

**STİREN-VİNİLİMİDAZOL KOPOLİMER
NANOLİFLERİNİN HAZIRLANMASI VE METAL
İYONLARININ ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**PREPARATION OF STYRENE-VINYLMIDAZOLE
COPOLYMERIC NANOFIBERS AND ITS USE IN
ADSORPTION OF METAL IONS**

DAMLA ŞAHİN ERMİŞ

PROF. DR. PINAR AKKAŞ KAVAKLI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2022

Canım ailem ve Çağdaş Ermiş'e

ÖZET

STİREN-VİNİLİMİDAZOL KOPOLİMER NANOLİFLERİN HAZIRLANMASI VE METAL İYONLARININ ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Damla ŞAHİN ERMİŞ

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

Ağustos 2022, 73 sayfa

Günümüzde dünya üzerinde temiz su kaynaklarına ulaşmak, küresel ısınma ve artan nüfusla birlikte zorlaşmış durumdadır. Bu nedenle atık suyu arıtarak temiz su elde etmek amacıyla birçok teknik kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Bu tez çalışmasında atık sulardan ağır metal iyonları temizlemek için kullanılmak üzere Poli-Stiren-Vinilimidazol (PS-VIM) kopolimeri sentezlenmiştir, bu polimer elektroegirme yöntemi kullanılarak filtre uygulamasında geliştirilmek üzere nanolif formuna getirilmiştir. PS-VIM kopolimeri sentezi esnasında iki farklı başlatıcı ve çözücü oranı kullanılmıştır. 8 g monomer (Stiren:Vinilimidazol,4:2), 0,1 w/w oranında başlatıcı, 5 mL toluen çözücü kullanılarak elde edilen polimer PS-VIM-P1 olarak adlandırılmıştır. Monomer ve başlatıcı oranı 16 g monomer (Stiren:Vinilimidazol,12:4) 0.05 w/w başlatıcı ve 5 mL

toluen çözücüsü kullanılarak elde edilen polimer ise PS-VIM-P2 olarak adlandırılmıştır. PS-VIM-P1 kopolimerinin sentez verimi %38 iken PS-VIM-P2 kopolimerinin sentez

verimi %44 olarak sonuçlanmıştır. Nanolif eldesi sırasında PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerlerinin DMF/THF 4:1 çözücü içerisinde %25 wt/v derişimleri kullanılmıştır. PS-VIM-P1 polimerinin nanolif eldesi sırasında uygulanan voltaj değeri 25 kV olarak belirlenirken, akış hızı değeri 0,8 mL/s ve plakalar arası uzaklık 16 cm olarak belirlenmiştir. PS-VIM-P2 polimerinin nanolif eldesi sırasında ise uygulanan voltaj değeri 26 kV ve 28 kV olarak uygulanmıştır. Akış hızı değeri 1 mL/s, 1,2 mL/s ve 1,4 mL/s olarak belirlenirken plakalar arası uzaklık 15, 16 ve 18 cm olarak belirlenmiştir. PS-VIM-P2 polimerinin 1mL/s, 28kV ve 16cm plakalar arası mesafe olarak elde edilen nanolifin ideal çap uzunluğu 2,44 µm olarak belirlenmiştir. Elde edilen SEM görüntülerine göre PS-VIM-P1 polimerinin düşük moleküler ağırlığına sahip olması nanolif yapısında damlacıklı yapıların oluşmasına neden olmuştur. PS-VIM-P2 polimerinin 1mL/s, 28kV ve 16cm plakalar arası mesafe olarak elde edilen nanolifin çap uzunluğu 2,44 µm olarak belirlenmiş ve Cu(II) ve As(V) adsorpsiyonunda kullanılmak üzere ideal olarak belirlenmiştir. PS-VIM-P2 kopolimerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için ideal ortam pH değerini belirlemek üzere pH değeri 3,00, 4,00,5,00 ve 6,00 HCl ve NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon değeri pH 5,00 olarak belirlenmiştir ve bu değerde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifi 10 ppm Cu(II) çözeltisinde 3,78 mg Cu(II)/g polimer kapasitesine ulaşmıştır. Başlangıç derişiminin Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi 1, 10, 50 ve 100 ppm derişimlerinde incelenmiştir. 100 ppm Cu(II) derişiminde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin kapasitesi 26,18 mg Cu(II)/g polimer olarak hesaplanmıştır. PS-VIM-P2 kopolimerinin As(V) iyonu adsorpsiyonu için ideal pH değerini belirlemek üzere pH değeri 2,00 3,00, 4,00, 5,00 ve 6,00 olacak şekilde HCl ve NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon değeri pH 3,00 olarak belirlenmiştir ve bu değerde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifi 10 ppm As(V) çözeltisinde 1,18 mg As(V)/g polimer kapasitesine ulaşmıştır. Başlangıç derişiminin As(V) adsorpsiyonuna etkisi 1, 10, 50 ve 100 ppm derişimlerinde incelenmiştir. 100 ppm As(V) derişiminde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin kapasitesi 88,95 mg As(V)/g polimer olarak hesaplanmıştır. PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerlerinin elde edilen MALDI-MS sonuçlarına göre her iki polimerde de rastgele stiren ve vinilimidazol dizilimi gözlemlenmiştir. MALDI-MS değeri kullanılarak Polymerix Programında yapılan hesaplamaya göre PS-VIM-P1 polimerine ait ağırlıkça molekül ağırlığı; $M_w=2830$ g/mol belirlenirken sayıca molekül ağırlığı $M_n=1650$ g/mol olarak belirlenmiştir. PS-VIM-P2 polimerinin ağırlıkça molekül ağırlığı ise; $M_w=2990$ g/mol belirlenirken sayıca molekül

ağırlığı $M_n=1960$ g/mol olarak belirlenmiştir. Polimerik malzemelerin FTIR spektrometresi ile yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen bilgiye göre PS-VIM-P2 polimer nanolifinin Cu(II) ve As(II) iyonlarının adsorpsiyonunun imidazol halkası tarafından gerçekleştiği, 665 cm^{-1} dalga sayısındaki karakteristik imidazol uç noktasındaki azalmadan kaynaklandığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Stiren, Vinilimidazol, Elektroeğirme, Nanolif , Kopolimer

ABSTRACT

PREPARATION OF STYRENE-VINYLMIDAZOLE COPOLYMERIC NANOFIBERS AND ITS USE IN ADSORPTION OF METAL IONS

Damla ŞAHİN ERMiŞ

Master of Science, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

August 2022, 73 pages

Nowadays , access to clean water resources in the world has become more difficult with global warming and increasing population. For this reason, wastewater treatment techniques are being developed and used. In this thesis, Poly-Styrene-Vinylimidazole (PS-VIM) copolymer was synthesized to be used to clean heavy metal ions from wastewater and turned into nanofibers to be developed in filter use by using electrospinning method. During the synthesis of PS-VIM copolymer, two different initiator and solution concentrations were used. The polymer obtained by using 8 g of monomer (Styrene:Vinylimidazole, 6:2), initiator at a ratio of 0.1 w/w, and 5 mL of toluene solvent was named PS-VIM-P1. Monomer and initiator ratio 16 g monomer (Styrene: Vinylimidazole, 12:4) 0.05 w/w initiator and 5 mL toluene solvent obtained by using the polymer was named PS-VIM-P2. While the synthesis efficiency of PS-VIM-P1 copolymer was 38%, the synthesis efficiency of PS-VIM-P2 copolymer was 44%. During

the production of nanofibers, 25% wt/v concentrations of PS-VIM-P1 and PS-VIM-P2 polymers in DMF/THF 4:1 solvent were used. The voltage values applied during the nanofiber production of PS-VIM-P1 polymer were determined as 25 kV. Flow rate values were determined as 0.8 mL/h and the distance between the plates was 16 cm. The voltage values applied during the nanofiber production of PS-VIM-P2 polymer were determined as 26 kV and 28 kV. Flow rate values were determined as 1 mL/h, 1.2 mL/h and 1.4 mL/h the distance between the plates was determined as 15, 16 and 18 cm. The diameter length of the nanofiber obtained as 1 mL/h, 28 kV and 16 cm distance between the plates of PS-VIM-P2 polymer was determined as 2.44 μm ideally. According to the obtained SEM images, the low molecular weight of PS-VIM-P1 polymer caused the formation of droplet structures in the nanofiber structure. It has been determined as ideal for use in Cu(II) and As(V) adsorption. To determine the ideal medium pH value for Cu(II) ion adsorption of PS-VIM-P2 copolymer, the pH values were 3.00, 4.00, 5.00 and 6.00 by using HCl and NaOH. The highest adsorption value was determined as pH 5.00 and PS-VIM-P2 copolymer nanofiber reached 3.78 mg Cu(II)/g polymer capacity in 10 ppm Cu(II) solution at this value. The effect of initial concentration on Cu(II) adsorption was investigated at 1, 10, 50 and 100 ppm concentrations. The capacity of PS-VIM-P2 copolymer nanofiber at 100 ppm As(V) concentration was calculated as 26.18 mg Cu(II)/g polymer. To determine the ideal medium pH value for As(V) ion adsorption of PS-VIM-P2 copolymer, the pH values were 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 and 6.00 by using HCl and NaOH. The highest adsorption value was determined as pH 3.00 and PS-VIM-P2 copolymer nanofiber reached 1.18 mg As(V)/g nanofiber capacity in 10 ppm As(V) solution at this value. The effect of initial concentration on As(V) adsorption was investigated at 1, 10, 50 and 100 ppm concentrations. The capacity of PS-VIM-P2 copolymer nanofiber at 100 ppm As(V) concentration was calculated as 88.95 mg As(V)/g polymer. According to the MALDI-MS results of PS-VIM-P1 and PS-VIM-P2 polymers, random styrene and vinylimidazole sequences were observed in both polymers. According to the calculation made in the Polymerix Program by using MALDI-MS values, the molecular weight of PS-VIM-P1 polymer by weight; While $M_w=2830$ g/mol was determined, the number of molecular weight was determined as $M_n=1650$ g/mol. The molecular weight of PS-VIM-P2 polymer was determined as $M_w=2990$ g/mol, the number of molecular weight was determined as $M_n=1960$ g/mol. Structural characterization was performed by FTIR scanning and according to the information

obtained, it was determined that PS-VIM-P2 polymer nanofiber was caused by the decrease in the characteristic imidazole endpoint at 665 cm^{-1} wave number, which was realized by the imidazole ring during the adsorption of Cu(II) and As(II) ions.

Keywords: Styren, Vinylimidazole, Electrospinning, Nanofiber, Copolymer

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın her bir aşamasında tecrübesi ve bilgileriyle bana her an yardımcı olan, zorlu geçen süreçlerimde sonsuz destek sağlayan çok değerli danışman hocam **Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI**'ya teşekkür ediyorum.

Yaptığım çalışmalar sırasında karşılaştığım sorularda her zaman yardımcı olan, derslerinden öğrendiğim bilgiler sayesinde bana polimerler hakkında farklı bir bakış açısı kazandıran değerli hocam **Prof. Dr. Murat ŞEN**'e teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım esnasında sabır ve hoşgörüsü ile benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen **Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI** hocama teşekkür ediyorum.

Laboratuvar imkânlarını kullanmama olanak sağlayan **Prof. Dr. Bekir SALİH**'e teşekkür ediyorum.

Laboratuvar çalışmalarımda en büyük desteği sağlayan başta **Dr. Serhad TILKI** hocam olmak üzere, deney sonuçlarımı değerlendirme konusunda bana bilgileriyle yol gösteren **Matin Yazdani KOHNESHARI** hocama, MALDI-MS sonuçlarını elde etmemde yardımcı olan **Dr. Mehmet ATAKAY** hocama ve tez süreci boyunca hiçbir sorumu geri çevirmeyen **Dr. Davut AKSÜT** hocama teşekkür ediyorum.

Benim gibi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı öğrencisi olan **İlker CENGİZ** ve **Ahmet RAMAZANLI**'ya arkadaşlıkları için teşekkür ediyorum.

Tez sürecinde hem iş hem de üniversite arkadaşlığı ve desteğinden dolayı **Merve YILDIZBAŞ**'a teşekkür ediyorum.

Bu süreçte bana her türlü destek sağladıkları için canım aileme ve özellikle canım kardeşim **Sıla ŞAHİN**'e laboratuvar çalışmalarımda manevi olarak sonsuz destek verdiği için teşekkür ediyorum.

Son olarak lisans hayatımın başından beri yanımda olan, karşılaştığım her zorlukla başa çıkmam için bana cesaret veren, tez süreci boyunca her zaman bana destek olan hayatımdaki en çok '*iyi ki*' dediğim kişi canım eşim **Çağdaş ERMİŞ**'e sonsuz teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
TABLO DİZİNİ.....	xv
KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Ağır Metaller	2
2.2 Nanolifler.....	3
2.3 Nanoliflerin elde edilme yöntemleri.....	3
2.3.1 Fiziksel Üretim Teknikleri.....	4
2.3.1.1 Fiziksel Buhar Birikimi	4
2.3.1.2 Lazer Aşınma Metodu	5
2.3.1.3 Mekanik Değirmen Metodu.....	6
2.3.2 Kimyasal Üretim Teknikleri	6
2.3.2.1 Kimyasal Buhar Birikimi.....	6
2.3.2.2 Şablon Destekli Sentez	7
2.3.2.3 Elektrokimyasal Birikim Metodu	7
2.3.2.4 Hidrotermal Metot	7
2.3.2.5 Sol-Jel Metot	7
2.3.2.6 Sono-kimyasal Sentez.....	8
2.3.2.7 Mikrodalga Sentezi.....	8
2.3.3 Elektroğirme Yöntemi	8
2.3.3.1 Elektroğirmenin Tarihçesi	9
2.3.3.2 Modern Elektroğirme Teknolojisi.....	13

2.3.3.3 Temel Elektroğirme Kurulumu ve Prosedürü	13
2.4 Elektroğirme Parametreleri.....	15
2.4.1 Uygulanan Voltaj	16
2.4.3 Akış Hızı	18
2.4.4 Diğer Parametreler	19
2.5 Vinilimidazol Monomeri.....	19
2.6 Stiren Monomeri	19
2.7 PS-VIM Polimeri.....	20
2.8 Arsenik Elementi.....	20
2.9 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1 Kimyasallar	23
3.2 PS-VIM Kopolimer Sentezi	25
3.4 FTIR Karakterizasyonu	28
3.5 MALDI Karakterizasyonu.....	28
3.6 ICP-MS Karakterizasyonu.....	29
3.7 Adsorpsiyon Çalışmaları	29
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	30
4.1 Polimer Sentez Sonuçları	30
4.2 PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 Polimerlerinin HI Değerlerinin Hesaplanması	31
4.3 FTIR Sonuçları.....	31
4.3.1 PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 Polimerlerine ait FTIR Sonuçları.....	31
4.3.2 Cu(II) Adsorblanmış PS-VIM-P2 Polimerine ait FTIR Sonuçları	32
4.3.3 As(V) Adsorblanmış PS-VIM-P2 Polimerine ait FTIR Sonuçları	34
4.4 MALDI-MS Sonuçları	37
4.5 Elektroğirme Parametrelerinin Nanolif Çapına Etkileri.....	40
4.5.1 Plakalar Arası Uzaklığın Etkisi.....	40
4.5.2 Uygulanan Voltaj Etkisi.....	40
4.5.3 Akış Hızı Etkisi.....	40
4.6 SEM Analizi Sonuçları	41
4.7 Adsorpsiyon Çalışmaları	49
4.7.1 Farklı pH Değerlerinin Cu(II) İyon Adsorpsiyonuna Etkisi	49

4.7.2 Farklı pH Değerlerinin As(V) İyon Adsorpsiyonuna Etkisi.....	50
4.7.3 Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği.....	51
4.7.3.1 Cu(II) İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri.....	53
4.7.4 As(V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği.....	55
4.7.4.1 As(V) İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri.....	56
4.7.5 Cu(II) İyonunun Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişimine Etkisi.....	57
4.7.6 As(V) İyonunun Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	58
4.7.7 Çeşme Suyunda Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu.....	59
4.7.8 Çeşme Suyunda As(V) İyonu Adsorpsiyonu.....	60
4.8 EDX Analiz Sonuçları.....	62
4.8.1 Cu(II) Adsorplamış PS-VIM-P2 Polimerinin EDX Sonuçları.....	62
4.9 Literatürdeki Nanolif Yapılarının Cu(II) ve As(V) İyonlarının Adsorpsiyon Miktarlarının Karşılaştırılması.....	64
5. Toplu sonuçlar.....	66
6. KAYNAKLAR.....	68
EK 6 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Lazer Aşınma Metodu.....	5
Şekil 2. Elektroçirime sistematik şekli.....	9
Şekil 3. Morton ve Cooley elektroçirime yönteminde aldıkları ilk patentin görseli	10
Şekil 4. Anton'un geliştirmiş olduğu testere dişli makinenin görseli	11
Şekil 5. Taylor konisinin artan voltaj etkisiyle oluşumu.....	13
Şekil 6. Polivinilalkolün aynı akış hızı ve plakalar arası mesafe değerinde artan voltajın lif çapına etkilerinin görüntüleri a)13 kV, b)10 kV, c)8 kV ve d)5 kV	17
Şekil 7. Polivinilalkolün aynı voltaj ve plakalar arası mesafe değerinde artan akış hızının lif üzerinde boncuk oluşumu etkilerinin görüntüleri a)0,3 mL/s b)0,2 mL/s ve c)0,1 mL/s	18
Şekil 8. As(V) asidinin pKa değerleri.	21
Şekil 9. SEM Cihazının Şematik Çizimi.....	22
Şekil 10. PS-VIM kopolimerinin sentez reaksiyonu	25
Şekil 11. Inovenso Ne300 model elektroçirime cihazı	26
Şekil 12. PS-VIM-P1 (a) ve PS-VIM-P2 (b) polimerlerinin FTIR görüntüleri	32
Şekil 13. PS-VIM-P2 kopolimerine ait Cu(II) adsorplanmamış (a) ve adsorplanmış (b) nanoliflerinin FTIR sonuçları.....	33
Şekil 14. PS-VIM-P2 kopolimerine ait Cu(II) adsorplanmamış (a) ve adsorplanmış (b) nanoliflerinin FTIR sonuçlarının detaylandırılmış hali.....	34
Şekil 15. PS-VIM-P2 kopolimerine ait As(V) iyonu adsorplanmamış (a) ve As(V) adsorplanmış (b) nanoliflerinin FTIR sonuçları.....	35
Şekil 16. PS-VIM-P2 kopolimerine ait As(V) iyonu adsorplanmamış (a) ve As(V) adsorplanmış (b) nanoliflerinin FTIR sonuçlarının detaylandırılmış hali.....	36
Şekil 17. PS-VIM-P1 kopolimerine ait MALDI-MS spektrumları (A;2800-3800 m/z, B;3400-3750 m/z aralığı)	38
Şekil 18. PS-VIM-P2 kopolimerine ait MALDI-MS spektrumları (A;2800-3800 m/z, B;3400-3700 m/z aralığı)	39
Şekil 19. PS-VIM-P2 polimerine ait 15 cm,1,2 mL/s,26 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).	42

Şekil 20. PS-VIM-P2 polimerine ait 15 cm,1,2 mL/s, 28 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).....	43
Şekil 21. PS-VIM-P2 polimerine ait 15 cm,1,4 mL/s,28 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).....	44
Şekil 22. PS-VIM-P2 polimerine ait 16 cm, 1,0 mL/s,28 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).....	45
Şekil 23. PS-VIM-P2 polimerine ait 18 cm,1,00 mL/s,28 kV parametrelerin ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).....	46
Şekil 24. PS-VIM-P1 polimerine ait 16 cm,0,8 mL/s,25 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).....	48
Şekil 25. PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin Cu(II) iyonlarının farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisi. Cu(II) 10 ppm, çözelti hacmi 30mL, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C	50
Şekil 26. PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin As(V) iyonlarının farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisi. 10 mg/L As(V), çözelti hacmi 30 mL, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C	51
Şekil 27. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon süresine göre değişim grafiği. Cu(II) 10 ppm, çözelti hacmi 30 mL, pH:5,00, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C	52
Şekil 28. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı birinci dereceden kinetik grafiği	53
Şekil 29. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği	53
Şekil 30. As(V) iyonlarının adsorpsiyon süresine göre değişim grafiği. As(V) 10 ppm, çözelti hacmi 30 mL, pH:3,00, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C	55
Şekil 31. As(V) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı birinci dereceden kinetik grafiği	56
Şekil 32. As(V) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği	56
Şekil 33. PS-VIM-P2 polimerinin Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişimine etkisi. Çözelti hacmi 30 mL, pH değeri 5,00, polimer miktarı 10 mg, adsorpsiyon süresi 6 saat, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C.....	58

Şekil 34. PS-VIM-P2 polimerinin As(V) adsorpsiyonuna başlangıç derişimine etkisi. Çözelti hacmi 30 mL, pH değeri 3,00, polimer miktarı 10 mg, adsorpsiyon süresi 6 saat, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C	59
Şekil 35. PS-VIM-P2 polimerine ait nanolifin çeşme suyundaki Cu(II) iyonlarını adsorplama miktarı. Cu(II):100 ve 200 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 5,00, polimer kütlesi 10 mg, çalkalama hızı: 200 rpm ve sıcaklık 25 °C.....	60
Şekil 36. PS-VIM-P2 polimerine ait nanolifin çeşme suyundaki As(V) iyonlarını adsorplama miktarı. As(V):100 ve 200 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 3,00, polimer kütlesi 10 mg, çalkalama hızı: 200 rpm ve sıcaklık 25 °C.....	61
Şekil 37. pH 5,00 değerinde Cu(II) iyonlarını adsorplanmış PS-VIM-P2 polimer nanolifine ait Cu elementinin haritalanması [Cu (mavi)]	62
Şekil 38. pH 5,00 değerinde Cu(II) iyonlarını adsorplanmış PS-VIM-P2 polimer nanolifinin N elementinin haritalanması [N (kırmızı)]	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Sentezlenen PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerlerinin başlatıcı miktarı ve çözücü hacmi	23
Çizelge 2. Cu(II) iyonlarının kinetik denklemleri sonuçları.....	55
Çizelge 3. As(V) iyonlarının kinetik denklemleri sonuçları.....	57

TABLO DİZİNİ

Tablo 1. Kullanılan kimyasalların adları ve molekül şekilleri	24
Tablo 2. Toplayıcı Plaka ve Kaynak Arasındaki mesafe 15 cm olan örneklerin uygulanan voltaj ve akış hızı değerleri	27
Tablo 3. Uygulanan voltaj değeri 28 kV olarak belirlenen örneklerin uygulanan voltaj ve akış hızı değerleri	27
Tablo 4. Akış hızı 1 ml/s olarak ayarlanan örneklerin uygulanan voltaj ve plakalar arasındaki uzaklık değerleri	28
Tablo 5. Akış hızı 1,2 mL/s olarak ayarlanan örneklerin uygulanan voltaj ve plakalar arasındaki uzaklık değerleri	28
Tablo 6. Literatürdeki nanolif örneklerinin Cu(II) ve As(V) iyonlarının adsorpsiyon miktarları ile karşılaştırılması	65

KISALTMALAR

Kısaltmalar

St	Stiren Monomeri
VIM	Vinilimidazol Monomeri
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamid
AIBN	Azobisizobütironitril
MALDI-MS	Matrix-assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
HI	Heterojenlik İndeksi
w/w	Kütle/Kütle
w/v	Kütle/Hacim
dk	Dakika

1. GİRİŞ

İnsan sağlığı üzerinde ciddi hastalıklara yol açan ağır metaller, su kaynaklarını kirleterek temiz suya ulaşılabirliği zorlaştırmaktadır. Atık sulardaki ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla kömür, reçine ve zeolit gibi malzemeler geçmişten günümüze kullanılmaktadır. Bu malzemelere ek olarak şelatlaştırıcı fonksiyonel grup içeren sentetik polimerler kullanılmaya ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Bunun sebebi bu malzemelerin ortamdan ayrıştırılması istenilen maddeye göre tasarlanabilir olmasıdır. şelatlaştırıcı fonksiyonel grup içeren polimer zinciri üzerindeki eşleşmemiş elektronlar ağır metal iyonlarına tutunma özelliğine sahiplerdir. Bu sayede polimer zinciri ve ağır metal iyonları arasında daha kuvvetli bir etkileşim meydana gelir. Eriyik veya zelti halindeki şelatlaştırıcı fonksiyonel grup içeren polimer nanolif haline getirilerek yüzey/hacim oranı artırılır ve böylelikle adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir. Medikal, savunma sanayi, sensör sistemleri, tarım ve filtre uygulamaları gibi birçok çeşitli alanlarda nanoliflerin kullanımı mevcuttur. Nanolif eldesinin elektroğirme yöntemi ile yapılması diğer yöntemlere göre birçok avantaja sahiptir. Elektroğirme hızlı nanolif eldesi, tekrar kullanılabilirliği ve düşük maliyetinin yanı sıra uygulanan voltaj, toplayıcı ve plaka arasındaki mesafe ve akış hızı gibi parametreleri sayesinde istenilen özelliklere sahip nanolif elde edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında, ağır metal adsorpsiyonu çalışmaları için PS-VIM kopolimer sentezi tamamlanmıştır ve bu kopolimerin farklı parametre işlemleri kullanılarak ideal çap boyutuna sahip nanolif formuna getirilerek Cu(II) ve As(V) iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller doğada sülfat ve oksit formda bulunan ve yoğunlukları 5.0 g/cm^3 ve üzeri olan metaller ve metalloidlerdir. Kurşun, krom, kadmium, bakır ve civa başta en çok çevre kirliliğine sebep olan ağır metallerdir (Wuana ve Okieimen, 2011). Endüstriyel atıklar, çeşitli teknolojik tüketim ürünleri ve asit yağmurlarının yer küredeki ağır metalleri çözünür hale getirmesi sonucunda temiz su kaynakları kirlenmektedir. Doğaya ve ekosisteme önemli ölçüde zarar veren ağır metal iyonları aynı zamanda temiz su kaynaklarını da kirleterek insan vücuduna olumsuz etkiler yaratmaktadır. Kanser, yüksek tansiyon gibi hastalıklara yol açmanın yanı sıra ağır metallerin beyin, akciğer , kalp ve böbrek gibi organlara da birçok olumsuz etkisi bulunmaktadır (Singh vd., 2011).

