edilmiş polistiren-divinilbenzen küreleri vakumda çok iyi kurutulduktan sonra DSC analizleri yapılmıştır.

2.4.2. TGA analizi

Perkin Elmer SII (Extra 6000, TG-DTA6300) termogravimetrik analizörü (TGA) termogravimetrik analizler için kullanılmıştır. Yaklaşık 5 mg örnek platin kefeye yerleştirilip 30-800 °C sıcaklık arasında, 20 °C/dk ısıtma hızında, 20 mL/dk azot akışında, termogramlar kaydedilmiştir. PSDVB, NO_2 PSDVB , NH_2 PSDVB ve HS-PSDVB küreler vakumda kurutulup TGA analizleri yapılmış ve nitro, amin ve tiyoglikolamid grupları bağlandığında sıcaklığa karşı gösterdiği bozunma davranışları incelenmiştir.

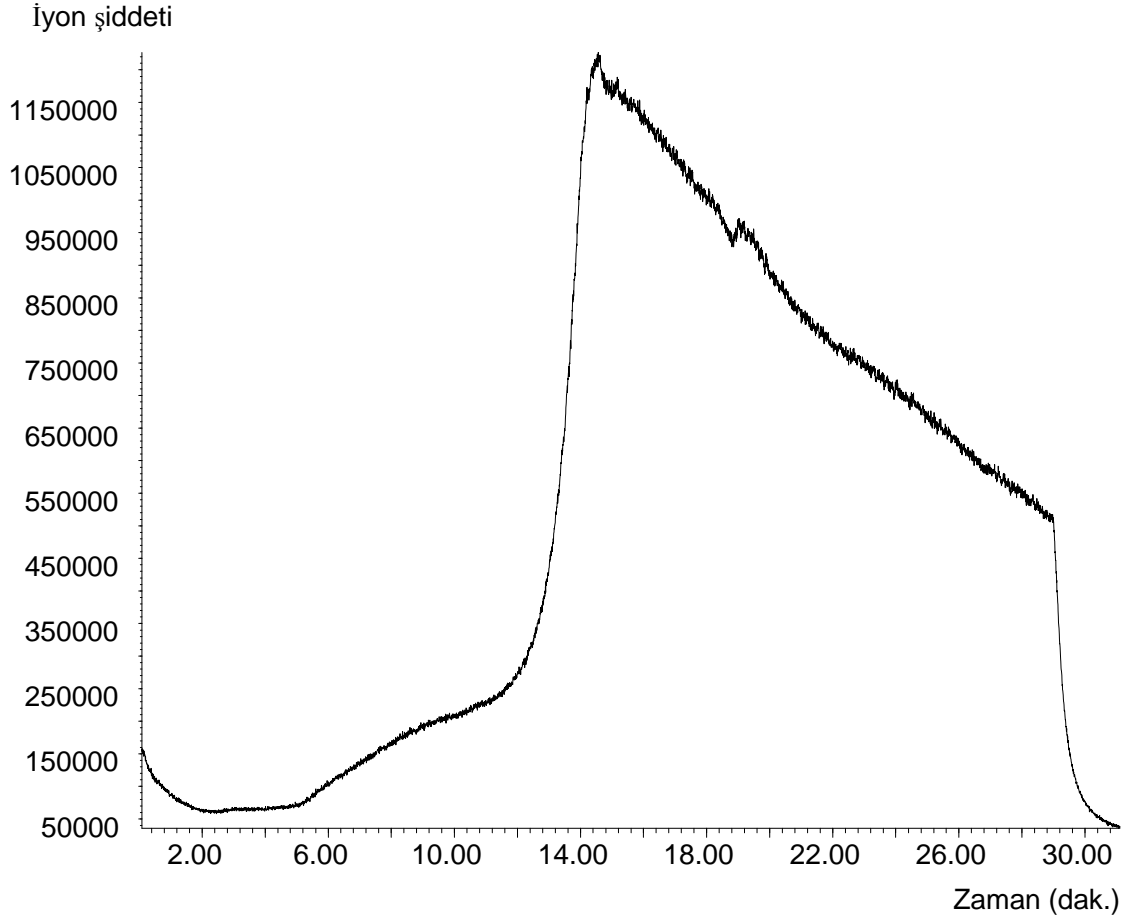
2.4.3. PSDVB ve kimyasal modifiye edilmiş kürelerin ısıl bozunmasının DIP-MS yöntemiyle incelenmesi

PSDVB, NO₂-PSDVB , NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin vakumda ısıl bozunma davranışları, DIP-MS (doğrudan daldırma prob-kütle spektrometre) çalışması yapılarak incelenmiştir. Örneklerin ısıtılarak bozunma işleminin gerçekleştirildiği prob, Direct Insertion Probe (HPP7&ProbeDirect, Scientific Instrument Services, Ringoes, NJ USA) olup, Agilent 5973 inert Kütle Seçici dedektör ile birleştirilip bir sistem oluşturulmuştur. Yaklaşık 1 mg kütledeki polimer örnek kuartz tüp içerisine konup vakumda ısıl bozunmanın gerçekleştirileceği proba yerleştirilmiş ve prob da kütle spektrometresinin içerisine sürülmüştür (Şekil 2.1). Sistemin basıncı 1.5×10^{-5} Torr'dur. Kullanılan sıcaklık programına göre ilk 2 dakika boyunca 40 °C'de tutulan prob, 10 dakika içerisinde 30 °C/dk hız ile 400 °C'ye yükselecek ve 10 dakika boyunca 400 °C'de kalacak şekilde ayarlanmıştır. Örneklerin ısıl bozunmasında oluşan uçucu ürünler, sıcaklığı 140 °C'a ayarlanmış, elektron-çarpma-iyonlaştırma (EI) kaynağı kullanan, kütle spektrometrede tespit edilmiştir. Sonuç, Toplam İyon Akış (TIC) grafiğinde verilmiştir. DIP-MS analiz sisteminde elde edilen veriler TIC grafiğinde her bir süreye karşı gelen bir kütle spektrumunu da içermektedir. Sonuçta, TIC eğrisinde belirli bir süredeki iyonların kütle spektrumu polimer örneklerin ısıl bozunma ürünleri hakkında yapısal bilgi vermektedir.

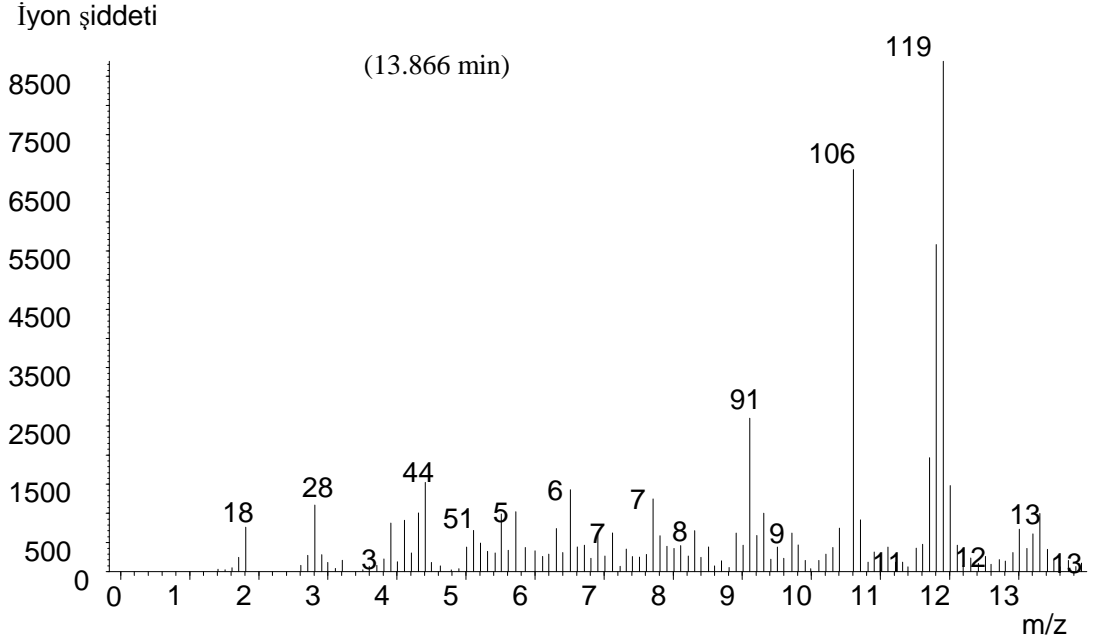


Şekil 2.1. Doğrudan daldırma prob-Kütle spektrometre (DIP-MS) birleştirilmiş sistemin şematik gösterimi.

NH₂-PSDVB'nin DIP-MS yöntemiyle incelenmesi sonucu elde edilen TIC eğrisi örnek olarak şekil 2.2'de verilmiştir. TIC (toplam iyon akımı) eğrisini 13.866 'ıncı dakikasında belirlenen iyonların kütle spektrumu şekil 2.3'da verilmiştir. Kütle spektrumu 4-aminostiren molekülüne aittir ve NH₂-PSDVB'nin ısısal bozunmasında depolimerizasyon reaksiyonu verdiği belirlenmiştir.



Şekil 2.2. sentezlenen NH₂-PSDVB'e ait katı prob-MS analizinden alınmış TIC eğrisi.



Şekil 2.3. NH₂-PSDVB' nin TIC eğrisinden 13,86. dakikada elde edilen kütle spektrumu.

2.5. Yüzey Alanı Belirleme

2.5.1. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi

BET yöntemi fiziksel adsorpsiyona dayalı basit bir model üzerine kurulmuştur (Gregg and Sing 1982). Bu teoriye göre moleküller adsorban üzerine rastgele adsorbe olurlar. Adsorplanan moleküller arasında bir etkileşme olmaz yani moleküller ilk önce tek tabakalı olarak adsorplanır. Tek tabakalı adsorpsiyon düşük p/p_0 bağlı denge basıncında gözlenir ve ilk önce mikrogözenekler dolar. Tek tabakalı olarak adsorplanan moleküller ikinci tabakaya adsorplanacak moleküller için iskelet görevi görür. Bu tabaka da üçüncü ve diğer tabakalarla adsorplanacak moleküller için iskelet görevi görür. Moleküller arasında bir etkileşim olmamasına rağmen birinci tabaka üzerindeki tüm tabakalar sıvıya benzer özellikler gösterir (Sing 2001).

Brunauer sınıflandırmasına göre II. tip adsorpsiyon izotermine benzeyen örneklerin $0.05 < x < 0.35$ aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanılarak BET yöntemine göre özgül yüzey alanları belirlenmiştir (Brunauer ve ark.1938, McClellan and Hornsberger 1967, Everett ve ark. 1974. Sarıkaya 1981, Gregg and

Sing 1982, Sarıkaya ve Ceylan 1989, Sarıkaya ve ark., 2002, Noyan ve ark., 2007). Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu açıklamak için kinetik yoldan türetilen BET denklemi bir doğru verecek şekilde düzenlenerek aşağıda verilmiştir.

$$\frac{X}{n(1-X)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} X \quad (2.1)$$

Burda x , p/p^0 a eşit olan bağıl denge basıncını; n , bu bağıl denge basıncında adsorplayıcının 1 gramında tutunmuş azotun miktarını; n_m (molg^{-1}) tek tabaka kapasitesini yani bir gram adsorplayıcı yüzeyinin monomoleküler olarak kaplanması için gerekli madde miktarını; c (sıcaklığa bağlı) birinci tabakanın oluşması sırasında ısı alışverişine bağlı bir sabit göstermektedir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti aşağıda verilen bağıntı ile belirlenir.

$$c = e \times p[(q_1 - q_2)/RT] \quad (2.2)$$

q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısını göstermektedir. Net adsorpsiyon ısı aşağıda verilen bağıntı ile gösterilir.

$$q_1 - q_L = q \quad (2.3)$$

q_L ve q belli olduğunda (2.3) bağıntısı yardımı ile q_1 hesaplanır. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek ise q_1 çok büyük bir değer olacak ve buna bağlı olarak bağıntıdan hesaplanan c sabiti büyük bir değer bulunacaktır.

Her örneğin denel yoldan belirlenen $0,05 > x > 0,35$ aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanılarak x bağıl denge basıncı değerlerine karşı $[x/n(1-x)]$ değerleri grafiğe geçirilerek BET doğruları çizilmiştir. BET doğrultusunun eğim ve kayması sırasıyla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ değerlerine eşitlenerek bulunan denklemlerin ortak çözümünden n_m ve c sabiti hesaplanmıştır (Sarıkaya ve ark. 2000). Bazı örneklerin BET doğrularının kaymasının sıfır olduğu gözlenmiştir, buna göre c sabitinin çok büyük bir değer olduğu düşünülerek (2.1) bağıntısı ile verilen BET doğrusunda $c-1/n_m c$ ifadesinde 1 ihmal edilmiş ve BET doğrusunun eğimi $1/n_m$ şeklinde

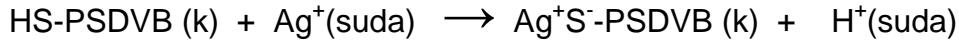
kısaltılmıştır. $1/n_m$ değeri denel verilerden bulunan BET doğrusunun eğimine eşitlenerek n_m tek tabaka kapasitesi hesaplanmıştır. Tek tabakanın alanı, 1 gram adsorplayıcının kapladığı alana yani tek tabaka kapasitesine eşittir. Monomoleküler tabakada bir azot molekülünün kapladığı alan $a_m 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ise, bu ifadenin $n_m L = n_m 6,2 \times 10^{23}$ molekül sayısı ile çarpılmasından aşağıda verilen bağıntıya göre özgül yüzey alanı ($A/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) hesaplanmıştır.

$$A/\text{m}^2 \text{ g}^{-1} = n_m L a_m = (6,2 \times 10^{23}) (16,2 \times 10^{-20}) = 97,524 \times 10^3 n_m$$

2.6. Tiyol Grubunun Metal İyonlarını Tutma Özelliğinin İncelenmesi

2.6.1. HS-PSDVB kürelerdeki Aktif -SH Grup Miktarının Belirlenmesi

HS-PSDVB kürelerdeki aktif -SH grupların miktarının belirlenmesinde Ag^+ iyonlarının tiyol grubu ile verdiği reaksiyon kullanılmıştır (Dominigues 2002).

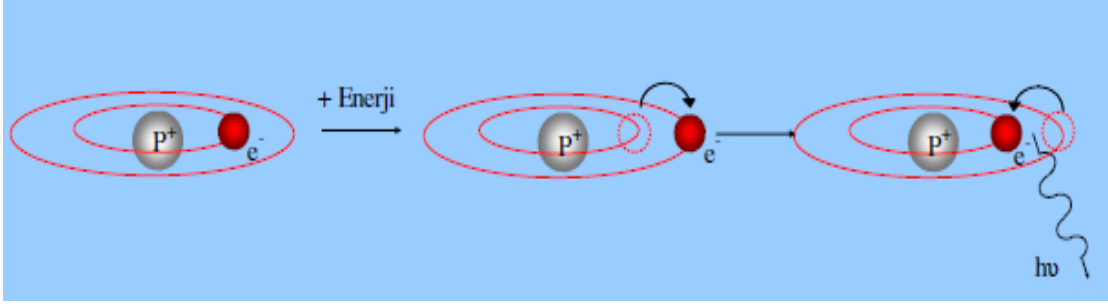


0,1 mg duyarlılıkta kütlesi bilinen HS-PSDVB küreler 0,1 M NaOH çözeltisinde 2 saat bekletilerek aktive edildi. Bu bekleme işleminde kürelerin şiştiği gözlenmiştir. Küreler santrifüj işlemi ile çözeltiden ayrıldı, kurumasına izin verilmeden saf su ile 4-5 kere yıkandı. Aktive edilmiş ıslak örneğe standart gümüş nitrat çözeltisi eklenip 48 saat ışık görmeyecek şekilde bekletildi (eklenen gümüş nitrat mol miktarı ($n_{\text{Ag}^+, \text{E}}$), kürelerdeki teorik olarak hesaplanan -SH mol sayısının %25 fazlası eklenmiştir). HS-PSDVB küreler santrifüj işlemi ile çözeltiden ayrıldı, saf su ile 2 defa yıkayıp çözeltiler birleştirildi ve adsorbe olmamış Ag^+ iyonlarının mol sayısı ($n_{\text{Ag}^+, \text{k}}$) standart 0.01 M KSCN çözeltisiyle iletkenlik titrasyonu yapıp belirlendi (KSCN çözeltisi saf gümüş nitrat ile standartlaştırılmıştır). Hesaplamalarda aktif -SH gruplarının mol sayısının adsorbe olan Ag^+ iyonlarının mol ($n_{\text{Ag}^+, \text{ad}}$) sayısına eşit olduğu kabul edilmiştir. Aşağıdaki denklem kullanılarak mmol -SH/g polimer değerleri hesaplanmış ve deney en az dört defa tekrarlanmıştır.

$$\text{mmol -SH/g polimer} = (n_{\text{Ag}^+, \text{E}} - n_{\text{Ag}^+, \text{k}}) \times 1000/\text{g polimer}$$

2.6.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin temel prensibi (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) yüksek derişimde katyon ve buna eşdeğer derişimde elektron içeren, elektriksel olarak iletken bir gaz ortamı olan plazmada, atomlar ve iyonların uyarılması ile yaydıkları emisyonun ölçülmesidir (Şekil 2.4).



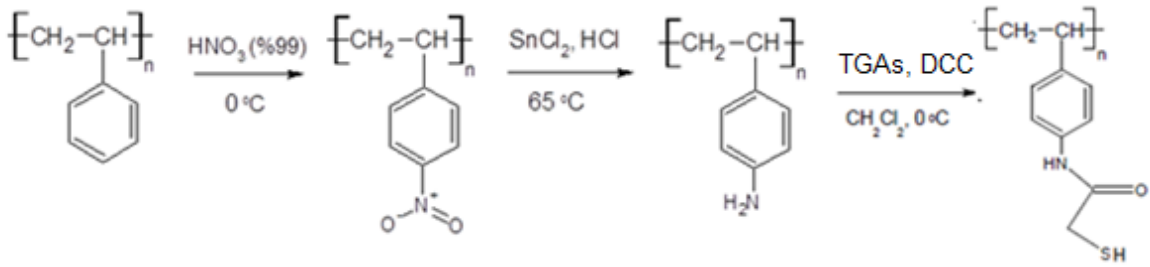
Şekil 2.4. Uyarılmış bir atom veya iyonun ışın yayması.

HS-PSDVB kürelere bazı metal iyonların adsopsiyonunu incelemek amacıyla ICP çalışmaları yapılmış ve söz konusu analizlerde Perkin-Elmer Optima 2100 ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Al^{3+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının standart çözeltilerinden alınan hacimer karıştırılarak her bir iyonun derişimi 4,29 ppm ve pH = 6,3 olan karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler HS-PSDVB küreler eklenip 3 gün bekletilmiş, küreler süzülerek ayrıldıktan sonra ICP-OES öalışması yapılmış ve adsorplanmadan geriye kalan iyon derişimi bulunmuştur.

Standart çözeltiler, yukarıda verilen iyonların 1000 ppm'lik, Nist Traceable Analytical Material çözeltilerden hazırlanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

PSDVB kürelerin kimyasal modifikasyonu ile tiyol (-SH) grubu taşıyan HS-PSDVB kürelerin sentezi şekil 3.1'de verildiği gibi nitrolama, nitro grupların amine indirgenmesi ve son olarak TGAs ile amitleşme reaksiyonları yapılarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Kimyasal modifikasyonu çalışmaları ATR-FTIR spektrumları alınarak izlenmiştir. Kürelerin ısıl özellikleri TGA, DSC ve DIP-MS çalışmaları yapılarak belirlenmiştir. Kimyasal modifikasyon sonucu kürelerin 8 µm olan çaplarında olabilecek değişim ve küresel yapıda olabilecek fiziksel bozukluk SEM çalışması yapılarak incelenmiştir. Örneklerin yüzey alanları azot gazının fiziksel-adsorpsiyonu çalışmasından elde edilen BET izotermi değerlendirilerek bulunmuş ve ortalama gözenek boyutları belirlenmiştir. HS-PSDVB kürelerin tiyol grup miktarı Ag⁺ iyonlarının tutunması ile incelemiş ve son olarak bazı metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışması yapılmıştır.



Şekil 3.1. PSDVB kürelerin nitrolama ve amine indirgeme ve tiyoglikolik asit takılması tepkimeleri.

3.1. Spektroskopik Karakterizasyon

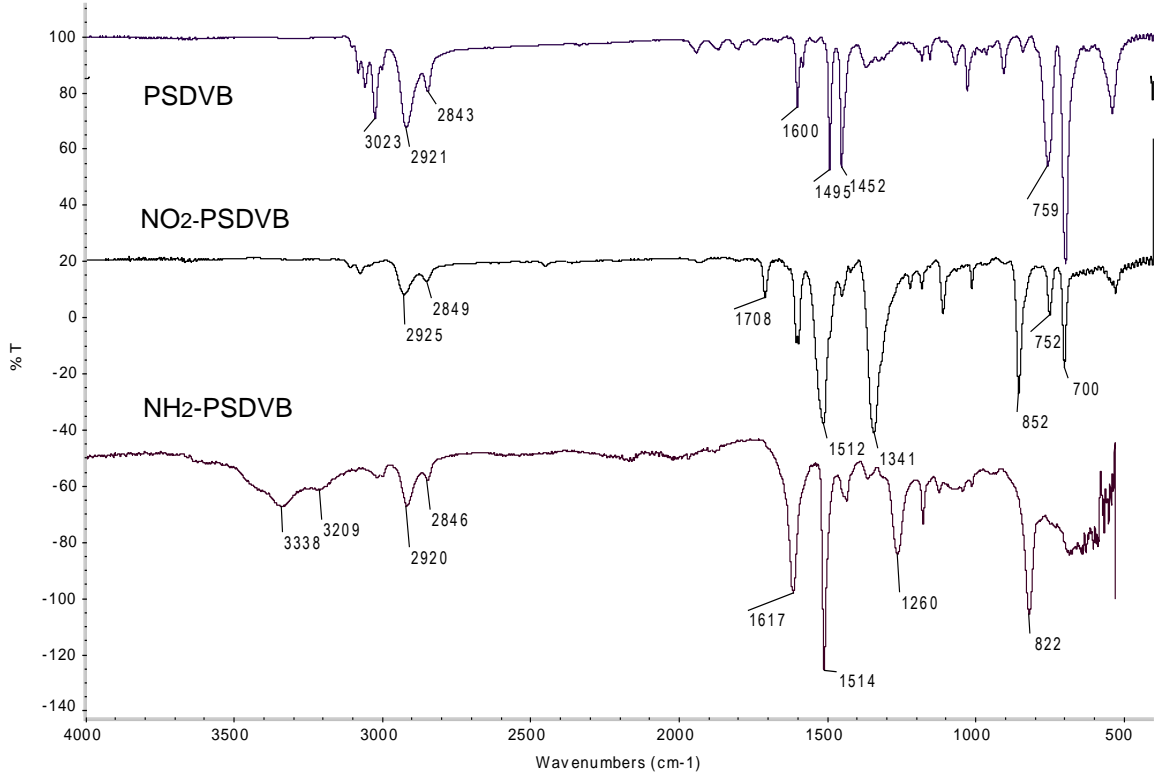
3.1.1. PSDVB kürelerin nitrolanması ve amine indirgenmesinin FTIR karakterizasyonu

Şekil 3.2'de PSDVB, NO₂-PSDVB ve NH₂-PSDVB kürelerin ATR-FTIR spektrumları verilmiştir. PSDVB kopolimerinin spektrumunda gözlenen karakteristik pikler çizelge 3.1'de verilmiştir. Dumansız HNO₃ ile gerçekleştirilen nitrolama sonucu NO₂-PSDVB kürelerin spektrumunda N⁺O grubunun anti-simetrik ve simetrik gerilme bandları sırasıyla 1510 ve 1341 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ar-NO₂ gruplarının C-N gerilme piki 851 cm⁻¹ dalga sayısında çıkmıştır (Shyaa

