

Çapraz Bağlı Anyonik Poliakrilamid Hidrojellerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve  
Boyar Madde ile Etkileşimlerinin İncelenmesi

Cihangir Boztepe

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2010

The Synthesis and Characterization of Crosslinked Anionic Polyacrylamide  
Hydrogels and Investigation of Their Interactions with a Dye Material

Cihangir Boztepe

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

February 2010

Çapraz Bağlı Anyonik Poliakrilamid Hidrojellerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve  
Boyaz Madde ile Etkileşimlerinin İncelenmesi

Cihangir Boztepe

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Osman Sermet Kabasakal  
Yrd. Doç. Dr. Musa Şölener

Mart 2010

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Cihangir Boztepe'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Çapraz bağlı anyonik poliakrilamid hidrojenlerinin sentezi, karakterizasyonu ve boyar madde ile etkileşimlerinin incelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL

**İkinci Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL

**Üye** : Doç. Dr. Tamer AKAR

**Üye** : Doç. Dr. Ayşegül AŞKIN

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Macid NURBAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada akrilamid monomeri (AAm) ile birlikte yardımcı monomer 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) kullanılarak, kimyasal çapraz bağlı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Çapraz bağlı polimerler sulu çözeltide serbest radikalik polimerleşme tepkimesiyle hazırlanmıştır. Tepkimede N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcı, potasyum persülfat başlatıcı ve N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED) hızlandırıcı olarak kullanılmıştır.

Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile yapılmıştır. PAAm ve PAAm/AMPS polimerlerine 25 °C' de dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Şişme kinetiği ile ilgili parametreler, şişme çalışmaları verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Çapraz bağlı polimerlerin adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için boyar madde içeren çözeltiler kullanılmıştır. Boyar madde olarak endüstride oldukça geniş uygulama alanına sahip metilen mavisi tercih edilmiştir. Çalışmada adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliakrilamid, Akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit kopolimeri, anyonik polimerler, hidrojel.

## SUMMARY

In this study, the aim was to perform the synthesis and characterization of chemically crosslinked polymers by using acrylamide (AAm) and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) as monomers. The interactions of the obtained polymers with a dye material (methylene blue) was also investigated. The chemically crosslinked AAm/AMPS polymers were prepared by free radical polymerization in aqueous solution at +4 °C by using *N,N*-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker, potassium persulfate (KPS) and tetramethylethylenediamine (TEMED) as the initiator and accelerator, respectively.

The surface characterization of both PAAm and PAAm/AMPS polymers was performed by using the FT-IR technique. Dynamic swelling tests were applied to chemically crosslinked AAm/AMPS polymers at 25 °C for swelling characterization. Parameters about swelling kinetics were calculated by using the results of swelling studies.

Adsorption properties of the crosslinked polymers were investigated in dye containing solutions. Methylene blue was chosen as target dye because of its common usage in industry. In the adsorption studies, the adsorption kinetic models was investigated.

**Key Words:** Polyacrylamide, acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1 propanesulfonic acid copolymer, anionic polymers, hydrogels.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yüksek lisansım boyunca yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER' e, ve tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında yakın ilgisiyle beni destekleyen sayın hocam Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Adsorpsiyonla ilgili tecrübelerini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç Dr. Fatma TÜRMEK'e, spektroskopik karakterizasyon için gereken FT-IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan sayın hocam Demet Yazıcı TOPALOĞLU' ya, bölümümdeki bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Her türlü sıkıntılarında ve sevinçlerimde hep yanımda olan, benden desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>sayfa</u>
<b>KABUL VE ONAY SAYFASI .....</b>	<b>iii</b>
<b>ÖZET VE SUMMARY.....</b>	<b>v-vi</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>ix-x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. POLİMERLERŞME , ÇAPRAZ BAĞLANMA VE HİDROJELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Genel Kavramlar.....	3
2.2. Polimerlerin Sentezi .....	5
2.2.1. Basamaklı polimerleşme.....	6
2.2.2. Katılma polimerizasyonu .....	6
2.3. Polimerizasyon İşlemleri.....	9
2.3.1. Yığın polimerizasyonu .....	9
2.3.2. Çözelti polimerizasyonu.....	10
2.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu .....	10
2.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu.....	11
2.4. Çapraz Bağlanma.....	12
2.5.Hidrojeller.....	13
2.5.1 Hidrojellerin sentezi.....	15
2.5.2. Hidrojellerin kullanım alanları.....	17



## İÇİNDEKİLER (devam)

2.5.3. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımı.....	18
2.5.4. Su kirliliğinin giderilmesi.....	18
<b>3. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON .....</b>	<b>20</b>
3.1. Spektroskopik Özellikler .....	20
3.2. Dinamik Şişme Çalışmaları.....	20
3.3 Şişme Kinetik Çalışmaları.....	21
<b>4. ADSORPSİYON.....</b>	<b>22</b>
4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	22
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	22
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	23
4.1.3. Değişim adsorpsiyonu.....	24
4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	25
4.3. Adsorpsiyon Parameterleri.....	25
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	27
<b>5. DENEYSEL YÖNTEMLER . .....</b>	<b>29</b>
5.1. Deneyin Yapıldığı Yer ve Tarih .....	29
5.2. Kullanılan Maddeler .....	29
5.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması .....	30
5.4. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu. ....	31
5.4.1. Spektroskopik analiz .....	32
5.4.2. Şişme karakterizasyonu .....	32

## İÇİNDEKİLER (devam)

5.5. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	33
5.5.1. . Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları.....	35
<b>6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>36</b>
6.1. Polimer Örneklerin Hazırlanışı.....	36
6.2. Spektroskopik Karakterizasyon.....	37
6.3.Şişme Karakterizasyonu .....	39
6.3.1. Denge şişme değerleri .....	39
6.3.2. Şişmeye çapraz bağlayıcı (MBA) etkisi .....	41
6.3.3 Şişmeye AMPS etkisi.....	42
6.3.4. Şişme kinetiği.....	43
6.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	46
6.4.1. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları.....	49
<b>7. SONUÇLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>56</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>63</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### sayfa

Şekil 1.1. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.....	4
Şekil 1.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.3. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.....	7
Şekil 2.1.Çapraz bağlı hidrojelin yapısı.....	14
Şekil 2.2. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi. ....	15
Şekil 4.1 Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonun temsili gösterimi.....	23
Şekil 4.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonun temsili gösterimi.....	24
Şekil 5.1. JENWAY-6105 model UV-VIS spektrofotometre.....	34
Şekil 5.2. Metilen mavisinin adsorpsiyonunun dalga boyu taraması grafiği.....	34
Şekil 6.1. AAm ve AMPS'in kimyasal yapıları ve AAm/AMPS kopolimerinde olası bağlanma mekanizması.....	36
Şekil 6.2. MBA ile çapraz bağlı 0.0 -6.0 ml AMPS içeren polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 6.3. MBA ile çapraz bağlı AAm hidrojellerinin şişme izotermi.....	39
Şekil 6.4. Farklı yük yoğunluğundaki AAm hidrojellerinin şişme izotermi.....	40
Şekil 6.5. Farklı miktarlarda AMPS içeren, çapraz bağlı hidrojellerin fotoğrafları.....	41
Şekil 6.6. Yüzde şişme değerlerinin MBA miktarıyla değişimi.....	42

### ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil 6.7. Yüzde şişme değerlerinin AMPS içeriği ile değişimi.....	43
Şekil6.8. MBA ile çapraz bağlı AAm hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	44
Şekil 6.9. Farklı AMPS içeriğine sahip AAm hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri..	45
Şekil 6.10. AAm/AMPS hidrojelinin etkileşim kısımları.....	47
Şekil 6.11. Fraklı kütle ve anyonik yük değerlerine sahip polimerlerin denge fotoğrafları.....	48
Şekil 6.12. Metilen mavisinin polimerler üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	50
Şekil 6.13. CB <sub>1</sub> polimerine ait Ho yalancı 2. dereceden denkleminin grafiği.....	51
Şekil 6.14. CB <sub>2</sub> polimerine ait Ho yalancı 2. dereceden denkleminin grafiği.....	51
Şekil 6.15. CB <sub>3</sub> polimerine ait Ho yalancı 2. dereceden denkleminin grafiği.....	52

### EKLER DİZİNİ

Şekil Ek-1- CB <sub>1</sub> Polimerinin FT-IR spektrum görüntüsü.....	63
Şekil Ek-2- CB <sub>2</sub> Polimerinin FT-IR spektrum görüntüsü.....	64
Şekil Ek-3- CB <sub>3</sub> Polimerinin FT-IR spektrum görüntüsü.....	65

**ÇİZELGELER DİZİNİ****savfa**

Çizelge5.1. AAm/AMPS jel sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler.....	29
Çizelge 5.2. Metilen Mavisi (BB-9) Kimyasal yapısı ve özellikleri.....	30
Çizelge 5.3. farklı miktarda MBA içeren jellerdeki madde miktarları.....	32
Çizelge 5.4. farklı miktarda AMPS içeren jellerdeki madde miktarları.....	33
Çizelge 5.5. Farklı iyonik kuvvetlere sahip polimerlerin kimyasal bileşimi.....	33
Çizelge 6.1. % Sd değerlerinin çapraz bağlayıcı ile değişimi.....	40
Çizelge 6.2. % Sd değerlerinin AMPS ile değişimi.....	40
Çizelge6.3. Farklı miktarlarda MBA içeren AAm hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri.....	44
Çizelge 6.4. Farklı miktarlarda AMPS içeren AAm hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri.....	45
Çizelge 6.5. CB <sub>1</sub> , CB <sub>2</sub> ve CB <sub>3</sub> polimerlerine ait kinetik sabitler.....	50

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$% Ads$	Adsorpsiyon yüzdesi
AAm	A k r i l a m i d
AMPS	2-akrilamido-2-metil propansülfonik asit
$C$	Adsorpsiyonda adsorplanan boyar madde derişimi
$C_0$	Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu
$C_d$	Çözeltinin denge derişimi
$dS/dt$	Şişme hızı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
$K_1$	Lagergren yalancı 1. dereceden adsorpsiyon hız sabiti
$K_2$	Ho Yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti
$K_c$	Adsorpsiyon denge sabiti
$K_d$	Dağılma katsayısı
KPS	Potasyum persülfat
$ks$	Şişme hız sabiti
$m$	Adsorban miktarı
MBA	N,N'-metilenbisakrilamid
$M_t$	$t$ süre sonunda şişmiş polimerin kütlesi
$q$	Adsorban birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı
$q_{max}$	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
$q_t$	$t$ zamanda adsorplanan boyar madde miktarı
pH	Potansiyel Hidrojen
$R^2$	Lineer regresyon sabiti
$S$	Şişme değeri
$% S$	Yüzde şişme
$% S_d$	Yüzde denge şişme değeri
$S_{max}$	Teorik denge şişme değeri
$t$	Süre
TEMED	N, N, N', N'-Tetrametiletildiamin
$v$	Hacim

## 1. GİRİŞ

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir.

Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımında kullanılmalarından, biyobozunur polimerik atel yapımına kadar değişen çok geniş bir aralık içerisinde kullanılmaktadır. Polimerlerin bu kullanım alanlarındaki çeşitlilik, yeni polimerler üretmek ve yeni kullanım alanlarının ortaya çıkarılması üzerinde çok yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmasına neden olmuştur (Saçak, 2002; Billmeyer, 2004 ).

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile “Homopolimer” oluşurken, birden fazla farklı monomerin oluşturduğu polimerler, “Kopolimer” olarak adlandırılmaktadır. Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu ağ yapısında buldukları ve zincirler güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandığı için hiçbir çözücüde çözünmezler (Fred, 2004; Saçak 2005).

Uygun seçilmiş çözücüler içerisinde bir süre bekletilen çapraz bağlı polimerler şişmeye başlarlar. Bu durumda, şişmiş halde bulunan çapraz bağlı polimerlere “jel” adı verilmektedir. Günümüzde hidrojeller pek çok alanda (biyotıp, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve tarımsal savaşım alanlarında) başarı ile kullanılmaktadır. Hidrojellerin, biyotıp alanında, denetimli salınım sisteminde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, bazı atıklardan suyun uzaklaştırılmasında ve tarımsal alanda

gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanıldığı bilinmektedir (Saraydın, et al., 2000; Karadağ, et al., 2002).

Bu çalışmada çapraz bağlı akrilamid kopolimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak bol miktarda hidrofilik gruplar içeren 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit varlığında, metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı kullanılarak kimyasal çapraz bağlı, akrilamid/ 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonikasit kopolimerleri sentezlenmiştir.

Hazırlanan sistemlerin yapısal karakterizasyonlarını belirlemek için değişik içerikli kopolimer yapıların FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır. Yine çalışmada elde edilen çapraz bağlı polimerik sistemlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, elde edilen polimerik yapıların sulu ortamlarda “kirletici” olarak bulunabilecek metilen mavisi gibi bir boyarmaddeyi sulu çözeltilerinden soğurma özellikleri incelenmiş, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerin kütleindeki değişimin soğurumu nasıl etkilediği araştırılmaya çalışılmıştır.



## 2. POLİMERLEŞME, ÇAPRAZ BAĞLANMA VE HİDROJELLER

### 2.1. Genel Kavramlar

Çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli biçimde bağlanarak uzun zincirler oluşturmaya *polimerleşme*, oluşan uzun zincirli yüksek mol kütleli bileşiklere ise *polimer* denir. Bir polimerin yapısal birimlerini oluşturan moleküllere *monomer* denir. Bir polimerleşme işleminde tek tür monomer kullanıldığında polimer zincirinde tek bir yapı birimi bulunur; böyle bir polimere *homopolimer*, ya da daha fazla monomerin yapı birimlerinin aynı polimerik zincirde bir arada bulunduğu polimerlere ise *kopolimer adı* verilir (Saçak, 2005).

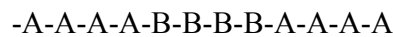
(a) **Rastgele kopolimer:** A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur. Stiren ve metil metakrilat arasındaki serbest radikal polimerleşmesi ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



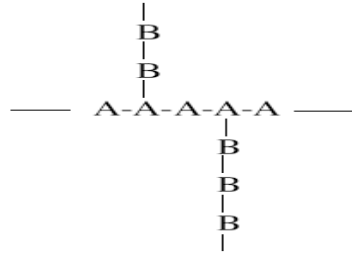
(b) **Ardışık kopolimer:** A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Stiren ve maleik anhidrit'in kopolimerleşmesi ile ardışık bir kopolimer elde edilir.



