

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAKROİNİMER VARLIĞINDA YENİ HİDROJELLERİN
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU ve ATIK
SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILIP
GERİ KAZANIMLARINDA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS

Ömer Ferkan KEMİK

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Doç. Dr. Ufuk YILDIZ

KOCAELİ, 2009

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAKROİNİMER VARLIĞINDA YENİ HİDROJELLERİN
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU ve ATIK
SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILIP
GERİ KAZANIMLARINDA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Ferkan KEMİK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22 MAYIS 2009

Tezin Savunulduğu Tarih: 30 HAZİRAN 2009

**Tez Danışmanı
Doç.Dr. Ufuk YILDIZ**

(.....)

**Üye
Prof.Dr. Baki HAZER**

(.....)

**Üye
Yrd.Doç.Dr. Ümit KADİROĞLU**

(.....)

KOCAELİ, 2009.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Hidrojeller suyu absorblayan ama su içerisinde çözünmeyen üç boyutlu hidrofilik polimer ağlarıdır. Yumuşaklık, elastiklik ve sıvı tutma kapasiteleri hidrojelleri özgün materyaller yapar. Hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntem bir çapraz bağlayıcı kullanılmasıdır. Makroinimerler; çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve makromolekül özelliklerini bir arada barındıran yapılardır. Makroinimer varlığında sentezlenen N-vinilpirolidon homopolimer jelleri ve N-vinilpirolidon-*ko*-metilakrilat jelleri literatürde bulunmayan yeni sentezlenmiş jellerdir. Bu jellerin şişme özellikleri, çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlıkları belirlenerek karakterizasyonları yapılmış ve bunun yanı sıra elde edilen jellerin çinko(II), nikel(II), bakır(II), kadmiyum(II) metallerini bağlama özellikleri değişik pH'larda incelenerek aydınlatılmıştır.

Hidrojellerin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve metal bağlama özelliklerinin belirlenmesi konusunda çalışmamın başından sonuna kadar, benden desteğini bir an esirgemeyen ve deneyimi ile beni yönlendiren tez danışmanım Doç.Dr. Ufuk YILDIZ'a, atomik absorpsiyon spektrofotometresi sonuçlarını elde etmemde yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Ümit AY'a, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, beni bu günlere getiren aileme, tezime yaptıkları katkılarından dolayı Baybars KÖKSOY, Olcay KOCA, Arzu ERCAN'a ve tezimin gerçekleşmesinde TBAG 108T282 nolu projesiyle destek veren TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	v
KISALTMALAR	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1.GİRİŞ	1
2.POLİMERLEŞME VE ÇAPRAZ BAĞLANMA TEPKİMELERİ	2
2.1. Temel Kavramlar	2
2.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	4
2.2.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n)	5
2.2.2. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (M_w)	5
2.2.3. Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (M_v)	5
2.2.4. Molekül ağırlığı dağılımı	6
2.3. Polimerizasyon Tepkimeleri	8
2.3.1. Basamaklı polimerizasyon	8
2.3.2. Zincir polimerizasyonu	9
2.3.2.1. Radikalik zincir polimerizasyonu	10
2.3.2.2. Katyonik zincir polimerizasyonu	13
2.3.2.3. Anyonik polimerizasyon	13
2.3.2.4. Yaşayan zincir polimerizasyonu	14
2.4. Çapraz Bağlanma Tepkimeleri	15
2.5. Makroinimerler	17
2.5.1. Makroazoinimerlerin sentezi	19
2.5.1.1. Poliazoester sentezi	19
2.5.1.1.1. Azo-asit klorür yolu	19
2.5.1.1.2. Pinner sentezi	19
3. HİDROJELLER	21
3.1. Genel Kavramlar	21
3.1.2. pH duyarlı hidrojeller	25
3.1.3. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller	25
3.1.4. Elektriksel ve manyetik alan duyarlı jeller	27
4. MALZEME VE YÖNTEM	31
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
4.2. Kullanılan Çözücüler	31
4.3. Kullanılan Cihazlar	32
4.4. Yöntem	32
5. DENEYSEL KISIM	34
5.1. Makroinimer Sentezi:	34
5.1.1. 4,4'-Azobis (4-siyanopentanoil klorür) eldesi:	34
5.1.2. MIM-2V-400 hazırlanması:	35

5.2. Hidrojellerin Sentezi	36
5.2.1. PVP hidrojellerinin sentezi	36
5.2.2. P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin sentezi	36
5.2.3. % Jelleşmenin belirlenmesi	37
5.2.4. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin şişme oranlarının belirlenmesi.....	37
5.2.5. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin ağır metal adsorpsiyonunun belirlenmesi	37
5.2.6. Ağır metallerin geri kazanımı	38
5.2.7. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin rejenerasyon sonrası ağır metal adsorpsiyonunun belirlenmesi	38
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
6.1. Makroinimer'in Sentezlenmesi.....	39
6.2. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) Hidrojellerinin Sentezi.....	42
6.2.1. PVP hidrojellerinin sentezi	42
6.2.2. P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin sentezi	43
6.3. % Jelleşmenin Belirlenmesi.....	44
6.4. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) Hidrojellerinin Spektroskopik Karakterizasyonu	47
6.5. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) Hidrojellerinin Ağ Yapı Karakterizasyonu	48
6.6. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) Hidrojellerinin Şişme Oranlarının Belirlenmesi	50
6.7. PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) Hidrojellerinin Ağır Metal Adsorpsiyonu.....	55
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR	58
EKLER	63
ÖZGEÇMİŞ.....	140

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Rastgele kopolimer.....	2
Şekil 2.2: Ardışık kopolimer	2
Şekil 2.3: Blok kopolimer	3
Şekil 2.4: Aşı kopolimer	3
Şekil 2. 5: Polimerler de gözlenen zincir şekilleri.....	3
Şekil 2. 6: Bir polimerin GPC kolonunda ayrılması.....	7
Şekil 2. 7: Basamaklı polimerizasyonda olası monomer türleri.....	8
Şekil 2. 8: Vinil monomerinin farklı sistemler ile polimerizasyonu	9
Şekil 2. 9: Zincir polimerizasyonunun basamakları	10
Şekil 2. 10: Radikalik zincir polimerizasyonunun basamakları	12
Şekil 2. 11: Kimyasal jellerde çapraz bağlayıcının bağlanması.....	16
Şekil 2. 12: İyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlanma	17
Şekil 2. 13: Makroinimerin çapraz bağlanma mekanizması	18
Şekil 2. 14: Makroinimerlerin fonksiyonelliği	18
Şekil 2. 15: Azo-asit yoluyla PAE sentezi	19
Şekil 2. 16: Pinner senteziyle PAE eldesi	20
Şekil 2. 17: Makroazoinimer sentezinde kullanılan bazı vinil monomerleri	20
Şekil 3. 1: Hidrojellerin çapraz bağlı yapısı.....	21
Şekil 3. 2: Hidrojellerin ortam şartlarına göre faz dönüşümü	22
Şekil 3. 3: pH duyarlı hidrojellerin ortam pH 'ına göre tepkileri	25
Şekil 3. 4: Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde kullanılan bazı monomerler	26
Şekil 3. 5: Alt kritik çözünme sıcaklığında şişme oranının değişimi	27
Şekil 3. 6: Manyetik alana duyarlı hidrojellerle ilaç salınım kontrolü	28
Şekil 5. 1: 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) bileşiğinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 5. 2: MIM-2V-400 'ün eldesi	35
Şekil 6. 1: MIM-2V-400'ün GPC termogramı.....	39
Şekil 6. 2: MIM-2V-400 ¹ H NMR spektrumu	40
Şekil 6. 3: MIM-2V-400 IR Spektrumu.....	41
Şekil 6. 4: PVP hidrojellerinin genel yapısı	43
Şekil 6. 5: P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin genel yapısı	44
Şekil 6. 6: PVP hidrojellerinin jelleşme grafiği.....	46
Şekil 6. 7: P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin jelleşme grafiği.....	47
Şekil 6. 8: PVP hidrojelinin FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 6. 9: P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojelinin FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 6. 10: PVP hidrojellerinin % jelleşme-% şişme grafiği	52
Şekil 6. 11: P(MA- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin % jelleşme-% şişme grafiği	53

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 6.1: Sentezlenen PVP ve P(VP- <i>ko</i> -MA) hidrojellerinin bileşimi, jelleşme, şişme ve \bar{M}_c değerleri.....	54
--	----

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
AIBN	: Azobisizobütironitril
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
Cd^{2+}	: Kadmiyum (II) katyonu
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: Kadmiyum (II) nitrat tetra hidrat
Cu^{2+}	: Bakır (II) katyonu
$CuCl_2 \cdot 2 H_2O$: Bakır (II) klorür di hidrat
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
GTP	: Grup transfer polimerizasyonu
G.Y.T.E.	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
^1H-NMR	: Proton-nükleer magnetik rezonans
İ.T.Ü	: İstanbul Teknik Üniversitesi
KBr	: Potasyum bromür
MA	: Metil akrilat
Ni^{2+}	: Nikel (II) katyonu
$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$: Nikel (II) klorür hekza hidrat
NIPAAm	: N-izopropil akrilamid
PAA	: Poli akrilik asit
PVP	: Poli vinil pirolidon
PAE	: Poli azo ester
PEG	: Poli etilen glikol
P(VP- <i>ko</i> -MA)	: Poli(vinil pirolidon- <i>ko</i> -metil akrilat) kopolimeri
PNIPAAm	: Poli(N-izopropil akrilamid)
PVME	: Poli(vinilmetileter)
UV	: Ultraviyole
VP	: Vinil pirolidon
Zn	: Çinko atomu
$ZnCl_2 \cdot 2 H_2O$: Çinko (II) klorür di hidrat

**MAKROİNİMER VARLIĞINDA YENİ HİDROJELLERİN
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE ATIK SULARDAN AĞIR
METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILIP GERİ KAZANIMLARINDA
KULLANILMASI**

Ömer Ferkan KEMİK

Anahtar Kelimeler: Makroinimer, hidrojel, ağır metal adsorpsiyonu

Özet: Hidrojeller, oldukça geniş kullanım alanlarına sahip çapraz bağlı hidrofilik polimerlerdir. Su da yüksek oranda şişebilmeleri, difüzyon kontrolü, pH ve sıcaklık gibi ortam koşullarına göre şişme özelliklerinin değişebilmesi ve fonksiyonel gruplar yardımıyla ağır metal iyonlarını tutabilmeleri hidrojellerin su arıtma teknolojisindeki önemini artırmaktadır.

Makroinimer; makromonomer, makroçapraz bağlayıcı ve makrobaşlatıcıların özelliklerinin bir yapıda birleştiği makromoleküllerdir. Etkin çapraz bağlayıcı özelliklerinden dolayı çapraz bağlı polimerlerin eldesinde kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada; mevcut hidrojellerden daha yüksek miktarda metal bağlama kapasitesine sahip yeni hidrojeller makroinimer kullanılarak sentezlenmiştir. Bu amaçla, farklı oranlarda makroinimer varlığında ek başlatıcı içeren ve içermeyen poli N-vinil-2-pirolidon hidrojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Ek olarak, hidrojinin mekanik dayanımını artırmak amacıyla hidrofobik bileşen olarak metil akrilat kullanılmıştır. Kopolimer bileşiminin hidrojel üzerindeki etkisini incelemek amacıyla makroinimer derişimi sabit tutularak vinil pirolidon – metil akrilat oranı değiştirilmiştir. Tüm hidrojellerin ağ yapıları ve şişme özellikleri belirlenerek, farklı pH değerlerindeki sentetik atık sulardan Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} metallerini uzaklaştırma kapasiteleri araştırıldı.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF NOVEL HYDROGELS IN THE
PRESENCE OF MACROINIMER AND USAGE FOR REMOVAL AND
RECOVERY OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER**

Ömer Ferkan KEMİK

Keywords: Macroinimer, hydrogel, heavy metal adsorption

Abstract: Hydrogels, which are crosslinked hydrophilic polymers, are widely used in different areas. Due to their high swelling in water, ability to control the diffusion process, swelling response to changes in environmental conditions such as pH and temperature and also the capability to bind heavy metal ions through the functional groups, moreover these benefits increases the importance of hydrogels in water purification technology.

Macroinimer combines the properties of macromonomers, macrocrosslinkers and macroinitiator in a macromolecular structure. Due to their very effective crosslinker properties, macroinimers are used to obtain crosslinked polymers. In this study, new hydrogels which have higher metal ion binding capacity than existing hydrogels were synthesized by using macroinimers. For this purpose, poly N-vinyl-2-pyrrolidone hydrogels were synthesized via the free radical polymerization with different amounts of macroinimer in the absence and presence of any other initiator. In addition, methylacrylate was used as a hydrophobic component to improve the mechanical strength of hydrogel. The effect of the copolymer composition on the hydrogel efficiency was investigated by fixing macroinimer concentration and changing vinylpyrrolidone - methylacrylate ratio. The network structure and swelling properties of all hydrogels were determined and also heavy metal removal capacities of hydrogels has been investigated at different pH values from synthetic wastewater which has containing heavy metals such as Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} .

1.GİRİŞ

Polimerik jeller, gıda endüstrisinde, fotoğraf malzemesi yapımında, suni elyaf endüstrisi ile teknolojinin bazı alanlarında ve canlı organizmalarda çok büyük öneme sahip olan sistemlerdir [1]. Özellikle son yıllarda sanayi atıklarından ortaya çıkan çevre problemleri, temiz ve çevre dostu üretim veya saflaştırma yöntemlerini oldukça önemli kılmaktadır. Çevresel kirleticilerin en önemlilerinden biri de ağır metal iyonlarıdır. Çok düşük konsantrasyonlarda bile olsa ağır metal iyonlarının sudaki varlığı ekolojik problemlere neden olmaktadır, öyle ki bu iyonların sudan uzaklaştırılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Sudan bu tür iyonların uzaklaştırılması için çeşitli metot ve malzemeler kullanılmakla birlikte daha etkin yollar için yeni teknik ve malzemeleri geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir. Çapraz bağlı hidrofilik polimerler olan hidrojeller suların saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimer jelleri genellikle bir vinil grubu içeren monomer ile iki tane vinil grubu içeren başka bir monomerin serbest radikal mekanizması ile kopolimerleştirilmesi sonucu elde edilir [2]. Etkin çapraz bağlama özellikleri ve bunun yanında makromonomer ve makrobaşlatıcı özellikleri ile makroinimerler jel eldesinde kullanılan önemli bileşenlerdir [3,4].

Polivinilpirolidon jelleri, yüksek biyo uyumluluklarından dolayı ilaçlarda oldukça geniş kullanım alanı bulur. PVP'un bu özelliğinden faydalanılarak değişik metotlar yardımıyla ortam şartlarına tepki veren çevreye duyarlı hidrojeller elde edilmiştir [5-7].

Hidrojellerin sentezlenmesinde en yaygın metot olarak yüksek enerjili ışınlar kullanılmaktadır. Bu yüksek enerjili ışınların başında , γ -ışını, X-ışını ve ultraviyole ışın gelmektedir. Hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların özelliklerine göre farklı ışınlar farklı oranlarda kullanılarak değişik özelliklerde hidrojeller sentezlenmiştir [5,6,8,9].

2.POLİMERLEŞME VE ÇAPRAZ BAĞLANMA TEPKİMELERİ

2.1. Temel Kavramlar

Polimer, tanım olarak, küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan bu küçük, basit, kimyasal birime tekrarlayan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir [10].

Polimer zincirleri tek bir monomerden oluşan polimerler homopolimer olarak adlandırılırlar. İki ya da daha fazla monomerin polimer zinciri üzerinde bulunduğu polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar.

Kopolimeri oluşturan monomerlerin polimer zinciri üzerindeki dizilişine göre dört tür kopolimer vardır:

Rastgele kopolimer: Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca rastgele sıralanmasıyla oluşur.



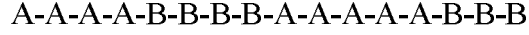
Şekil 2.1: Rastgele kopolimer

Ardışık kopolimer: Monomer birimlerinin polimer zinciri boyunca ardı ardına sıralanmasıyla oluşur.



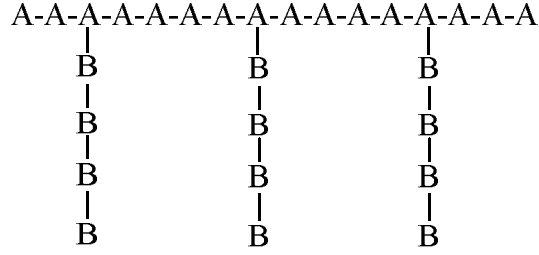
Şekil 2.2: Ardışık kopolimer

Blok kopolimer: Farklı monomerlerden oluşmuş iki homopolimer zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşur [10].



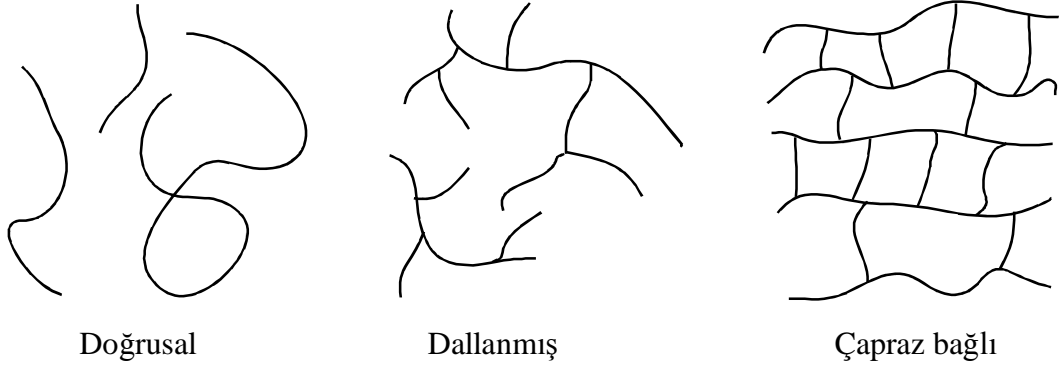
Şekil 2.3: Blok kopolimer

Aşı kopolimer: Bir polimer zincirine farklı kimyasal yapıdaki başka bir polimer zincirinin yan dal olarak bağlanmasıyla oluşur [11].



Şekil 2.4: Aşı kopolimer

Hem homopolimerler hemde kopolimerler, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar Şekil 2.5' te gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Polimerler de gözlenen zincir şekilleri

Doğrusal polimer: Ana zincirleri üzerinde yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Polimerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler.

Dallanmış polimer: Polimer ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Yan dalların boyları

birbirlerinden farklı olabilir ve üzerlerinde başka dallarda olabilir. Doğrusal polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler.

Çapraz bağlı polimer: Farklı polimer zincirlerinin değişik zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşur. Bu tür polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer oluşumuna neden olur. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, sadece uygun çözücülerde şişerler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme oranı azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ yapılı) polimer çözücülerden etkilenmez [11]. Ağ-yapılı polimerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir.

2.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin kütlelerinin büyüklüğü, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler mekanik kuvvet belirtisi göstermediğinden şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılmaz [11]. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda bir değişme görülmez [12]. Polimerler uzun zincirler halindedir ve çok büyük kütlede dirler. Aynı polimere ait olan dev moleküllerin büyüklükleri birbirinden farklıdır, yani disperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Aynı polimer molekülünün farklı örneklerinde ortalama mol kütlesi farklı olduğu gibi ayrı ayrı zincirlerin molekül ağırlığı dağılımı da farklıdır [11].

Polimerlerin mol kütleleri farklı yöntemlerle bulunabilir. Kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütlesi türü de o adla adlandırılır.

2.2.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması (\overline{M}_n)

Bir polimer örneğindeki molekül kütlelerinin matematiksel ortalamasıdır. Molekül ağırlığı sayı ortalaması ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin (osmotik basınç, ebülyometri, kriyoskopi gibi) izlenmesiyle bulunur. Polimer örneğinin toplam kütlelerinin, toplam molekül sayısına bölünmesiyle bulunur [11-13].

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

2.2.2. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (\overline{M}_w)

Işık saçılması ve sedimentasyon gibi fiziksel yöntemlerle belirlenir. Işık saçılması yönteminde bir polimer örneği üzerine ışık gönderilir ve çözeltinin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle bu yöntem polimerin molekül ağırlığı ağırlık ortalamasını verir [11-13].

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.2)$$

2.2.3. Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (\overline{M}_v)

Polimer çözeltilerinin viskozite ölçümleri izlenerek mol kütlelerine geçilir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi çözeltideki taneciklerin sayı ve kütlesi yanında polimer türü, çözücü türü, sıcaklık, hidrostatik basınç gibi faktörlerden etkilenir [11-13].

Viskozite molekül ağırlığı:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2.3)$$

bağıntısıyla bulunur. Bağıntındaki a , zincir şekline göre değişen ve 0,5-0,9 arasında değerler alan bir sabittir. Bu durumda $M_v < M_w$ olur. M_v nin sayısal büyüklüğü M_n ve M_w arasındadır ve M_w ye daha yakındır. a sabiti 1 olduğunda, $M_w = M_n = M_v$ olur. Ancak polimerlerde tam bir homojenlik söz konusu olmadığından, $M_w > M_v > M_n$ dir. M_w/M_n oranı heterojenlik indisi olarak tanımlanır [11-13].

2.2.4. Molekül ağırlığı dağılımı

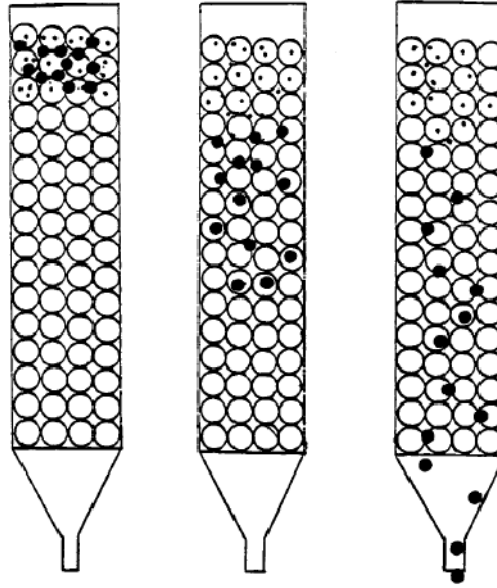
Polimerlerin önemli fiziksel özelliklerini, onların ortalama molekül ağırlığı dağılımı da etkiler. Örneğin, polimerlerin işlenebilirliği, film yapma yeteneği, mekanik özellikleri molekül ağırlığı dağılımına çok bağlıdır. Bir polimer örneğinde bulunan molekül ağırlığı dağılımının genişliği heterojenlik indisi ile verilir ve HI ile gösterilir.

$$HI = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (2.4)$$

Polimer örneğini tümüyle karakterize edebilmek için molekül ağırlığı dağılımının ayrıntılı bir biçimde bilinmesi gerekir. Polimer sentezi sırasında molekül büyüklüğü kontrol edilemez ve polimerizasyon ortamında sentezde kullanılan yöntemle bağlı olarak farklı büyüklüklerde zincirler oluşur. Bu nedenle polimerlerin karakterizasyonu açısından molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi çok daha yararlı bilgiler sağlar [13].

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesinde çeşitli metotlar mevcuttur. Kullanılan en yaygın metot ise jel geçirgenlik kromatografisidir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerler için bir ayırma metodudur ve ortalama molekül ağırlıklarını belirlemeye yardımcı olur. Düşük molekül ağırlıklıdan çok yüksek molekül ağırlıklı polimerlere uygulanabilirliği GPC'yi oldukça önemli kılmaktadır. Kullanılan jel türüne bağlı olarak geniş bir çözücü ve polimer yelpazesine uygulanabilir. GPC, rutin polimer karakterizasyonu ve kalite kontrol, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin ve küçük moleküllerin karakterizasyonunda ve özellikle de molekül ağırlığı dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

GPC de polimer molekülleri, sabit faza ve jel partiküllerinin gözeneklerine tutunma yetenekleri farklı olduğundan boyutlarına ya da hidrodinamik hacimlerine göre ayrılır. Numune hareketli faz ile kolon boyunca ilerlerken, büyük moleküller sabit fazdaki gözeneklere hemen hemen hiç takılmaz, oysa küçük moleküller sabit fazdaki gözeneklere daha fazla takılır. Küçük moleküllerin sabit fazdaki gözeneklere daha fazla takılması bu moleküllerin sabit fazda daha uzun süre kalmasına neden olur. Bu nedenle de kolondan alınma süreleri daha geçtir.



Şekil 2.6: Bir polimerin GPC kolonunda ayrılması

GPC de polimerin molekül ağırlığını belirlemek için çözücü içerisindeki derişimin sürekli gözlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli detektörler kullanılmaktadır. Kullanılan detektörler kırılma indisi, UV absorbanı, IR absorbanı gibi parametreleri ölçmektedir. Polimer konsantrasyonu ile doğrudan alakalı olduğundan dolayı konsantrasyon detektörlerinin yüksek hassaslığa sahip olması gerekmektedir. Polimer konsantrasyonunu gözlemede kullanılan en yaygın detektör diferansiyel refraktometredir. Detektörün polimer konsantrasyonuna tepkisi molekül ağırlığı çok düşük olan polimerler hariç polimerin molekül ağırlığına bağlı değildir. Belirgin UV absorbanına sahip polimerle absorban vermeyen çözücü için uygun olan ve kullanılan en hassas detektör UV fotometresidir. Bu detektör akış

dalgalanmalarından, akış hızından ve sıcaklık değişimlerinden önemsiz derecede etkilenir.

Kopolimerleri karakterize ederken iki detektör serisi gerekmektedir (refraktometre ile beraber UV ya da IR detektörü gibi). IR detektörü yüksek sıcaklıkta polialkenlerin tespitinde tercih edilmektedir. Bunun nedeni referans çizgisinin refraktometre detektörününkinden daha az gürültü ve sapmaya sahip olmasıdır [14].

2.3. Polimerizasyon Tepkimeleri

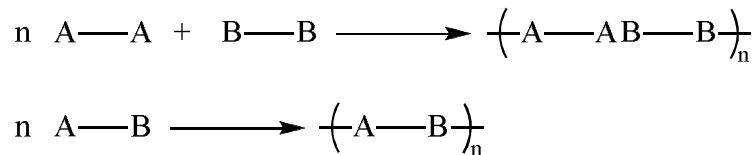
Polimerlerin sentezlenmesinde farklı tepkimelerden yararlanır ve bu tepkimeleri sınıflandırma açısından en uygunu reaksiyon kinetiklerine göre sınıflandırmaktır. Bu şekilde sınıflandırıldıklarında;

Basamaklı polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu olarak ikiye ayrılırlar.

2.3.1. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyonda polimerleşme tepkimesi hidroksil-karboksil grubu veya izosiyanat-hidroksil gibi iki farklı fonksiyonel grup arasında gerçekleşir. Tüm basamaklı polimerleşme tepkimeleri kullanılan monomer türüne bağlı olarak ikiye ayrılır. Bunlardan ilki çok fonksiyonlu veya çift fonksiyonlu 2 farklı monomer gerektirir; diğeri ise tek monomer üzerinde iki farklı fonksiyonel grubun bulunmasını gerektirir.



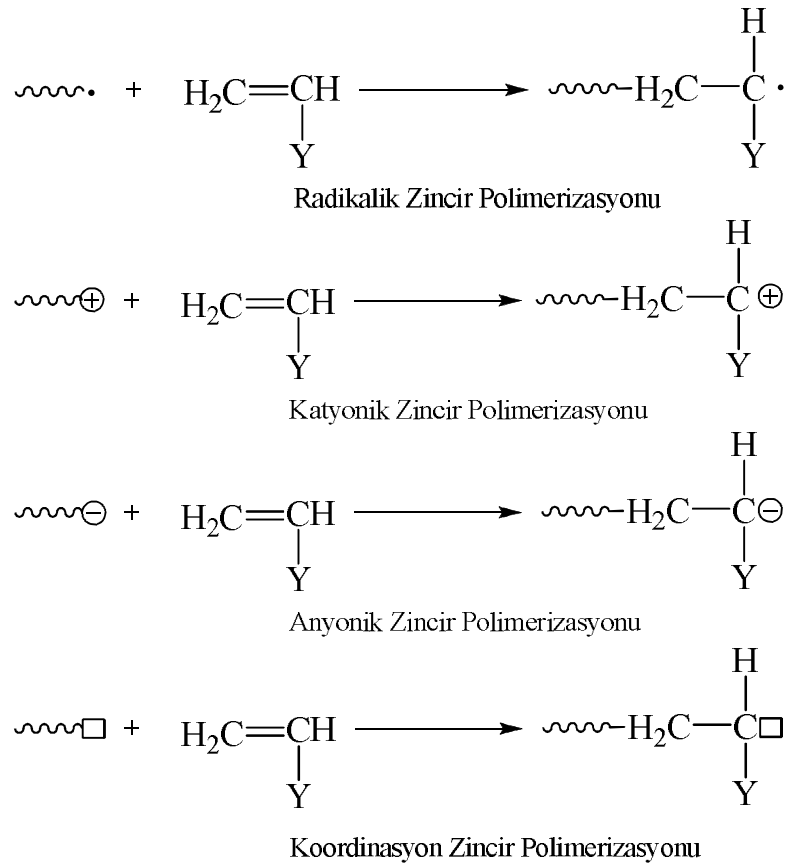
Şekil 2.7: Basamaklı polimerizasyonda olası monomer türleri

Basamaklı polimerizasyonda öncelikle monomerler birleşerek dimerleri, dimerler birleşerek trimerleri oluşturur ve reaksiyon bu şekilde adım adım devam ederek

polimerin zincir boyu uzar. Basamaklı polimerizasyon ayrıca kondenzasyon polimerizasyonu olarak anılır. Bunun nedeni genellikle monomerlerin fonksiyonel gruplarının reaksiyona girmesiyle küçük bir molekül çıkmasıdır.

2.3.2. Zincir polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirlerine bağlanarak polimer zincirini meydana getirirler. Zincir polimerizasyonu radikalik sistemler üzerinden yürüdüğü gibi aynı zamanda katyonik, anyonik ve kompleks koordinasyon sistemlerinin üzerinden de yürüebilir. Şekil 2.8.' de bir vinil monomerinin farklı sistemler üzerinden polimerizasyonu gösterilmiştir.

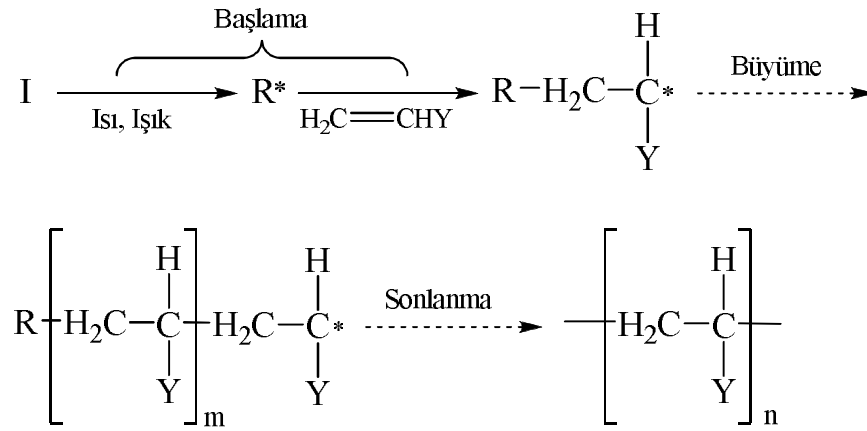


Şekil 2.8: Vinil monomerinin farklı sistemler ile polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun en önemli özelliklerinden biri, polimerizasyon süresi boyunca monomerden polimere dönüşümün artmasına rağmen polimerin molekül ağırlığının hemen hemen hiç değişmeden kalmasıdır.

Gerek teorik çalışmalarda gerekse ticari polimerizasyon çalışmalarında polimerizasyonu başlatmak için radikal üretmede yaygın olarak ısıyla homolitik olarak ayrışan başlatıcılar kullanılmaktadır. Başlatıcı olarak kullanılabilen bileşik türleri sınırlıdır. Bunun nedenlerinden bir tanesi, başlatıcı bileşiklerin dissosiyasyon enerjilerinin genellikle 25-30 kcal/mol değerleri arasında sınırlandırılmasıdır. Bu değerlerin altında ya da üstünde bir dissosiyasyon enerjisine sahip bileşikler çok yavaş veya çok hızlı ayrışacaklardır. İstenilen dissosiyasyon enerjisine sahip bileşik sınıfı yalnız birkaç tane olup bunlar: O-O, S-S, N-O bağı içeren bileşiklerdir [13].

Zincir polimerizasyonu genel olarak üç ayrı aşamadan meydana gelir. Bu aşamalar, başlama, büyüme, sonlanmadır.