Ağır metaller sulu ortamlardan kimyasal çöktürme, çözücüden çıkarma, membran filtrasyonu, iyon değiştiriciler, elektrokimyasal uzaklaştırma, çöktürme ve adsorpsiyon gibi metotlarla uzaklaştırılmaktadırlar. Adsorpsiyon tekniği, ağır metalleri atık sulardan gidermek için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Kömür, zeolitler, killer, bioadsorbentler ve endüstriyel yan ürünler geleneksel olarak kullanılan ve kullanılmaya devam edilen adsorbentlerdir. Fakat geleneksel yöntemlerin düşük verimle çalışmaları, hassas işlem koşulları ve yüksek maliyetleri başlıca dezavantajlarıdır. Bu nedenden dolayı düşük maliyetli ve yüksek verimle çalışan malzemeler üretilmeye ve geliştirilmeye devam edilmektedir.

Nanoteknoloji geçtiğimiz son yirmi yıl içerisinde bilim ve teknolojinin hemen hemen her alanında yer almaktadır (Burakov vd., 2018). Nanolifler, yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmaları, kolay üretilebilirlikleri, düşük maliyetleri ve tekrar kullanılabilirlikleri gibi avantajları sayesinde atık su filtrasyonu yanısıra birçok alanda da kullanılmaktadır.

2.2 Nanolifler

CEN ISO/TS 27687, nanolifleri nanoölçekte (0-100nm) iki benzer dışsal boyutu olan ve üçüncü boyutu diğer benzer boyutlara göre çok daha büyük olan nanoobjeler olarak tanımlamıştır(Gugulothu vd., 2019).

Mikrofiberlere oranla 1000 kat fazla yüzey/hacim oranına sahip olan nanofiberler hava filtrasyonu, doku mühendisliği, ilaç salınımı mikrosensör uygulamaları, atık sularda arıtma işlemleri ve yakıt hücreleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Lou vd., 2020).

2.3 Nanoliflerin elde edilme yöntemleri

Nanolifler, kendilerine özgü özellikleri, enerji ve sağlık alanlarındaki geniş çapta uygulanabilirlikleri, çevre dostu üretim şekilleri ve daha fazla birçok avantajlarından dolayı günümüzde üretimleri oldukça artmıştır. Günlük hayatımızda batarya sistemlerinde, yakıt hücrelerinde, güneş pillerinde ve cep telefonlarında olmak üzere birçok yerde bulunmaktadır.

Nanolifler; elektriksel, optik, termal ve mekanik özelliklerinin istenilen biçimde geliştirilebilirliğinden malzemeye istenilen özellikler sağlanabilmektedir. Bugüne kadar, metal ve oksitleri, polimer, seramik gibi malzemeler elektroğirme ve diğer yöntemlerle nanolif haline getirilmiştir.

Elektroğirme dışındaki yöntemler, fiziksel ve kimyasal üretim teknikleri olarak ikiye ayrılmakla birlikte üfleme, hava jeti, çekme, şablon sentezi, santrifüj ve faz ayrımı gibi birçok yöntem olarak örnek verilebilir.

2000 li yıllarla birlikte, elektro eğirme yöntemi nanolif elde edilmesinde en sıklıkla kullanılan tekniktir (Gugulothu vd., 2019). 2004 yılında Çek Cumhuriyeti'nde bir grup bilim insanının liderliğinde Elektroğirme işleminde önemli gelişme yapılmıştır ve NanospiderTM adı verilen dönen topraklı elektrota sahip bir elektroğirme cihazı geliştirilerek ve patentini alınmıştır (Jirsak vd., 2005).

2.3.1 Fiziksel Üretim Teknikleri

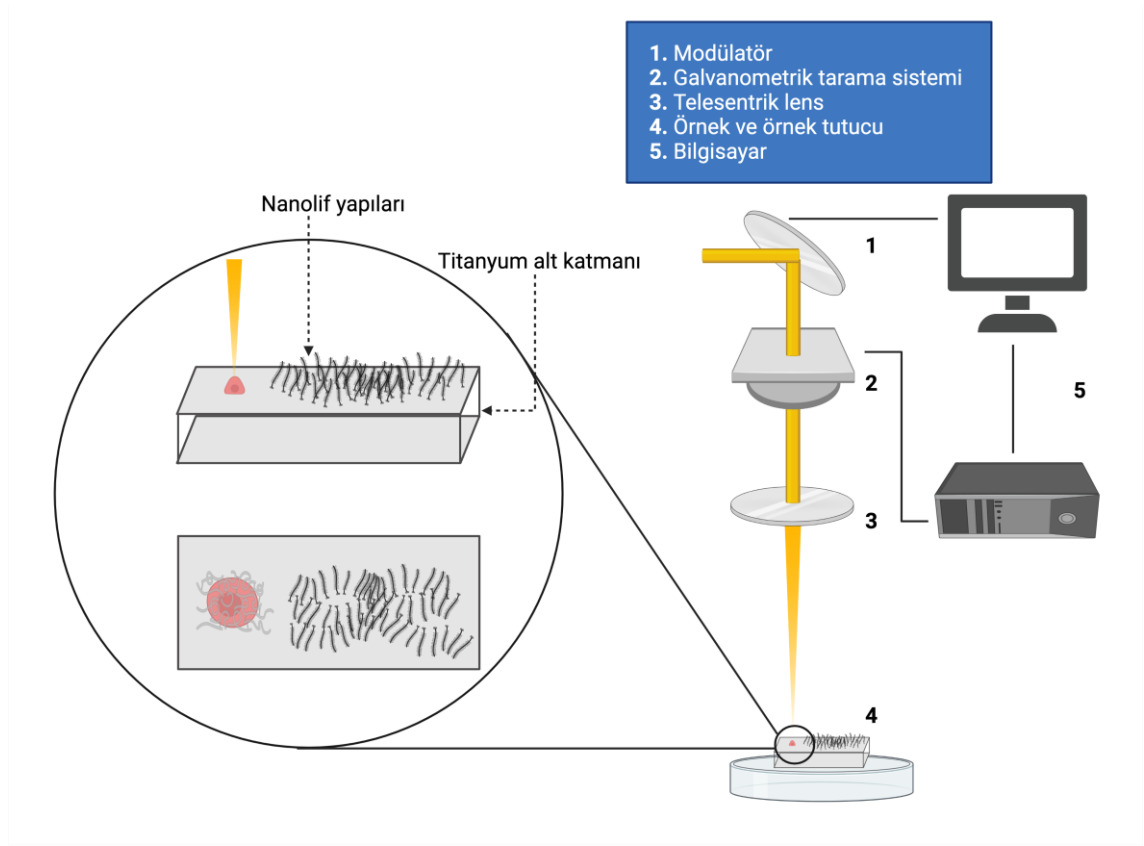
Nanoliflerin fiziksel yollarla elde edilmesi, laboratuvar ölçeğinde çok kolay iken büyük ölçeklerde ve sürekli olarak elde edilmesi zorlayıcı bir durumdur. Fiziksel yöntemler geçtiğimiz birkaç on yılda ticari üretim amaçlanarak geliştirilmeye devam edilmektedir. Bu yöntemlerde; yüksek enerjili radyasyon, mekanik basınç, elektrik veya termal enerji ile malzemeyi aşındırma, eritme ve buharlaştırarak nanolif üretimi sağlanmaktadır.

2.3.1.1 Fiziksel Buhar Birikimi

Birçok buhar biriktirme metodu fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile açıklanır ve bu metot ile nanopartiküller, nanolifler, ince filmler ve nanokaplamalar yapılmaktadır. Fiziksel buhar birikimi işleminde katı veya sıvı haldeki maddeler buhar fazına getirildikten sonra tekrar yoğunlaştırılarak nanopartikül, nanolif veya nano boyutta film haline getirilirler.

2.3.1.2 Lazer Aşınma Metodu

Bu metotta, lazer ışını ile katı bir malzemenin yüzeyi aşındırılarak nanotoz, nanolif yapıları ya da ince filmler elde etmeyi esas alır. Lazer aşınma metodu kullanılarak karbon, seramik, polimer ve metaloksit gibi malzemelerden nanolif eldesi sağlanmaktadır. Bu metodun temel ilkesi lazerle buharlaşmış maddelerin arka plan gaz içerisinde çekirdeklenme ve büyümesi ile nano malzemenin elde edilmesidir (Gugulothu vd., 2019).



Şekil 1. Lazer Aşınma Metodu (Tavangar 2011)

2.3.1.3 Mekanik Değirmen Metodu

Malzemenin mikrodan nano ölçeğe kadar üretimini sağlayan ve bütün malzemeden daha yüksek yüzey oranına sahip malzemeye doğru ilerleyen bir tekniktir. Bu metot fiziksel ve kimyasal bağların kırılması ve aşındırılmış malzemenin yeni bir yüzey oluşturarak daha küçük parçalar haline getirilmesi ile sonuçlanır.

2.3.2 Kimyasal Üretim Teknikleri

Polyol sentezi, sol-jel metodu, mikro-emülsiyon, hidrotermal sentezi, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniği ve kimyasal buhar sentezi en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler ile nanolif elde etme yöntemleridir. Bu teknikler en yüksek verimle çalışan ve seri üretimde nanolif elde etmenin yolları olarak karşımıza çıkmaktadır. Gaz ve sıvı fazındaki çöktürme boyunca, nanoliflerin boyutlarını kontrol etmek üzere kullanılan ajanlar aynı zamanda oluşan nanoliflerin yığılma yapmasına da engel olurlar (Gugulothu vd., 2019).

2.3.2.1 Kimyasal Buhar Birikimi

Kimyasal buhar birikimi yöntemi yüksek sıcaklık koşullarında katalitik reaksiyonlar yoluyla elde edilir. Genellikle karbon ve metal oksitlerin nanoliflerinin eldesinde kullanılır. Bu yöntemde bir ya da daha fazla uçucu başlatıcılar reaksiyon bölümüne soygazlar tarafından iletilerek yüksek ısıly yüzey üzerinde bozunurlar. Bu teknik kimyasal reaksiyonların çeşitlendirilebilirliği sayesinde çok yönlü hale gelebilmektedir.

Yakın zaman içerisinde, bu teknik kullanılarak birkaç nanolif sentezlenmiştir. Sentezlenen karbon nanoliflerin ve nanotüplerin özellikleri başlatıcı katalizörlerin kompozisyonu, boyutu, yoğunluğunun ve sıcaklık, atmosfer gibi büyüme koşulları ayrıca gaz akış hızı kontrolü sayesinde özelleştirilebilir (Gugulothu vd., 2019).

2.3.2.2 Şablon Destekli Sentez

Şablon destekli sentez, çeşitli malzemelerin nanolif haline getirilmesinde kullanılan en etkili metotlardan biridir. Sol-jel, elektrokimyasal birikim ve kimyasal buhar birikimi metotları şablon destekli sentez yöntemi ile birleştirilerek metal, karbon, yarı iletken, metal oksitler ve istenilen polimerlerin nanoliflerinin sentezi sağlanmaktadır. Şablon destekli sentez nanomalzemeye istenilen özellikler nanoölçek olarak kazandırılabilir olduğundan güçlü bir kullanım yöntemidir(Gugulothu vd., 2019).

2.3.2.3 Elektrokimyasal Birikim Metodu

Elektrokimyasal birikim, çözünen halde bulunan iyonların elektriksel iletken yüzeyde nanoparçacık ya da ince film olarak toplanması sonucunda oluşmaktadır. Tipik olarak, yeterli akımın çözelti içerisinde geçirildiği ortamda karşıt elektrot ve çalışma elektrot bulunması gerekmektedir. Akım yoğunluğu, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı en önemli parametrelerdendir.

2.3.2.4 Hidrotermal Metot

Hidrotermal kimyası, yüksek sıcaklık ve basınçta yürütülen sulu ortamda gerçekleşen kimyasal reaksiyonları içermektedir. Bu reaksiyonlar sıvı-katı-çözelti reaksiyonları şeklindedir. Hidrotermal reaksiyon oda sıcaklığından ve 1 atm basınçtan yüksek ortamlarda ve çözücü varlığında gerçekleşen heterojen kimyasal tepkimeler olarak tanımlanmaktadır. Bu proseste, sıcak su ve yüksek basınçta çözünürlüğü zor olan mineraller kullanılarak nanolif eldesi ile mümkündür. İyonik sabit (K_{su}) değeri maksimum değeri 250-300 °C de aldığı için reaksiyonlar 300 °C nin altında gerçekleştirilmektedir.

2.3.2.5 Sol-Jel Metot

Sol-jel metodu 1800 lerin ortalarına dönüldüğünde, en çok bilinen ve en yaygın nanomateryel elde edilen kimyasal yöntemdir. Sol-jel kimyası malzeme bilimi için birçok yeni olanak tanımaktadır. Metal oksit, seramik ve cam malzemelerin sentezinde en yaygın şekilde kullanılan yöntemdir.

2.3.2.6 Sono-kimyasal Sentez

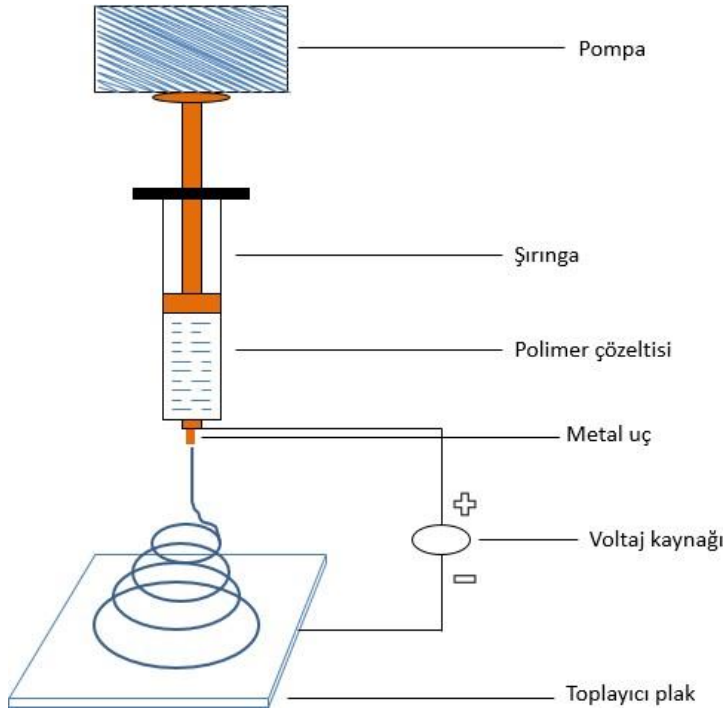
Nanolif sentezi için uygulanan bir başka yöntem ise sono-kimyadır. Bu metotta 20 KHz-10 MHz frekans aralığında tutulan moleküller potansiyel radyasyon yansıması altında kimyasal reaksiyona girerler. Sono-kimya birçok çeşitli metal alaşım, metal oksit, demir tuzları ve azot bileşenler gibi manyetik özelliğe sahip malzemenin nano yapısının hazırlanmasına olanak tanır.

2.3.2.7 Mikrodalga Sentezi

Mikrodalda sentezi 1986 dan beri kullanılmakta olan hızlı ve modern kimyasal sentezdir. Bu teknik ile birlikte özellikle fazlaca hassas reaksiyon koşulları gerektiren nanoparçacıkları ve nano yapılar sentezlenebilmektedir. Kontrol edilebilir mikrodalga radyasyonu ve ısı bu duruma olanak sağlamaktadır.

2.3.3 Elektroğirme Yöntemi

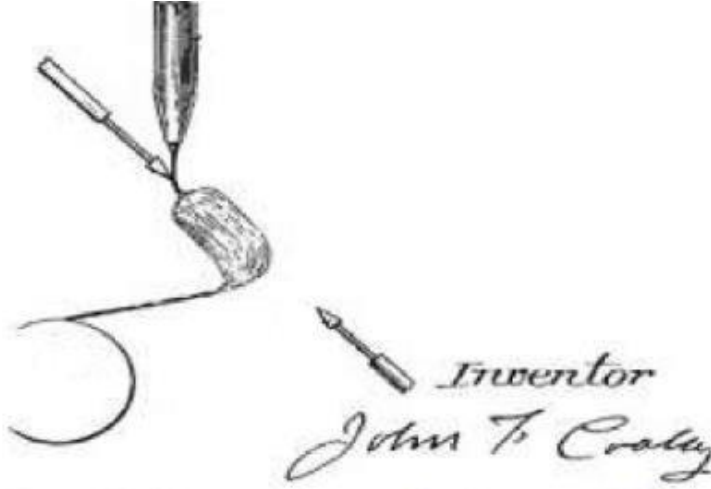
Elektroğirme yöntemi polimer lifleri nanometre boyutundan mikrometre boyutuna kadar değiştirebilen kolay ve uygun bir elektrostatik lif elde etme tekniğidir. Lord Rayleigh bu tekniği 19. yy ın sonuna doğru geliştirmiştir. Elektroğirme yöntemi sayesinde büyük miktarlarda lif üretimi mümkündür. Nanolifler canlı yapılarda kullanım olanağı dâhil birçok ayırt edici avantaja sahiptir (Gugulothu vd., 2019). Daha fazlası, elektroğirme yoluyla elde edilen fiberlerin yüksek yüzey/hacim oranları, ayarlanabilir gözeneklilik , çeşitli şekil ve boyutlara uyarlanabilen esneklik kabiliyetleri ve kontrol edilebilir boyut ve morfolojileri sayesinde sayısız avantajlara sahiptirler. Elektroğirme yöntemi kontrollü ilaç salınımında kullanılırken aynı zamanda biyobozunur polimerler ve nanoliflerinin dozaj formlarının hazırlanmasında geniş çaplı çalışma olanağı sağlarlar. İnorganik tabanlı nanolifler ise ilerlemiş koaksiyel eğirme yöntemi ile gerçekleştirilebilir.



Şekil 2. Elektroğirme sistematik şekli (Panda ve Ramakrihna 2007)

2.3.3.1 Elektroğirmenin Tarihçesi

Elektroğirme yöntemi yeni olmamasına rağmen çok güçlü bir nanolif elde etme tekniğidir. İlk kayıtların iddiaları, 16 yy da Kraliyet Koleji'nin (Royal Collage) başkanı olan fizikçi Gilbert'in elektrostatik etkinin sıvılara uyguladığı çekim kuvvetinin kaydedilmesi şeklindedir (Wendorff vd., 2012). Gilbert'in iddiasına göre düzgün şekilde şarj edilmiş kehribar taşının su damlacığı ile yeterince yaklaştırılması sonucu, su damlası ilk önce koni halini alıp daha sonra karşı tarafa küçük parçacıklar fırlatmaya başlamıştır. Yaklaşık 270 yıl önce ise Bose, yüksek elektrik potansiyeli kullanarak aerosoller sentezlemeye başladı (Lin vd., 2012). Daha sonra 1882'de, Rayleigh, bir sıvı damlacığının bulunduğu yerdeki yüzey gerilimini yenerek sıçrama yapabileceği maksimum şarj miktarını hesaplamıştır. Rayleigh ayrıca artan elektrik şarjı ile sıvı jetinin kararlılığının da arttığını fakat belli bir sınırı aşıldığında sıvı jetinin kararsız hale geldiğini açıklamıştır. 20. yy'ın başlarında Morton ve Cooley elektroğirme yönteminin temel olgusunu gösterdiler ve elektroğirme yöntemi kullanarak ince fiber üretebilme imkânını keşfettiler. Buna ek olarak dolaylı şekilde dönen dört tür yüklü başlıklar, geleneksel bir baş, eş eksenli bir baş, hava destekli bir model ve dönen bir dağıtıcı içeren bir model önerilerek sıvıları elektrik şarjı ile püskürten bir makine ile ilk patenti aldılar.

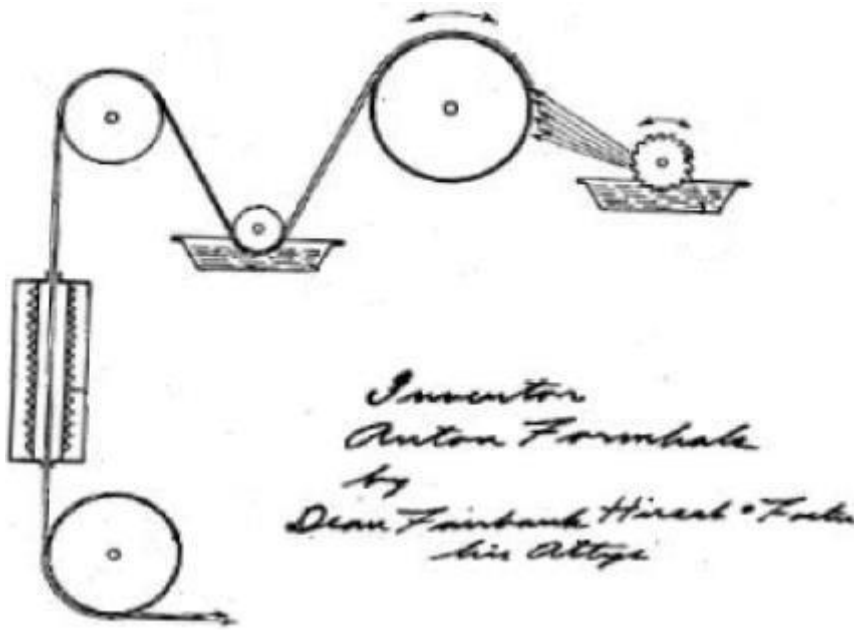


Şekil 3. Morton ve Cooley elektroğirme yönteminde aldıkları ilk patentin görseli (Ding ve Yu 2014)

W.B Wiegand ve E.F Burton ilerleyen zamanda su akışının elektrik etkisi varlığında, yüzey gerilimi ve uygulanan şarj arasında ki bağlantıyı tanımlamışlardır. Minnesota Üniversitesi'nde çalışma yapmış olan fizikçi John Zeleny, 1907 ve 1920 yılları arasında sıvılardan ve katı yüzeylerden elektriksel deşarj konusunda birçok yayın yapmıştır. Yapılan çalışmalarda deşarj akımında, elektrotun şekline göre elektrotun yarıçapının öncelikli faktör olduğunu belirlemiştir. John ayrıca nemin etkisini analiz ederek, artan nemle birlikte önceden tanımlanan akımın devamlılığını sağlamak üzere daha çok potansiyel gerektirdiği sonucuna varmıştır. Daha sonra ise metal kapiler ucundaki bir akışkan damlacığın yüksek voltaj altında yarım küre formunun bozulma eğilimini belirleyerek sıvıların elektrostatik kuvvet altındaki davranışlarını belirlemeye yardımcı bir matematiksel model geliştirmiş olmuştur. Bu modellemenin modern iğneli elektroğirme yönteminin temeli olduğuna inanılmaktadır (Lin vd., 2012).

Kyoto Imperial Üniversitesi Profesörü K. Hagiwara, elektriğin viskoz koloidal sıvılardaki molekülleri düzelterek koloidal yapıları hizaladığını ve yüksek parlaklıkta lif oluşumu için kullanıldığını raporlamıştır. Böylelikle elektrik kullanılarak parçacıkların düzensiz bir şekilde toplanması engellenmiştir. Buna ek olarak, selüloz asetat, nitroselüloz, jelatin, albümen ve doğal ipek çözeltileri de Prof. Hagiwara'nın ekipmanları kullanılarak çalışılmıştır.

1931 yılından 1944 yılına kadar 22 patent alan Anton Formhals ticarileşme yolunda ilerleme kaydetmiştir ve bu patentlerin elektroğirme yöntemine sağlanan katkıda kilit anahtar olarak rol aldığına inanılmaktadır. Elektrostatik kuvvet kullanılarak polimer filamentler elde edilen fiziksel kurulum ise Anton tarafından açıklanmıştır. Bu metot ile Anton lifleri toplayarak iplik haline getirmeyi amaçlamıştır. Bunun için öncelikle polimer çözeltisine dalarak dönebilen testere dişli bir makine tasarlamıştır. Bu sayede dönen toplayıcının ucundaki damlacıklar elektrik yükü sayesinde lif olarak toplanabilir hale gelmektedir.



Şekil 4. Anton'un geliştirmiş olduğu testere dişli makinenin görseli (Formshald 1934)

Daha sonra Anton, sivri uçlu fiber yayıcılar planlayarak kısa kesikli elyaf toplamayı hedefledi. Böylelikle boyutları kontrol edebilen elyaf fiberler, eğirme başlarına akın yayılarak üretilmiştir.

Amerikan fizikçi Charles Ladd Norton, elektrostatik kuvveti ile hava jeti desteği kombini kullanarak eriyik eğirmeyi ilk başlatan kişi oldu ve ayrıca yalıtın, taşımali paketlemeler gibi uygulamalarda kullanılmak üzere çaba harcanmıştır. Bunu takiben Games Slayter eriyik eğirme kullanarak cam yünü elde etti ve bu ürün Owens Corning fiberglas şirketi tarafından ticarileştirilerek donanma gemilerinde yangın koruyucu olarak kullanılmıştır (B. Ding vd., 2018) .