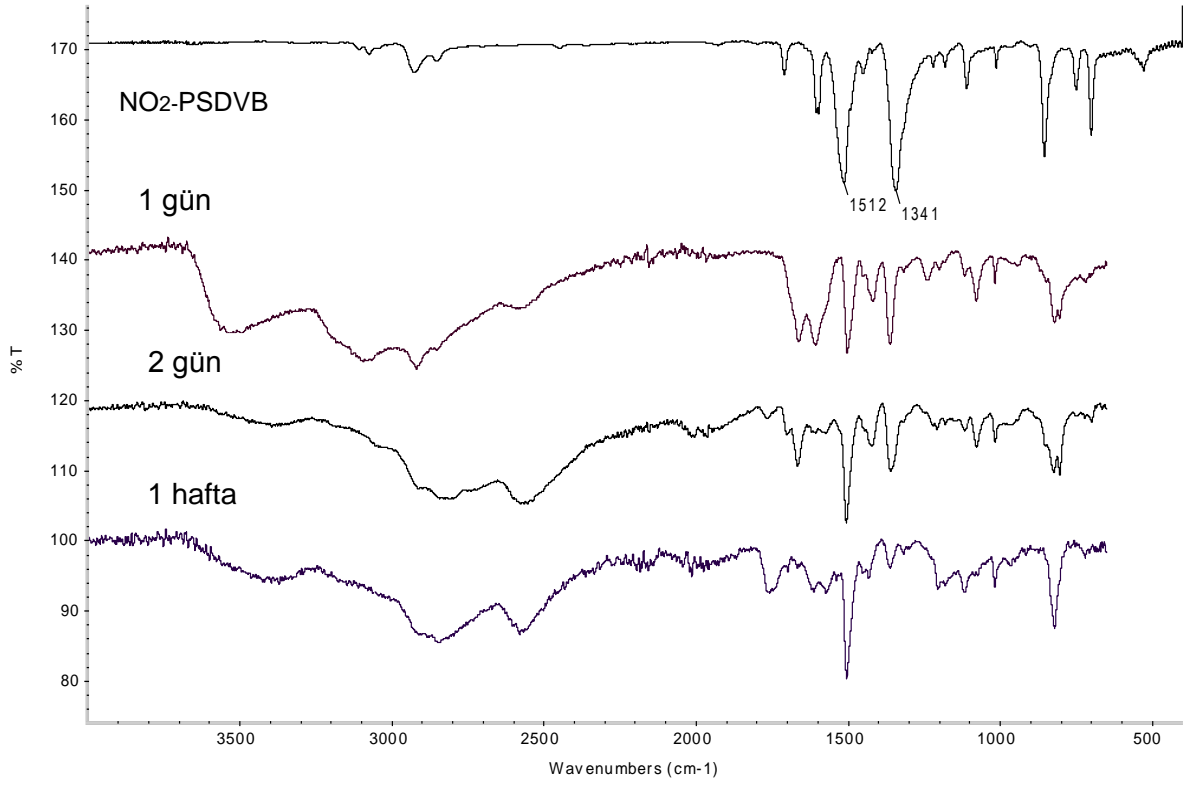
2012). Nitrolama çalışmasında Gülbakan (2008) ve arkadaşlarının yaptığı çalışma dikkate alınmıştır. Dumanlı nitrik asitte var olan radikalik NO₂ gazı polimerlerin bozunmasına neden olduğu için nitrolama öncesi nitrik asitteki azot oksitler N₂ gazı geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Nitrolama sonucu kürelerin kütlelerindeki artış, nitrolamanın %96'nın üzerinde olduğunu göstermiştir. Nitro grubunun amine indirgenmesi çalışmaları çoğunlukla Sn/HCl (Antony 2010, Shyaa 2012) kullanılarak yapılmaktadır. Geri soğutucu altında yapılan bu indirgeme tepkimeleri polimerlerin renklenmesine (kahverengi) neden olmaktadır. Bu durum kimyasal bozunmanın bir belirtisidir. Bu çalışmada SnCl₂·2H₂O/HCl indirgemesi 60-65 °C sıcaklık aralığında 48 saat bekletilerek yapılmıştır. İndirgemenin tamamlanıp tamamlanmadığı, çözelti ortamından alınan örneklerin FTIR spektrumlarındaki 1341 cm⁻¹ N[≡]O simetrik gerilme bandının azalması izlenerek belirlenmiştir (Şekil 3.3). Bu örnekler asidik çözeltiden alındığı için oluşan amin grupları amin tuzu (–NH₃Cl) formundadır. Nitro gruplarının tamamen indirgenmesi sonucu şekil 3.2'de NH₂-PSDVB kürelerin spektrumunda oluşan 3500-3100 cm⁻¹ arasında amin gruplarının yayvan N-H gerilme bandları, 1615 birincil amin N-H düzlem dışı bükülme titreşim bandı ve 1263 cm⁻¹ oluşan kuvvetli aromatik amin'in (C-N) gerilme absorpsiyon bandı indirgemenin olduğunu açıklar (Aşkun ve ark 2007, Shyaa 2012). 1341 cm⁻¹ N[≡]O simetrik gerilme bandı tamamen kaybolmuştur.

Çizelge 3.1. PSDVB FTIR spektrumundaki önemli pikler.

Fonksiyonel Gruplar	Dalga sayısı (cm⁻¹)
Aromatik C-H gerilme	3024, 3060, 3084
Ana zincir CH ₂ -CH gerilme	2843, 2923
Fenil halkası (CH) düzlem dışı titreşimleri	1450, 1495, 1596
1-4 disüstitüe benzen halkası	830
Mono sübsititüe benzen halkası	750
CH ₂ bükülme titreşimi	690, 750



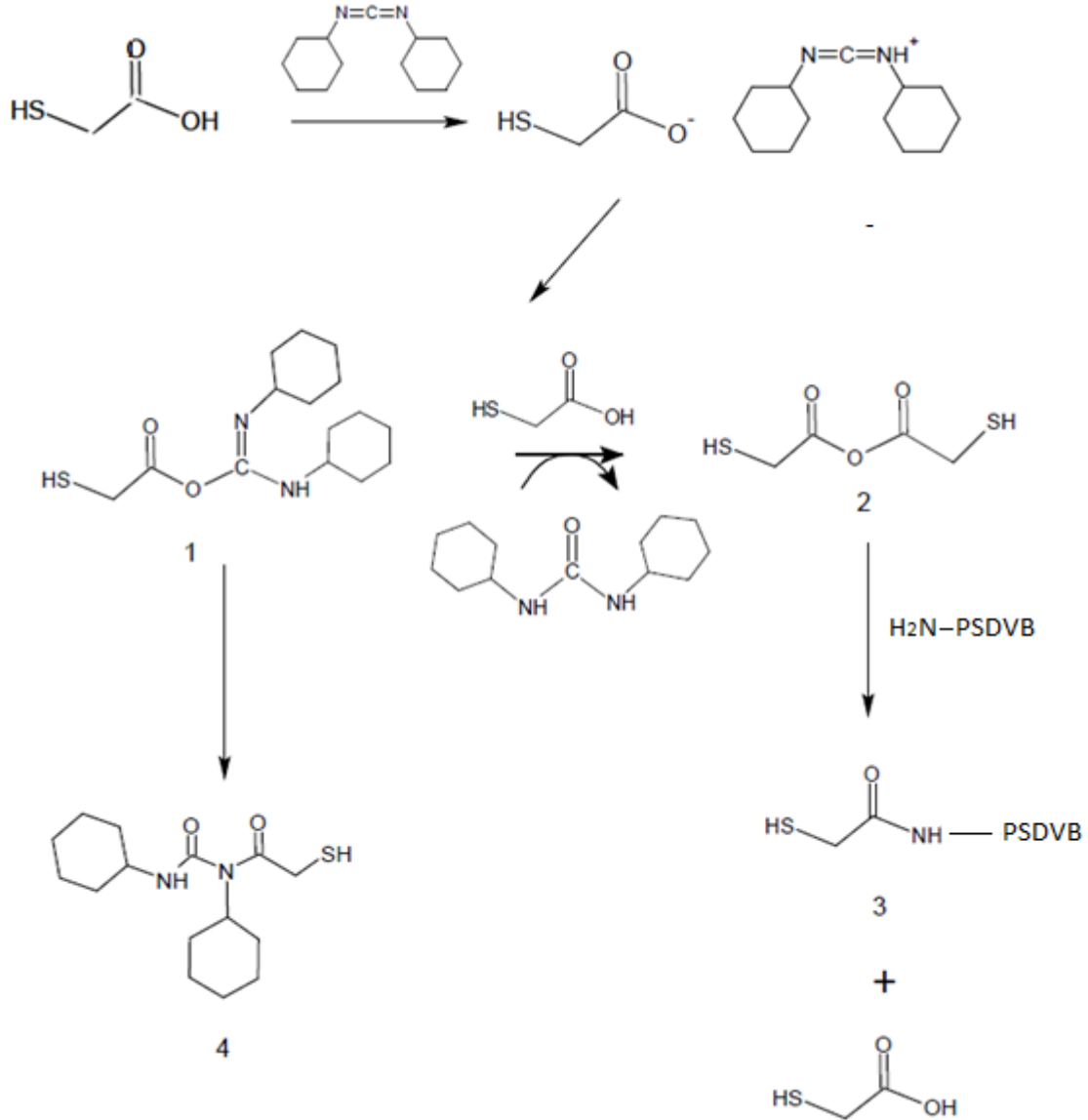
Şekil 3.2. PSDVB, NO₂-PSDVB ve NH₂-PSDVB'in FTIR spektrumları.



Şekil 3.3. Nitro grubunun amine indirgenmesinin zamanla değişiminin FTIR Spektrumları.

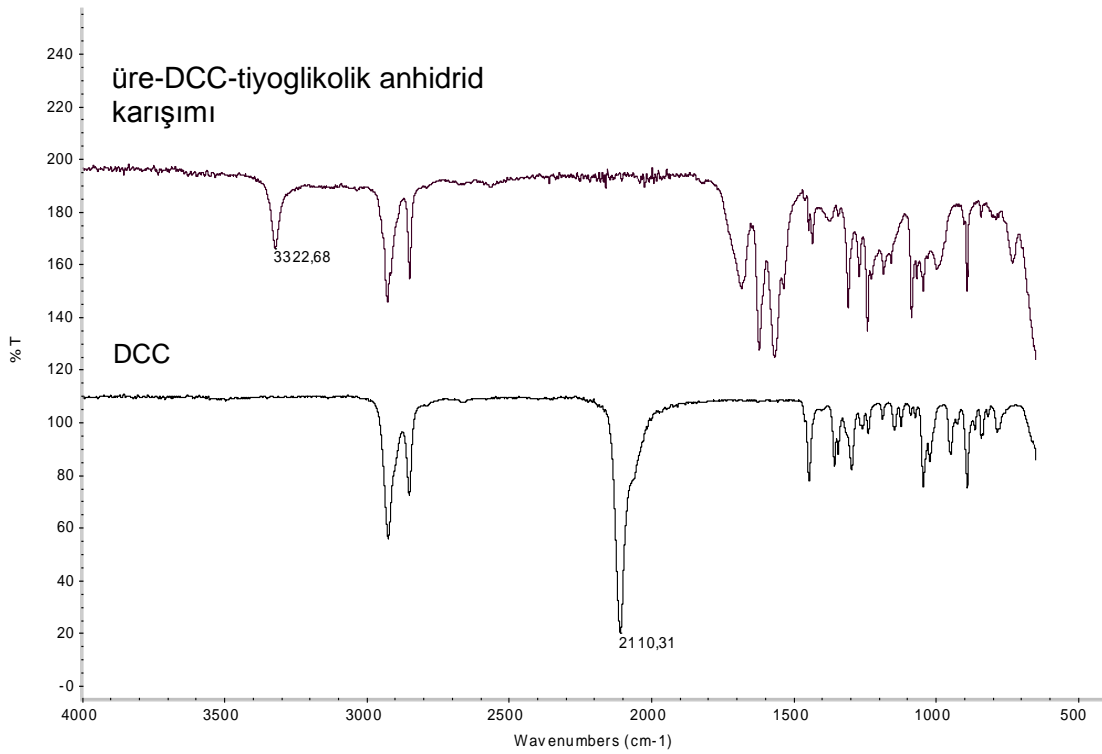
3.1.2. NH₂-PSDVB kürelerin TGAs ile tiyollenmesinin FTIR karakterizasyonu

NH₂-PSDVB kürelere amitleşme reaksiyonu üzerinden tiyoglikolik asit bağlanmıştır. Reaksiyonun mekanizmasının tiyoglikolik anhidrid oluşumu üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir (Şekil 3.4). DCC ve tiyoglikolik asit tepkimesi sonucunda aşağıdaki mekanizma üzerinden tiyoglikolik anhidrid ara ürünü sentezlenir (Rebek 1974). Reaksiyonda ilk olarak DCC ve tiyoglikolik asidin etkileşimi sonucu O-asilisoürea (1) ara ürünü oluşur. O-asilisoürea yeniden düzenlenerek 4 numaralı ürüne dönüşebilir. Bu dönüşümü en aza indirebilmek için dielektrik sabiti düşük olan dikloro metan veya kloroform gibi çözücüler kullanılmalıdır. Ortamda stokiyoimetriden fazla tiyoglikolik asit varsa tiyoglikolik anhidrid (2) ara ürünü oluşur (Sheehan 1955).



Şekil 3.4. HS-PSDVB kürelerinin sentezlenme mekanizması.

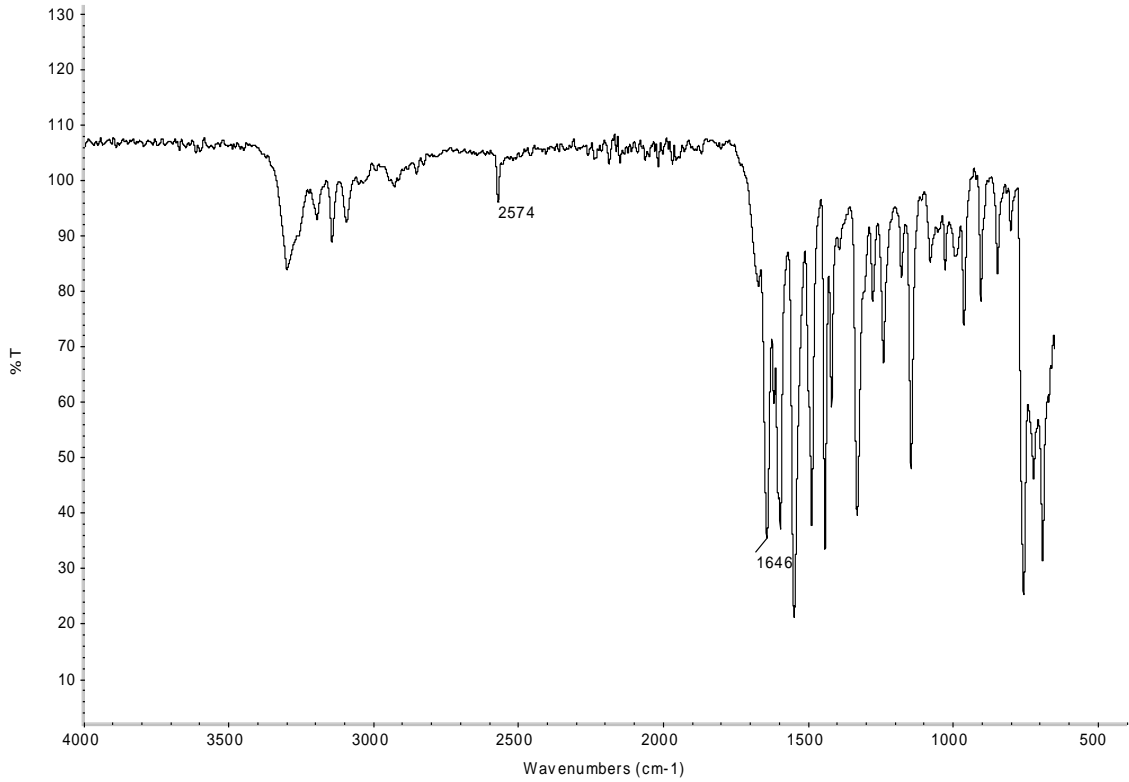
Bu çalışmada diklorometan çözücüsünde çözünmüş DCC'nin mol sayısının iki katı tiyoglikolik asit eklenip tiyoglikolik anhidrid (2) sentezi gerçekleştirilmiştir, Reaksiyon ortamında çözünürlüğü az olan üre-DCC, beyaz katı, süzülerek ayrılmıştır. Reaksiyonun bu aşamasında ortamdaki örnek için FTIR spektrumu, DCC'nin spektrumu (Şekil 3.5) ile karşılaştırıldığında DCC'nin tükenmesi sonucu 2110 cm^{-1} bandının tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. Çözünen Üre-DCC ve tiyoglikolik anhidrid karışımının olduğu düşünülen örneğin spektrumunda üre-DCC molekülünün amit hidrojeninin (R-NH-CO-NHR) gerilme bandı 3322 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aynı spektrumda tiyoglikolik asidin $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki karboksil bandının kaybolduğu gözlenmiştir. Diklorometan çözücüsündeki üre-DCC ve tiyoglikolik anhidrid karışımının GS-MS çalışması yapılmış, fakat, karışımda tiyoglikolik anhidrid oluşumu kolonda takılma olduğu düşünülen nedenle kanıtlanamamıştır.



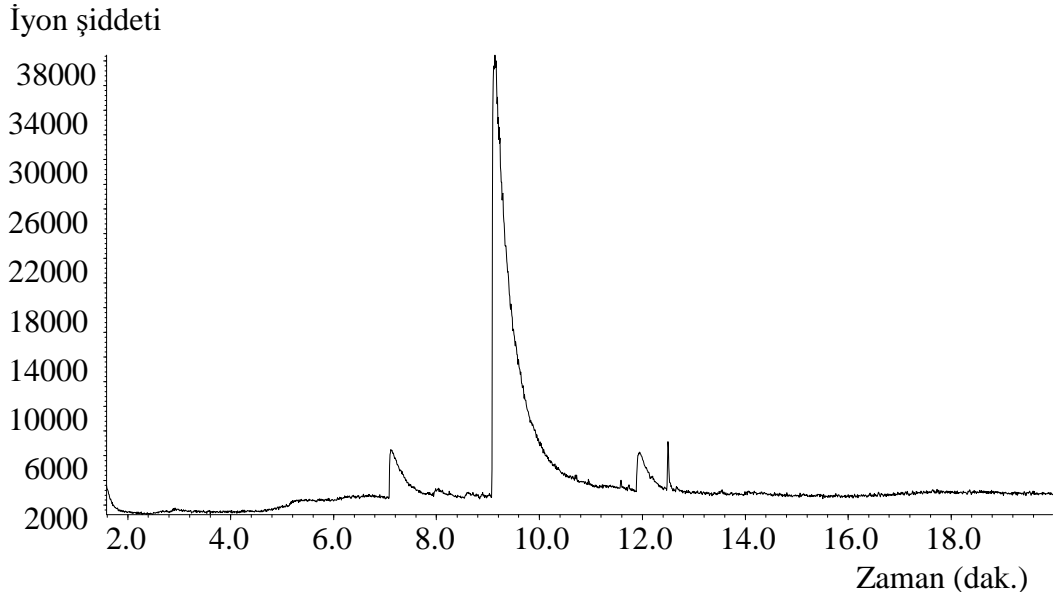
Şekil 3.5. DCC ve üre-DCC-tiyoglikolik anhidrid karışımının FT-IR spektrumu.

Diklorometan çözücüsündeki üre-DCC ve tiyoglikolik anhidrid karışımının aminler ile amidleşme reaksiyonu verme aktivitesini belirlemek için çözeltiye anilin (Ph-NH₂) eklenerek 2-merkaptacetanilid (Ph-NH-C=OCH₂SH) oluşumu test edilmiştir. Deneysel bölümde verildiği gibi izole edilen ürünün FT-IR ve GC-MS sonuçları kaydedilmiş ve şekil 3,6-3.7'de verilmiştir. Gaz kromatogramında gözlenen üç pikin

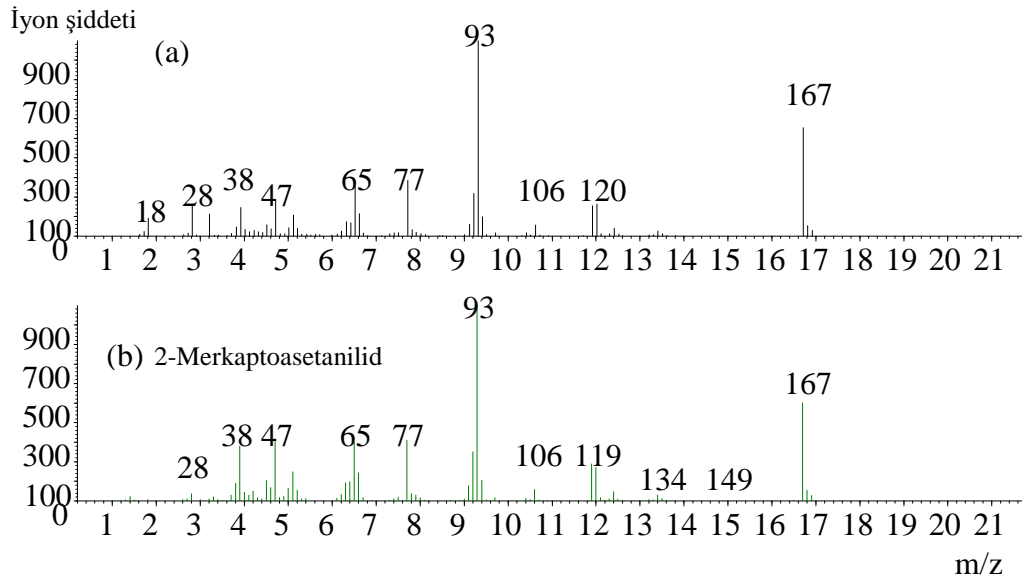
kütle spektrumları değerlendirildiğinde piklerin; sırasıyla anilin, 2-merkaptasetanilid (büyük pik) ve üre-DCC moleküllerine ait olduğu belirlenmiştir. GC kromatogramında gözlenen büyük pikin kütle spektrumu, kütle spektrometresinin (MS) kütüphanesindeki 2-merkaptasetanilide kütle spektrumu ile aynı çıkmıştır (Şekil 3.8). Sentezlenen 2-merkaptasetanilid molekülünün FTIR spektrumunda 2574 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen tiyol ($-S-H$) piki merkaptan bileşiklerine özgüdür (Tank, 2009). Ayrıca 1646 cm^{-1} amid karbonil bandı olup amidleşmeyi kanıtlamaktadır ve dolayısıyla hazırlanan reaktif karışımın aktivitesi kanıtlanmıştır.



Şekil 3.6. 2-merkaptolanilinid molekülünün FTIR spektrumu.



Şekil 3.7. 2-merkптоasetanilid sentez çalışmasında alınan GC kromatogramı.