Şekil 2.9: Zincir polimerizasyonunun basamakları

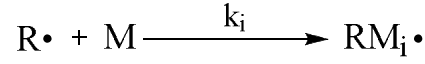
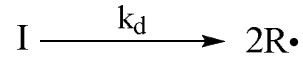
2.3.2.1. Radikalik zincir polimerizasyonu

Radikalik zincir polimerizasyonunda reaksiyon radikaller üzerinden başlar ve zincirlerin büyümesinde radikaller üzerinden gerçekleşir. Polimerizasyonunun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında kimyasal veya fiziksel yollarla serbest radikallerin oluşturulması gereklidir. Radikalik

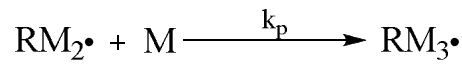
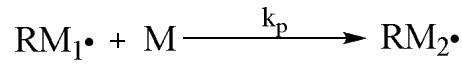
polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da sisteme dışarıdan eklenen başlatıcılar olabilir. Başlatıcılar, ısıyla ya da kendiliğinden parçalanarak radikal oluşturan kararsız bileşiklerdir. Isıl olarak bozunmayla radikal oluşturan ve yaygın olarak kullanılan bileşiklere örnek olarak inorganik ya da organik peroksitler (hidrojen peroksit, benzoil peroksit vb.), azo bileşikleri (2,2'-Azobisisobütironitril vb.), redoks başlatıcılar (potasyum persülfat) örnek verilebilir [11].

Radikalik zincir polimerizasyonunda zincirler her bir monomer molekülünün tepkimeye katılması ile bir radikal birimi kadar uzar. Büyümekte olan radikal, monomer molekülünü bağlama yeteneğini kaybedene dek, yani sonlanma meydana gelinceye kadar kendi radikal karakterini korur. Yüksek tepkime verme yeteneğine sahip radikallerin uzaması sonsuza kadar devam edemez. Bu radikaller, hem birbirleri ile hem de ortamda bulunan diğer maddelerle etkileşerek radikalik özelliği olmayan polimer moleküllerini meydana getirirler [1].

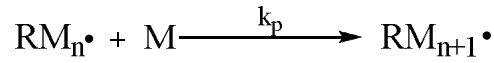
Başlama



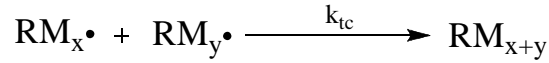
Büyüme



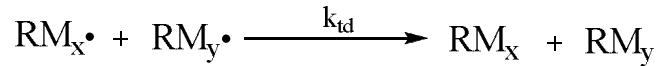
⋮



Birleşerek Sonlanma



Orantısız Sonlanma



Zincir Transfer Reaksiyonları



Şekil 2.10: Radikalik zincir polimerizasyonunun basamakları

2.3.2.2. Katyonik zincir polimerizasyonu

Katyonik polimerizasyon artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Stiren, N-vinil karbozol, α -metilstiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler genelde bu yöntemle polimerleşirler [11].

Katyonik polimerizasyonda da radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri geçerlidir. Katyonik polimerizasyonda başlama kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir. Çoğalma basamağı monomer moleküllerinin ardarda katyon-karşı iyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Polar olmayan çözücülerde, büyüme merkezi olan katyonların çevresinde karşı iyonlar bulunmakta ve reaksiyon iyonik formda gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıkta yürütülen katyonik polimerizasyonda zincir transfer tepkimeleri önemsizdir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Zincir transferi oda sıcaklığı yakınlarında hızlanır ve anlam kazanır. Bu yöntem yük içeren polimerin monomere ve çözeltiliye proton vererek ucunda çift bağ meydana getirmesi ve ölü polimere çevrilmesinden oluşmaktadır. Katyonik polimerizasyonda gözlenen önemli transfer tepkimesi büyümekte olan katyonik aktif merkez ucundaki katalizör/kokatalizör kompleksinin monomere aktarımıdır. Katyonik polimerizasyonda çoğalan polimer zinciri ile ilgili sonlanma reaksiyonunun birinci mertebede reaksiyon olduğu bilinir. Bu protonun büyüyen polimerden ayrılması ve zıt yüklere bağlanması yani anyonların tekrar birleşmesi ile açıklanabilir [11].

2.3.2.3. Anyonik polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metilmetakrilat, etilakrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Anyonik polimerizasyon tepkimeleri başlama, çoğalma, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve sonlanma olmadığı varsayılır.

Anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur. Anyonik polimerizasyonu başlatmada değişik kimyasal maddelerden veya iyonlaştırıcı ışınlar gibi etkenlerden faydalanılır [11].

Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma reaksiyonu bulunmadığından elde edilen polimer bazı koşullarda, hep aynı büyüklükteki polimerlerden oluşur (monodispers, $M_n = M_w$). Başlama reaksiyonu yeterince hızlıysa bütün aktif merkezler aynı zamanda çoğalmaya başlayacaktır. Bu durumda bütün moleküllerin büyüklükleri birbirine yakın olur [12].

2.3.2.4. Yaşayan zincir polimerizasyonu

Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde en önemli proseslerden biri olan serbest radikal polimerizasyonu toplam polimer üretiminde sınırlı bir kullanım alanı bulmuştur. Bunun nedeni zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının sebep olduğu makromoleküler mimari kontrolsüzlüğüdür.

Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiditeye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü/yaşayan sisteme çevrilerek, yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır.

Kontrollü/Yaşayan polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de polimerizasyonun devamı söz konusu olmaktadır. Bu kontrollü/yaşayan özellik mükemmel yapıları kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla beraber, bununla tahmin edilebilir molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler de elde edilebilmektedir. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonlarda, iyi tanımlanmış blok ve grafit kopolimerlerin

yanında tarak ve makro halkalı polimerler ile sonu fonksiyonel grup içeren polimerler de sentezlenebilmektedir [15].

Kontrollü/yaşayan terimi ilk olarak 1950'lerde, yan reaksiyonların olmadığı anyonik polimerizasyonları açıklayan Szwarc tarafından tanıtılmıştır. Szwarc'in yaptığı bu buluşla beraber kontrollü/yaşayan polimerizasyon alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir.

Bir sistemin yaşayan olabilmesi için, başlangıç basamağının ilerleme basamağından çok daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği takdirde, oluşacak zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olmaktadır. Klasik kontrollü/yaşayan polimerizasyonlar, genellikle bir başlatıcı ve monomer gerektirirken kontrollü/yaşayan katyonik, atom transfer polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonu (GTP), katalizör olarak ekstra bir reaktif gerektirmektedir.

Başlıca kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri, kontrollü/yaşayan anyonik, kontrollü/yaşayan katyonik, oksianyonik, atom transfer polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonundan (GTP) oluşmaktadır [15].

2.4. Çapraz Bağlanma Tepkimeleri

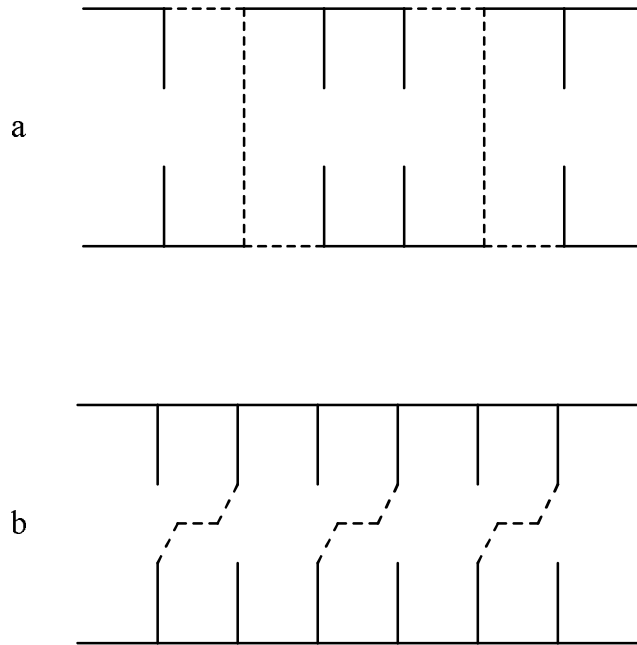
Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlarla bağlanması ile oluşan polimerler çapraz bağlı polimerler olarak bilinirler.

Çapraz bağlanma reaksiyonları ticari açıdan oldukça büyük önem teşkil eder. Bunun başlıca sebebi, çapraz bağlı polimerlerin fiziksel etkilere ve değişen ortam şartlarına karşı gösterdikleri yüksek kararlılıktır [12]. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler jel olarak tanımlanır [16]. Jellenmenin başladığı noktaya “jelleşme noktası” adı verilir. Jel içerisinde çapraz bağlı sonsuz bir ağ şebekesi bulunan polimerlerdir. Jeller tek bir molekül olarak düşünülebilir [12].

Jel yapıları çapraz bağ oluşumuna göre, kimyasal ve fiziksel jel olmak üzere ikiye ayrılır.

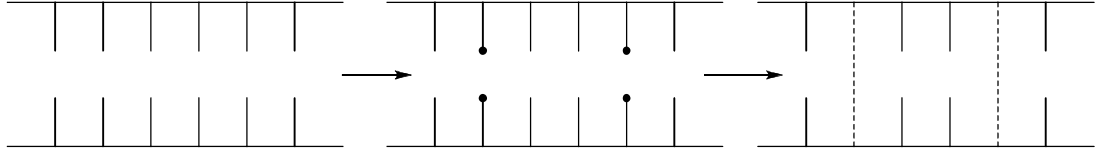
Kimyasal jeller: Zincirler arası çapraz bağlanmanın kovalent bağlar ile gerçekleştiği jellerdir ve sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile tekrar çözünmemeleri nedeniyle tersinmez jeller olarak da adlandırılırlar.

Kimyasal jellerin hazırlanmasında bir çapraz bağlayıcı kullanıldığında çapraz bağlanma tepkimesi iki şekilde olabilir. Bunlardan ilki çapraz bağlayıcının polimer zincirinde yer alması, ikincisi ise oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Şekil 2.11.a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılan çapraz bağlayıcılar; N,N'-metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propan triakrilat ve trimetilol propan trimetakrilat gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcı maddelerdir. Şekil 2.11.b tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde ise glutaraldehit, glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır [16].



Şekil 2.11: Kimyasal jellerde çapraz bağlayıcının bağlanması

Çapraz bağlanma, iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlayıcı kullanmaksızın gerçekleşebilmektedir. İyonlaştırıcı ışınlar suda veya havada bazı molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromagnetik yayımdır.

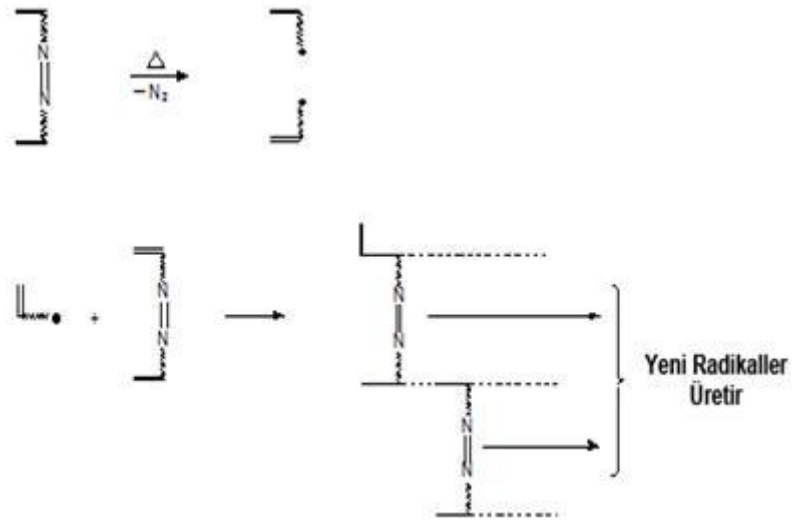


Şekil 2.12: İyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlanma

Fiziksel jeller: Polimer zincirlerinin arasındaki 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 jellerdir. Fiziksel jeller sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışları nedeniyle fiziksel jeller tersinir jeller olarak da adlandırılırlar [16].

2.5. Makroinimerler

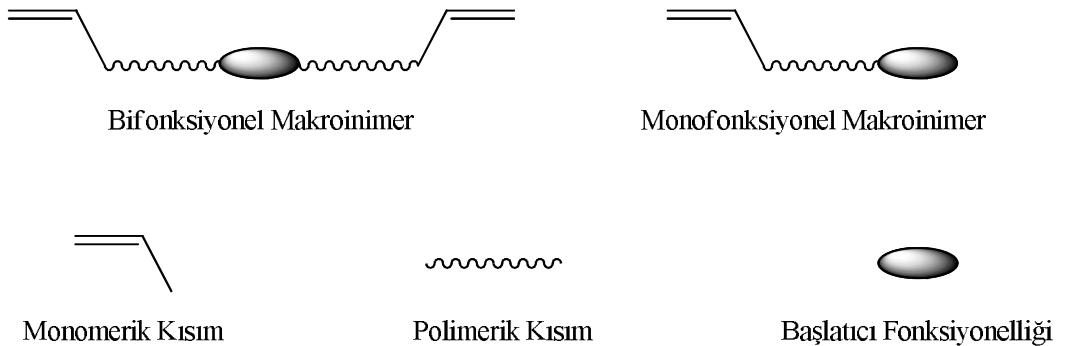
Makroinimerler; makromerlerin, makroçapraz bağlayıcıların ve makrobaşlatıcıların özelliklerini tek bir yapıda toplanmış halidir. Makroinimer kelimesi macromolecular – initiator – monomer kelimelerinin kısaltılmış şeklidir ve makroinimer, polimerizasyonda monomer ve başlatıcı özelliklerini aynı anda taşıyan makromolekül olarak tanımlanır. Makroinimerler, makroazoinimerler ve makroperoksiinimerler olmak üzere iki sınıfta incelenebilirler. Makroazoinimerler, vinil ve azo gruplarının her ikisinin birden polietilen bloklarına katılımıyla meydana gelirler. Hem makroazoinimerler hemde makroperoksiinimerler termal olarak homopolimerleşebilir ya da bir vinil monomeriyle kopolimerleşebilirler. Her iki durumda da çapraz bağlı ya da graft kopolimerler oluşur. Artan makroinimer derişimleri ve daha uzun polimerizasyon süresi çapraz bağlanma üzerine etkilidir [3,4,17-20].



Şekil 2.13: Makroinimerin çapraz bağlanma mekanizması

Makroinimerler çeşitli türdeki fonksiyonel graft kopolimerlerin ve özel polimer dispersiyonlarının sentezinde önemli bir yere sahiptir. Makroinimerlerin dispersiyonlarda kullanılabilmesindeki en büyük özelliği, hidrofilik ve başlatıcı gruplarını polimerizasyon ortamına taşımasıdır [21]. Makroinimerlerin hidrofilik özelliğini kazandıran polietilenoksit (PEO) segmentlerinin polar çözücüler ile güçlü hidrojen bağları yapabilmesi, makroinimer varlığında sentezlenmiş olan çapraz bağlı polimerlerin şişme kapasitelerini artırmaktadır.

Makroinimerler barındırdıkları vinil grubu sayısına göre monofonksiyonel ve bifonksiyonel olmak üzere ikiye ayrılırlar.



Şekil 2.14: Makroinimerlerin fonksiyonelliği

2.5.1. Makroazoinimerlerin sentezi

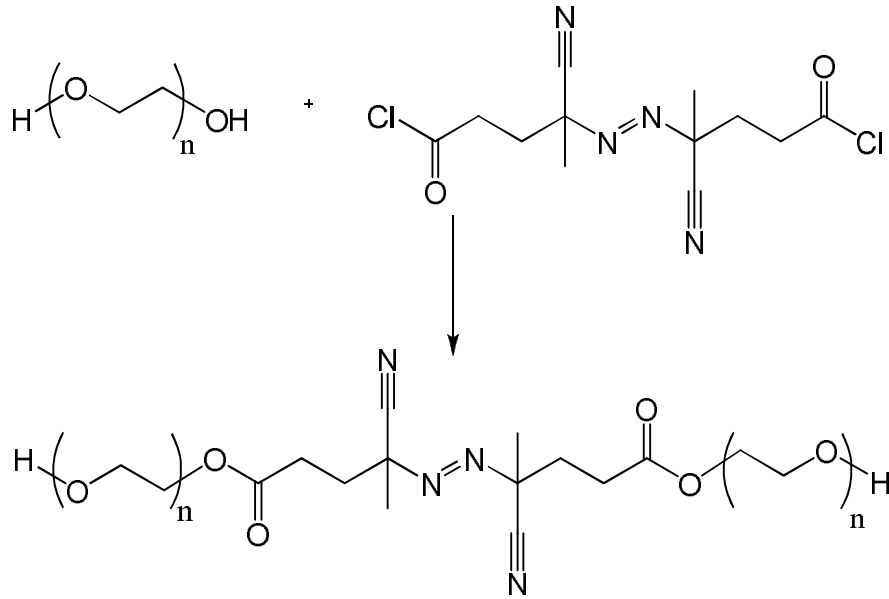
Makroazoinimerler, hidroksil uçlu poliazoesterlerin (PAE) fonksiyonlu vinil monomerleri ile reaksiyonlarıyla meydana gelirler. Dolayısıyla makroazoinimerlerin sentezi; PAE sentezi ve PAE'in vinillendirilmesi olmak üzere iki basamakta verilir [12].

2.5.1.1. Poliazoester sentezi

PAE'in sentezi iki yolla gerçekleştirilebilir.

2.5.1.1.1. Azo-asit klorür yolu

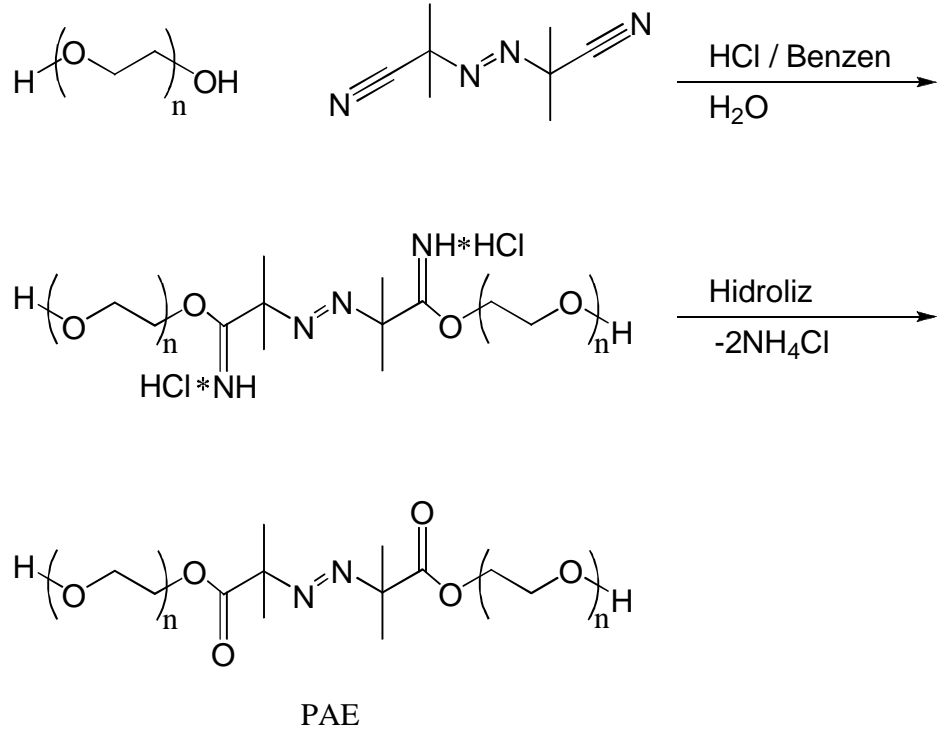
Trietil amin varlığında, polietilen glikol (PEG) ile 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoil klorür)'ün reaksiyonuyla elde edilir [12].



Şekil 2.15: Azo-asit yoluyla PAE sentezi

2.5.1.1.2. Pinner sentezi

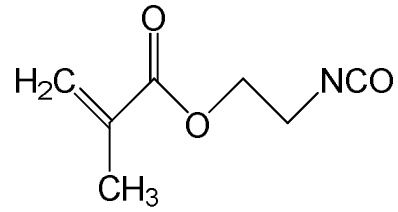
Hidroklorik asit varlığında nitrillerin alkollerle reaksiyonu sonucunda iminoester hidroklorür'ün oluşumu ve bunun da esterlere hidrolizi'ne dayanır [12].



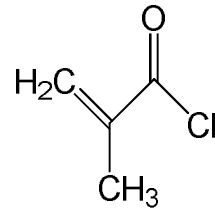
Şekil 2.16: Pinner senteziyle PAE eldesi

PAE'lerin vinillendirilmesinde kullanılan bazı vinil monomerleri Şekil 2.17' de verilmiştir [12].

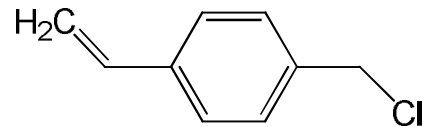
2-izosiyonato etil metakrilat



Metakriloil klorür



p-vinil benzil klorür

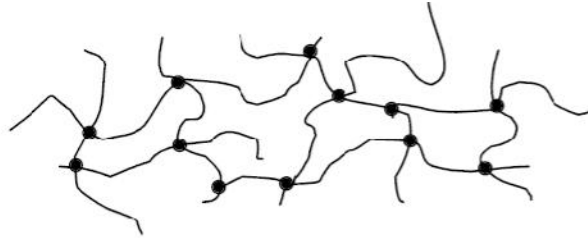


Şekil 2.17: Makroazoinimer sentezinde kullanılan bazı vinil monomerleri

3. HİDROJELLER

3.1. Genel Kavramlar

Su veya sulu çözeltilerle temas ettiğinde kendi kuru ağırlığının birkaç yüz katı kadar şişerek yüksek miktarda su tutma kapasitesine sahip, üç boyutlu çapraz bağlı hidrofilik homopolimer ya da kopolimer ağları hidrojel olarak adlandırılır. Hidrojeller kovalent ya da iyonik bağlar ile çapraz bağlanmış yapılar olduklarından dolayı suda çözünmezler. Bir hidrojinin çapraz bağlı yapısı Şekil 3.1' de verilmiştir [5,22-24].



Şekil 3.1: Hidrojellerin çapraz bağlı yapısı

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral, iyonik ve ikiye geçmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karbonil, karboksil, amin, amid ve sülfonil gibi polar ve hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip su sever grupların bulunması gerekir. Bağlı duruma geçen suyla birlikte jelin hacmiyle beraber kütlesi artar ve böylece jel şişmeye başlar. Jelin yapısında bulunan su sever grupların artması, jelin şişme derecesinin artmasına neden olur.

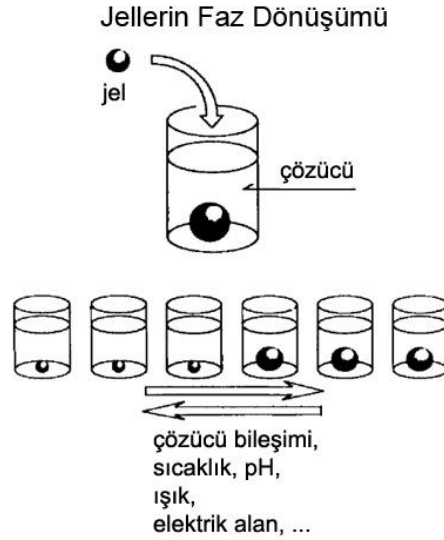
Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır:

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

Ara yüzey suyu: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan sudur ve sıkıca bağlı değildir.

Serbest (kütle) su: Bir bağ olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır [25].

Hidrojellerin şişme davranışı, zincir uzamasını kısıtlayan kauçuk elastisite serbest enerjisi ve ağ yapıya su absorpsiyonunu teşvik eden, suyla polimer ağının karışma serbest enerjileri arasındaki dengeyle açıklanabilir. Hidrojelin şişmesi, mekanik özellikler ve ağ yapısı ile doğrudan ilişkilidir ve bu özellikler kullanılan monomerin bileşimi ve tipi, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve kullanılan radyasyon yoğunluğu ile değişmektedir. Ayrıca sıcaklık, pH, şişme ortamı ve çözücünün türü şişme davranışları üzerinde etkilidir [26].



Şekil 3.2: Hidrojellerin ortam şartlarına göre faz dönüşümü

Hidrojellerin yumuşaklıkları, esneklikleri ve sıvı tutma kapasiteleri onları özel materyaller yapar. Toplumlar zenginleşip kalabalıklaştıkça ve gittikçe doğal kaynakların sınırsız olmadığını anladıkça daha kaliteli ve çok fonksiyonel kullanım özellikleri istenmiştir ve gereklidir. Çeşitli endüstri kollarında yumuşak ve hassas materyaller, bazı sert mekaniksel özellikteki materyallerin yerini almaktadır.

Çapraz bağlanma yüzünden, her bir polimerin çeşitli özellikleri makroskopik boyutlarda belirginleşir. Jellerin faz geçişi, moleküler etkileşimlerin altında yatan

gerçek prensipleri, mevcut sentetik ve biyolojik polimerleri tanımak için oldukça önemli bir olaydır. Polimer ağlarının hacmi sıcaklık, çözücü bileşimi, mekanik gerilim, elektrik alan, ışık etkisi gibi çevresel etkilerle değişebilir [16]. Bu özellikler hidrojeller için kimyasal, medikal, tarımsal, elektrik ve diğer endüstri alanlarında kullanımın kapılarını sonuna kadar açmıştır. Hidrojeller sıvı benzeri özellikler gösteren ilginç materyallerdir. Sıvı benzeri özellikler, jellerin büyük kısmının su olmasının sonucudur. Örneğin; çoğu modern yara bandajları yaklaşık %91 su ve %7 pNVP içerir. Diğer taraftan kesme modülüne kadar şeklini korur. Bu taraflar jellerin katı doğasını sergiler. Ek olarak bu sıvı benzeri ve katı benzeri taraflar, hidrojelin hacminin bin kattan fazla değişebilmesini sağlar.

Hidrojel, üç boyutlu ağ yapısına sahip bir su taşıyıcı olarak görülebilir. Kuru haldeyken jel katı bir materyaldir. Bununla birlikte jel, çözücü eklendiğinde denge şişme derecesine ulaşana kadar şişer. Çözücü molekülleri üç boyutlu ağ yapının içerisinde tutulur.

Hidrojellerin diğer ilginç yönü, jelin tek polimer molekülü olabilmesidir. Burada tek polimer molekülünden kasıt, tüm monomer birimlerinin birbirine bağlanması ve makroskopik ölçülerde büyük molekül oluşturmasıdır.

Hidrojellerin teknolojik uygulamalarında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Kullan at tipi bebek bezleri ve hijyenik mendiller süper su absorplayıcı olarak jelleri kullanır. Hidrojellerin pek çok çeşidi biyomateryal ve iç organların fonksiyonlarına destek için vücut içerisine nakledilerek kullanım alanı bulur. Sıcaklık ve/veya pH duyarlı jeller insan vücudunda ilaç taşıma için geliştirilmiştir. Jellerin etrafında sıcaklık veya pH değişimine tepki olarak jeller vücutta belirli bir bölgede ilacı yavaş yavaş veya aniden salar.

Hidrojeller kovalent çapraz bağlı ağlar şeklinde olduğundan kimyasal jeller olarak da adlandırılırlar. Polimer-su etkileşimi ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak denge şişme değerlerine ulaşırlar. Bu nedenle, ağlar moleküler karışıklıkla ve/veya iyonik, hidrofobik etkileşim, H-bağı kuvvetlerini içeren ikincil kuvvetler yardımıyla bir arada tutuluyorsa tersinir veya fiziksel jeller olarak adlandırılırlar. Tüm bu

etkileşimler tersinirdir, fiziksel koşullar ve uygulama gerilimi değiştirilerek bozulabilir. Ek olarak hidrojeller iki kategoriye ayrılabilir.

Sıradan hidrojeller suda şişebilen ancak çözünmeyen az oranda çapraz bağlı hidrofilik polimerlerdir. Genellikle yüksüzdürler ve pH, sıcaklık, elektrik alan, ışık veya diğer etkilerle şişme değerlerinde büyük değişimler olmaz.

Duyarlı hidrojeller; pH, sıcaklık, elektrik alan, ışık veya diğer etkilerdeki küçük değişimlere karşı büyük hacim değişiklikleri sergilemeleri dışında sıradan hidrojellerle aynıdır. Genellikle önemli hidrofobik bileşen içerirler, yüklü veya yüksüz olabilirler, pH' a karşı duyarlı gruplar içerebilirler.

Hidrojeller genellikle homojen değildir ve yığın olarak adlandırılan yüksek çapraz bağlı düşük şişme gösteren alanlar ile az çapraz bağlı yüksek şişme gösteren alanların karışımı şeklindedirler. Bazı durumlarda, jel oluşumunun çözücü bileşimi ve konsantrasyonuna bağlı olması faz ayrışmasını meydana getirebilir ve su dolu boşluklar veya makro gözenekler oluşur. Ek olarak ağ kusurları genellikle serbest zincir uçlarında bulunur ve ağın esnekliğine katkıda bulunmaz, çapraz bağlayıcı ajanların toplandığı yerlerde yüksek oranda çapraz bağ yoğunluğunun olduğu bölgelerin oluşumu görülür, zincir düğümleri ve dolaşıklıkları ağ elastikliğine kalıcı katkıda bulunmaz.

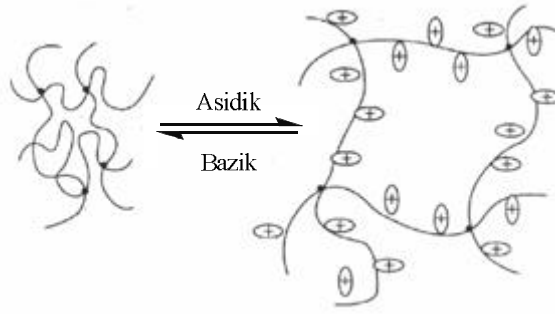
Hidrojel su absorplamaya başladığı zaman, su molekülleri ilk önce en polar, iyonlaşabilen ve H-bağı yapabilen hidrofilik grupları hidratize eder. Buna bağlı su denir. Bu gruplar hidratize olduktan sonra zincirler uzamaya başlar ve hidrofobik gruplar su moleküllerini sıkıştırır ve hidrofobik etkilerle etkileşime girerek bu grupların çevresinde bir tür bağlanma oluşur. Buna ara yüzey suyu denir. Bunun yanı sıra serbest su denilen ve mevcut makro gözenekleri dolduran su mevcuttur.

Osmotik basınç nedeniyle şişme elastik geri çekme kuvvetlerine karşı devam eder. En sonunda denge şişme seviyesine ulaşılır. Hidrojelin makroskopik boşluklarına dolan suyun miktarı ve karakteri küçük moleküllerin hidrojel içerisine absorpsiyonu ve difüzyonunu tanımlar. Özellikle, ortalama gözenek boyutu, gözenek boyutu dağılımı ve gözenekler arası bağlantılar küçük moleküllerin hidrojel içerisine girmesi

veya çıkması için önemli etkenlerdir. Bu etkenler en fazla ağın bileşimi ve çapraz bağ yoğunluğundan etkilenirler. Küçük moleküllerin boyutu ve şekli görece hidrofilik ve hidrofobik karakterleri ve küçük molekülleri hidratize edecek su moleküllerinin bulunması hidrojelin herhangi bir kısmına küçük moleküllerin geçişine hükmeden önemli faktörlerdir.

3.1.2. pH duyarlı hidrojeller

Akrilik asit (AA) ve metakrilik asit (MAA) polimerleri ortam pH'ına yüksek tepki göstermeleriyle birlikte şişme davranışlarına bağlı olarak salınım kontrolü yetenekleri gösterirler.



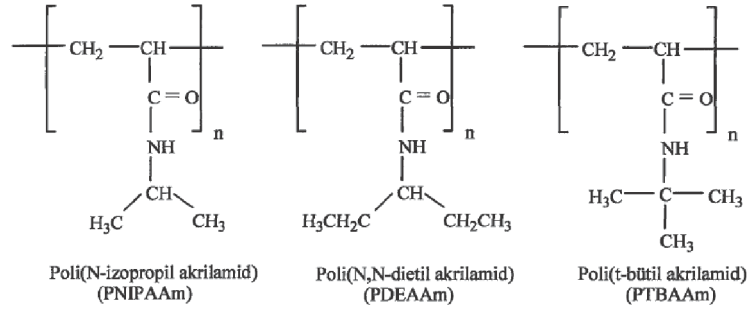
Şekil 3.3: pH duyarlı hidrojellerin ortam pH 'ına göre tepkileri

İki farklı grup olan metil grubu ve karboksilik asit grupları karbon zincirinin kenarlarında bulunur. Yüksek pH değerlerinde karboksilik asit grupları iyonlaşarak itme kuvveti meydana getirir ve çapraz bağlı poli metakrilik asit ağlarını genişletir. Asidik çözeltilerde ise karboksilik asit grupları iyonlaşmaz ve ağ yapısı büzülmüş halde bulunur.