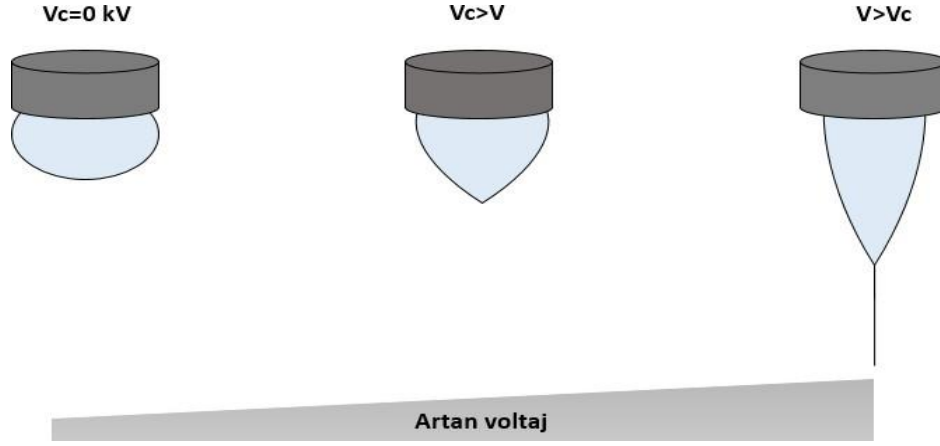
1930 larda N.A Furch ve çalışma arkadaşları çok ince fiber materyaller teorisini ve filtre malzemeleri için geliştirilen elektroğirme fiberlerini tanıtmışlardır. Bu katkılarından dolayı Stalin Ödölüne layık görüldüler. Çalışmaları temel alınarak kurulan bir fabrikada selüloz asetat kullanılarak etanol ve diklorometan karışımı çözücülerden koruma amaçlı gaz maskesi üretilmiştir.

1950lerde, nükleer endüstride kullanılmak üzere Petryanov filtresi kullanılarak ‘‘Lepestok’’ adında bir partikül filtre eden maske geliştirmiştir.

B. Vonnegut ve V. Drozin elektrostatik kuvvet altında sıvı jet oluşumunu keşfettiler ve bu süreç esnasında 1 mikro metrelik tek tip damlacıkların oluştuğunu gözlemlediler. Bu damlacıkların oluşturulmasıyla sıvıların dielektrik sabitleri, dipol momentleri, iletkenlikleri ve refraktif indeks gibi özelliklerinin süreç –sınırlayıcı faktörler olduğunu gözlemlenmiştir. 1960 lara gelindiğinde , elektroğirme tekniği ile elde edilen filtrasyon malzemesi 20 milyon m² ye ulaşmıştır.

Son derece yüksek voltaj olan 100kV değerinin altında uçlara dağıtılan polimer malzemeler, yüksek hacimde üretim yapılmasına olanak tanımıştır. Bu süre zarfında Geoffrey Ingram Taylor tarafından elektroğirme yönteminin temel teorik hakkında önemli gelişmeler kaydedilmiş oldu. Taylor, bir elektrik alan etkisinde kalan sıvı damlacığının matematiksel bir modelini tasarlanmıştır.

Bu karakteristik damlacık şekli Taylor konisi olarak bilinmektedir. 1971 de Baumgarten fiber yarıçapının,çözücü vizkositesi, jet yarıçapı ve uzunluğu ve uygulanan voltaja bağlı olduğunu bulmuştur. Elektroğirme yöntemini ticarileştirmek üzere verilen çabalar da 1970 li yıllarda verilmiştir. Bayer Company den Simm tarafından plastiklerin elektroğirme yönteminde kullanımıyla ilgili bir dizi patent alınmıştır.



Şekil 5. Taylor konisinin artan voltaj etkisiyle oluşumu (Mulholland, 2020)

2.3.3.2 Modern Elektroğirme Teknolojisi

Elektroğirme tekniğinin çok yönlü manevra kabiliyeti sayesinde düzenlenen ayrı liflere sahip olmanın yanı sıra ortaya çıkan zar yapıların gözeneklilik kontrolü, fiber yapılarının oryantasyonları ve boyutlarının titizlikle üretilebilirliği sağlanmaktadır. Bu özellikleri sayesinde elektroğirme basit fakat çok güçlü bir elyaf üretim tekniğidir.

Elektroğirme yöntemine duyulan küresel ilginin sebeplerinden bir kaçı bunlara ek olarak kontrol edilebilir bir üretim yöntemi olması ve düşük üretim maliyetidir. Bu yöntemle elde edilen lif yapıları birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Çok yönlü işlenebilirlik özelliği sayesinde organik, inorganik polimerler ve kombinasyonlarının eriyik, çözelti, emülsiyon ve karışımları kullanılarak elektroğirme yöntemi ile çok sayıda lif yapısı elde edilmektedir. Elde edilen çeşitli yapılar ise sağlık hizmetleri, biyotıp, biyoteknoloji, çevre mühendisliği ve savunma sanayi gibi karmaşık alanlarda kullanılmaktadır (Tran vd., 2011).

2.3.3.3 Temel Elektroğirme Kurulumu ve Prosedürü

Elektroğirme polimer çözeltisi veya eriyiğinden oluşan viskoelastik jetinin tek eksenli germe veya uzama ile nanolif üretmeye dayalı bir sistemdir (Chronakis, 2005). Tipik bir elektroğirme düzeneği, esas olarak yüksek voltajlı güç kaynağı, bir iğne ucu ve topraklanmış bir iletken toplayıcısından oluşur (Park vd., 2007). Polimer çözeltisi ve eriyik damlacığı sistemdeki yüksek voltaj ile oluşan elektrostatik kuvvet sayesinde Taylor konisi diye adlandırılan koni şeklini oluşturur. Elektroğirme sürecini başlatmak için

güçlü elektrostatik kuvvet itici güç olarak kabul edilmiştir. Güçlü bir elektrostatik alanının kuvveti altında kalan çözelti damlacığı kuvvet dengesini korumak için kendi boyutunu değiştirir. Artan elektrostatik alan yoğunluğu, yüzeydeki indüksiyon yüklerin birbirini itmesine ve kayma stresi üretmesini sağlar. Bu itici kuvvetler yüzey geriliminin tersi yönde hareket eder ve bu da çözelti uzantısının yüzeyde Taylor konisine dönüşümünü başlatır. Elektrostatik alan kritik voltaja yani V_c ' ye ulaştığı an itici kuvvet dengesi bozulur ve yüklenmiş olan jet damlacığının ucundan fırlar.

Aşağıda gösterilen ifade ile elektroğirme için Taylor hesaplamasına dayalı kritik voltaj hesabı verilmektedir;

$$V_c^2 = 4 \left(\frac{H}{h}\right)^2 \left(\ln \frac{2h}{R} - 1.5\right) (1.3\pi R\gamma)(0,09)$$

H toplayıcı plaka ve kaynak arasındaki mesafe, h sıvı kolonunun uzunluğu, R kaynak ucunun iç yarıçapı ve γ ise elektroğirme çözeltilisinin yüzey gerilimini temsil etmektedir. Voltaj tahmininde bulunmak için ise 0,09 faktörü eklenir.

Elektrik yüklü bir jetin izlediği yol, polimer çözeltilisinin yüzeyinde başlar. Güçlü dış elektrostatik alan, elektrik yüklü bir sıvı jetinin esnemesine ve hızlanmasına neden olduğu için işlemde önemli bir rol almaktadır. Buna ek olarak, elektrostatik alan, bir sıvı jetinin düz kısmını şırınga iğnesine biraz uzakta kararlı hale getirir. Artan voltajla birlikte iğne ucundaki polimer sıvısı Taylor konisi şeklini alır. Kritik voltaj değeri geçirildiğinde polimer jeti karşı toplama plakası üzerine uzanır ve püskürtme ucunun belirli bir mesafe uzaklığına kadar jetin yolu düz kalır. Elektrikli sıvı jetin bu kısmına ‘sabit bölge’ denir.

Sabit bölgenin arkasında, yüzey yükleri arasındaki itici kuvvetler nedeniyle sıvı jetin eğilme ve ‘*whipping kararsızlığı*’ denilen dönme hareketleri meydana gelir. (Šimko ve Lukáš, 2016).

Kalıptan ortaya çıkan bir akışkan jetinin maruz kaldığı karmaşık hiyerarşik yörüngeyi ve bükülme kararsızlığı oluşur. Çıkan jet öncelikle eğilerek, daha sonra yana döner ve son olarak spiral döngü hareketleri gerçekleştirerek toplayıcı plaka üzerinde birirmektedir. Her dönme hareketinde jet daha da incelik ve dönme hareketinin yarıçapı arttıkça lif yarıçapı azalır. Bu hareket bükülme dengesizliği ve aynı zamanda ‘*whipping kararsızlığı*’ olarak da adlandırılır. Tekrar eden dönme hareketleri jeti daha küçük bir

şekle getirerek çapını küçültür, böylece jetin daha da küçülmesine aktif olarak katkıda bulunur. Liflerin uzamasıyla birlikte çözücüdeki sıvının buharlaşması veya eriyik polimerin katı hale geçmesi ile birlikte oluşan fiber toplayıcı tabaka üzerinde birikir. Elyafın toplayıcı üzerinde sürekli olarak birikmesiyle birlikte ince ve dokunmamış bir film oluşur.

2.4 Elektroğirme Parametreleri

Elektroğirme yönteminin kolay kullanım ve düşük maliyetine rağmen, fiber üretimi sırasında nano yapıyı büyük ölçüde etkileyebilecek çok sayıda işlem parametresi bulunmaktadır.

Çözücüden kaynaklı parametreler;

- Yoğunluk
- İletkenlik
- Viskozite
- Moleküler ağırlık
- Çözücü uçuculuğu
- Moleküler yapı

Elektroğirmeden kaynaklı parametreler;

- Toplayıcı plaka ile kaynak arası uzaklık
- Akış hızı
- Toplayıcı türü
- Uygulanan voltaj

Çevresel faktörlerden kaynaklı parametreler;

- Sıcaklık
- Nem

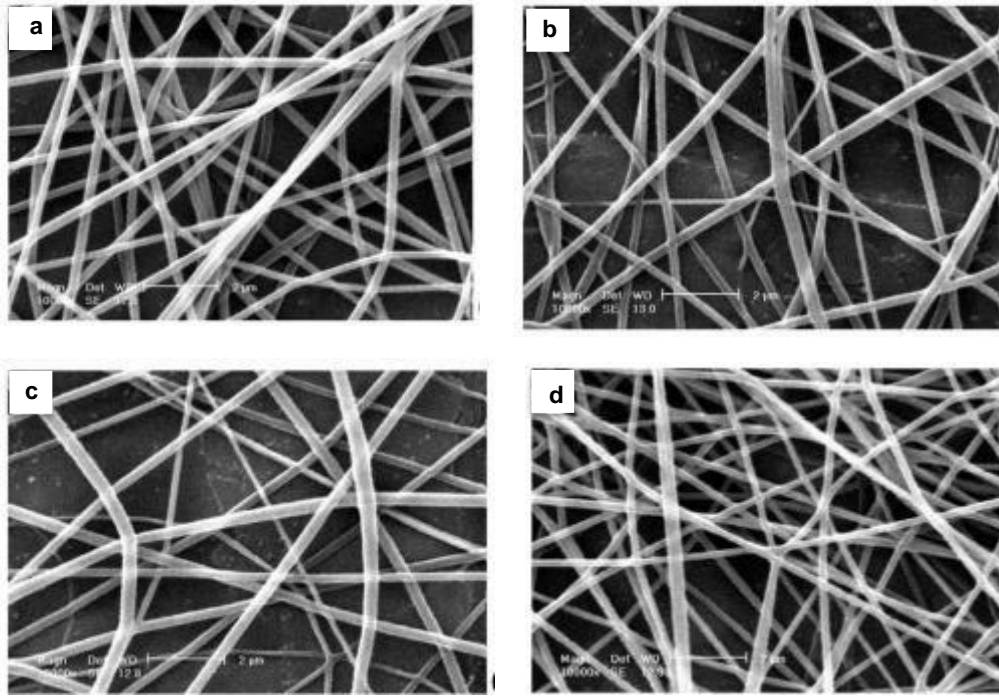
Optimize edilmiş ultra ince liflerin elde edilme sürecinde bu parametrelerden yararlanılır.

2.4.1 Uygulanan Voltaj

Elektroegirme yonteminde uygulanan voltajın işlem üzerinde çeşitli etkilerinin olmasının sebebi ozucuye etki eden yuikuın miktarının belirlenmesidir. Artan voltajla birlikte işlem hızı artacak ve buylelikle jet damlacığının ucundan daha buyuk hacimde ozelti çekilmesine neden olacaktır. Eğer beslenme hızı sabit ise kukuık boyutlu ve az kararlı Taylor konilerinin oluşmasına neden olur ve bu da Taylor konisindeki ozeltinin iğneye geri donmesiyle sonuçlanır (Deitzel vd., 2001). Uygulanan voltajın artmasıyla sebebiyle ozucu uzerindeki gerilimin de artacağı ve buylelikle daha ince lif yapılarının gozlenmesi beklenmektedir (Lee vd., 2004).

Yuksek voltaj uygulanan duşuk viskoziteli bir ozeltinin elektroegirme sırasında oluşan ikinci jetin daha kukuık çaplı oluşması ile sonuçlanır. Fakat kritik voltaja yakın olan duşun voltajlarda, ayrılan jetin havada kalma suresinin uzamasından dolayı uzamasının artması istisna olarak rapor edilmiştir (Zhao vd., 2004).

Artan voltajla birlikte elde edilen lif yarıçaplarında azalma gozlenmektedir (Wu vd., 2012). ozucu damlacığına uygulanan voltajın artması daha fazla gerilime sebep olurken havada geçirdiği suresinin azalmasına neden olur. Bu da çok yuksek voltajlara çıktıkça lif yarıçapında artmalara sebep olur.



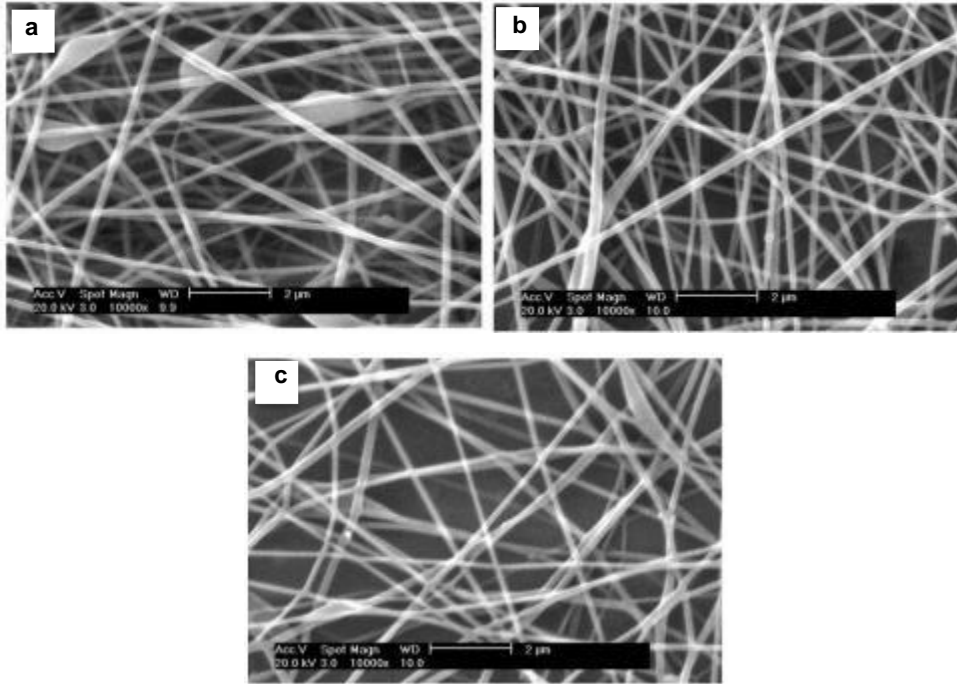
Şekil 6. Polivinilalkolün aynı akış hızı ve plakalar arası mesafe değerinde artan voltajın lif çapına etkilerinin görüntüleri a)13 kV, b)10 kV, c)8 kV ve d)5 kV (Zhang vd., 2005)

2.4.2 Toplayıcı ile Kaynak Arası Uzaklık

Uç ve toplayıcı arasındaki mesafe, oluşan jetin izleyeceği yolu ve toplayıcıyla karşılaşmadan önceki uçuş süresini belirlemektedir. Voltajın sabit tutulduğu durumda, elektrik alan plakalar arası mesafe ile ters orantılı olacaktır. Tipik bir elektroegirme kurulumunda 10 ila 15 cm arası genellikle çözücünün kuru bir lif oluşarak iplik yaratacak şekilde buharlaşması için yeterli uçuş süresidir izin verir. Uç ve toplayıcı arasındaki mesafeyi artırmak daha büyük bir germe mesafesi olduğundan lif çapını azalmaktadır (Mazoochi vd., 2012). Ancak belirli bir mesafenin ötesinde zayıflamış alan gücü nedeniyle elyaf çapı artabilir (W. Ding vd., 2010).

2.4.3 Akış Hızı

İdeal lif boyutunu elde etmek için elektroğirme sırasında çözeltinin dağıtılma hızı ve çözeltinin iğne ucundan çekilme hızı arasında bir denge sağlanması gerekmektedir. Akış hızı çok yüksek ise solüsyonun periyodik olarak damlaması meydana gelecek ve boncuklu lifler gözlenecektir. Birçok yapılan çalışmada gösterildiği üzere artan akış hızıyla birlikte lif çapının arttığı gözlenmektedir, ayrıca daha da artırılan akış hızı kurumayı önlediği için ıslak lif oluşumuna sebep olmaktadır. Bunun nedeni artan akış hızı elektroğirme jetinin başlangıç yarıçapını artırmakta böylelikle bükülme kararsızlığının azalmasına ve ardından lif çapında artışa sebep olmaktadır. Akış hızının belli bir limitin üzerine çıkmasıyla oluşan jet çözeltisine uygulanan çekme kuvveti yetersiz kalacağından toplanan fiberde damlacık oluşumu gözlemlenmektedir (Chowdhury ve Stylios, 2010). Yetersiz ilerleme hızı sağlanamadığı durumda ise eğirme kesintisi meydana gelir ve Taylor konisinin iğne ucu içinde sürekliliği kaybolmakta ve böylelikle daha büyük bir sapmalara neden olmaktadır (Zargham vd., 2012).



Şekil 7. Polivinilalkolün aynı voltaj ve plakalar arası mesafe değerinde artan akış hızının lif üzerinde boncuk oluşumu etkilerinin görüntüleri a)0,3 mL/s b)0,2 mL/s ve c)0,1 mL/s (Zhang vd., 2005)

2.4.4 Diğer Parametreler

Elektroçözüme bir diğer parametre de çözelti iletkenliğidir. Artan çözelti iletkenliği çözelti jetinin esnemesini artırır ve bükülme kararsızlığını artırarak ve jet yolunu uzatır. Böylelikle artan çözelti iletkenliğiyle birlikte lif yarıçapında azalma görülür.

Artan çözelti viskozitesi de çözümden kaynaklı bir parametredir ve viskozite artışıyla birlikte uygulanması gereken voltaj miktarı çekme kuvvetinin uygulanmasında yetersiz kalacağından lif yarıçapında da artış gözlenmektedir (Zhao vd., 2004).

Çevresel bir faktör olan nem parametresi ise hem fazla yüksek nem oranlarında hem de fazla düşük nem oranlarında lif yarıçapının artmasına neden olur. Çok yüksek nem miktarı oluşan jet çözeltisindeki polimerin daha hızlı çökmesine neden olacağından çekme kuvvetindeki azalma nedeniyle yarıçapı artırmaktadır. Çok düşük nem miktarı ise düşük buhar basıncı nedeniyle polimer çözücüsünün hızlı buharlaşmasına neden olarak liflerin yarıçaplarının artmasına sebep olur (Yuya vd., 2010).

Son olarak ortam sıcaklığı parametresi ise artan sıcaklıkla beraber polimer çözücüsünün hızlı buharlaşmasına neden olur fakat azalan viskozite ile daha ince yarıçapa sahip nanolifler elde edilmektedir (Içoğlu ve Oğulata, 2013).

2.5 Vinilimidazol Monomeri

Vinilimidazol suda çözünen ve radikalik polimerizasyon reaksiyonu ile hem homopolimer hem de akrilik veya vinilik monomerlerle çeşitlendirilebilen bir monomer türüdür. Vinilimidazol monomeri sarımsı kahverengi şeffaf sıvı halinde olup ışığa duyarlı bir yapıya sahiptir. Alkol ve suda oldukça çözünür haldedir. Vinilimidazol monomeri kullanılarak elde edilen hidrojeller ağır metal adsorpsiyonunda, Pb hariç, oldukça verimlidir (Rivas vd., 1998).

2.6 Stiren Monomeri

Stiren, önemli ölçüde güçlü, esnek ve hafif özelliğe sahip çeşitli ürünler yapmak için kullanılan temel bir bileşendir. Bu önemli monomer, yüksek şekillendirilebilirliği ile karakterize edilen, yaygın olarak bilinen bir termoplastik polimer olan polistirenin üretiminde kullanılır. Üretilen toplam stirenin % 50'den fazlasının polistiren yapımında kullanıldığı tahmin edilmektedir. Polistiren, stirenin polimerizasyonu ile oluşturulan şeffaf bir termoplastiktir ve çok çeşitli köpükler, filmler ve tabakalar üretmek için yaygın olarak kullanılır. İyi elektrik ve nem direnci özellikleri, optik netlik, seyreltilmiş asitlere

ve bazlara karşı kimyasal direnç ve yüksek şekillendirilebilirliği polistirenin avantajlarından bazılarıdır.

Fakat bunların yanısıra polistirenin hidrokarbon çözücülere kimyasal duyarlılık, zayıf oksijen ve ultraviyole direnci, kırılma ve düşük üst sıcaklık sınırı gibi bazı sınırlamaları bulunmaktadır. Bu sebeple birlikte stiren monomerinin kopolimerizasyonu sayesinde bu gibi sınırlamaların üstesinden gelinmektedir. Geri kalanının yaklaşık % 20'si elastomerler, ısıyla sertleşen reçineler için kullanılır.

2.7 PS-VIM Polimeri

PS-VIM zinciri üzerindeki Vinilimidazol halkasında bulunan azot atomunun eşleşmemiş elektronları ağır metal iyonları başta olmak üzere birçok katyon iyonu ile şelat oluşturabilme özelliğine sahip olduğu için bu konu hakkında birçok çalışma yapılmıştır.

He ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada PS-VIM polimeri petrol mühendisliği alanında kullanılmak üzere geliştirilmiş yağ kurtarma teknolojisi için incelenmiştir. PS-VIM kopolimerinin adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek üzere polimer zincirine ‘*zwittreionic*’ yani aynı zincir üzerinde hem anyon hem katyon bölge bulundurabilen özellik kazandırılmıştır. Bu özellik sayesinde kopolimer yüksek sıcaklıkta deniz suyunda bulunan kireç taşı üzerindeki adsorpsiyonu çalışılmıştır (He vd., 2020).

Bir başka çalışmada ise Walmsley ve arkadaşlarının yapmış olduğu araştırmada ise oxovanadyum katalizörlerini tutundurmak amacıyla PS-VIM kopolimerinin mikro kürecik ve mikro fiberleri sentezlenmiştir. Vanadyum bağımlı halo-perosidazlar, hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında organik molekülleri oksidatif olarak halojenleyen katalitik enzimlerdir. PS-VIM kopolimer zincirinde bulunan imidazol halkasının histidin aminoasitine benzerliğinden yola çıkılarak bu çalışma yapılmıştır. Bu araştırma sonucu elde edilen mikro küreciklerin ortalama çap boyutu 322 μm iken mikro fiberlerin ortalama çap boyutları ise 1,85 μm olarak elde edilmiştir (Walmsley vd., 2012).

2.8 Arsenik Elementi

Dünya sağlık örgütünün içme sularında arsenik için 10 $\mu g/L$ sınır olarak belirlenmiştir. İnorganik arsenik bileşikleri organik arsenik bileşiklerine göre daha zehirlidir. As elementi doğada 200 den fazla mineral halinde bulunabilmektedir, bunlar arsenit, arsenat, sülfid ve oksit şeklindedir olduğu belirlenmiştir. Arsenik mineralleri genellikle geçiş metallere bulduğu bölgelerde daha yüksek derişimlerde bulunmuştur. Magmatik

kayalıklarda ise Arsenik derişimleri daha düşük olarak belirlenmiştir. Tortul kayaçlarında ise 5-10 mg/kg oranında olduğu belirlenmiştir. As genellikle doğal su kaynaklarında 1-2 µg/L derişimi aralığında bulunmaktadır. Diğer oksianyon bileşikler doğada µg/L değerlerinde bulunurken Arsenik atomunun oksianyon formu mg/L değerlerine kadar çıkabildiği gözlemlenmiştir. Fakat sülfid barındıran yeraltı su kaynaklarında volkanik kayalıkların bulunduğu tortul katmanlarında 12 mg/L derişim değerine kadar yükselmektedir. Arsenik türlerinin toksik etkilerinin sıralaması arsetit>arsenat>monometilarsonat>dimetilarsenit şeklindedir. Dünya sağlık örgütüne göre içme sularındaki arsenik derişimi arsenik kirliliğine bağlı hastalıklar 50 ppb değerinin altında olması durumunda bile görülebilmektedir (Mohamed CHIBAN, 2012).