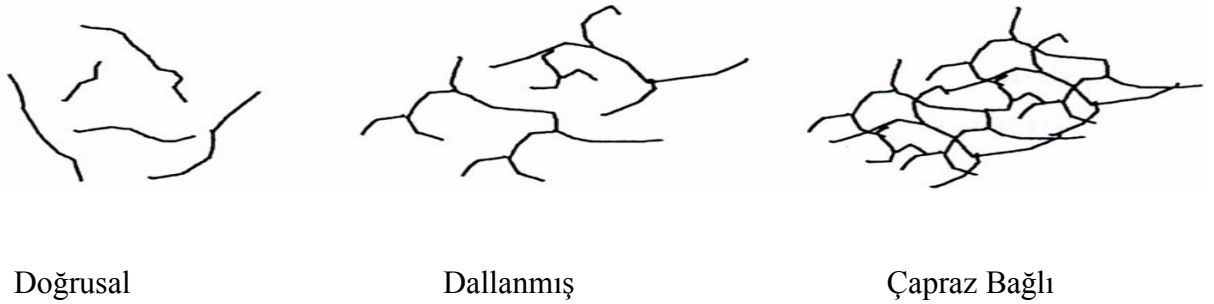
(c) **Blok kopolimer:** Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. Stiren ve izopren monomerleri, uygun koşullarda blok kopolimeri verirler.



(d) **Aşı kopolimer:** Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışındabir yerden bağlanmıştır. Aşı kopolimerlerine örnek olarak metil metakrilat ile aşılanmış uzun stiren zincirleri gösterilebilir.



Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun), doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler (Saçak,2005). Polimerlerin doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Sekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.

(a) **Doğrusal polimerler:** Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

(b) **Dallanmış polimerler:** Polimer ana zincirlerine kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşmuş polimerlerdir.

Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Doğrusal polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler.

(c) **Çapraz bağlı polimerler:** Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu tip polimerlerde çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır (Erbakov, 2005).

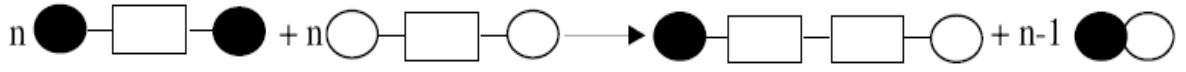
## 2.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından; basamaklı polimerizasyon katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirine katılırlar.

### 2.2.1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerleşme

Basamaklı polimerleşme; fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde tanımlanır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküller ayrılır (Pişkin 1987; Billmeyer, 2004; Erbakov, 2005).

Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilmiştir.

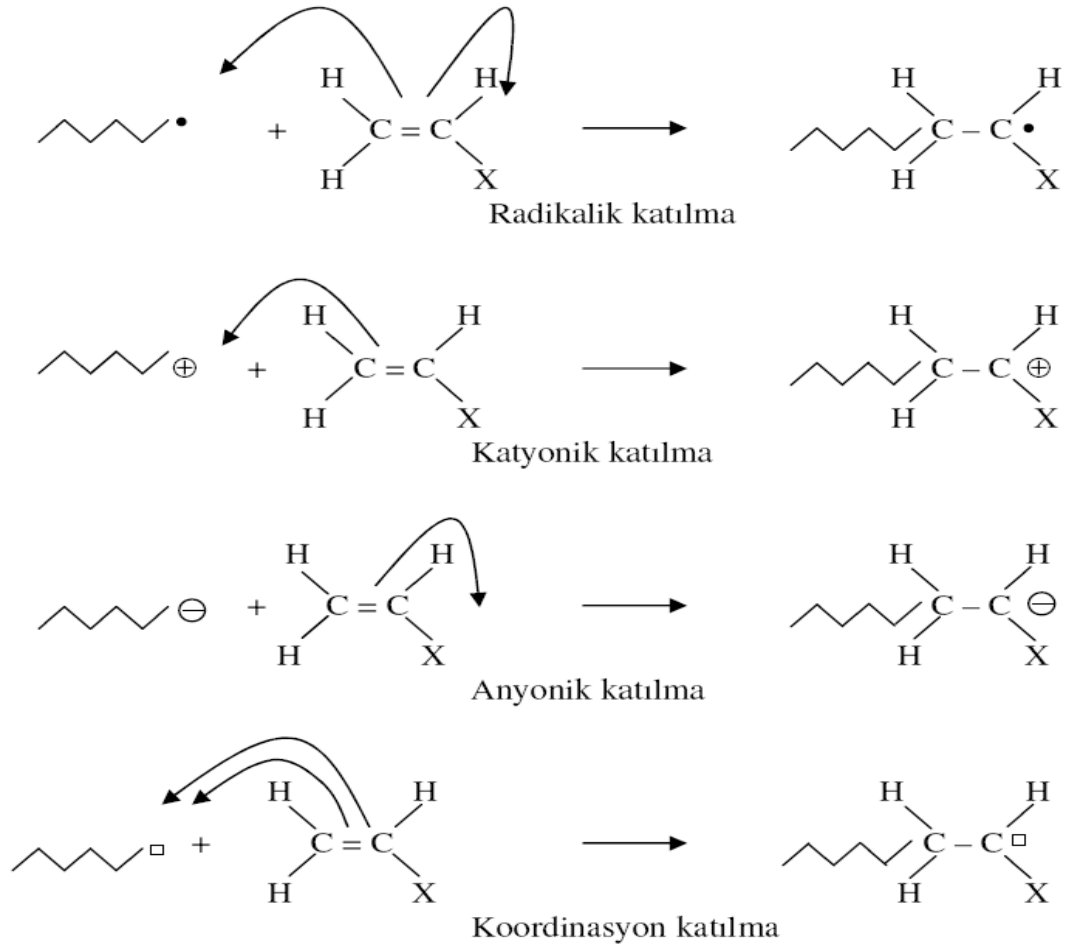


Şekil 1.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

### 2.2.2. Katılma (zincir) polimerizasyon

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Serbest radikal polimerleşmesi; radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesi olup, başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir. Bir vinil monomeri ( $\text{CH}_2=\text{CH}_x$ ) için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 1.3'deki gibi gösterilebilir (Erbakov, 2005; Saçak, 2005).

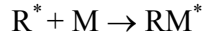
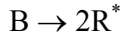


Şekil 1.3. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.

- Ortaklanmamış elektronu,  $\longrightarrow$ : elektron yoğunluğunun yönü.
- ; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir.

Katılma polimerizasyonu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (ortaklanmamış elektron bulunan bileşikler) yararlanmaktır. Kimyasal maddeler kullanarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar, ısı ile kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan maddelerdir. Başlatıcı olarak; inorganik ya da organik başlatıcılar (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat, vb), diazo bileşikleri (azobisisobutironitril, trifenil azo benzen, vb) ve redoks başlatıcıları (alkil peroksit, aril

peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) kullanılmaktadır. Başlama basamağı tepkimeleri;



biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı,  $R^*$ ; radikali, M; monomeri ve  $RM^*$ ; Monomer radikalini göstermektedir.

Büyüme basamağında, monomer radikaline çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerler katılır ve polimer zinciri hızla büyür;

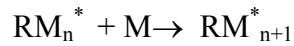


: : :

: : :

: : :

: : :



Sonlanma basamağı, büyüyen polimer zincirinin etkinliğini yitirerek ölü polimer haline geçtiği basamaktır.



Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyon) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür. iyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. iyonik polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır (Goodman, 2004; Saçak, 2005).

### **2.3. Polimerizasyon İşlemleri**

Polimerizasyon işlemleri aşağıda verilen başlıca dört grup altında incelenebilir.

- Yığın (kütle) Polimerizasyonu
- Çözelti Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu

#### **2.3.1 Yığın (Kütle) polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli bir sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu işlemin en önemli özelliği oldukça saf polimerler üretilebilmesidir. Polimerizasyon sonunda oluşan ürün, genellikle doğrudan kullanılır. İşlem çok basit ve ekonomiktir. Bu işlemin en önemli sakıncası polimerizasyon reaksiyon ısısının ortamdan uzaklaştırılma zorluğudur. Yığın polimerizasyonu polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yaklaşımdır (Pişkin, 1987; Erbakov, 2005; Saçak, 2005).

### 2.3.2. Çözelti polimerizasyonu

Bu işlem, yığın polimerizasyonu işleminde ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir yaklaşımdır. Polimerizasyon uygun çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Monomerin kendisi çoğu kez bir seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Bu tür polimerizasyonda, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar hem de çözücüye zincir transferi nedeniyle ürün molekül ağırlığında önemli bir düşme görülür. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler işletme yatırım maliyetlerini artırır (Pişkin, 1987; Erbakov, 2005; Saçak, 2005).

### 2.3.3. Süspansiyon polimerizasyon

Süspansiyon polimerizasyonu ('inci' veya 'tane' polimerizasyonu da denir), günümüzde bir çok önemli polimerin, yüksek kapasitede üretiminde kullanılmaktadır. Bugün akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidinklorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen ve daha bir çok doymamış monomer bu prosesle polimerleştirilmektedir. Bu işlemde monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı genellikle sudur. Başlatıcı monomer damlacıkları içinde çözünmüştür. Ortam sürekli olarak karıştırılarak süspansiyon devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözülen süspansiyon stabilizörleriyle süspansiyonun stabilizesi desteklenir. Sisteme uygun bir sıcaklık programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer partikülleri haline dönüşmesi sağlanır. Süspansiyon polimerizasyonu ile 10 $\mu$ 'dan 10 mm'ye kadar çok değişik boy aralığı ve dağılımında polimer üretilebilmektedir. Görülebileceği gibi, süspansiyon prosesi uygun bir ortam içerisinde yürütülen yığın polimerizasyonundan başka bir şey değildir. Her monomer damlacığı yeterli başlatıcı içerir ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Burada reaksiyon hızı yığın polimerizasyonuna göre yüksektir. Sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğundan, daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır. Yığın prosese



göre en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır.

Yığın polimerizasyonuna göre dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve süzme, yıkama, kurutma gibi fabrikasyonu daha karmaşık ve pahalı hale getiren yardımcı işlemler içermesidir. Ayrıca yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmesidir (Pişkin, 1987; Erbakov, 2005; Saçak, 2005).

#### **2.3.4. Emülsiyon polimerizasyon**

Süspansiyon polimerizasyonu gibi bu işlemde genellikle sulu ortamda yürütülen bir işlemdir. Emülsiyon polimerizasyon mekanizması süspansiyon polimerizasyonundan çok farklıdır. Burada polimerizasyon, emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu miseller içinde yürür. Dağıtma ortamındaki monomer damlacıklarından miseller içine difüzlener monomer molekülleri, dağıtma ortamında çözünmüş ve sıcaklığın artırılmasıyla aktif hale geçmiş misel içine göç etmiş başlatıcı moleküllerinin etkisiyle polimerleşir. Polimerizasyon monomer damlacıkları tamamen yok olana kadar devam eder. Sonuç ürün emülsiyon yapıcı maddeler tarafından yüzdürülen bir polimer lateksidir. Emülsiyon polimerizasyonunda en önemli husus emülsiyon yapıcı madde öncelikle polimerizasyon için uygun miselleri oluşturabilmelidir. Kritik misel konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyonlarda emülsiyon yapıcı madde kullanıldığında polimerizasyon olmayacağı kesindir. Burada karıştırma ve sıcaklık, kütle transferinin kontrol edilmesi bakımından önemlidir.

Emülsiyon yapıcı madde türü, konsantrasyonu ve ortama verilmiş biçimi, uygulanan sıcaklık programı, monomer/su oranı, kullanılan diğer katkı maddelerinin türleri ve miktarları, başlatıcı türü ve konsantrasyonu hem oluşan polimerin molekül ağırlığını hem de ortalama boyunu ve boy dağılımını etkiler. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle 1 $\mu$ 'dan daha küçük polimer küreler içeren lateksler elde edilir. Partikül boy dağılımı süspansiyon polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında çok daha dardır. Sıcaklık kontrolü burada da önemlidir. Ancak, emülsiyon yapıcı maddeler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün daha kirlidir. Kuru polimer istendiğinde,

uygulanması gereken ayırma işlemleri nedeniyle maliyet artar (Kaufman, 2000; Braun et.al., 2004; Erbakov, 2005).

#### 2.4. Çapraz Bağlanma

Doğrusal ya da dallanmış polimerler, zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Dallanmış polimerlerde her dal bir zincire ait iken çapraz bağlı polimerlerde dallar birden fazla zincire aittir ve bu zincirler birbirine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu nedenle çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler *jel* olarak tanımlanırlar. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, *kimyasal* ve *fiziksel* olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Osada and Khoklov, 2001; Orlov et. al., 2005).

***Kimyasal jeller:*** Zincirler arası kuvvetli kimyasal bağlarla çapraz bağlanmanın gerçekleştiği jeller olup sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile tekrar çözünmedikleri için tersinmez olarak adlandırılırlar.

Kimyasal jellerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi, oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de olabilmektedir. Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve arttırıcı etki yaparlar. Çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılanlar; N,N'- metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat, gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propantriakrilat ve trimetilol propantrimetakrilat gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır (Osada and Khoklov, 2001; Karadağ and Saraydın, 2002).

***Fiziksel jeller:*** Zincirler arası hidrojen bağları, iyonik bağlar, koordinasyon bağları, heliks oluşumu ya da hidrofobik etkileşimlerin neden olduğu çapraz bağlanmalar sonucu yumak oluşumu ya da polimer zincirleri arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla oluşan jeller olup sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu

davranışları nedeniyle fiziksel jeller tersinir olarak da bilinirler (Osada and Khoklov, 2001; Karadağ and Saraydın, 2002).

## 2.5. Hidrojeller

Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojel adını alır. Hidrojeller, su sever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojinin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojeller, iyonik hidrojeller, iç içe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip su sever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artısıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki su sever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur (Nursevin et.al., 2003; Karadağ, et. al., 2004; Durukan, 2007).



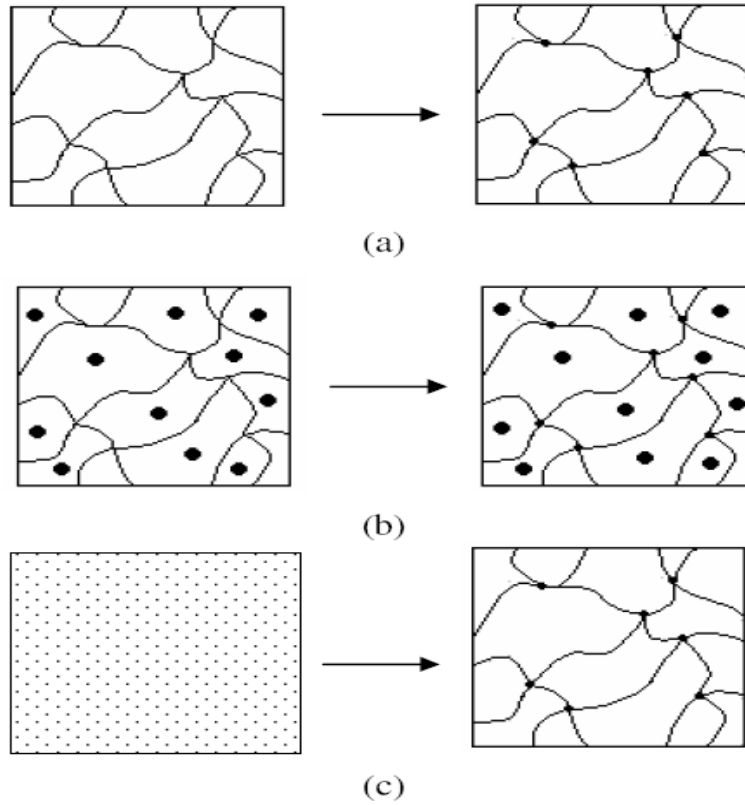
Şekil 2.1.Çapraz bağlı hidrojelın yapısı. A; Dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; Zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir takılmasını göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir.  $M_c$ ; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. ● ; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyonlanan çözücü.