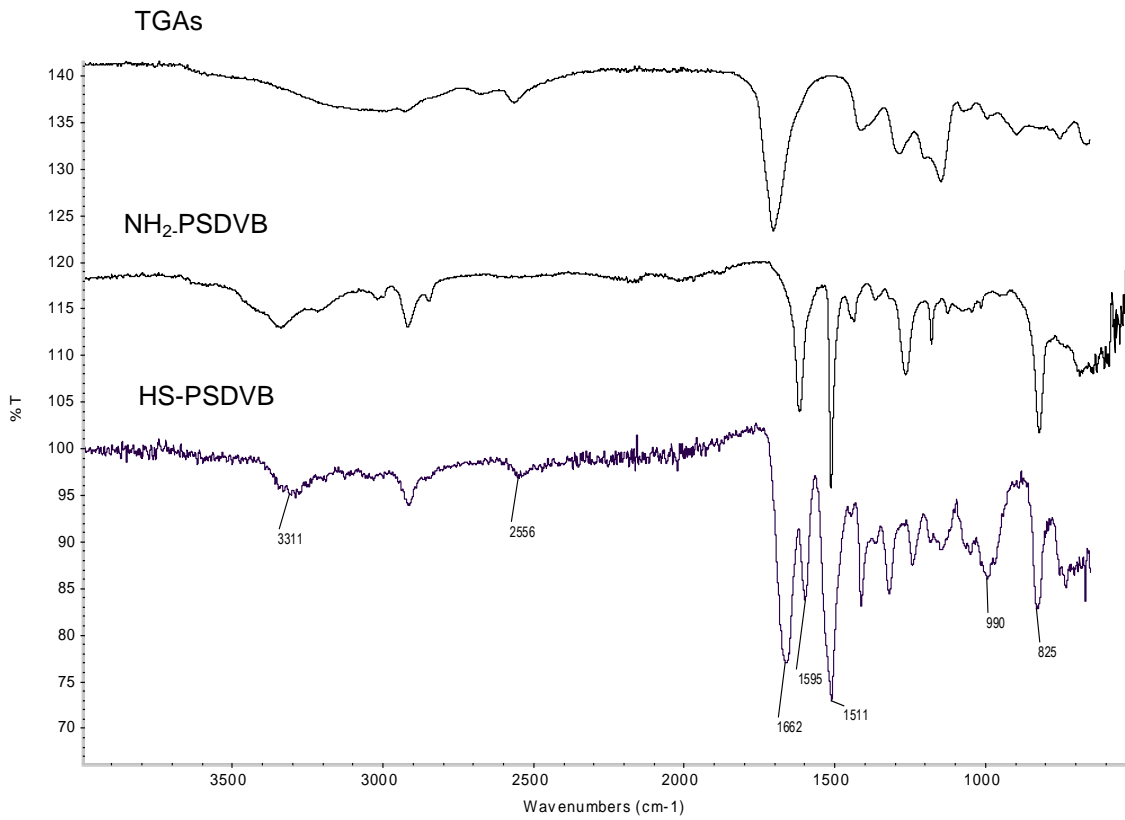


Şekil 3.8. (a) GC kromatogramında gözlenen büyük pikin, (b) 2-merkптоasetanilid'in, kütle spektrumu.

Amitleşme etkinliği kanıtlanan diklorometan çözücüsündeki üre-DCC/tiyoglikolik anhidrid karışımı kullanılarak NH_2 -PSDVB kürelerin amitleşme reaksiyonu gerçekleştirilip tiyol grubu takılmış küreler sentezlenmiştir (HS- CH_2CONH -PSDVB, kısaltması: HS-PSDVB), şekil 3.4 ürün (3).

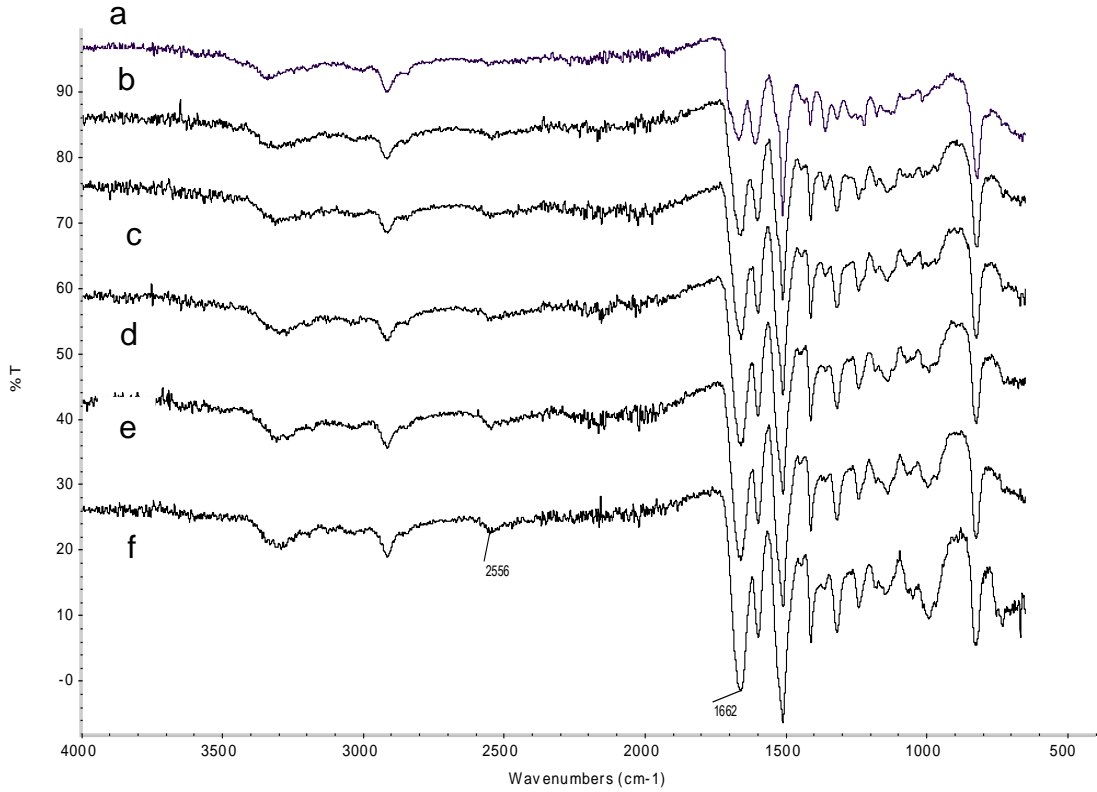
Şekil 3.9'da NH_2 -PSDVB, TGAs ve HS-PSDVB kürelerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumları karşılaştırdığımızda HS-PSDVB kürelerin spektrumunda

gözenen 2557 cm^{-1} bandı tiyol grubunun S-H gerilme bandı olup TGAs'in spektrumunda da gözlenmiştir. 1665 cm^{-1} bandı amid karbonilinin gerilme bandı olup aynı band 2-merkaptasetanilid spektrumunda da gözlenmiştir (Şekil 3.6). $\text{H}_2\text{N-PSDVB}$ örneğinin 3200 cm^{-1} amin ($-\text{NH}_2$) pikinin kaybolması ve bu bölgede 3310 cm^{-1} amid ($-\text{NH-C=O-}$) hidrojeninin gerilme bandının gözlenmesi amin gruplarının tiyoglikolamido gruplarına dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Philips ve Fritz (1978) yaptıkları çalışmada poli(stiren-ko-divinilbenzen) kopolimerine hidroksimetil ($-\text{CH}_2\text{OH}$) grubu takıp, tiyoglikolik asit ile esterleşme reaksiyonu yaparak $-\text{SH}$ grubu taşıyan polimerler sentezlemiş ve 2500 cm^{-1} dalga sayısında zayıf S-H gerilme titreşim bandını gözlemiştir. Çapraz bağlı polistiren polimerinin kloro-metilasyonu ve klor grubunun tiyoüre veya potasyum O,O-dimetil tiyonofosfat ile süstitüsüyonu reaksiyonları ile yapılan tiyolleme çalışmaları da literatürde verilmiştir (Tank 2009, Saha 2000, Ji 2006). Bu çalışmalarda da FTIR spektrumlarında 2560 cm^{-1} bandının belirlenmesi polimerlere tiyol S-H grubu takılmasının kanıtı olarak verilmiştir.



Şekil 3.9. PSNH_2 , TGAs ve sentezlenmiş HS-PSDVB in ATR-FTIR spektrumu.

NH₂-PSDVB kürelerin tiyollenmesinin zamanla değişimini izlemek için reaksiyon ortamından 2, 4, 20, 26 ve 40 saat zaman aralıklarında örnekler alınarak FTIR analizi yapılmıştır, şekil 3.10'da görüldüğü gibi zaman geçtikçe 2556 cm⁻¹ -S-H gerilme ve 1662 cm⁻¹ amid karbonilinin piklerinin şiddeti artmaktadır, reaksiyonun 26 saat sonra tamamlandığı, 72 saat sonra çekilmiş FTIR spektrumunda farklılıklar olmadığından ispat edilmiştir.

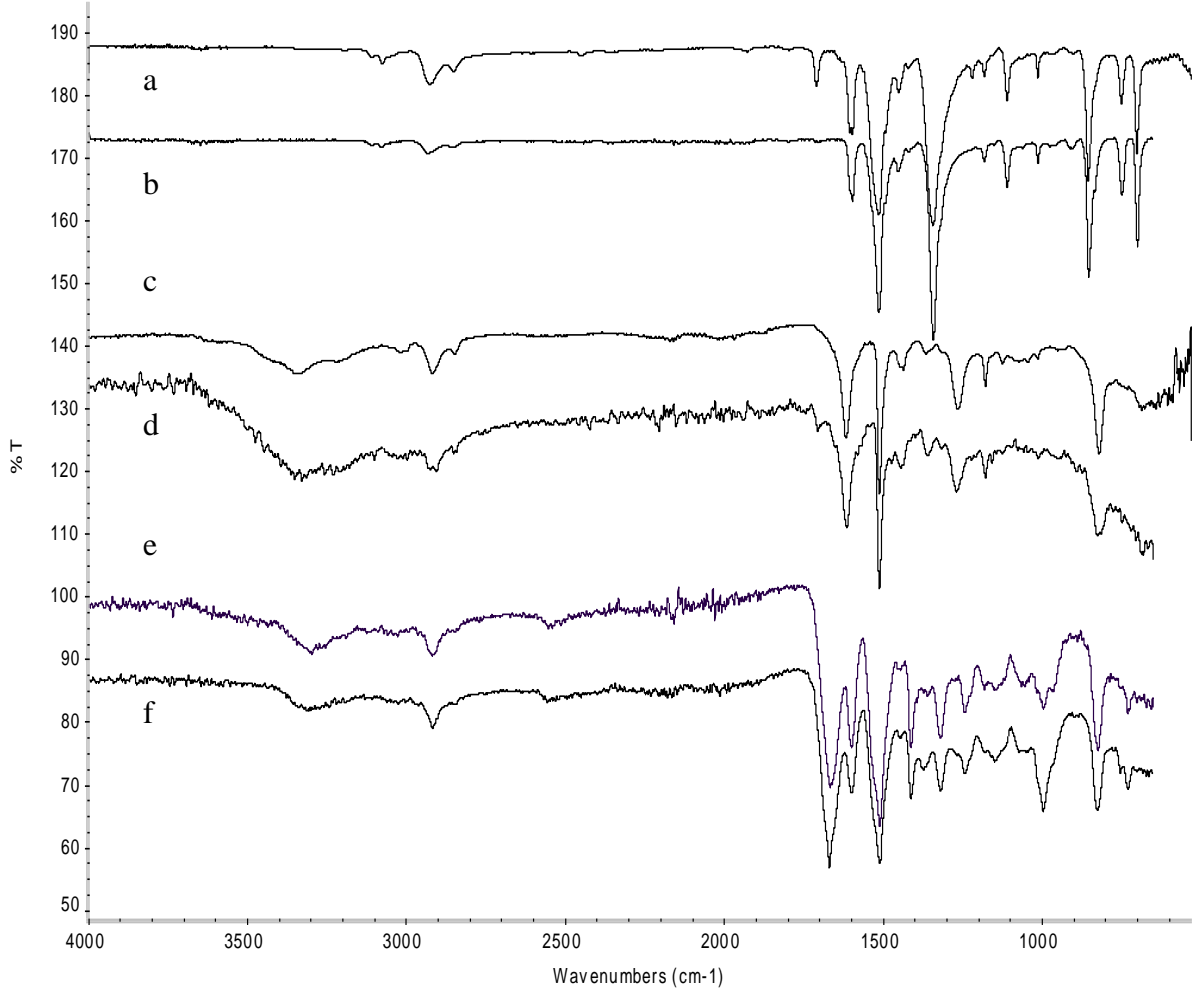


Şekil 3.10. (a), (b), (c), (d), (e), ve (f); 2, 4, 20, 26, 40 ve 72 saat zaman aralıklarında sentezlenen HS-PSDVB kürelerden alınan örneklerin FTIR spektrumları.

3.1.3. ¹H-NMR İncelenmesi

PSDVB, NO₂-PSDVB, H₂N-PSDV ve HS-PSDVB küreler çapraz bağlı olduğu için çözücülerde çözünmezler. Bu nedenle, yukarıda verilen çapraz bağlı kürelere uygulanan tüm kimyasal modifikasyon işlemleri çözünen PS polimerine uygulanıp FTIR ve ¹H-NMR çalışmaları yapılarak kimyasal yapıların açıklanmasına çalışılmıştır. Şekil 3.12'de nitrolama, amine indirgeme ve tiyolleme kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen çapraz bağlı kürelerin ve kimyasal modifiye PS polimerlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda görüldüğü gibi -NO₂, -NH₂ ve -NHC=OCH₂SH grupları takılan kürelerin ve çözünen PS örneklerin

spektrumları hemen hemen aynı pikleri vermiştir. Bu sonuç, $^1\text{H-NMR}$ çalışması yaparak yapının aydınlatılmasını desteklemiştir.



Şekil 3.11. (a) $\text{NO}_2\text{-PSDVB}$, (b) $\text{NO}_2\text{-PS}$, (c) $\text{NH}_2\text{-PSDVB}$ (d) $\text{NH}_2\text{-PS}$ (e) HS-PSDVB ve (f) HS-PS örneklerinin FTIR spektrumları.

Kimyasal modifikasyonun aydınlatılması için PS, $\text{NO}_2\text{-PS}$ ve $\text{H}_2\text{N-PS}$ çözümler örneklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları şekil 3.12'de verilmiştir, $\text{HS-CH}_2\text{C=OHN-PS}$ polimeri çözümlerde çözünmediği için $^1\text{H-NMR}$ kaydedilememiştir. Bu örneğin uygun bir çözümlerde çözünmemesinin nedeni zincirler arası disülfür (-S-S-) bağlarının oluşması sonucu çapraz bağlanma ile açıklanabilir. Nair ve grubu (1996) yaptıkları çalışmada hazırladıkları örneklerde aktif tiyol (-SH) gruplarının kükürt içeriğinden daha az olduğunu ve bunun nedeninin disülfür oluşumundan kaynaklandığını açıklamışlardır.

Çözünür PS, $\text{NO}_2\text{-PS}$ ve $\text{H}_2\text{N-PS}$ polimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları şekil 3.12'de verilmiştir. Polistirenin spektrumu incelendiğinde ana zincire ait alifatik metilen(-

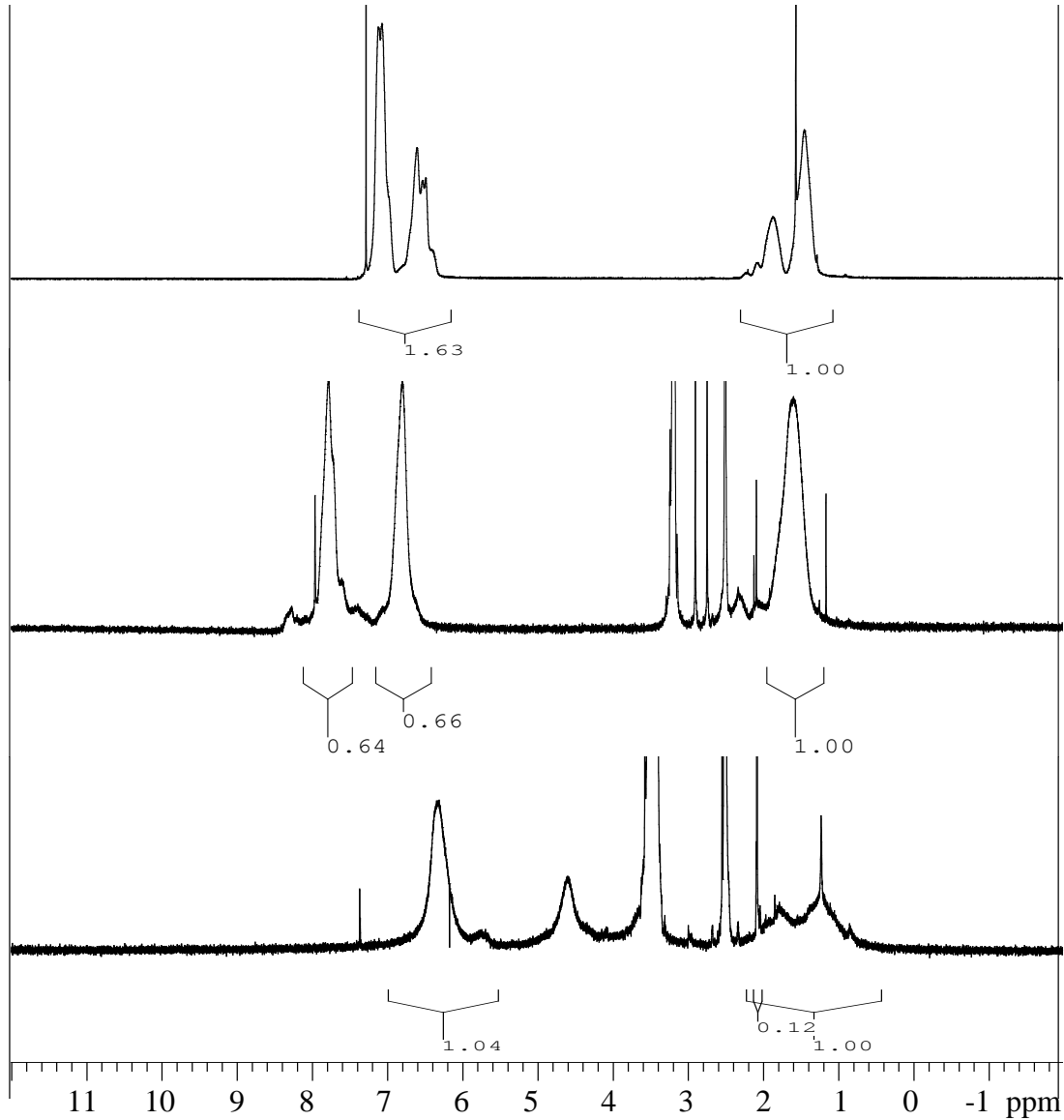
CH₂-) ve metin (-CH-) gruplarının pikleri sırasıyla 1,46 ve 1,88 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Polistirenin fenil yan grupların pikleri 6,57 ve 7,10 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Fenil grubunun 5 hidrojeninin pik alanı alifatik hidrojenlerin pik alanına oranı teorik olarak 1.67 olup, spektrumda 1.63 gibi yaklaşık bir değer bulunmuştur.

NO₂-PS polimerinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; ana zincirine ait alifatik metilen (-CH₂-) ve metin (-CH-) gruplarının piklerinin her ikisi de 1,63 ppm kimyasal kayma değerinde tek bir pik olarak çıkmıştır. 2,73 ve 2,33 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenen küçük piklerin ise çok az miktarda oluşan diğer –NO₂ süstitüsyon (meta-NO₂ ve orto-NO₂) türlerinden oluştuğu düşünülmektedir. Aromatik protonlar yapıda, –NO₂ gibi güçlü elektron çekici bir grup bulunmasından dolayı düşük alana kaymış 6,86 ve 7,80 ppm de iki farklı kimyasal kayma değerinde, eşit şiddette gözlenmiştir. 7,4 ve 8,3 ppm de çıkan piklerin ise çok az miktarda oluşan diğer –NO₂ süstitaüyon (meta-NO₂ ve orto-NO₂) türlerinden oluştuğu düşünülmektedir. Alkil gruplarının tek pik olarak 1,63 ppm kimyasal kayma değerinde, aromatik hidrojenlerin 6.86 ve 7.80 ppm kimyasal kayma değerinde eşit şiddette çıkması Philippides (1993) tarafından da belirlenmiş aromatik hidrojen pik alanlarının eşit olması nedeniyle nitrolamanın para-substitasyonu ile gerçekleştiği açıklanmıştır. Yapının integrasyon değerleri incelendiğinde, ana zincirdeki alkil grupların 3 adet hidrojen miktarı faktör olarak 1 alındığında (proton başına 0,33 faktör), aromatik yapıdaki 4 adet hidrojenin (ikişer ikişer) miktarı 0,64 ve 0,66 olur (Philippides 1993).

NH₂-PS polimerinin ¹H-NMR spektrumunda; ana zincire ait alifatik metilen (-CH₂-) ve metin (-CH-) protonlarının pikleri sırasıyla 1,24 ve 1,80 ppm kimyasal kayma değerlerinde, amin protonlarının pikleri ise 4,6 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Bütün aromatik protonların 6,33 ppm kimyasal kayma değerinde çıkmasını, yapıda elektron verici alkil ve amin gruplarının varlığı ile açıklayabiliriz. Integrasyon değerleri incelendiğinde; alifatik metilen (-CH₂-) ve metin (-CH-) hidrojenleri faktör olarak 0,88 alınırsa (0,12 değerinin safsızlıklardan geldiği düşünülür) buna göre aromatik yapıdaki 4 adet hidrojenin miktarı 1,17 olur fakat 1,04 olarak gözlenmiştir, bu fark integral alma noktalarının seçiminden

kaynaklanmış olabilir veya türelerin üzerindeki fenil gruplarının nitrolanması ve amine indirgenmesi verimindeki düşüşten kaynaklanabilir.

NMR çalışmasından elde edilen en önemli sonuç; çözünür polistirenin fenil grubunun nitrolanmanın para-konumundan olduğunu açıklamasıdır. Kimyasal modifiye ettiğimiz PSDVB kürelerin bölüm 3.2.3'te incelediğimiz katı prop daldırma-kütle spektroskopisi çalışmasında kürelerin ısısal bozunma ürünlerinin p-nitrostiren ve p-aminostiren olduğu belirlenmiştir. Bu iki sonuca göre, çapraz bağlı veya çözünür PS üzerinde yaptığımız kimyasal modifikasyonların aynı mekanizma ile yürüdüğü söylenebilir.

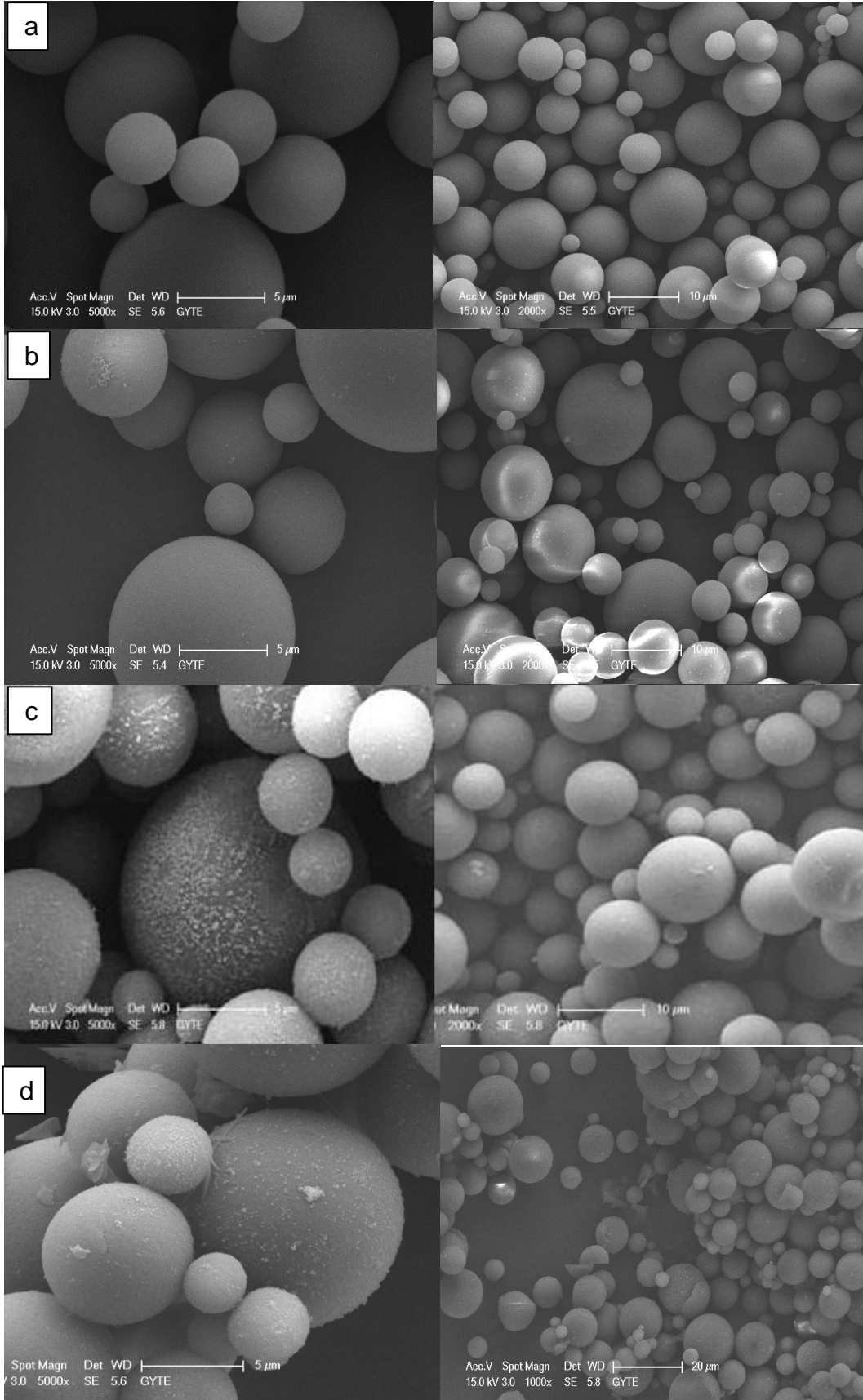


Şekil 3.12. PSDVB, NO₂-PSDVB ve NH₂-PSDVB'in ¹H-NMR analizi.