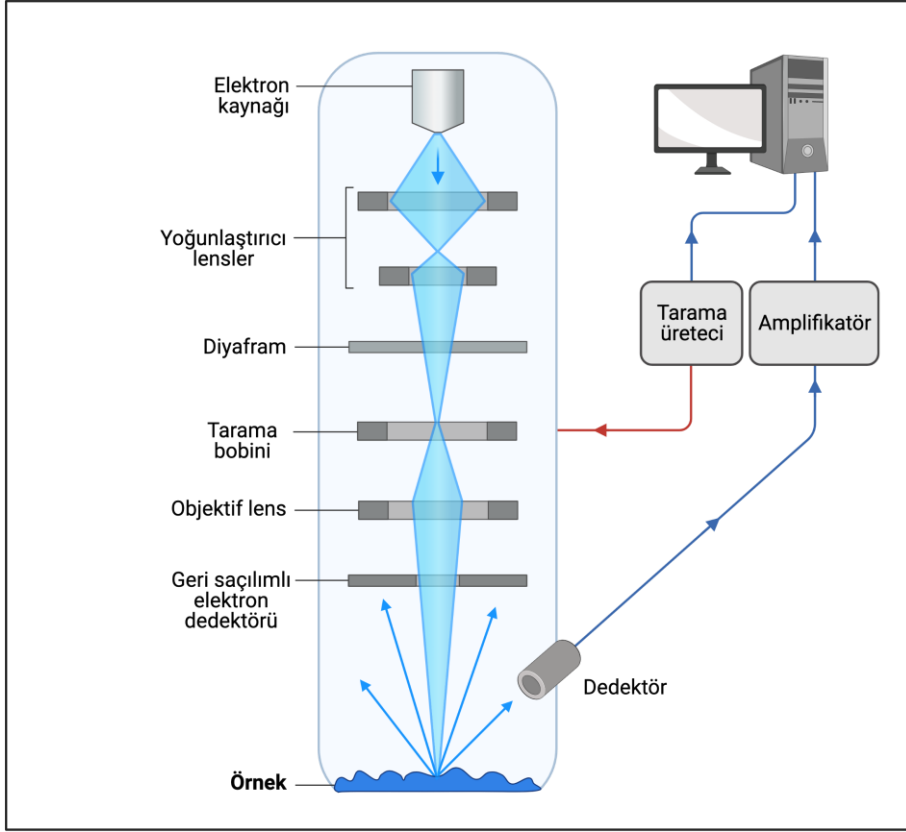
	pKa
$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	2.24
$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	6.69
$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	11.5

Şekil 8. As(V) asidinin pKa değerleri.

2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünde görselleştirmede en önemli rol alan *kontrast* kavramı taramalı elektron mikroskobunun şekil ve gölgelenmesinde büyük önem taşımaktadır. Bunun sonucunda üç boyutlu (3D) görüntü oluşturarak yüzey morfolojisini belirler. Bu teknoloji ilk olarak 1970 yılında yüzey yapılandırması için kullanılmıştır.

İlk aşamada elektron tabancası sayesinde elektronlar yayılır. Voltajın etkisi ile hızlanan elektronlar mercekle yardımcı ile nanometre çapında ışın oluştururlar. Oluşan ışın numuneye etki ederek sinyaller üretir. Yüzey doğrusal olarak taranırken eş zamanlı olarak algılanır ve detektör tarafından algılanan elektronlar parlaklığa dönüştürülmektedir. Elektron ışını ve örnek arasındaki etkileşimden kaynaklı dört temel elektron türü oluşmaktadır. Auger elektronları, geri saçılan elektronlar ve karakteristik X-Ray elektronlarıdır.



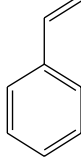
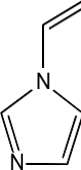
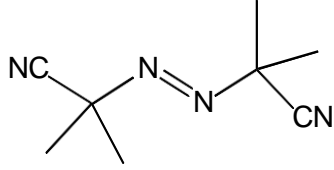
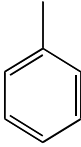
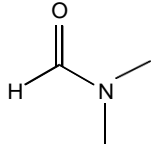
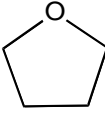
Şekil 9. SEM Cihazının Şematik Çizimi (Biorender.com üzerinden çizilmiştir.)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasallar

Bu tez çalışmasındaki bütün kullanılan kimyasal ürünler analitik saflığındadır. PS-VIM sentezinde kullanılan stiren monomeri Sigma-Aldrich (Amerika) markasından kullanılmıştır, vinilimidazol monomeri ise Aldrich markasına aittir. Stiren monomerini stabilize etmek amaçlı kullanılan inhibitör olan 4-tertbutylcatechol maddesi ise Sigma-Aldrich (Amerika) firmasından aliminyum oksit (Al_2O_3) kolon dolgu maddesi kullanılarak saflaştırılmıştır. Polimerleştirme reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılan AIBN Merk (Almanya) firmasından temin edilmiş olup, metanol kullanılarak tekrar kristallendirilmiştir. Polimer çözeltisinde kullanılan toluen ise Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Elektroegirme cihazında kullanılan çözücüler DMF ISOLAB (Almanya) firmasından, THF ise Sigma-Aldrich (Amerika) firmasından alınmıştır. Bu kimyasalların moleküler yapısı ise Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan kimyasalların adları ve molekül şekilleri

Kimyasalın Adı	Kimyasalın Moleküler Şekli
Stiren	
Vinylimidazol	
AIBN	
Toluen	
DMF	
THF	
Aliminyumoksit	Al_2O_3

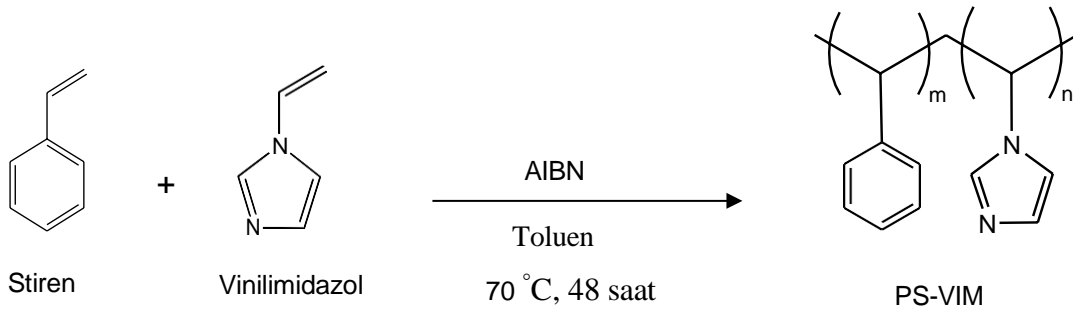
3.2 PS-VIM Kopolimer Sentezi

PS-VIM kopolimeri katılma polimerizasyonu ile Chen ve Challa tarafından 1989 yılında yapılmış olduğu sentez yöntemine benzer bir şekilde sentezlenmiştir. Bu sentez yönteminde Stiren ve Vinilimidazol monomeri DMF çözücü ortamında %1 w/w AIBN monomer olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu çalışma esas alınarak Stiren ve Vinilimidazol bileşimi farklı olan iki polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin başlatıcı, monomer ve çözücü oranları Çizelge 1.'de verilmiştir (Chen ve Challa, 1991).

Çizelge 1. Sentezlenen PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerlerinin başlatıcı miktarları ve çözücü hacimleri

	Stiren	Vinilimidazol	AIBN	Toluen
PS-VIM-P1	6 g	2 g	%0.1 w/w	5 mL
PS-VIM-P2	12 g	4 g	%0.05 w/w	5 mL

Monomer, başlatıcı ve toluen çözeltisi, ortamdaki ve çözeltideki oksijeni (O_2) uzaklaştırmak amacıyla 30 dakika boyunca azot (N_2) atmosferine maruz bırakılmıştır. PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2, reaksiyon çözeltilerinde $70^\circ C$ de 48 saat boyunca karıştırıcı ve ısıtıcı kullanılarak sentezlenmiştir. 48 saatin sonunda elde edilen polimer çözeltisi metanolde çöktürülüp monomer kalıntılarından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerleri DMF çözücüsünde çözdürülüp birkaç kez metanolde tekrar çöktürüldükten sonra kurumaya alınmıştır.



Şekil 10. PS-VIM kopolimerinin sentez reaksiyonu

3.3 Elektroeğirme ile Nanolif Eldesi

3.3.1 Elektroeğirme Cihazının Özellikleri

Inovenso Ne300 model kullanılarak PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 nanolif eldesi sağlanmıştır. Cihazın maksimum amper değeri 0,75 mA olup voltaj aralığı 0-40 kV değeri arasında değişmektedir. Cihazda 1 adet pirinç toplama iğnesi bulunup bu iğnelerin çapı 0,8 mm ölçüsündedir. Toplayıcı plaka alüminyumdan yapılmıştır. Polimer çözeltisinin içerisinde bulunduğu şırınganın bulunduğu pompa ise New Era Syringe Pump Systems markasına aittir. Bu pompanın akış hızı saatte 0,1 mL ve 1000 mL aralığında sıvı pompalayabilme özelliğine sahiptir.



Şekil 11. Inovenso Ne300 model elektroeğirme cihazı

3.3.2 PS-VIM Nanolif Çözeltilerinin Hazırlanması

R. S. Walmsley ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada elde edilen PS-VIM polimerin elektroğirme yöntemi kullanılarak, nanolif eldesi yöntemiyle yapılmıştır. Bu çalışmada olduğu gibi polimer çözeltisi DMF/THF (4:1) oranında hazırlanmıştır. Polimer çözeltisi %25 w/v şeklinde hazırlanıp 24 saat karıştırılmak üzere (1 gün) bekletilmiştir (Walmsley vd., 2012).

Farklı boyutlarda nanolif elde etmek üzere PS-VIM-P2 polimerinin elektroğirme işlemi toplayıcı plaka ve kaynak arasındaki mesafe, uygulanan voltaj ve akış hızı parametreleri değiştirilerek ideal nanolif boyutu eldesi sağlanmıştır. PS-VIM-P2 polimerinin nanolif eldesi için plakalar arası uzaklığın 15 cm olarak belirlendiği çalışmadaki uygulanan voltaj ve akış hızı Tablo 2. de verilmiştir.

Tablo 2. Toplayıcı Plaka ve Kaynak Arasındaki mesafe 15 cm olan örneklerin uygulanan voltaj ve akış hızı değerleri

Voltaj Değeri (kV)	Akış Hızı (mL/s)
26	1,2
28	1,2
28	1,4

PS-VIM-P2 polimerine ait 28 kV voltaj değerinde elde edilen örneklerin akış hızları ve plakalar arası uzaklık Tablo 3. de verilmiştir.

Tablo 3. Uygulanan voltaj değeri 28 kV olarak belirlenen örneklerin uygulanan voltaj ve akış hızı değerleri

Plakalar Arası Uzaklık (cm)	Akış Hızı (mL/s)
15	1,2
16	1,2
18	1

PS-VIM-P2 polimerinin nanolif eldesi esnasında belirlenen 1 mL/s ve 1,2 mL/s akış hızlarındaki uzaklık ve voltaj değerleri ise Tablo 4. ve Tablo 5. de verilmiştir.

Tablo 4. Akış hızı 1 mL/s olarak ayarlanan örneklerin uygulanan voltaj ve plakalar arasındaki uzaklık değerleri

Voltaj Değeri (kV)	Plakalar arası uzaklık (cm)
28	16
28	18

Tablo 5. Akış hızı 1,2 mL/s olarak ayarlanan örneklerin uygulanan voltaj ve plakalar arasındaki uzaklık değerleri

Voltaj Değeri (kV)	Plakalar arası uzaklık (cm)
26	15
28	15

İdeal nanolif boyutu belirlemek amacıyla akış hızı, toplayıcı plaka ve kaynak arası uzaklık ve uygulanan voltaj parametreleri değiştirilerek elektroğirme işlemi tamamlanmıştır.

3.4 FTIR Karakterizasyonu

Katılma polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerlerin, Thermo Scientific Nicolet IS10 (Amerika) modeline ait Fourier Dönüşümlü Infrared spektrometresi kullanılarak ATR yöntemi ile karakterizasyonları yapılmıştır. Bu ölçümde tarama sayısı 64, ayırıcılık ise 4 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.

3.5 MALDI-MS Karakterizasyonu

PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerlerinin MALDI-MS analizleri Bruker model MALDI-MS sistemi kullanılarak yapılmıştır. Rapiflex MALDI kütle spektrometresi (Almanya) smartbeam™ 3D ile donatılmış olan pozitif iyon modunda lazer kullanılmıştır. MALDI analizlerinde trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) matris olarak kullanılmıştır. İyonlaştırıcı tuz olarak gümüştrifloroasetat kullanılmıştır. Matris: polimer: tuz oranı 25: 2: 1 şeklinde

hazırlanmıştır. Elde edilen tüm MS verileri FlexAnalysis 4.0 yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.6 ICP-MS Karakterizasyonu

Thermo FISCHER markasına ait X serisi 2 model olan, İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı kullanılarak ağır metal tayini yapılmıştır.

3.7 Adsorpsiyon Çalışmaları

Cu(II) ve As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda pH etkisinin araştırılması üzere Mettler Toledo markasına ait FE20-EL20 modeli pH metre kullanılmıştır. Çalışmalardaki q_e değeri, başlangıç derişimi (mg/L) ile denge derişimi (mg/L) farkının polimer nanolifinin kütlesine (g) bölümünün çözelti hacmi (L) ile çarpılması ile elde edilmiştir.

$$\text{Eşitlik.1} \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V$$

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları Cu(II) iyonu için pH 5,00 değerinde 10 mg/L derişiminde 30 mL Cu(II) çözeltisinde 0-480 dk aralığında gerçekleştirilmiştir. As(V) iyonu için ise pH 3,00 değerinde 10 mg/L derişiminde 30 mL As(II) çözeltisinde 0-480 dk aralığında gerçekleştirilmiştir. Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği Eşitlik.2 de verilmiştir.

$$\text{Eşitlik.2} \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği Eşitlik.3 de verilmiştir.

$$\text{Eşitlik.3} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Başlangıç derişiminin etkisi ise Cu(II) ve As(V) iyonları için 1, 10, 50 ve 100 mg/L derişimlerinde 30mL çözelti hacminde 10 mg polimer olacak şekilde belirli süre bekletilerek hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Polimer Sentez Sonuçları

PS-VIM sentezi 2 farklı başlatıcı ve çözücü oranı olmak üzere katılma polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. PS-VIM-P1'in sentezi sonucu elde edilen polimerin verimi %38 iken PS-VIM-P2'nin verimi ise % 44 şeklinde belirlenmiştir. Polimerizasyon verimi Eşitlik 4. de verildiği üzere başlangıç monomer kütesinin reaksiyon sonucu elde edilen polimer kütesine oranı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Eşitlik.4} \quad \frac{\text{Polimer Kütesi}}{\text{Başlangıç Monomer Kütesi}} \times 100 = \% \text{ Polimerizasyon verimi}$$

PS-VIM-P2 polimer sentezinde başlatıcı ve çözücü derişimi oranı PS-VIM-P1 sentezine göre yarı yarıya azaltılmıştır. Monomer başına düşen başlatıcının azalmasıyla birlikte daha uzun polimer zinciri eldesi sağlanmışır. Serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleşen polimerizasyon basamağındaki eşitlik göze alındığında monomer derişiminin polimerizasyon hızı ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir.

$$\text{Eşitlik.5} \quad R_p = k_p [M] \left(\frac{k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

PS-VIM-P1 polimerizasyonunda kullanılan başlatıcı miktarının çözücü içerisindeki oranı % 0.1 w/w iken PS-VIM-P2 polimerinin sentesinde % 0.05 w/w oranı kullanılarak oluşan polimer zincirlerinin moleküler ağırlıklarının, başlatıcı başına düşen monomer oranı artırılarak yükseltilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre PS-VIM-P1 polimerine ait ağırlıkça molekül ağırlığı; $M_w=2830$ g/mol olarak hesaplanırken sayıca molekül ağırlığı $M_n=1650$ g/mol olarak hesaplanmıştır, PS-VIM-P2 polimerinin ağırlıkça molekül ağırlığı ise; $M_w=2990$ g/mol hesaplanırken sayıca molekül ağırlığı $M_n=1960$ g/mol olarak hesaplanmıştır. PS-VIM-P2 polimerinin M_w ve M_n değerinde PS-VIM-P1 polimerine göre artış görülmüştür.

4.2 PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 Polimerlerinin HI Değerlerinin Hesaplanması

Heterojenlik İndeksi (HI) sentezlenen bir polimerde, polimer zincirlerinin dağılımının ölçüsüdür. Polimer zincirlerinin dağılımının farklılaşmasıyla birlikte bu değer 1'den uzaklaşır. Polimer zincir uzunluklarının birbirine yakın olması ile birlikte HI değeri 1'e yaklaşır. HI değeri Eşitlik 6. da görüldüğü gibi M_w değerinin M_n değerine bölünmesi ile hesaplanır.

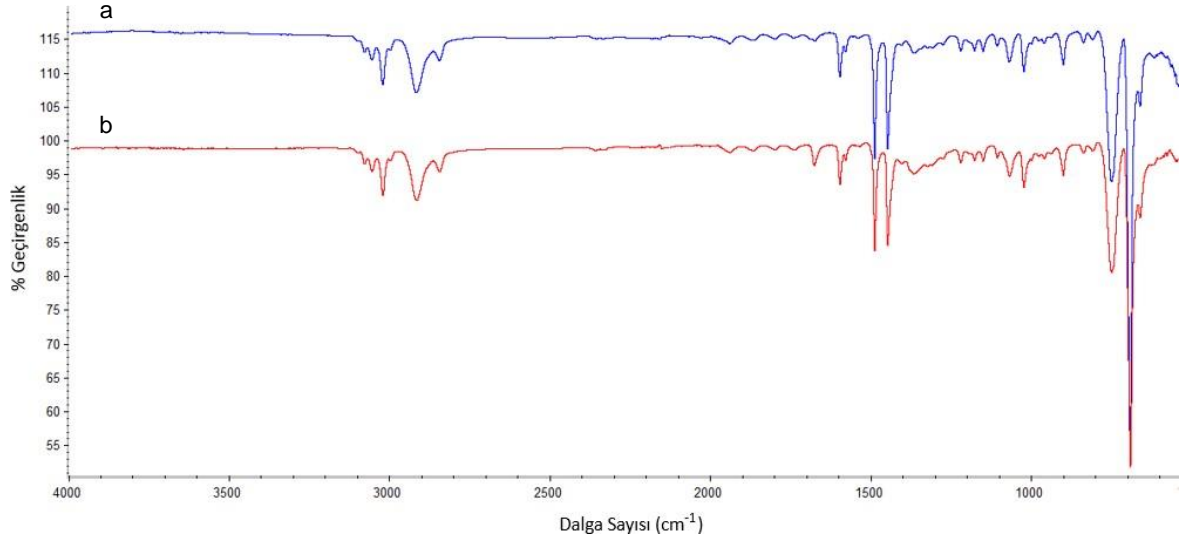
$$\text{Eşitlik.6} \quad \text{HI} = \frac{M_w}{M_n}$$

PS-VIM-P1 polimerinin HI değeri 1,71 olarak hesaplanırken PS-VIM-P2 polimerinin HI değeri 1,52 olarak hesaplanmıştır.

4.3 FTIR Sonuçları

4.3.1 PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 Polimerlerine ait FTIR Sonuçları

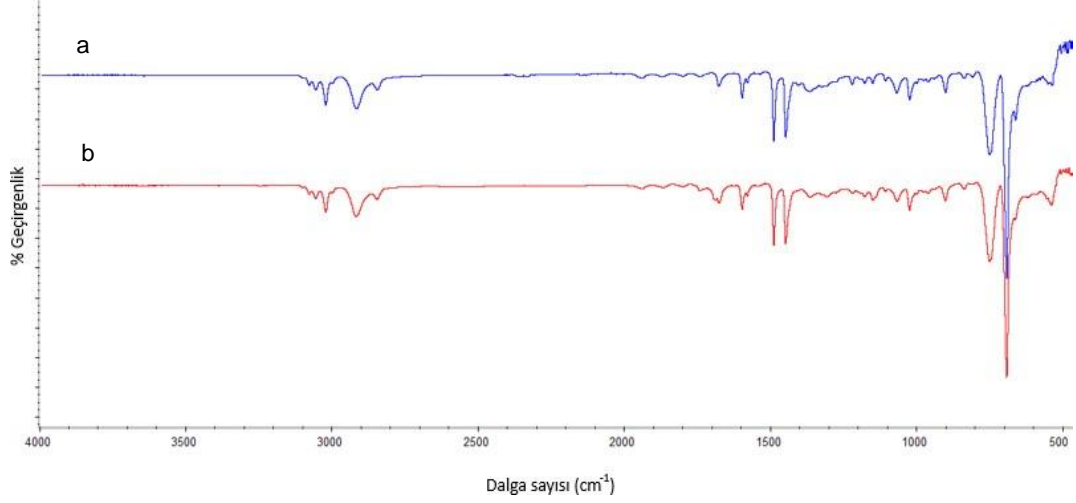
Şekil 12. de verilen FTIR analizi sonuçlarına göre a grafiği PS-VIM-P1 kopolimerinin nanolifine ait olup, grafik (b) PS-VIM-P2 kopolimerinin nanolifine aittir. Her iki polimerin FTIR grafiklerinde ortak olarak 1500 cm^{-1} de vinilimidazol monomerinin imidazol halkasına ait bükülme pik değeri görülmüştür. Bu değer daha önce literatürde sentezlenmiş olan poli-vinilimidazol polimerine ait değerle uyumludur (Yildiz ve Senkal, 2016). 1080 cm^{-1} dalga sayısına ait uç noktasının ise azol halkasına ait olduğu Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada belirtilmiştir (Wang vd., 2015). Stiren monomerine ait uç noktaları ise $3000-2750 \text{ cm}^{-1}$ polimer zincine ait karbon atomunun C-H bağındaki sp^3 hibritleşmesi sonucunda gözlemlenmiştir.



Şekil 12. PS-VIM-P1 (a) ve PS-VIM-P2 (b) polimerlerinin FTIR spektrumları

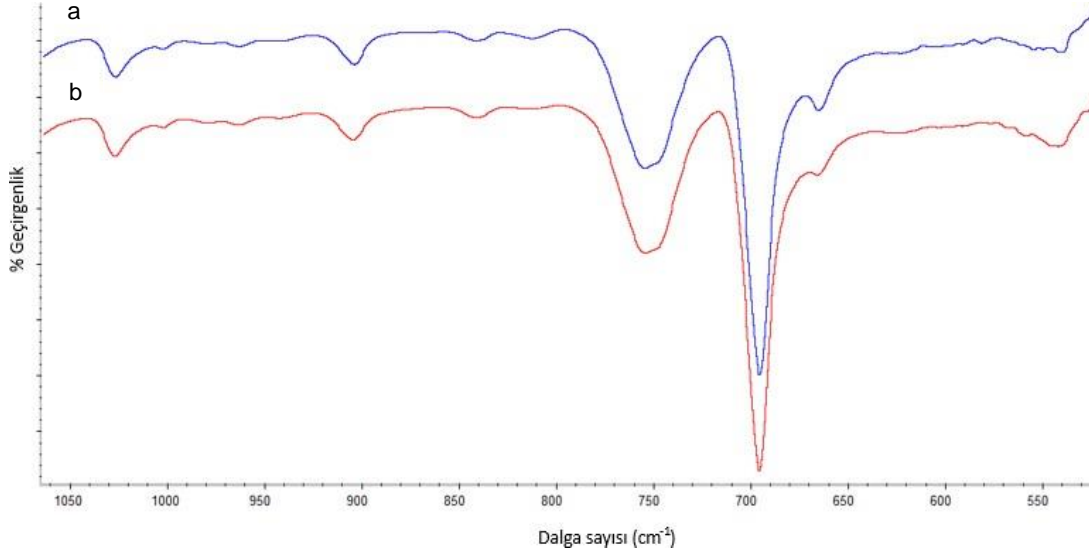
4.3.2 Cu(II) Adsorblanmış PS-VIM-P2 Polimerine ait FTIR Sonuçları

Şekil 13. de verilen FTIR analizi sonuçlarına göre spektrum (a) PSVIM-P2 kopolimerinin nanolifine ait olan spektrum (b) ise Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonucu elde edilmiş nanolife aittir. 4000 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} aralığında PS-VIM-P2 polimerine ait spektrumda (a) 1495 cm^{-1} de gözlemlenen pik imidazol halkasına ait gerilme şiddetine, 750 cm^{-1} de gözlemlenen pik ise imidazol halkası eğilme şiddetine aittir (Kuba 2016). Ayrıca 3000-2750 cm^{-1} arasında görünen piklerin polistiren ana atom zincine ait karbon atomunun C-H bağındaki sp^3 hibritleşmesinden dolayı gözlemlenmektedir.