### 2.5.1. Hidrojellerin sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir.

\*Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonrada veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücünde şişmeye bırakılması.

\*Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması. Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.2 düzenlenmiştir (Hennik and Van Nostrum, 2002; Saraydın et al., 2004).



Şekil 2.2. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi.

- a) Katı bir polimerin çapraz bağlanması.
  - b) Çözelti halindeki bir polimerin çapraz bağlanması.
  - c) İki monomerin birlikte kopolimerleşmesi ve aynı zamanda da çapraz bağlanması.
- (Monomerlerden birisi çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir).

### **Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi**

Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan iki temel teknikten birisi çok az çapraz bağlı madde kullanımı ile doğrusal ya da dallanmış homopolimer ya da kopolimerin doğrudan çapraz bağlanması tekniğidir. Çözeltide yürütülen bu tepkimelerde genellikle sulu çözeltiler kullanılır. Bununla birlikte çok küçük tanecikli olan hidrojellerin üretiminde süspansiyon polimerleşmesi de kullanılabilir. Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, hidroksil grubu da içeren iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4- bütandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, *N,N'*-metilenbisakrilamid, triallil amin, divinil sülfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır (Hennik and Van Nostrum, 2002; Saraydın, et al., 2004).

Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir.

Kopolimerleşme ve çapraz bağlanma tepkime mekanizması dört basamakta oluşur. Bu basamaklar; radikal oluşumu, başlama, monomer katılması ve çapraz bağlanma seklindedir (Peppas, 1983).

### **Suyun konumu**

Çapraz bağlı homopolimerik veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında –OH, –NH<sub>2</sub>, –COOH, –COOR vb. gibi hidrofilik (su sever) grupların bulunması gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütleli bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye baslar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişmenin miktarı arasında bir ilişki vardır. Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Alverranzo, 2002; Karadağ, et.al., 2004; Kundakçı, et.al., 2009).

*\*Bağlı su:* Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.

*\*Ara yüzey suyu:* Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağlı olmayan sudur.

*\*Serbest ya da kütle su:* Polimerin gözeneklerini dolduran sudur. Bir bağ olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır.

### **2.5.2. Hidrojellerin kullanım alanları**

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar.

Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Bu sebeple hidrojeller; su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, tarımda gübre ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımları, iyon

değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar (Saraydın, et.al., 2000; Karadağ, et al., 2002; Moradi, 2004).

### **2.5.3. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımı**

Çoğu yapay ve doğal polimerin bazı monomerlerle uygun koşullarda kopolimerleşme tepkimesi ile suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler elde edilerek ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Çapraz bağlı poli(N-vinilpirrolidon) bazı anyonik boyarmaddeler, bazı herbisitler ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyaların tutulmasında, sentetik inorganik silikajel olan Trisyl ise kationik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır. Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojellerin bazı ağır metal iyonlarını ve bazı boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Saraydın, et al., 1996; Karadağ et al., 1998).

### **2.5.4. Su kirliliğinin giderilmesi**

Yeryüzü ve yer altı sularının kirlenmesini önlemek için kirlenmiş suların arıtılması gereklidir. Bu amaçla üç temel yöntem kullanılır;

- i.* mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- ii.* biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda fermantasyon)
- iii.* kimyasal arıtma (çöktürme, nötrleştirme, yüzeye soğurma, vb)

Mekanik olarak yapılan arıtmadan sonra uygunluğuna göre biyolojik ya da kimyasal arıtma yapılabilir. Kimyasal arıtma yine kirlenmiş suyun niteliğine uygun olarak seçilebilecek çeşitli yöntemlerle yapılır.

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;



- \* Yükseltgenme – indirgenme ve nötrleştirme
- \* Çöktürme
- \* Adsorpsiyon (yüzeye soğurma)
- \* Özütleme
- \* Yüzdürme
- \* İyon değişimi

Önemli bir arıtma yöntemi olan yüzeye soğurma, özellikle boyar madde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak kirli suların temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde, yüzeye tutucu maddelerden (aktif karbon, kok, cüruf, turba, kil, yapay iyon değiştiriciler ve hidrojenler) yapılan süzgeçten kirli su yavaş yavaş geçirilebileceği gibi bu maddelerle kirli su bir süre etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilir (Öztürk, 1999).

Su kirliliğinde ana rolü hiç kuskusuz sanayi oynamaktadır. Boyar maddeler basta tekstil, boya, kağıt, kimya, otomotiv ve baskı endüstrileri olmak üzere hemen hemen tüm endüstri ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. En önemli su kirliliği sebeplerinden birisi boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularıdır. Günümüzde 100,000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700,000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Bu üretimin yaklaşık %2'sinde boyar madde üretilirken, %10'luk bir kısmı ise tekstil ve benzeri endüstriler tarafından atılmaktadır. Boyar maddeler tabiatla biyolojik olarak parçalanmadığından, canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluşturmaktadırlar. Ayrıca son yıllarda yapılan araştırmalarda, yaklaşık olarak piyasada bulunan 3200 adet azo boyar maddesinden 130 tanesinin, belirli koşullar altında redüktif parçalanması sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerinin oluşturduğu saptanmıştır. Atık suların, doğal su kaynaklarına verilmesi sebebiyle bu maddeler, güneş ısınının etkisiyle bakterilerin büyümesini ve bitkilerin fotosentez yapmasını engellenmektedir. Yine boyar maddelerden oluşan renkler, sulardaki estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır (Tübitak, 2004).

### 3. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON

#### 3.1. Spektroskopik Özellikler

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (FT-IR) spektroskopisidir. Polimerik malzemelerin saf halde pek çoğunun FT-IR spektrumları alınmış ve literatüre sunulmuştur. Bunlar, bilinmeyen madde analizinde FT-IR atlaslarında var olanlar ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılabileceği gibi, ayrıca adsorpsiyon bantlarının gözlemlendiği frekanslardan yararlanılarak da polimer yapısı hakkında bazı bilgiler kazanılabilir. Kopolimerlerin FT-IR analizleri ile, kopolimer bileşiminin nitel ve nicel olarak izlenebilmesi olanaklı olmaktadır.

Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalga boyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalgaboylarında yayılan ısımlar bilgisayar yardımıyla her dalgaboyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Skoog and Leary, 1992; Kırıştı, 2008).

#### 3.2. Dinamik Şişme Çalışmaları

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jelle girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur.

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye

konulan polimerin kütlesindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Dolbow, 2004; Kırıştı, 2008).

% Şişme, %  $S$ ; aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır

$$\%S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte  $m_0$ ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi,  $m_t$ ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir.

### 3.3 Şişme Kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve;

$$\frac{ds}{dt} = k_s (S_{maks.} - S)^2 \quad (3.2)$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte  $ds/dt$ ; şişme hızını,  $S_{maks.}$ ; jelin denge anındaki ( $t_d$ ) şişme değerini,  $S$ ; t anındaki şişme değerini ve  $k_s$ ; şişme hız sabitini göstermektedir. Eşitliğin  $t=0$  için  $S=0$  ve  $t=t_{den}$  için  $S=S_{mak}$  sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (3.3)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte  $A(=1/S_{mak}^2 k_s)$ ; başlangıç şişme hızının ( $1/r$ ) tersi,

$B(=1/S_{mak})$  ise en büyük şişme değerinin tersidir. (Karadağ and sraydın., 2002; Karadağ vd, 2004)

## 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, yüzeye tutunma olayıdır. Bu tutunma olayı, hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, adsorpsiyon; karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalmasıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeye soğurulan maddeye adsorplanan, soğurumun gerçekleştiği yüzeye ise adsorplayıcı/soğurucu adı verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir (Toth, 2002; Yang, 2003; Kayacan, 2007; Gerçel, Ö. and F. Gerçel, 2009).

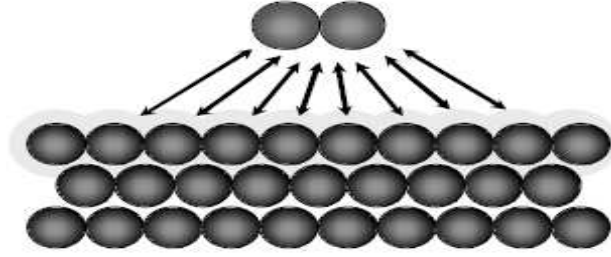
### 4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

#### 4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyonda, adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır sadece yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel

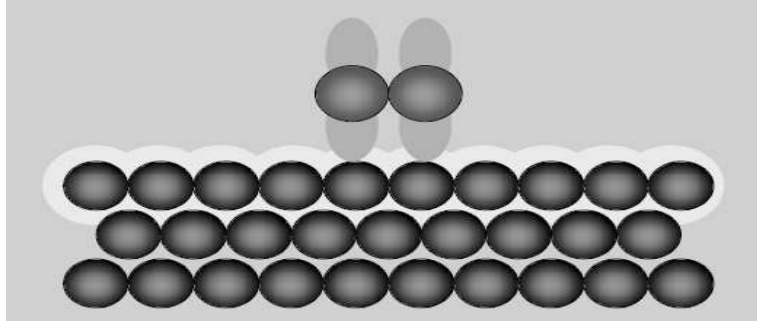
ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Şekil 4.1’de fiziksel adsorpsiyonun temsili olarak gösterilmiştir (Sarıkaya, 1997; Tümsek 2008).



Şekil 4.1 Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonun temsili gösterimi  
(zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri)

#### 4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir (>10 kcal/mol) ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Şekil 4.2’de kimyasal adsorpsiyonun temsili olarak gösterilmiştir (Sarıkaya, 1997; Tümsek 2008).



Şekil 4.2 Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonun temsili gösterimi  
(güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar)

#### 4.1.3. Değişim (Exchange) adsorpsiyonu

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile, adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Adsorpsiyonu üç çeşit olarak ayırmamıza rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Genelde bir adsorpsiyon işleminde birden fazla adsorpsiyon çeşidinin yer aldığını görülmektedir (Toth, 2003; Tümsek 2008).

## 4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın derişimi, sıcaklık, pH ve tuz türü derişimi olarak sıralanabilir (Sarıkaya, 1997; Tümsek 2008).

**Derişim etkisi:** Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha adsorpsiyon olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

**Sıcaklık etkisi:** Genel olarak, adsorpsiyon sıcaklık artışıyla azalır. Sıcaklık makro moleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için aktifleşme enerjisine gerek vardır. Sıcaklığın artması ile, gereken aktifleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

**pH etkisi:** Çoğu polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır.

**Tuz etkisi:** Polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen gruplar, ortamda bulunan tuz iyonları ile etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktır (Toth, 2003; Tümsek, 2008).

## 4.3. Adsorpsiyon Parametreleri

Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyonun nicel temellerini daha somut açıklayabilmek için bazı adsorpsiyon parametreleri hesaplanarak, bu parametrelerin çözelti derişimi, adsorplayıcının kütlesi ve adsorplayıcının kimyasal yapısı ile nasıl değişim gösterdiği de yorumlanabilir. Bu açıdan üzerinde durulacak ilk önemli parametre, çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde

miktardır. Çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı,  $q$ , aşağıdaki eşitlik yardımı ile kolayca hesaplanabilmektedir.

$$q = \frac{C - C_d}{m} \times V \quad (4.1)$$

Bu eşitlik yardımıyla 1,0 g kuru hidrojel (polimer) tarafından soğurulan madde miktarı,  $q$  hesaplanabilir. Eşitlikte,  $C$ ; çözeltinin başlangıç derişimi,  $C_d$ ; çözeltinin denge derişimi,  $V$ ; çözelti hacmi ve  $m$ ; hidrojin kütlesidir.

Çapraz bağlı polimer üzerine ve çözünen arasında gerçekleşen adsorpsiyon için üzerinde durulacak bir diğere parametre, çapraz bağlı polimerin adsorplama gücünü nitelendirebilecek bir parametre olan, adsorpsiyon yüzdesidir. Adsorpsiyon yüzdesi, %  $Ads$  aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\% Ads = \frac{C_b}{C} \times 100 \quad (4.2)$$

Eşitlikte;  $C_b$ , hidrojel tarafından adsorplanan madde derişimini,  $C$  ise maddenin başlangıç derişimini göstermektedir (Karadağ et al., 2005; Kırıştı, 2008; Lata, H. et al., 2010).



#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması elzemdir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır: (Toth, 2003; Yang, 2003; Tümsek, 2008).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar süreçte hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

**• Yalancı 1. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Lagergren eşitliği:**

$$\log (q_d - q_t) = \log q_d - (k_1 / 2.303) \times t \quad (4.3)$$

Bu denklemi deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin denge için ekstrapolasyonu hesaplanarak  $q_d$  (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

**• Yalancı 2. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Ho eşitliği:**

$$t/q_t = [1/k_2 q_d^2] + (1/q_d) \times t \quad (4.4)$$

$k_1$  = Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )

$k_2$  =Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $g/mg.dk$ )

$q_d$  = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $mg/g$ )

$q_t$  = t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı ( $mg/g$ )

$\log (q_d - q_t)$  değerlerinin t ve  $t / q_t$  nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri hesaplanır (Toth, 2003; Yang, 2003; Tümsek, 2008; Doğar et al., 2009; Monash, P. and G. Pugazhenti, 2009).

## 5. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 5.1. Deneyin Yapıldığı Yer ve Tarih

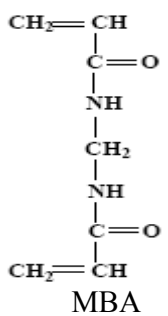
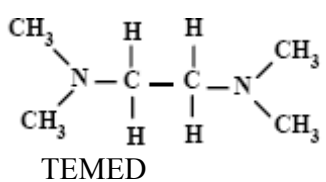
Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümü polimer araştırma laboratuvarında, Ekim 2008- Kasım 2009 tarihleri arasında yapılmıştır.

### 5.2. Kullanılan Maddeler

Polimerik yapıların üretiminde monomer olarak akrilamid (Merck, Almanya), yardımcı komonomer olarak 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (Aldrich, Almanya), çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (Aldrich, Almanya), hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (Aldrich, Almanya) ve polimerizasyon başlatıcısı olarak potasyum persülfat (Aldrich, Almanya) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların yapı ve kimyasal formülleri Çizelge5.1' de verilmiştir.