3.1.3. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller

Sıcaklık, hidrojelin hassaslığına göre şişme oranları üzerine etki eder. Pozitif termal hassaslığa sahip hidrojellerde artan sıcaklıkla beraber şişme dereceleri artar, negatif termal hassaslığa sahip hidrojellerde ise artan sıcaklıkla beraber şişme derecelerinde

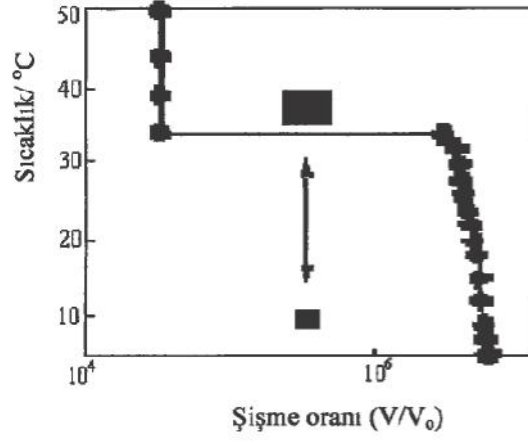
azalma görülür. Jel yapısında bulunan monomer birimleri ile çözücü arasında ki ilgi bu geçişlere büyük ölçüde etki eder. Negatif termal hassas jeller N-metakrilamid, N,N-dimetilakrilamid ve N-izopropil akrilamid gibi monomerleri hidrofobik süstitüent olarak içerirler [16].



Şekil 3.4: Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde kullanılan bazı monomerler

PNIPAAm'in şişme davranışı alt kritik çözünme sıcaklığı (LCST) ile karakterize edilmiştir. LCST; polimer çözeltisinin, sıcaklığın artmasıyla çözünebilir halden çözünmez hale geçtiği kritik sıcaklık olarak tanımlanabilir. Çapraz bağlı hidrojel durumunda ise LCST şişme-büzülme işlemindeki faz değişim sıcaklığını belirtir. Saf PNIPAAm jelinin LCST değeri 32 °C dir. Bunun anlamı, PNIPAAm jelleri 32 °C den düşük sıcaklıklarda şişer 32 °C den yüksek sıcaklıklarda büzülür şeklindedir.

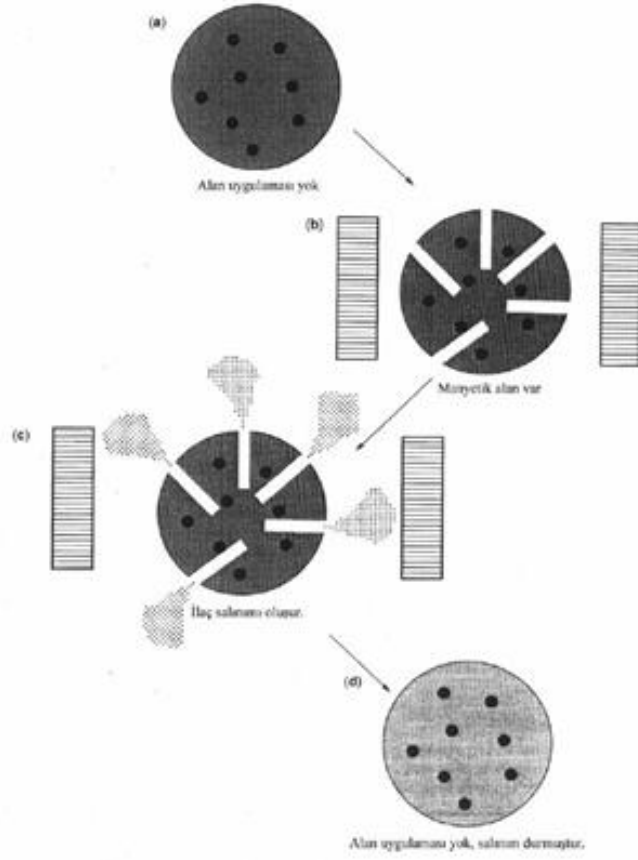
PNIPAAm'in LCST değeri akrilamid, akrilik asit, alkil metakrilatlar ve vinil iminodiasetik asit gibi monomerlerle kopolimerleştirilerek modifiye edilebilir [27]. Yapılan bu modifiyeler ile sadece LCST değerinin modifikasyonu değil, yapıya eklenen çeşitli fonksiyonel gruplar ile kontrollü salınım, enzim taşınımı gibi biyomedikal ve çeşitli teknik uygulamalar için uygun polimerler sentezlenebilir [27,28].



Şekil 3.5: Alt kritik çözünme sıcaklığında şişme oranının değişimi

3.1.4. Elektriksel ve manyetik alan duyarlı jeller

Elektriksel alan altında şişme-büzülme davranışı gösteren jeller kimyasal vanaların temelini oluşturmaktadır. Bu tür uygulamalar için jel, gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanarak kenarlarından bir desteğe tutturulur. Jel büzüldüğünde, zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman ise, gözenekler büzülür ve akış durur. Akım değeri değiştirilerek gözenek boyutu kontrol edilebilmekte ve böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır. Bu tür sistemler, değişik boyutlardaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında ve ilaç salınımında kullanılmaktadır.



Şekil 3.6: Manyetik alana duyarlı hidrojellerle ilaç salınım kontrolü

Şekil 3.6’da manyetik olarak kontrol edilen bir sistemden ilaç salınımı şematik olarak gösterilmiştir. İlk olarak manyetik alan bulunmadığında (a) ilaç salınımı oluşmaz. Manyetik alan bulunduğunda (b) gözenekler açılır ve gözeneklerden ilaç salınımı oluşur (c). Manyetik alan kapatıldığında (d) ilaç salınımı durur.

Yeni geliştirilen bazı jel içerisinde bulunan ferromanyetik malzeme sayesinde manyetik bir alanda ısınırken, manyetik alan kaldırıldığında soğuyarak başlangıç haline dönmektedir. Bu tür jellerin, vücut içine yerleştirilebilen ilaç salım sistemlerinde, yapay kas gibi uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Son zamanlarda üzerinde en çok durulan akıllı polimerler poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAAm) ve poli(vinilmetileter) (PVME)' dir. Her iki polimer de sıcaklık duyarlı jellerdir. Poliakrilik asit (PAA) ve türevlerinin de polielektrolit olmaları nedeniyle pH ve iyonik şiddet duyarlı jeller olduğu bilinmektedir [16].

3.2. Hidrojellerin Bazı Uygulamaları

Son yıllarda biyomedikal ve ilaç taşınmasında kullanılabilecek çeşitli hidrojeller sentezlenmiştir. Örneğin, B₁₂ vitamininin vücut içerisinde kontrollü salınımı amaçlı pH duyarlı hidrojeller sentezlenmiştir [29]. Sentetik ve doğal polimerlerin karışımı, biyoyumluluk ve daha iyi mekanik özelliklere sahip materyaller elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu amaçla PVP-κ-karragenan hidrojelleri yaraların iyileşme sürecinde kullanılabilecek özellikler sergilemiştir [30]. Bassil ve arkadaşları tarafından biyoyumlu ancak biyolojik olarak bozunuma uğramayan PAAm hidrojelleri serbest radikal mekanizması kullanılarak sentezlenmiş ve bunların yapay kas ve yapay biyolojik sensör olarak kullanıma uygunlukları araştırılmıştır [31]. PAAm hidrojellerinin yüksek oranda şişebilmeleri ticari açıdan kullanım alanlarının yaygınlaşmalarını sağlamıştır. Bu amaçla mikro gözeneklere sahip PAAm esaslı hidrojelleri sentezlenerek potansiyel kullanım alanları araştırılarak mevcut süper absorbanlarla karşılaştırılmıştır. Mikro gözeneklere sahip hidrojellerin hızlı şişme yetenekleri onların bebek bezi endüstrisinde; yüksek oranda su tutabilmeleri de tarım endüstrisinde kullanımlarının yolunu açmıştır [32]. Petrol ürünlerinden suyun uzaklaştırılması amacıyla pek çok absorbanlar kullanılmaktadır. Hidrojellerin yüksek su tutma kapasitesi ve mekanik dayanımları nedeniyle bu tür uygulamalar açısından kullanılabilirliği araştırılmıştır [33].

Dünya sağlık örgütüne göre, en önemli derecede kaygı verici metal atomları, nikel, krom, bakır, kurşun, civa ve çinkodur [34]. Bakır, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metaller yakın mesafedeki kaynaklarından hava yoluyla taşınarak göllerde ve derelerde birikmektedir. Bu metaller, elektrokaplamadan, deri tabakhanelerinden, pigmentlerden, hurdalıklardan, maden alanlarından ve endüstriyel atıklardan sulara karışmaktadır. Özellikle elektrokaplama atıkları çeşitli sayıda ağır metali barındırmaktadır. Bakır, kurşun, kadmiyum ve civa gibi ağır metaller biyolojik olarak parçalanamamakta ve insan vücudunda ve diğer canlı organizmalarda birikerek çeşitli hastalıklara ve düzensizliklere neden olmaktadır [35]. Ağır metallerden özellikle bakır ve kadmiyum, sudaki yaşam için toksik olduğu kadar insan sağlığı için de tehlikelidir. Su içerisindeki kadmiyum miktarı insanların tüketimi için izin verilebilen üst sınır olan 0.01 mg/L düzeyinin üzerine çıktığında

oldukça toksiktir. Bakır, insan vücudunda yüksek derişimlerde bulunduğunda karaciğer ve böbrek hasarlarına neden olabilmektedir. Ekonomik, çevresel ve sağlıksal nedenlerden dolayı atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanımı büyük önem kazanmıştır. Çözünmüş metal iyonlarının kimyasal arıtımı, ultrafiltrasyon veya kimyasal arıtmayla kombinasyonu gibi geleneksel arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon, yasal kirlilik limitlerinin karşılanmasında yetersiz kalmaktadır. Adsorpsiyon, endüstriyel atıklardan kaynaklı ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için etkin ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Aktif karbon, mineral oksitler, iyon değiştirici reçineler kullanılan adsorbanlardan bazılarıdır. Ağır metallerin uzaklaştırılmasında ucuz maliyet ve güvenli metotların gereksinimi, kompleks oluşturabilen ve iyon değişimi gerçekleştirebilen polimerik malzemelerin geliştirilmesine olan ilgiyi artırmıştır [34,36]. Kompleks oluşturan polimerik adsorbanlar genellikle, bir veya daha fazla N, S, O, P gibi elektron verici atomlar içeren ve metallerle koordinasyon oluşturabilen polimerlerdir. Hidrojeller, yapılarında kompleks yapabilen amit, amin, karboksilik asit ve amonyum gibi gruplar barındırabilmektedir. Özellikle yapısında azot donör merkezleri içeren polimerler geçiş metalleri için yüksek oranda spesifiktir. Nadir bulunan metallerin kazanımı için spesifik fonksiyonel gruplar içeren, toksik ve radyoaktif elementlerin uzaklaştırılması için kompleks yapabilen hidrojeller mevcuttur. Bu tür hidrojeller hidrometalürji ve su arıtma işlemlerinde özellikle kimyasal, hidrolitik ve termal stabilitelerinden dolayı ve ağır metallere karşı seçici davranabilen özelliklerinden dolayı gelecek vaad eden materyallerdir [8,9,23,37-40].

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4,4'-azobis (4-siyanopentanoik asit); FLUKA A.G. ürünü idi, 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezinde kullanıldı, PCl_5 ; MERCK ürünü idi, 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezinde kullanıldı. PEG 400; FLUKA A.G ürünü idi, MIM-2V-400 sentezinde kullanıldı, 4-vinilbenzil klorür; SIGMA ALDRICH ürünü idi, MIM-2V-400 sentezinde kullanıldı. NaOH; MERCK ürünü idi, MIM-2V-400 sentezinde ve metal çözeltilerinin pH'larının ayarlamasında kullanıldı. $NaHCO_3$; MERCK ürünü idi, MIM-2V-400 sentezinde nötralleştirme için kullanıldı, HCl; Riedel-de-Haën ürünü idi, poliazo-bis-4-vinilbenzil eter-400 sentezinde nötralleştirme için ve metal çözeltilerinin pH'larının ayarlamasında kullanıldı, Na_2SO_4 ; MERCK ürünü idi, MIM-2V-400 sentezinde kurutma için kullanıldı. N-vinil-2-pirolidon; MERCK ürünü idi, hidrojenlerin sentezinde monomer olarak kullanıldı, metil akrilat; MERCK ürünü idi, hidrojenlerin sentezinde monomer olarak kullanıldı. AIBN; MERCK ürünü idi, hidrojenlerin sentezinde ek başlatıcı olarak kullanıldı. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ MERCK ürünü idi, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ MERCK ürünü idi, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ JT BAKER ürünü idi, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ MERCK ürünü idi; ağır metal iyonlarını içeren çözeltilerin hazırlanmasında kullanıldı, HNO_3 ; Riedel-de Haën, ağır metal iyonlarının geri kazanımında kullanıldı.

4.2. Kullanılan Çözücüler

Benzen; Riedel-de-Haën ürünü idi, MIM-2V-400 eldesinde 4,4'-azobis (4-siyanopentanoik asit), 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür), 4-vinilbenzil klorür bileşiklerinin çözücüsü olarak kullanıldı. Petrol eteri; Riedel-de-Haën ürünü idi, 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) eldesinde kristallendirme ve yıkama işlemleri için kullanıldı, dietileter; FERAK GmbH, MIM-2V-400 sentezinde sentezinde yıkama işlemi için kullanıldı.

4.3. Kullanılan Cihazlar

SHIMADZU FT-IR 8201: Sentezlenen makroinimer, kullanılan monomer ve polimerlerin önemli fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

BUCHI Rotary Evaporatör: Makroinimerden çözücü uzaklaştırmada kullanılmıştır.

NÜVE EV 018 Vakum etüvü: Makroinimerin ve hidrojellerin kurutulmasında kullanılmıştır.

AGILENT 1100 GPC: Makroinimerin ortalama molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılmıştır.

BRUKER 250 MHz AC Aspect 3000 NMR: Makroinimerin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

PERKIN ELMER AANALYST 800 AAS: Ağır metal iyonlarının bağlanma miktarlarının tayininde kullanıldı.

IKA-WERKE Magnetik karıştırıcı: Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

HANNA pH211 pH Metre: Şişme deneylerinde ve metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan deiyonize suyun pH ayarında kullanılmıştır.

SCALTEC Hassas terazi: Gerekli tüm tartımların alınmasında kullanıldı.

METTLER TOLEDO XS 205 Density Meter: P(VP-*ko*-MA) hidrojellinin yoğunluğunun belirlenmesinde kullanıldı.

4.4. Yöntem

Bütün ara ürünler ve hidrojeller Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fiziko Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlendi.

Çalışılan örneklerin FTIR spektrumları, KBr disk hazırlanarak Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Enstrümental Analiz Laboratuvarında bulunan Shimadzu FT-IR 8201 spektrometre ile oda sıcaklığında 4000-400cm⁻¹ aralığında kaydedildi. IR spektrometrenin çözünürlüğü 4cm⁻¹ dir ve scan sayısı 20 dir.

Elde edilen makroinimerin karakterizasyonunun yapılması amacıyla ¹H-NMR analizi İ.T.Ü. NMR laboratuvarında BRUKER 250 MHz AC Aspect 3000 spektrometresinde yapıldı. GPC analizi G.Y.T.E. HPLC laboratuvarında Agilent

1100 'de Waters styragel HR 4E (Efektiv molekül ağırlığı aralığı: 50-100.000) ve HR 5E (Efektiv molekül ağırlığı aralığı: 2000-4000000) kolonları kullanılarak yapıldı.

Sentezlenen hidrojellerin şişme deneyleri ve metal adsorpsiyon deneyleri Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fiziko Kimya Araştırma Laboratuvarında yapıldı.

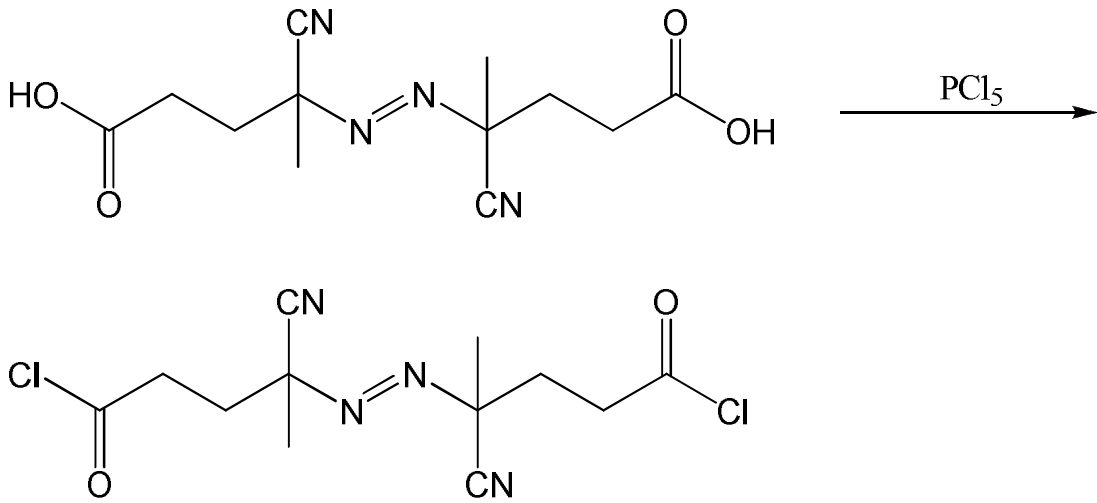
5. DENEYSEL KISIM

5.1. Makroinimer Sentezi:

Uygun mol oranlarında 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür), PEG 400 ve 4-vinil benzil klorürün reaksiyonuyla elde edildi.

5.1.1. 4,4'-Azobis (4-siyanopentanoil klorür) eldesi:

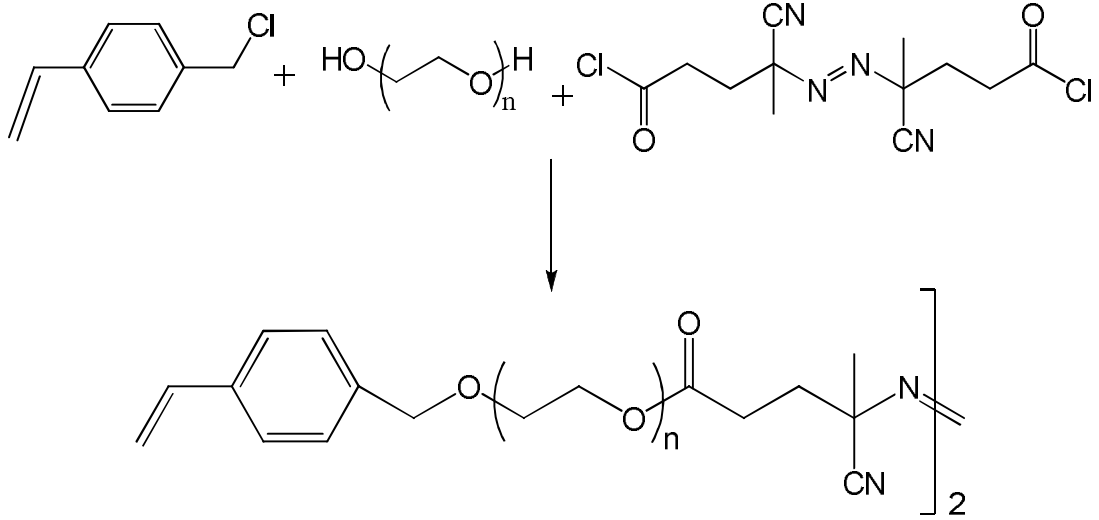
250 ml'lik bir balona 10 g 4,4'-azobis (4-siyanopentanoik asit) ve 120 ml benzen konularak magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 60 dakika karıştırıldı. Sonra her 45 dakikada bir, 2 spatül kadar PCl_5 ilave edildi. Sistemin sıcaklığı aralıklarla 35-40 C'ye kadar ısıtıldı ve gaz çıkışı gözlemlendi. İlave edilen toplam PCl_5 miktarı 14 g kadardı. İlaveler bittikten sonra, sistem kendi halinde 30 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra rotary evaporatörde çözücü uçuruldu ve 6 ml $CHCl_3$ ilave edilip petrol eterinde kristallendirildi. Sonra cam kroze ile vakumda süzme işlemi yapıldı. Çökelek iki kez 10 ml'lik kısımlar halinde petrol eteri ile yıkandıktan sonra çökelek bu kez de petrol eteri ile 10 ml'lik kısımlar halinde üç kez yıkandı. Çok açık sarı renkteki çökelek vakum altındaki desikatörde 5 saat kurutuldu [12].



Şekil 5.1: 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) bileşiğinin sentez reaksiyonu

5.1.2. MIM-2V-400 hazırlanması:

0,0631 mol polietilen glikol-400 (PEG-400) ile 0,1577 mol ince toz haline getirilmiş sodyum hidroksit 60 dakika oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu çözeltiye, 0,06306 mol 4-vinilbenzil klorürün 30 ml benzendeki çözeltisi az bir miktar hidrokinon ile birlikte 10 °C'de 2 saatte ilave edildi. Daha sonra 0,0315 mol 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür)'ün 40 ml benzendeki çözeltisi yine 10 °C'de olmak üzere 4 saat boyunca ilave edildi. Daha sonra saflaştırma işlemine geçildi; sistem 6 ml derişik HCl ilavesi ile nötralleştirildikten sonra HCl fazlasını gidermek için gaz çıkışı bitinceye kadar ortama NaHCO₃ ilave edildi. Sonra, susuz Na₂SO₄ ile birlikte karanlıkta bir gün boyunca kurumaya bırakıldı. Daha sonra karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü evaporatörde uçuruldu. Çözelti dietil eter ile birkaç kez yıkayıp tekrar çözücüsü uçurulduktan sonra vakumlu etüvde 1 mmHg basınç altında 4 saat bekletildi [4,17,18]. Elde edilen ürün bal renkli viskoz sıvı şeklindeydi.



Şekil 5.2: MIM-2V-400 'ün eldesi

5.2. Hidrojellerin Sentezi

5.2.1. PVP hidrojellerinin sentezi

2.0 g N-vinil-2-pirolidon ve üzerine toplam monomer miktarının % 5, % 15, % 25, % 40, % 60'ı (% ağırlıkça) kadar MIM-2V-400 eklenerek cam test tüplerine alındı. 5 dk boyunca argon gazı geçirilerek inert ortam sağlandı ve tüplerin ağızları sıkıca kapatıldı. Test tüpleri 70 °C'deki yağ banyosuna konuldu. 3 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve yağ banyosundan çıkartıldı. Reaksiyona girmemiş monomer ve lineer polimerleri uzaklaştırmak için jeller saf su içerisine konuldu. Her 6 saatte bir su değiştirilerek 24 saat boyunca ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonrası hidrojeller 50 °C'deki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu.

Bunun yanında PVP hidrojelleri ek başlatıcının katkısını incelemek amacıyla AIBN varlığında sentezlendi. 2.0 g N-vinil-2-pirolidon ve üzerine toplam monomer miktarının % 5, % 15, % 25, % 40, % 60'ı (% ağırlıkça) kadar MIM-2V-400 ile beraber 0.050 g AIBN eklenerek cam test tüplerine alınarak yukarıda verilmiş olan yöntemle sentezlendi.

5.2.2. P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin sentezi

Sırasıyla VP ve MA olmak üzere VP:MA (g:g); 1.75:0.25; 1.50:0.50; 1.25:0.75; 1,0:1,0; 0,75:1,25; 0,50:1,50; 0,25:1,75 (g:g) ve üzerine toplam monomer miktarının % 15'i (% ağırlıkça) kadar MIM-2V-400 test tüplerine alındı. Alınan monomerlerin ağırlıkça yüzde oranı sırasıyla VP:MA, 89:11, 78:22, 67:33, 57:43, 46:54, 35:65, 24:76 di. 5 dk boyunca argon gazı geçirilerek inert ortam sağlandı ve tüplerin ağızları sıkıca kapatıldı. Test tüpleri 70 °C'deki yağ banyosuna konuldu. 3 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve yağ banyosundan çıkartıldı. Reaksiyona girmemiş monomer ve lineer polimerleri uzaklaştırmak için jeller saf su içerisine konuldu. Her 6 saatte bir su değiştirilerek 24 saat boyunca ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonrası hidrojeller 50 °C'deki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu.

Bunun yanında P(VP-*ko*-MA) hidrojelleri ek başlatıcının katkısını incelemek amacıyla AIBN varlığında sentezlendi. . VP ve MA sırasıyla olmak üzere VP:MA

(g:g); 1,75:0,25; 1,50:0,50; 1,25:0,75; 1,0:1,0; 0,75:1,25; 0,50:1,50; 0,25:1,75 ve üzerine % 15 (% ağırlıkça) MIM-2V-400 ile beraber 0.050 g AIBN eklenerek cam test tüplerine alınarak yukarıda verilmiş olan yöntemle sentezlendi.

5.2.3. % Jelleşmenin belirlenmesi

Belirli miktarlardaki PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin % jelleşme miktarları gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Sentezden sonra ekstrakte edilen ve kurutulmuş sabit tartıma getirilen hidrojellerin kütleleri Scaltec marka elektronik terazide tartılarak monomerlerin % jelleşme miktarları belirlendi.

5.2.4. PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin şişme oranlarının belirlenmesi

Belirli miktarlarda PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin kuru kütleleri $\pm 0,0001g$ duyarlılıkta tartıldı. Kuru kütleleri tartılan hidrojeller oda sıcaklığında, içinde pH 'ı 7 'ye ayarlanmış 50 mL deiyonize su bulunan şişelere konularak şişmeye bırakılmıştır. Hidrojellerin konulma zamanı $t=0$ olarak alındı. 24 saat sonunda hidrojellerin denge şişme değerlerine eriştiği varsayılarak içinde deiyonize su bulunan şişelerden alınan hidrojellerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartıldı ve kütle ölçümlerinden hidrojellerin denge şişme değerleri hesaplandı.

5.2.5. PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin ağır metal adsorpsiyonunun belirlenmesi

Belirli miktarlarda PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin kuru kütleleri $\pm 0.0001g$ duyarlılıkta tartıldı. Tartılan hidrojeller, pH'ları hidroklorik asit ya da sodyum hidroksit çözeltileriyle pH=2, pH=5, pH=8 'e ayarlanmış ve her biri 5 ppm 50 mL Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} çözeltilerini içeren şişelere konuldu. Belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak sulu çözeltideki metal iyonu konsantrasyonları deiyonize su ile uygun konsantrasyonlara seyreltilerek AAS cihazının alev fotometresi kısmında ölçüldü.

5.2.6. Ağır metallerin geri kazanımı

Ağır metallerin geri kazanımı için, hidrojeller her biri 50 mL 0.025 M nitrik asit çözeltisi içeren şişelere konuldu ve 24 saat süreyle asit hidrolizine tabi tutuldu. Hidrojeller deiyonize su ve metanol ile birkaç kez yıkandıktan sonra 70° C'de 24 saat süreyle kurutuldu.

5.2.7. PVP ve P(VP-ko-MA) hidrojellerinin rejenerasyon sonrası ağır metal adsorpsiyonunun belirlenmesi

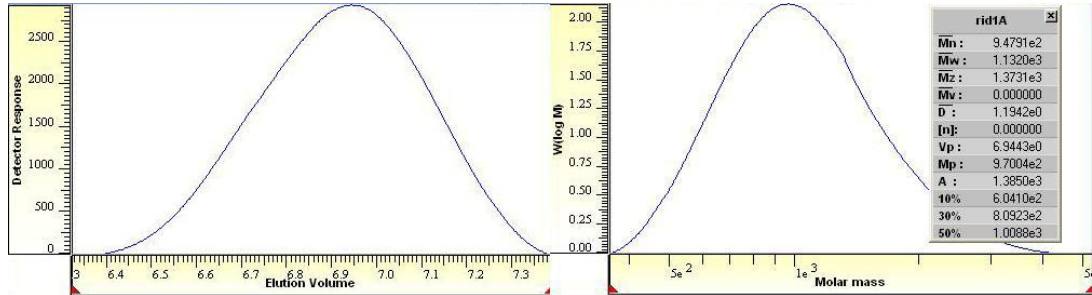
Rejenerasyona tabi tutulmuş hidrojeller, pH 'ları hidroklorik asit ya da sodyum hidroksit çözeltileriyle pH=2, pH=5 ve pH=8'e ayarlanmış ve her biri 5 ppm 50 mL Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} çözeltilerini içeren şişelere konuldu. Belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak sulu çözeltideki metal iyonu konsantrasyonları deiyonize su ile uygun konsantrasyonlara seyreltilerek AAS cihazının alev fotometresi kısmında ölçüldü.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Makroinimer'in Sentezlenmesi

Makroinimer; MIM-2V-400 5.1.2. bölümünde anlatıldığı şekilde 400 g/mol ağırlığındaki PEG, 4,4'-azobis (4-sianopentanoil klorür) ve 4-vinil benzil klorür kullanılarak sentezlendi.

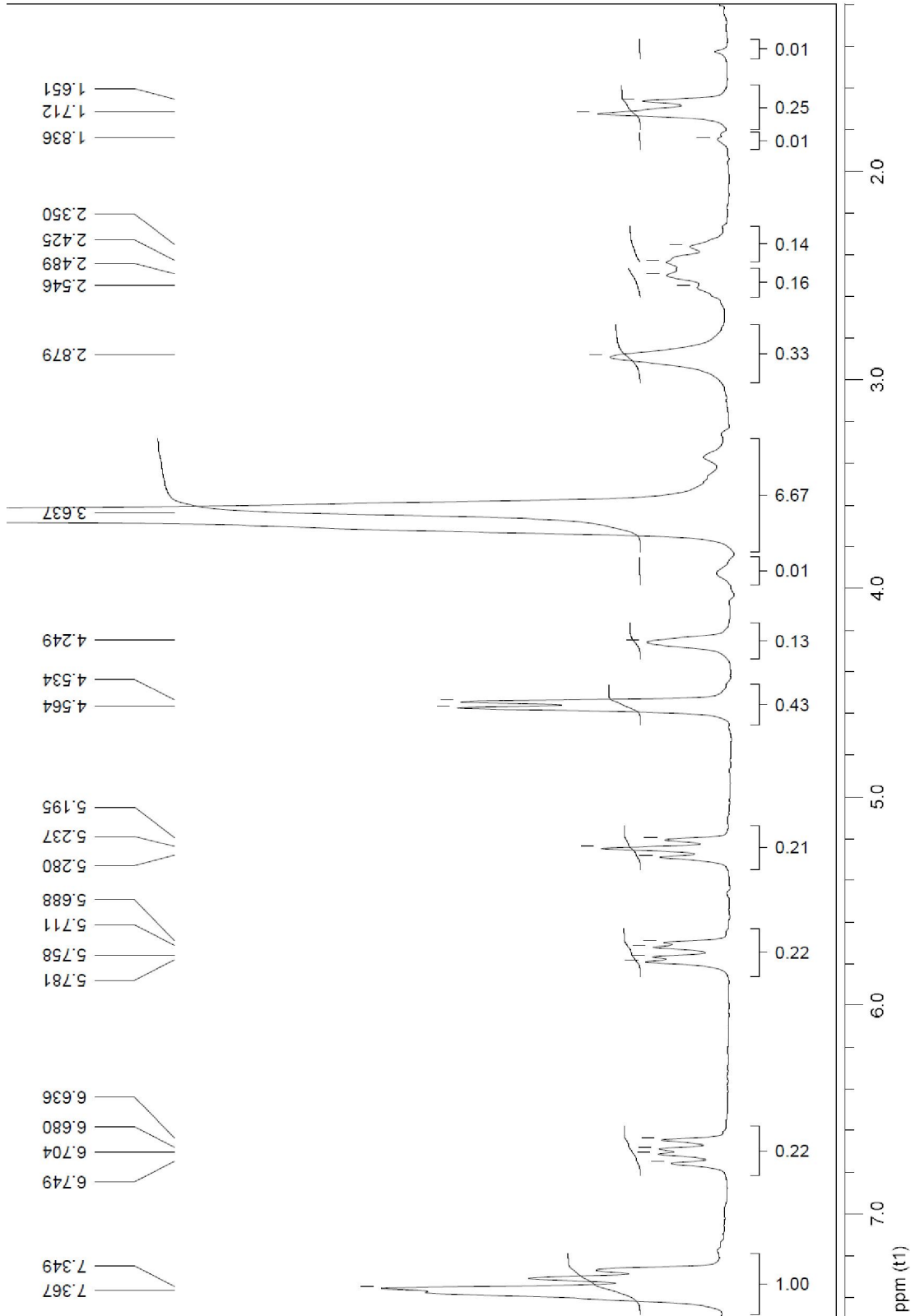
Makroinimer; IR, NMR spektrumu ve GPC termogramı ile karakterize edildi. IR ve NMR spektrumlarında makroinimer yapısında bulunan fonksiyonel grupların varlığı tespit edildi. MIM-2V-400 için molekül ağırlığı sayı ortalaması 948, molekül ağırlığı ağırlık ortalaması 1132 olarak ve heterojenlik indisi 1,19 olarak bulunmuştur.