Şekil 13. PS-VIM-P2 kopolimerine ait Cu(II) adsorplanmamış (a) ve adsorplamış (b) nanoliflerinin FTIR spektrumları

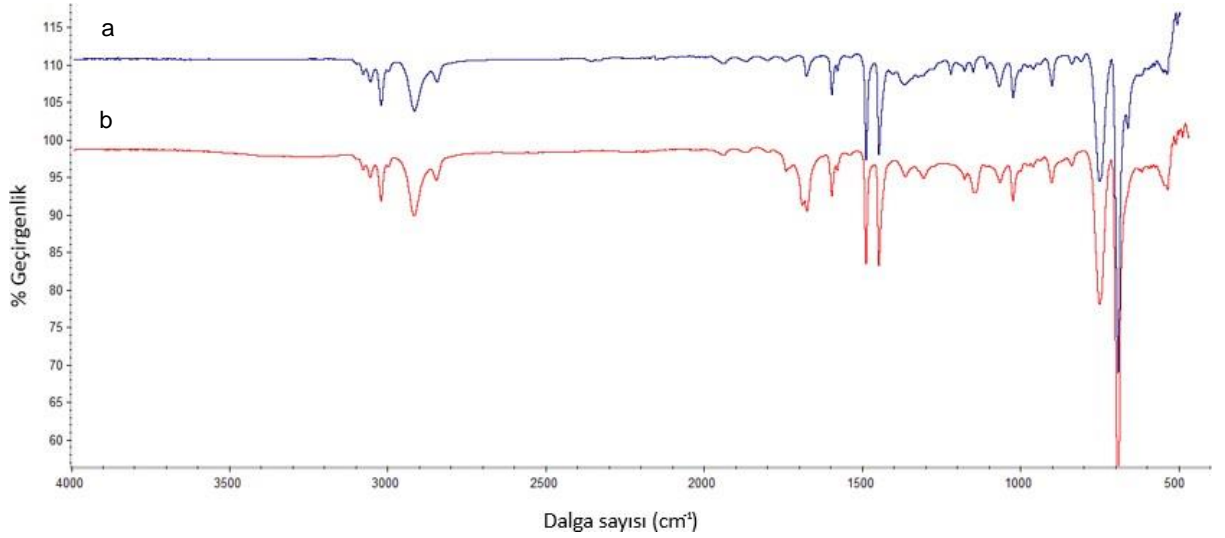
Şekil 14. de Dalga sayısı 1000 cm⁻¹ ve 500 cm⁻¹ aralığında Cu(II) iyonu adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş olan Poli(St-VIM)-P2 kopolimeri ve adsorpsiyon öncesi elde edilen FTIR spektrumları detaylı olarak gösterilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen sonuçlara göre bakır iyonu adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve gerçekleştirilmemiş PS-VIM-P2 kopolimeri arasında 665 cm⁻¹ de görünen omuz şeklinde görünen pikte azalma gözlemlenmiştir. Panawong ve Matwiset'in yapmış olduğu çalışmada benzer bir sonuç elde edilmiştir. Bu çalışmaya göre FTIR analizi sonucunda 665 cm⁻¹ deki omuz şeklindeki pikin -C=N bağındaki gerilim olduğu belirtilmektedir. Buradan yola çıkarak sentezlenmiş olan PS-VIM-P2 kopolimerin Cu(II) adsorpsiyonunun vinilimidazol halkasından kaynaklı olduğu belirlenmiştir (Panawong ve Martwiset, 2018).



Şekil 14. PS-VIM-P2 kopolimerine ait Cu(II) adsorplanmamış (a) ve adsorplanmış (b) nanoliflerinin FTIR spektrumlarının detaylandırılmış hali

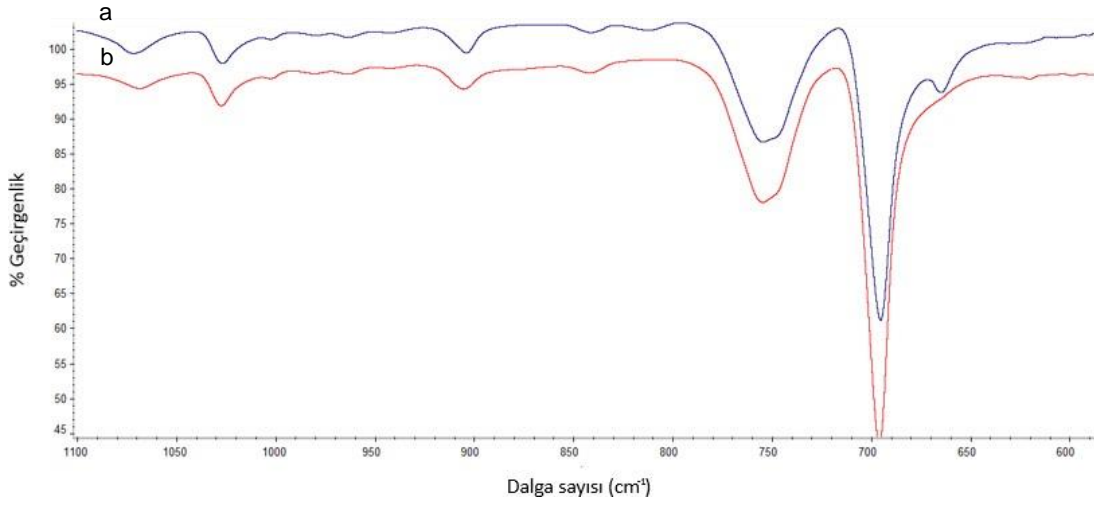
4.3.3 As(V) Adsorblanmış PS-VIM-P2 Polimerine ait FTIR Sonuçları

Şekil 15. de verilen FTIR analizi sonuçlarına göre spektrum (a) PS-VIM-P2 kopolimerinin nanolifine ait olan spektrum (b) ise As(V) iyonu adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş nanolife aittir. 4000 cm⁻¹ ile 500 cm⁻¹ aralığında PS-VIM-P2 polimerine ait spektrumda (a) 1495 cm⁻¹ de gözlemlenen pik imidazol halkasına ait gerilme şiddetine, 750 cm⁻¹ de gözlemlenen pik ise imidazol halkası eğilme şiddetine aittir (Kuba 2016). Ayrıca 3000-2750 cm⁻¹ arasında görünen piklerin polistiren ana atom zincine ait karbon atomunun C-H bağındaki sp³ hibritleşmesinden dolayı gözlemlenmektedir.



Şekil 15. PS-VIM-P2 kopolimerine ait As(V) iyonu adsorplamamış (a) ve As(V) adsorplamış (b) nanoliflerinin FTIR spektrumları

Şekil 16. da Dalga sayısı 1100 cm⁻¹ ve 600 cm⁻¹ aralığında As(V) iyonu adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş olan PS-VIM-P2 kopolimeri ve adsorpsiyon öncesi elde edilen FTIR spektrumları detaylı olarak gösterilmiştir. Bu grafiklere göre As(V) iyonu adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon işlemi yapılmamış PS-VIM-P2 kopolimeri arasında 665 cm⁻¹ de görünen omuz şeklinde görünen pikte büyük ölçüde azalma gözlemlenmiştir. FTIR analizi sonucunda 665 cm⁻¹ deki omuz şeklindeki pikin -C=N bağındaki gerilim olduğu belirtilmektedir. Böylelikle PS-VIM-P2 kopolimerin As(V) adsorpsiyonunun vinilimidazol halkasından kaynaklı olabileceği belirlenmiştir.

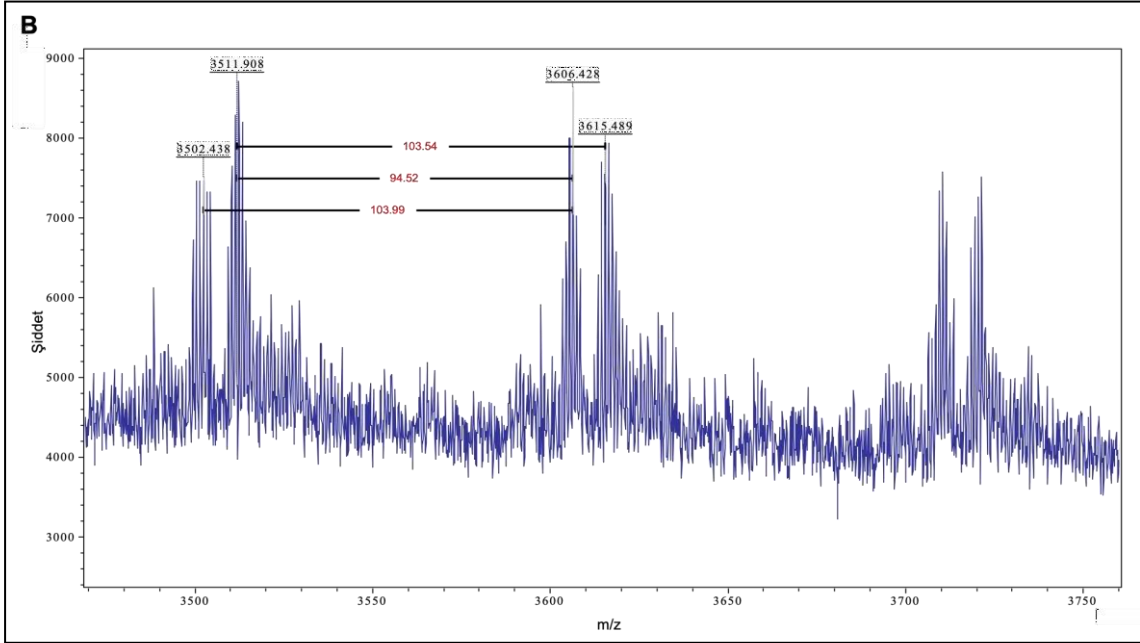
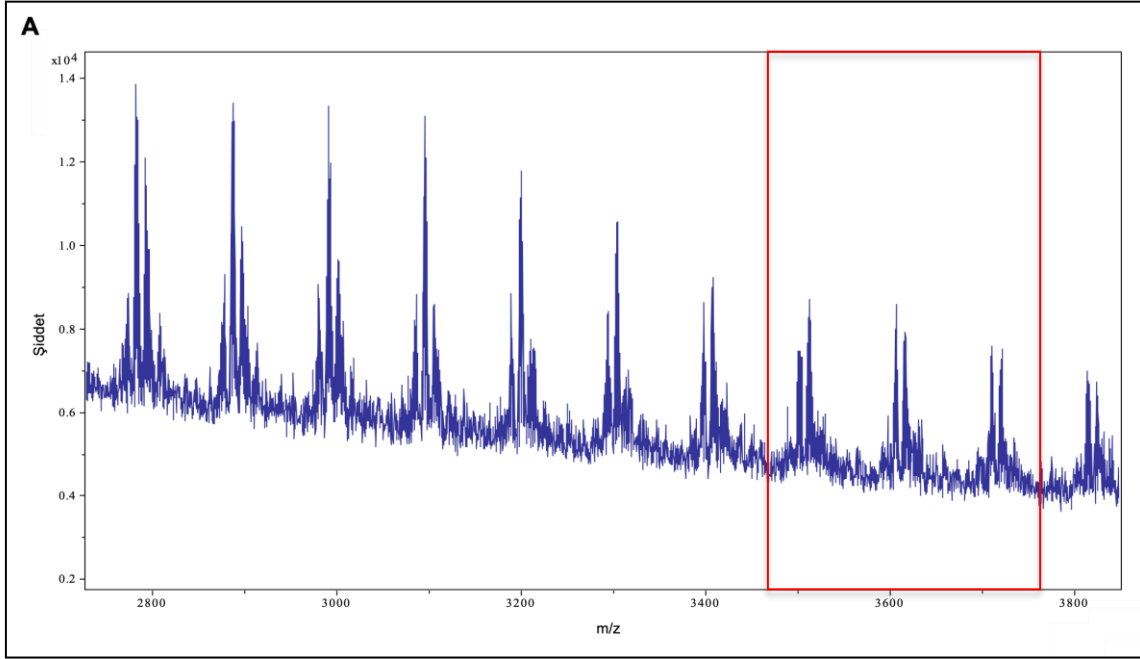


Şekil 16. PS-VIM-P2 kopolimerine ait As(V) iyonu adsorplamamış (a) ve As(V) adsorplamış (b) nanoliflerinin FTIR spektrumları detaylandırılmış hali.

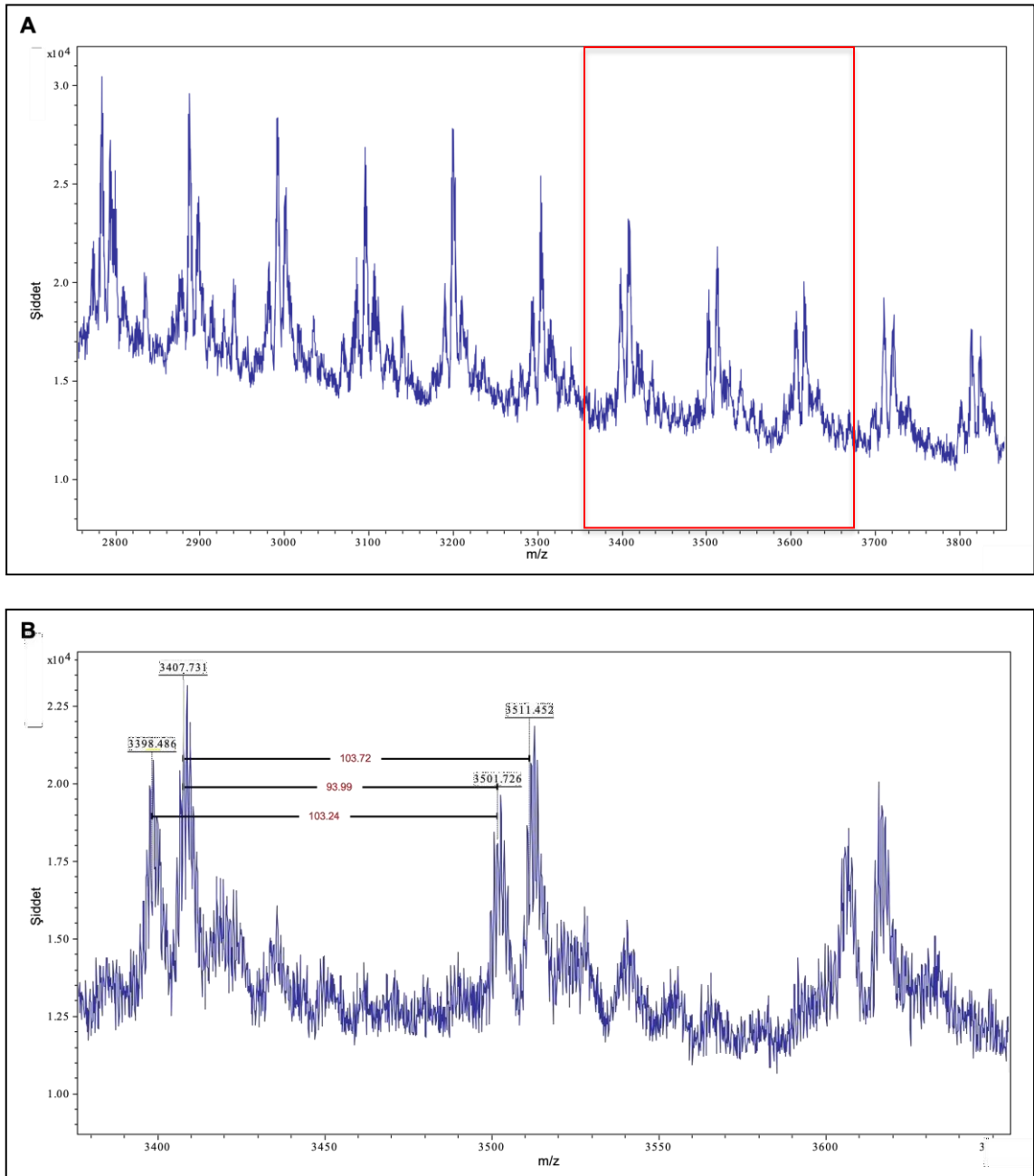
4.4 MALDI-MS Sonuçları

MALDI-MS sonuçlarından elde edilen bilgiye göre sentezlenen her iki polimerde de, Stiren ve Vinilimidazol birimleri görülmektedir. Polimer çözeltisindeki her bir polimer zincirinin iyonlaştırılma sonuçlarına göre bir polimer zincirine bir stiren birimi ve bir de vinilimidazol birimi eklendiğindeki iki farklı tepe noktasının MALDI-MS grafiğinde açık bir şekilde görülmesinden anlaşılmaktadır. Şekil 17B ve 18B. Stiren biriminin moleküler ağırlığı 104 g/mol, Vinilimidazol biriminin molekül ağırlığı ise 94 g/mol dır. Elde edilen MALDI-MS sonuçlarında ardışık olarak 104 ve 94 kütleleri bir önceki zincire eklenerek polimer zinciri tamamlanmıştır. Bu değerlendirmeden yola çıkarak PS-VIM sentezlerinin her ikisinde rastgele ilerleyen polimer zincirlerine ait olduğunu söylemek mümkündür.

Başlatıcı miktarının ve çözelti derişiminin yarıya düşürülmesiyle birlikte PS-VIM-P2 polimerinde daha yüksek verim elde edilmiştir. Bunun sonucunda MALDI-MS karakterizasyonunda elde edilen spektrumlarda, Şekilde 17A ve 18A.da görüldüğü üzere PS-VIM-P1 'ye ait şiddet eksenine ait değerleri 800 ile 1400 arasında değişirken PS-VIM-P2'ye ait şiddet değeri ise 1500 ve 3000 aralığında değişmektedir. Şiddet değerindeki artışın polimer zinciri yoğunluğu olduğu bilinmektedir. PS-VIM-P2 polimerinin şiddet değeri PS-VIM-P1 polimerine göre daha yüksek şiddet değerine sahip olmasının nedeni PS-VIM-P2 polimerizasyon reaksiyonunun PS-VIM-P1 polimer reaksiyonuna göre daha yüksek verimle gerçekleştiğini göstermesindedir.



Şekil 17. PS-VIM-P1 kopolimerine ait MALDI-MS spektrumları (A;2800-3800 m/z, B;3400-3750 m/z aralığı).



Şekil 18. PS-VIM-P2 kopolimerine ait MALDI-MS spektrumları (A;2800-3800 m/z, B;3400-3700 m/z aralığı).

4.5 Elektroğirme Parametrelerinin Nanolif Çapına Etkileri

Nanolif çapına etki eden parametreler içerisinde işlem parametreleri en büyük etkene sahip olduğu bilinmektedir. Plakalar arası uzaklık, voltaj etkisi ve akış hızının nanolif çapına etkisi çalışılmıştır. Plakalar arası uzaklık için 15 cm, 16 cm ve 18 cm uzaklık parametreleri belirlenmiştir. Voltaj etkisini incelemek için 26 kV ve 28 kV değerleri uygulanmıştır. Son olarak akış hızının nanolif çapına etkisini belirlemek üzere 1mL/s 1,2 mL/s ve 1,4 mL/s şeklinde akış hızının değeri ayarlanmıştır.

4.5.1 Plakalar Arası Uzaklığın Etkisi

5000x SEM görüntülerinden alınan ölçümler sonucunda 16 cm, 1 mL/s ve 28 kV parametreleri ile elde edilen nanolifin ortalama çap uzunluğu 2,44 μm iken 18 cm, 1mL/s ve 28 kV parametreleri kullanılarak elde edilen nanolifin çapı ortalama 3,65 μm olarak belirlenmiştir. Akış hızı ve uygulanan voltaj sabit tutulduğunda, plakalar arası mesafenin belli bir eşiği geçmesi sonucunda zayıflayan elektrik alan doğrultusunda nanolif çaplarında artış gözlenebilmektedir (Ding vd,2010).

4.5.2 Uygulanan Voltaj Etkisi

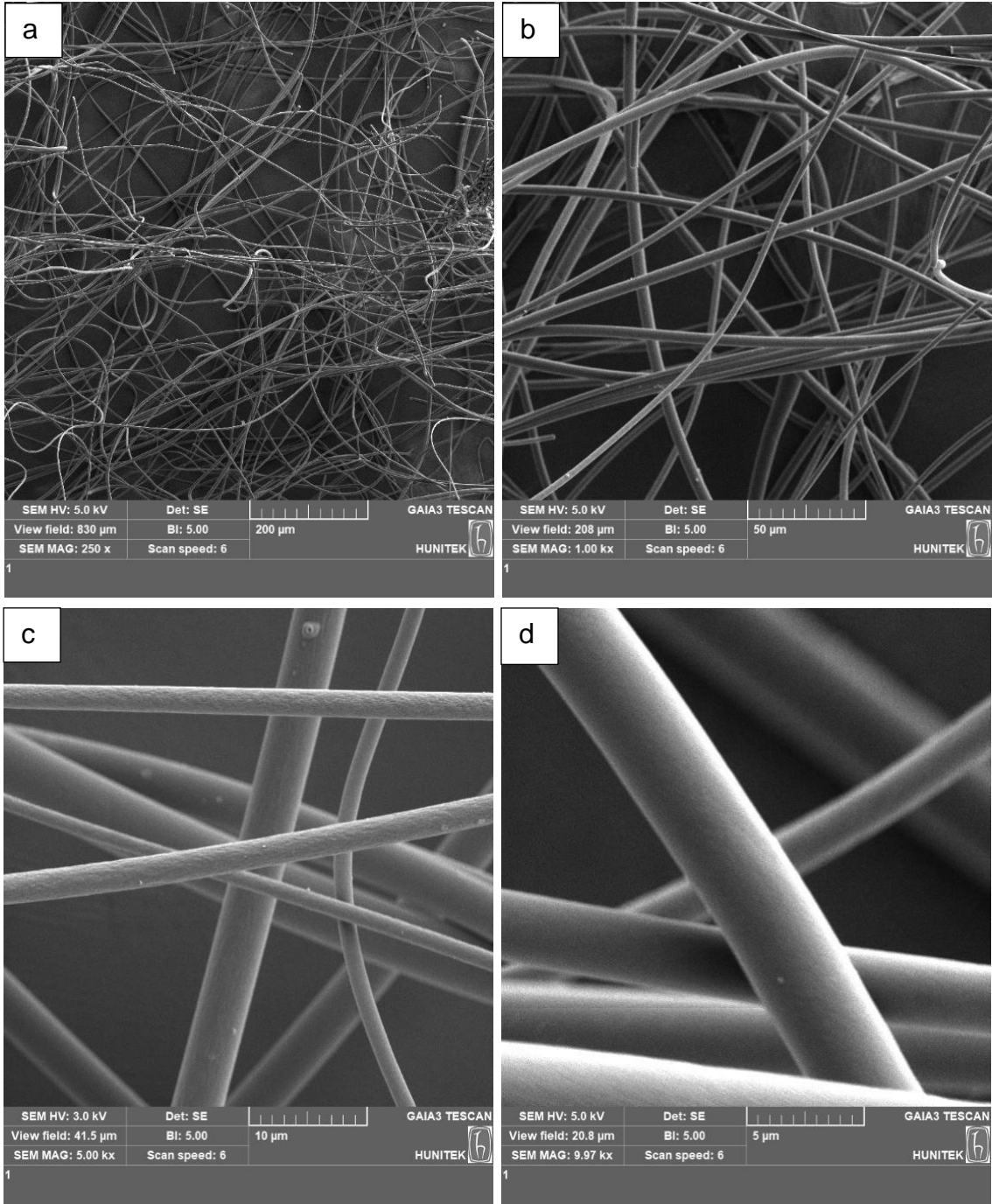
5000x SEM görüntülerinden alınan ölçümler sonucunda Şekil 19. daki 15 cm, 1,2 mL/s ve 26 kV parametreleri uygulanarak elde edilen nanolifin ortalama çapı 2,67 μm iken 15 cm, 1,2 mL/s ve 28 kV değerleri ile elde edilen nanolifin çap uzunluğunun değeri ortalama 2,47 μm olarak belirlenmiştir. Artan voltaj ile birlikte oluşan Taylor konisinin üzerindeki gerilim artacağından daha ince çap uzunluğuna sahip nanoliflerin Lee ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir (Lee vd., 2004).

4.5.3 Akış Hızı Etkisi

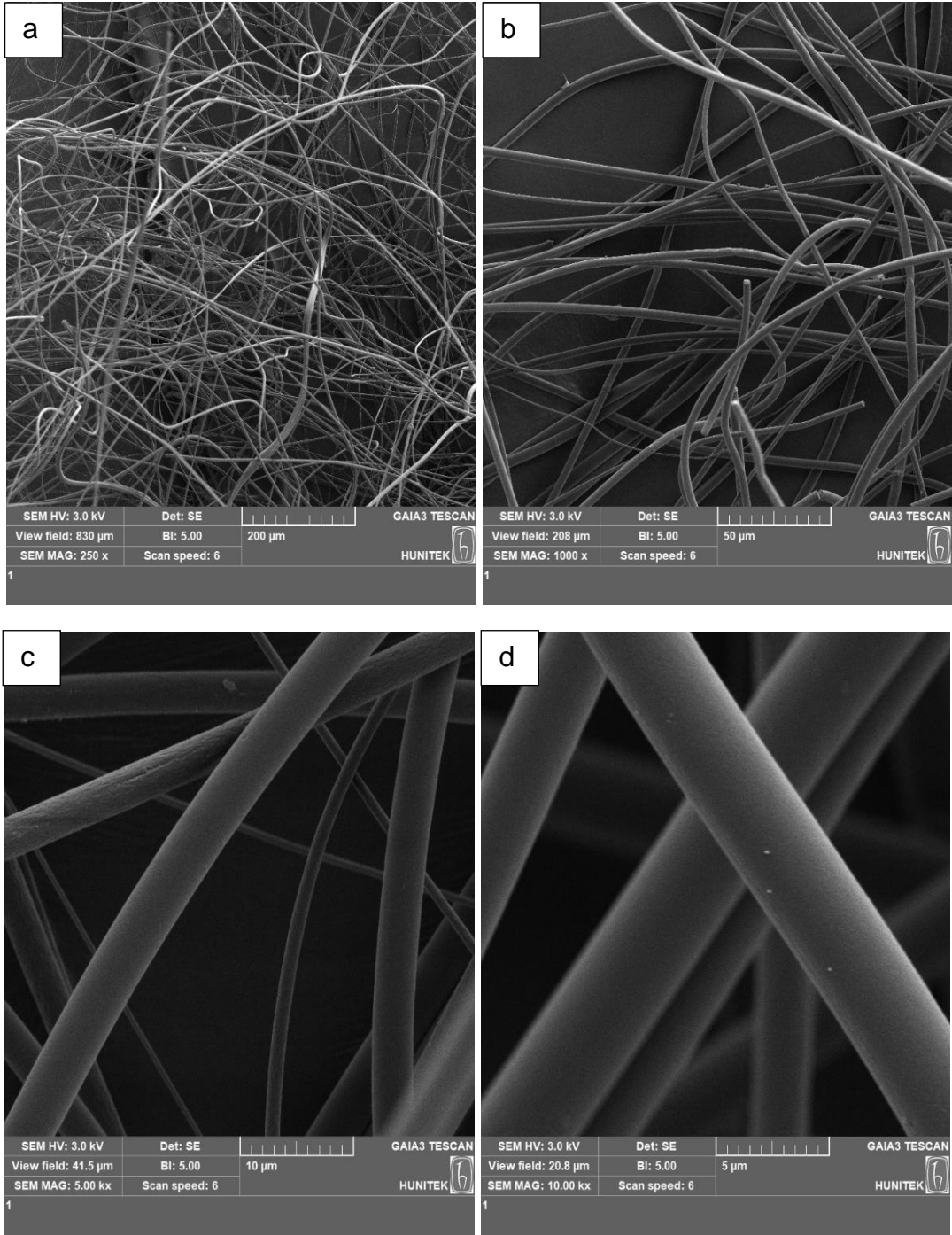
5000x SEM görüntülerinden alınan ölçümler sonucunda 15 cm, 1.2 mL/s ve 28 kV değerleri kullanılarak elde edilen nanolifin ortalama çap uzunluğu 2,47 μm olarak belirlenirken 15 cm, 1,4 mL/s ve 28 kV parametreleri ile elde edilen nanolifin yarıçap uzunluğu ortalama 2,78 μm olarak hesaplanmıştır. Artan akış hızı ile Taylor konisi üzerinde oluşan madde miktarı birim zaman içerisinde artacağından oluşan nanolifin çap boyutunda artış gözlenebilmektedir.