3.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

PSDVB, NO₂-PSDVB, H₂N-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin SEM görüntüleri kaydedilerek yoğun ve kimyasal modifikasyon sonucu küresel/yüzey yapılarında bozunmanın olup olmadığı incelenmiştir (Şekil 3.13) Orjinal PSDVB ve NO₂-PSDVB kürelerin elektron mikroskobu görüntüleri karşılaştırıldığında, ağırlıkça %99'luk HNO₃ kullanılarak yapılan nitrolama sonrası örneklerin küresel yapıları ve yüseyel topolojilerinde bozulma gözlenmemiştir. NO₂-PSDVB kürelerin -NO₂ gruplarının -NH₂ grubuna indirgeme işlemi sonrası elde edilen H₂N-PSDVB örneklerin küresel yapıları değişmemiştir, fakat yüzeylerinde küçük kabarmalar olduğu gözlenmiştir. Derişik HCl kullanılarak yapılan indirgeme deneylerinde kürelerin amin oluşumu arttıkça şiştiği (-NH₃⁺Cl⁻, oluşumu nedeniyle) gözlenmiştir. Bu durum polimer zincir hareketliliğine neden olup yüzey topolojisinde değişime neden olduğu düşünülebilir.

Son olarak, tiyollenmiş HS-PSDVB kürelerin X5000 ve X1000 büyütme oranlarında verilen SEM görüntüleri incelendiğinde; küresel geometrisinde değişiklik olmadığı, H₂N-PSDVB kürelerde gözlenen küçük yüzey kabarmaların aynen korunduğu gözlenmiştir. HS-PSDVB kürelerin görüntülerinde izlenen safsızlıklar yıkamalar uygulanarak giderilmiştir.



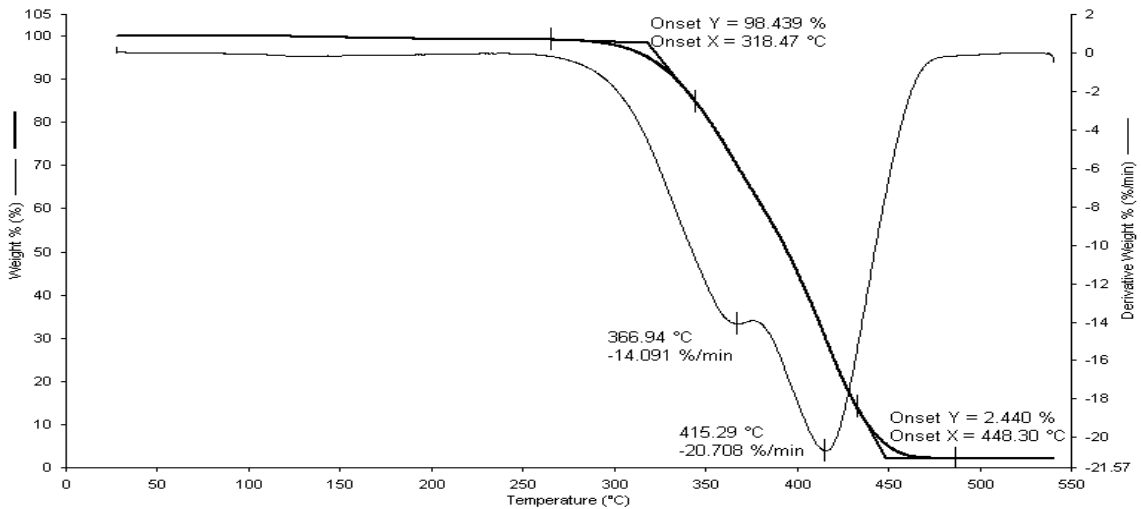
Şekil 3.13. (a) PSDVB, (b) NO₂-PSDVB, (c) NH₂-PSDVB ve (d) HS-PSDVB kürelerin SEM görüntüleri.

3.2. Isısal Karakterizasyon

PSDVB, NO₂-PSDVB, H₂N-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin ısısal özellikleri TGA, DSC ve DIP-MS çalışmaları yapılarak incelenmiştir. TGA analiz sonuçları DIP-MS sonuçları ile birlikte verilerek TGA termogramlarındaki örneklerin 400 °C sıcaklığa kadar ısıtılması sonucu oluşan kütle kaybı basamaklarında hangi ısısal bozunma ürünlerinin oluşabileceği açıklanmaya çalışılmıştır.

3.2.1. PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları

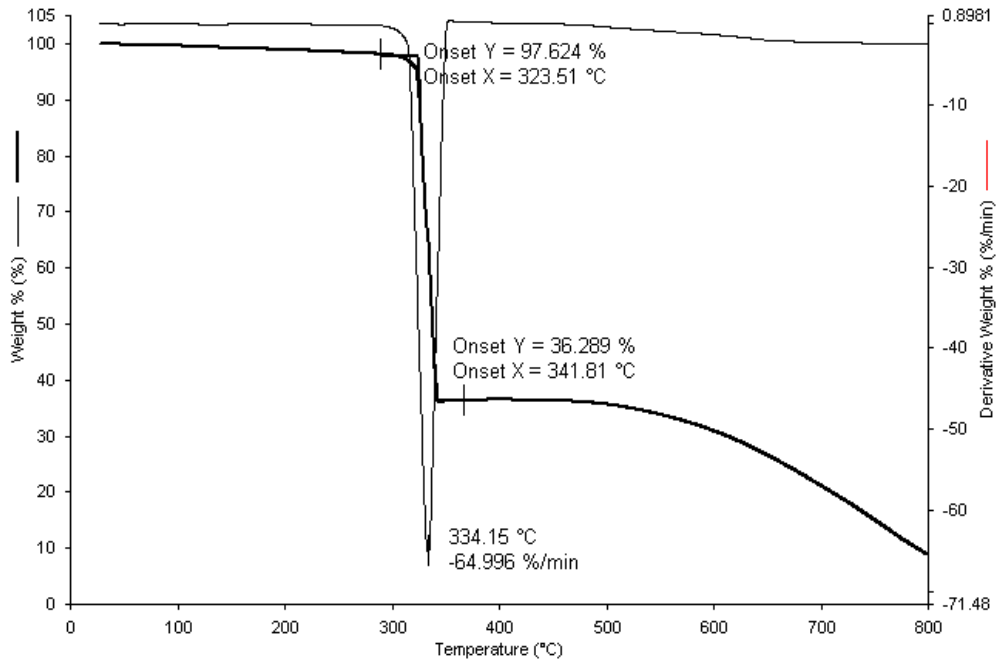
PSDVB kürelerin ısısal kararlılığı 30-800 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde TGA termogramları kaydedilerek belirlenmiş ve şekil 3.14'te verilmiştir, şekilde görüldüğü gibi PS-DVB de tek bir bozunma basamağı gözlenmiştir (eğim farkından kaynaklanan ve türev grafiğindeki omuz dikkate alınmazsa), ısısal bozunma 318 °C sıcaklıkta başlayıp yaklaşık %98 ağırlık kaybı vererek 448 °C sıcaklıkta sonlanmıştır. İki ayrı eğim ile gerçekleşen kütle kaybı, türev eğrisinde 367 °C ve 415 °C sıcaklıklarda iki ayrı bozunma hız maksimumu vermiştir. Li ve arkadaşları (2001) stiren-divinilbenzen kopolimerlerini hazırlayarak ısısal özelliklerini TGA termogramlarını çekerek incelemişler ve kopolimerlerin tek basamaklı ısısal bozunma termogramı verdiklerini, DVB oranı arttıkça ısısal kararlılığın arttığını belirlemişlerdir.



Şekil 3.14. PS-DVB in TGA-DTG termogramları.

3.2.2. NO₂-PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları

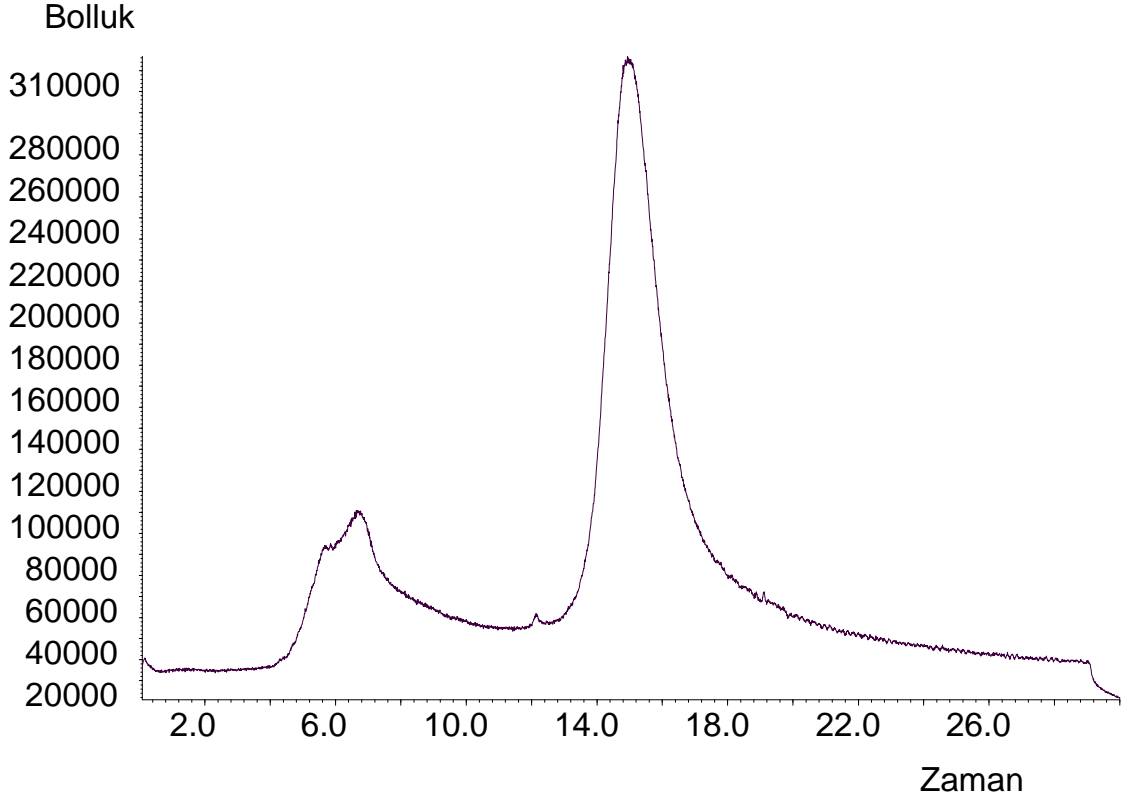
NO₂-PSDVB kürelerin TGA termogramı şekil 3.15'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi NO₂-PSDVB küreler iki basamaklı ağırlık kaybı veren bozunma termogramı vermiştir. Birinci basamak bozunma 323 °C sıcaklıkta başlayıp yaklaşık %64 ağırlık kaybı vererek 341 °C sıcaklıkta sonlanmıştır. Birinci basamak bozunmadan geriye kalan yapıların ısısal bozunması ikinci basamak olarak yaklaşık 500 °C sıcaklıkta başlamıştır ve 800 °C sıcaklığa kadar sürdürülen ısıtma sonucu geriye yaklaşık %10 madde kalmıştır. Dik bir eğim veren birinci basamak bozunmanın maksimum bozunma hızı DTA eğrisinden 65 %/dak. olduğu ve 334 °C sıcaklıkta gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 3.15. NO₂-PSDVB kürelerin TGA termogramı.

Birinci basamak bozunmanın oldukça dik bir eğim vermesi NO₂-PSDVB kürelerin karakteristik ısısal bozunma ürünleri verdiğini belirtmektedir. Bu ısısal bozunma ürünlerinin neler olabileceğini belirlemek için “Doğrudan Daldırmalı Prob-Kütle spektrometresi” (DIP-MS) çalışması yapılmıştır. Yaklaşık 1 mg NO₂-PSDVB örnek DIP-MS spektrometrenin probuna yerleştirilip $1,5 \times 10^{-5}$ Torr basınç altında 2 dakika bekletilip 30 °C/dak ısıtma hızında 400 °C sıcaklığa ısıtılarak 10 dakika izotermal bekletilmiştir. Bu ısıtma programı uygulanırken açığa çıkan ısısal bozunma ürünleri kütle dedektörü tarafından belirlenerek toplam iyon kromatogramından çizilmiştir.

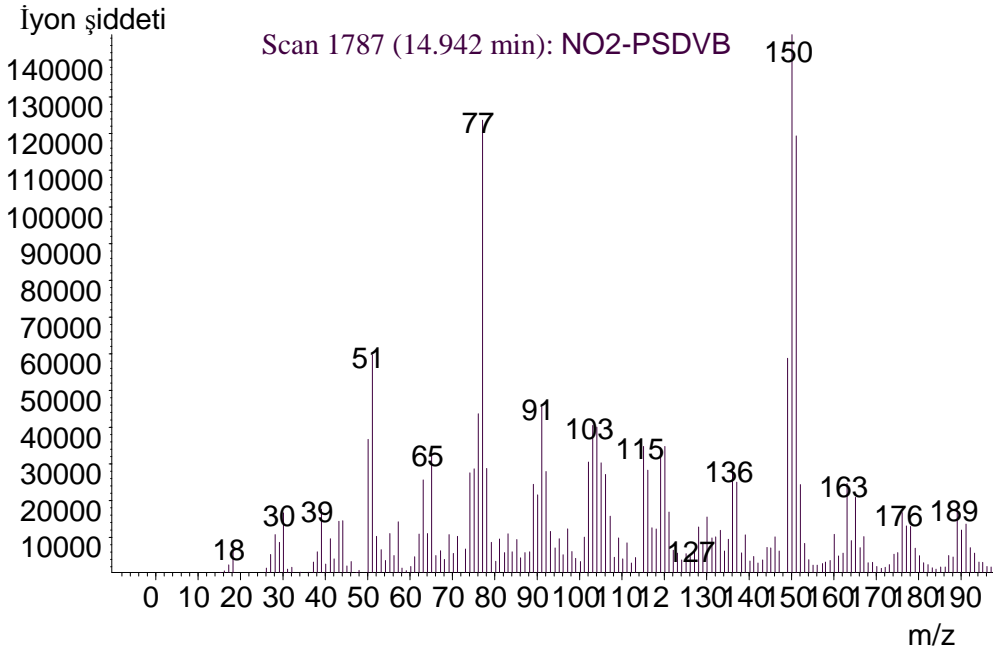
NO₂-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramı şekil 3.16'da verilmiştir. TIC'da 4-10 dakika arası gözlenen pik polimerin yapısında olan uçucu moleküllerden kaynaklanmaktadır. 12-26 dakika arası gözlenen toplam iyon piki NO₂-PSDVB polimerinin ısıl bozunma sonucu oluşan moleküllerin pikidir.



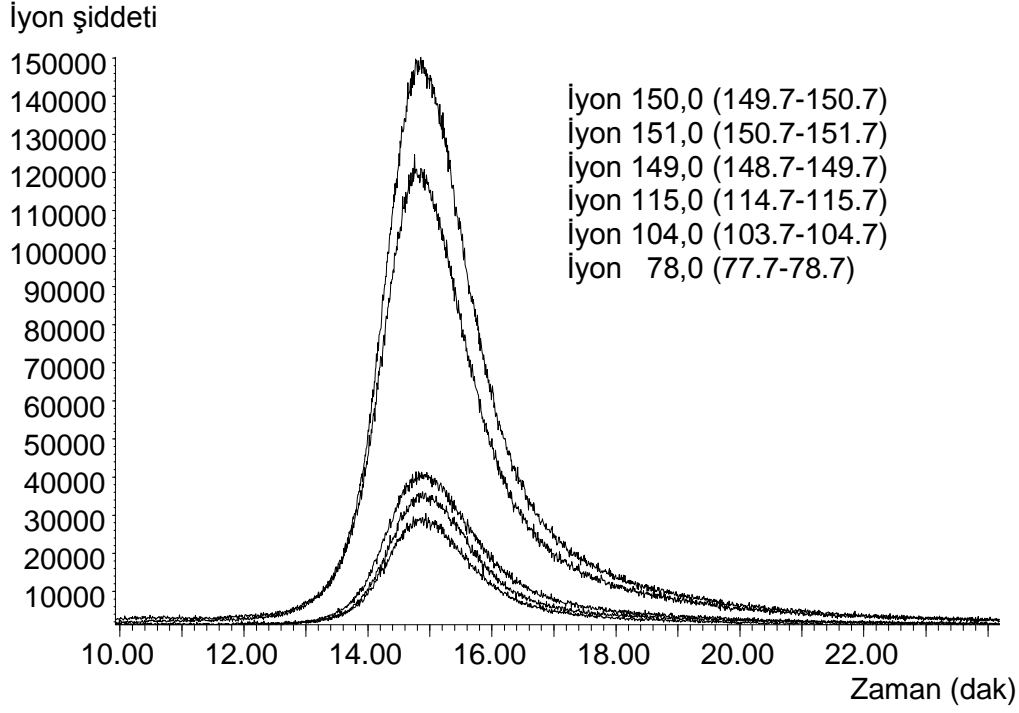
Şekil 3.16. Katı Prob-MS'den alınmış NO₂-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramı.

Bu pikin 15. dakikasında belirlenen iyonların toplam kütle spektrumu o süre ve sıcaklıkta ısıl bozunma sonucu oluşan moleküllerin ve fraksiyonlarının piklerinden oluşmaktadır (Şekil 3.17), Kütle spektrumunda 149-150-151 nolu kütle iyon pikleri sırasıyla p-nitrostiren (M⁺), 1-etil,4-nitrobenzen (M-1)⁺ ve 1-etil,4-nitrobenzen (M⁺) iyon pikleri olduğu düşünülmektedir. TIC'da oluşturan iyonların neler olabileceği iyon ekstraksiyonu yapılarak değerlendirilebilir. 10-24 zaman aralığında oluşan iyonların ekstraksiyonu ile elde edilen iyon dağılım grafiği şekil 3.18'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi kütlesi 150, 151 ve 149 olan iyonların kesri fazladır (grafik altında kalan alan en fazla olduğu için) ve polimerin 400 °C sıcaklığa ısıtılmasında en çok oluşan moleküllerden kaynaklanmadır. İyon ekstraksiyon grafiğinde 104 (M⁺) kütleli iyon stirenin molekül iyonundan, 78 (M⁺) benzen molekülünün iyonundan kaynaklanmaktadır. 115 kütleli dördüncü kütle

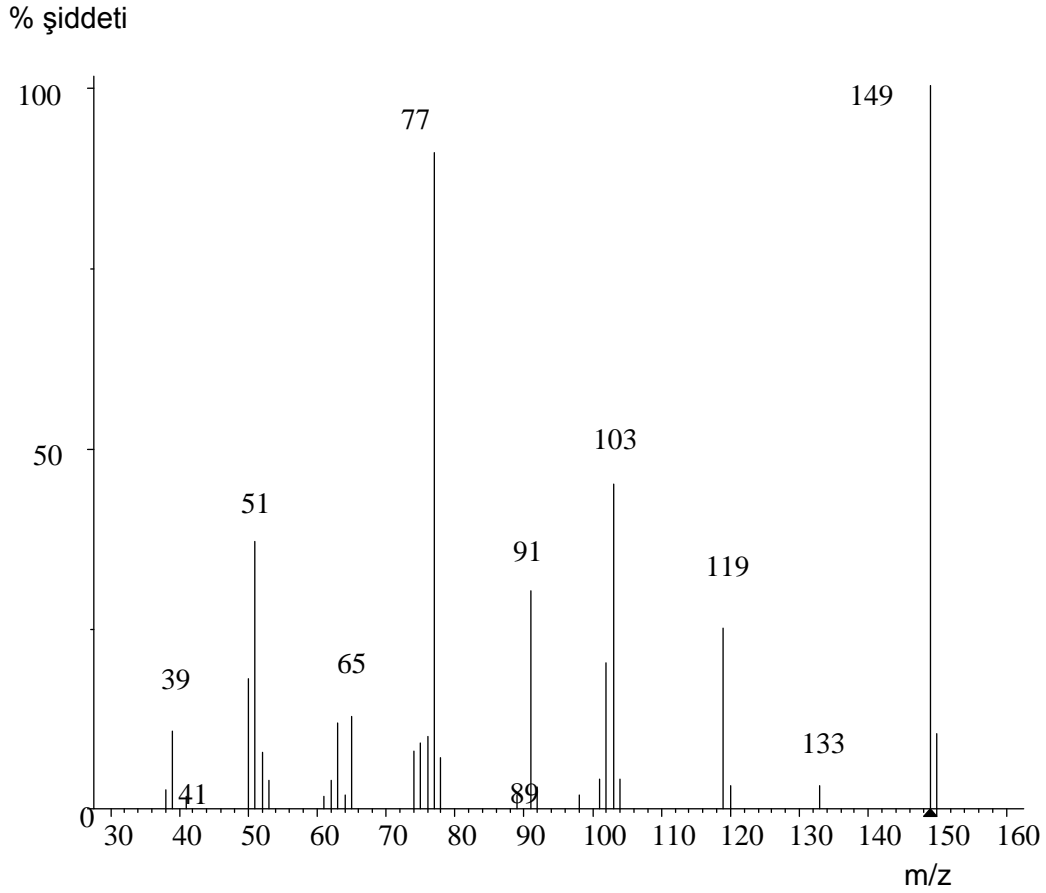
yeniden düzenlenme ile oluştuğu için henüz tanımlanamamıştır. Toplam iyon kromatogramından 15. dakikada elde edilen kütle spektrumu çoğunlukla p-nitrostiren, 1-etil,4-nitrobenzen ve stiren moleküllerinin kütle spektrumlarının toplamından oluştuğu düşünülmektedir, kesri az olan 115, 136, 163, 176 ve 189 gibi ısıl bozunma veya ana ürünlerin frakmentleri de kütle spektrumunun içinde yer almaktadır. p-nitrostiren, 1-etil,4-nitrobenzen ve stiren moleküllerinin kütle spektrumları şekil 3.20 ve 3.21’de verilmiştir, bu kütle spektrumlarının toplamı TIC’den 15. dakikasında analiz edilen kütle spektrumunu oluşturabilir. TGA termogramındaki birinci basamak bozunma DIP-MS sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Fakat, TGA deneyleri laboratuvar basıncında gerçekleştirilir, belirli bir ısıtma hızında ısıtılan örnekte ısıl bozunma sonucu oluşan ürünler (uçucu ise) ortamdaki azot gazı akışı ile uzaklaşır. DIP-MS çalışmasında ısıtma programı $1,5 \times 10^{-5}$ Torr gibi düşük basınçta yapılır ve ısıl bozunma ürünleri geriye kalan yapıdan düşük basınçta daha kolay uzaklaşır. Bu farklılık polimerlerin bozunma ürün dağılımını değiştirir, ileride yapacağımız çalışma ile TGA ürünleri bir tuzakta toplanıp GC-MS çalışması yapılarak, sentezlediğimiz polimerlerin ısıl bozunma ürünleri net olarak belirlenecektir



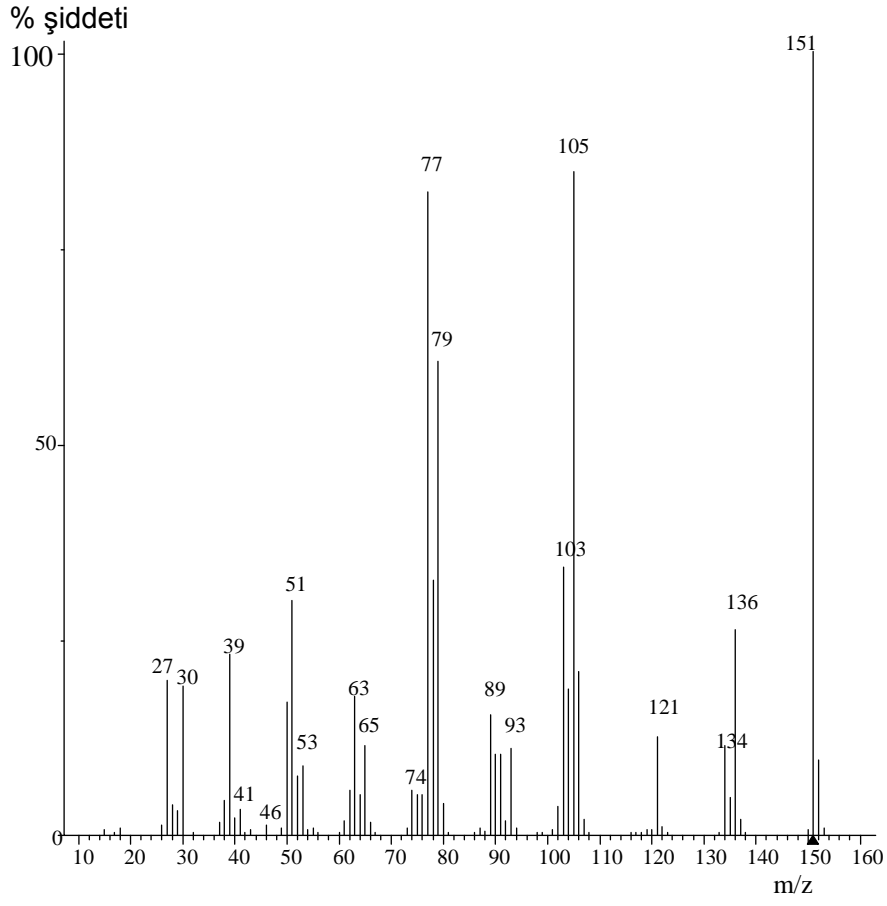
Şekil 3.17. NO₂-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramından 15. dakikada elde edilen kütle spektrumu.