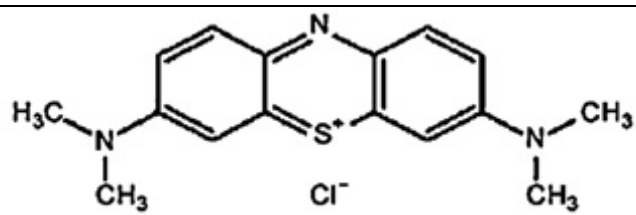
Çizelge5.1- AAm/AMPS jel sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler

Bileşen	Yapısal Formül	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı g/mol
Akrilamid (propen amid)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \\ \text{AAm} \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$	71,08
2-akrilamido-2-metil propansülfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2 \\ \text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>AMPS</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	207,25

N,N'-metilenbisakrilamid	 <p>MBA</p>	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$	154,2
N,N,N',N'-tetrametiletildiamin	 <p>TEMED</p>	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	116,2
Potasyum persülfat	KPS	$(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$	270,33

Adsorpsiyon çalışmalarında katyonik boyar madde olarak Metilen mavisi kullanılmıştır. (Basic Blue 9, Aldrich)

Çizelge 5.2. Metilen Mavisinin yapısı ve özellikleri

Bileşen	Yapısal Formül	Dalga Boyu, $\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Molekül Ağırlığı
Metilen mavisi		Basic Blue 9-665 nm	319,86 g/mol

### 5.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Polimerik örnekler çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. İyonik komonomer 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit (AMPS- $\text{H}^+$ , Merck) jel sentezinde kullanılmak üzere stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 20 g AMPS- $\text{H}^+$  nin 40 ml distile su içinde çözünmesi sağlanmıştır. Soğutma altında bu

çözeltiye 10 ml ağırlıkça %30'luk NaOH çözeltisi eklenmiştir. Çözelti pH' si 7.00 olana kadar 1M NaOH ile titre edilmiş ve distile su ile hacmi 100 ml' ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 2 akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit sodyum tuzu (AMPS) stok çözeltisinin 1 ml.si 0.966 mmol AMPS içermektedir. Çapraz bağlayıcı MBA 0.05g/ 0.324mmol 1 ml suda, Hızlandırıcı TEMED 0.15ml/ 1mmol 1ml suda, Başlatıcı KPS 0,05g/0,185 mmol 1 ml suda çözünerek stok çözeltileri hazırlanmıştır.

Polimerizasyon işlemleri cam tüplerde ve cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Kopolimerleri hazırlamak için monomerin sudaki çözeltisine AMPS yardımcı komonomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına stok çözeltilerden sırasıyla gerekli miktarlarda çapraz bağlayıcı MBA, hızlandırıcı TEMED, başlatıcı KPS eklenmiştir. Başlatıcı ile polimerizasyon işlemi başlamadan önce sistem azot gazından geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Polimerizasyon işlemi buz banyosunda, 4 °C' de gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme süresi ortamdaki monomer değişimine bağlı olarak 15 ile 120 saniye arasında sürmüştür. Polimerler 24 saat buz banyosuyla birlikte buzdolabında bekletilmişlerdir. Örneklerin şişme karakterlerini belirlemek için, cam tüpler kırılarak çıkarılan örnekler suda bekletilmiştir. Adsorpsiyon için kullanılan örnekler, 60 °C' de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan polimerler havanda dövülerek, granül hale getirilmiştir.

#### **5.4. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu**

Hazırlanan AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerleri ile AAm polimerik sistemleri karakterize edebilmek için aşağıda değinilen karakterizasyon yöntemlerinden yararlanılmıştır.

### 5.4.1. Spektroskopik analiz

Çalışmada elde edilen polimerik örneklerin spektroskopik karakterizasyonlarının yapılabilmesi için çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanmış örneklerinin VARIAN FTS 5600 FT-IR Spektrofotometresi kullanılarak FT-IR spektrumları alınmıştır.

### 5.4.2. Şişme Karakterizasyonu

Bu çalışma iki aşamadan oluşup, değişkenleri çapraz bağlayıcı MBA ve AMPS komonomeri olan polimerlerin şişme karakterizasyonları incelenmiştir. Şişme karakterizasyonu, çapraz bağlı polimerik örneklere 25 °C’da suda dinamik şişme testleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Cam tüpler kırılarak bütün haldeki jel AAm/AMPS kopolimeri ile AAm polimerleri 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen SHIMADZU AX 200 elektronik terazi yardımıyla tartılarak,  $25 \pm 0,1$  °C sabit sıcaklıkta, içerisinde damıtık su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Polimerik örneğin suya bırakıldığı an  $t=0$  olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su kurularak aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiştir.

Çizelge 5.3 farklı miktarda MBA çapraz bağlayıcısı içeren jellerin bileşimleri

Monomer (AAm) (mmol)	MBA (mmol)	TEMED (mmol)	KPS (mmol)
1,758	-	0,298	0,055
1,758	0,0162	0,298	0,055
1,758	0,0324	0,298	0,055
1,758	0,0486	0,298	0,055
1,758	0,0810	0,298	0,055

Çizelge 5.4 Metilen mavisi gideriminde kullanılan farklı miktarda AMPS içeren jellerin bileşimleri

Monomer (AAm) (mmol)	AMPS (mmol)	MBA (mmol)	TEMED (mmol)	KPS (mmol)
1,758	-	0,0486	0,298	0,055
1,758	0,096	0,0486	0,298	0,055
1,758	0,289	0,0486	0,298	0,055
1,758	0,724	0,0486	0,298	0,055
1,758	0,966	0,0486	0,298	0,055
1,758	1,932	0,0486	0,298	0,055

### 5.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Polimerik örneklerin karakterizasyon çalışmalarından sonra, su kirletici özelliği bulunan boyar maddenin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelemiştir. Boyar madde olarak metilen mavisi seçilmiştir. Boyar maddeler 100 ml' lik şişelerde 1000 mg/L olarak hazırlanmıştır. Adsorban olarak nötr ve farklı anyonik yapıda üç polimer olmak üzere toplam dört farklı polimer hazırlanmış, nötr ve anyonik kuvvetleri artan polimerlere sırasıyla CB<sub>0</sub>, CB<sub>1</sub>, CB<sub>2</sub> ve CB<sub>3</sub> kodları verilmiştir. Hidrojeller etüvde kurutulduktan sonra, havanda öğütülerek granül hale getirilmiştir. Metilen mavisinin polimerler üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi şekil 6.12' de gösterilmiştir.

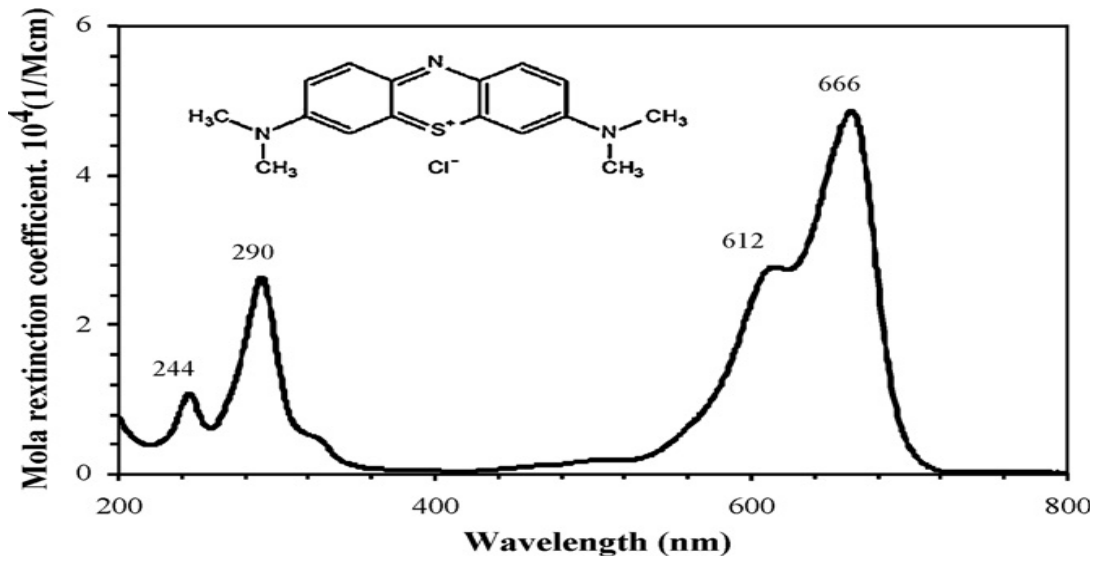
Çizelge 5.5 Farklı iyonik kuvvetlere sahip polimerlerin kimyasal bileşimi.

Polimerin kodu	Monomer (AAm) (mmol/ml)	AMPS (mmol/ml)	MBA (mmol/ml)	TEMED (mmol/ml)	KPS (mmol/ml)
CB <sub>0</sub>	1,065	-	0,01	0,181	0,033
CB <sub>1</sub>	1,065	0,175	0,01	0,181	0,033
CB <sub>2</sub>	1,065	0,263	0,01	0,181	0,033
CB <sub>3</sub>	1,065	0,350	0,01	0,181	0,033

Bu polimerler ile sabit derişimdeki (1000 mg/L) boyar madde çözeltilerinin etkileşimleri sağlanmıştır. Çözeltilerin absorbansları JENWAY-6105 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak uygun dalga boyunda ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-1'de sunulan çalışma eğrileri yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.



Şekil5.1 JENWAY-6105 model UV-VIS spektrofotometre



Şekil 5.2 Metilen mavisinin adsorpsiyonunun dalga boyu taraması grafiği. (Doğar, 2009)



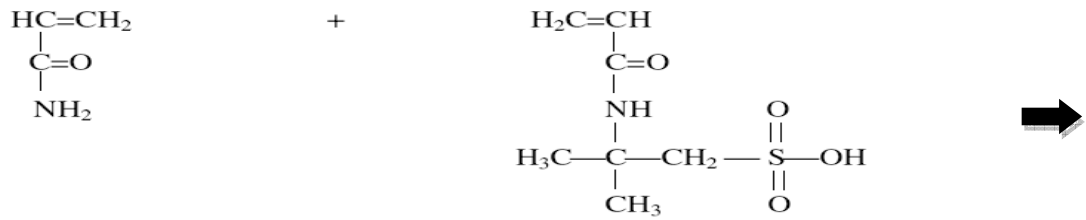
### 5.5.1 Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği denklemlerini kurabilmek için eř kütlelerde (0,2 g) CB<sub>0</sub>, CB<sub>1</sub>, CB<sub>2</sub> ve CB<sub>3</sub> polimerlerin adsorpsiyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Adsorplama işlemleri 1000 mg/L derişimindeki 100 ml'lik boyar madde çözeltilerinde, manyetik karıştırıcıda, 25 °C, pH 7'de, 300 devir/dk' de gerçekteştirilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda yalancı 1. derece, yalancı 2. derece kinetik eğrileri oluşturulmuştur.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

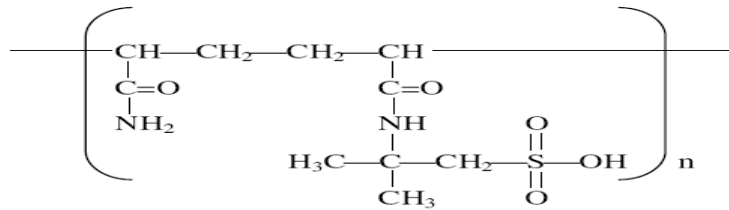
### 6.1. Polimer Örneklerin Hazırlanışı

Polimer örneklerinin ilk aşamasında AAm' in çapraz bağlı polimerik örnekleri hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise hidrofilik bir monomer olan AMPS ile AAm'in çapraz bağlı kopolimerleri üretilmiştir. AAm/AMPS hidrojelleri kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. AAm ile AMPS arasındaki olası bağlanma mekanizması Sekil 6.1' de sunulmuştur.



Akrilamid

2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit.

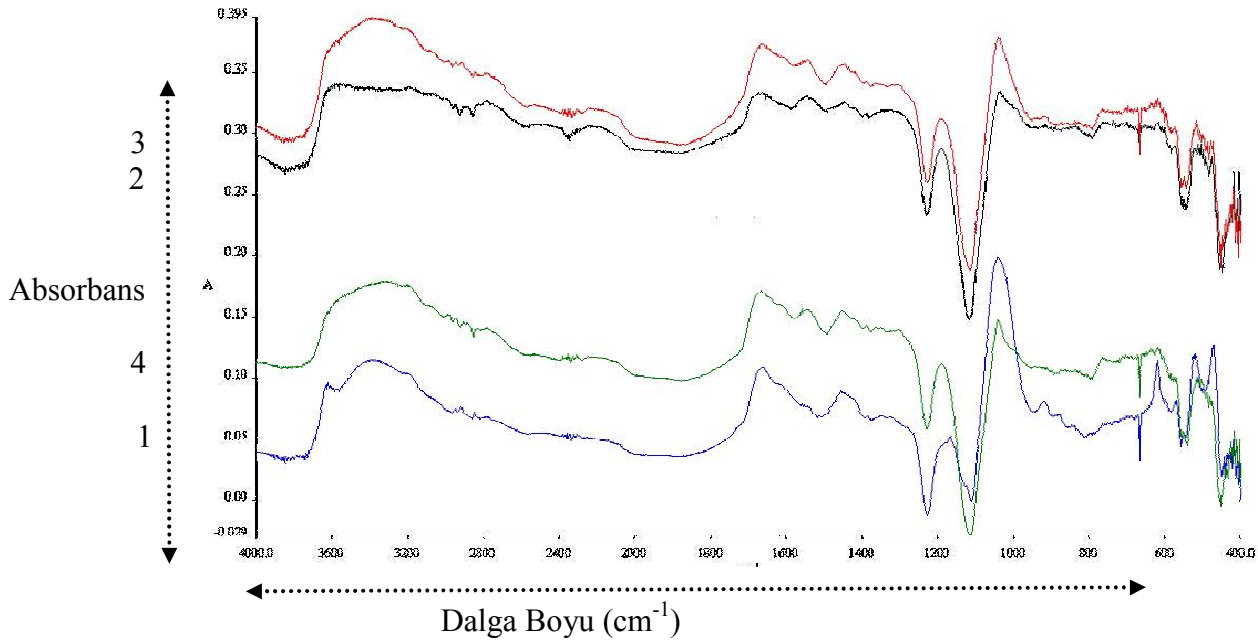


AAm/AMPS kopolimeri

Şekil 6.1 AAm ve AMPS'in kimyasal yapıları ve AAm/AMPS kopolimerinde olası bağlanma mekanizması.

## 6.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Hazırlanan polimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla artan AMPS içeriği ile meydana gelen değişiklikleri yorumlayabilmek için 1ml' sinde 0,966 mmol AMPS içeren çözeltiden 0, 3, 4.5, ve 6 ml AMPS alınarak MBA ile çapraz bağlanmış polimerik örneklerin spektrumları alınmıştır. 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındaki spektrumlar Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2 MBA ile çapraz bağlı 0,0 -6,0 ml AMPS içeren polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.

- 1-) AMPS içermeyen polimerin FT-IR spektrumu.
- 2-) 0,175 mmol/ml AMPS içeren kopolimerin FT-IR spektrumu.
- 3-) 0,263 mmol/ml AMPS içeren kopolimerin FT-IR spektrumu.
- 4-) 0,350 mmol/ml AMPS içeren kopolimerin FT-IR spektrumu.