4.6 SEM Analizi Sonuçları

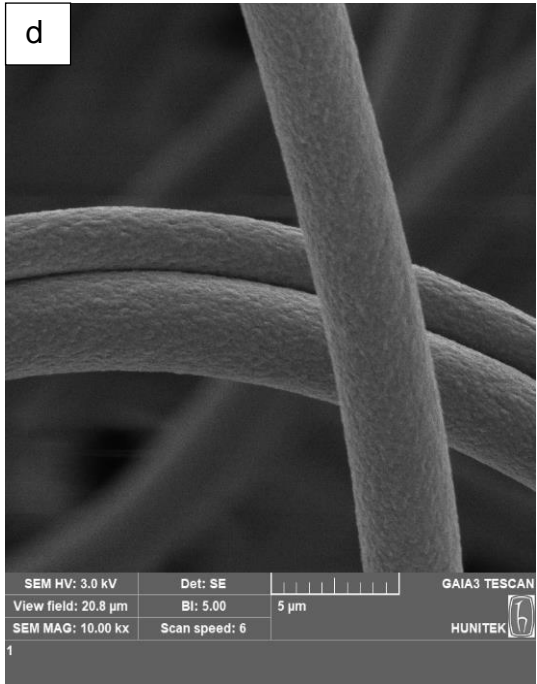
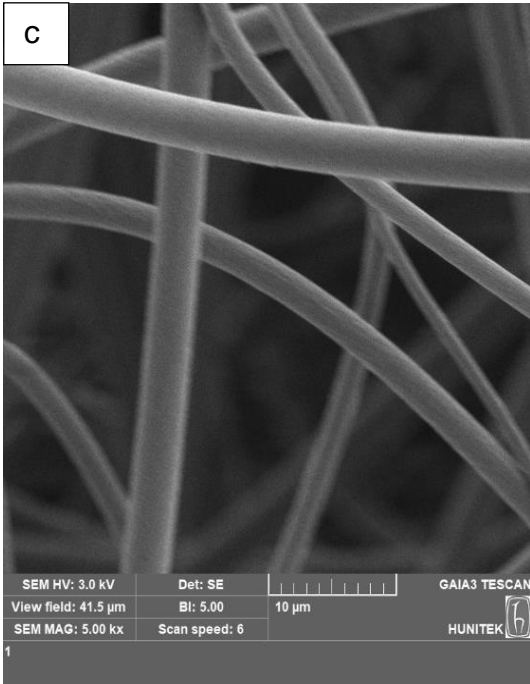
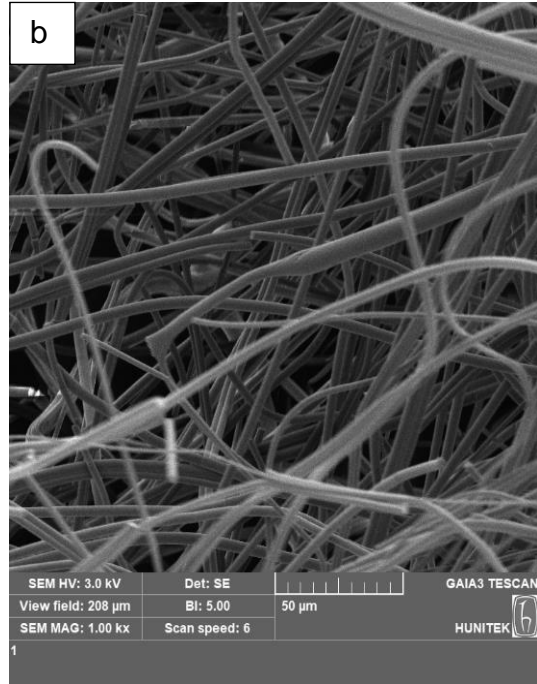
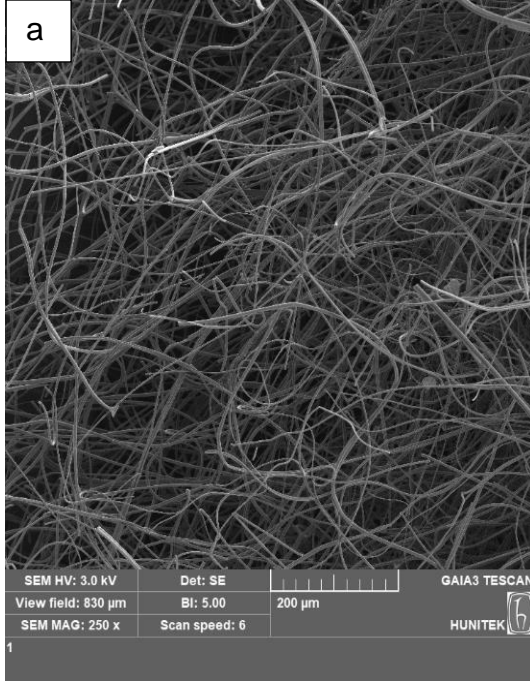
Œekil 19. ve Œekil 20. de görüldüğü üzere aynı akıŒ hızı ve plakalar arası uzaklık mesafesine ait örnekler 26 kV ve 28 kV değerleri uygulandığında daha ince yapıda nanolif oluŒumu gzlenmiŒtir. Bu alıŒmaya benzer olarak Zhang ve arkadaŒlarının yapmıŒ olduğu polivinilalkol örneklerinde artan voltajla birlikte nanolif çaplarının azaldığı ve daha ince nanolifler elde edildiği grlmŒtir (Zhang vd., 2005). Bu nedenle Œekil 19. ve Œekil 20. karŒılaŒtırıldıęında ise sabit plakalar arası uzaklık ve artan akıŒ hızıyla birlikte elde edilen nanoliflerin yarıçaplarında artıŒ gzlenmiŒtir.



Şekil 19. PS-VIM-P2 polimerine ait 15 cm,1,2 mL/s,26 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).

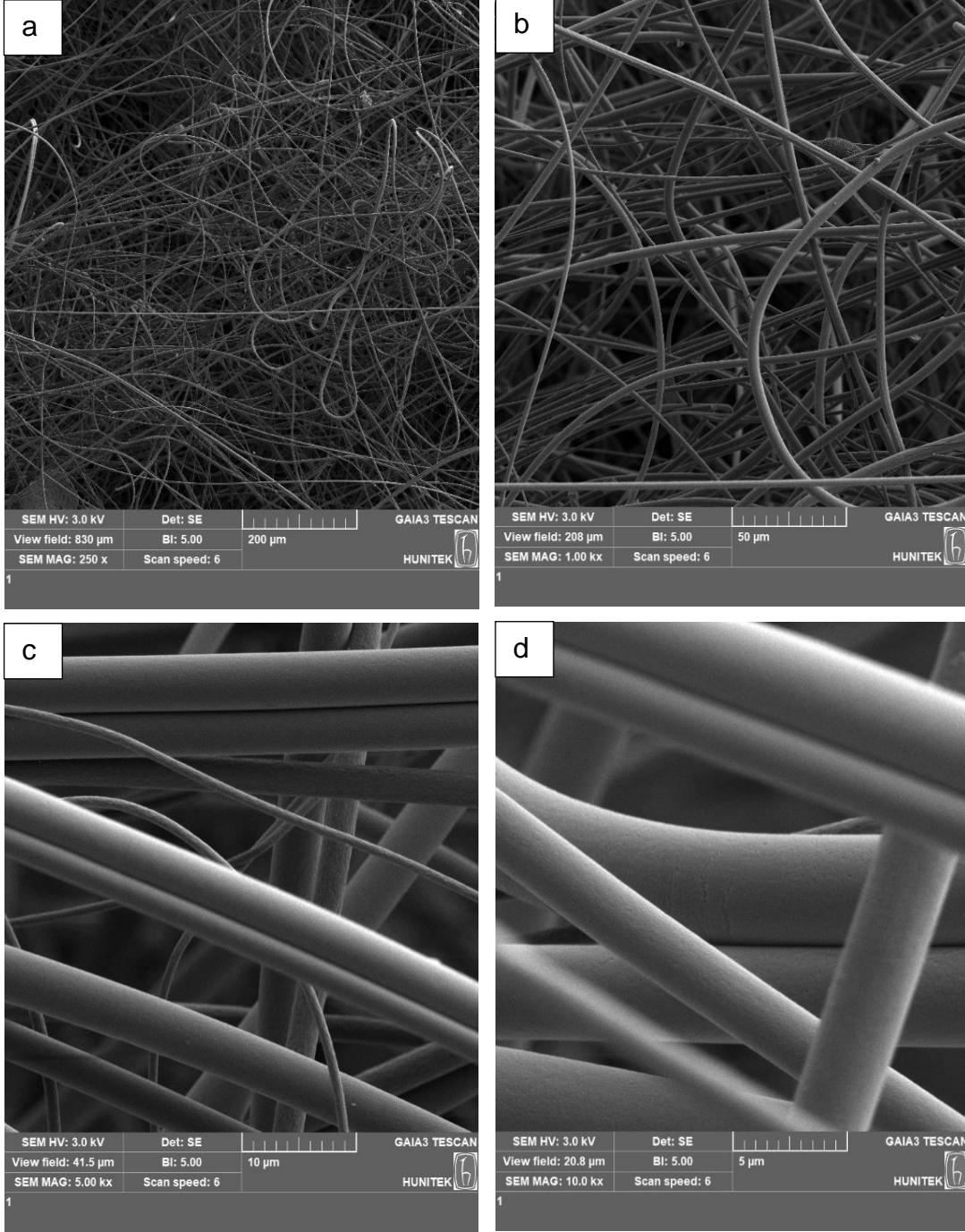


Şekil 20. PS-VIM-P2 polimerine ait 15 cm, 1,2 mL/s, 28 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).

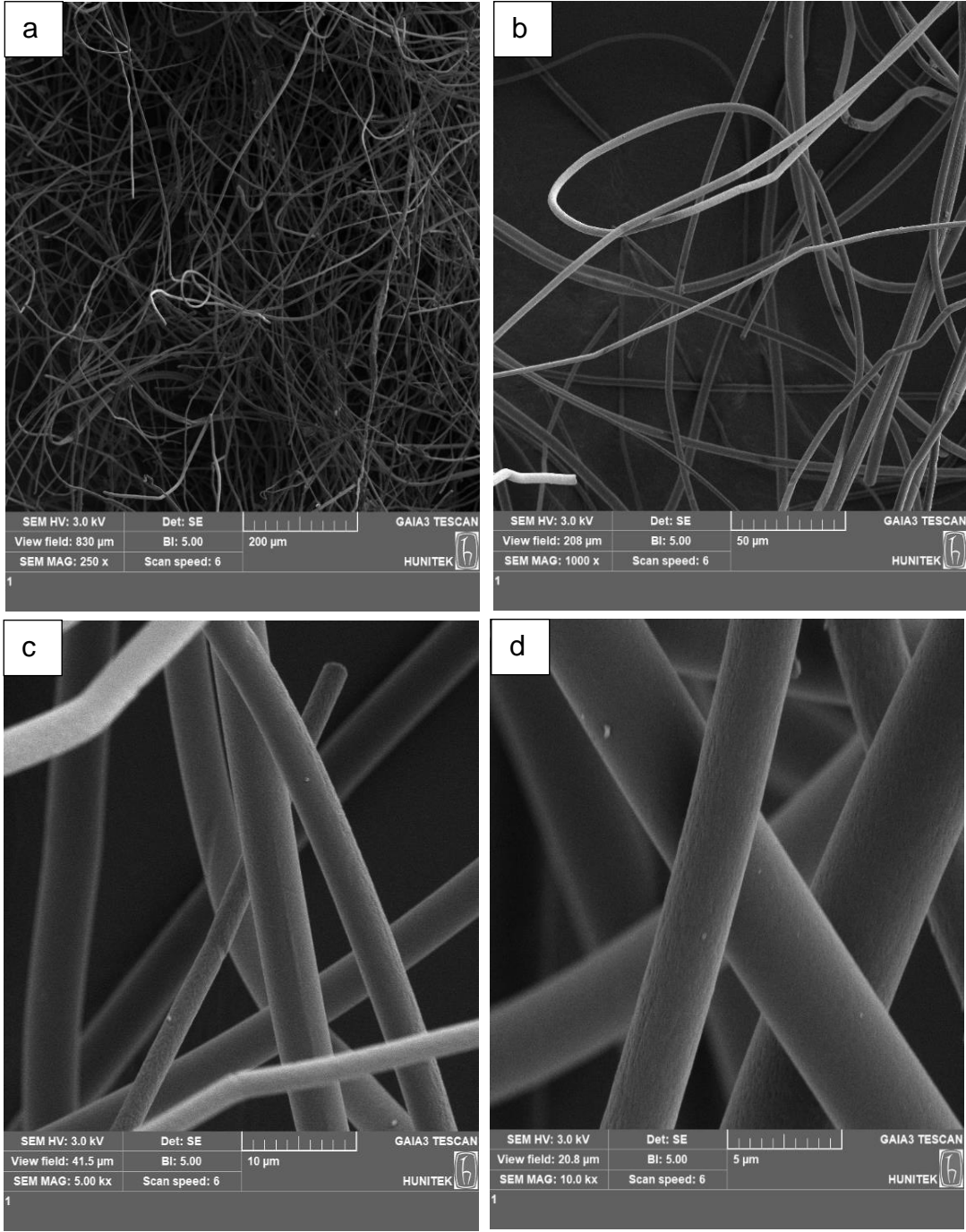


Şekil 21. PS-VIM-P2 polimerine ait 15 cm, 1,4 mL/s, 28 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a; 250x, b; 1000x, c; 5000x, d; 10000).

Şekil 22. ve Şekil 23. karşılaştırıldığında aynı akış hızı ve voltaj değerlerine sahip nanoliflerin artan plakalar arası mesafe ile birlikte azalan elektrik alan sonucunda nanolif çaplarında artış gözlenmiştir.

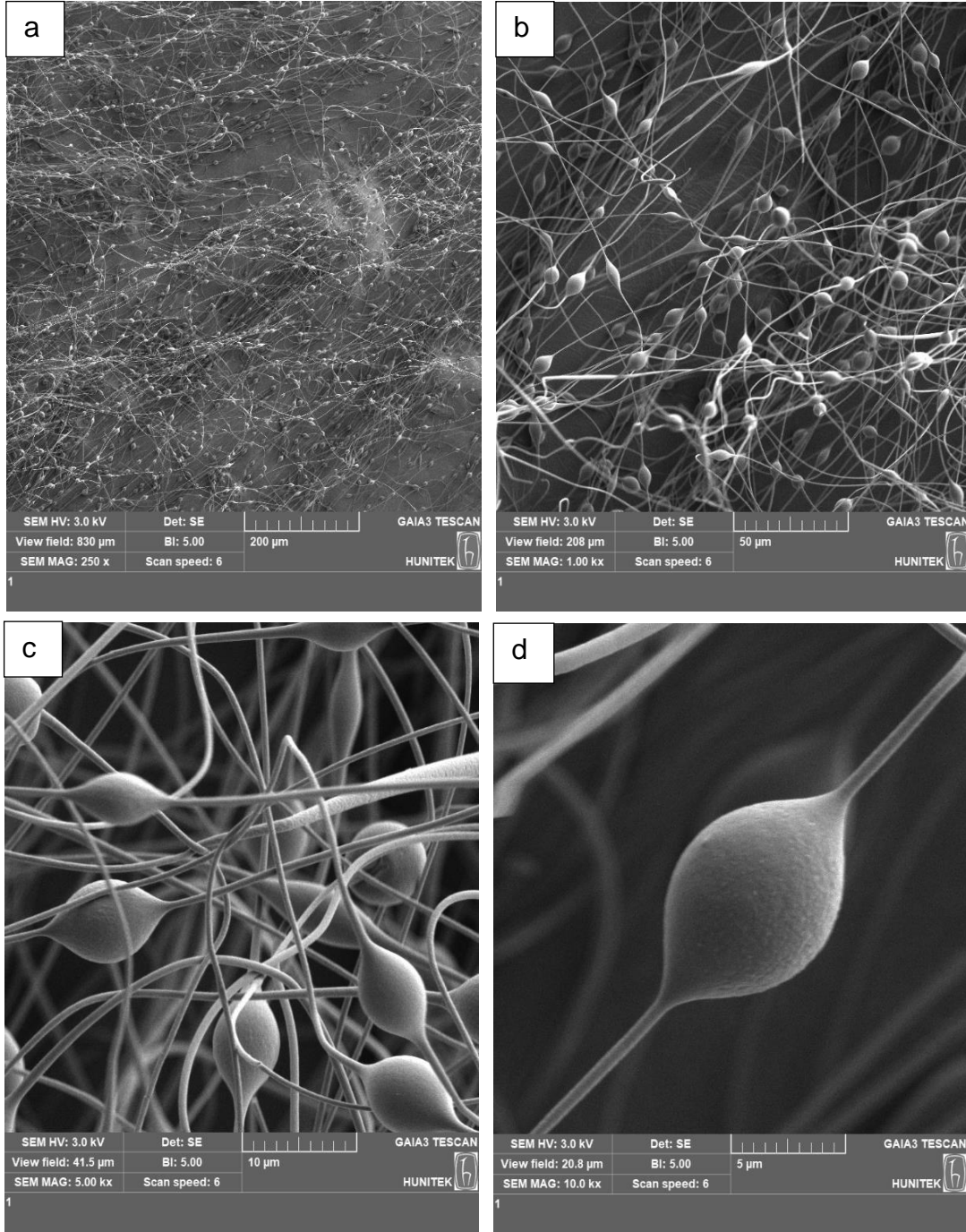


Şekil 22. PS-VIM-P2 polimerine ait 16 cm, 1,0 mL/s,28 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).



Şekil 23. PS-VIM-P2 polimerine ait 18 cm,1,00 mL/s,28 kV parametrelerin ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).

PS-VIM-P1 polimerinden elde edilen 16 cm, 0,8 mL/s ve 28 kV değerleri uygulanarak elde edilen nanolifin dűşük molekül ağırlığa sahip olmasından dolayı nanolif yapısında boncuklanma Şekil 24. de gözlemlenmiştir. Nanolif yapısında meydana gelen boncuklanma heterojen bir yapı meydana getirdiği için PS-VIM-P1 polimerine ait nanolif As(V) ve Cu(II) adsorpsiyonunda kullanılmamıştır.



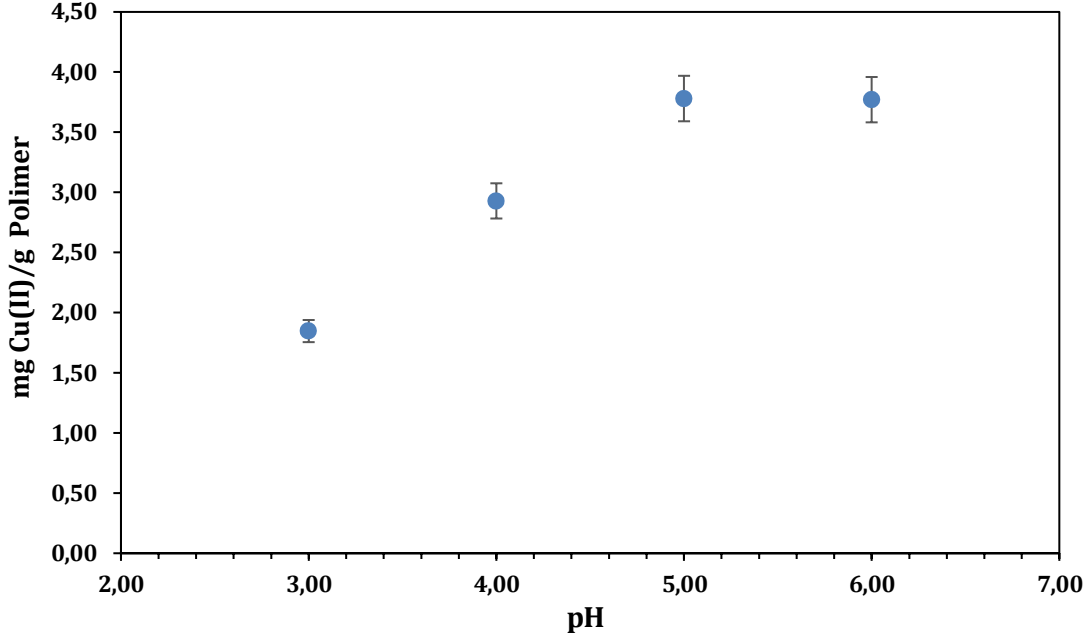
Şekil 24. PS-VIM-P1 polimerine ait 16 cm,0,8 mL/s,25 kV parametrelerine ait nanolif SEM görüntüleri (a;250x, b;1000x, c;5000x, d;10000).

4.7 Adsorpsiyon Çalışmaları

PS-VIM-P2 polimerinin 1mL/s, 28kV ve 16cm plakalar arası mesafe parametreleri kullanılarak elde edilen nanolifin, Cu(II) ve As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi adsorpsiyon kinetiği ve başlangıç derişimi etkisi çalışılmıştır. Cu(II) ve As(V) çözeltilerinin hazırlanması için gerekli olan deiyonize suyu Puris-Expe RO model cihazdan alınmıştır.

4.7.1 Farklı pH Değerlerinin Cu(II) İyon Adsorpsiyonuna Etkisi

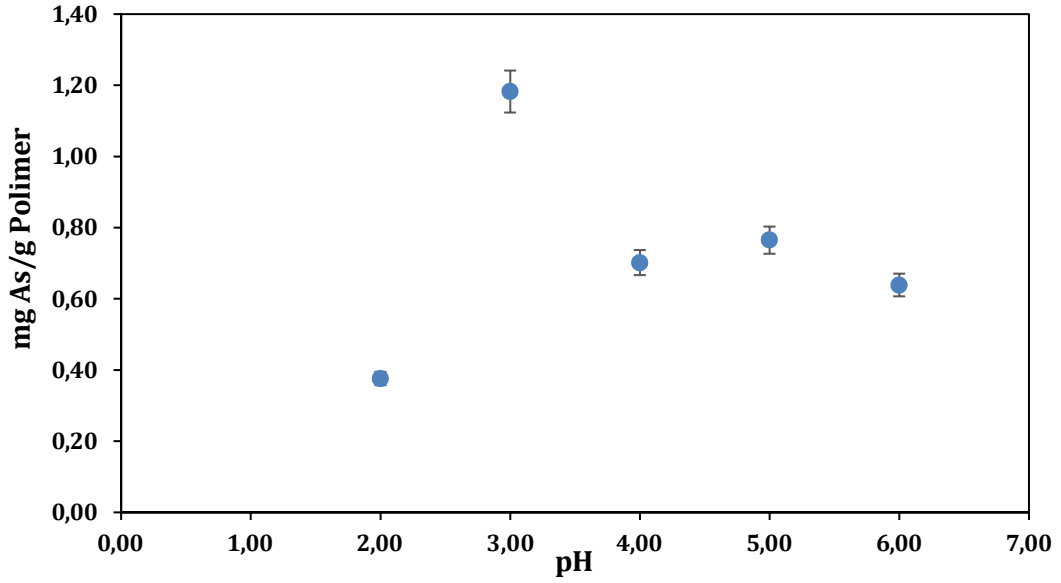
Elektroegirme yöntemiyle hazırlanan PS-VIM-P2 nanoliflerinin Cu(II) iyonuyla etkileşiminin sonuçları incelenmiştir. 10 mg/L derişiminde hazırlanan 30 mL Cu(II) çözeltilerin 3,00, 4,00, 5,00 ve 6,00 pH değerlerinde adsorpsiyon çalışmaları tamamlanmıştır. Daha önce literatürde yapılan çalışmaya göre polivinilimidazol aşılınmış manyetik nanopartiküllerin maksimum Cu(II) adsorpsiyon değeri pH 5,30 olarak belirlenmiştir (Takafuji vd., 2004). 24 saat, 200 rpm dönme hızında bekletilmiş olan çözeltilerdeki Cu(II) iyonu ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. pH değerlerinin adsorpsiyona etkisi Şekil 25. de verilmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen bilgiye göre maksimum adsorpsiyon oranı pH 5,00 de 3,78 mg Cu(II)/g polimer iken minimum adsorpsiyon oranı ise 1,85 mg Cu(II)/g polimer olarak pH 3,00 de belirlenmiştir. Artan pH değerinde Cu(II) iyonunun adsorpsiyonunun çalışılmamasının sebebi, yüksek pH değerlerinde Cu(II) iyonunun OH⁻ iyonu ile Cu(OH)₂ molekölü olarak çökmesinden kaynaklandığı bilinmektedir (Li vd., 2003). Bu nedenle ideal pH değeri 5,00 olarak belirlenmiştir.