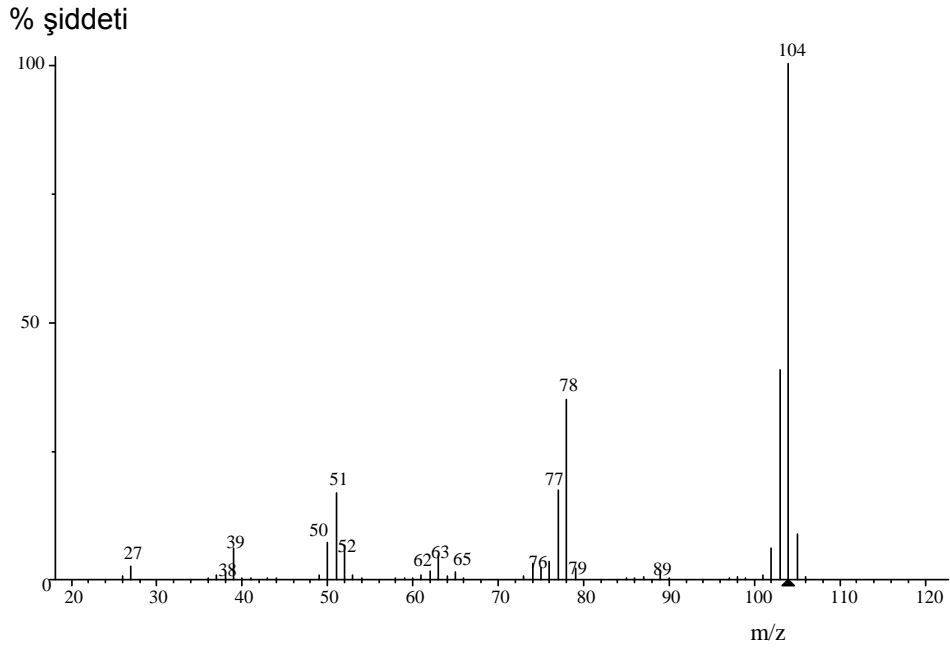
Şekil 3.18. NO₂-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramından 10-24 dak aralığında ekstrakte edilen iyonların dağılım grafiği.



Şekil 3.19. p-nitrostiren molekülünün kütle spektrumu.



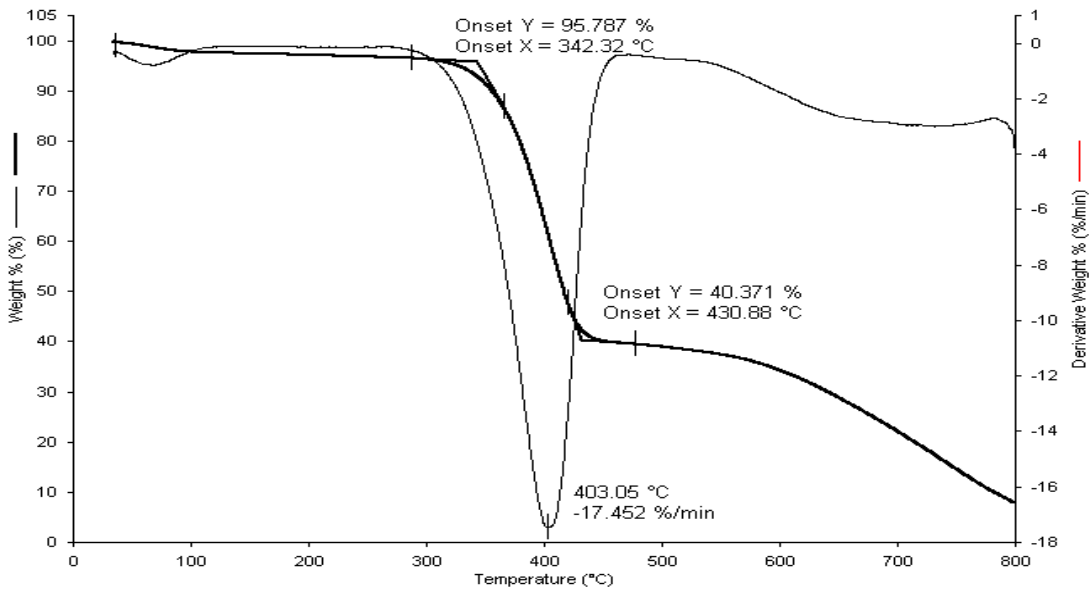
Şekil 3.20. 1-etil,4-nitrobenzen molekülünün kütle spektrumu.



Şekil 3.21. Stiren molekülünün kütle spektrumu.

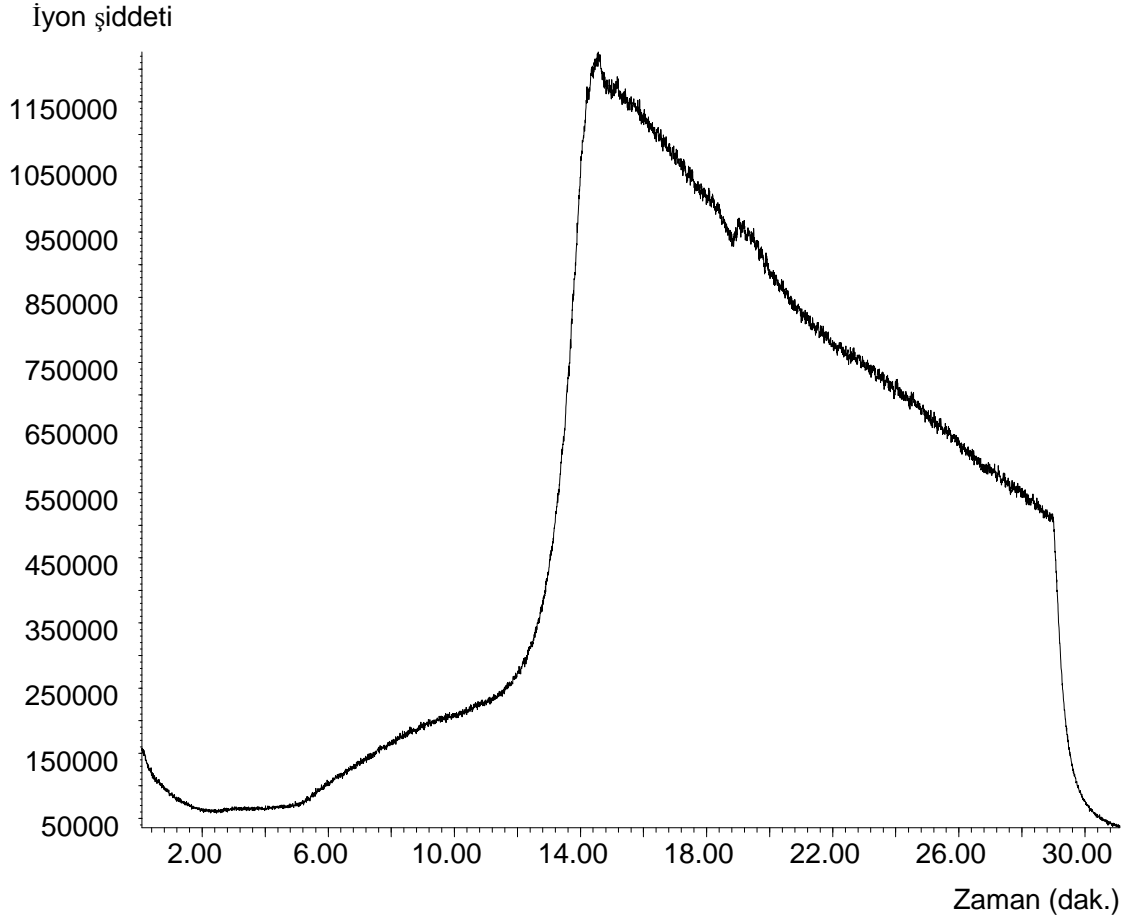
3.2.3. NH₂-PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları

NH₂-PSDVB kürelerin TGA termogramı şekil 3.22'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi NH₂-PSDVB küreler iki basamaklı ağırlık kaybı veren bozunma termogramı vermiştir. Birinci basamak bozunma 342 °C sıcaklıkta başlayıp yaklaşık %60 ağırlık kaybı vererek 430 °C sıcaklıkta sonlanmıştır. Birinci basamak bozunmadan geriye kalan yapıların ısısal bozunması ikinci basamak olarak yaklaşık 500 °C sıcaklıkta başlamıştır ve 800 °C sıcaklığa kadar ısıtma sonucu geriye yaklaşık %10 madde kalmıştır. Birinci basamak ısısal bozunma ürünlerin neler olabileceğini belirlemek için "Doğrudan Daldırmalı Prob-Kütle spektrometresi" (DIP-MS) çalışması yapılmıştır. NO₂-PSDVB örneğine uygulanan deneysel koşullar NH₂-PSDVB örneği için de uygulanmış ve elde edilen toplam iyon kromatogramı şekil 3.23'te verilmiştir.



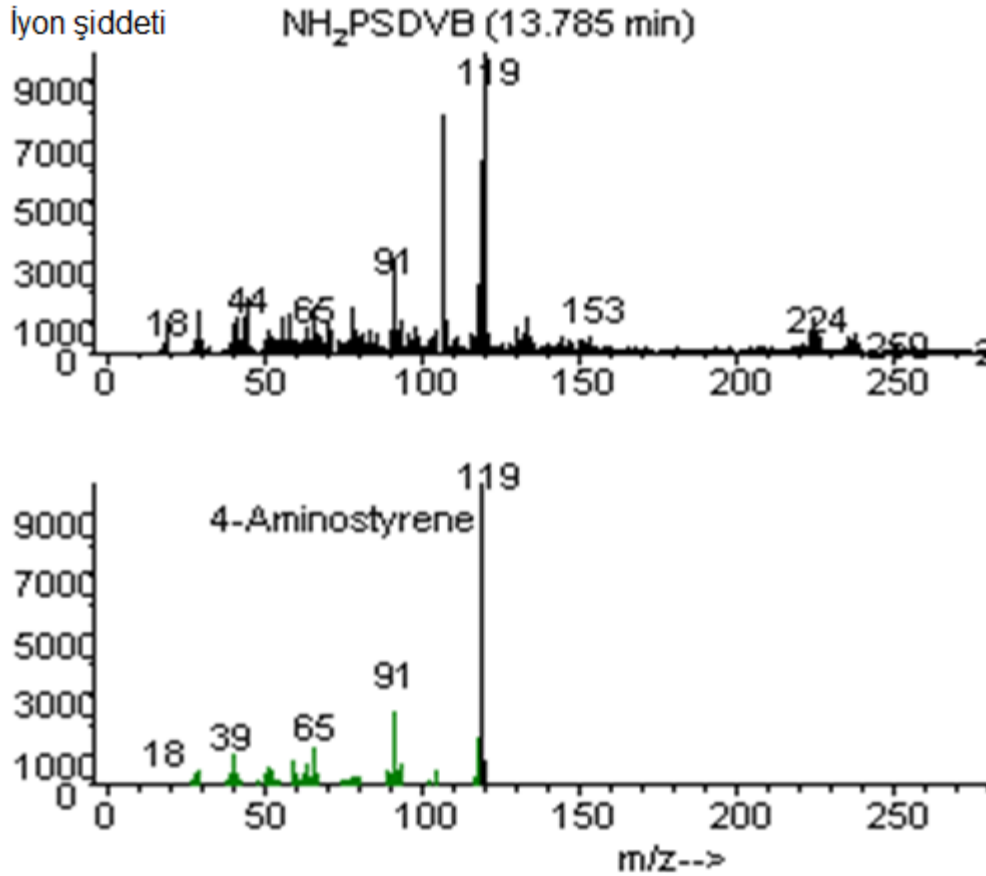
Şekil 3.22. NH₂-PSDVB kürelerin TGA termogramı.

TIC'da 11-30 dak arası gözlenen toplam iyon akımı grafiği NH₂-PSDVB polimerinin ısısal bozunma sonucu oluşan moleküllerin oluşturduğu iyonlardan kaynaklanmaktadır. TIC'in herhangi bir anına karşın gelen kütle spektrumu sistem tarafından kaydedilmiştir ve bu kütle spektrumu o anda oluşan ürünlerin iyon kütle piklerini içerir.



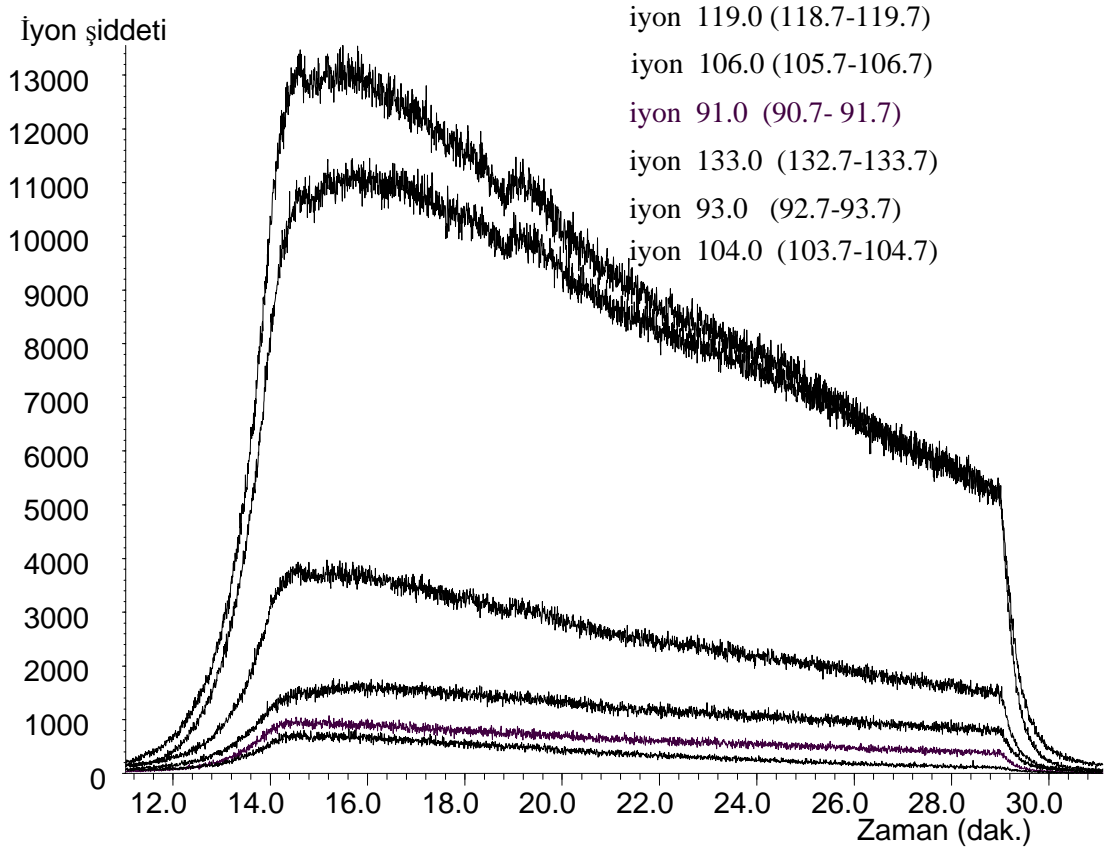
Şekil 3.23. NH₂-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramı.

NH₂-PSDVB örneğinin 13.785 dakikasında belirlenmiş kütle grafiği şekil 3.24'te verilmiştir. Bu kütle spektrumu DIP-MS sisteminin kütüphanesindeki kütle spektrumları ile karşılaştırıldığında 4-aminostiren'in kütle spektrumu ile uyumlu çıkmıştır. Bu sonuç, NH₂-PSDVB polimerinin ısısal bozunma sonucu depolimerizasyon reaksiyonu ile 4-aminostiren monomerine dönüştüğünü açıklamaktadır.



Şekil 3.24. NH₂-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramından 13,866. dakikada elde edilen ve 4-aminostiren molekülünün kütle spektrumu.

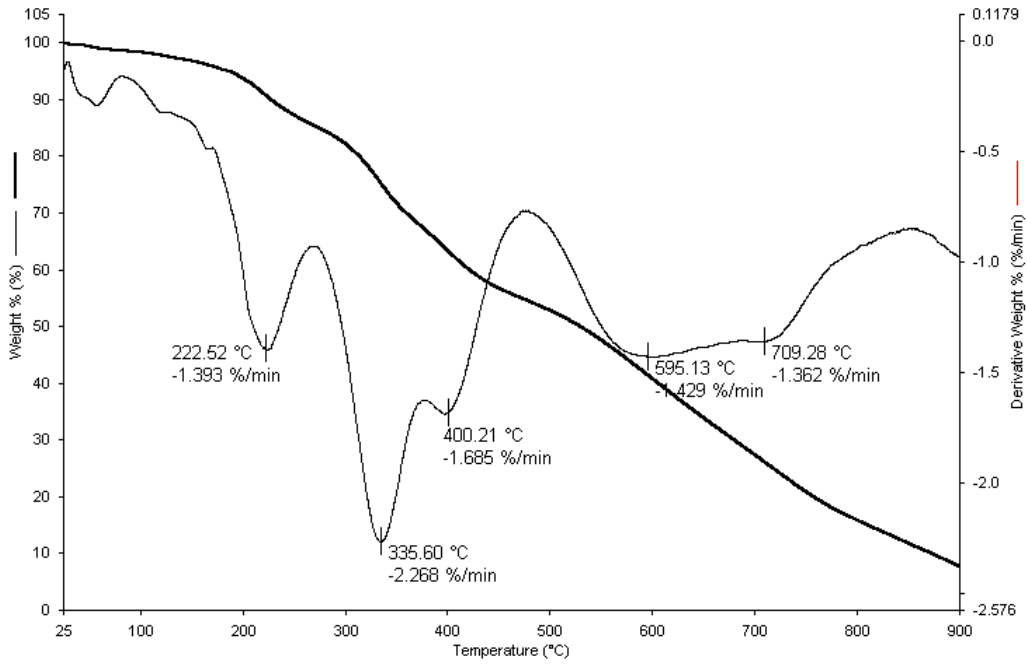
13.785 dakika için verilen kütle spektrumunda gözlenen 106 piki ısısal bozunmada başka ürünlerin'de oluştuğunu göstermektedir. Bu ürünleri belirlemek için TIC'ı oluşturan iyonların ekstraksiyonu yapılarak değerlendirilebilir. 10-30 dak. zaman aralığında oluşan iyonların ekstraksiyonu ile elde edilen iyon dağılım grafiği şekil 3.25'te verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi kütlesi 119, 106 olan iyonların kesri fazladır ve polimerin 400 °C sıcaklığa ısıtılmasında en çok oluşan moleküllerden kaynaklanmaktadır. 119 (M⁺) kütleli iyonun 4-aminostiren molekülü olduğu belirlenmiştir, 106 (M-1)⁺ p-amino-toluen olduğu düşünülmektedir. Az oluşan diğer iyonların; 91 (M-1)⁺ toluen, 133 fraksiyonu (119+14 (CH₂))⁺, 93 (M⁺) anilin ve 104 (M⁺) stiren molekülünün iyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu önerilen moleküller NH₂-PSDVB polimerinin yapısı değerlendirilerek önerilmiştir. NH₂-PSDVB polimerinin TGA koşullarında bozunması ile elde edilecek ürünler bir tuzakta toplanarak GC-MS çalışması yapılarak ısısal bozunma ürünleri net belirlenip DIP-MS sonuçları ile karşılaştırılacaktır.



Şekil 3.25. NH₂-PSDVB örneğinin TIC grafiğinden 10-30 dak aralığında ekstrakte edilen iyonların dağılım grafiği.