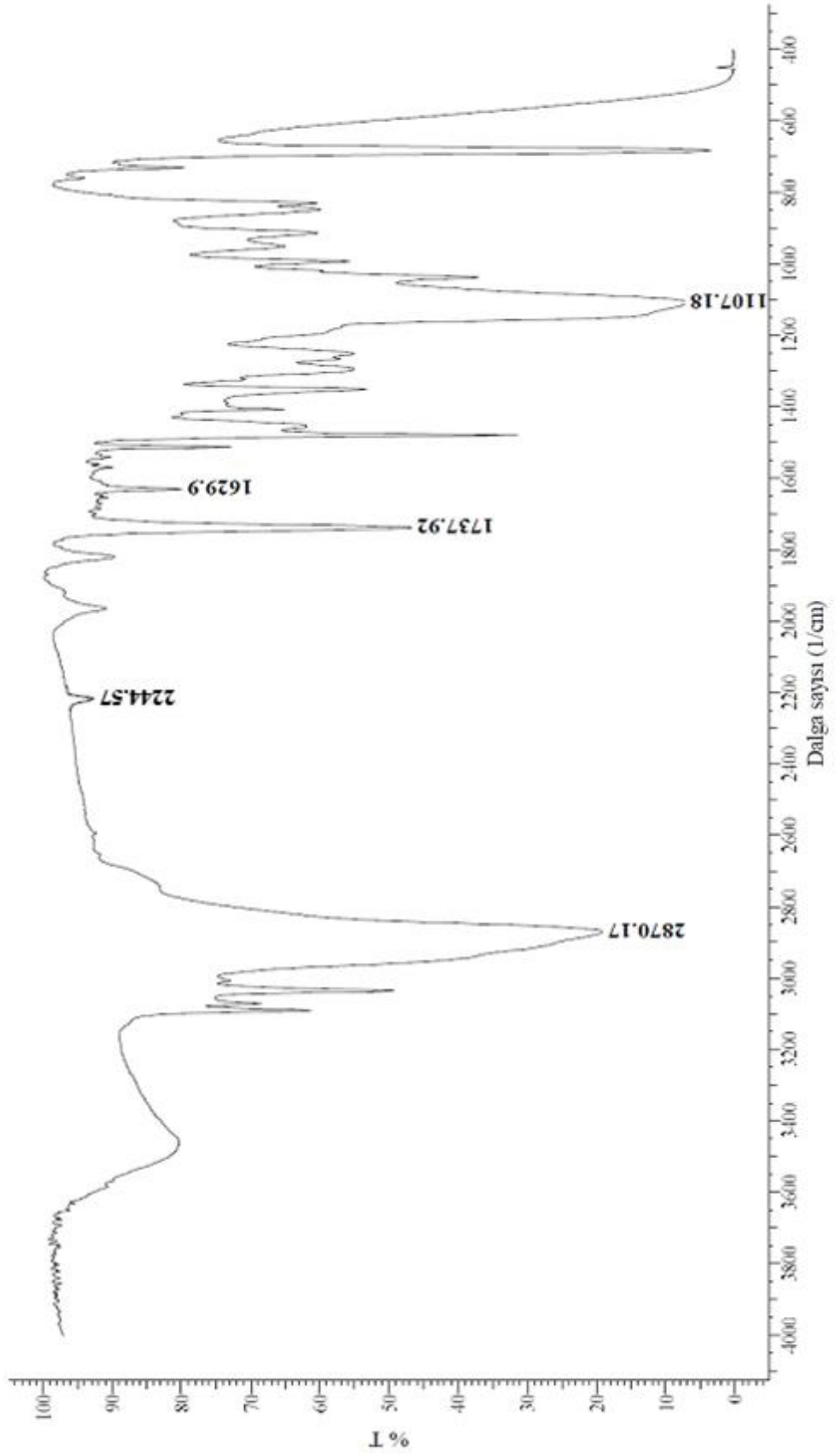
Şekil 6.1: MIM-2V-400'ün GPC termogramı

Şekil 6.2.'de ki ^1H NMR spektrumuna göre;

- δ : 3.6 ppm : PEG'teki CH_2 gruplarının protonları
- δ : 4.5 ppm : fenil halkasına bağlı benzil grubunda ki CH_2 protonları
- δ : 5.2 ve 5.7 ppm : vinil grubundaki CH_2 protonları
- δ : 6.7 ppm : vinil grubundaki CH protonları
- δ : 7.3 ppm : vinil benzil grubundaki fenil halkasının protonlarıdır [12].



Şekil 6.2: MIM-2V-400 ^1H NMR spektrumu



Şekil 6.3: MIM-2V-400 IR Spektrumu

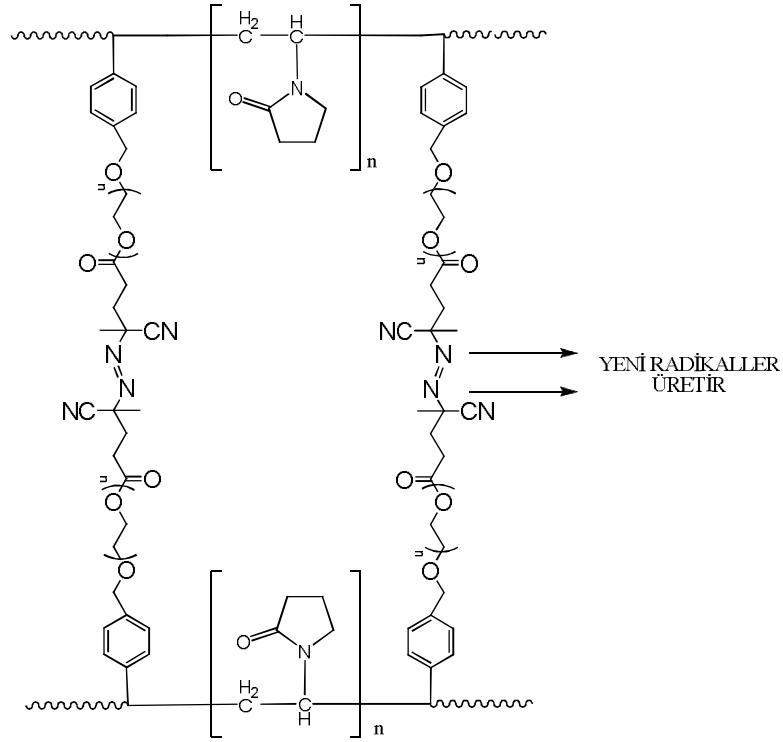
Şekil 6.3.'teki IR spektrumu incelendiğinde; 1107 cm^{-1} de gözlenen pik PEG'e ait eterik C-O-C bağlarından kaynaklanmaktadır. 1630 cm^{-1} de gözlenen pik vinil ve benzil gruplarının C=C gerilmelerine aittir. 1738 cm^{-1} de gözlenen keskin pik ester grubunun karbonil gerilmesine aittir. 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür)'den gelen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait pik 2244 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bununla birlikte 2870 cm^{-1} de gözlenen pik alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarına ait C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır [12].

6.2. PVP ve P(VP-ko-MA) Hidrojellerinin Sentezi

6.2.1. PVP hidrojellerinin sentezi

Sabit miktarda VP monomeri ve farklı miktarlarda MIM-2V-400 varlığında; ek başlatıcı kullanılmadan ve ayrıca ek başlatıcı olarak sabit miktarda AIBN kullanılarak serbest radikal polimerleşme tepkimesiyle, kütle polimerizasyonu metodu kullanılarak 3 saat süreyle 70 $^{\circ}\text{C}$ 'de sentezlenmiştir.

Kimyasal metotla sentezlenmiş olan PVP hidrojellerinin genel yapısı Şekil 6.4. 'te gösterilmiştir. Reaksiyon da ilk aşamada MIM-2V-400'ün ve ek başlatıcının kullanıldığı hidrojellerde MIM-2V-400 ve AIBN 'in termal bozunmasıyla serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan serbest radikallerin monomere katılmasıyla PVP hidrojelleri elde edilmiştir. Tablo 6.1.'de sentezlenmiş olan hidrojellerin reçeteleri verilmiştir.

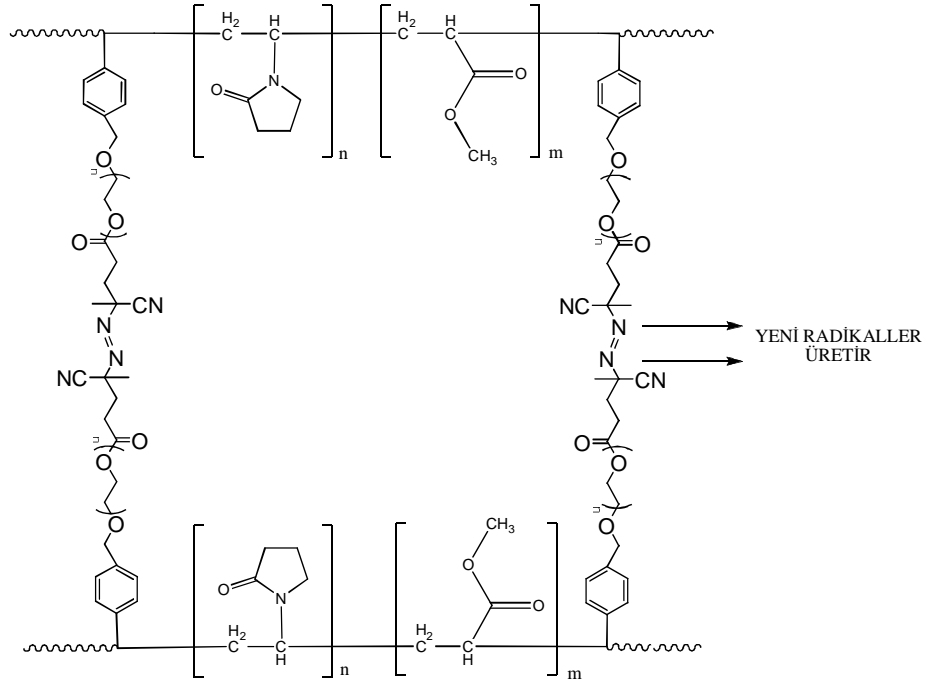


Şekil 6.4: PVP hidrojjlerinin genel yapısı

6.2.2. P(VP-*ko*-MA) hidrojjlerinin sentezi

Farklı miktarlarda VP ve MA monomerleri sabit miktarda MIM-2V-400 varlığında; ek başlatıcı kullanılmadan ve ek başlatıcı olarakta sabit miktarda AIBN kullanılarak serbest radikal polimerleşme tepkimesiyle, kütle polimerizasyonu metodu kullanılarak 3 saat süreyle 70 °C'de sentezlenmiştir.

Kimyasal metotla sentezlenmiş olan P(VP-*ko*-MA) hidrojjlerinin genel yapısı Şekil 6.5.'te gösterilmiştir. Reaksiyon da ilk aşamada MIM-2V-400'ün termal bozunmasıyla serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan serbest radikallerin monomere katılmasıyla P(VP-*ko*-MA) hidrojjleri elde edilmiştir. Tablo 6.1.'de sentezlenmiş olan hidrojjlerin reçeteleri verilmiştir.



Şekil 6.5: P(VP-ko-MA) hidrojellerinin genel yapısı

Hidrojel yapısının hidrofobik karakterini arttırmak amacıyla metil akrilat eklenmiştir. Şişmiş durumdayken kolayca parçalanana PVP hidrojellerinin artan MA miktarıyla beraber kolayca parçalanmayan yapılara kavuştuğu gözlemlendi. 1.75 g, 1.5 g. ve 1.25 g MA içeren hidrojellerin oldukça elastik yapıya kavuştuğu gözlemlendi. Hidrojelin yapısına eklenen hidrofobik karakterli monomerlerin artan miktarıyla beraber, hidrojinin % şişme değerlerinde azalma gerçekleştiği ve daha da önemlisi hidrojellerin mekanik dayanımlarının arttığı bilinmektedir [41-43].

6.3. % Jelleşmenin Belirlenmesi

Hidrojellerin jelleşme oranı gravimetrik değerler yardımıyla Eşitlik 6.1. kullanılarak hesaplandı [37]. Gravimetrik olarak jelleşme miktarları; AIBN katkısız PVP hidrojellerinde kullanılan 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 0.8 g, 1.2 g MIM-2V-400 miktarlarına karşılık sırasıyla % 41.54, % 60.53, % 63.83, % 67.60 ve % 71.32 olarak hesaplanmıştır. AIBN içeren PVP hidrojellerinin % jelleşme miktarları 0.05 g sabit AIBN miktarına karşılık kullanılan 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 0.8 g, 1.2 g MIM-2V-400

miktarlarına göre sırasıyla % 19.71, % 34.27, % 43.51, % 54.90 ve % 64.59 olarak hesaplanmıştır.

AIBN katkısız P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinde 0.3 g sabit MIM-2V-400 miktarına karşılık monomer karışımında MA miktarının 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.25 g, 1.75 g 'a arttırılmasıyla % jelleşme miktarları sırasıyla % 50.03, % 50.21, % 52.03, % 53.45, % 54.28, % 56.82, % 59.77 olarak bulunmuştur. AIBN içeren P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinde 0.3 g sabit MIM-2V-400 ve 0.05 g sabit AIBN miktarına karşılık monomer karışımında MA miktarının 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.25 g, 1.75 g 'a arttırılmasıyla % jelleşme miktarları sırasıyla % 34.03, % 39.48, % 43.22, % 47.04, % 53.49, % 56.18, % 59 olarak bulunmuştur.

$$\% \text{ Jelleşme} = \frac{k_h}{k_m + k_c} \times 100 \quad (6.1)$$

k_m : monomerin veya monomerlerin kütlesi

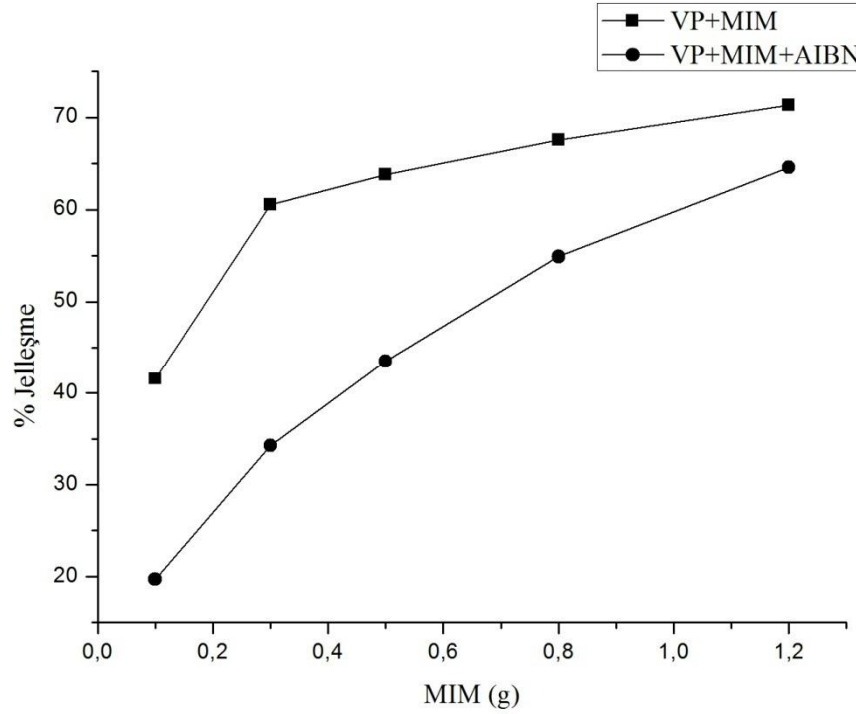
k_c : çapraz bağlayıcının kütlesi

k_h : hidrojin ekstraksiyon sonrası kuru kütlesi

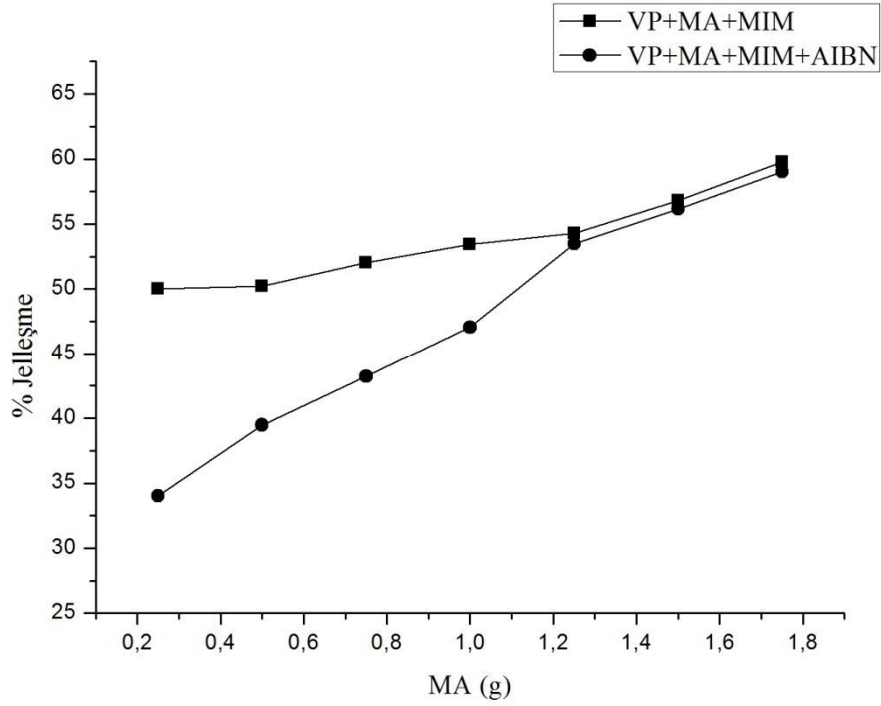
Şekil 6.6.'da ve Tablo 6.1.'de görüldüğü gibi artan makroinimer, çapraz bağlayıcı, miktarı ile oluşan PVP hidrojellerinin jelleşme değerleri azalmaktadır. Şekil 6.6.'da görüldüğü üzere yukarıdaki reçeteye ilave başlatıcı olarak AIBN (0.05 g) eklendiğinde yalnızca MIM kullanıldığında sentezlenen hidrojellerin jelleşme değerlerinde azalma görülmüştür. % 41.54 ile 71.32 arasında olan jelleşme değerleri 19.71 ile 64.59 arasına kadar değişmiştir. Jelleşme değerlerindeki bu düşüş reaksiyon ortamındaki radikalik türlerin derişiminin artması ve bu artış nedeniyle MIM-2V-400 den oluşan çapraz bağlamayı sağlayan makro radikallerin ortamdaki ilave AIBN kaynaklı radikallerle sonlanarak çapraz bağlama etkinliğinin azalmasıdır.

Tablo 6.1.'de görüldüğü gibi hidrofobik bileşen olarak eklenen MA ile hazırlanan P(VP-*ko*-MA) hidrojellerde MA miktarı 0.25 gramdan 1.75 grama kadar değiştirildi (VP:MA oranı 89:11 den 24:76) . Görüldüğü gibi azalan MA (artan VP) miktarı ile P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinde % jelleşme azalmaktadır. Bu azalışın başlıca sebebi, VP'un pek çok monomerle düşük kopolimerleşme eğilimi göstererek doğrusal yapıda

ve de küçük molekül kütleli polimerler vermesidir [42]. Şekil 6.7.'de görüldüğü üzere yukarıdaki reçeteye ilave başlatıcı olarak AIBN (0.05 g) eklendiğinde yalnızca MIM kullanıldığında sentezlenen hidrojellerin jelleşme değerlerinde azalma görülmüştür. % 50.03 ile % 59.77 arasında olan jelleşme değerleri % 34.03 ile % 59.00 arasına kadar değişmiştir. Jelleşme değerlerindeki bu düşüş reaksiyon ortamındaki radikalik türlerin derişiminin artması ve bu artış nedeniyle MIM-2V-400 den oluşan çapraz bağlamayı sağlayan makro radikallerin ortamdaki ilave AIBN kaynaklı radikallerle sonlanarak çapraz bağlama etkinliğinin azalmasıdır.



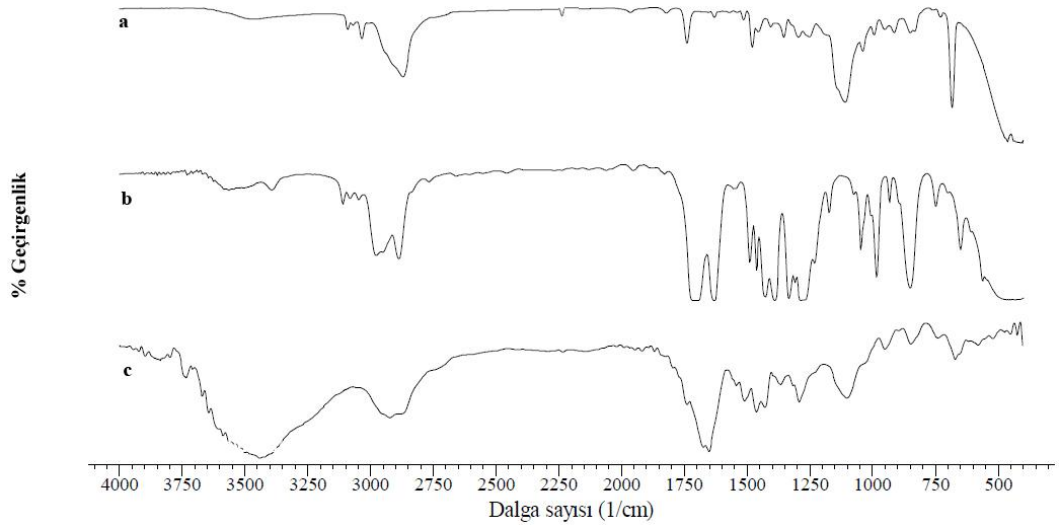
Şekil 6.6: PVP hidrojellerinin jelleşme grafiği



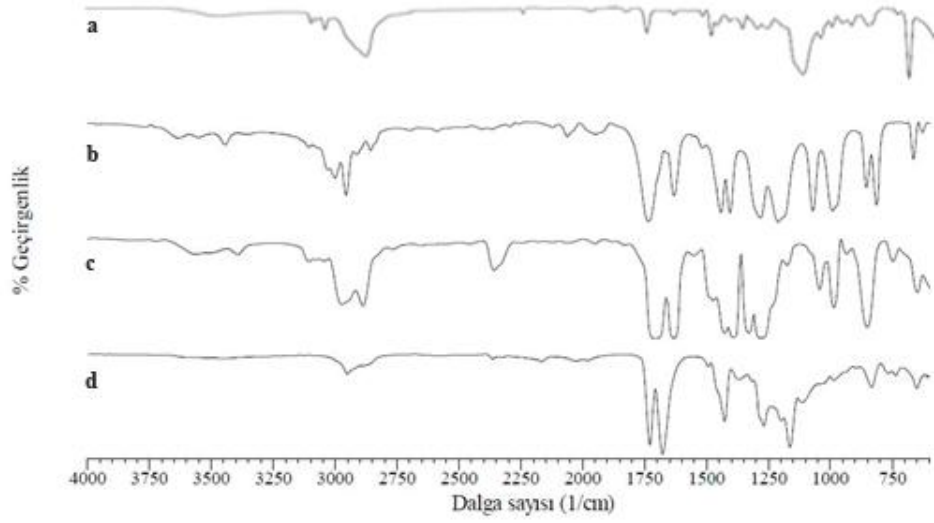
Şekil 6.7: P(VP-ko-MA) hidrojenlerinin jelleşme grafiği

6.4. PVP ve P(VP-ko-MA) Hidrojellerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

VP ve MA monomerlerinin, MIM-2V-400 ile birlikte PVP ve P(VP-ko-MA) hidrojenlerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.6. ve Şekil 6.7.'de verilmiştir.



Şekil 6.8: PVP hidrojeninin FT-IR spektrumları a) MIM-2V-400, b) VP, c) PVP



Şekil 6.9: P(VP-ko-MA) hidrojelinin FT-IR spektrumları a) MIM-2V-400, b) MA, c) VP, d) P(VP-ko-MA)

FT-IR spektrumlarını incelediğimizde, 2800-3100 cm^{-1} arasındaki pikler alifatik -CH₂ gruplarına ait simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerine aittir. 1375-1470 cm^{-1} de C-H düzlem içi eğilme bantları görülmektedir. MIM-2V-400, VP ve MA 'a ait FT-IR spektrumlarında 1630 cm^{-1} de C=C gerilmesine ait pikler görünmektedir. Sentezlenmiş olan PVP ve P(VP-ko-MA) hidrojellerinin FT-IR spektrumu incelendiği takdirde, kullanılan monomerlerin yapılarından kaynaklanan spesifik pikler görülmektedir. Bununla beraber polimerizasyon esnasında C=C bağının açılması dolayısıyla 1630 cm^{-1} 'de gözlenen tüm gerilme pikleri polimerlerin FT-IR spektrumunda gözlenmemektedir. Bu durum polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

6.5. PVP ve P(VP-ko-MA) Hidrojellerinin Ağ Yapı Karakterizasyonu

Yüksek oranda şişme özelliğine sahip olan bir ağ yapı için çapraz bağlı polimerik ağ yapısının temel parametrelerinden biri \bar{M}_c dir. \bar{M}_c ardışık bağlı iki polimer zinciri arasındaki ortalama mol kütlesi olarak tanımlanır. Bahsi geçen bu bağlanmalar; fiziksel çapraz bağlanma; kimyasal çapraz bağlanma veya fiziksel zincir takılmaları şeklinde olabilir.

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda \bar{M}_c değerlerinin belirlenmesi oldukça büyük önem taşır. \bar{M}_c değerlerinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntem çapraz bağlı polimerlerin bir çözücü içerisindeki denge şişme değerlerinin kullanılmasıdır.

Sentezlenmiş olan hidrojellerin \bar{M}_c değerlerinin hesaplanmasında, Flory-Rehner eşitliğinden ve denge şişme değerlerinden yararlanılmıştır [6,34,44].

$$Q_w = \frac{m_s}{m_k} \quad (6.2)$$

Q_w : polimerin ağırlıkça şişme oranı

m_s : şişmiş polimerin kütlesi

m_k : kuru polimerin kütlesi

$$\phi = \left[1 + \frac{d_p}{d_s} (Q_w) - \frac{d_p}{d_s} \right] \quad (6.3)$$

ϕ : şişmiş polimerin hacim kesri

d_p : polimerin yoğunluğu

d_s : çözücünün yoğunluğu

Q_w : polimerin ağırlıkça şişme oranı

$$\bar{M}_c = \frac{-\{V_1 d_p (\phi^{1/3} - \phi/2)\}}{\{[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]\}} \quad (6.4)$$

\bar{M}_c : çapraz bağlar arası ortalamam molekül ağırlığı

V_1 : çözücünün molar hacmi

ϕ : şişmiş polimerin hacim kesri

d_p : polimerin yoğunluğu

χ : Flory-Huggins etkileşim parametresi

Hidrojellerin \bar{M}_c değerleri PVP hidrojelleri için χ : 0.49, d_p : 1,16 g/mol alınmıştır [6]. P(VP-ko-MA) hidrojelleri için χ : 0.49, d_p : 1,121 g/mol olarak alınarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ϕ değerleri PVP hidrojelleri için 0.05 - 0.3 aralığında, P(VP-ko-MA) hidrojellerinde 0.11 - 0.70 arasında değişmektedir. AIBN katkısız

PVP hidrojellerinde kullanılan 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 0.8 g, 1.2 g MIM-2V-400 miktarlarına karşılık \bar{M}_c değerleri sırasıyla 86042 g/mol, 14229 g/mol, 3419 g/mol, 1037 g/mol ve 843 g/mol olarak hesaplanmıştır. AIBN içeren PVP hidrojellerinin \bar{M}_c değerleri 0.05 g sabit AIBN miktarına karşılık kullanılan 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 0.8 g, 1.2 g MIM-2V-400 miktarlarına göre sırasıyla 144054 g/mol, 16392 g/mol, 4179 g/mol, 1741 g/mol ve 1078 g/mol olarak hesaplanmıştır.

AIBN katkısız P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinde 0.3 g sabit MIM-2V-400 miktarına karşılık monomer karışımında MA miktarının 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.25 g, 1.75 g 'a arttırılmasıyla \bar{M}_c değerleri sırasıyla 11150 g/mol, 9851 g/mol, 5416 g/mol, 1201 g/mol, 309 g/mol, 109 g/mol ve 40 g/mol olarak hesaplanmıştır. AIBN içeren P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinde 0.3 g sabit MIM-2V-400 ve 0.05 g sabit AIBN miktarına karşılık monomer karışımında MA miktarının 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.25 g, 1.75 g 'a arttırılmasıyla \bar{M}_c değerleri sırasıyla 12960 g/mol, 11257 g/mol, 6665 g/mol, 2676 g/mol, 567 g/mol, 188 g/mol ve 42 g/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.1. 'de hidrojellerin \bar{M}_c değerleri verilmiştir.

6.6. PVP ve P(VP-*ko*-MA) Hidrojellerinin Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Hidrojellerin karakterizasyonunda şişme davranışlarının incelenmesi temel işlemlerdendir. Bu nedenle denge şişme değerlerinin belirlenmesi hidrojelin karakterizasyonu için oldukça önemlidir.

Farklı miktarlarda MIM-2V-400 kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlenmiş olan PVP ve farklı miktarlarda monomer karışımı içeren P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin oda sıcaklığında deiyonize su içindeki kütlece şişme oranları belirlenmiştir. Kurutulmuş jel örneklerinin kütleleri (k_k) ve 24 saat sonraki jel kütleleri ($k_ş$) değerleri Eş.6.4'te yerine yazılarak % şişme oranları belirlenmiştir. PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin % şişme oranları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{k_s - k_k}{k_k} \times 100 \quad (6.5)$$

k_s : şişmiş hidrojel kütlesi

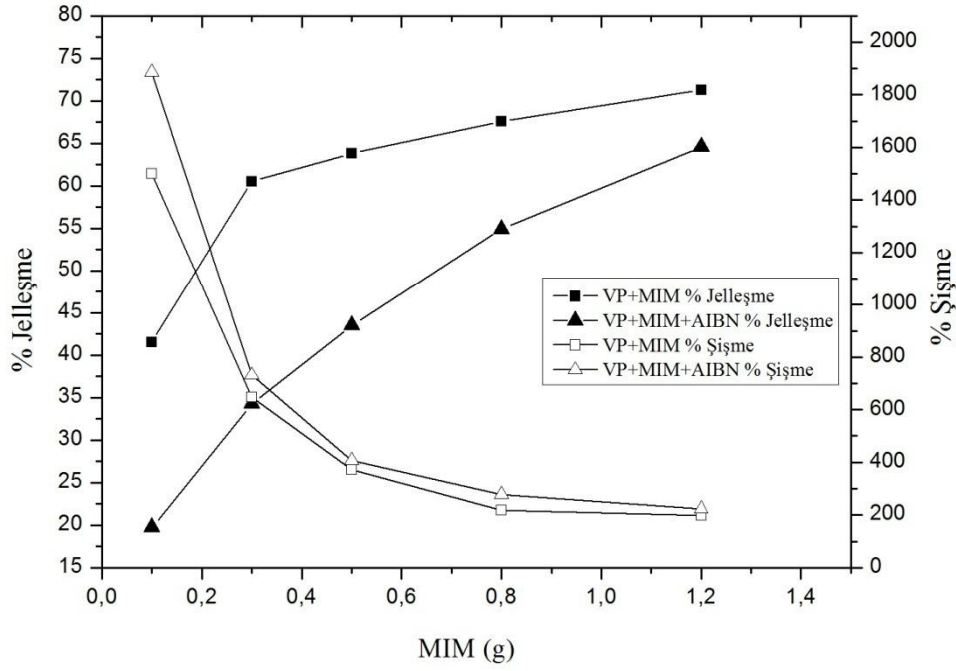
k_k : kuru hidrojel kütlesi

AIBN katkısız PVP hidrojellerinin % şişme oranları kullanılan 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 0.8 g, 1.2 g MIM-2V-400 miktarlarına karşılık sırasıyla % 1500, % 648, % 373, % 219 ve % 199 olarak hesaplanmıştır. AIBN içeren PVP hidrojellerinin % şişme oranları 0.05 g sabit AIBN miktarına karşılık kullanılan 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 0.8 g, 1.2 g MIM-2V-400 miktarlarına göre sırasıyla % 1886, % 732, % 403, % 278 ve % 224 olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.10'dan görüldüğü üzere MIM-2V-400 miktarı arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Ayrıca Tablo 6.1'den de görüleceği üzere aratan MIM-2V-400 miktarıyla beraber \bar{M}_c değerlerinin azalması (çapraz bağ yoğunluğunun artması) şişme değerlerinin doğrudan çapraz bağ yoğunluğuyla ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu durum MIM miktarının artmasıyla daha fazla çapraz bağ yoğunluğunun artması ve bu sebeple polimerin serbest hacminin azalarak şişme değerlerinin düşmesi şeklinde açıklanabilir.