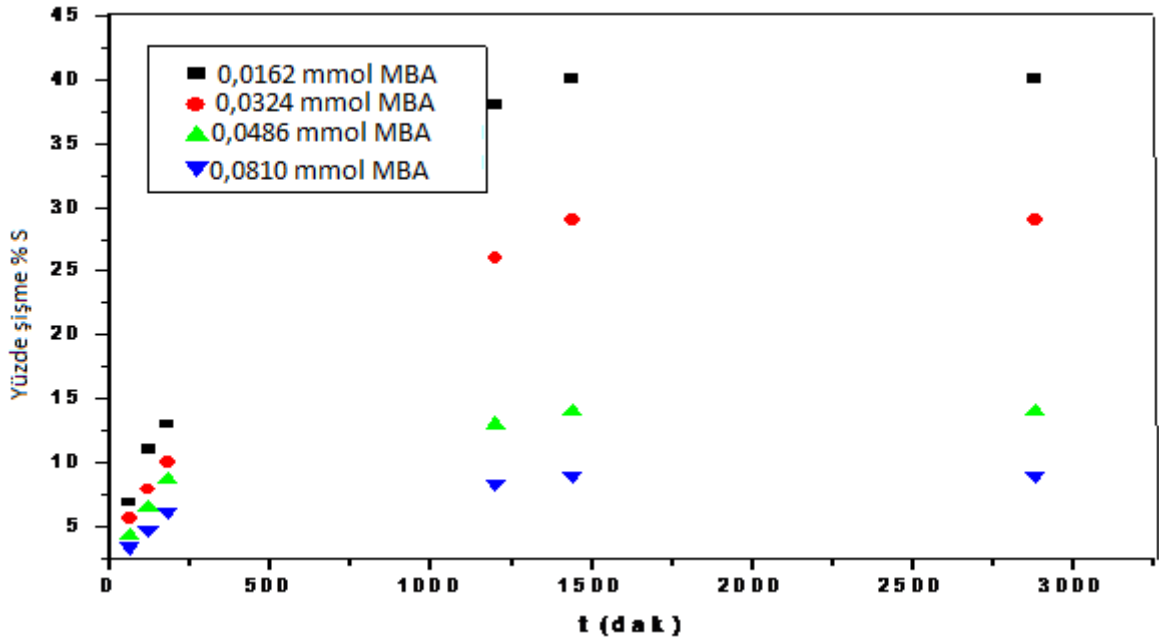
Hidrojenlerin FT-IR spektrumları 1700 ve 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$  civarı bandlar çok önemlidir. 1 nolu spektrumda 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen ikili band  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimlerini göstermektedir. Yapıdaki asimetrik C-H gerilme titreşimleri de 2850–2950  $\text{cm}^{-1}$  aralığında izlenmektedir. 1400–1500  $\text{cm}^{-1}$  arası bandlar  $\text{CH}_2$  gerilme titreşimleri olabilir. 1665  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band AAm çapraz bağlı polimerindeki karakteristik karbonil bağ ( $-\text{C}=\text{O}$ ) gerilme titreşimini karakterize eder. 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilimler alifatik C-N gerilme titreşimleri olabilir. 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş band ise, yapıda hidrojen bağı yapan  $\text{NH}_2$  gruplarının varlığı ile ilgilidir (Kundakçı et al., 2009).

AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemlere ilişkin 2 ve 4 nolu spektrumlar incelendiğinde, kopolimerik yapılara AMPS katıldıkça AMPS birimlerindeki karakteristik S=O grupları nedeniyle 1040  $\text{cm}^{-1}$  de önemli farklılıklar ortaya çıkar. Spektrumda, dalga sayısının 1040  $\text{cm}^{-1}$  olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel artış göstermesi, S=O gerilimlerinin artısına karşılık gelmektedir. 1650  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bandların omuz oluşumu ile şiddetini kaybetmesi diğer bir kanıttır. Bu durum, amide bağlı karbonile ait bantların, yapıdaki AMPS miktarının artışı ile etkisini yitirmesinden kaynaklanmaktadır. Yine kopolimerin kimyasal yapısını aydınlatan bir diğer band 1665  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen banddır. AAm çapraz bağlı polimerinde de gözlenen bu band karbonil bağı ( $-\text{C}=\text{O}$ ) karakteristik pikidir. (Miller et al., 1972) 800- 1000  $\text{cm}^{-1}$  arasında, ortama AMPS eklenmesi ile artan şiddette görülen omuz biçiminde bir band vardır. Bu band ise büyük olasılıkla 864  $\text{cm}^{-1}$  'de gözlenen ve polimer ana zincirinde C-C ait gerilme bandı ve yine ana zincirde C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait bir band olabilir (Miller, 1972; Silverstein, 1984; Durukan, 2007; Kundakçı, 2009).

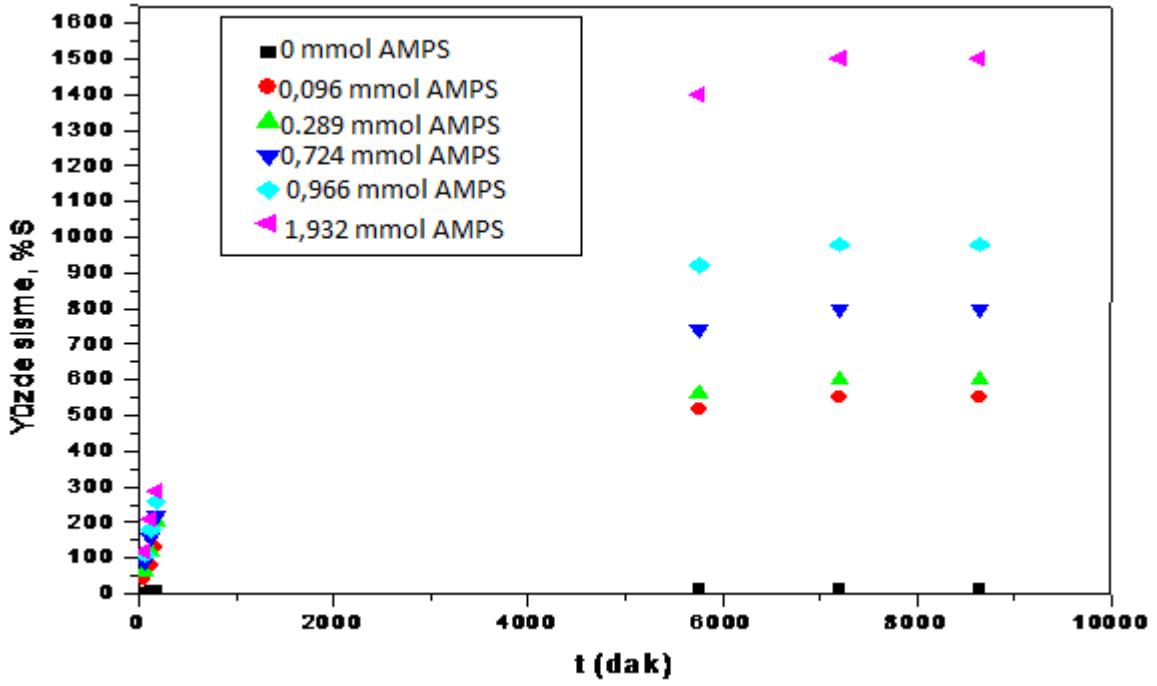
### 6.3. Şişme Karakterizasyonu

#### 6.3.1. Denge şişme değerleri

Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla %  $S - t$  grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Çapraz bağlayıcı içeren AAm' in çapraz bağlı polimerik sistemlerin ve çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerin şişme izotermi Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de sunulmuştur. Bu izotermi incelendiğinde, AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm çapraz bağlı kopolimerik örneklerin Eşitlik 3.1 yardımı ile hesaplanan yüzde şişme değerlerinin bir süre sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu sabit değer, denge şişme yüzde değeri, %  $S$  olarak adlandırılmıştır. Şekil 6.3, Şekil 6.4 incelenerek şişme eğrilerinden okunan denge yüzde şişme değerleri Çizelge 6.1 ve 6.2'de sunulmuştur.



Şekil 6.3 Farklı miktarlarda MBA ile çapraz bağlı AAm hidrojellerinin şişme eğrileri.  
(Şişme denemeleri, pH: 7; sıcaklık: 25 °C, 1,758 mmol monomer, 0,298 mmol TEMED, 0,055 mmol KPS)



Şekil 6.4 Farklı yük yoğunluğundaki AAm/AMPS hidrojenlerinin şişme eğrileri.  
(Şişme denemeleri, pH: 7; sıcaklık: 25 °C, 1,758 mmol monomer, 0,298 mmol TEMED, 0,055 mmol KPS, 0,0486 mmol MBA)

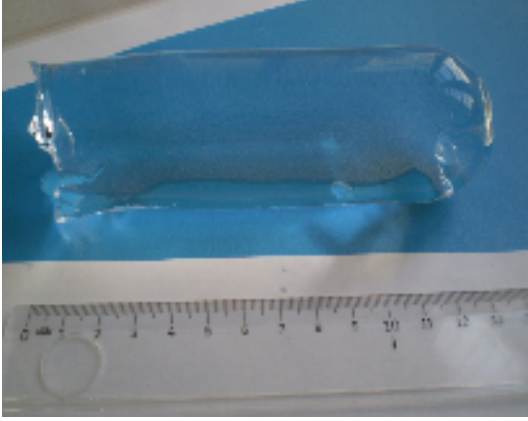
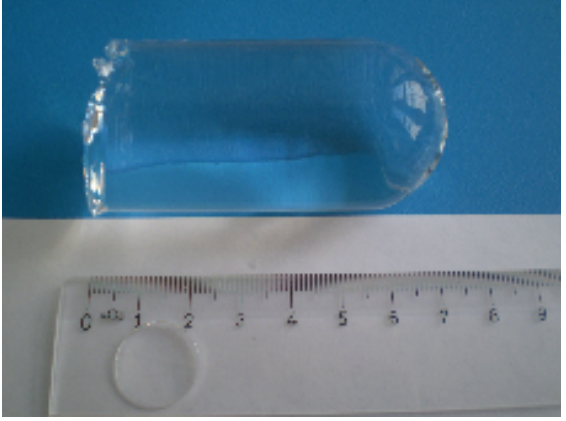
Çizelge 6.1 % S değerlerinin çapraz bağlayıcı ile değişimi.

MBA (mmol)	AAm hidrojelinde denge yüzde şişme, %S
0,0162	40
0,0324	29
0,0486	14
0,0810	9

Çizelge 6.2 % S değerlerinin AMPS ile değişimi

AMPS (mmol)	AAm hidrojelinde denge yüzde şişme, %S
0,00	14
0,096	550
0,289	600
0,724	800
0,966	980
1,932	1500

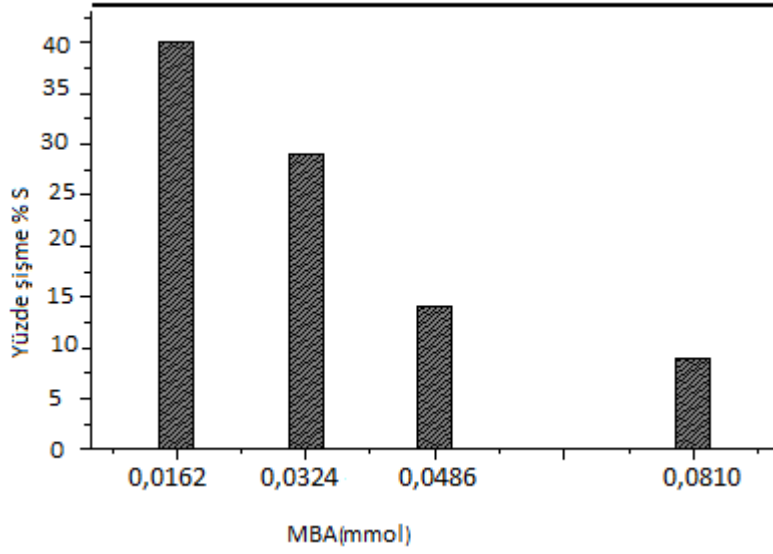
Çizelge-6.1 incelendiğinde polimerin yapısındaki çapraz bağlayıcı (MBA) derişimi arttıkça denge şişme değerlerinin azaldığı görülmektedir. Çizelge-6.2 incelendiğinde AMPS' nin polimer yapısına girmesiyle denge şişme oranlarında çok fazla artışlar görülmektedir. Bunun temel nedeni AAm hidrojeline oranla, AAm/AMPS hidrojelinde hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır (Kundakçı, 2009).

<p>1</p> 	<p>2</p> 
<p>MBA ile çapraz bağlı 0,966 mmol AMPS içeren PAAM' nin denge şişme fotoğrafı.</p>	<p>MBA ile çapraz bağlı 0,289 mmol AMPS içeren PAAM' nin denge şişme fotoğrafı.</p>

Şekil 6.5 Farklı miktarlarda AMPS içeren, çapraz bağlı hidrojellerin denge fotoğrafları. (pH: 7; sıcaklık: 25 °C' deki suda; 1,758 mmol monomer, 0,298 mmol TEMED, 0,055 mmol KPS, 0,0486 mmol MBA içeren hidrojeller.)

### 6.3.2. Şişmeye çapraz bağlayıcı (MBA) etkisi

Çapraz bağlayıcı MBA jelin oluşmasında kilit bileşendir. Çapraz bağlayıcının olmadığı tepkimelerde jelleşmenin olmadığı, polimerin çözelti halde kaldığı gözlemlenmiştir. MBA eklenmesiyle jelleşme gerçekleşmiş, fakat MBA derişiminin artması ile jelin sıkı halde çapraz bağlanması, sertleşmesi ve su absorpsiyonu engellemesi söz konusudur. Bu nedenle MBA derişiminin artmasıyla yüzde şişme değerlerinin azaldığı görülmektedir.