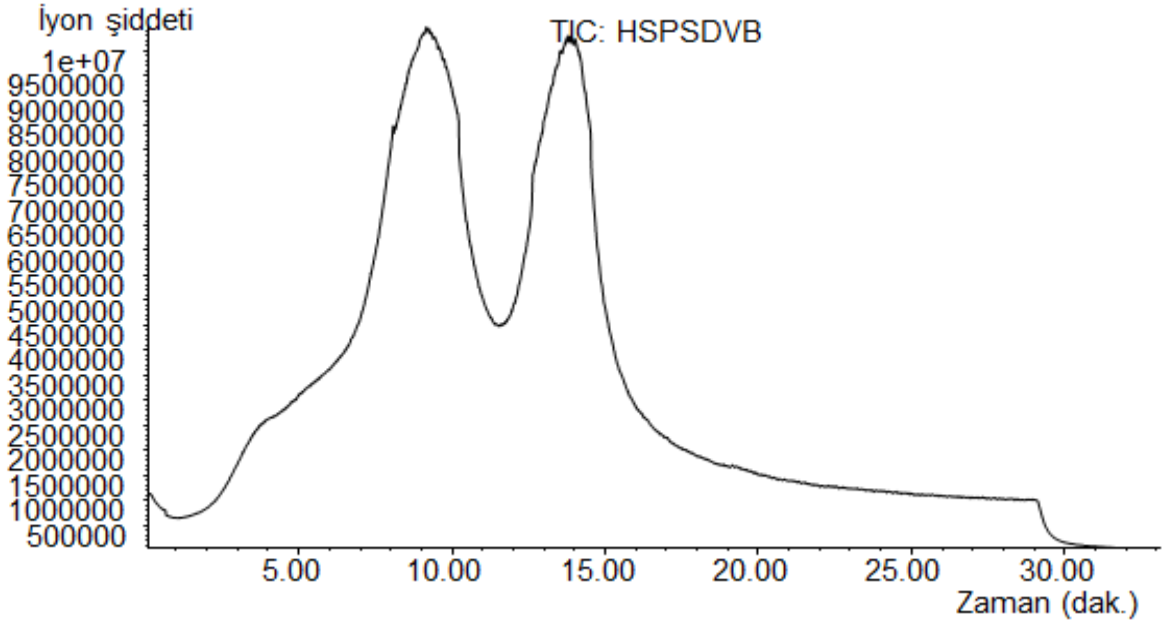
3.2.4. HS-PSDVB kürelerin TGA ve DIP-MS sonuçları

HS-PSDVB kürelerin TGA termogramı şekil 3.26'da verilmiştir. HS-PSDVB küreler birbiri ile örtüşen dört basamaklı ağırlık katbı veren bozunma termogramı vermiştir. Bu ağırlık kaybı basamaklarının maksimum bozunma hızı gösterdiği sıcaklıklar türev eğrisinden 222, 335, 400 ve 595 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C sıcaklığa kadar ısıtma sonucu geriye yaklaşık %10 madde kalmıştır. 400 °C sıcaklığa kadar ısıtma sonucu ısıl bozunma ürünlerin neler olabileceğini belirlemek için "Doğrudan Daldırmalı Prob-Kütle spektrometresi" (DIP-MS) çalışması yapılmıştır. NO₂-PSDVB örneğine uygulanan deneysel koşullar HS-PSDVB örneği için de uygulanmış ve elde edilecek toplam iyon kromatogramı şekil 3.27'de verilmiştir. TIC'da 5-30 dakika arası gözlenen toplam iyon akımı grafiği HS-PSDVB polimerinin ısıl bozunma sonucu oluşan moleküllerin oluşturduğu iyonlardan kaynaklanmaktadır.



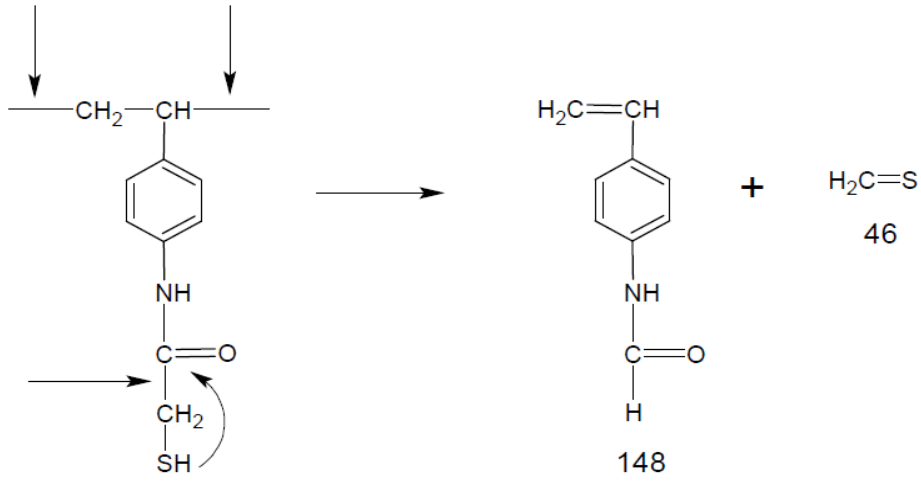
Şekil 3.26. HS-PSDVB kürelerin TGA ve DTG termogramları.

HS-PSDVB örneğinin 400 °C sıcaklığa kadar yapılan ısıtma sonucu elde edilen, toplam iyon kromatogramında iki adet pik oluşumu gözlenmiştir. Bu sonuç, iki ayrı ısıl bozunma dağılımı veren ürünler oluştuğunu belirtmektedir.

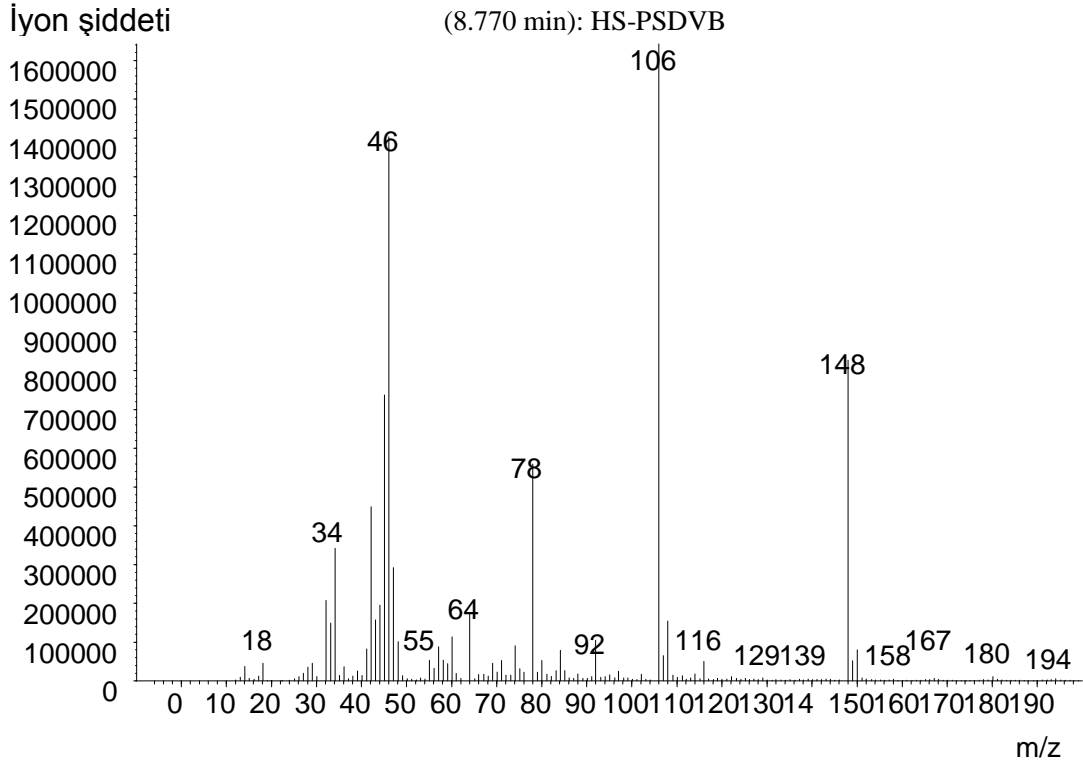


Şekil 3.27. H₂-PSDVB örneğini toplam iyon kromatogramı.

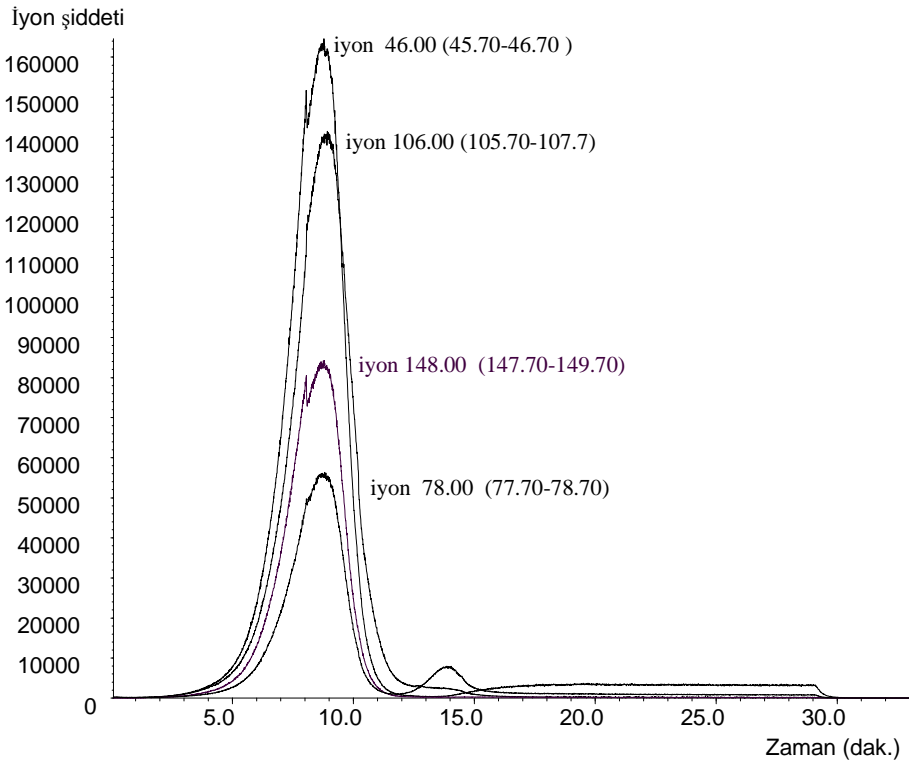
İlk pikin 8,8. dakikasında kaydedilen kütle spektrumu (Şekil 3.29) değerlendirdiğinde şiddetli 148, 106, 78 ve 46 pikleri gözlenmiştir. Bu kütledeki iyonların TIC spektrumundaki dağılımı ekstrakte edilerek bozunma ürünleri belirlenmeye çalışılmıştır. 148 ve 46 iyonları için önerilen parçalanma ürünleri aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir (Şekil 3.28). 106 kütleli iyon piki için etil-benzen (M^+) veya 4-metil-anilin ($M-1$)⁺ önerilebilir (Şekil 3.30). 78 iyon piki fenil grubu içeren organik moleküllerde (fenil, $M+$) olarak gözlenmektedir.



Şekil 3.28. 148 ve 46 iyonları için önerilen parçalanma mekanizması.

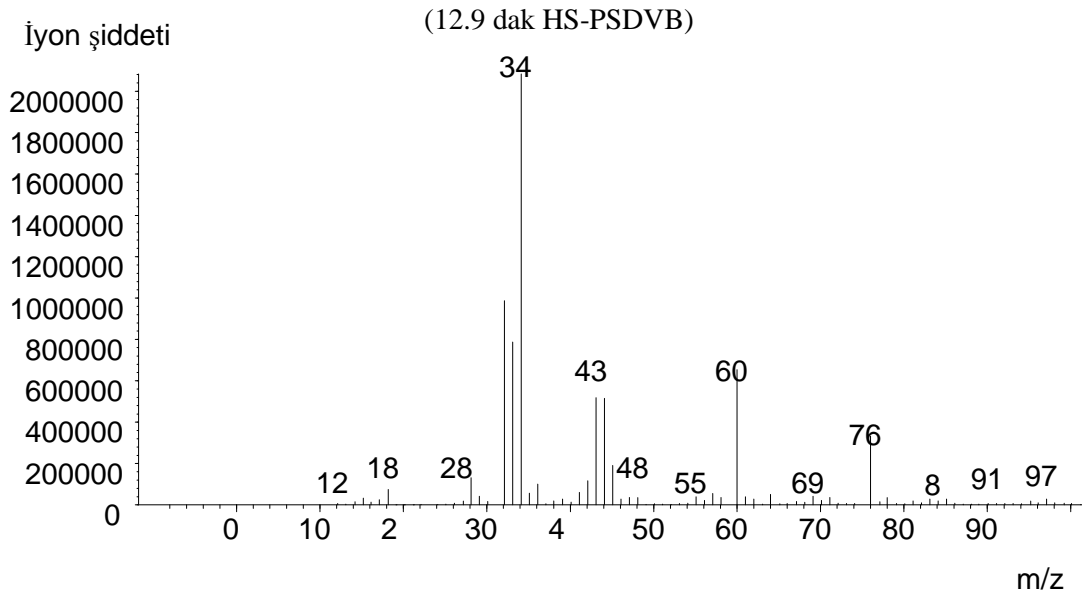


Şekil 3.29. HS-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramından 8,770. dakikada elde edilen kütle spektrumu.

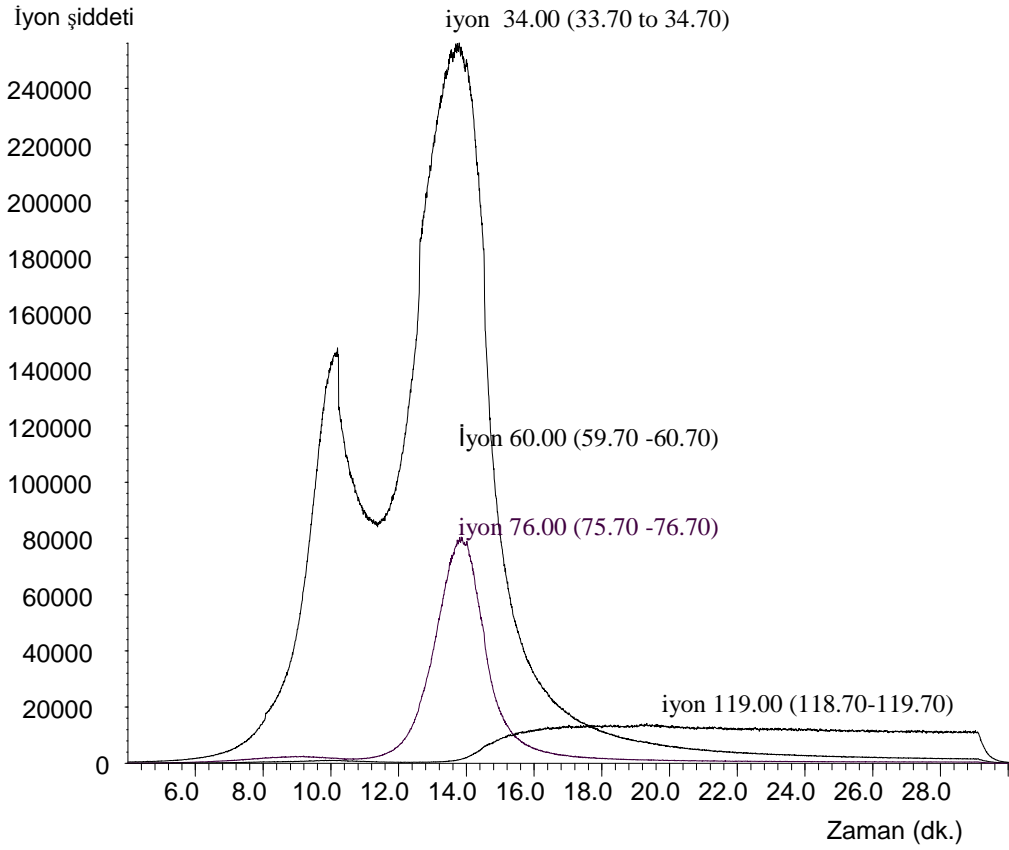


Şekil 3.30. HS-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramından 8,77. dakikada pik için ekstrakte edilen bazı iyonların dağılım grafiği.

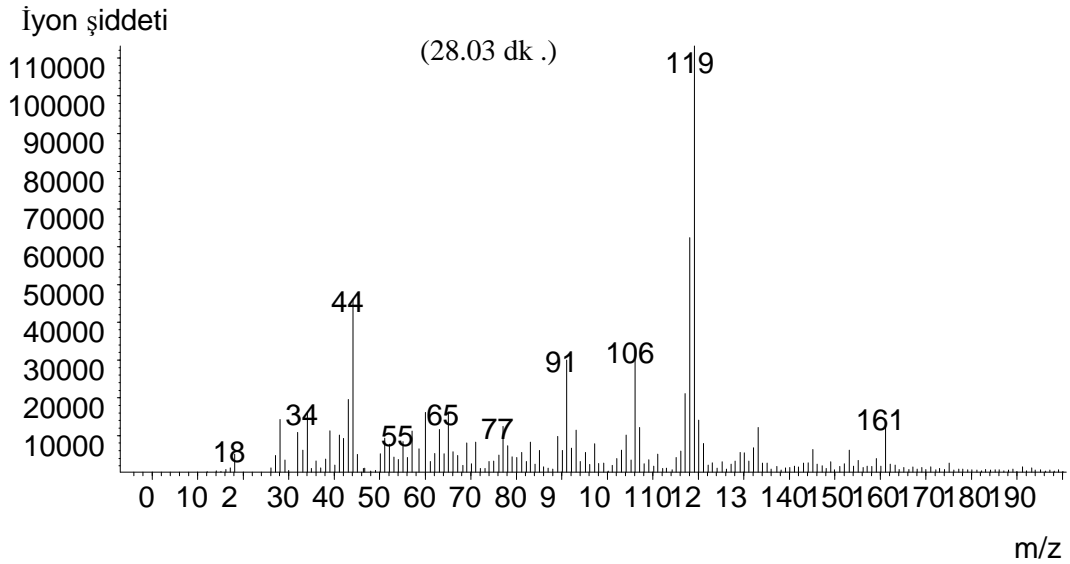
İkinci pikin 12.9. dakikasında kaydedilen kütle spektrumu (Şekil 3.31) değerlendirdiğinde şiddetli 76, 60 ve 34 pikleri gözlenmiştir. Bu kütledeki iyonların TIC'daki dağılımı ekstrakte edilerek bozunma ürünleri belirlenmeye çalışılmıştır. Toplam iyon kromatogramının 20. dakikasından sonra oluşan ürün de bu ekstraksiyonda belirlenmiştir. Ekstraksiyon grafiğinde belirtilen 119 kütleli iyonun dağılımı 4-aminostiren molekülüne aittir, şekil 3.32'de verilen kütle spektrumu kütüphane taraması sonucu %90 uyumla belirlenmiştir. Ekstraksiyon dağılım grafiğinde dağılımı (Şiddeti) en fazla olan 34 (H₂S) kütleli iyonun dağılımıdır ve HS-PSDVB polimerin tiyol gruplarının ısısal bozunmasından oluştuğu düşünülmektedir. 76 ve 60 kütleli iyonlar için henüz bir yapı önerilmemiştir.



Şekil 3.31. HS-PSDVB örneğintoplam iyon kromatogramından 12,9. dakikada elde edilen kütle spektrumu.



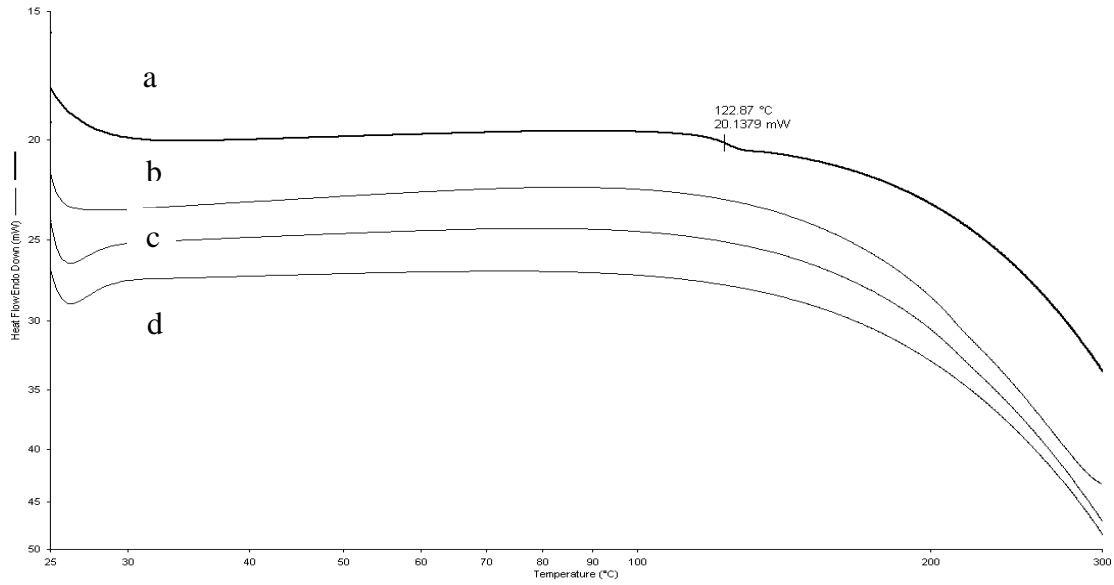
Şekil 3.32. HS-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramından 12,9. dakikadaki pik için ekstrakte edilen bazı iyonların dağılım grafiği.



Şekil 3.33. HS-PSDVB örneğinin toplam iyon kromatogramından 28,03. dakikada elde edilen kütle spektrumu.

3.2.5. DSC analizi

PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin ısısal özelliklerini incelediğimiz diğer bir çalışma, örneklerin DSC termogramlarının kaydedilmesidir. Şekil 3.34'te verilen DSC termogramlarından polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve kristalin bölgelerin erime sıcaklığı/entalpi (T_m)/(ΔH_m) değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. PSDVB kürelerin camsı geçiş sıcaklığı 123 °C bulunmuştur. Bu değer literatürde verilen değerler ile uyum göstermektedir (Shyaa 2012). NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin çapraz bağlı oldukları için termogramlarında camsı geçiş sıcaklığı gözlenmemiştir. Tüm örnekler erime piki vermediği için amorf yapıda oldukları belirlenmiştir.



Şekil 3.34. (a) PSDVB, (b) NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB- (c) ve (d) HS-PSDVB'in DSC termogramları.

3.3. Yüzey alanı belirleme

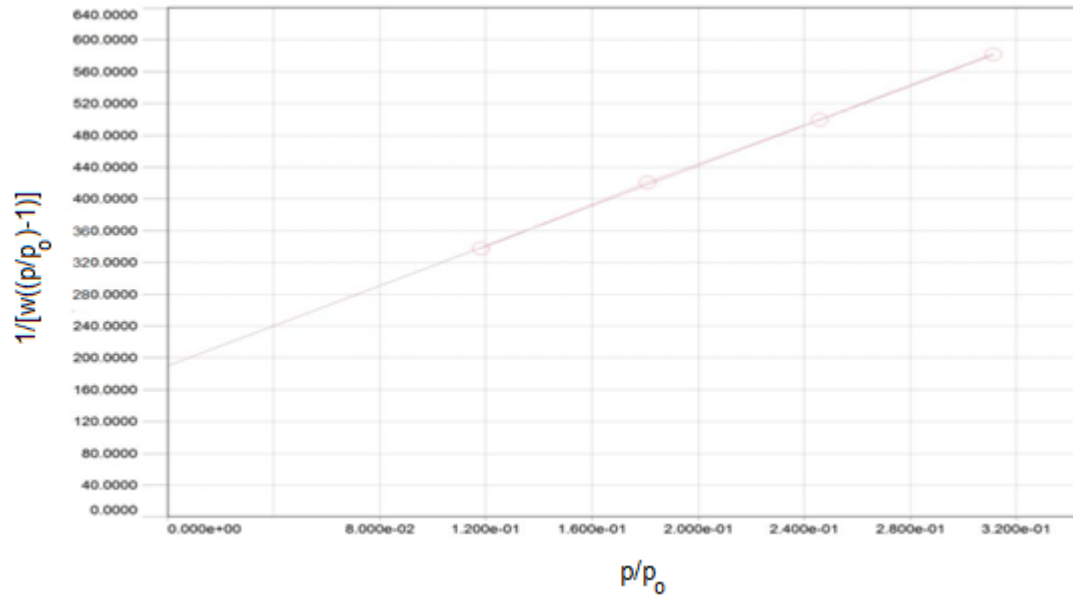
3.3.1. PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin yüzey alanları ve ortalama gözenek boyutları

PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve PS- PSDVB kürelerin azot-adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 77 K'de kaydedilerek şekil 3.35, 36, 37, 38'te verilmiştir.