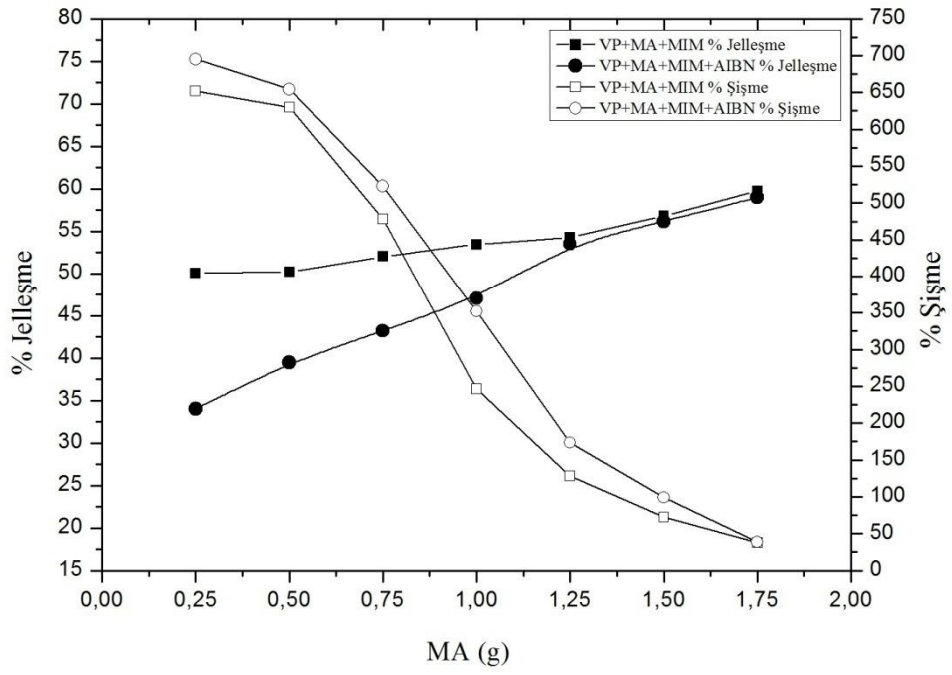
AIBN katkısız P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinde 0.3 g sabit MIM-2V-400 miktarına karşılık monomer karışımında MA miktarının 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.25 g, 1.75 g 'a artırılmasıyla % şişme değerleri sırasıyla % 652, % 618, % 478, % 246, % 129, % 73, % 38 olarak bulunmuştur. AIBN içeren P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinde 0.3 g sabit MIM-2V-400 ve 0.05 g sabit AIBN miktarına karşılık monomer karışımında MA miktarının 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1 g, 1.25 g, 1.75 g 'a artırılmasıyla % şişme değerleri sırasıyla % 695, % 654, % 523, % 352, % 174, % 99, % 39 olarak bulunmuştur.

Şekil 6.11'den de görüldüğü üzere P(VP-*ko*-MA) hidrojellerinin % şişme oranlarındaki hızla azalma mevcuttur. Şişme değerlerinin azalan MA miktarına karşılık artmasının nedeni serbest hacimde meydana gelen artıştır. MA miktarının artmasıyla beraber serbest hacmin büyük bir kısmının dolması ve böylece suyun girişi için yeterli alanın kalmaması olarak açıklanabilir. Diğer taraftan, hidrojel yapısına eklenen hidrofobik bileşenlerin, ağ yapının hidrofilik karakterini azalttığı ve

böylece % şişme değerlerinde azalmaya neden olduğu bilinmektedir [41,43]. MA 'ın VP 'a oranla sergilemiş olduğu daha yüksek hidrofobik karakterden dolayı, MA miktarının artması su moleküllerinin hidrojel içerisine difüzyonunda önemli derecede azalmaya neden olmuştur.



Şekil 6.10: PVP hidrojellerinin % jelleşme-% şişme grafiği



Şekil 6.11: P(MA-ko-MA) hidrojenlerinin % jelleşme-% şişme grafiği

Tablo 6.1. Sentezlenen PVP ve P(VP-ko-MA) hidrojjellerinin bileşimi, jelleşme, şişme ve \bar{M}_c değerleri

Deney No	VP (g)	MA (g)	MIM (g)	AIBN (g)	Jelleşme (%)	Şişme (%)	q_w	\bar{M}_c (g/mol)
1	2.00	-	0.10	-	41.5	1500	16.0	86042
2	2.00	-	0.30	-	60.5	648	7.9	14229
3	2.00	-	0.50	-	63.8	373	4.7	3419
4	2.00	-	0.80	-	67.6	219	3.2	1037
5	2.00	-	1.20	-	71.3	199	3.0	843
6	2.00	-	0.10	0.05	19.7	1886	19.9	144054
7	2.00	-	0.30	0.05	34.3	732	8.3	16392
8	2.00	-	0.50	0.05	43.5	407	5.1	4179
9	2.00	-	0.80	0.05	54.9	278	3.8	1741
10	2.00	-	1.20	0.05	64.6	224	3.2	1078
11	0.25	1.75	0.30	-	59.8	38	1.4	40
12	0.50	1.50	0.30	-	56.8	73	1.7	109
13	0.75	1.25	0.30	-	54.3	129	2.3	309
14	1.00	1.00	0.30	-	53.5	246	3.5	1201
15	1.25	0.75	0.30	-	52.0	478	5.8	5416
16	1.50	0.50	0.30	-	50.2	618	7.2	9851
17	1.75	0.25	0.30	-	50.0	652	7.5	11150
18	0.25	1.75	0.30	0.05	59.0	39	1.4	42
19	0.50	1.50	0.30	0.05	56.2	99	2.0	188
20	0.75	1.25	0.30	0.05	53.5	174	2.7	567
21	1.00	1.00	0.30	0.05	47.0	352	4.5	2676
22	1.25	0.75	0.30	0.05	43.2	523	6.2	6665
23	1.50	0.50	0.30	0.05	39.4	654	7.5	11257
24	1.75	0.25	0.30	0.05	34.0	695	8.0	12960

6.7. PVP ve P(VP-ko-MA) Hidrojellerinin Ağır Metal Adsorpsiyonu

Ağır metallerin insan ve çevre sağlığı açısından büyük ölçüde zararlı etkilere sahip olması ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu amaçla sentezlenmiş olan PVP ve P(VP-ko-MA) hidrojellerinin farklı pH 'larda, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerdeki ağır metal adsorpsiyonu AAS cihazıyla ölçülerek belirlenmiştir. Ağır metal adsorpsiyonlarına ilişkin grafikler Ek A 'da verilmiştir.

Hidrojellerin metal bağlamaları incelendiğinde genel olarak 2-4 saat aralığında maksimum metal bağlama kapasitesine ulaşıldığı gözlenmiştir. Tüm ağır metaller içerisinde Cu^{2+} iyonu bağlama kapasitesinin en yüksek olduğu (PVP hidrojelleri için yaklaşık 90 mg) belirlenmiştir. Cu^{2+} bağlama miktarının diğer metal iyonlarından daha fazla olmasının nedeni Jahn-Teller etkisine bağlanılabilir. Jahn-Teller etkisine göre; doğrusal olmayan ve eş enerjili elektronik hallerde bulunan herhangi bir molekül, daha düşük enerji düzeyine varabilmek için düzenli yapısını bozacağı, simetrisinin düşeceği ve eşenerjiliğinin ortadan kalkacağını belirtir. Bu bozunmalar Jahn-Teller bozunmaları olarak adlandırılır ve bu bozunmalar moleküllerin enerjisini düşürür ve bu bozunmalar kompleks oluşum sabitlerinde değişmelere neden olur. Diğer taraftan Cu^{2+} iyonunun azot ve oksijen içeren ligantlarla kolayca kompleks oluşturduğu bilinmektedir [45]. pH değerinin etkisi tüm hidrojellerde açık bir şekilde gözlenmektedir. Özellikle pH=2 'de metal bağlamanın oldukça az olması VP 'daki azot atomunun protonlanması ve böylece metal atomlarının bağlanacağı merkezleri bloke etmesidir. Yüksek pH değerlerinde bağlanma miktarının artması bağlanmaya azot atomlarının büyük ölçüde katkısının olduğunu göstermektedir. Hidrojel örneklerinin çoğunda 4 saat süre sonunda bağlanmış olduğu metal iyonlarını geri saldığı gözlenmiştir. Bu durumun sebebi, hidrojel ile metal atomlarının oluşturduğu şelat yapısının yeterince güçlü olmaması yada hidrojelin yapısında bulunan bağlanma alanlarının doyumluğa ulaşması ve metal iyonlarının ağ yapıdan dışarı çıkmasıdır.

Metal bağlama oranlarına göre sıralama $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ şeklindedir. Hidrojellerin sudan metal iyonu bağlama kabiliyetlerini etkileyen çeşitli metal iyonunun kimyasal yapısı (boyutu, valensi, elektron orbital yapısı,..), hidrojel (yapısı, fonksiyonlu

grupları, çapraz bağ yapısı,..) ve çevresel etkenler (pH, sıcaklık, elektrik akım miktarı,..) gibi etkenler söz konusudur [46]. Bu etmenlerden metal iyonu boyutu hariç diğer etmenler sabit olduğundan metal iyonu boyutuna bağlı olarak metal bağlama miktarı azalmaktadır. Ni²⁺ bağlama kapasitesi daha düşük atom ağırlığı ve iyonik çapa uygun olarak Zn²⁺ ve Cd²⁺ 'den daha yüksek olarak bulunmuştur. Bu metal atomlarının altı koordinasyonlu iyonları için çapları sırasıyla 69, 74 ve 96 pm dir.

P(VP-*ko*-MA) hidrojjellerinin metal bağlama özellikleri incelendiğinde kopolimerik hidrojjellerin homopolimerik hidrojjellere oranla daha fazla miktarda metal bağladığı gözlenmiştir. Bu durumun başlıca nedeni MA' tan gelen karbonil gruplarının daha fazla metal iyonu ile kompleks yapmaya olanak tanınmasıdır.

P(VP-*ko*-MA) hidrojjelleri 0,025M HNO₃ rejenerasyona maruz bırakıldı. Rejenerasyona maruz bırakılan hidrojjellerin tekrardan metal bağlama özellikleri incelendi. Rejenerasyon sonrasında adsorplanan metal iyonu miktarları yaklaşık iki kat artmıştır. Rejenerasyon sonrası en yüksek metal bağlama miktarları yaklaşık olarak Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ için sırasıyla 170, 130, 110 ve 65 mg metal iyonu/g kopolimerik hidrojel şeklindedir. Bağlanan metal miktarındaki artışın başlıca nedeni, MA 'ın asit hidrolizine uğrayarak -COOCH₃ gruplarının -COOH gruplarına dönüşmesi ve böylece metal iyonlarına karşı olan ilginin artmasıdır [45].

MIM-2V-400 miktarının artırılmasının metal bağlama miktarı üzerine etkin bir katkısının olmadığı gözlenmiştir. Ancak metal bağlama kapasitelerinde 1.2 g MIM-2V-400 miktarında açık bir düşüş gözlenmiştir. Bu davranışın nedeni olarak artan çapraz bağ yoğunluğuyla beraber ağ yapıdaki serbest hacmin azalması ve bu nedenle hidrojel içerisine difüzlenen metal iyonlarının miktarının azalması verilebilir. Yapılan çalışmalarda AIBN katkısının metal bağlama iyonları üzerine net bir katkısı olmadığı belirlenmiştir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 24 adet farklı bileşime sahip PVP ve P(VP-*ko*-MA) hidrojelini sentezlendi. Hidrojellerin sentezinde ilk kez makroinimer kullanılmıştır ve bu sebepten dolayı bu hidrojeller, henüz literatürde bulunmamaktadır. Sentezlenen bütün hidrojellerin % jelleşme, % şişme değerleri ve \bar{M}_c değerleri hesaplandı. Bu çalışmanın esas amacı olarakta, hidrojellerin Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını adsorplama kapasiteleri araştırıldı.

Yapılan bu çalışmaların sonucunda;

Makroazoinimerlerin iyi birer başlatıcı olduğu,

Makroazoinimerlerin etkin çapraz bağlama yeteneklerinin olduğu ve hidrojellerin eldesinde kullanılabilceği,

Makroazoinimerlerin hidrojellerin metal bağlama özelliklerine olumlu etkide bulunduğu,

Hidrojel sentezinde kullanılan metil akrilatın hidrofobik karakterinin hidrojelini mekanik dayanımını arttırdığı ancak şişme değerlerini azalttığı,

Hidrofobik bileşen olarak eklenen metil akrilat ilavesiyle hidrojelini metal bağlama kapasitesinin arttığı ancak metil akrilat miktarının azalmasıyla birlikte metal bağlama miktarının çok fazla değişmediği bulunmuştur.

Ayrıca, sentez edilen hidrojellerin yapay atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında mevcut hidrojellerden daha fazla miktarda metal iyonu bağlayarak göstermiş olduğu başarı deniz, göl ve nehir gibi su kaynaklarından alınan atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması incelenerek ticari kullanıma uygunluğu açısından kullanımı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Basan, S., “Polimer Kimyası”, *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, 263, (2001).
- [2] Mendi, E., “Küresel Jellerin Sentezi ve Jel İçindeki Buharlaşma Hızına Jel Geometrisinin Modellenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 1, (2003).
- [3] Yıldız, U., Hazer, B., “Free Radical Crosslinking Copolymerization. Gelation Behavior of Macromonomeric Azoinitiators Versus Macrocrosslinkers”, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 163–168, (1998).
- [4] Yıldız, U., Hazer, B., “Dispersion Redox Copolymerization of Methyl Methacrylate with Macromonomeric Azoinitiator as A Macrocrosslinker”, *Polymer*, 41, No. 2, 539–544, (2000).
- [5] Chen, K.S., Ku, Y.A., Lin, H.R., Yan, T.R., Sheu, D.C., Chen, T.M., Lin, F.H., “Preparation and Characterization of pH Sensitive Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) Copolymer Hydrogels” *Materials Chemistry and Physics*, 91, No. 2-3, 484–489, (2005).
- [6] Kaplan, H., Güner, A., “Characterization and Determination of Swelling and Diffusion Characteristics of Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) Hydrogels in Water”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, No. 5, 994–1000, (2000).
- [7] Bajpai, S.K., Saggi, S.S., “Water Uptake Behavior of Poly(methacrylamide-co-*N*-vinyl-2-pyrrolidone-co-itaconic acid) as pH-Sensitive Hydrogels: Part I”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, No. 8, 1135–1150, (2006).
- [8] El-Hag Ali, A., Shawky, H.A., Abd El Rehim, H.A., Hegazy, E.A., “Synthesis and Characterization of PVP/AAC Copolymer Hydrogel and Its Applications in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution”, *European Polymer Journal*, 39, No. 12, 2337–2344, (2003)
- [9] Kavaklı, P.A., Yılmaz, Z., Şen, M., “Investigation of Heavy Metal Ion Adsorption Characteristics of Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate) Hydrogels”, *Separation Science and Technology*, 42, No. 6, 1245–1254, (2007)
- [10] Hazer, B., “Polimer Teknolojisi”, *K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi*, 1, 19, (1993)
- [11] Saçak, M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, 10, 11, 33, 117, 248, 328-360, (2008)

- [12] Yıldız, U., “Makromonomerik Azo Başlatıcılarının (Makroazoinimerler) Kütle ve Emülsiyon Polimerizasyonu”, Doktora Tezi, *K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, 4, 5, 11, 22, 23, 29, 39, (1998)
- [13] Odian. G., “Principles of Polymerization, *Wiley Interscience*, 20-22, 209, 210, (2004)
- [14] Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J.A., Pearce, E.M., “Polymer Synthesis and Characterization – A Laboratory Manual”, *Academic Press*, 140-145, (1998)
- [15] TOP, R., “Yeni Geliştirilmiş Living Polimerizasyon Teknikleri: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)”, Bitirme Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*, Eskişehir, (2004)
- [16] Çaldıran Işıkver, Y., “Çevre Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Biyomolekül Adsorpsiyonunda Kullanımı”, Doktora Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, 8-10, 16, 17, 20, (2005)
- [17] Hazer, B., “Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimer”, *Macromolecular Reports*, A28, 47-52, (1991)
- [18] Hazer, B., “Synthesis of Macroazoinimers and Their Use in Vinyl Polymerization”, *Macromolecular Reports*, A32, 889-895, (1995)
- [19] Hazer, B., “Gelation in Bulk Polymerization of Styrene with Macroinimers”, *Die Makromolekulare Chemie*, 193, 1081-1086, (1992)
- [20] Mishra, M.K., Yağcı, Y., “An Introduction to Macroinimer, Macroiniter and Macroinifer”, *Macromolecular Design: Concepts and Practice*, 499 – 506, (1994)
- [21] Yıldız, U., “The Dispersion Polymerization of Unsaturated Monomers Initiated by the Macromonomeric Initiator”, *Macromol. Symp.*, 179, No. 1, 297–304, (2002)
- [22] Li,X., Cui, Y., Xiao, J., Liao, L., “Hydrogel–Hydrogel Composites: The Interfacial Structure and Interaction Between Water and Polymer Chains”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, No.6, 3713–3719, (2008)
- [23] Xie, J., Liu, X., Liang, J., “Absorbency and Adsorption of Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Hydrogel”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, No. 3, 1606–1613, (2007)
- [24] Şolpan, D., Kölge, Z., Torun, M., “Preparation and Characterization of Poly(N-Vinylpyrrolidone-co-Methacrylic Acid) Hydrogels”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 42, No. 6, 705–721, (2005)

- [25] İzol, D., “Hidroforbik Özellikli Poli[2-(Dimetilamino)etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidon/oktadesilakrilat] Hidrojellerinin Sentezi ve Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 8-9, (2006)
- [26] Lee, J.H., Bucknall, D.G., “Swelling Behavior and Network Structure of Hydrogels Synthesized Using Controlled UV-Initiated Free Radical Polymerization”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 46, No. 14, 1450–1462, (2008)
- [27] Iyer, G., Tillekerante, L.M.V., Coleman, M.R., Nadarajah, A., “Equilibrium Swelling Behaviour of Thermally Responsive Metal Affinity Hydrogels, Part I: Compositional Effects”, *Polymer*, 49, No. 17, 3737-3743, (2008)
- [28] Işık, B., “Thermoresponsive Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-*N*-vinylimidazole) Hydrogels by Redox Polymerization”, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 22, No. 3, 246–251, (2003)
- [29] Bajpai, S.K., Dubey, S., “In Vitro Dissolution Studies for Release of Vitamin B12 from Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-co-acrylic acid) Hydrogels”, *Reactive & Functional Polymers*, 62, No. 1, 93–104, (2005)
- [30] Şen, M., Avcı, E.N., “Radiation Synthesis of Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-κ-carrageenan Hydrogels and Their Use in Wound Dressing Applications. I. Preliminary Laboratory Tests”, *Journal of Biomedical Materials Research: A*, 74A, No. 2, 187-196, (2005)
- [31] Bassil, M., Davenas, J., El Tahchi, M., “Electrochemical Properties and Actuation Mechanisms of Polyacrylamide Hydrogel for Artificial Muscle Application”, *Sensors and Actuators B*, 134, No. 2, 496–501, (2008)
- [32] Abd El-Rehim, H.A., “Swelling of Radiation Crosslinked Acrylamide-Based Microgels and Their Potential Applications”, *Radiation Physics and Chemistry*, 74, No. 2, 111–117, (2005)
- [33] Alaei, J., Boroojerdi, S.H., Rabiei, Z., “Application of Hydrogels in Drying Operation”, *Petroleum & Coal*, 47, No. 3, 32-37, (2005)
- [34] Bajpai, S.K., Johnson, S., “Superabsorbent Hydrogels for Removal of Divalent Toxic Ions. Part I: Synthesis and Swelling Characterization”, *Reactive & Functional Polymers*, 62, No. 3, 271–283, (2005)
- [35] Jang, S.H., Jeong, Y.G., Min, B.G., Lyoo, W.S., Lee, S.C., “Preparation and Lead Ion Removal Property of Hydroxyapatite/Polyacrylamide Composite Hydrogels”, *Journal of Hazardous Materials*, 159, No. 2-3, 294–299, (2008)

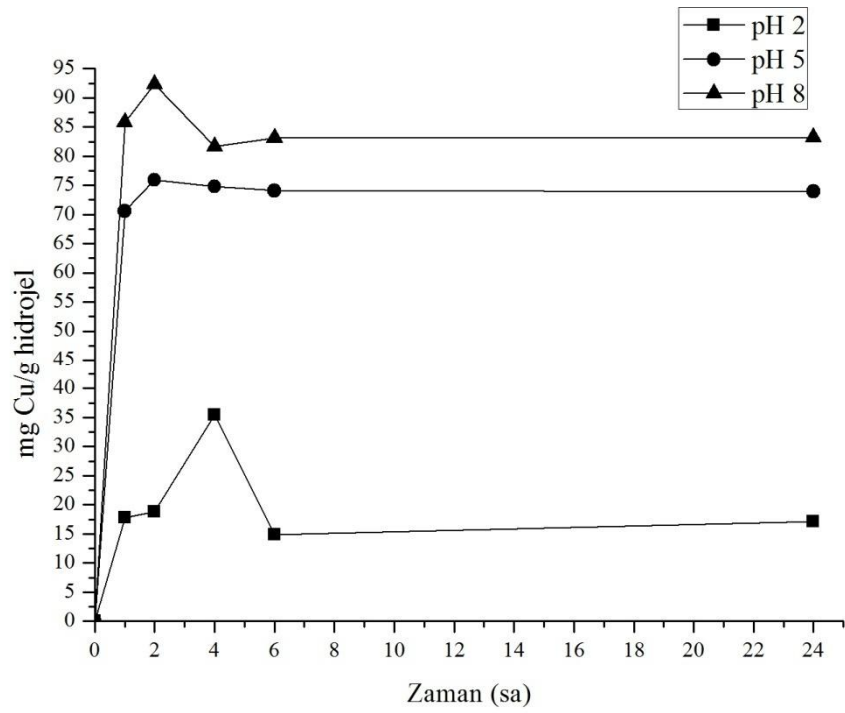
- [36] Atia, A.A., Donia, A.M., Yousif, A.M., “Removal of Some Hazardous Heavy Metals from Aqueous Solution Using Magnetic Chelating Resin with Iminodiacetate Functionality”, *Separation and Purification Technology*, 61, No. 3, 348-357, (2008).
- [37] Kök Yetimoğlu, E., Kahraman, M.V., Ercan, Ö., Akdemir, Z.S., Kayaman Apohan, N., “N-vinylpyrrolidone/Acrylic Acid/2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, Characterization and Their Application in the Removal of Heavy Metals”, *Reactive & Functional Polymers*, 67, No. 5, 451–460, (2007)
- [38] Dadhaniya, P.V., Patel, M.P., Patel, R.G., “Copper and Nickel Removal from Aqueous Solutions Using New Chelating Poly[Acrylamide/N-vinyl pyrrolidone/3-(2-hydroxyethyl carbamoyl)acrylic acid] Hydrogels”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44, No. 7, 769–777, (2007)
- [39] Pramanik, S., Dhara, S., Bhattacharyya, S.S., Chattopadhyay, P., “Separation and Determination of Some Metal Ions on New Chelating Resins Containing N, N Donor Sets”, *Analytica Chimica Acta*, 556, No. 2, 430–437, (2006)
- [40] Esser-Kahn, A.P., Lavarone, A.T., Francis, M.B., “Metallothionein-Cross-Linked Hydrogels for the Selective Removal of Heavy Metals from Water”, *Journal of American Chemical Society*, 130, No. 47, 15820-15822 (2008)
- [41] Dalton, P.D., Flynn, L., Shoichet, M.S., “Manufacture of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) Hydrogel Tubes for Use as Nerve Guidance Channels”, *Biomaterials*, 23, No. 18, 3843–3851, (2002)
- [42] Muratore, L.M., Steinhoff, K., Davis, T.P., “Self-reinforcing Hydrogels Comprised of Hydrophobic Methyl Methacrylate Macromers Copolymerised with Either N-vinyl-2-pyrrolidone or 2-hydroxyethyl acrylate”, *Journal of Materials Chemistry*, 9, No. 8, 1687–1691, (1999)
- [43] Zhang, X.H., Zhuo, R.X., “Synthesis and Properties of Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) Hydrogel with Rapid Response”, *Materials Letters*, 52, No. 1-2, 5–9, (2002)
- [44] Çaykara, T., Akçakaya, İ., “Synthesis and Network Structure of Ionic Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels: Comparison of Swelling Degree with Theory”, *European Polymer Journal*, 42, No. 6, 1437–1445, (2006)
- [45] Essawy, H.A., Ibrahim, H.S., “Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) Hydrogel for Removal and Recovery of Heavy Metal Ions from Wastewater”, *Reactive & Functional Polymers*, 61, No. 3, 421–432, (2004)

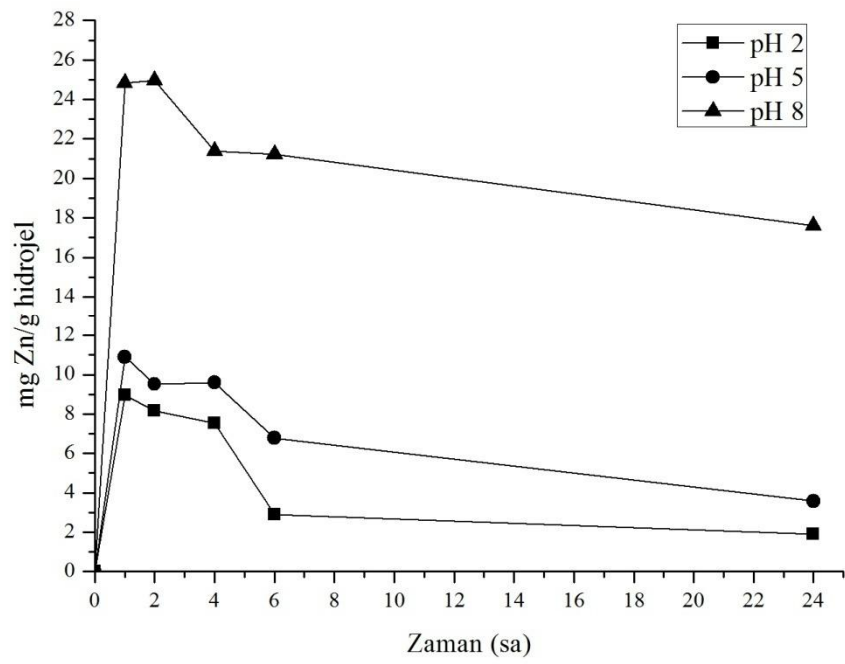
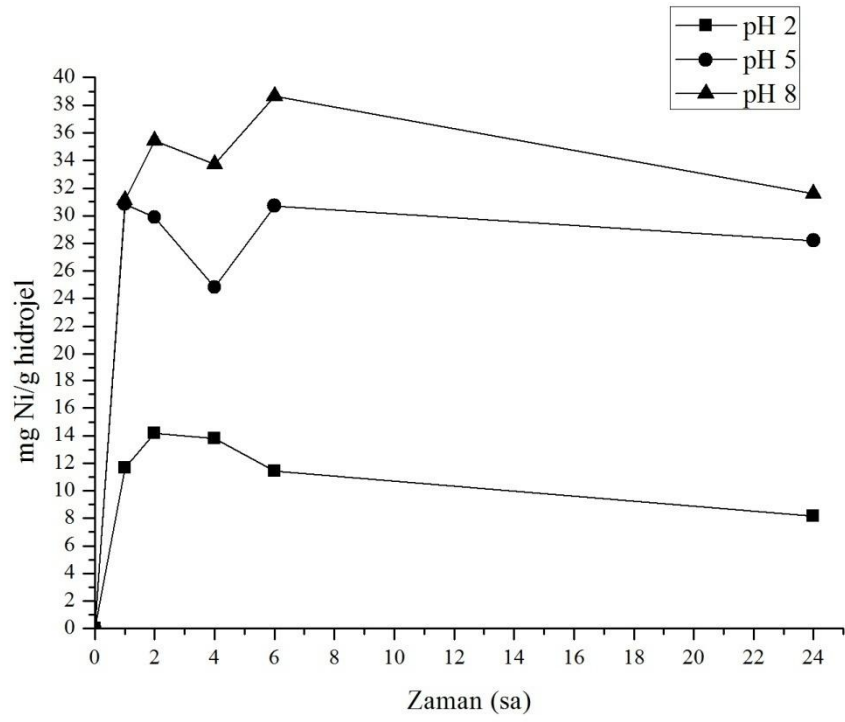
[46] Şolpan, D., Torun, M., “(Sodium Alginate/Acrylamide) Semi-Interpenetrating Polymer Networks and Their Usability on Removal of Lead, Cadmium, Nickel Ions”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 42, No. 10, 1435–1449, (2005)

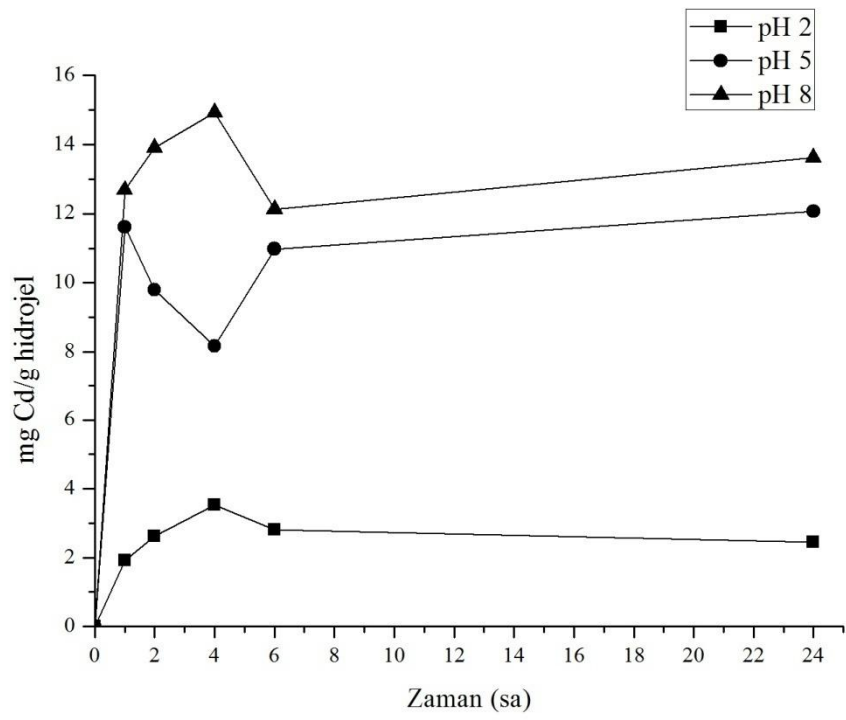
EKLER

EK-A: AĞIR METAL ADSORPSİYON GRAFİKLERİ

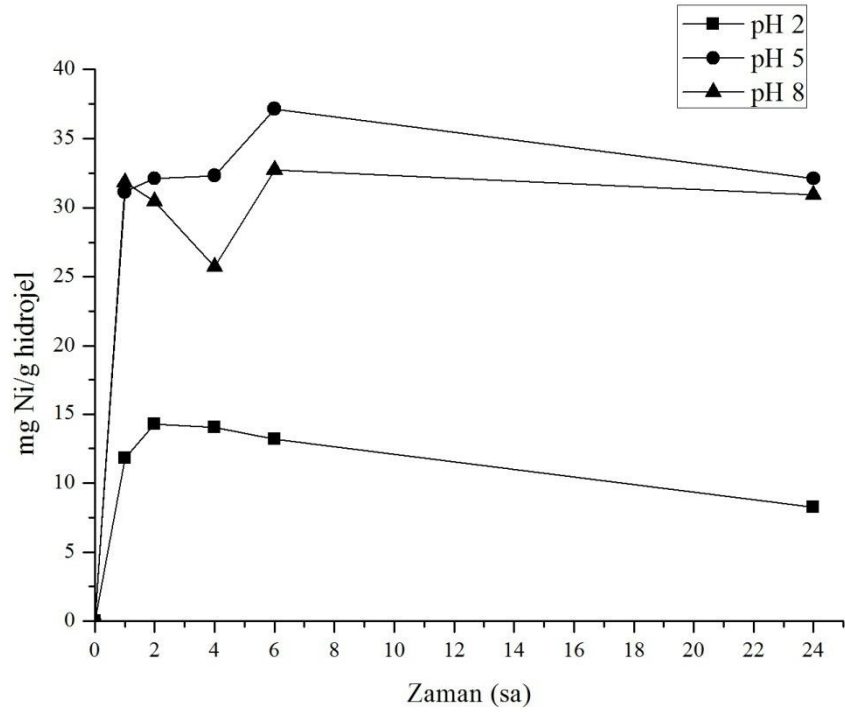
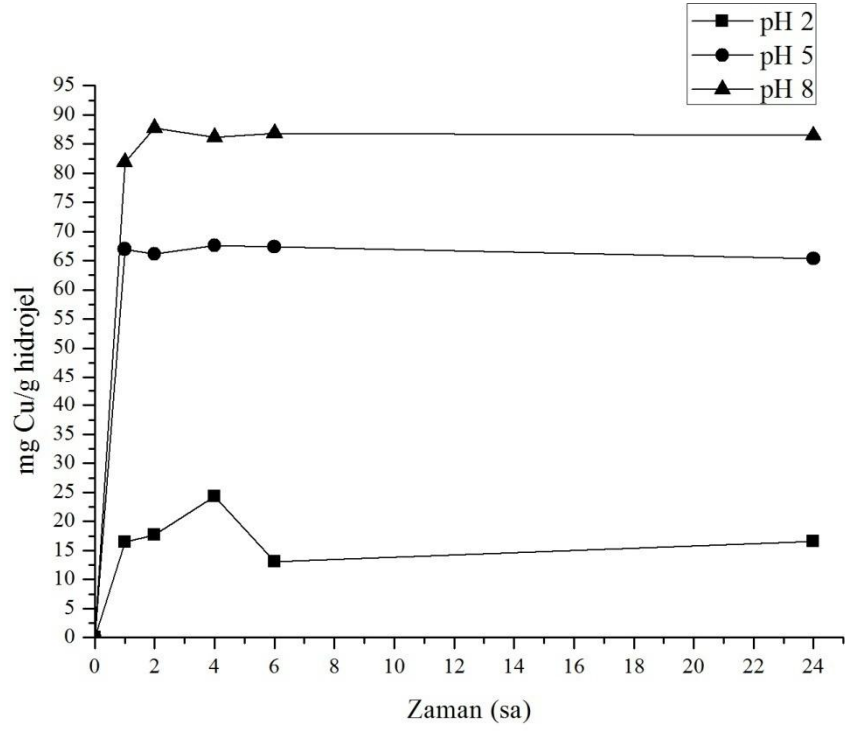
D1 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri