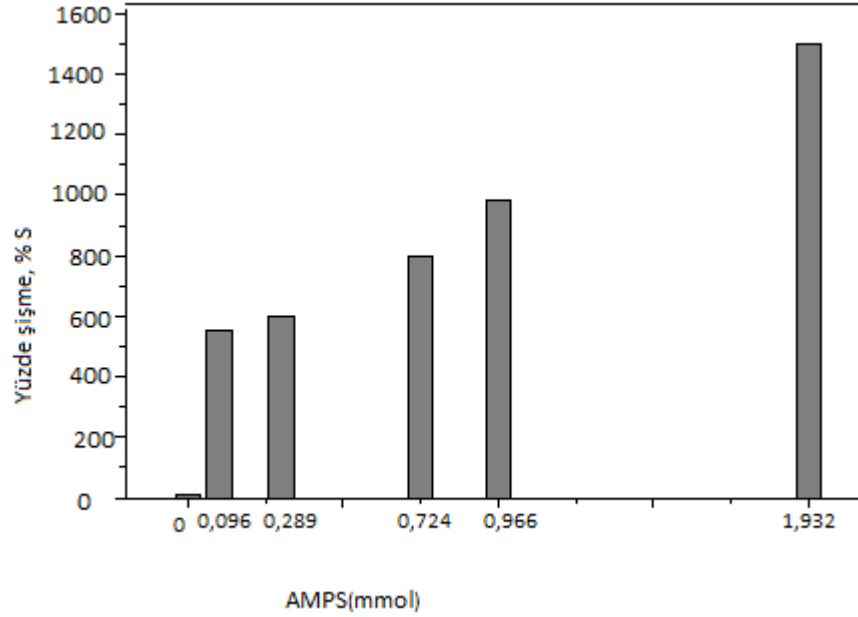


Şekil 6.6 Yüzde şişme değerlerinin MBA miktarıyla değişimi. (Şişme denemeleri, pH: 7; sıcaklık: 25 °C, 1,758 mmol monomer, 0,298 mmol TEMED, 0,055 mmol KPS)

### 6.3.3 Şişmeye AMPS etkisi

AMPS'in yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. AAm hidrojeline oranla, yapıya daha fazla su sever —COOH , —NH— ve —S(O)2OH gruplarının eklenmiş olması, denge şişme değerlerinin % 15-20 gibi değerlerden, % 1500 gibi değerlere çıkmasına sebep olmuştur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme ya da yönelme isteği sonucu şişme değerlerinde artışlar gözlenir.



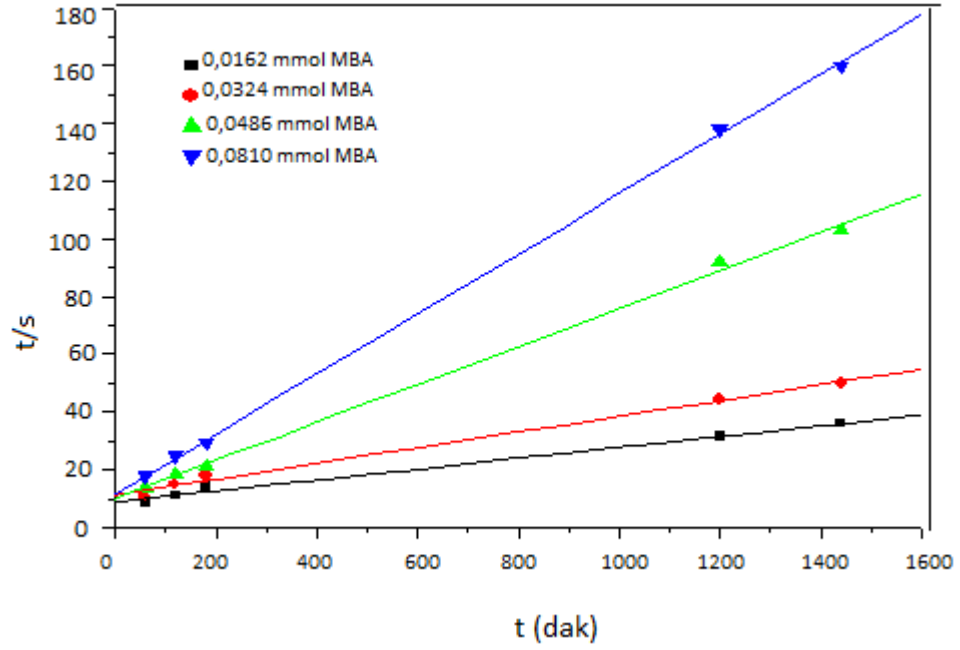


Şekil 6.7 Yüzde şişme değerlerinin AMPS içeriği ile değişimi (Şişme denemeleri, pH: 7; sıcaklık: 25 °C, 1,758 mmol monomer, 0,298 mmol TEMED, 0,055 mmol KPS, 0,0486 mmol MBA içeren jeller)

#### 6.3.4. Şişme kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 3.2’de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen eşitlik 3.3 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojelere şişme karakterizasyonunun temelleri daha iyi ortaya konulabilir.

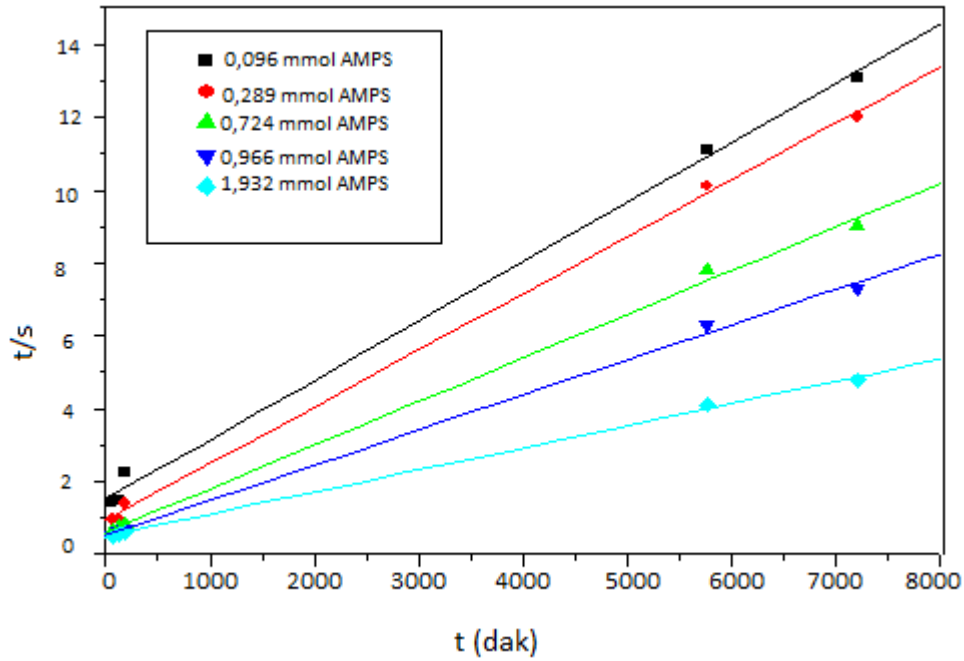
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti,  $k_s$ , başlangıç şişme hızı,  $r$  ve teorik denge şişme değeri,  $S_{maks}$  Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 6.3’de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için şekil 6.8 ve şekil 6.9’da sunulan  $t/S - t$  grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



Şekil 6.8 MBA ile çapraz bağlı AAm hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 6.3 Farklı miktarlarda MBA içeren AAm hidrojenlerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

MBA (mmol)	0,0162	0,0324	0,0486	0,0810
Başlangıç şişme hızı, $r$ ; $(ds/dt)$ , $g_{su}/g_{jel} \cdot dak^{-1}$	0,112	0,088	0,099	0,085
Şişme hız sabiti $K_s \times 10^6$ , $g_{jel}/g_{su} \cdot dak^{-1}$	39,6	65,2	431	916
Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{maks.} \cdot g_{su}/g_{jel}$	53,2	36,7	15,15	9,6



Şekil 6.9 Farklı AMPS içeriğine sahip AAm hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.

Çizelge 6.4 Farklı miktarlarda AMPS içeren AAm hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri.

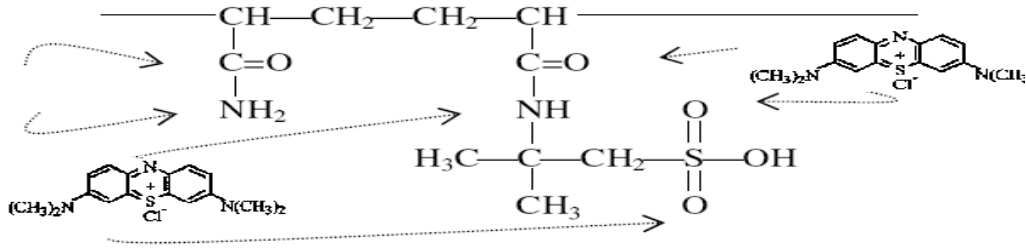
AMPS (mmol)	0,096	0,289	0,724	0,966	1,932
Başlangıç şişme hızı, $r$ ( $ds/dt$ ), $g_{su}/g_{jel} \cdot dak^{-1}$	0,60	1,00	1,11	1,49	3,03
Şişme hız sabiti, $K_s \times 10^6$ , $g_{jel}/g_{su} \cdot dak^{-1}$	1,52	2,31	1,47	1,30	1,15
Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{maks.}$ , $g_{su}/g_{jel}$	550	602	785	974	1506

Çizelge 6.4 incelendiğinde en belirgin özellik, *Smaks* değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojenleri şişme testleri sonunda % 980-1500 şişme gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 974- 1506 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

#### 6.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Polimerdeki iyonik grupların sayısı, eklenen AMPS ile doğru orantılıdır. Karadağ'a göre; hidrojenlerdeki karboksil grupların sayısı iyonik grupların sayısı ile doğru orantılıdır ve karboksil grupları boyar maddenin katyonik gruplarıyla etkileşimde bulunurlar. Hidrojel ve boya molekülleri arasındaki diğer tip etkileşimler olarak hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağlarıdır. Hidrofobik etkileşimler sulu ortamda meydana gelir. Bu etkileşimlere boya molekülündeki aromatik halkalar ve metil grupları, hidrojelde ise metil grupları neden olurlar. Hidrojen bağları ise boya molekülündeki amin gruplarının oksijen atomlarıyla, hidrojeldeki amin ve karboksil grupları arasında gerçekleşir. Fakat boya ile hidrojel arasında gerçekleşen elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerden daha baskındır (Karadağ, et al., 2004).










Boyar madde ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenleri arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; şekil 6.14'den izlenebileceği gibi boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile kopolimerin yapısındaki N, O, C=O, ve metil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları, boyar maddedeki benzen halkası ile kopolimerik yapıdaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler, boyar maddedeki benzen halkaları ile kopolimer yapıdaki amid grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimler ve nihayet boyar maddede bulunan polarlanabilen aromatik gruplar ile kopolimer yapısındaki amid grubu arasında dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri sayılabilir (Saraydın and Karadağ, 1996).



Şekil 6.10 AAm/AMPS hidrojelinin etkileşim kısımları.

Metilen mavisinin anyonik çapraz bağlı kopolimerlere bağlanma noktaları Şekil 6.10'da sunulduğu gibi beklenmektedir. Sistemde bulunan, hidrojen bağı yapabilecek, üzerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren merkezler ile pozitif yüklü iyonlar etkileşerek bir bağlanmaya girebilirler. Ortaklanmamış elektron çifti içeren merkezlerin sayısı da, AMPS derişiminin artmasına bağlıdır.

Şekil 6.11' de farklı kütlelerde, farklı anyonik yük değerlerine sahip polimerlerin 1000 mg/L' lik metilem mavisini çözeltisindeki denge fotoğrafları sunulmuştur. Nötr (CB<sub>0</sub>) polimeri neredeyse hiç adsorpsiyon yapmamıştır. Polimerlerde anyonik kuvvetin artmasıyla adsorpsiyon değerleri ve şişme kapasiteleri artmaktadır. Adsorbanın fazla şişmesinin adsorpsiyonda dezavantaj olduğu bilinmektedir. Bu nedenle adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini de göz önüne aldığımızda, CB<sub>2</sub> polimerinin diğer üç polimer arasında en ideal adsorban olduğu düşünülmektedir.

Polimer Adı	0,1 gram	0,2 gram	0,3 gram
CB <sub>1</sub> (0,175mmol/ml AMPS)			
CB <sub>2</sub> (0,263mmol/ml AMPS)			
CB <sub>3</sub> (0,350mmol/ml AMPS)			

Şekil 6.11 Farklı kütle ve anyonik yük değerine sahip polimerlerin denge fotoğrafları. (CB<sub>1</sub>, CB<sub>2</sub> ve CB<sub>3</sub> polimerlerinin, 25 °C, pH 7, 1000mg/L derişimindeki metilen mavisi denge adsorpsiyonu)

#### 6.4.1. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

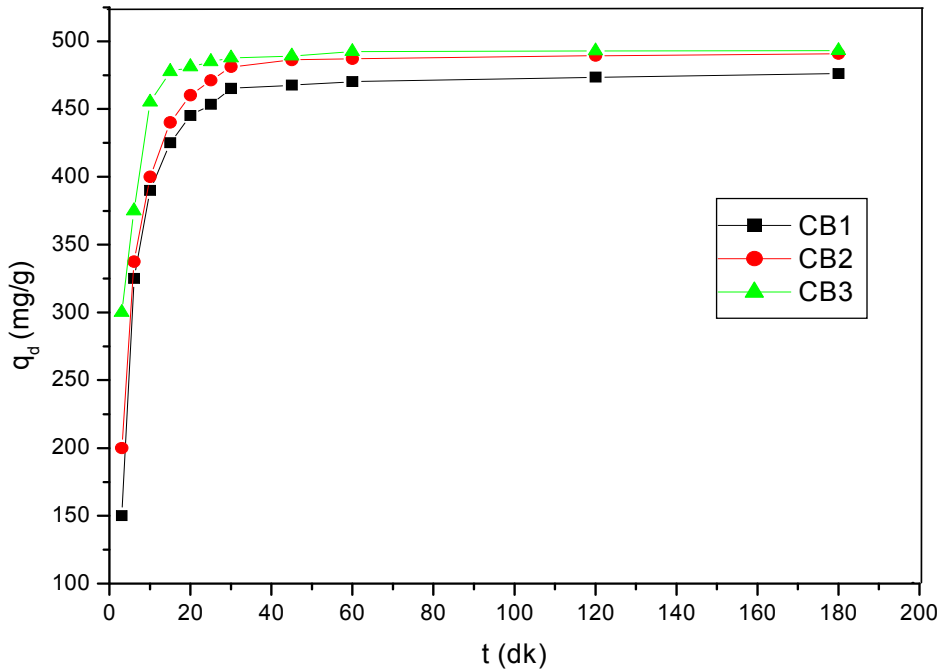
Bu kısımda metilen mavisinin polimerler üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi incelenmiştir. Şekil 6.12' dan da anlaşılacağı üzere yarım saatte maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Metilen mavisinin polimerler üzerine adsorpsiyonu için yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik modellerinin uyumluluğu araştırılmıştır. En uyumlu model en küçük kareler yöntemi, korelasyon sabiti  $R^2$  değerleri hesaplanarak bulunmuştur. Nötr polimer adsorplama yapmadığı için kinetik parametreler hesaplanmamıştır.

Çizelge 6.5' de bu çalışma için hesaplanan kinetik model denklemlerine ait sabitler verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi  $R^2$  değerleri ikinci derece için oldukça uygun çıkmıştır. Buda metilen mavisinin polimerler üzerine adsorpsiyonunu yalancı 2. dereceden denklemlerle açıklayabileceğimizi göstermektedir. Çalışmamızda sadece  $H_0$  yalancı 2. dereceden denklemine ait  $t/q_t$ ' nin  $t'$  ye karşı grafikleri verilmiştir. Bu grafikler şekil 6.13- 6.14 ve 6.15' da gösterilmiştir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Fakat akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının sabit film kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Çalışmamızda karıştırma hızı iyi olduğundan dolayı yüzey tabakası kalınlığı azalmış ve adsorpsiyon kolay olmuştur. Dolayısıyla 1. basamak hız belirleyici olmaktan çıkmış ve 2. basamak hız belirleyici olmuştur.