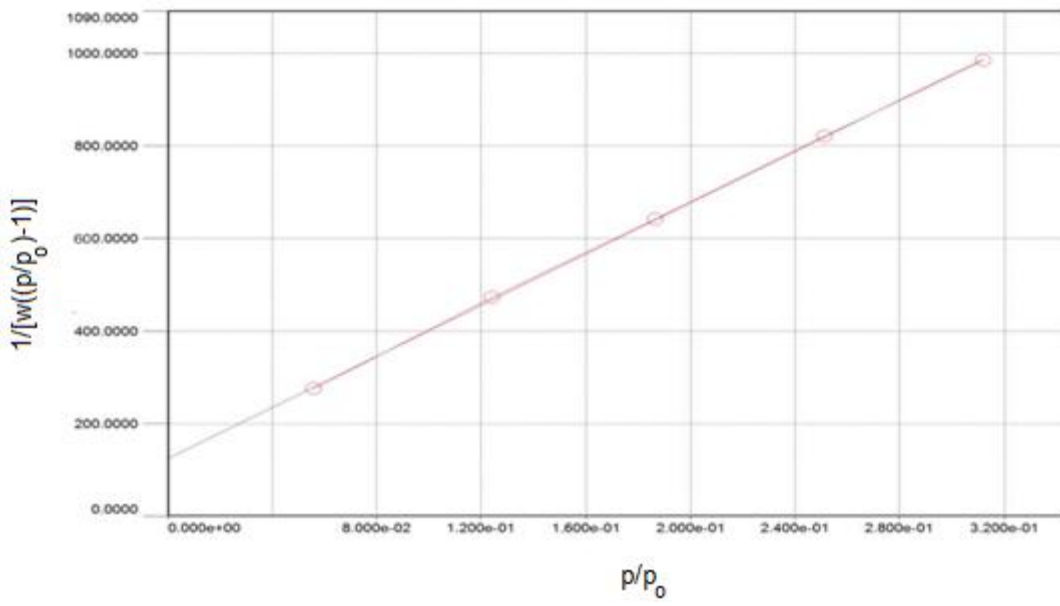
Adsorpsiyon izotermi gözenekli olmayan veya makro-gözenekli adsorbanların verdiği II tip izoterm vermiştir. Desorpsiyon izotermi, adsorpsiyon izotermine paralel (tersinir) bir değişim vermiştir yani çok katmanlı izotermde gözlenen histeri davranışı vermemiştir. Adsorpsiyon izoterm verilerinden Brunauer-Emmett-teller gaz adsorpsiyon metodu (BET) kullanarak örneklerin yüzey alanları belirlenip, PSDVB kürelerin kimyasal modifikasyonu sonucu yüzey alanlarındaki değişim incelenmiştir (Tsyurupa 2006). Ayrıca, kürelerin azot desorpsiyon davranışından BJH (Barrett, Joyner and Halenda) metoduyla ortalama gözenek yarıçapları'da belirlenmiştir (teori ve deneysel kısım tez kapsamına alınmamıştır). PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve PS- PSDVB kürelerin çizilen BET izotermi şekil 3.39, 40, 41, 42'de verilmiştir.

BET doğrularında elde edilen eğim ve kestiği nokta (2.1) bağıntısında verilen eğim ve kayma ifadelerine eşitlenmiştir. Bu eşitliklerin ortak çözümünden örneklerin n_m tek tabaka kapasiteleri ve c sabitleri bulunmuştur. Her örnek için bulunan n_m tek tabaka kapasitesi (2.2) bağıntısında yerine yazılarak örneklerin özgül yüzey alanları hesaplanmıştır.

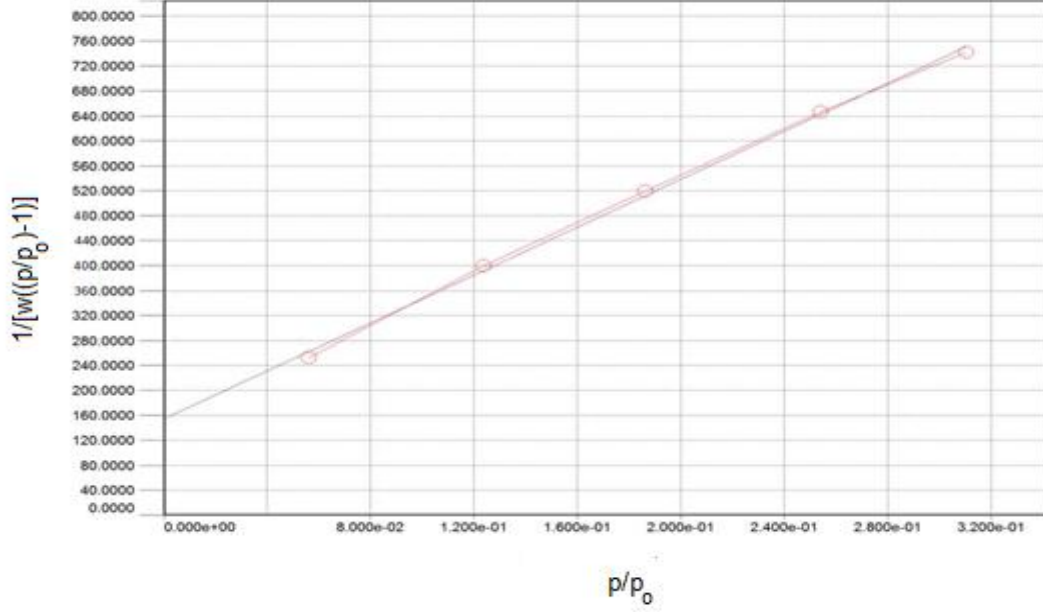
Kürelerin yüzey alanı ve ortalama gözenek yarıçapları çizelge 3.2'de verilmiştir. PSDVB kürelerin yüzey alanı (2,402 m²/g) nitrolanma sonrası yarı-yarıya azalarak 1,205 m²/g değerine düştüğü bulunmuştur. Nitro gruplarının indirgenmesi ve tiyol modifikasyonu sonucu yüzey alanında artış gözlenmiş ve 2,071 m²/g yüzey alanında HS-PSDVB kürelerin hazırlandığı belirlenmiştir. HS-PSDVB kürelerin yüzey alanının çıkış maddesi olarak kullandığımız kürelerin alanından %14 daha az bulunmasının nedeni kimyasal modifikasyon sonucu kürelerin içerisine polar grupların sokulması ve zincirler arası dipol-dipol ve hidrojen bağı oluşumunu arttırarak düzenin oluşturulması olduğu düşünülmektedir. Kürelerin ortalama gözenek yarıçapının kimyasal modifikasyonun her basamağında azalarak başlangıçtaki 18,533 Å değerinden 11,940 Å değerine düştüğü belirlenmiştir.



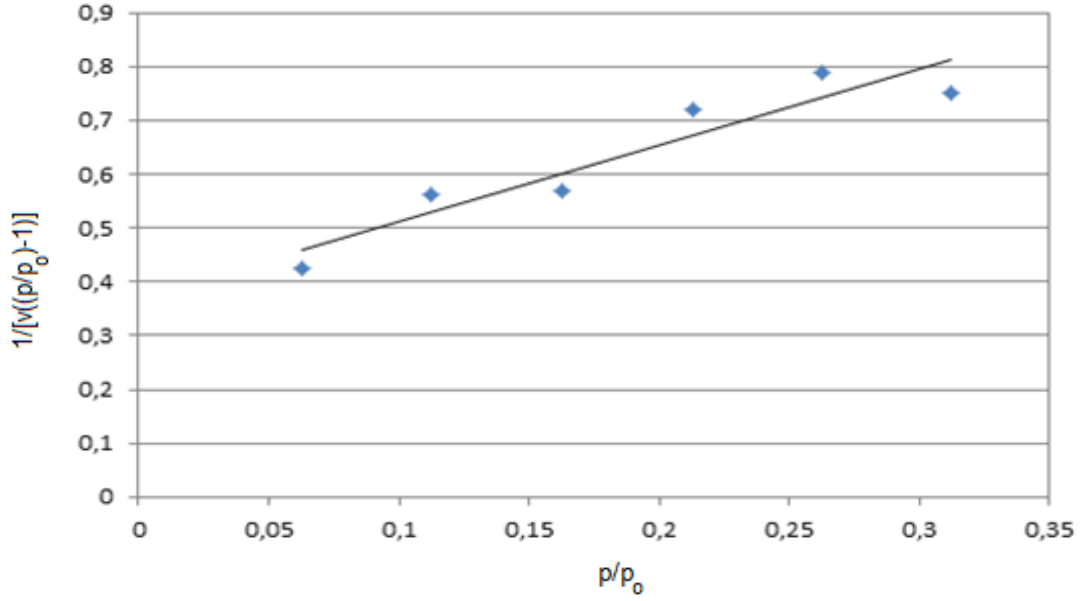
Şekil 3.35. PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu.



Şekil 3.36. NO₂-PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu.



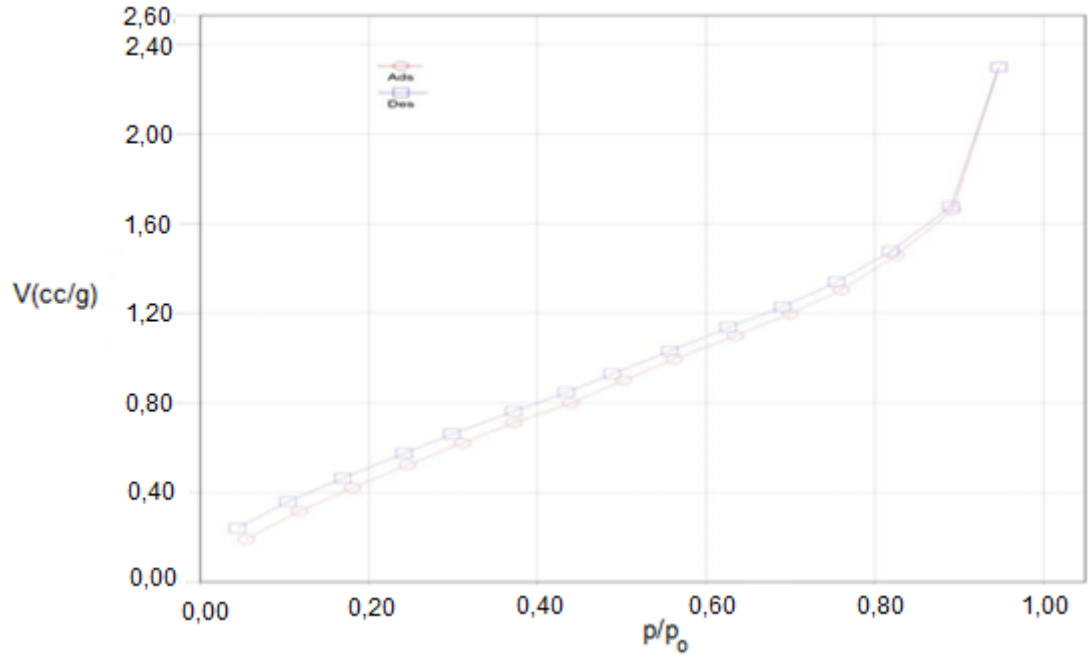
Şekil 3.37. NH₂-PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu.



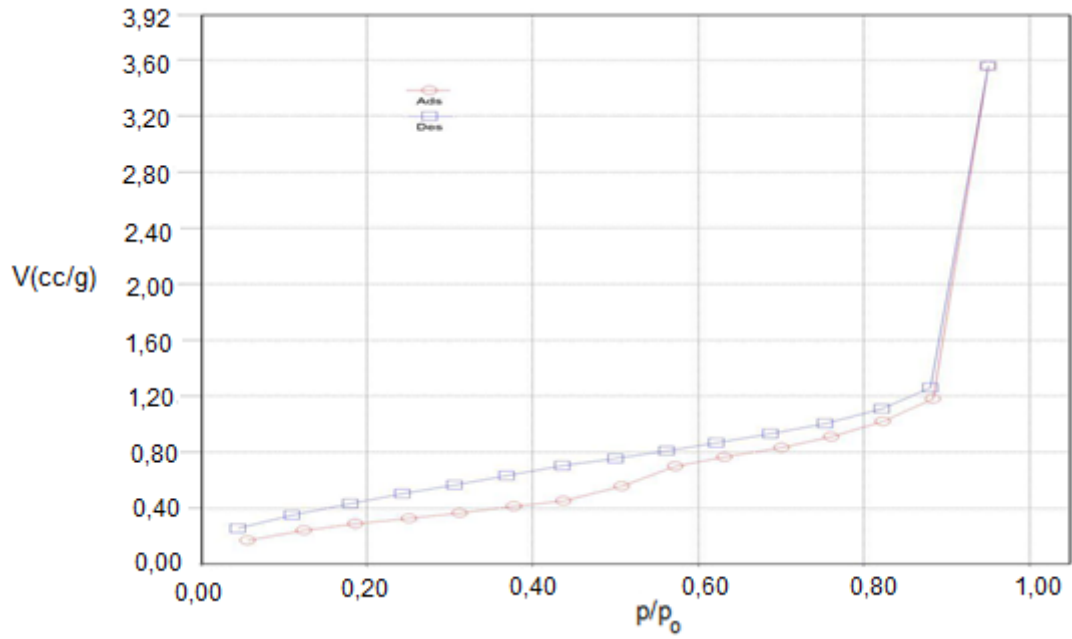
Şekil 3.38. HS-PSDVB kürelerin çok noktalı BET doğrultusu.

Çizelge 3.2. Çok noktalı bet doğrultusu grafiğinden hesaplanan yüzey alanları ve gözenek boyutları.

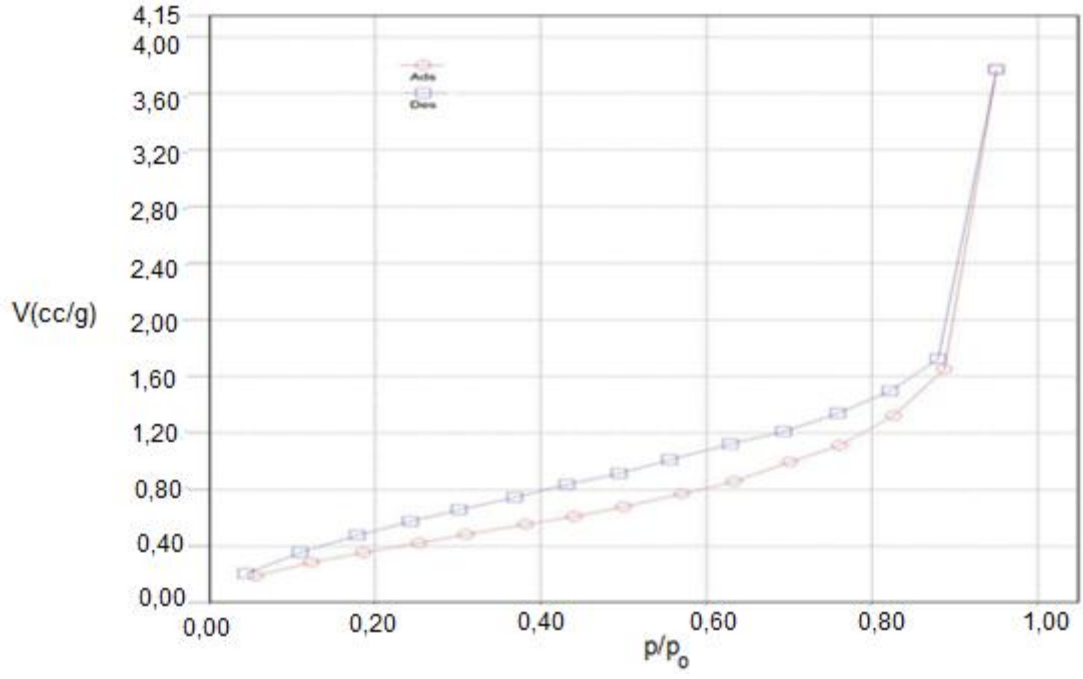
Polimer	Yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	Gözenek yarıçapı (Å)
PSDVB	2,402	18,533
NO ₂ -PSDVB	1.205	16,251
NH ₂ -PSDVB	1.679	16,178
HS-PSDVB	2,071	11,940



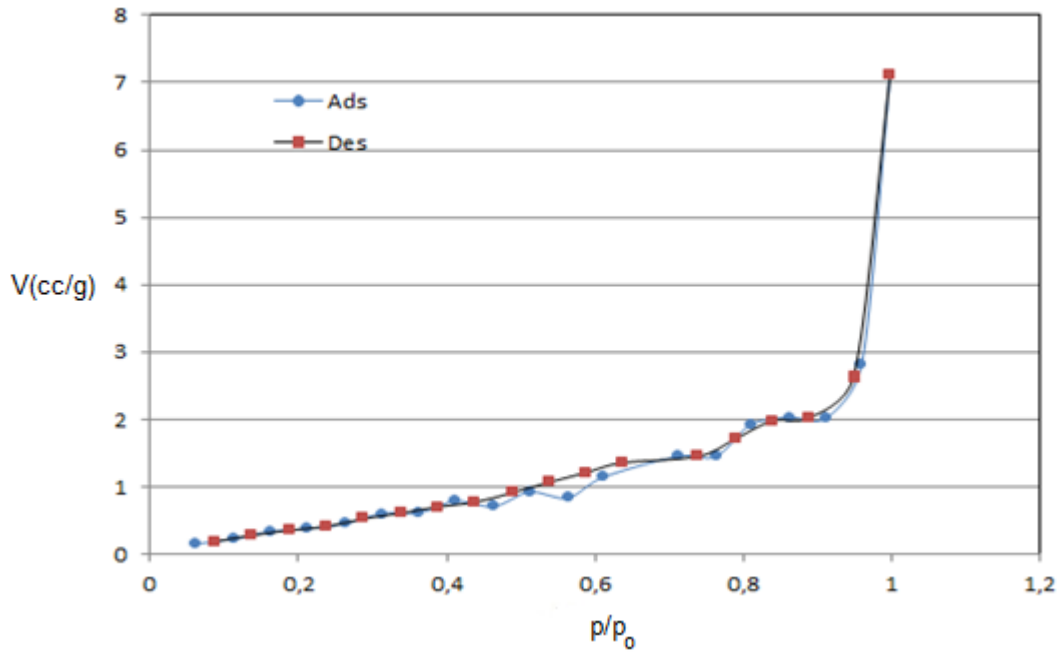
Şekil 3.39. PSDVB kürelerin 77 K'deki N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 3.40. NO_2 -PSDVB kürelerin 77 K'deki N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 3.41. NH₂-PSDVB kürelerin 77 K'deki N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

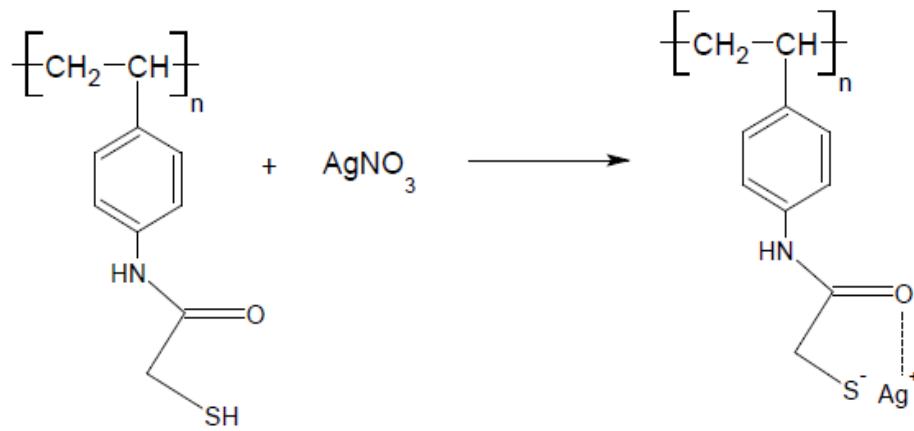


Şekil 3.42. HS-PSDVB kürelerin 77 K'deki N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

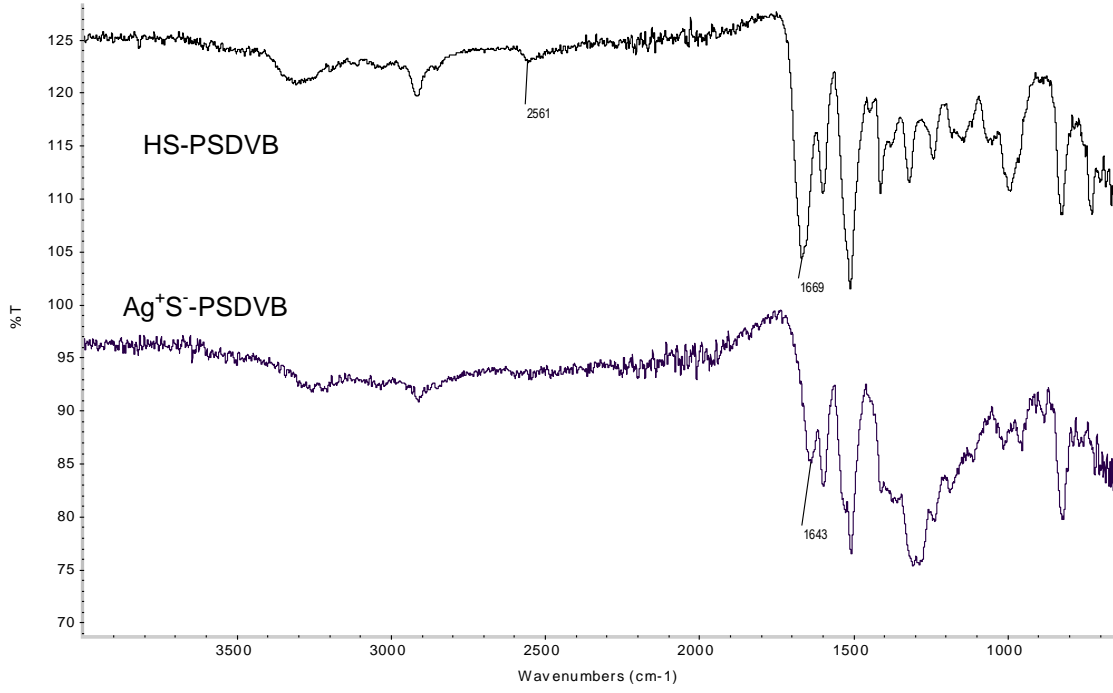
3.4. Tiyol Grubunun Metal İyonlarını Tutma Özelliğinin İncelenmesi

3.4.1. HS-PSDVB kürelere gümüş iyonlarının tutunmasının FTIR analizi

Sentezlenmiş tiyoglikolamido poli(stiren-ko-divinilbenzen) HS-PSDVB kürelere takılmış -SH grupların oranını belirlemek için gümüş iyonlar ile $-S^-Ag^+$ kompleksi hazırlanmıştır (Şekil 3.43), kompleksleşme etkisi sonucunda FITR spektrumlarında gerçekleşen değişimler şekil 3.44'te verilmiştir, spektrumda görüldüğü gibi HS-CH₂CONHPSDVB kürelerin 1660 cm⁻¹ deki amid C=O gerilme piki azalarak yüksek dalga boylarına kayma göstermiştir ve 2555 cm⁻¹ S-H bandı kaybolmuştur. Bu sonuç, aşağıdaki reaksiyonda verildiği gibi Ag⁺ iyonlarının -SH ile iyonik, amid karbonili ile koordinasyon etkileşimi yaparak tutunduğu ileri sürülebilir. Soliman ve arkadaşları (2002) silikajelin silanol (Si-OH) gruplarına esterleşme ile tiyoglikolik asit takıp, metal bağlanmasının tiyol ve karbonil kompleksleşmesi ile oluştuğunu FT-IR sonuçları ile yorumlamıştır. Bu sonucu, 1660 cm⁻¹ karbonil bandının 1637 ve 1550 cm⁻¹, dalga sayısına kayıp ikiye bölünmesi ile açıklamıştır.



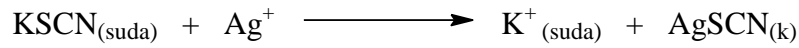
Şekil 3.43. Tiyol grubu ile gümüş iyonlarının kompleksleşmesi.



Şekil 3.44. HS⁻ Ag⁺ iyonları ile kompleksleşmiş HS-PSDVB'in FTIR spektrumu.