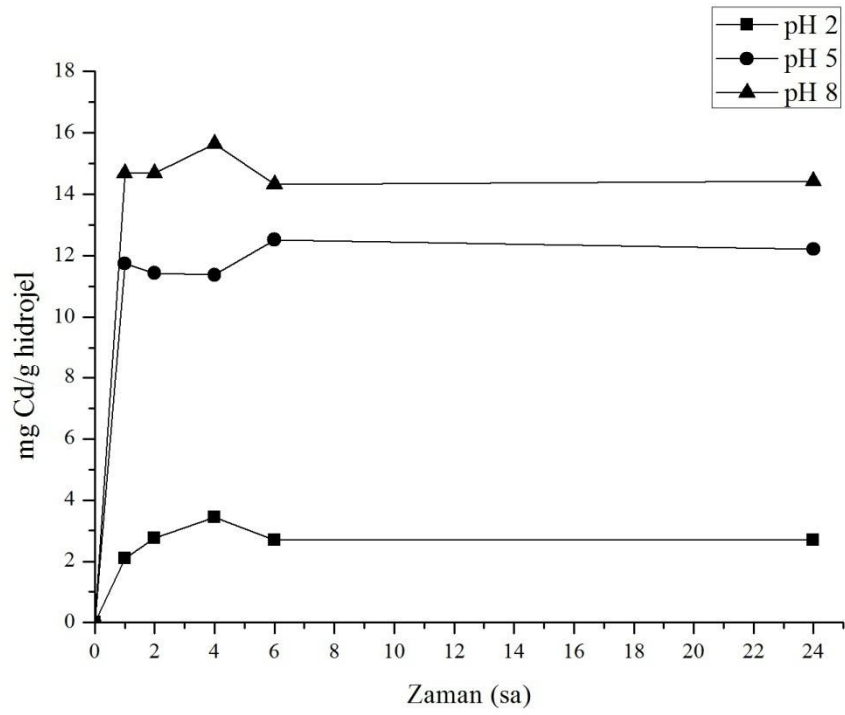
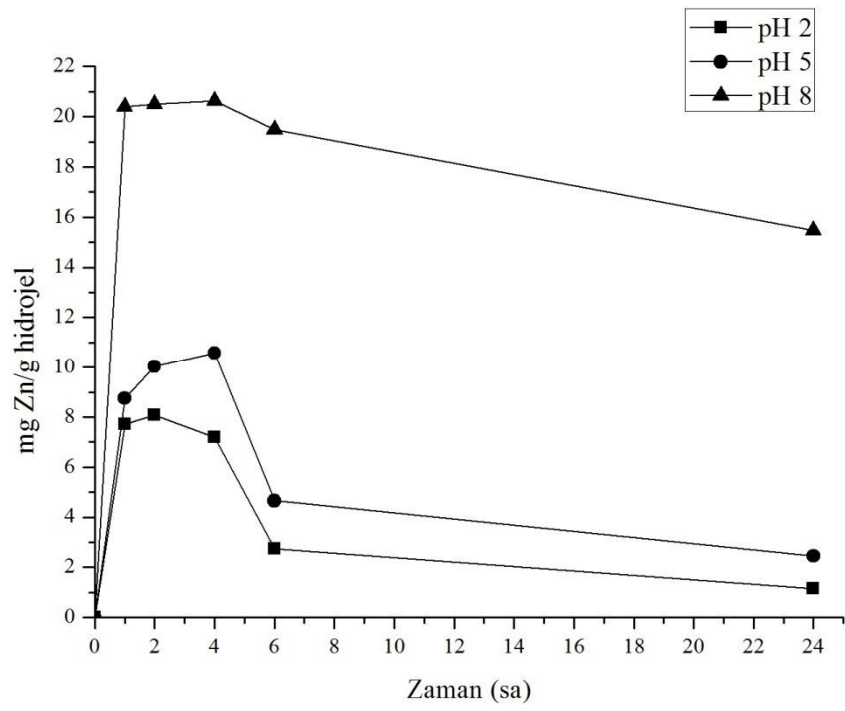




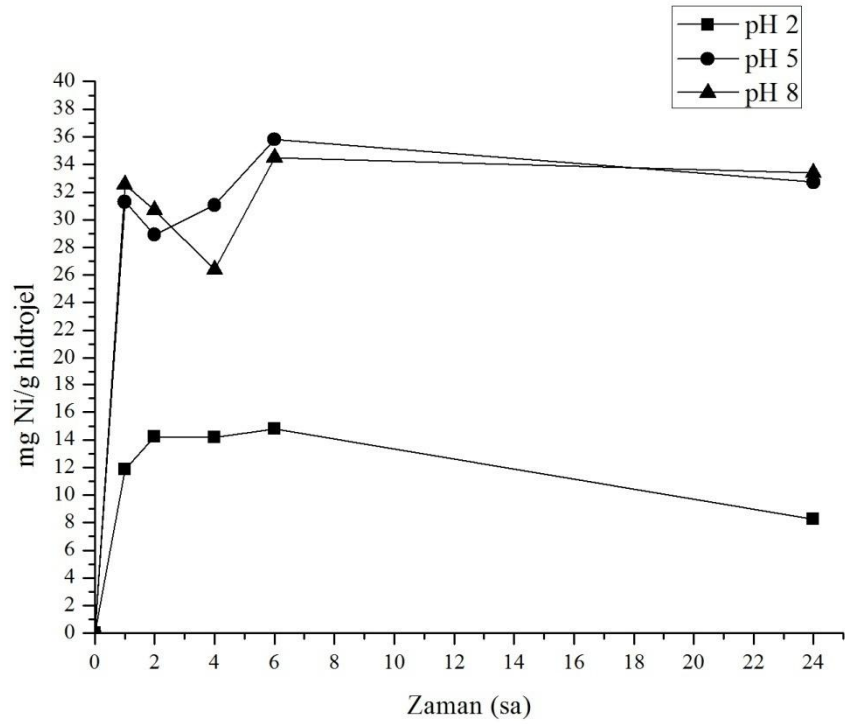
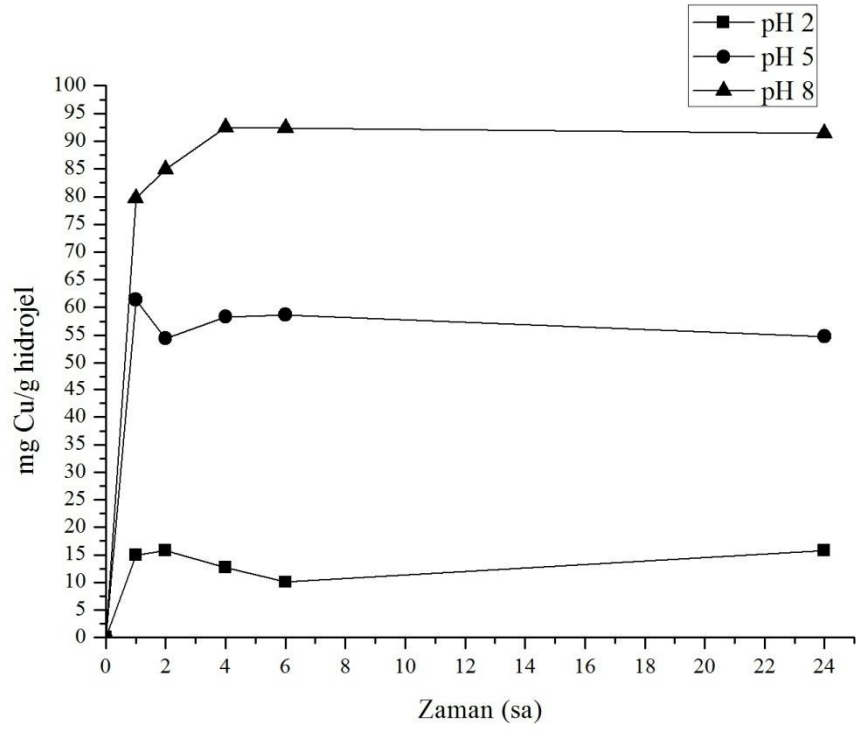


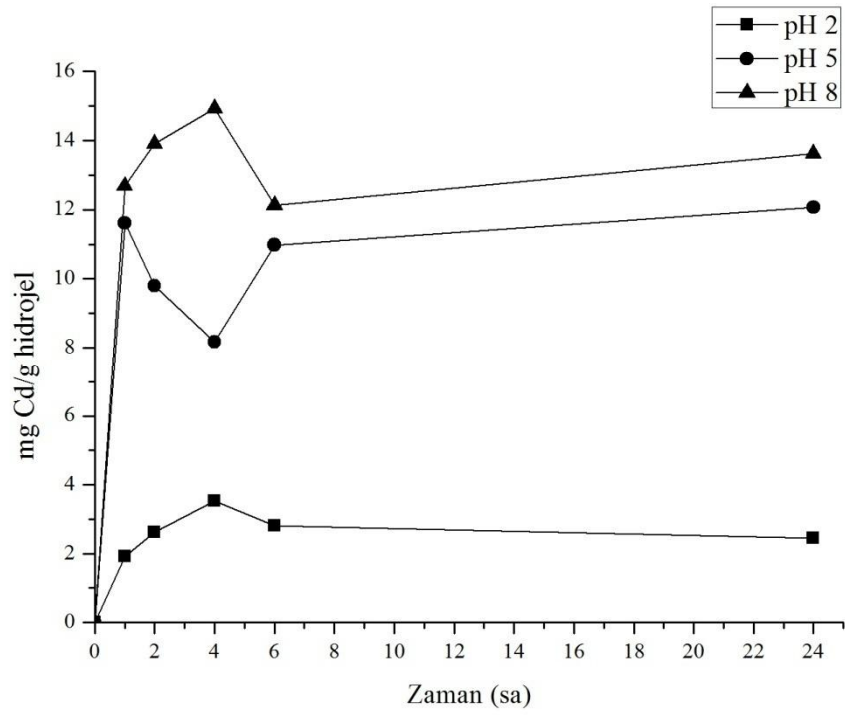
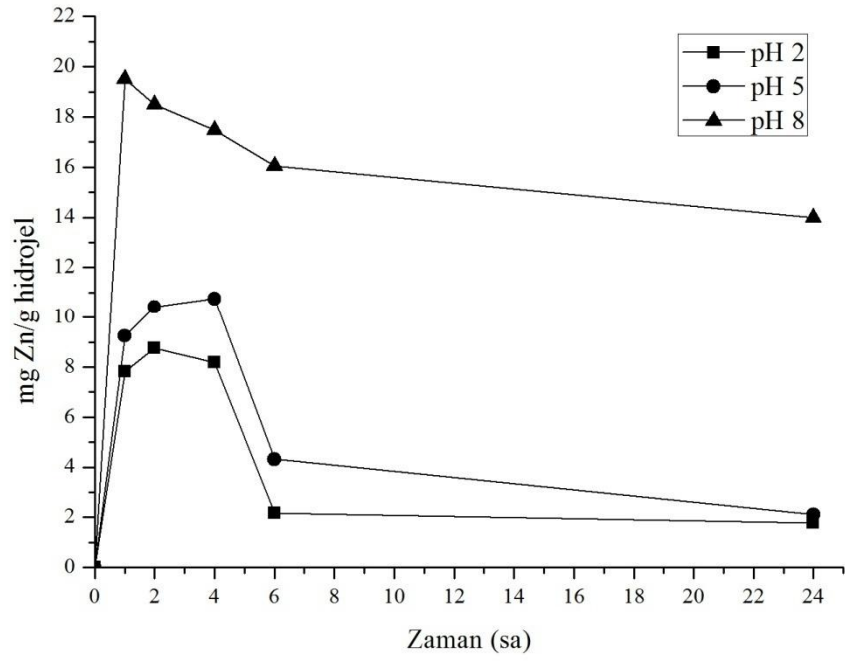
D2 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



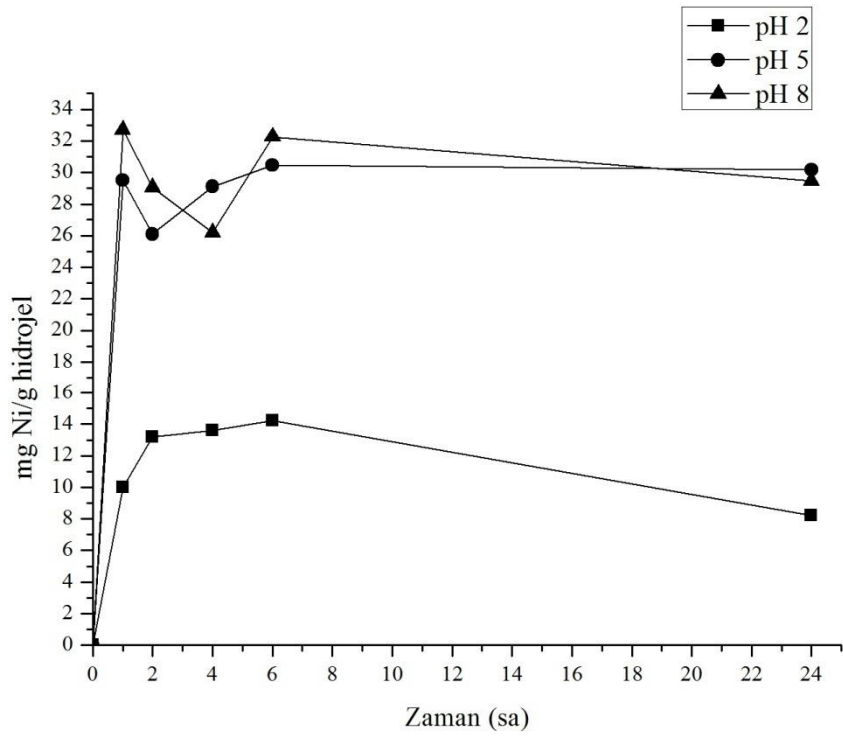
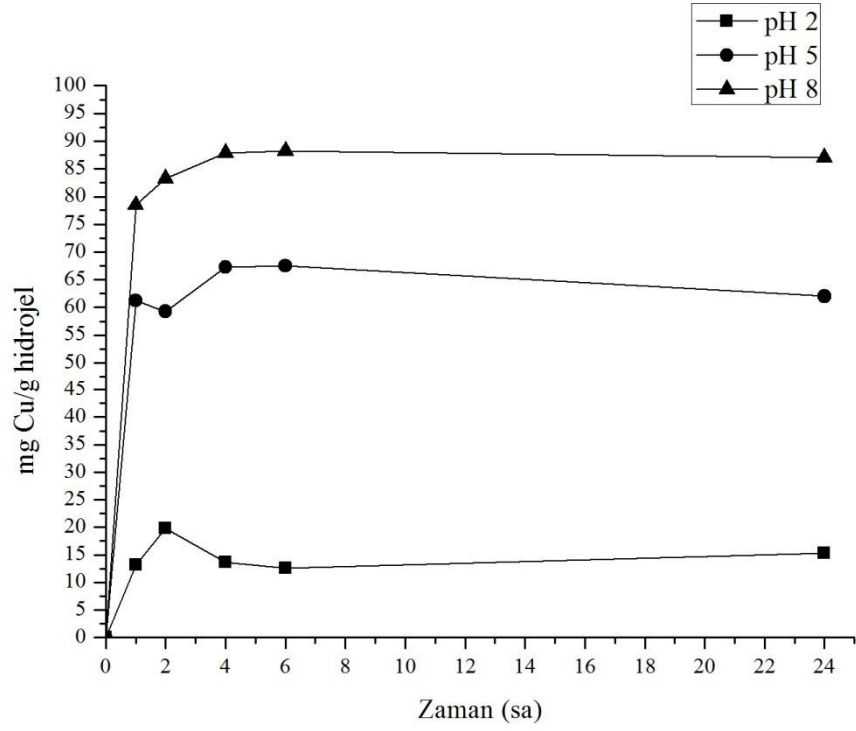


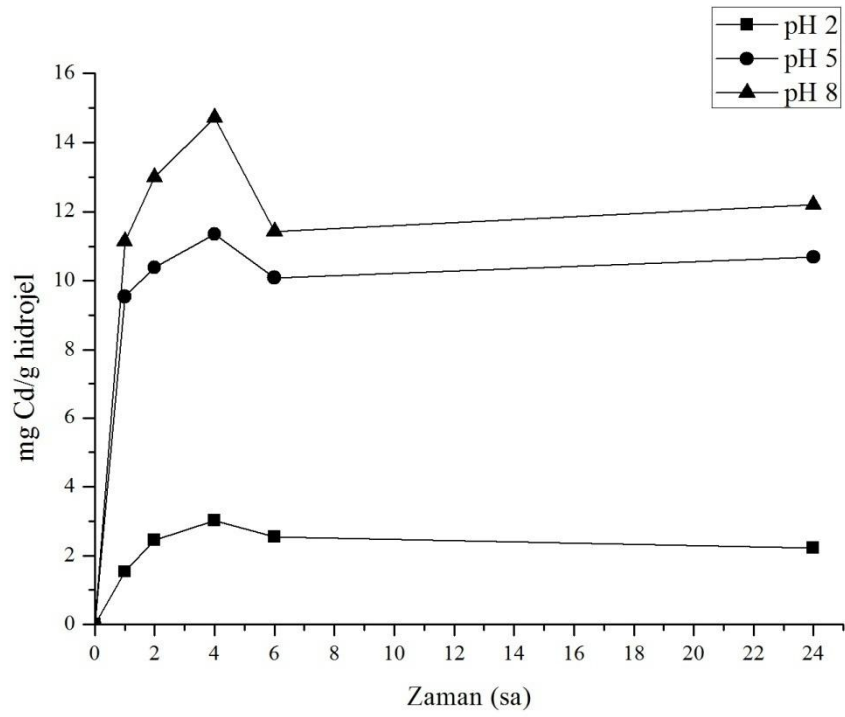
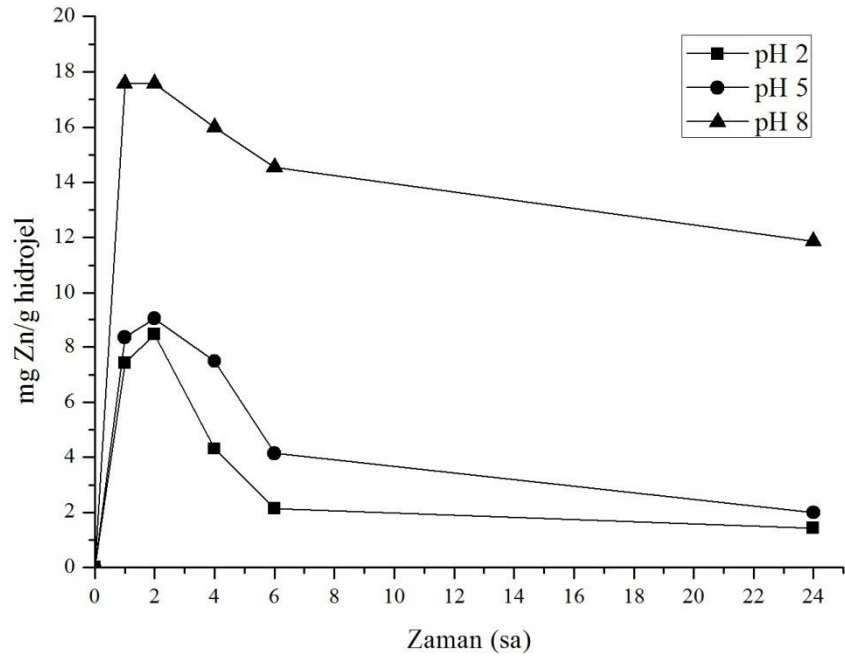
D3 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



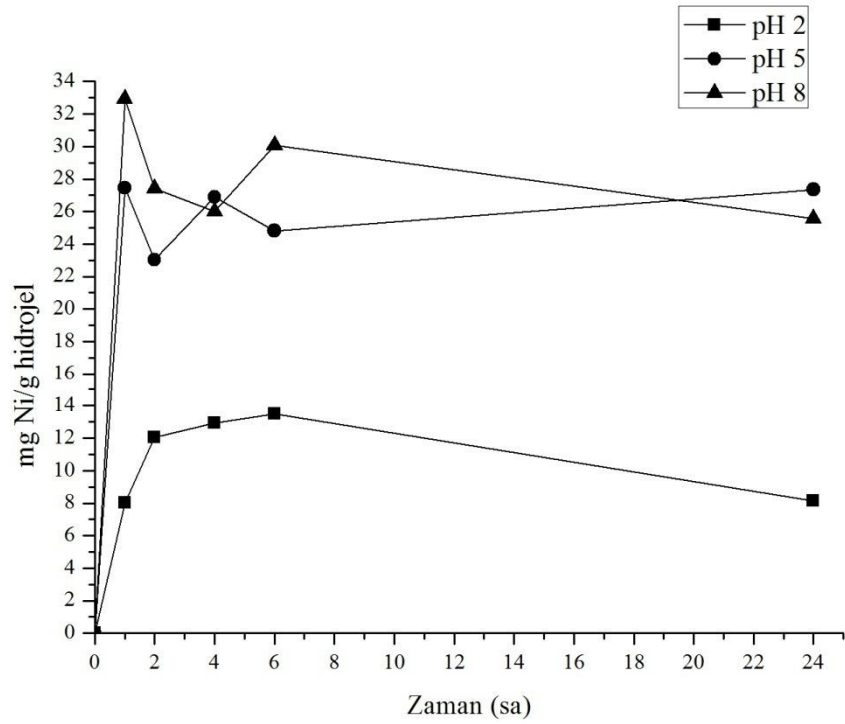
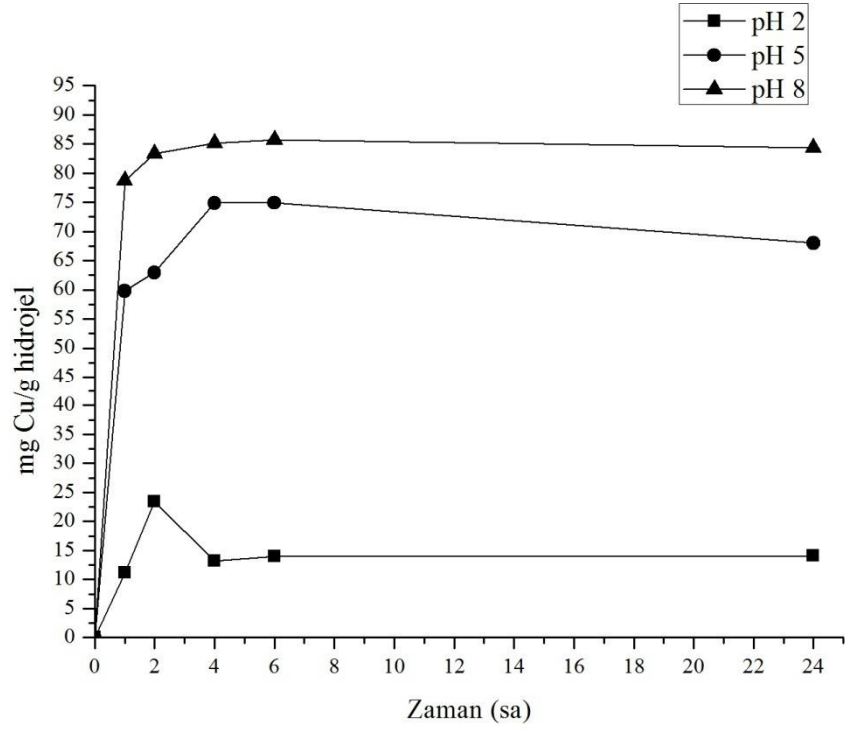


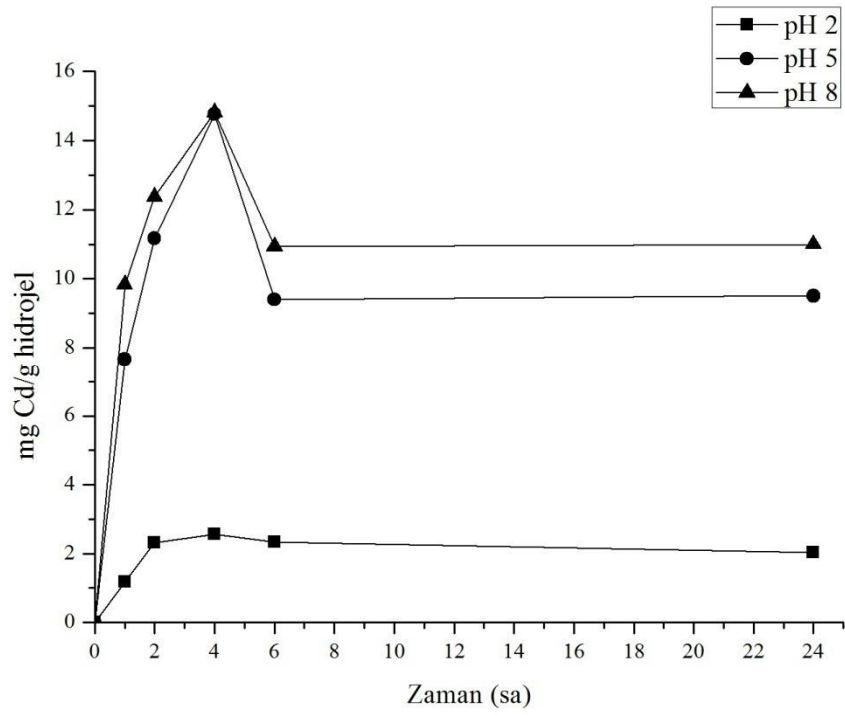
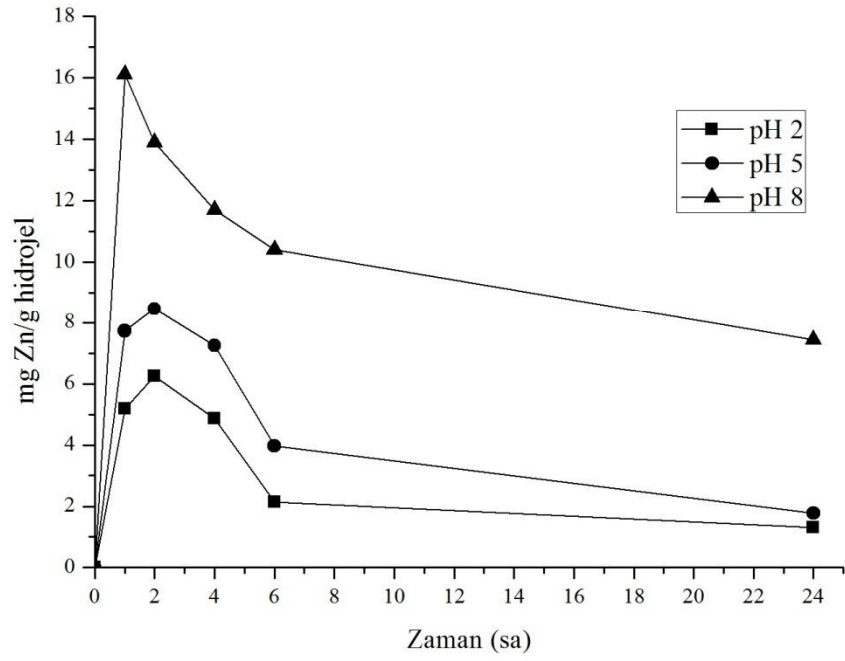
D4 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



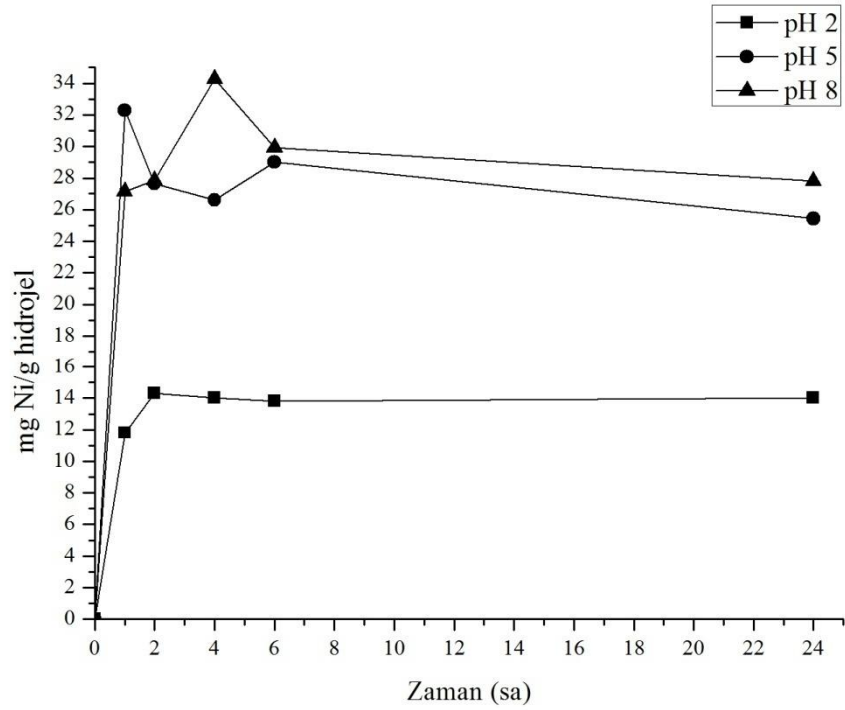
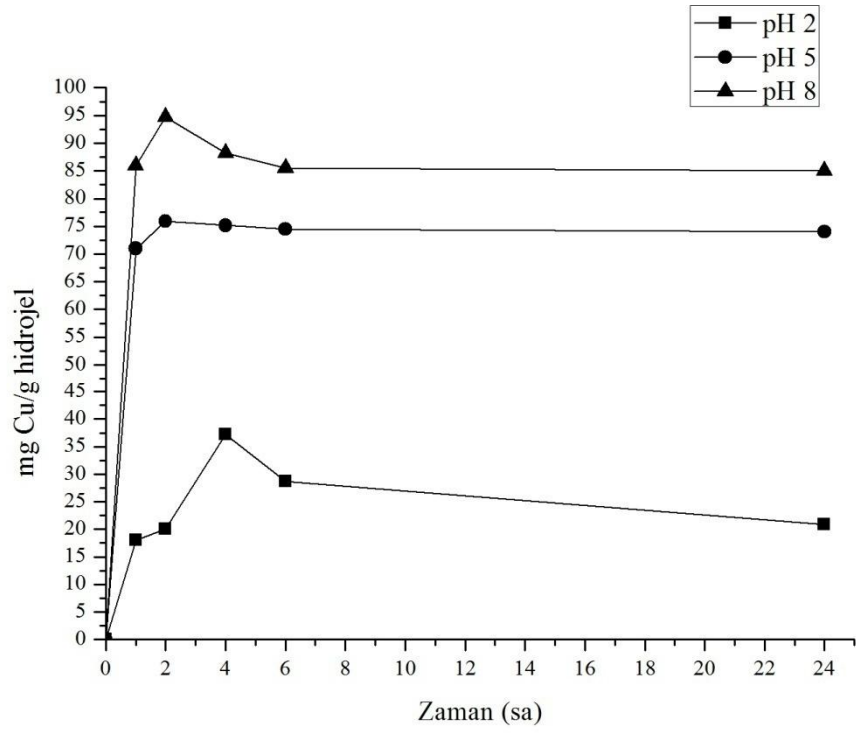