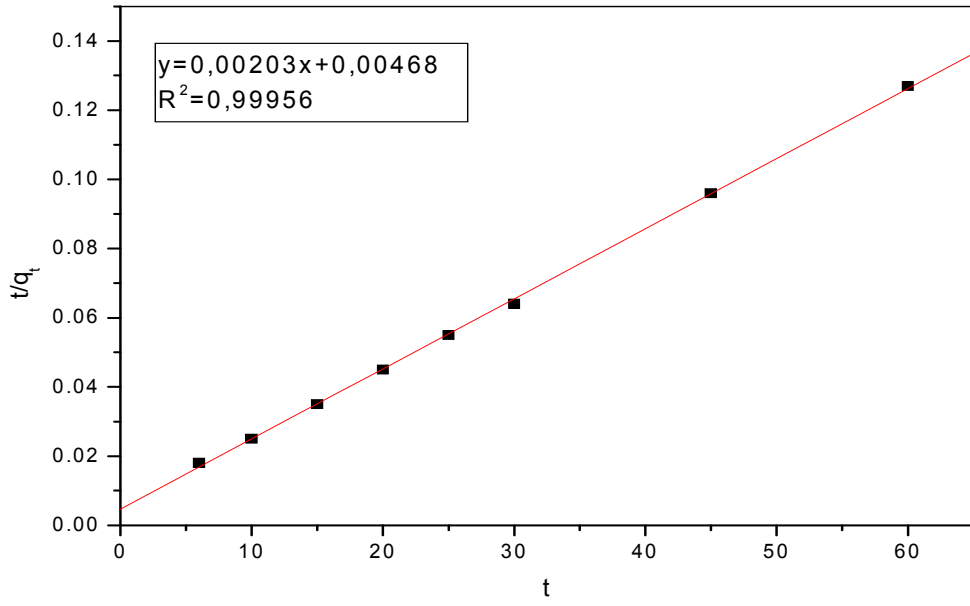
Çizelge 6.5. CB<sub>1</sub>,CB<sub>2</sub> ve CB<sub>3</sub> polimerlerine ait kinetik sabitler.

Polimer	Lagergren yalancı birinci dereceden denklem sabitleri				Ho yalancı ikinci dereceden Denklem sabitleri			
	$R_1^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_d$ (mg/g)	$q_d$ deneysel (mg/g)	$R_2^2$	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_d$ (mg/g)	$q_d$ deneysel (mg/g)
CB <sub>1</sub>	0,88321	0,0598	125,9	477,5	0,99958	1135,67	492,61	477,5
CB <sub>2</sub>	0,85252	0,0915	155,60	493,25	0,99922	1270,21	512,82	493,25
CB <sub>3</sub>	0,35655	0,0384	14,06	493,75	0,99922	512,61	512,61	493,75

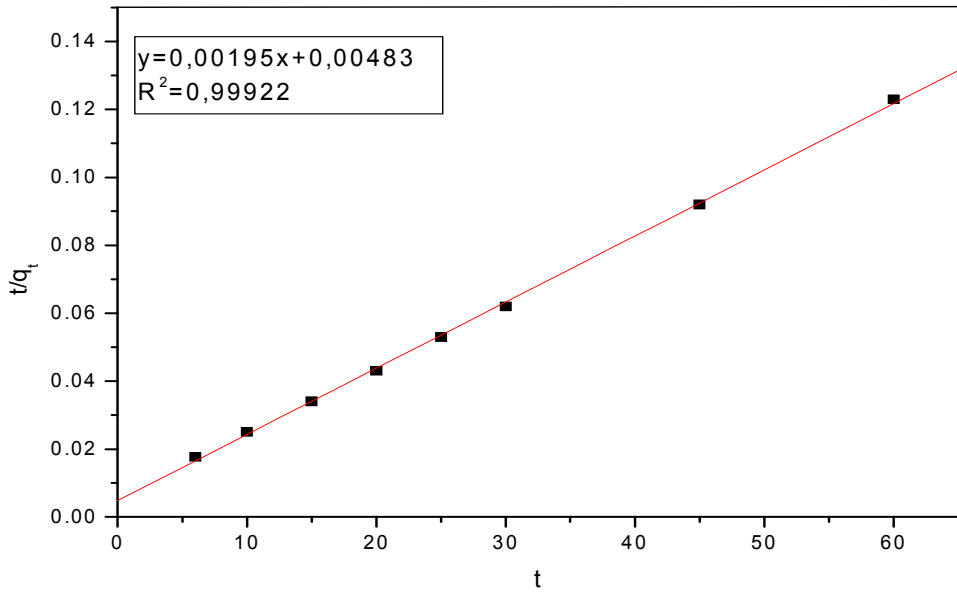


Şekil 6.12- Metilen mavisinin polimerler üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (polimer miktarı: 0,2 g; sıcaklık: 25 °C, pH: 7, Boyar madde derişimi: 1000mg/L; CB<sub>1</sub>: 0,175 mmol/ml, CB<sub>2</sub>: 0,263 mmol/ml, CB<sub>3</sub>: 0,350 mmol/ml AMPS içeren polimerler)

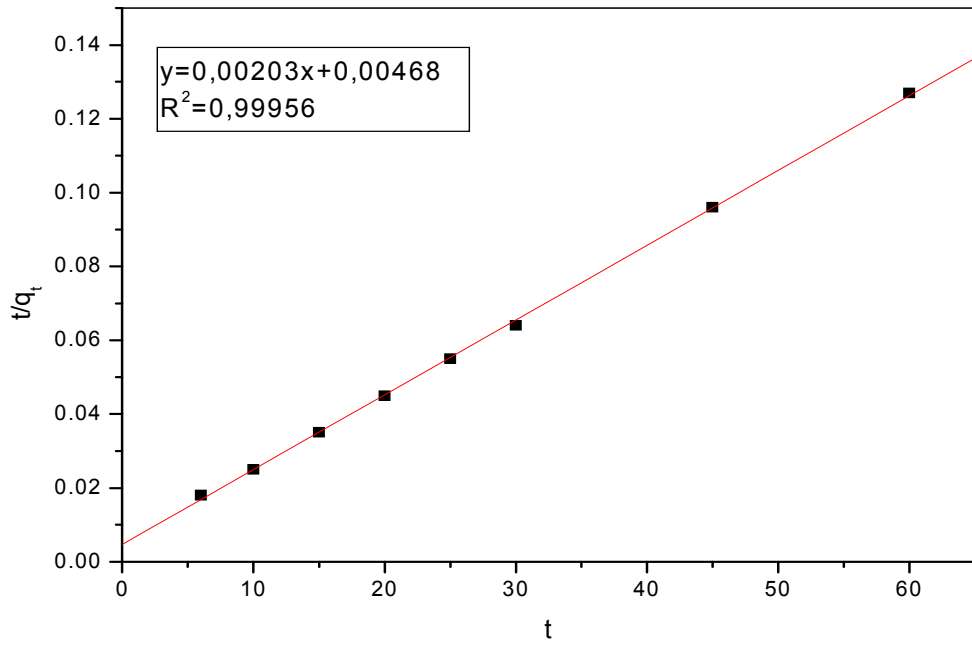




Şekil 6.13  $CB_1$  polimerine ait Ho yalancı 2. dereceden denkleminin grafiği.



Şekil 6.14  $CB_2$  polimerine ait Ho yalancı 2. dereceden denkleminin grafiği.



Şekil 6.15 CB<sub>3</sub> polimerine ait Ho yalancı 2. dereceden denkleminin grafiği.

## 7. SONUÇLAR

- \* Bu çalışmada AAm ve çok sayıda hidrofilik gruplar içeren AMPS monomerlerinden serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle çapraz bağlı PAAm ve AAm/AMPS polimerleri hazırlanmıştır. MBA çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.
- \* Farklı bileşimde MBA ve AMPS içeren polimerlerin su tutma ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.
- \* Hazırlanan polimerik sistemlerin yapısal karakterizasyonlarını belirleyebilmek için polimer ve değişik içerikli kopolimerlerin FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır.
- \* Spektrumlarda, dalga sayısının  $1040\text{ cm}^{-1}$  olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel bir artış gösterdiği izlenmiştir. AMPS birimlerindeki karakteristik S=O gerilimlerine karşılık gelen bandlardaki bu artış, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS'in daha fazla girdiğinin önemli bir kanıtıdır.
- \* Kimyasal çapraz bağlı polimerlere uygulanan dinamik şişme testleri sonucu, polimerlerin yüzde şişme değeri %14- 40 iken, AMPS'nin yapıya girmesiyle kopolimerik sistemlerin yüzde şişme değerleri %550- 1500 arasında değişmiştir.
- \* Çapraz bağlı polimerik sistemlerde, yapıya AMPS eklendikçe yüzde şişme değerlerinde artışlar gözlenmektedir. Bunun nedeni de AMPS üzerinde yer alan hidrofilik gruplardır.
- \* Farklı bileşimde MBA içeren sistemlerin şişme kinetiği çalışmalarında, başlangıç şişme hızının  $0.085\text{ - }0.112\text{ g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{jel}}\text{ .dak}$ , şişme hız sabitlerinin  $39.6\text{ - }916\text{ x}10^6\text{ g}_{\text{su}}/\text{g}_{\text{jel}}$

.dak. ve teorik denge (yüzde) şişme değerlerinde %9.6- 53  $g_{su}/g_{jel}$  arasında değiştiği, farklı bileşimde AMPS içeren sistemlerin şişme kinetiği çalışmalarında ise başlangıç şişme hızınının 0.6-3.03  $g_{su}/g_{jel}$  .dak., şişme hız sabitlerinin 1,15- 2,31  $\times 10^6 g_{su}/g_{jel}$ .dak ve teorik denge (yüzde) şişme değerlerinde %550- 1506  $g_{su}/g_{jel}$  arasında değiştiği saptanmıştır. Başlangıç şişme hızları MBA' nın artmasıyla azalmıştır. Yani daha yavaş şişme söz konusudur. Şişme hız sabitlerinde MBA artışıyla artış saptanmıştır. Burada ise başlangıç şişme hızı ile ters orantılı bir davranış söz konusudur. Teorik denge (yüzde) şişme değerleri, dinamik şişme denemeleri sonucu doğrudan hesaplanan denge yüzde şişme değerleri ile uyum içerisindedir. Başlangıç şişme hızları, AMPS artışı ile genelde bir artış göstermiştir. Yani daha hızlı bir şişme söz konusudur. Bu da beklenen bir sonuçtur. Şişme hız sabitlerinde, AMPS artışı ile azalma izlenmektedir. Burada da başlangıç şişme hızı ile ters orantılı bir davranış söz konusudur. Teorik denge (yüzde) şişme değerleri, dinamik şişme denemeleri sonucu doğrudan hesaplanan denge yüzde şişme değerleri ile uyum içerisindedir.

\* Adsorpsiyon çalışmalarında nötr yapıdaki PAAm' de çok az bir renklenme görülürken, anyonik yapıdaki kopolimerlerin hepsi tamamen koyu renge döndüğü görülmüştür. Buda anyonik yapı polimerlerin nötr yapı polimere göre çok daha fazla adsorplama yaptığının somut bir kanıtıdır.

\* Nötr ve anyonik polimerler ile sulu ortamlarda kirletici olarak bulunabilecek metilen mavisi gibi katyonik bir boyar maddenin sulu çözeltilerdeki etkileşimini incelemek için adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

\* 0,2 gram CB<sub>0</sub>, CB<sub>1</sub>, CB<sub>2</sub> ve CB<sub>3</sub> polimerlerinin, adsorplama kapasiteleri sırasıyla 20, 477.5, 493.35 ve 493.75 mg/g polimerdir. Polimer yapısındaki AMPS derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasiteside artmaktadır.

\* Anyonik polimerlerin kinetik çalışmalarına baktığımızda, kinetik olarak hız belirleyici basamağın H<sub>0</sub> yalancı 2. mertebeden denkleme ait basamak olduğu görülmektedir

\* Bu çalışmada, elde edilen AAm/AMPS kopolimerler yüksek oranda su tutabilmekte ve boyar madde içeren atık sularda bol miktarda bulunan metilen mavisinin uzaklaştırılmasında yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir. Projenin büyük çaplarda ölçeklendirilmesiyle kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, tarımsal alanlarda ve atık sulardan boyar maddelerin giderilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

AFKHAMİ, A. et al., 2009,. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. Elsevier, 174:398-403

ALVAREZ-LORENZO, C. and A. CONCHEIRO, 2002. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel. Journal of Controlled Release, 80: 247-257.

Anonim. 2004. Enerji ve çevre teknolojileri stratejisi. vizyon 2023 Projesi enerji ve çevre teknolojileri strateji grubu TÜBİTAK yayını, 39s., Ankara

Anonim. 2005. Atıksu arıtma tesisleri mevzuat kılavuzu. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası yayını, 47s., Ankara

BILLMEYER, F. W, 2004. Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons Inc.,

BRAUN, D.H. CHERDRON, M. REHAHM and B. VOİT. 2004., Polymer Synthesis: Theory and Practice., p. 55-59

BULUT, Y. and AYDIN, H. 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. Desalination 194:259–267

BULUT, Y., GÖZÜBENLİ, N. and AYDIN, H. 2006. Equilibrium and Kinetics Studies for Adsorption of Direct Blue 71 from Aqueous Solution by Wheat Shells. Journal of Hazardous Materials

DOĞAR, Ç., A. GÜRSES, M. AÇIKYILDIZ and E. ÖZKAN., 2009, Thermodynamics and Kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solutions using Gren Alg.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

DOLBOW, J., F. ELIOT and H. JI, 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52: 51-84.

DURUKAN, H.B.2007., Kimyasal Çapraz Bağlı Akrilamid/sitrokoni asit/sodyum akrilat termopolimerlerinin hazırlanışı, karakterizasyonu ve soğurum özelliklerinin araştırılması., Yüksek Lisans Tezi, Adnan Mendres Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

ERBAKOV, E. 2005. Polimer kimyası ve polimer teknolojisi lisans ders notları, Cumhuriyet Üniversitesi.

FAZAELİ, R. et al., 2009,. Effect of temperature on isotherm modeling for dye removal by walnut shell powder. 2009 Second International Conference on Environmental and Computer Science.

GERÇEL, Ö.and F.H. GERÇEL, 2009, removal of acid dyes from aqueous solutions using chemically activated carbon. *separation Science and Technology*. 37- 41

GOODMAN, M 2004. Intoduction to polymer science,Revelle Collage Universty of California. s. 24

HENNİK, W.E. and C.F. Van NOSTRUM, 2002., novel crosslinking methods to desing hydrogels advenced drug delivery *Rewies* 54:13-36

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

KARADAG, E., D SARAYDIN, and F. AYDIN, 1998. Removal of watersoluble cationic dyes with trisyl silicas. Turkish Journal of Chemistry, 22: 227-236.

KARADAG, E. and D. SARAYDIN, 2002. Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylolpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate. Polymer Bulletin, 48: 299-307.