3.4.2. HS-PSDVB kürelerde aktif –SH miktarının belirlenmesi

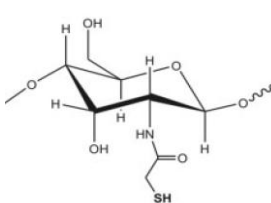
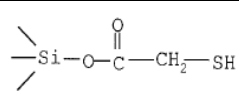
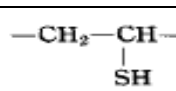
Yukarıda verilen FTIR spektrumu –SH grupları ile Ag⁺ iyonlarının etkileşimini açıklamaktadır (Şekil 3.44). Bu sonuca göre, HS-PSDVB kürelerdeki aktif –SH grupların tek yüklü Ag⁺ iyonları ile bire-bir etkileştiği kabulü yapılmıştır. Deneysel kısımda verildiği gibi, aktiveştirilmiş HS-PSDVB küreler mol sayısı bilinen Ag⁺ çözeltisine atılıp tutunma çalışılmış ve çözeltide geriye kalan Ag⁺ mol sayısı iletkenlik titrasyonu ile (Şekil 3.45) belirlenmiştir. İletkenlik titrasyonunda, Ag⁺ iyonları ile potasyum tiyosiyonat (KSCN) arasındaki aşağıda verilen çökme reaksiyonu oluşmaktadır.

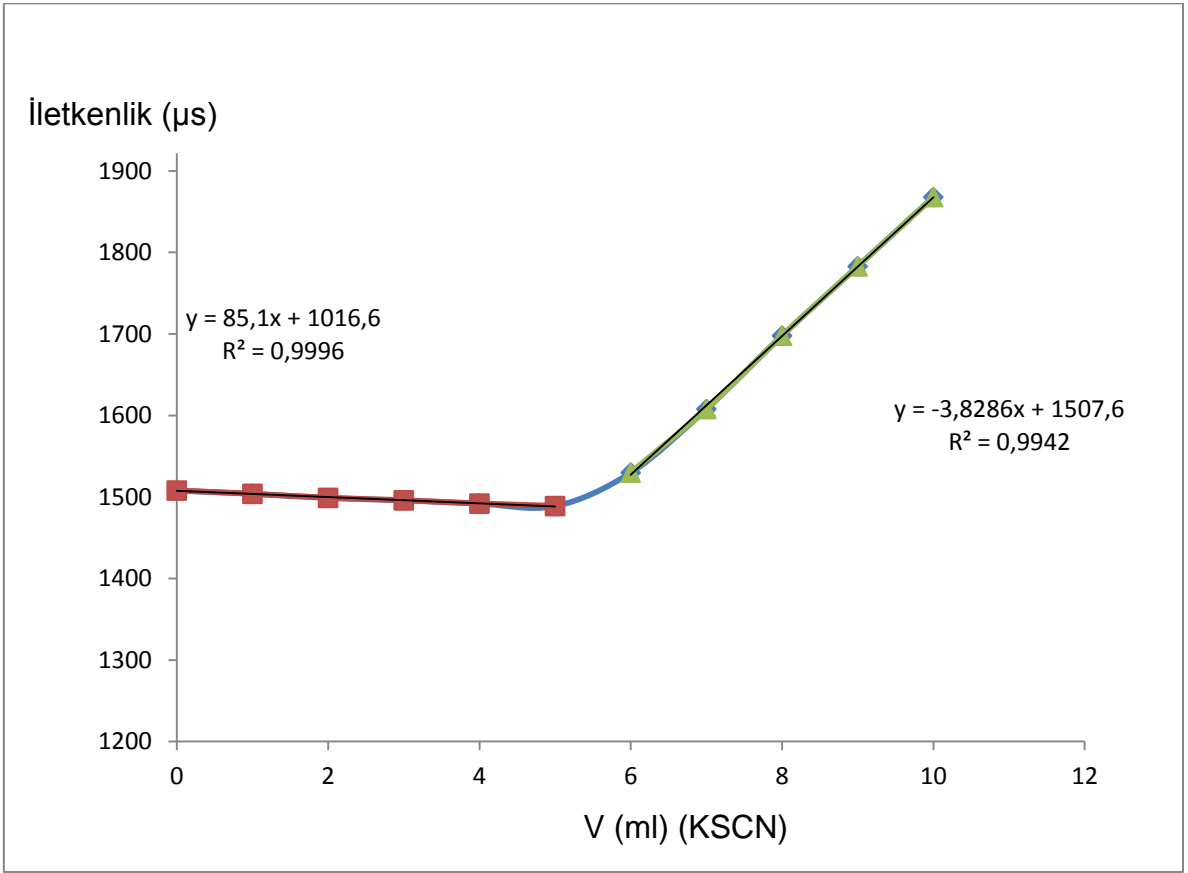


Başlangıç ile geriye kalan Ag⁺ iyonlarının mol sayısının farkı tutunan Ag⁺ iyonlarının mol sayısını vermiştir. Tutunan Ag⁺ mmol sayısı = mmol-SH/g HS-PSDVB olarak kabul edilmiştir. Dört deney sonucunda aktif –SH miktarı 4.3 mmol –SH/g HS-PSDVB olarak bulunmuştur. Volhard metodu olarak bilinen Ag⁺/KSCN titrasyonu birçok araştırmacı tarafından tiyol polimerlerinde –SH gruplarının miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Guimaraes 2007, Okawara 1958).

Literatürde birçok organik polimerler ve inorganik malzemeler tiyolleme matrisi olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.3'te tiyol taşıyan malzemelerin hangi yöntem ile tiyollendiği ve mmol –SH/g miktarı verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen mmol –SH/g değeri literatürdeki en yüksek değerlerden biri olmuştur.

Çizelge 3.3. Tiyol taşıyan malzemelerde farklı yöntemlerle bulunan tiyol grubu miktarı.

Sentezlenmiş polimer	yazar	Analiz yöntemi	Tiyol grubu kapasitesi (mmol/g)
PSDVB-CH ₂ -SH	Tank (2008)	Hg ²⁺ kenetlenme	3,4
	Farrall (1976)	sülfür elemental analiz	3,9
PSDVB-CH ₂ O ₂ CCH ₂ -SH	Philips (1978)	Ag ⁺ kenetlenme	1,87
	Martien (2006)	Spektrofotometri	0,456
	Kast (2000)	pH metrik	0,038
	Sreenivas (2008)	Spektrofotometri	0,25
	Soliman (2002)	Hg ²⁺ kenetlenme	0,808
	Okawara (1958)	Ag ⁺ kenetlenme	4.28
PVA-TGAs	Dominguez (2002)	Ag ⁺ kenetlenme	3,5
Ps-CH ₂ -SH	Becht (2004)	Sülfür elemental analiz	1,57



Şekil 3.45. KSCN⁻ Ag⁺ iletkenlik titrasyon grafiği.

3.4.3. HS-PSDVB kürelere Bazı Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

HS-PSDVB kürelerle yapılan ilk adsorpsiyon çalışmasında, Ag⁺ iyonları tutunması çalışılarak aktif -SH miktarı 4,3 mmol-SH/gHS-PSDVB olarak bulunmuştu. Bu çalışmaya ek ve ilerideki yapacağımız adsorpsiyon çalışmalarının bir başlangıcı olması için HS-PSDVB kürelere bazı metal iyonlarının adsorpsiyonu test edilmiştir. Al³⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının standart çözeltilerinden alınan hacimler karıştırılarak her bir iyonun derişimi 5,0 ppm olacak şekilde bir çözelti hazırlanıp, pH=6.3'e ayarlanmıştır. Seyrelme sonucu derişimi 4,29 olan bu çözeltiye HS-PSDVB küreler atılıp, 3 gün bekletilip süzöldükten sonra ICP-OES çalışması yapılarak geriye kalan iyon derişimi bulunmuş ve analiz sonuçları çizelge 3.4'te verilmiştir. Yukarıda verilen iyonları içeren belirli bir hacimdeki çözeltiye, çözeltideki pozitif yüklerin mol sayısına eşdeğer miktarda -SH grubu içeren (HS-PSDVB) küre atılarak adsorpsiyon çalışılmıştır. Bu deneysel

koşullarda, pH uygun ise, ve metal iyonlarının –SH grubuna ilgisi olması durumunda, iyonların hepsinin tutulmaları gereklidir.

Çizelgede verilen adsorpsiyon sonuçları değerlendirildiğinde; Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının derişiminin %92'in üzerinde azaldığı, Zn^{2+} 'nın konsantrasyonunun %40 azaldığı, diğer iyonların (Mn^{2+} , Ni^{2+} Co^{2+} , Cd^{2+}) adsorpsiyonunun az olduğu bulunmuştur. İleride yapılacak çalışmalarıda; adsorpsiyona, pH etkisi, derişim etkisi, kinetik ve termodinamik etki ve civa, arsenik gibi toksik iyonların da adsorpsiyonu çalışılarak HS-PSDVB kürelerin adsorpsiyon özellikleri araştırılacaktır.

Çizelge 3.4. HS-PSDVB kürelerin değişik metal iyonlar ile etkileştikten sonra elde edilen ICP ölçümleri.

Metal iyonu	Başlangıç derişimi (ppm)	İCP değerleri (ppm)	Tutulma (%)
Al^{3+}	4,29	0,003	99,93
Cd^{2+}	4,29	3,552	17.24
Co^{2+}	4,29	3,162	26.29
Cr^{3+}	4,29	0,006	99.85
Cu^{2+}	4,29	0,322	92.49
Fe^{3+}	4,29	0,192	95.52
Mn^{2+}	4,29	3,019	29.32
Ni^{2+}	4,29	3,118	27.30
Pb^{2+}	4,29	0,111	97.39
Zn^{2+}	4,29	2,573	40.03

4. SONUÇLAR

- Bu çalışmada tiyoglikolamido yan grup taşıyan poli(stiren-ko-divinilbenzen) küreler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentez aşaması 3 basamaklı; poli(stiren-ko-divinilbenzen) kürelerin nitrolanması, nitrolanmış poli(stiren-ko-divinilbenzen) kürelerinde bulunan nitro(-NO₂) grupların amine indirgenmesi ve aminlenmiş poli(stiren-ko-divinilbenzen) kürelerden, DCC/TGAs reaktifi kullanarak amitleşme reaksiyonu ile tiyoglikolamido poli(stiren-ko-divinilbenzen)' in eldesi şeklindedir.
- FTIR spektrumunda aromatik-nitro grubunun 1341 cm⁻¹ de verdiği şiddetli bandın oluşumu ve kütle değişimleri nitrolama işleminin gerçekleştiğini gösterir. NO₂-PSDVB kürelerin nitro grubunun amine indirgenmesi ise 1341 cm⁻¹ bandının azalması ve 3100-3500 cm⁻¹ geniş amin bandının oluşumu izlenerek gösterilmiştir. HS-PSDVB kürelerin sentezinde 2556 cm⁻¹ tiyol (-SH) ve 1662 cm⁻¹ amid karbonil (-NH-C=OCH₂-) bandlarının oluşumu ve gravimetrik sonuçlar ise tiyoglikolamido yan grup taşıyan kürelerin sentezlendiğini açıklamaktadır.
- Çapraz bağlı PSDVB küreleri yanında çözünür polistiren (PS) ' e de aynı kimyasal modifikasyon işlemleri uygulanmış ve H-NMR karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuçlara göre nitrolamanın para pozisyonunda gerçekleştiği gösterilmiştir.
- DIP-MS sonuçlarına göre ise NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin ısıl bozunma ürünleri 4-nitrostiren ve 4-aminostiren molekülleri olarak belirlenmiş ve fonksiyonel grupların para pozisyonunda olduğu sonucu desteklenmiştir.
- PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin DSC termogramlarında yapılarının amorf olması nedeniyle erime piki gözlenmemiştir. Sadece, PSDVB nin termogramında camsı-geçiş sıcaklığı 123 °C olarak gözlenmiştir.

- BET analiz sonuçlarına göre PSDVB, NO₂-PSDVB, NH₂-PSDVB ve HS-PSDVB kürelerin yüzey alanları sırasıyla 2,402, 1,205, 1,679 ve 2,071 m²/g olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü üzere HS-PSDVB kürelerin yüzey alanı PSDVB kürelerin yüzey alanına göre %14 azalmıştır.
- HS-PSDVB kürelerindeki tiyol grubu miktarı, Ag⁺ iyonları ile kompleksleşme oranından belirlenmiştir. Sonuçlara göre HS-PSDVB de bulunan tiyol grubu kapasitesi 4.3 mmol HS-/g-küre olarak bulunmuştur. Oluşan Ag⁺S⁻-PSDVB kompleksinin FT-IR spektrumu HS-PSDVB örneğinin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında 2556 cm⁻¹ tiyol (-SH) bandının kaybolduğu, 1662 cm⁻¹ amid karbonil bandının azalarak 1643 cm⁻¹ dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir. Buna göre Ag⁺ iyonları ile tiyol grubu arasındaki etkileşimin hem iyonik hem de koordinasyon üzerinden olduğu belirlenmiştir.
- Son olarak HS-PSDVB kürelere Al³⁺ , Cr³⁺ , Pb²⁺ , Fe³⁺ , Cu²⁺ , Zn²⁺ Mn²⁺ , Ni²⁺ , Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasından elde edilen verilere göre Al³⁺ , Cr³⁺ , Pb²⁺ , Fe³⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının derişiminin %92'in üzerinde azaldığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Antony, J., George, K., Kurian, P., 2010, Synthesis of cds nanocrystals in aminopolystyrene and its characterisation, Intern. Con. Polym. Tech., Page, 103. 278-284.
- Aşkun, H., Gülbakan, B., Uzun, C., Çelikkilek, Ö., Güven, O., Salih, B., 2007, Preconcentration and Matrix Elimination for the Determination of Pb(II), Cd(II), Ni(II), and Co(II) by 8-Hydroxyquinoline Anchored Poly(styrene-divinylbenzene) Microbeads, J. Appl. Polym. Sci., 107, 2714-2722.
- Becht, J., Wagner, A., Mioskowski, C., 2004, A straightforward preparation of a polystyrene thiol resin, Tetrahedron Letters., 45, 7031-7033.
- Beffor, S., and Glozman, R., 1979, Anion exchange resins prepared from polystyrene crosslinked via friedel-crafts reactions, Appl. Polym. Sei., 24, 2147-2157.
- Braun, D., 1970, Polistirenin kimyasal değişiklikleri, Kunststoffe, 50, 375.
- Braun, V., 1959, Über umsetzungen an poly-p-lithiumstyrol. I. Mitt. Darstellung und hydrolyse der makromolekularen metallorganischen verbindung, Makromol. Chem., 30, 85-98.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Chemical Society., 60, 309-314.
- Dominguez, L., Yue, Z., Economy, J., Mangun, C., 2002, Design of polyvinyl alcohol mercaptyl fibers for arsenite Chelation, Reactive & Functional Polymers., 52, 205-215.
- Everett, D., Parfitt, G., Sing, K., Wilson, R., 1974, The SCI/IUPAC/NPL Project on surface area standarts, J. Appl. Chem. Biotech., 24, 199-219.
- Farrall, M., Frechet, J., 1976, Bromination and lithiation: two important steps in the functionalization of polystyrene resins, J. Org. Chem., 41, 24.
- Fréchet, J., Smet, M., Farrall, M., 1979, Functionalization of crosslinked polystyrene resins: 2. Preparation of nucleophilic resins containing hydroxyl or thiol functionalities, 20, 675-680.
- Garney, F.A., 1967, Process for acylation aromatic polymer, USA Pattend Application., 3299025.
- Gibson, W., Bailey, G., 1976, Chloromethylation of polystyrene, Macromol.Chem., 4,

- Gong, R., Du, Y., Li, G., Zhu, S., Qio, Y., Jiang, J., 2011, Thioglycolic acid esterified into rice straw for removing lead from aqueous solution, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 8, 3.
- Gregg, S. j., Sing, K, S, W., 1982, Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed., Academic Press, London.
- Guimaraes, A., Ciminelli, V., Vasconcelos, W., 2007, Surface modification of synthetic clay aimed at biomolecule adsorption: synthesis and characterization, *Mat. Res.*, 10, 1516-1439.
- Guruvenket, S., Mohan Rao, G., Komath. M., Raichur, A., 2004, Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene, *Applied surface science.*, 236,
- Gülbakan, B., Uzun, C., Çelikbilek, Ö., Güven, O., Salih, B., 2008, Solid phase extraction of organochlorine pesticides with modified poly (styrene-divinylbenzene) microbeads using home-made solid phase extraction syringes, *Reactive & Functional Polymers.*, 68, 580-593.
- Han, B., Wei, Y., Jia, X., Xu, J., Li, G., 2011, Correlation of the Structure, Properties, and Antimicrobial Activity of a Soluble Thiolated Chitosan Derivative, *J. Appl. Polym. Sci.*, 125, 143-148.
- Hartmann, M., Carlsohn, H., 1977, Über die boronierung von polystyrol, *Makromol. Chem.*, 178, 383-388.
- Hirao, A., Shione, H., Wakabayashi, A., Nakahama, S., 1994, Protection and polymerization of functional monomers. 20. anionic polymerizations of 4-vinylphenyl tert-butyltrimethylsilyl sulfide and 2- (4-vinylphenyl)ethyl tert-butyltrimethylsilyl sulfide, *Macromolecules.*, 27, 1835-1841.
- Ji, C., Qu, R., Cao, C., Cehn, H., Xu, Q., Sun, C., Wang, C., Yuan, H., Zhou, J., 2006, Preparation, characterization, and adsorption properties for metal ions of a novel chelating resin containing sulfoxide and diethylene glycol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 6054-6058.
- Joseph L., Pillai V. N. S., 1987, sorption studies of heavy metal ions on a novel chelating resin and its application in the stripping of mercury(II), *Environmental Pollution.*, 48, 213-222.
- Kast, C., Schnürch, A., 2001, Thiolated polymers-thiomers: development and in vitro evaluation of chitosan thioglycolic acid conjugates, *Biomaterials.*, 22, 2345-2352.
- Kobayashi, S., Hachiya, I., Suzuki, S., Moriwaki, M., 1996, Polymer-supported silyl ethers. Synthesis and reactions with Imines for the preparation of amino alcohol library, *Tetrahedron Lett.*, 37, 2809-2812.
- Koo S. P. S., Stamenovic M. M., Prasath R. A., Inglis A. J., Prez F. E. D., Barner-Kowollik C., Camp W. V., Junkers T., 2010, Limitations of radical thiol-ene

- reactions for polymer–polymer conjugation, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 1699–1713.
- Kurbanlı,R., Mirzaoglu, R., Karatas, İ., Kara, H., 2005. *Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler*, Konya.
- Kurbanova, R., Okudan, A., Mirzaoglu, R., Kurbanov, S., Karatas, İ., Ersöz, M., Özcan, E., Ahmedova, G., Pamuk, V., 1998, Effects of the functionals groups of polystyrene on its adhesion improvement and corrosion resistance, *J. Adh. Sci. Techn.*,12, 947-955.
- Li, Y., Fan, Y., Ma, J., 2001, Thermal, physical and chemical stability of porous polystyrene-type beads with different degrees of crosslinking, *Polym. Deg. Stab.*, 73, 163-167.
- Martien, R., Lortez, B., Thaler, M., Majzoub, S., Schnürch, A., 2006, Chitosan thioglycolic acid conjugate: An alternative carrier for oral nonviral gene delivery?, *J. Bio. Mat. Res. Part A*.
- McClellan, A., Horsnberger, H., 1967, Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surface, *Journal of Colloid and interface science.*, 23, 577-599.
- Mets, V., Mersobian, B., 1971, Alkylation of polystyrene by isopropyl Chloride, *J. Polym. Sci.*, 15, 2115
- Mogno, A., 1977, Phosphoralkylation of polystyrene by one-step friedel-crafts reaction process, *J. Polym.Sci.*, 15, 2, 513-519.
- Nair, K., 1996, Polymer-supported solid-phase acylation reactions, *School of chemical sciences Mahatma Gandhi university kollayam*, Page, 163, 164, 178.
- Nam K. H., Salazar S. G., Tavlarides L. L., 2003, Mercury(II) adsorption from wastewaters using a thiol functional adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1955-1964.
- Nelson, D., Rhoads, H., Brammer, C., 2007, Characterizing covalently sidewall-functionalized swnts, *J. Phys. Chem.*, 111, 17822-17828.
- Noyan, H., Önal, M., Sarıkaya, Y., 2007, The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite, *Food Chemistry.*, 105, 156-163.
- Okawara, M., Sumitomo, Y., 1958, Syntheses and applications of functional polymers (part III), polymers containing sulfhydryl groups derived from polyvinylalcohol, *Bulletin of University of Osaka Prefecture. series a, engineering and natural sciences.*, 6, 119-126.

- Philipides, A., Budd, P., Price, C., 1993, The nitration of polystyrene, *POLYMER.*, 34, 16.
- Philips, R., Fritz, J., 1978, Chromatography of metal ions with a thioglycolate chelating resin, *Analytical Chemistry.*, 50, 11.
- Saha, B., Iglesias, M., Dimming., I, Streat, M., 2007, Sorption of trace heavy metals by thiol containing chelating resins, solvent extracton and ion exchange., 18, 133-167.
- Sarıkaya, Y., 1981, Heterojen katalizörler yüzey alanı tayini, *Doğa TU Temel Bil. D.*, 5, 203-212.
- Sarıkaya, Y., Ada, K., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, I., 2000, The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite, *Clays and Clay Minerals.*, 48, 557-562.
- Sarıkaya, Y., Ada, K., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, I., 2002, The effect of Al⁺³ concentration on the properties of alümina powder obtained by reaction between aluminum sulphate and urea in boiling aqueous solution, *Journal of the European Ceramic Society.*, 22, 1905-1910.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H., 1989, Eskişehir sepiolitinin gözenek yapısı, *Doğa TU Temel Bil. D.*, 13, 174-181.
- Sheehan, J., 1955, Massachusetts titutoef technology.
- Shyaa, A., 2012, Synthesis, characterization and thermal study of polyimides derived from polystyrene, *J. of university of anbar for pure science.*, 6, 1.
- Sing, K., 2001, The use of nitrogen adsorption for characterization of porous materials. *Colloids and surface, Phisicochemical and Engineering Aspects.*, 187-188, 3-9.
- Soliman, E., Mahmoud, M., Ahmed, S., 2012, Reactivity of thioglycolic acid physically and chemically bound to silica gel as new selective solid phase extractors for removal of heavy metal ions from natural water samples, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 403-413.
- Swiger, T., 1976, Imidoalkylation of polystyrene in melt, *J. Am. Chem. Soc.*, 17, 504.
- Tanimoto, S., 1968, Syntheses of polystyrene-type reactive polymers, *J. Synth Organ. Chem. Japan.*, 26, 849-861.
- Tank, A., Pathak, U., Singh, A., Gupta, D., 2009, A convenient one step preparation of crosslinked polystyrene mercaptomethyl resin, *Reactive & Functional Polymers.*, 69, 224-228.

- Thakre, A., Hiwase, V., Kalambe, A., 2012, Synthesis and thermokinetic parameters of Amberlite XAD-4 functionalized with Hydroquinone, Archives of Applied Science Research., 4, 1150-1154.
- Valodkar, V., Tembe, G., Ravindranathan, M., Ram, R., Rama, H., 2003, A study of synthesis, characterization and catalytic hydrogenation by polymer anchored Pd(II)-amino acid complexes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical., 202, 47-64.
- Venwo, G., Manson, J., Pulido, J., Sperling, L., Conde, A., Devia, A., 1977, Castor-oil-based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization J. Appl. Polym. Sci., 21, 1531-1541.
- Zhu, L., Liu, L., Jiang, M., 1995, Synthesis of monodisperse hydroxyl-containing polystyrene via chemical modification, Makromol. Chem. Rapid Commun., 17, 37-42.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Matin Yazdani Kohneshahri

Doğum Yeri : IRAN

Doğum Yılı : 1984

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lisans : 2002-2007 Urmia Üniversitesi, Kimya Bölümü, IRAN

Yüksek Lisans : 2010-2013 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü ,
Fizikokimya Anabilim Dalı

Yabancı dil : İngilizce