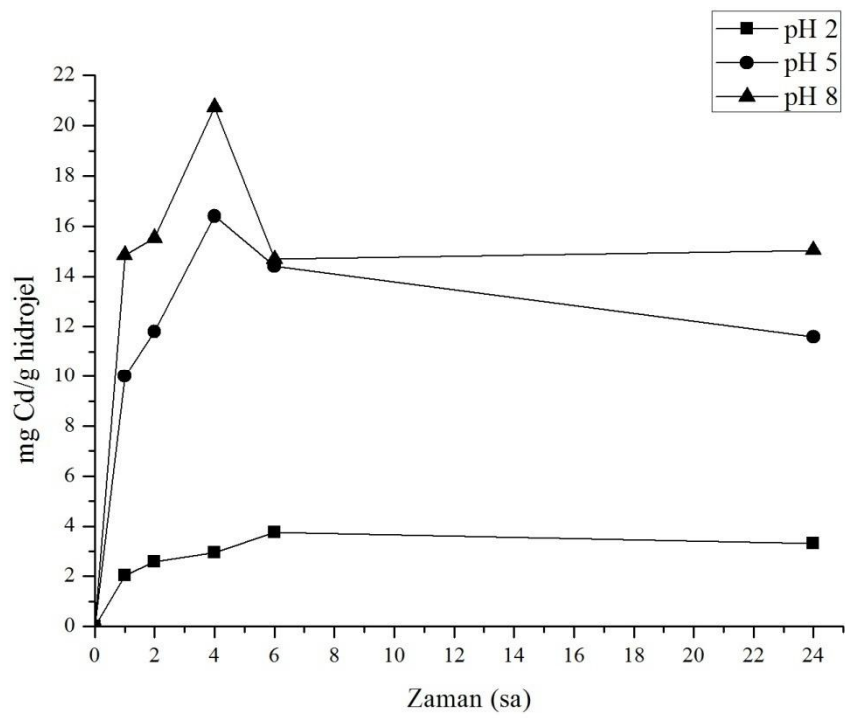
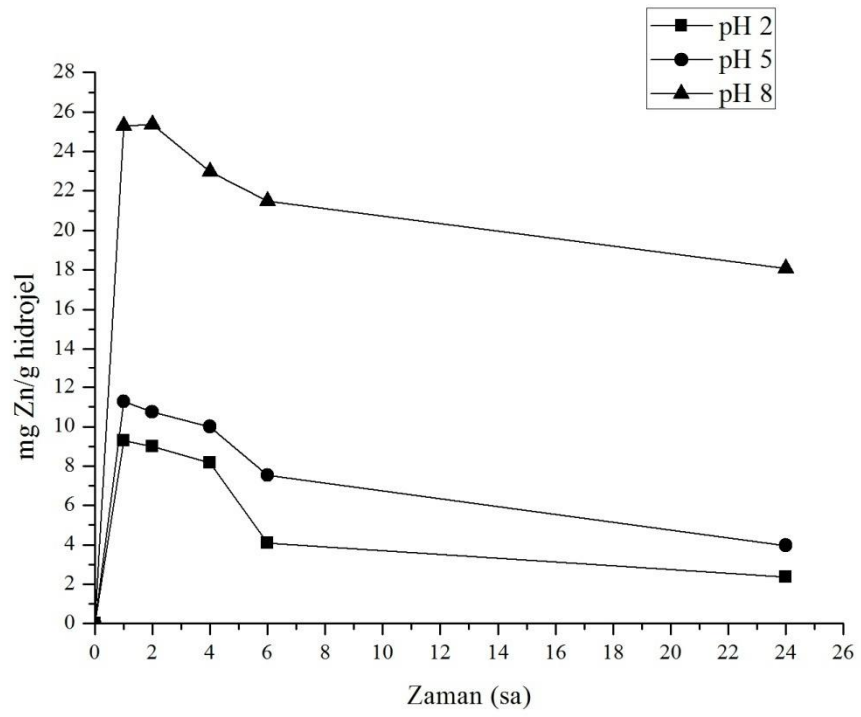
D5 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



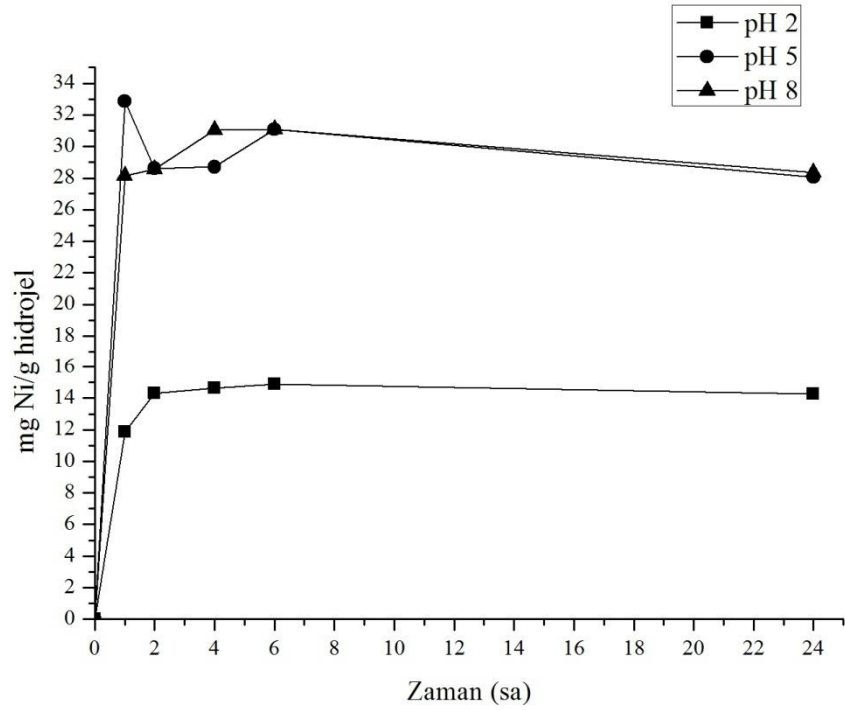
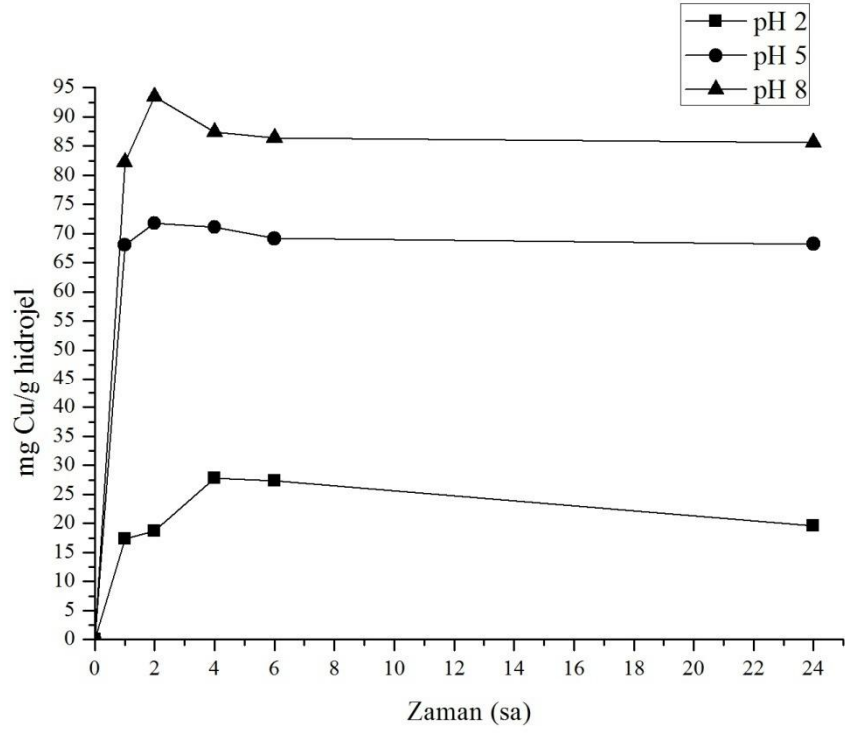


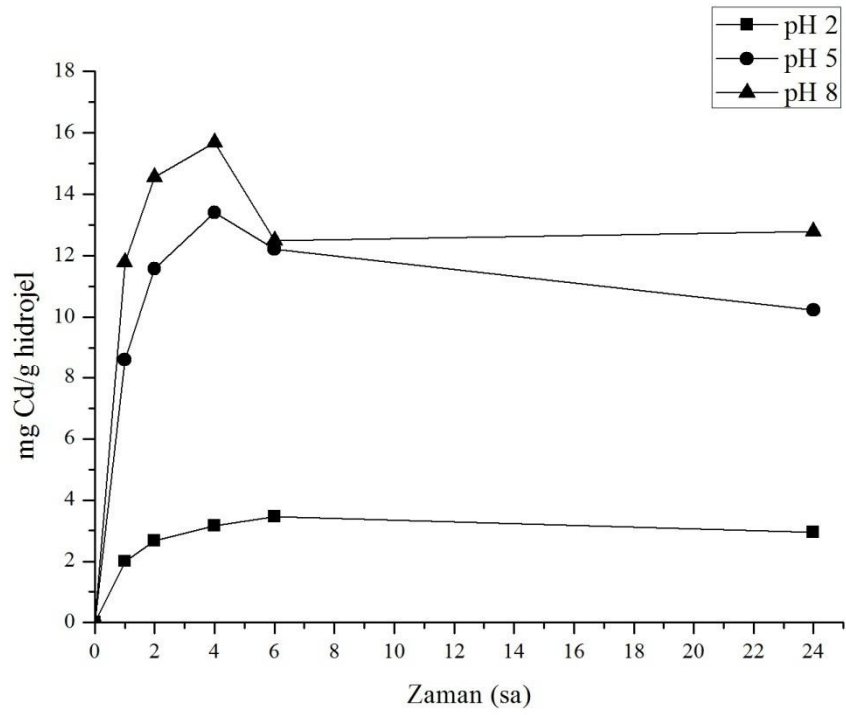
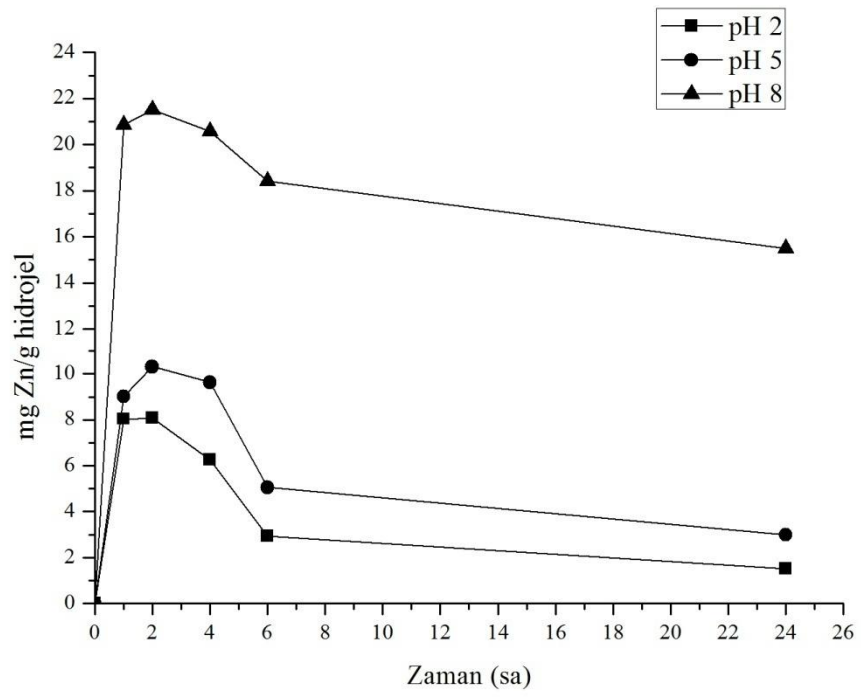
D6 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



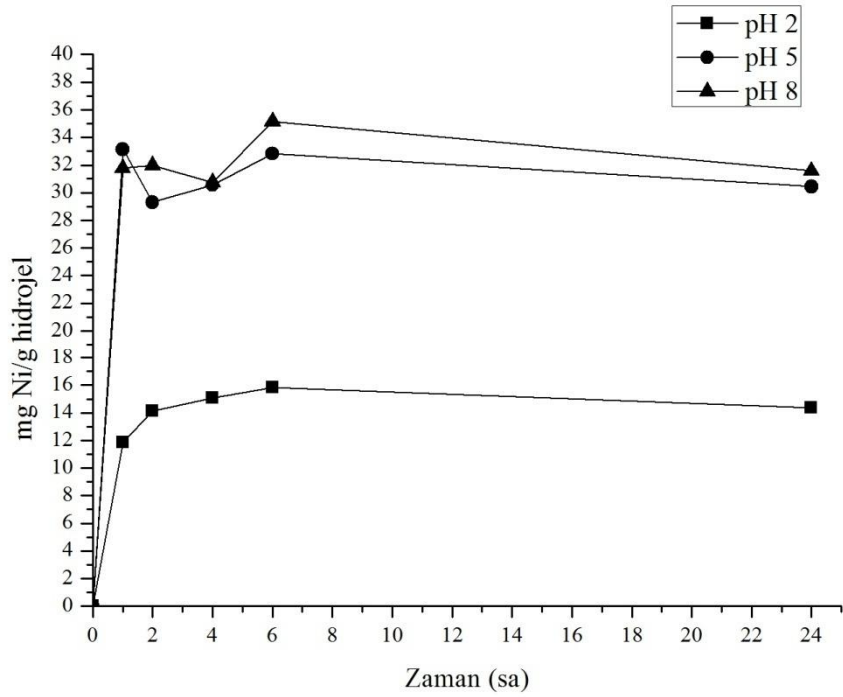
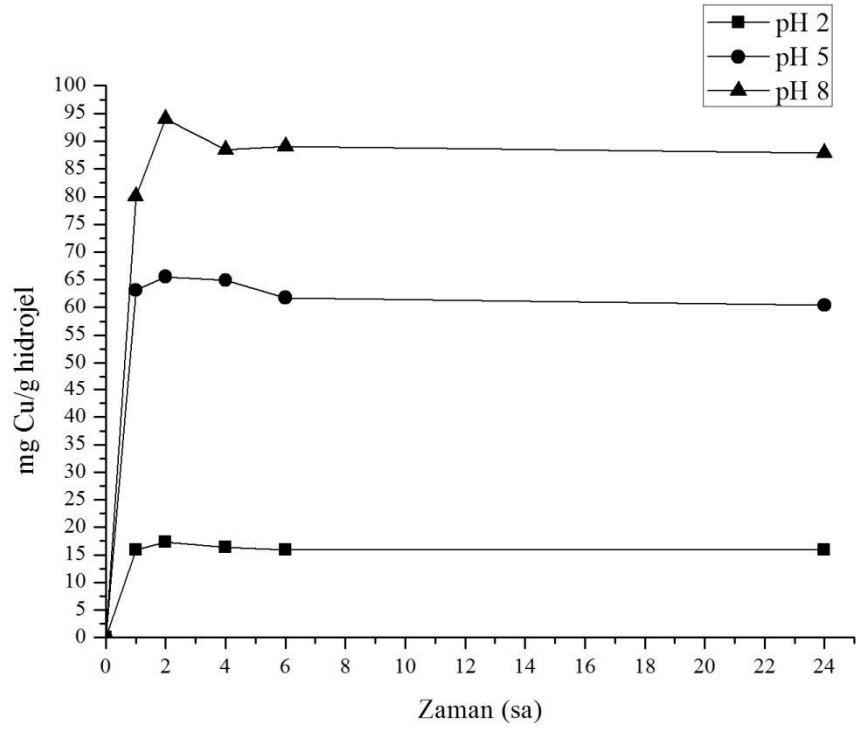


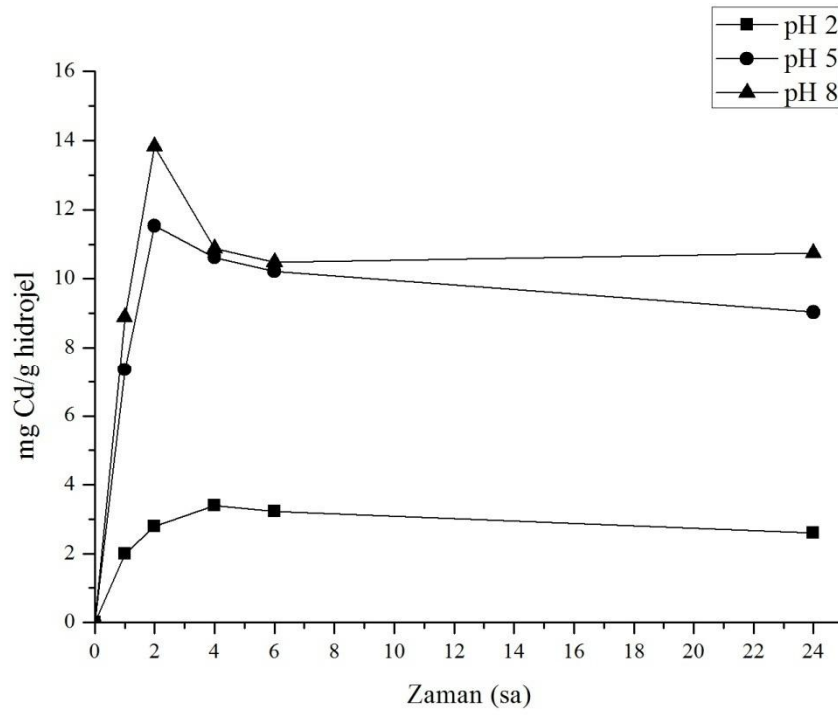
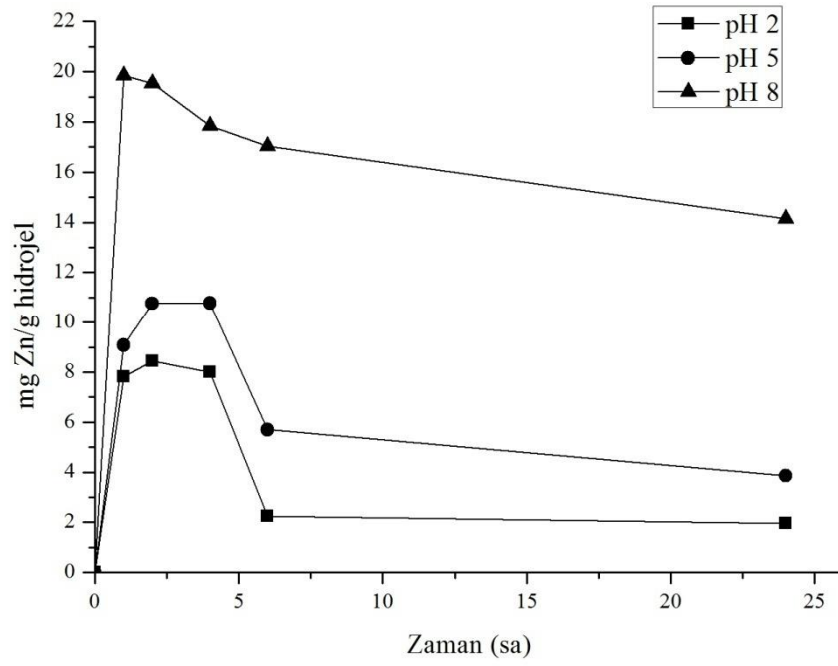
D7 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



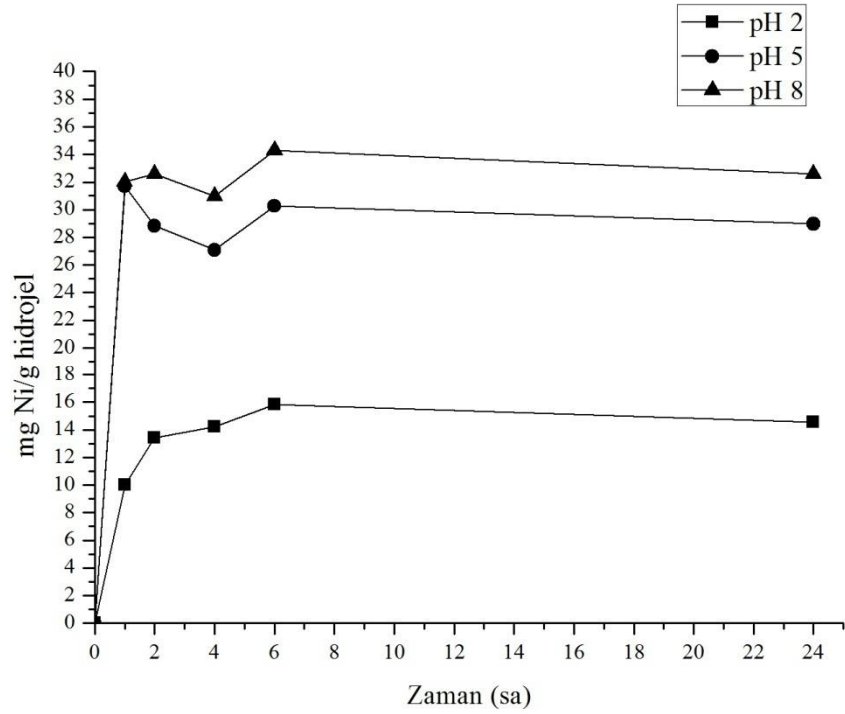
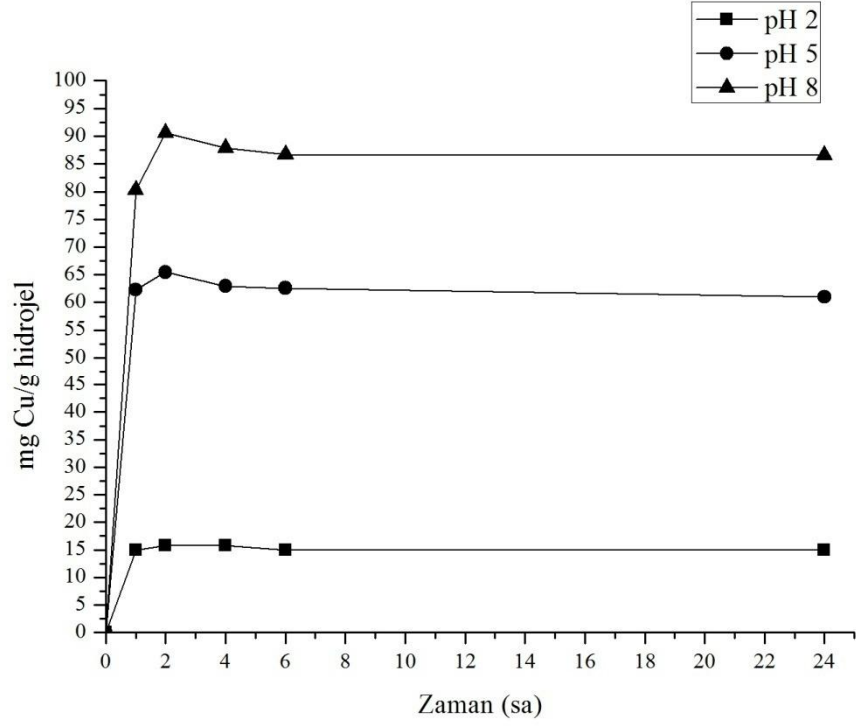


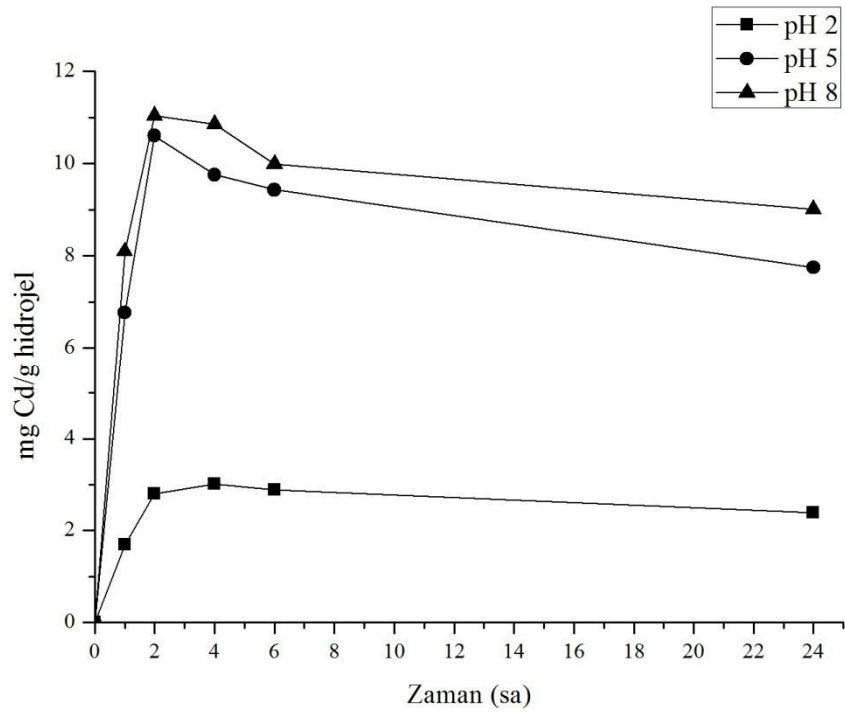
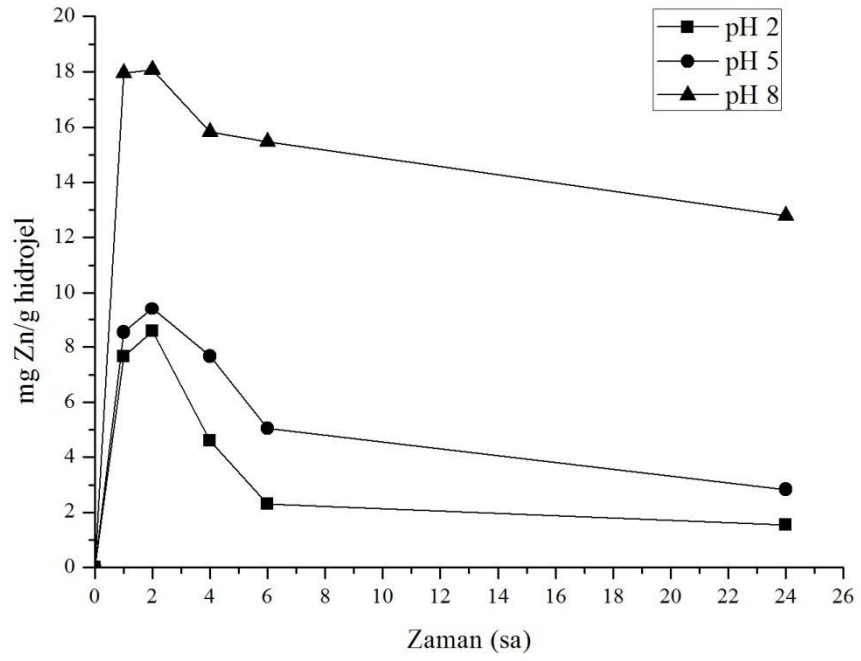
D8 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



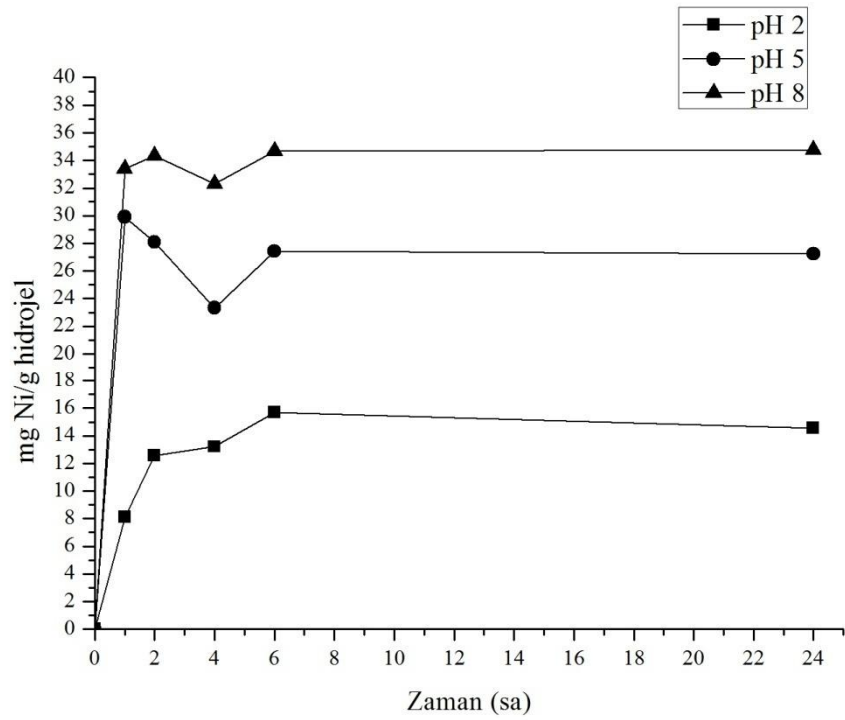
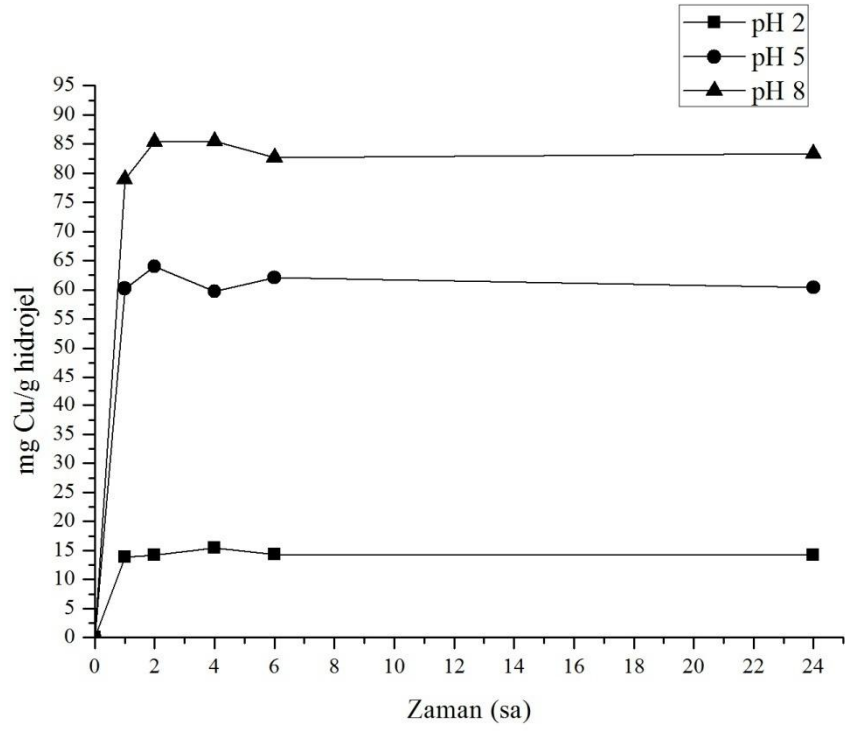