Şekil 25. PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin Cu(II) iyonlarının farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisi. Cu(II) 10 ppm, çözelti hacmi 30mL, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

4.7.2 Farklı pH Değerlerinin As(V) İyon Adsorpsiyonuna Etkisi

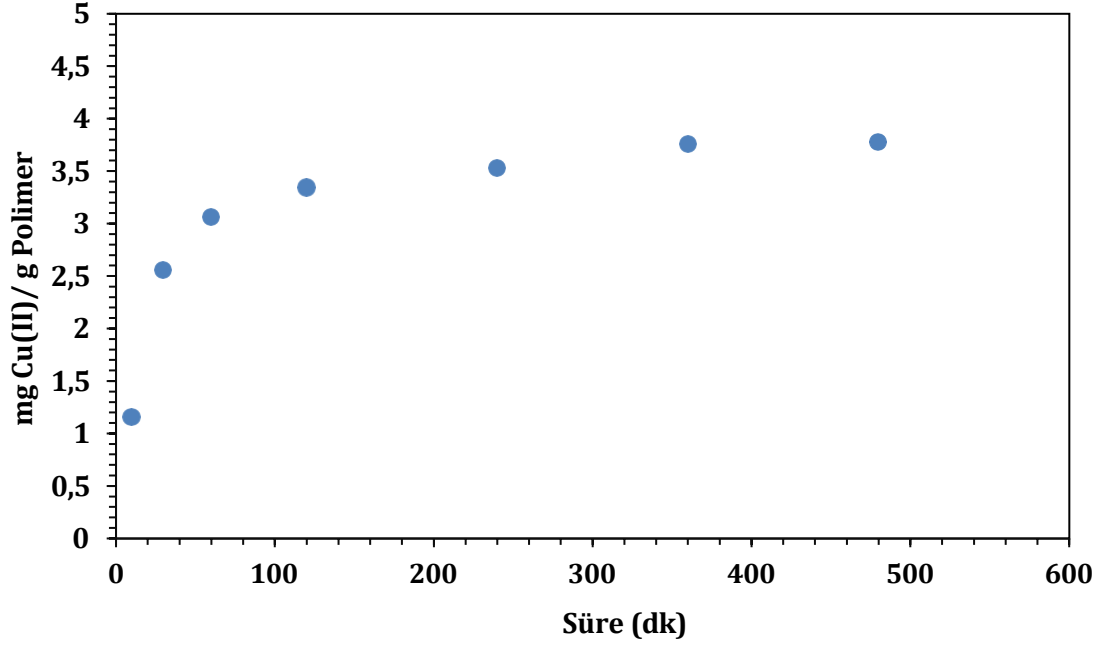
Elektroegirme yöntemiyle hazırlanan PS-VIM-P2 nanoliflerinin As(V) iyonun adsorpsiyon çalışmaları incelenmiştir. 10 ppm derişiminde hazırlanan 30 mL As(V) çözeltilerinin farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon değerleri belirlenmiştir. 24 saat, 200 rpm dönme hızında bekletilmiş olan çözeltilerdeki As(V) iyonu ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Şekil 26. da görüldüğü üzere pH 2,00-6,00 değerleri arasında incelenmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen bilgiye göre maksimum adsorpsiyon oranı pH 3,00 de 1,18 As(V)/g polimer iken minimum adsorpsiyon oranı ise 0,38 mg As(V)/g polimer olarak pH 2,00 de belirlenmiştir. Bunun nedeni pH 3,00 değerinde polimer zinciri üzerindeki vinilimidazol halkasının pozitif yüklendiği için arsenat iyonlarının adsorplanmasında artış belirlenmiştir. Arsenat iyonları pH 3,00 değerinde oksianyon olarak bulunurken vinilimidazol birimi ise protonlanmış halde bulunmaktadır. pH değerinin artmasıyla birlikte polimer zincirinde bulunan vinilimidazol birimi yüksüz hale gelen N atomunun üzerinde bulunan eşleşmemiş elektronlar negatif yüklü arsenat iyonlarıyla azalan etkileşiminden dolayı adsorpsiyon değerinde düşüş gerçekleşmiştir.



Şekil 26. PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin As(V) iyonlarının farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisi. 10 mg/L As(V), çözelti hacmi 30 mL, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

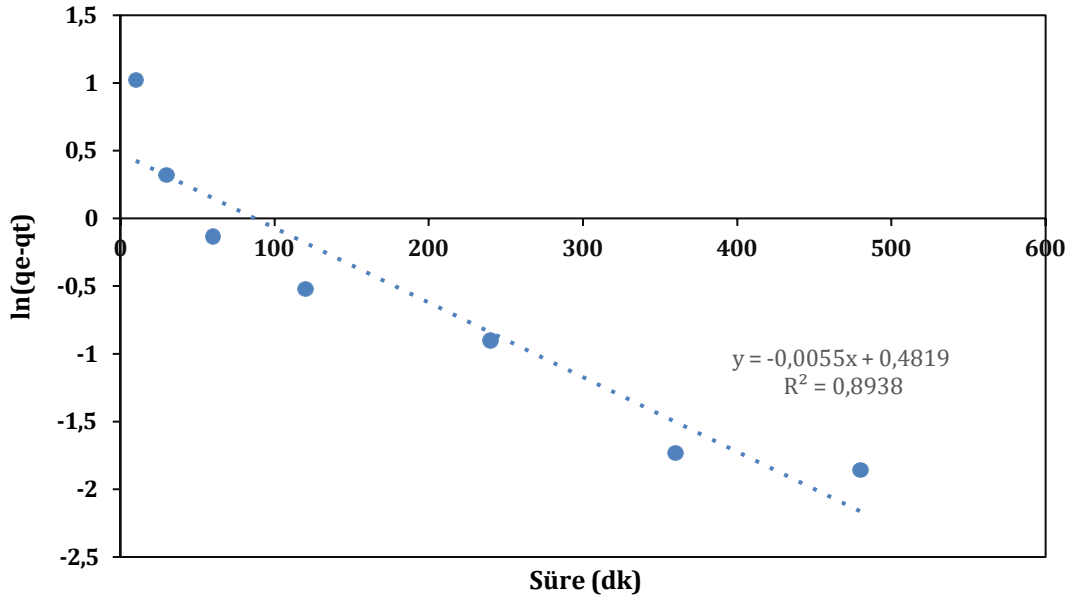
4.7.3 Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 30 mL, 10 ppm Cu(II) çözeltisi içerisinde 10 mg polimerik nanolif 0-480 dakika aralığında bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 27. de elde edilen grafik sonuçlarına göre Cu(II) iyon derişiminin 360. Dakikadan itibaren dengeye geldiği görülmektedir. 360. Dakikadaki adsorpsiyon sonuçlarına göre polimerik nanolifin 3,78 mg Cu(II)/g polimer değerine ulaştığı belirlenmiştir.

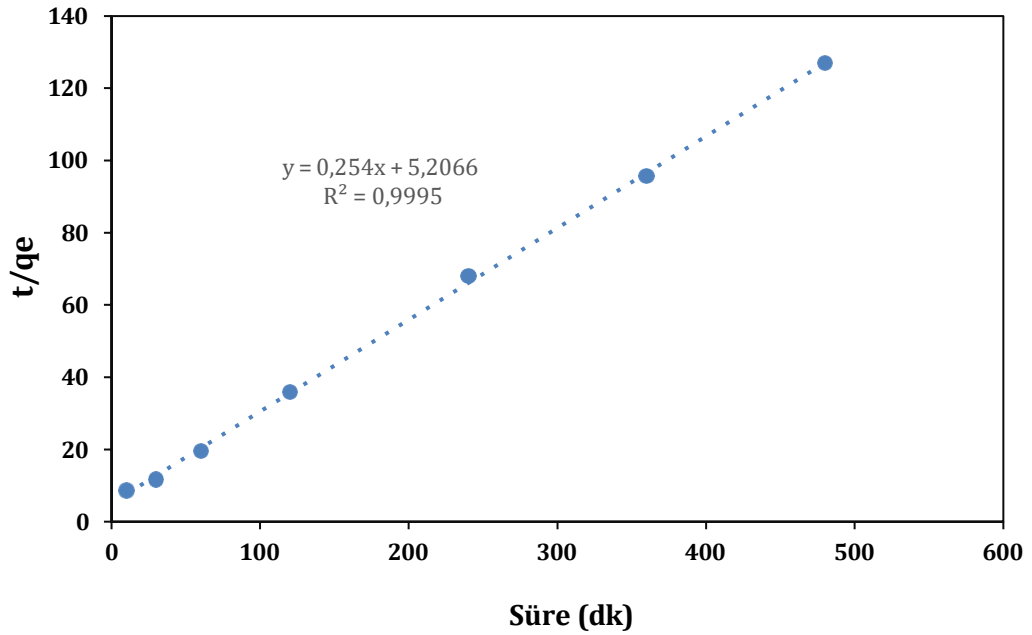


Şekil 27. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon süresine göre değişim grafiği. Cu(II) 10 ppm, çözelti hacmi 30 mL, pH:5,00, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

4.7.3.1 Cu(II) İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri



Şekil 28. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı birinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 29. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

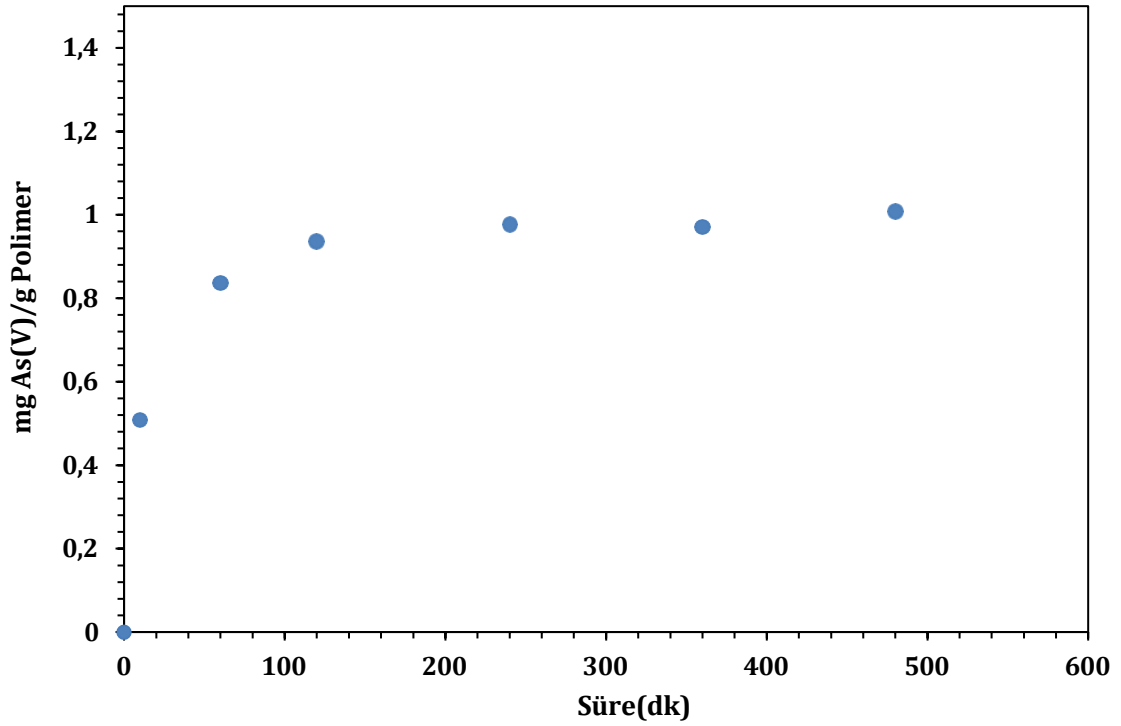
Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 30 mL Cu(II) çözeltisi içerisinde 10 mg polimerik nanolif olacak şekilde uygulanmıştır. Şekil 27. deki adsorpsiyon kinetiği grafiğinden yola çıkarak yalancı birinci derece kinetik grafiği $\ln(q_e - q_t)$ değerine karşı süre (dk) olacak şekilde çizilmiştir. Elde edilen sonuca göre R^2 değerinin 0,8938 olduğu belirlenmiştir. Şekil 29. da görüldüğü üzere yalancı ikinci derece kinetik grafiğinde R^2 değerinin 0,9995 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Cu(II) iyonunun PS-VIM polimerik nanolifinin adsorpsiyon tanımlaması ikinci derece yalancı kinetik grafiğine daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple PS-VIM polimerik nanolifi ve Cu(II) iyonları arasında kimyasal-sorpsiyon olduğu söylemek mümkündür.

Çizelge 2. Cu(II) iyonlarının kinetik denklemleri sonuçları

qe, deneysel (mg As(V)/g Polimer)	Yalancı birinci derece kinetik, qe teorik (mg As(V)/g Polimer)	R²	qe, deneysel (mg As(V)/g Polimer)	Yalancı ikinci derece kinetik, qe teorik (mg As(V)/g Polimer)	R²
3,78	0,99	0,8938	3,78	3,93	0,9995

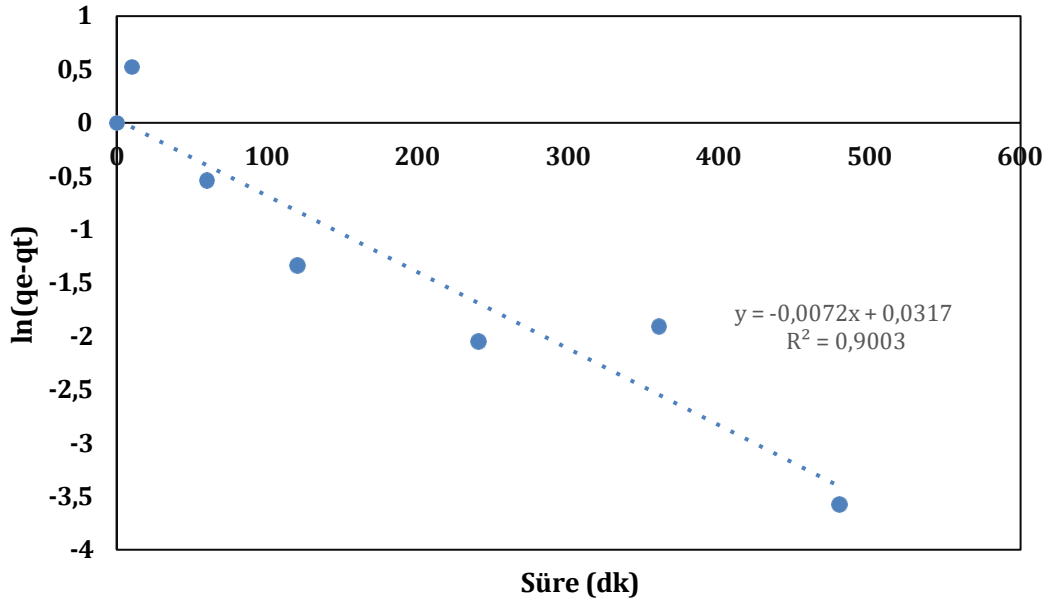
4.7.4 As(V) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

As(V) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 30 mL,10 ppm As(V) çözeltisi içerisinde 10 mg polimerik nanolif 0-480 dakika aralığında bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 30. da elde edilen grafik sonuçlarına göre As(V) iyon derişiminin 360. dakikadan itibaren dengeye geldiği görülmektedir. 360. dakikadaki adsorpsiyon sonuçlarına göre polimerik nanolifin 1,18 mg As(V)/g polimer değerine ulaştığı belirlenmiştir.

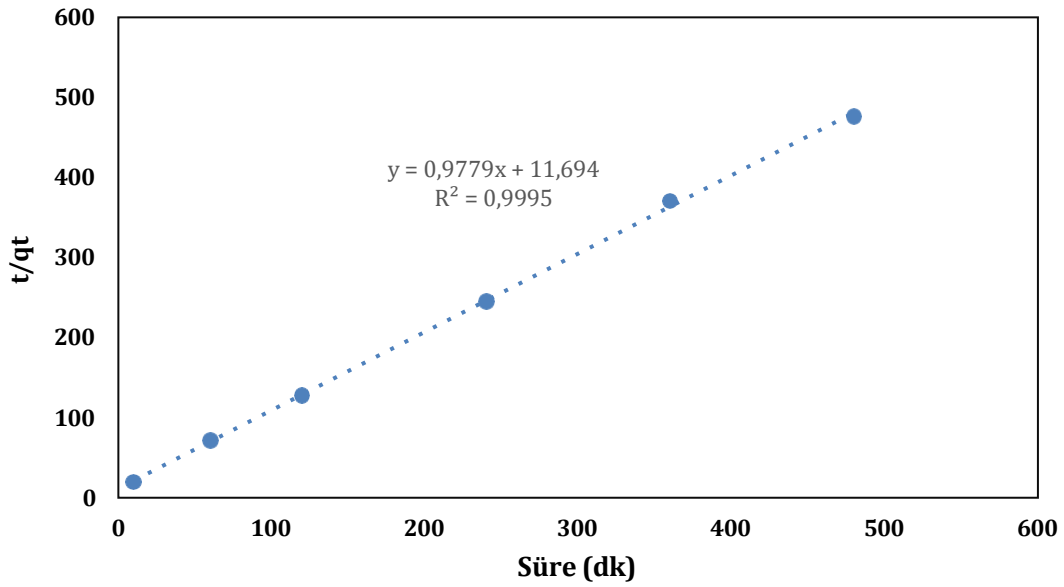


Şekil 30. As(V) iyonlarının adsorpsiyon süresine göre değişim grafiği. As(V) 10 ppm, çözelti hacmi 30 mL, pH:3,00, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

4.7.4.1 As(V) İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri



Şekil 31. As(V) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı birinciden kinetik grafiği



Şekil 32. As(V) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için yalancı ikinciden kinetik grafiği

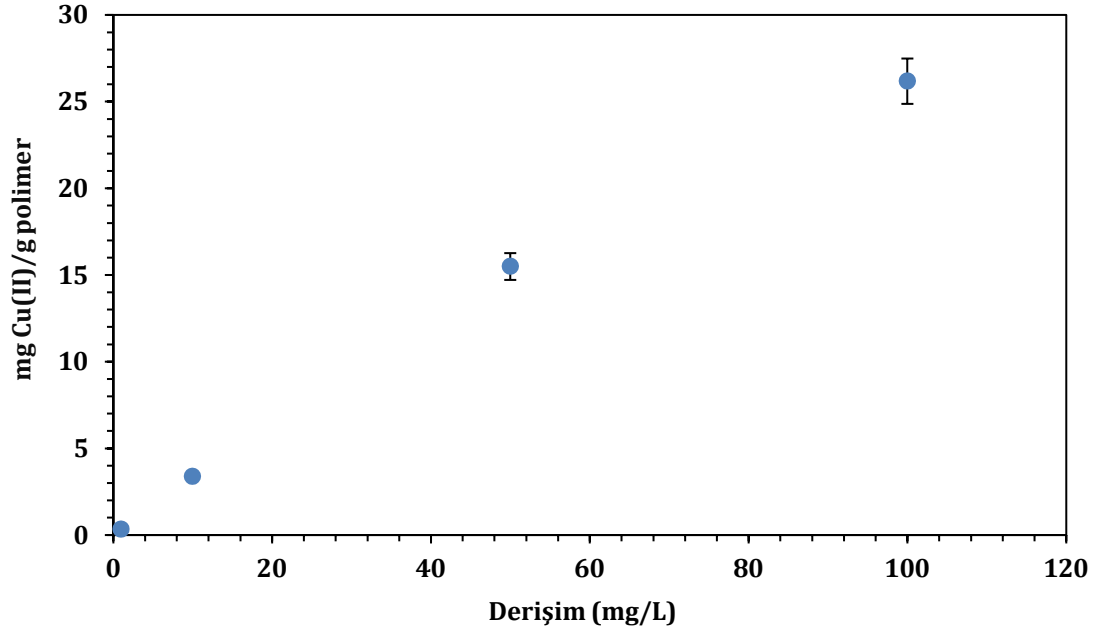
As(V) iyonunun adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 30 mL As(V) çözeltisi içerisinde 10 mg polimerik nanolif olacak şekilde uygulanmıştır. Şekil 30. daki adsorpsiyon kinetiği grafiğinden yola çıkarak yalancı birinci derece kinetik grafiği $\ln(q_e - q_t)$ değerine karşı Süre (dk) olacak şekilde çizilmiştir. Elde edilen sonuca göre R^2 değerinin 0,9003 olduğu belirlenmiştir. Şekil 32. de görüldüğü üzere yalancı ikinci derece kinetik grafiğinde R^2 değerinin 0,9995 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre As(V) iyonunun PS-VIM polimerik nanolifinin adsorpsiyon tanımlaması ikinci derece yalancı kinetik grafiğine daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle PS-VIM polimerik nanolifi ve As(V) iyonları arasında kimyasal-sorpsiyon olduğu söylenebilir.

Çizelge 3. As(V) iyonlarının kinetik denklemleri sonuçları

qe, deneysel (mg As(V)/g Polimer)	Yalancı birinci derece kinetik, qe teorik (mg As(V)/g Polimer)	R²	qe, deneysel (mg As(V)/g Polimer)	Yalancı ikinci derece kinetik, qe teorik (mg As(V)/g Polimer)	R²
1,18	1,03	0,9003	1,18	1,022	0,9995

4.7.5 Cu(II) İyonunun Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişimine Etkisi

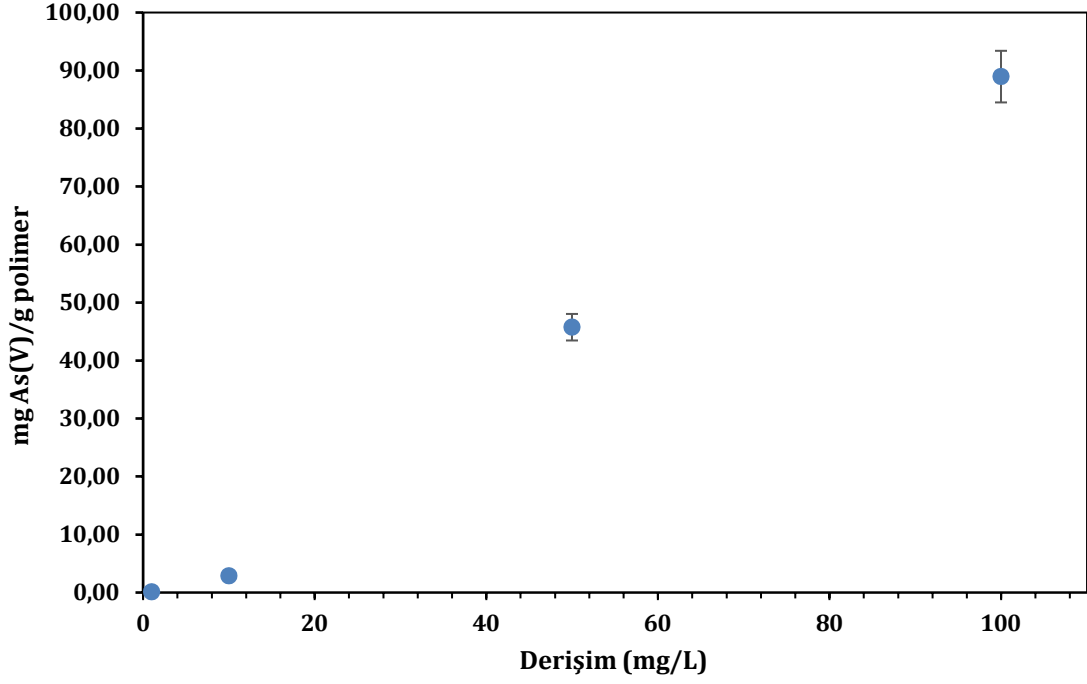
Cu(II) iyonlarının başlangıç derişiminin etkisi PS-VIM-P2 polimerine ait 1 mL/s akış hızı 28 kV ve 16 cm plakalar arası uzaklık olarak belirlenerek elde edilen nanolif ile 1-100 mg/L derişim aralığında incelenmiştir. Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi ICP-MS cihazı kullanılarak ölçüldükten sonra sonuçlar Şekil.33 de verilen grafikte gösterilmiştir. Elde edilen grafiğe göre 10 mg/L derişimindeki adsorpsiyon miktarı 3,78 mg Cu(II)/g polimer olarak ölçülürken 100 mg/L derişimine ait adsorpsiyon değeri 26,18 mg Cu(II)/g polimer olarak belirlenmiştir. Cu(II) iyonlarının PS-VIM-P2 polimerik nanolifine ait başlangıç derişimine adsorpsiyon etkisi incelendiğinde beklenildiği üzere artan derişim ile adsorpsiyon miktarının da arttığı görülmüştür.



Şekil 33. PS-VIM-P2 polimerinin Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişimine etkisi. Çözelti hacmi 30 mL, pH değeri 5,00, polimer miktarı 10 mg, adsorpsiyon süresi 6 saat, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C.