KARADAĞ, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 2004. Cationic dye adsorption by Acrylamide/Itanconic acid Hydrogels in Aqueous Solutions. Polymer Bulletin, 8:574-578

KARADAG, E. and Ö. B. ÜZÜM, 2005. Sorption for removing Lauths violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly(AAm-co-SA) hydrogels. Polymer Bulletin, 53: 387-392

KAYACAN, S. 2007., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması., Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

KIRIŞTI, T. 2008., Sodyum metakrilat içeren çaprazbağlı akrilamid esaslı hidrojellerin hazırlanışı, karakterizasyonu ve biyopotansiyel kullanım kapasitelerinin araştırılması., Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

KIZILAY, M.Y. 2006., Statik ışınım tekniğiyle poliakrilamid jellerin inhomojentinin incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

KOUFMAN S. H., 2002., Introduction to polymer science and technology An Spe Textbook., p. 66-70

KULICKE, W. M. and H. NOTTELMANN, 1989. Structure and swelling of some synthetic, semisynthetic and biopolymer hydrogels. *Polymers in Aqueous Media*, 223: 15-44.

KUNDAKÇI, S., Ö.B. ÜZÜM, E. KARADAĞ, 2009., A New Composite for water and dye uptake: highly swollen Acrylamide/2-Acrlamido-2-Methyl-1-Propenesulfonic Acid/Clay hydrogels crosslinked by 1,4-Butandiol Dimethacrylate

LATA, H. et al., 2010, Removal of basic dye from aqueous solution using chemically modified parthenium hysterophorus linn biomass. *Chemical Engineering Communication*. Tübitak Equal.

MİLLER, J.G.1972,. ;Stace B.C Laboratory methods in infrared spectroscopy p.82-182

MONASH, P. and G. PUGAZHENTHİ, 2009,. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. *Springer Science+Business Media, LLC* 2009. 15: 390–405.)

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

MORADI, O., H. MODARRES and M. NOROOZI, 2004. Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). Journal of Colloid and Interface Science, 271: 16-19.

MUNK, P. 2002. Introduction to macromolecular science p.415.

NURSEVİN, H. Ö., D. SARAYDIN, E. KARADAĞ, Y. ÇALDIRAN AND O. GÜVEN, 2003, Influence of some aromatic amino acid on the swelling behavior of acrylamide/maleic acid hydrogel, Polymer Bulletin 40, 575-581

ORLOV, E. 2005., Swelling of nonionic N-İsopropylacrylamide hydrogels in aqueous solutions 238: 87-94

OSADA and KHOKHLOV, 2001., Polymer gels and networks., p. 236

ÖZTÜRK, İ. 1999., Anaerobik biyoteknoloji ve atık su arıtımındaki uygulamalar, Su Vakfı Yayınları

PEPPAS, N.A. and N. M.FRANSON, 1983., The Swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers, Polymer Physics Edition., 21:983-997

PİŞKİN, E., 1987, Polimer teknolojisine giriş, Ankara Ofset A.Ş. İstanbul 199 s.

SAÇAK, M., 2002. Polimer kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.

SAÇAK, M., 2005. Polimer teknolojisi. Gazi Kitabevi, Ankara

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

SARAYDIN, D. and E. KARADAG, 1996. A comparasion of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic brown 1 binding system.

Turkish Journal of Chemistry, 20 (3): 234-243

SARAYDIN, D., E. KARADAG, and O. GÜVEN, 2000. Relationship between the swelling process and the releases of water soluble agrochemicals from radiation crosslinked acrylamide/itaconic acid copolymers. Polymer Bulletin, 45: 287-294.

SARAYDIN, D., E. KARADAG, N. SAHİNER and O. GÜVEN, 2002. Incorporation of malonic acid into acrylamide hydrogel by radiation technique and its effect on swelling behaviours. Journal of Materials Science, 37(15): 3217-3223.

SARAYDIN, D., E. KARADAG, Y. ISIKVER, N. SAHİNER and O. GÜVEN, 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. Journal of Macromolecular Science, Part; A\_Pure and Applied Chemistry, A41(4): 421-433.

SARIKAYA, Y., 1997. Fizikokimya. Gazi Kitapevi, 1164 s. Ankara

SİLVERSTEİN, R.M., G.C. BASSLERAND and T.C. MORRİLL, 1984,. Spectrometric İdentification of Organic Compounds, 3rd. Ed. P. 80-174

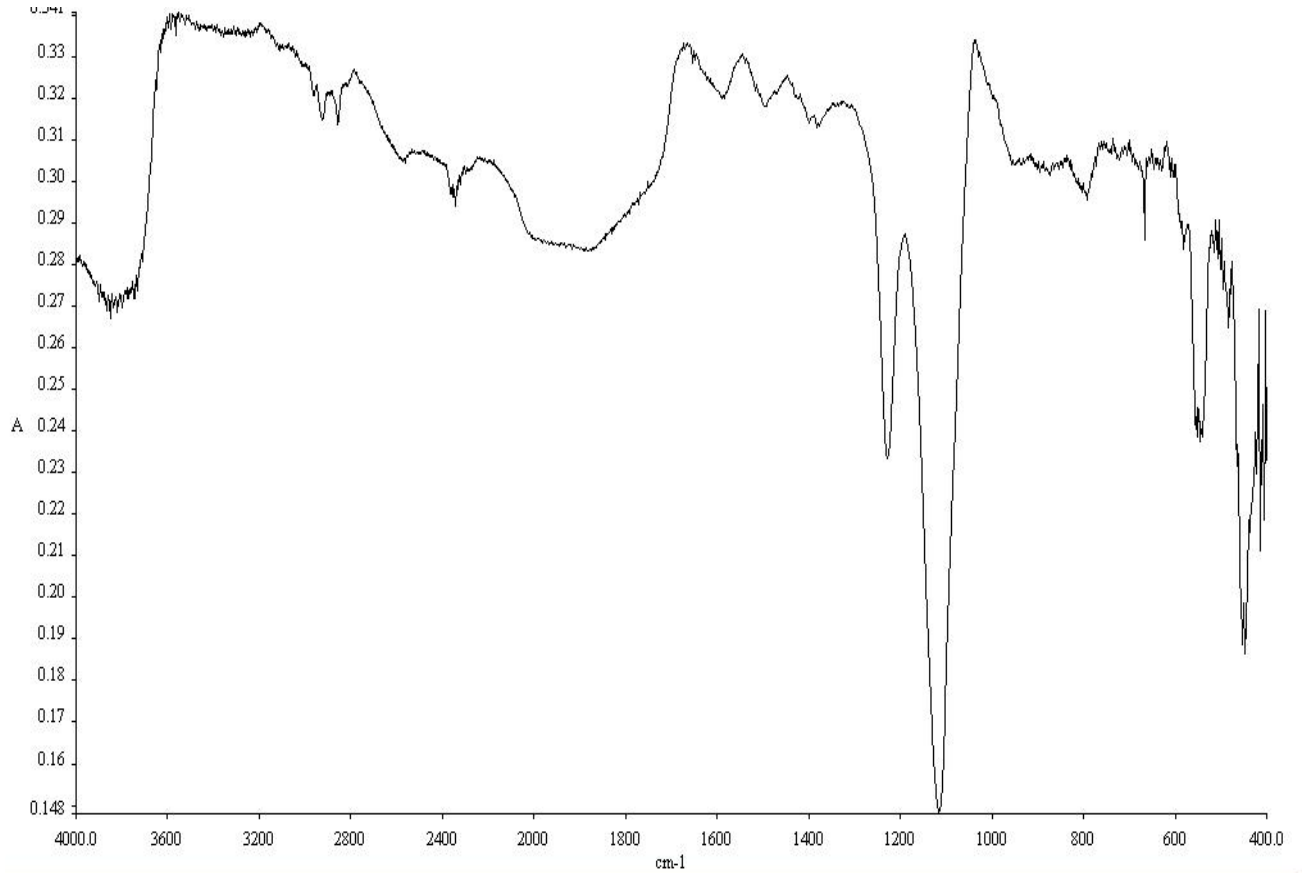
SKOOG, D.A. and J.J. LEARY, 1992. Principles of instrumental analysis. Saunders Collage Publishing.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

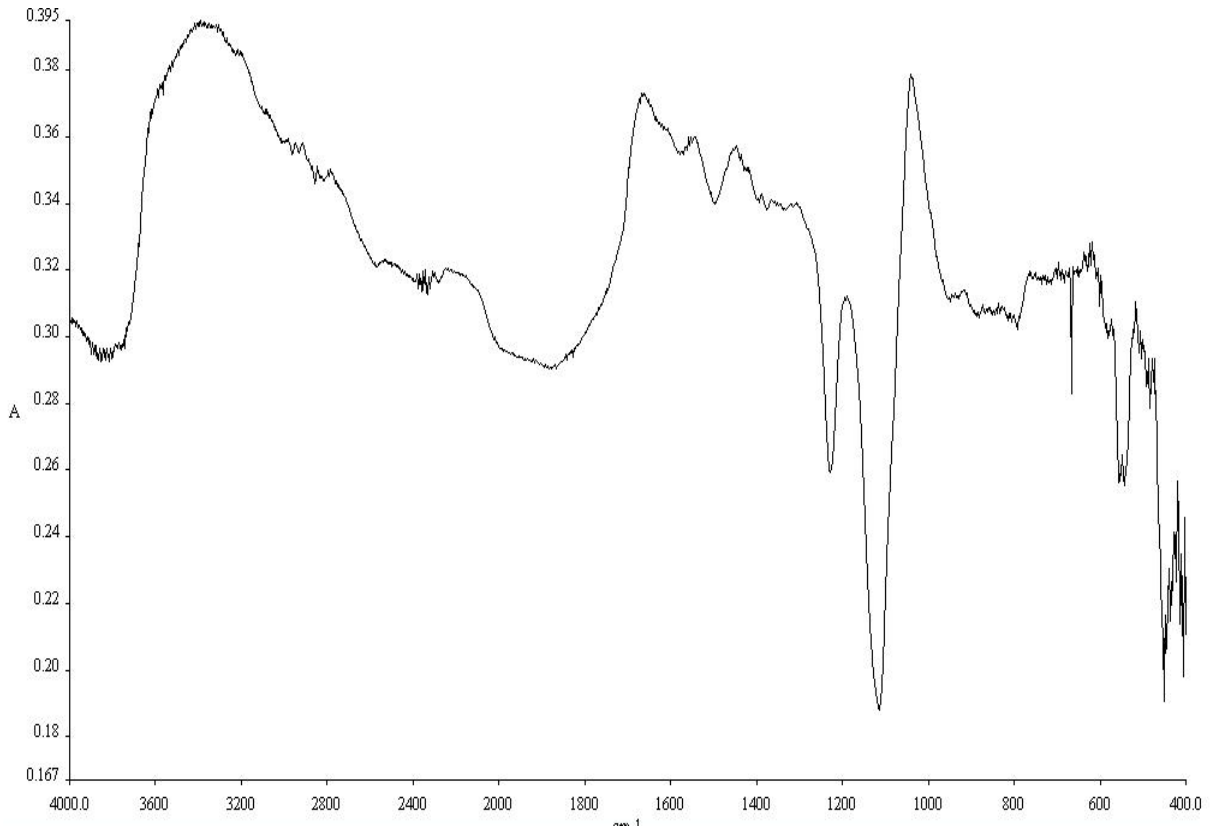
TÜMSEK, F, 2008,. Adsorpsiyon ve katı yüzeylerin karakterizasyonu yüksek lisans ders notları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.

TOTH, J. 2003., Adsorption Theory, modelling and analysis p. 1-20

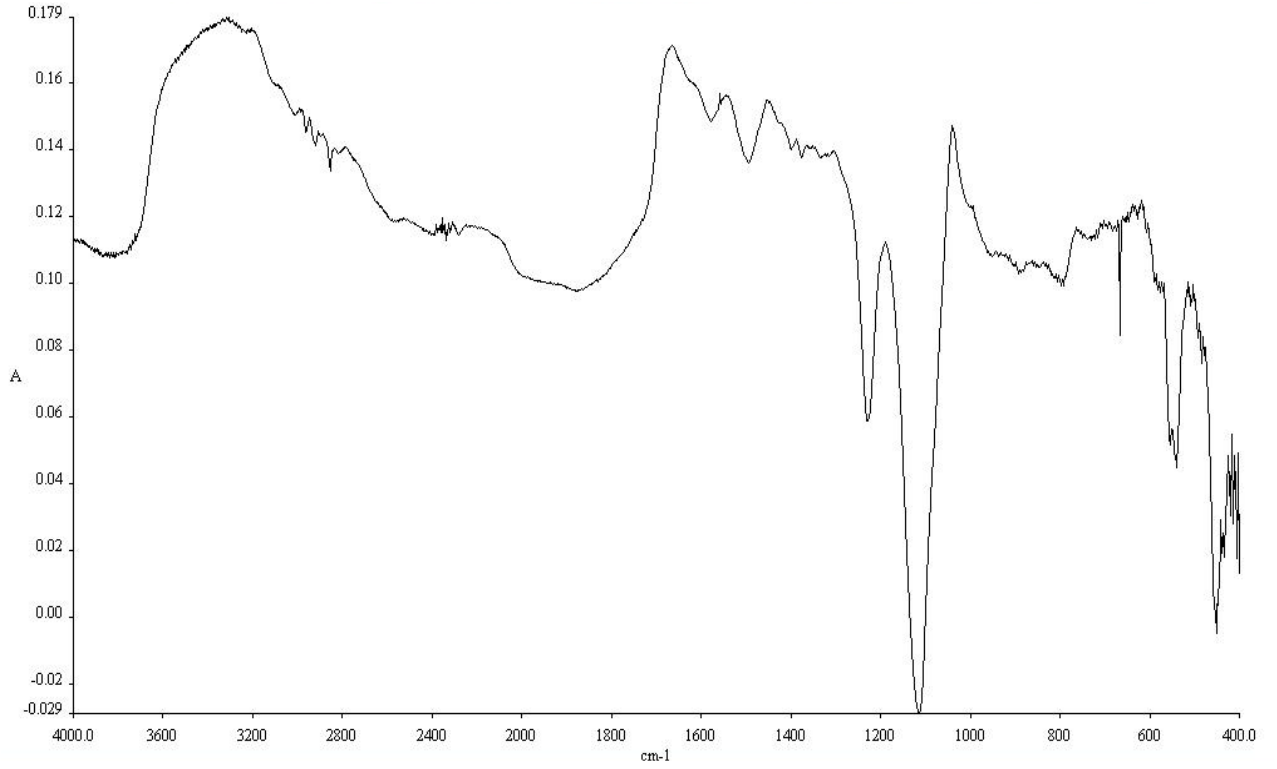
YANG, T. R., 2003., Adsorbents fundamentals and applications, p.8-13

**EKLER**

Şekil Ek- 1- CB<sub>1</sub> Polimerinin FT-IR spektrum görüntüsü



Şekil Ek- 2- CB<sub>2</sub> Polimerinin FT-IR spektrum görüntüsü



Şekil Ek- 3- CB<sub>3</sub> Polimerinin FT-IR spektrum görüntüsü