4.7.6 As(V) İyonunun Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

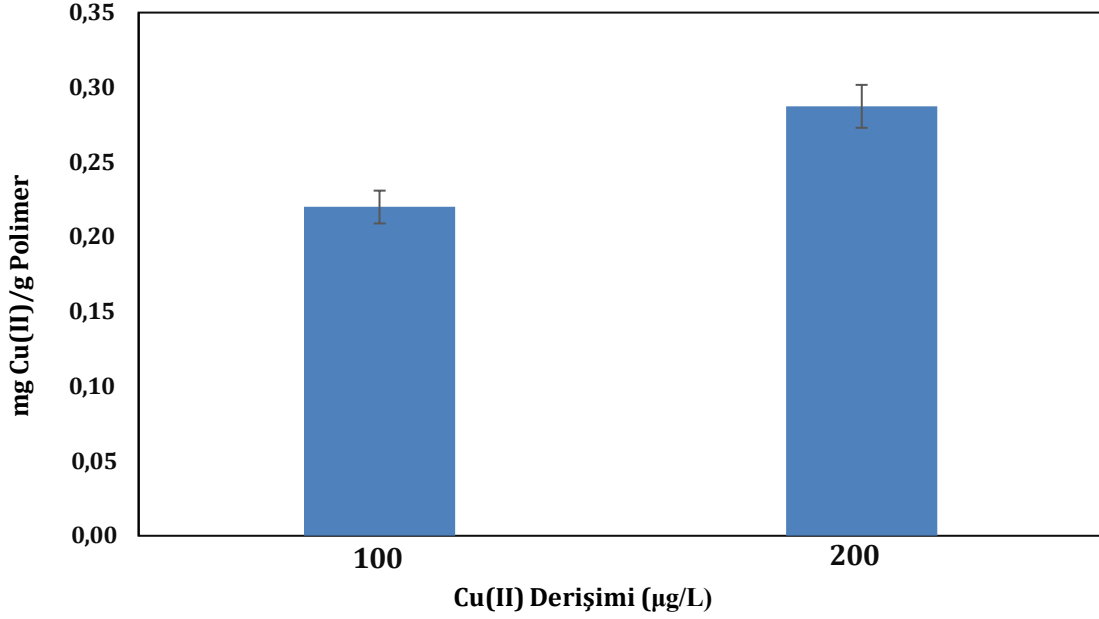
PS-VIM-P2 polimerik nanolifinin As(V) adsorsopsiyonuna başlangıç derişimin etkisi 30 mL hacimine sahip 1; 10; 50 ve 100 mg/L çözelti derişimlerinde incelenmiştir. Çözeltilerdeki adsopsiyon sonuçları sırasıyla 0,13; 1,18; 46,43 ve 49,41 mg As(V)/g polimer olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak artan As(V) derişimi ile birlikte PS-VIM-P2 polimerine ait nanolifin çözelti içerisindeki adsorpsiyon miktarında artış gözlemlenmiştir.



Şekil 34. PS-VIM-P2 polimerinin As(V) adsorpsiyonuna başlangıç derişimine etkisi. Çözelti hacmi 30 mL, pH değeri 3,00, polimer miktarı 10 mg, adsorpsiyon süresi 6 saat, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

4.7.7 Çeşme Suyunda Cu(II) İyonu Adsorpsiyonu

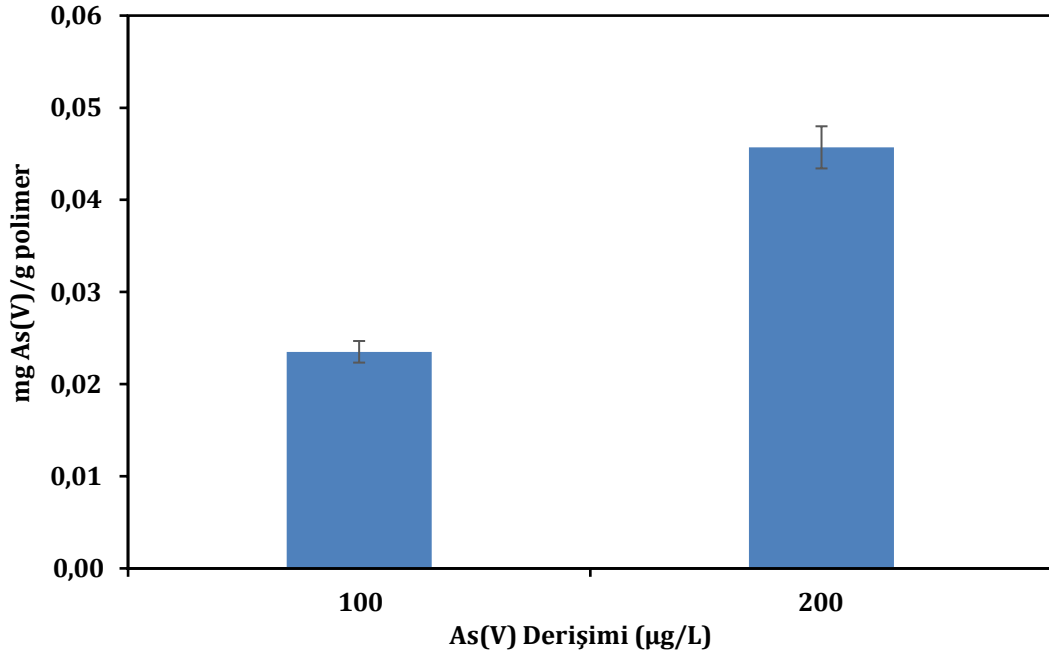
PS-VIM-P2 polimerine ait nanolif örneklerinin çeşme suyunda bulunan diğer iyonlar ile Cu(II) adsorpsiyonuna karşı seçiciliğinin belirlenmesi üzere 100 ppb ve 200 ppb olmak üzere, iki farklı derişimde adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Şekil 35.'de görüldüğü üzere, artan Cu(II) derişimi ile PS-VIM-P2 polimer nanolifinin Cu(II) adsorpsiyon miktarında artış görülmüştür. Bu sonuçlara göre PS-VIM-P2 polimerik nanoliflerin çeşme suyundaki diğer iyonların varlığında Cu(II) iyonlarını tuttuğu gözlemlenmektedir.



Şekil 35. PS-VIM-P2 polimerine ait nanolifin çeşme suyundaki Cu(II) iyonlarını adsorplama miktarı. Cu(II):100 ve 200 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 5,00, polimer kütlesi 10 mg, çalkalama hızı: 200 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

4.7.8 Çeşme Suyunda As(V) İyonu Adsorpsiyonu

PS-VIM-P2 polimerine ait nanolif örneklerinin çeşme suyunda bulunan diğer iyonlar ile As(V) adsorpsiyonuna karşı seçiciliğinin belirlenmesi üzere 100 ppb ve 200 ppb olmak üzere iki farklı derişimde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 36.'de görüldüğü üzere, artan As(V) derişimi ile PS-VIM-P2 polimer nanolifinin As(V) adsorpsiyon miktarında artış görülmüştür. Bu sonuçtan anlaşıldığı üzere PS-VIM-P2 polimerik nanoliflerin çeşme suyundaki diğer iyonların varlığında As(V) iyonlarını tuttuğu gözlemlenmektedir.

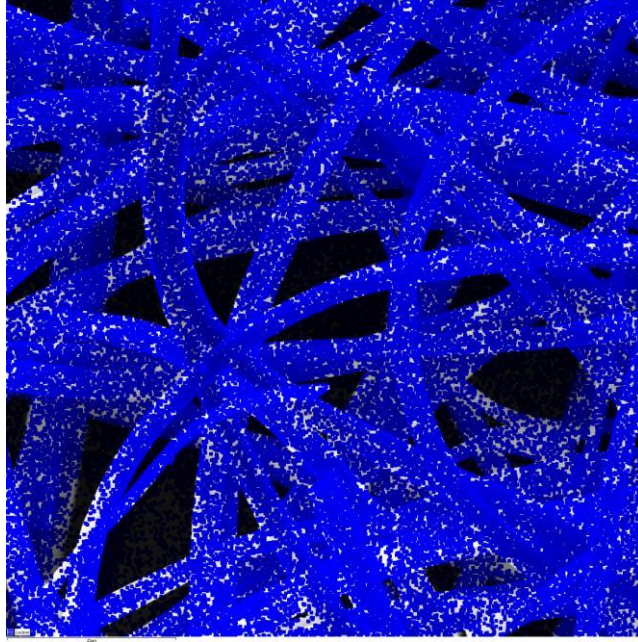


Şekil 36. PS-VIM-P2 polimerine ait nanolifin çeşme suyundaki As(V) iyonlarını adsorplama miktarı. As(V):100 ve 200 ppb, çözelti hacmi: 30 mL, pH: 3,00, polimer kütlesi 10 mg, çalkalama hızı: 200 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.

4.8 EDX Analiz Sonuçları

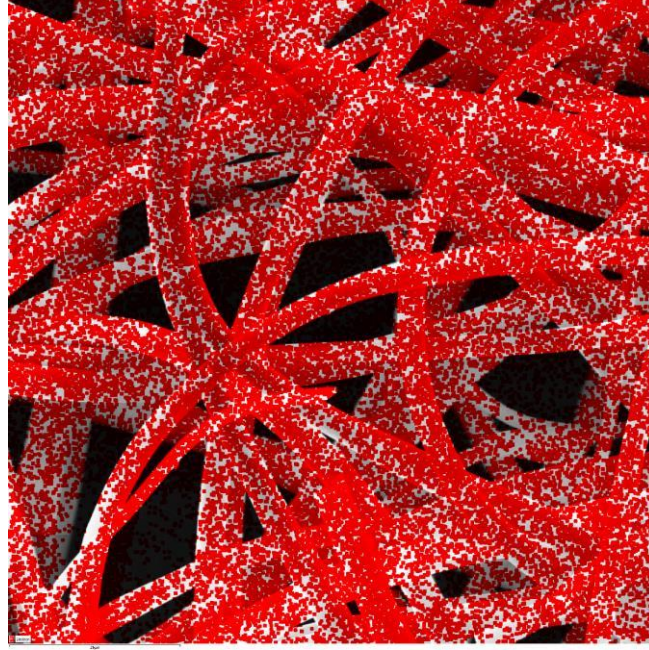
4.8.1 Cu(II) Adsorplamış PS-VIM-P2 Polimerinin EDX Sonuçları

PS-VIM-P2 nanolifi 15 cm, 1.2 mL/s ve 26 kV parametrelerine ait polimerin pH 5,00 değerinde ve 10 ppm derişiminde 24 saat boyunca Cu(II) iyonu adsorplamış yıkanıp kurutulmuş nanolif örneğine ait EDX Analizi Şekil 37. de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nanolif yüzeyinde homojen bir şekilde Cu(II) iyonunun fiber yüzeyinde tutulumunun dağılımı gözlemlenmiştir.



Şekil 37. pH 5,00 değerinde Cu(II) iyonlarını adsorplanmış PS-VIM-P2 polimer nanolifine ait Cu elementinin haritalanması [Cu (mavi)].

PS-VIM-P2 nanolifi 15 cm, 1,2 mL/s ve 26 kV parametrelerine ait polimerin örneğine ait EDX analizi Şekil 38. de verilmiştir. Bu şekilde Cu(II) ve As(V) iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştiren vinilimidazol birimlerine ait N elementlerinin homojen dağıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 38. pH 5,00 değerinde Cu(II) iyonlarını adsorplanmış PS-VIM-P2 polimer nanolifinin N elementinin haritalanması [N (kırmızı)].

4.9 Literatürdeki Nanolif Yapılarının Cu(II) ve As(V) İyonlarının Adsorpsiyon Miktarlarının Karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında Cu(II) ve As (V) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılacak ve filtre uygulamasında kullanılabilir hale getirilebilecek PS-VIM polimerik nanolifin sentezi gerçekleştirilmiştir. 2013 yılında yapılan bir çalışmaya göre Polietilenoksit/Kitosan nanofiber membrane kullanılarak Cu(II) iyonlarının sulu ortamdaki adsorpsiyon çalışması tamamlanmıştır. Bu çalışmada deneysel olarak nanolif kapasitesi 100mg/L Cu(II) değişiminde 163,2 mg Cu(II)/g polimer olarak hesaplanmıştır (Aliabadi vd., 2013). Başka bir çalışmada ise Cu(II) iyonlarını atık sulardan uzaklaştırmak amaçlı elde edilen karbon nanolifler 0,01 mg/L Cu(II) derişiminde 0,1 g nanolif olacak şekilde 2 saat olacak şekilde bekletilmiştir. Çalışmanın sonucunda nanolif kapasitesinin 5,12 mg Cu(II)/g nanolif olarak belirlenmiştir (García-Díaz vd., 2018). Min ve arkadaşlarının yapmış olduğu kitosan temelli nanolif membranı ile As(V) iyon adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu çalışmada 0,5 mg/L nanolif olacak şekilde 2 mg/L As(V) derişimine ait çözeltide maksimum adsorpsiyon 3,5 mg As(V)/g polimer kapasitesine ulaşılmıştır (Min vd., 2015). Lantanyum immobilizasyonu gerçekleştirilmiş kitosan nanofiber sentezi As(V) iyonu adsorpsiyonu için kullanılan bir diğer çalışma olmuştur. Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 30 mg/L As(V) çözeltisinin içerisinde 4 saat bekletilen Lantanyum içerikli kitosan nanolifinin adsorpsiyon kapasitesi 50 mg As(V)/g polimer olarak belirlenmiştir (Tan vd., 2020). Karşılaştırmalı sonuçlar Tablo 6 'da verilmiştir. Literatür ile çalışmaları ile karşılaştırıldığında da görüldüğü üzere bu tez çalışmasında PS-VIM-P2 polimerik nanolifinin elde edilen sonuçları doğrultusunda Cu(II) ve As(V) iyon adsorpsiyonu için filtre olarak adapte edilip kullanılacak kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6. Literatürdeki nanolif örneklerinin Cu(II) ve As(V) iyonlarının adsorpsiyon miktarları ile karşılaştırılması

Nanolif Malzemesi	Derişim-mg(metal)/g Nanolif	Kaynak
Polietilenoksit/Kitosan Nanolif	100 ppm 163mg Cu(II)/g Nanolif	(Aliabadi vd., 2013)
Karbon Nanolif	10 ppb 5,12 mg Cu(II)/g Nanolif	(García-Díaz vd., 2018)
Kitosan Nanolif	2 ppm 3,5 mg As(V)/g Nanolif	(Min vd., 2015)
Lantanyum bazlı Kitosan Nanolif	30 ppm 50 mg As(V)/g Nanolif	(Tan vd., 2020)
PS-VIM Nanolif	50 ppm 15,49 Cu(II)/g Nanolif	Bu Çalışma
PS-VIM Nanolif	50 ppm 45,76 As(V)/g Nanolif	Bu Çalışma

5. TOPLU SONUÇLAR

- İki farklı başlatıcı ve çözücü derişimi kullanılarak PS-VIM kopolimeri sentezlenmiştir. 8 g monomer (Stiren:Vinimidazol,4:2), 0,1 w/w oranında başlatıcı, 5 mL toluen çözücü kullanılarak elde edilen polimer PS-VIM-P1 olarak adlandırılmıştır. Monomer ve başlatıcı oranı 16 g monomer (Stiren:Vinimidazol,12:4) 0.05 w/w başlatıcı ve 5 mL toluen çözücüsü kullanılarak elde edilen polimer ise PS-VIM-P2 olarak adlandırılmıştır.
- PS-VIM-P1 kopolimerinin sentez verimi %38 iken PS-VIM-P2 kopolimerinin sentez verimi %44 olarak sonuçlanmıştır.
- PS-VIM-P2 polimerinin nanolif eldesi sırasında ise uygulanan voltaj değerleri 26 kV ve 28 kV olarak belirlenmiştir.
- Akış hızı değerleri 1 mL/s ve 1,2 mL/s ve plakalar arası uzaklık 15,16 ve 18 cm olarak belirlenmiştir. PS-VIM-P2 polimerinin 1mL/s, 28kV ve 16cm plakalar arası mesafe olarak elde edilen nanolifin çap uzunluğu 2,44 µm ideal olarak belirlenmiştir.
- PS-VIM-P2 kopolimerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için ideal ortam pH değerini belirlemek üzere pH değeri 3,00,4,00,5,00 ve 6,00 HCl ve NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon değeri pH 5,00 olarak belirlenmiştir ve bu değerde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifi 10 ppm Cu(II) çözeltisinde 3,78 mg Cu(II)/g Polimer kapasitesine ulaşmıştır.
- Başlangıç derişiminin Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi 1, 10, 50 ve 100 ppm derişimlerinde incelenmiştir. 100 ppm Cu(II) derişiminde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin kapasitesi 26,18 mg Cu(II)/g Polimer olarak hesaplanmıştır.
- PS-VIM-P2 kopolimerinin As(V) iyonu adsorpsiyonu için ideal ortam pH değerini belirlemek üzere pH değeri 2,00 3,00, 4,00, 5,00 ve 6,00 HCl ve NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon değeri pH 3,00 olarak belirlenmiştir ve bu değerde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifi 10 ppm As(V) çözeltisinde 1,18 mg As(V)/g Polimer kapasitesine ulaşmıştır.
- Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları Cu(II) ve As(V) iyonları için 0-480 dakika aralığında çalışılmıştır. Her iki iyon için de 360. dakikadan sonra adsorpsiyon kinetiğinin dengeye geldiği görülmüştür.

- Başlangıç derişiminin As(V) adsorpsiyonuna etkisi 1, 10, 50 ve 100 ppm derişimlerinde incelenmiştir. 100 ppm As(V) derişiminde PS-VIM-P2 kopolimer nanolifinin kapasitesi 88,95 mg As(V)/g Polimer olarak hesaplanmıştır.
- PS-VIM-P1 ve PS-VIM-P2 polimerlerinin elde edilen MALDI-MS sonuçlarına gore her iki polimerde de rastgele stiren ve vinilimidazol dizilimi gozlemlenmiştir. MALDI-MS değerleri kullanılarak Polymerix Programında yapılan hesaplamaya gore PS-VIM-P1 polimerine ait ağırlıkça molekul ağırlığı; $M_w=2830$ belirlenirken sayıca molekul ağırlığı $M_n=1650$ olarak belirlenmiştir, PS-VIM-P2 polimerinin ağırlıkça molekul ağırlığı ise; $M_w=2992$ belirlenirken sayıca molekul ağırlığı $M_n=1960$ olarak belirlenmiştir.
- FTIR taraması ile yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen bilgiye gore PS-VIM-P2 polimer nanolifinin Cu(II) ve As(II) iyonlarının adsorpsiyonu esnasında imidazol halkası tarafından gerçekleştiği 665 cm^{-1} dalga sayısındaki karakteristik imidazol uç noktasındaki azalmadan kaynaklandığı belirlenmiştir.
- PS-VIM-P2 polimerine ait nanolif orneklerinin eşme suyunda bulunan diğer iyonlar ile Cu(II) ve As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna karşı seçiciliğinin belirlenmesi uzere 100 ppb ve 200 ppb olmak uzere iki farklı derişime ait ortamlarda adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Cu(II) ve As(V) iyon derişimleri ile PS-VIM-P2 polimer nanolifinin adsorpsiyon miktarında artış gorulmuştur. Bu sonuçtan anlaşıldığı uzere PS-VIM-P2 polimerik nanoliflerin eşme suyundaki diğer iyonların varlığında Cu(II) ve As(V) iyonlarını tuttuğu gozlemlenmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., Parnian, M. J. 2013. "Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution". *Chemical Engineering Journal*. **220**: p. 237-243.
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., Gupta, V. K. 2018. "Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **148**: p. 702-712.
- Chen, W., Challa, G. 1991. "Studies on immobilized polymer-bound imidazole copper(II) complexes as catalysts. Part II. immobilization of copper(II) complexes of poly(styrene-co-n-vinylimidazole) by quaternization or adsorption on silica and their catalyses of oxidative coupling of 2". *Reactive Polymers*. **14**: p.63-73.
- Chowdhury, M., Stylios, G. 2010. "Effect of experimental parameters on the morphology of electrospun Nylon 6 fibres". *International Journal of Basic & Applied Sciences*. **10**: p. 70.
- Chronakis, I. S. 2005. "Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process - A review". *Journal of Materials Processing Technology*. **167** (2-3): p. 283-293
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N. C. 2001. "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles". *Polymer*. **42**: p. 261-272.
- Ding, B., Yu, J., Wang, X. 2018. "*Electrospinning: Nanofabrication and applications*". *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*.**1**: p. 832-834
- Ding, W., Wei, S., Zhu, J., Chen, X., Rutman, D., Guo, Z. 2010. "Manipulated electrospun PVA nanofibers with inexpensive salts". *Macromolecular Materials and Engineering*. **295**: p. 958-965.
- García-Díaz, I., López, F. A., Alguacil, F. J. 2018. "Carbon nanofibers: A new adsorbent for copper removal from wastewater". *Metals*. **8** (11): p. 914.
- Gugulothu, D., Barhoum, A., Nerella, R., Ajmer, R., Bechelany, M. "Fabrication of Nanofibers: Electrospinning and Non-electrospinning Techniques". *Handbook of Nanofibers*.2019: p. 45-77
- He, Y., Alamri, H., Kawelah, M., Gizzatov, A., Alghamdi, M. F., Swager, T. M., Zhu, S. S. 2020. "Brine-Soluble Zwitterionic Copolymers with Tunable Adsorption on

- Rocks". *ACS Applied Materials and Interfaces*.**11**: p.13568 - 13574.
- Içoğlu, H. I., Oğulata, R. T. 2013. "Effect of ambient parameters on morphology of electrospun polyetherimide (PEI) fibers". **23**(4): p. 313–318.
- Jirsak, O., Sanetnik, F., Lukas, D., Kotek, V., Martinova, L., Chaloupek, J. 2005. "A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method". **8**(3): p. 393-396
- Lee, J. S., Choi, K. H., Ghim, H. Do, Kim, S. S., Chun, D. H., Kim, H. Y., Lyoo, W. S. 2004. "Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning". *Journal of Applied Polymer Science*. **93**(4): p. 1638-1646.
- Li, Y. H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wei, B. 2003. "Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes". İçinde *Carbon*.**41**: p. 2787–2792.
- Lin, J., Wang, X., Ding, B., Yu, J., Sun, G., Wang, M. 2012. "Biomimicry via electrospinning". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*.**37**(2): p. 94-114.
- Lou, L., Osemwegie, O., Ramkumar, S. S. 2020. "Functional Nanofibers and Their Applications". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **59**(13): p. 5439–5455.
- Mazoochi, T., Hamadian, M., Ahmadi, M., Jabbari, V. 2012. "Investigation on the morphological characteristics of nanofiberous membrane as electrospun in the different processing parameters". *International Journal of Industrial Chemistry*.**3**: p. 1-8.
- Min, L. L., Yuan, Z. H., Zhong, L. Bin, Liu, Q., Wu, R. X., Zheng, Y. M. 2015. "Preparation of chitosan based electrospun nanofiber membrane and its adsorptive removal of arsenate from aqueous solution". *Chemical Engineering Journal*. **267**
- Mohamed CHIBAN. 2012. "Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review". *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. **4**(5): p. 91-102.
- Panawong, C., Martwiset, S. 2018. "Synthesis and characterization of poly(styrene sulfonic acid-co-1-vinylimidazole-co-styrene) and its blends with poly(vinyl chloride) as proton conducting membranes". *Polymer Bulletin*. **75**(9): p. 3843-3858.
- Park, S. A., Park, K., Yoon, H., Son, J. G., Min, T., Kim, G. H. 2007. "Apparatus for preparing electrospun nanofibers: Designing an electrospinning process for nanofiber fabrication". *Polymer International*. **12**(3): p. 693.

- Rivas, B. L., Maturana, H. A., Jesús Molina, M., Gómez-Antón, M. R., Piérola, I. F. 1998. "Metal ion binding properties of poly(N-vinylimidazole) hydrogels". *Journal of Applied Polymer Science*. **67**(6): p. 10.
- Šimko, M., Lukáš, D. 2016. "Mathematical modeling of a whipping instability of an electrically charged liquid jet". *Applied Mathematical Modelling*.**40**(21-22): p. 9565-9583.
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., Gupta, R. 2011. "Heavy metals and living systems: An overview". *Indian Journal of Pharmacology*. **43**(3): p. 246–253.
- Takafuji, M., Ide, S., Ihara, H., Xu, Z. 2004. "Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions". *Chemistry of Materials*. **16**: p. 1977–1983.
- Tan, P., Zheng, Y., Hu, Y. 2020. "Efficient removal of arsenate from water by lanthanum immobilized electrospun chitosan nanofiber". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **589**: p. 124417.
- Tran, H. D., D'Arcy, J. M., Wang, Y., Beltramo, P. J., Strong, V. A., Kaner, R. B. 2011. "The oxidation of aniline to produce “polyaniline”: A process yielding many different nanoscale structures". *Journal of Materials Chemistry*. **21**: p.3534-3550
- Walmsley, R. S., Ogunlaja, A. S., Coombes, M. J., Chidawanyika, W., Litwinski, C., Torto, N., ... Tshentu, Z. R. 2012. "Imidazole-functionalized polymer microspheres and fibers - Useful materials for immobilization of oxovanadium(IV) catalysts". *Journal of Materials Chemistry*. **22**: p. 5792.
- Wang, W., Cao, L., Wang, J., Zhao, J., Wu, X., Hao, Y. 2015. "Characterization and adsorptive properties of poly(1-vinylimidazole)/silica nanocomposites synthesized in supercritical carbon dioxide". *E-Polymers*. **15**(4): p. 245-254.
- Wendorff, J. H., Agarwal, S., Greiner, A. "*Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*". *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*.2012. p.185-216.
- Wu, C. M., Chiou, H. G., Lin, S. L., Lin, J. M. 2012. "Effects of electrostatic polarity and the types of electrical charging on electrospinning behavior". *Journal of Applied Polymer Science*.**126**(52): p.89-98.
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E. "Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation". *ISRN Ecology*. 2011: p.1-20.
- Yildiz, G., Senkal, B. F. 2016. "Formation of composites between polyvinylimidazole

- and bentonites and their use for removal of remazol black B from water". *Separation Science and Technology (Philadelphia)*.**13**: p. 1-20
- Yuya, N., Kim, I., Kai, W., Byoung-Suhk, K. 2010. "Morphology Controlled Electrospun Poly (Vinyl Pyrrolidone) Fibers : Effects of Organic Solvent and Relative Humidity.". *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*.**183**(5): p.108106.
- Zargham, S., Bazgir, S., Tavakoli, A., Rashidi, A. S., Damerchely, R. 2012. "The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber". *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*.**7**(4): p.42-49.
- Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J. 2005. "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats". *European Polymer Journal*. **41**(3): p.423-432.
- Zhao, S., Wu, X., Wang, L., Huang, Y. 2004. "Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions". *Journal of Applied Polymer Science*.**91**(1): p.242-246.