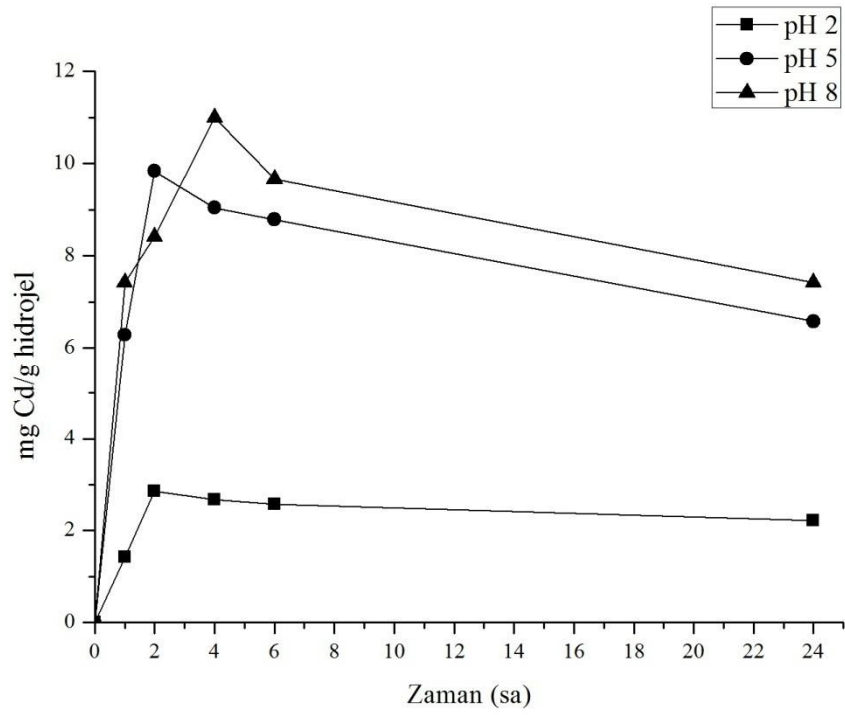
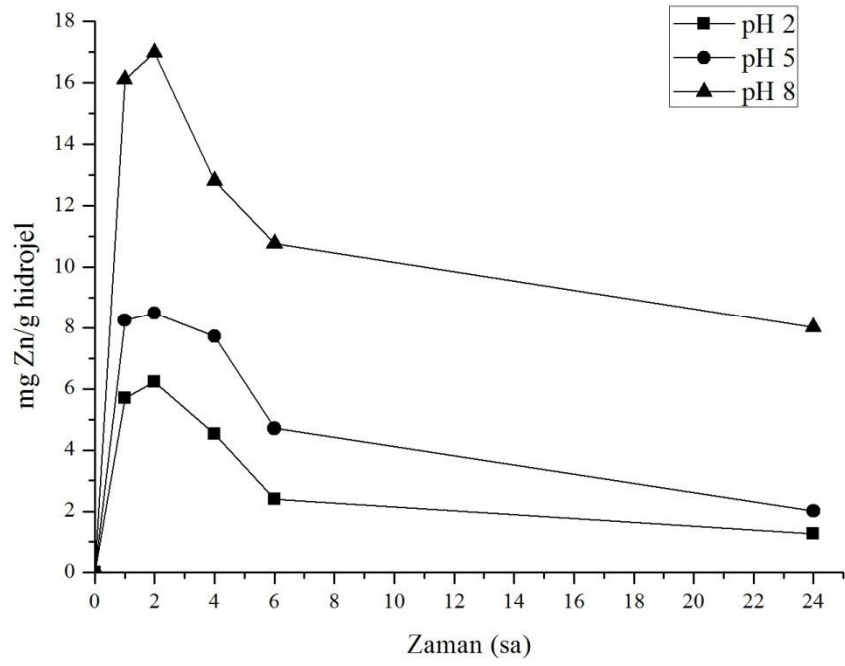
D9 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



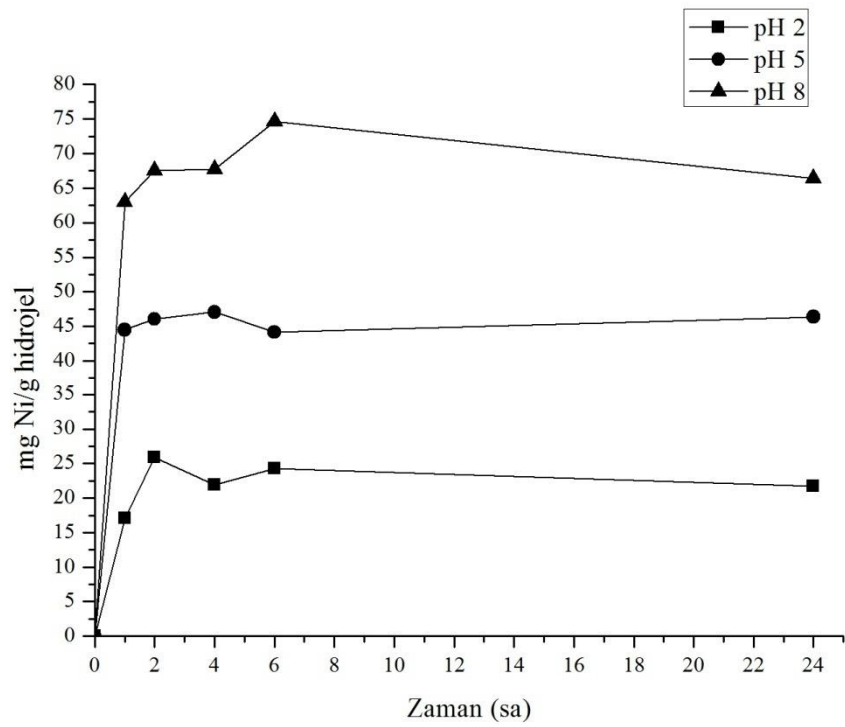
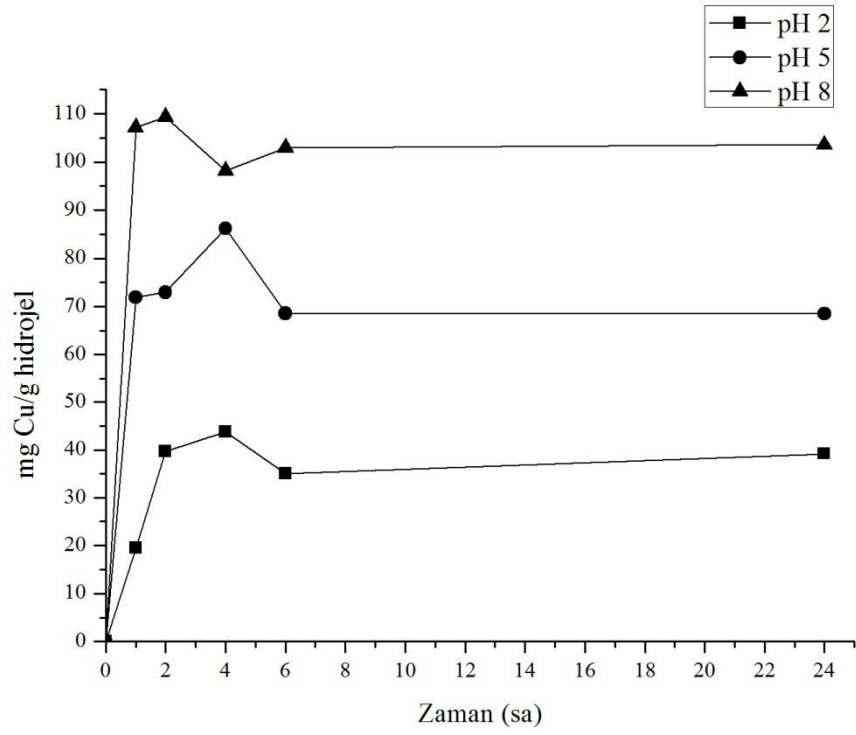


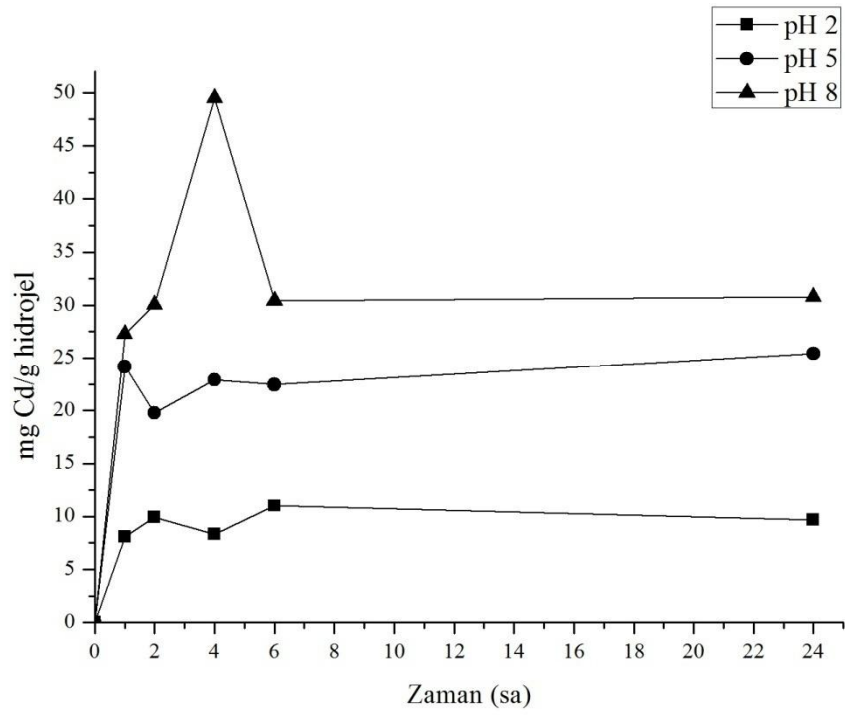
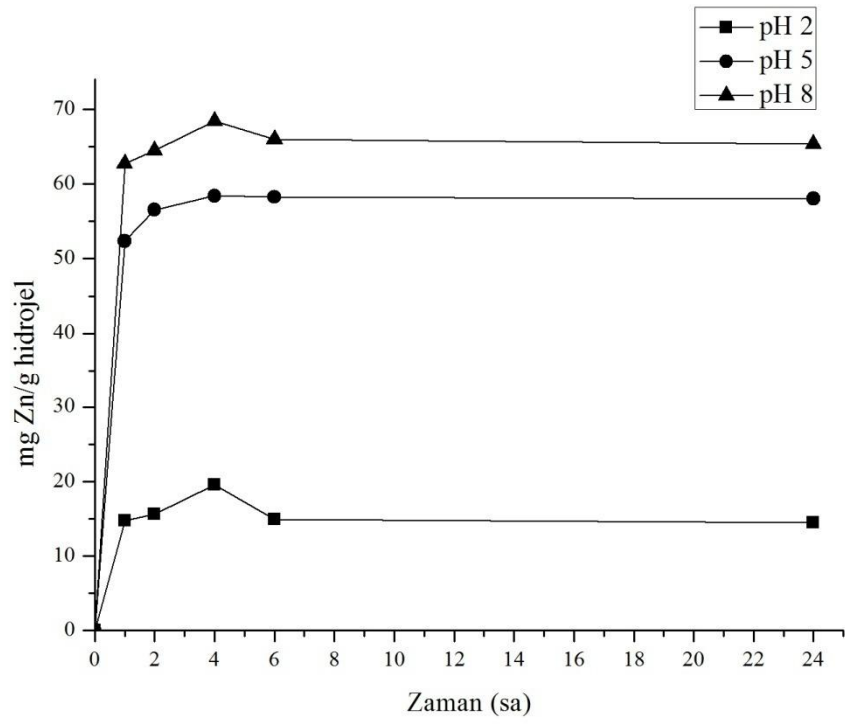
D10 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



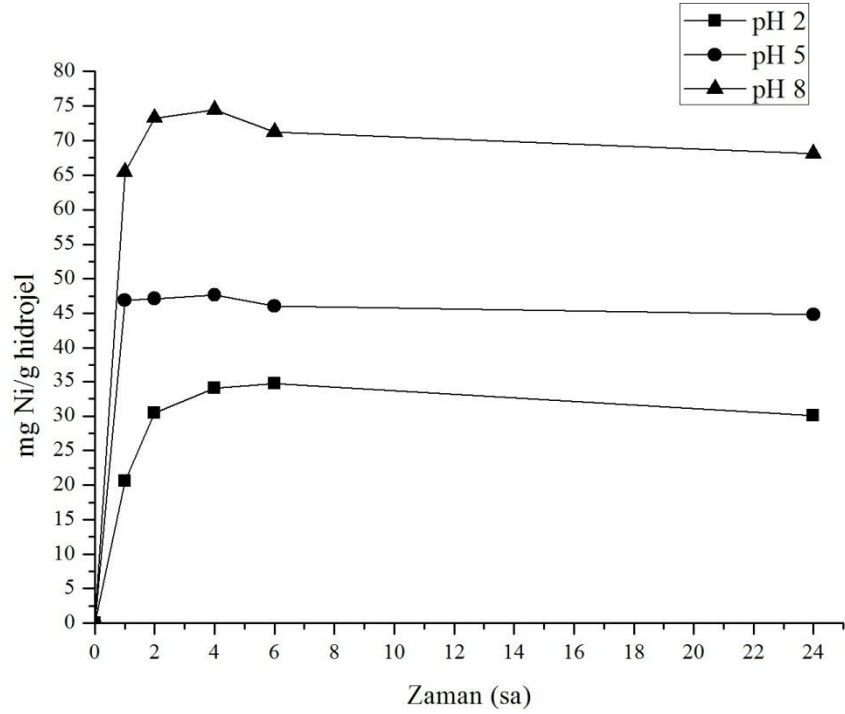
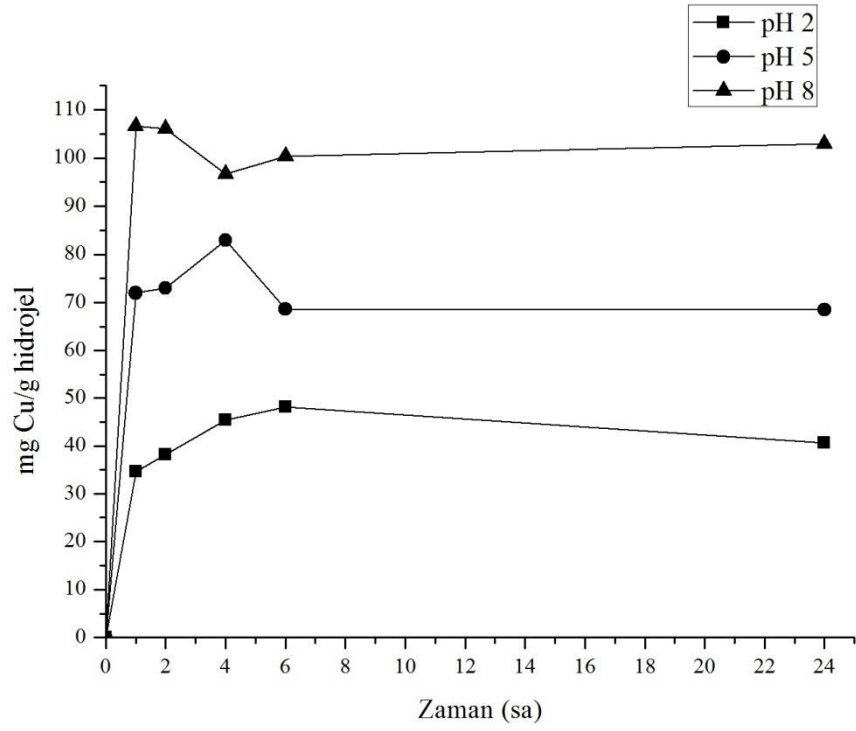


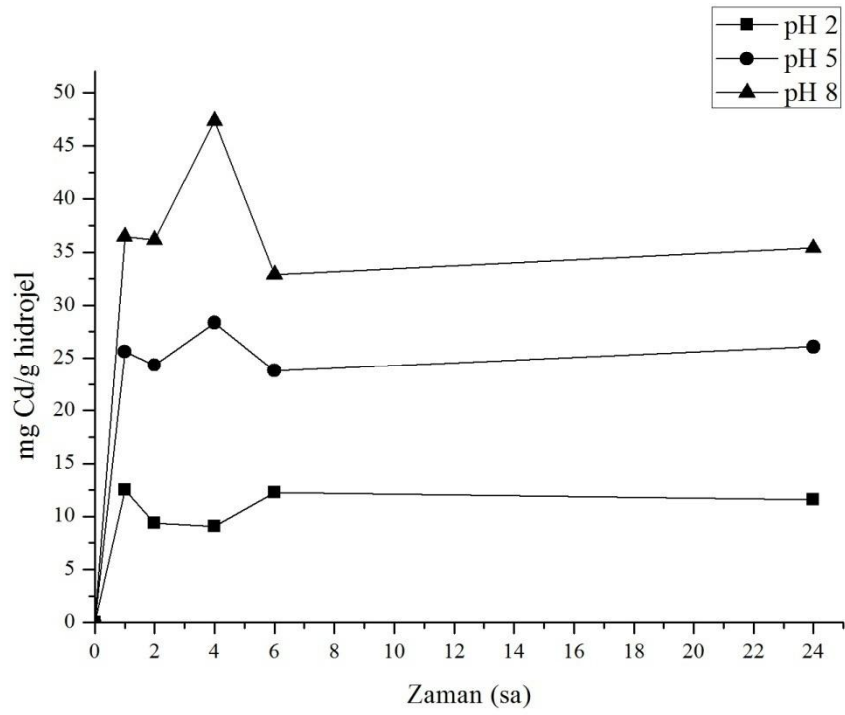
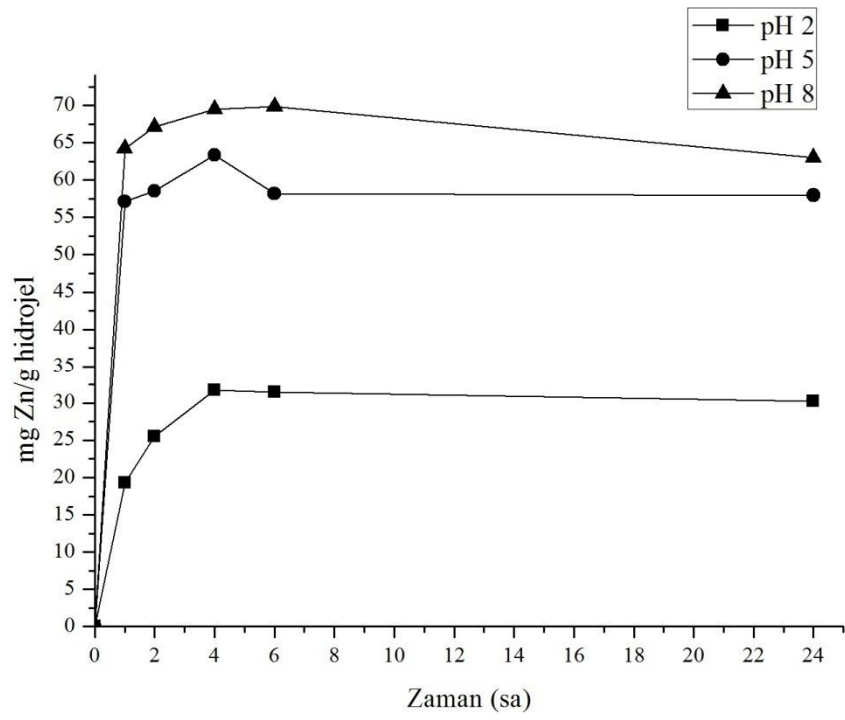
D11 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



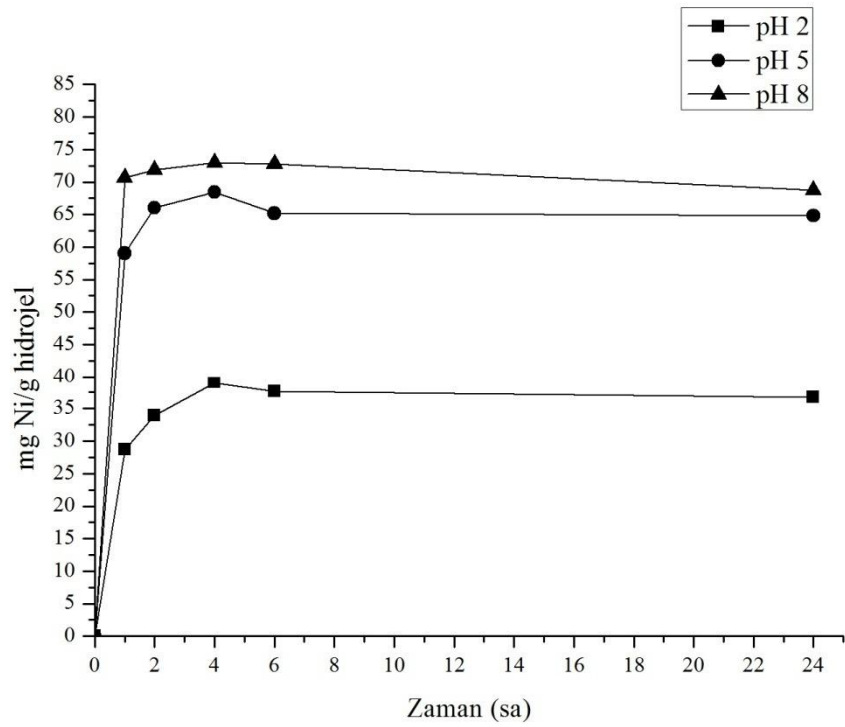
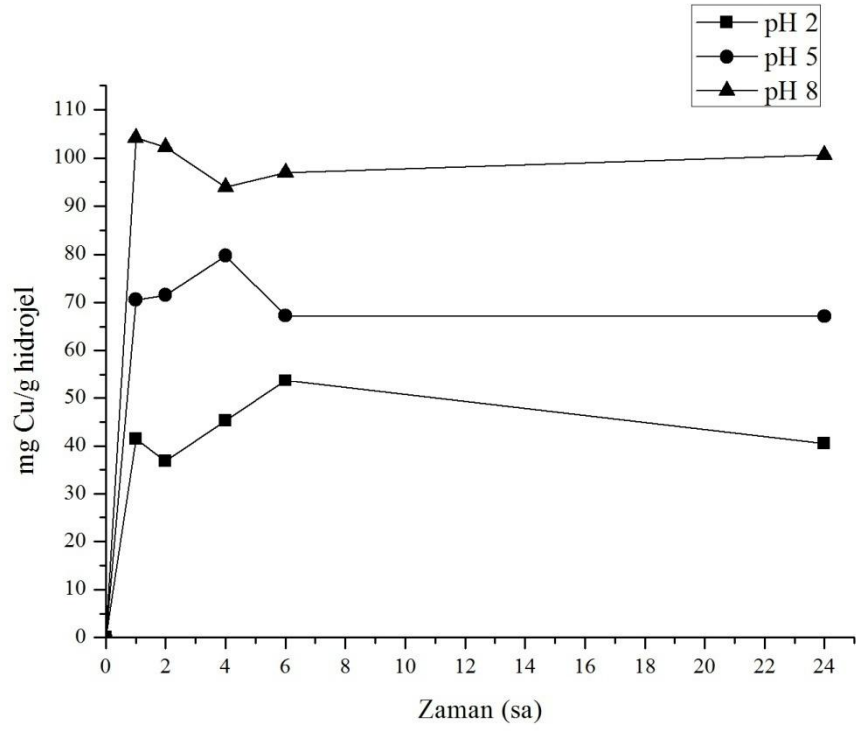


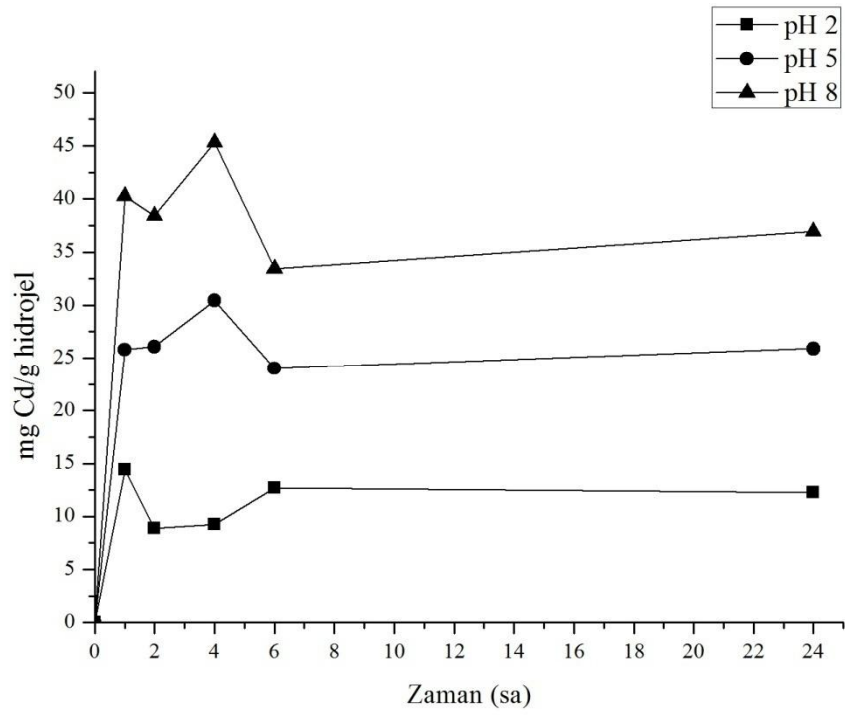
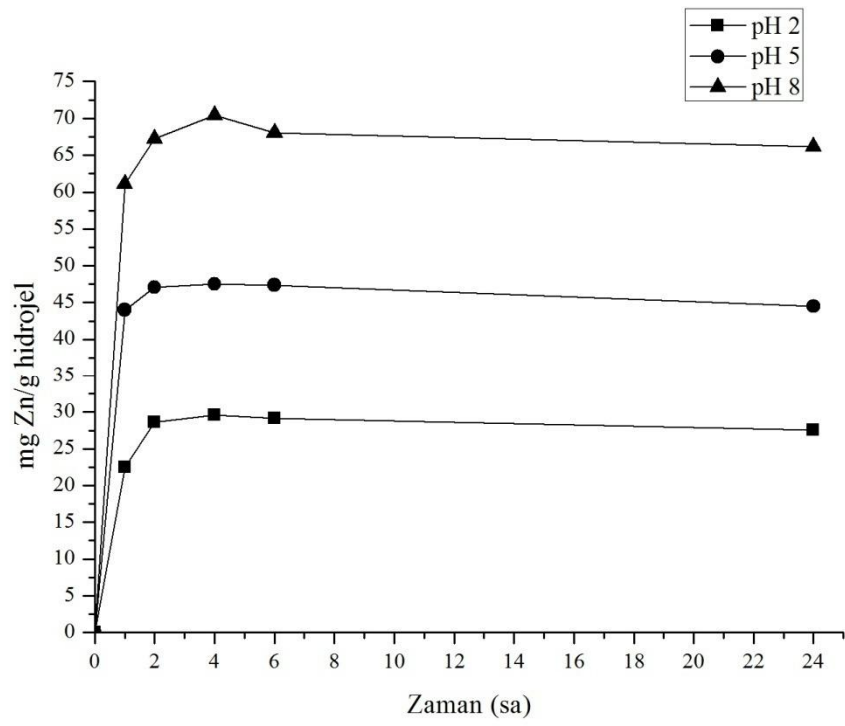
D12 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



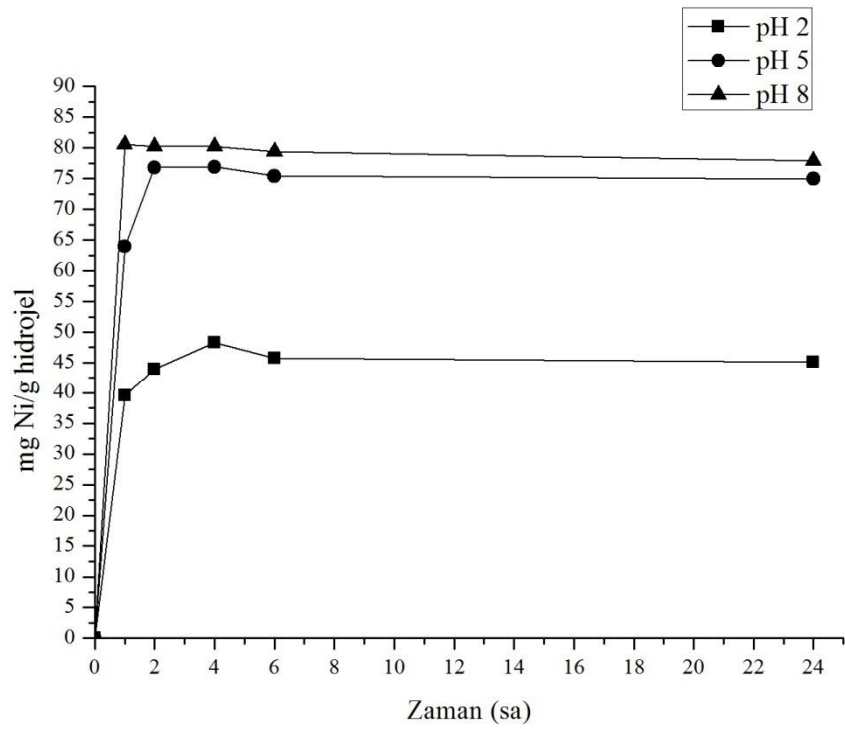
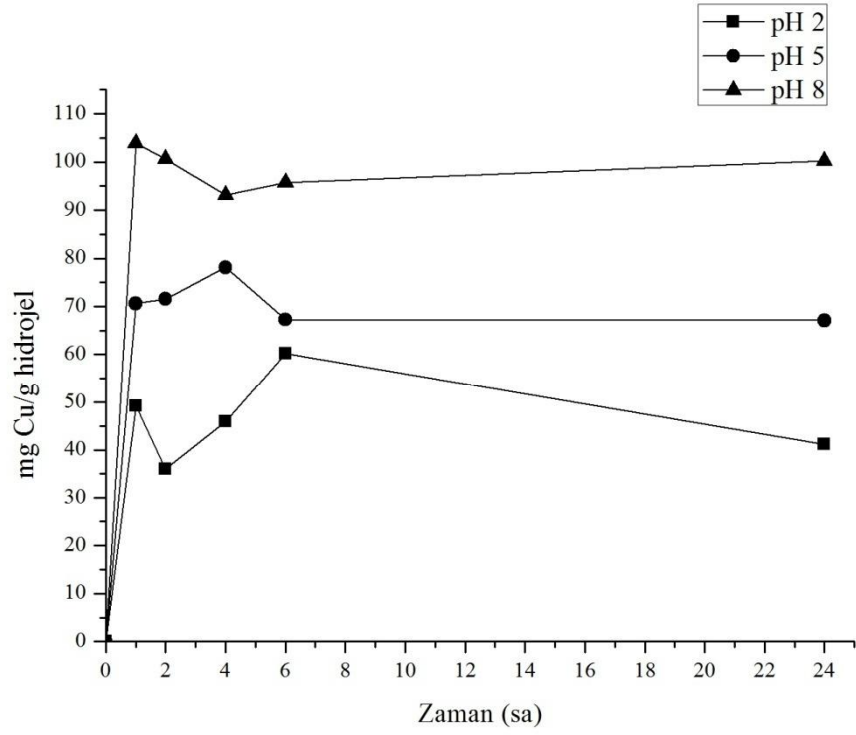


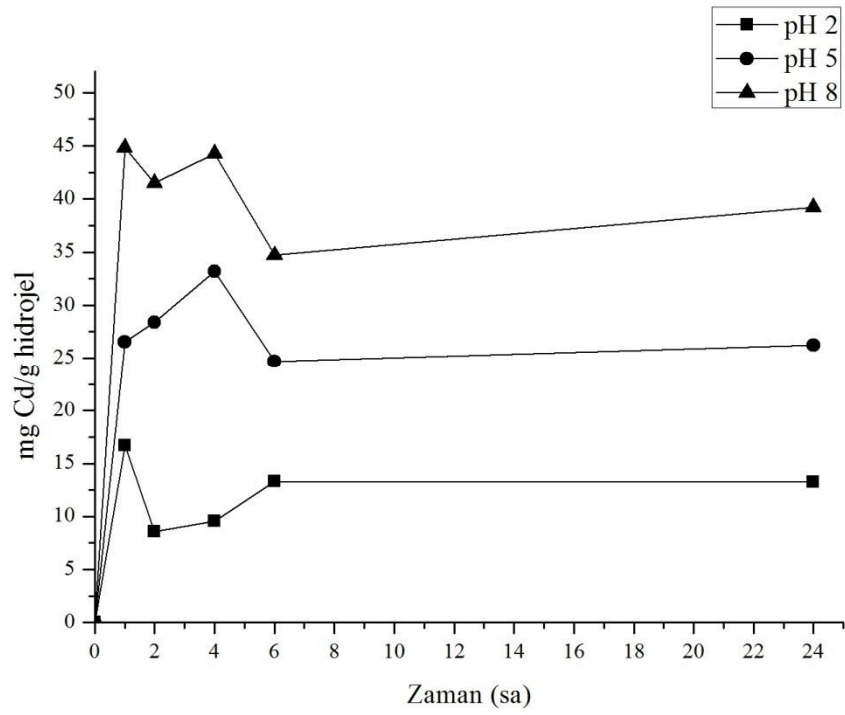
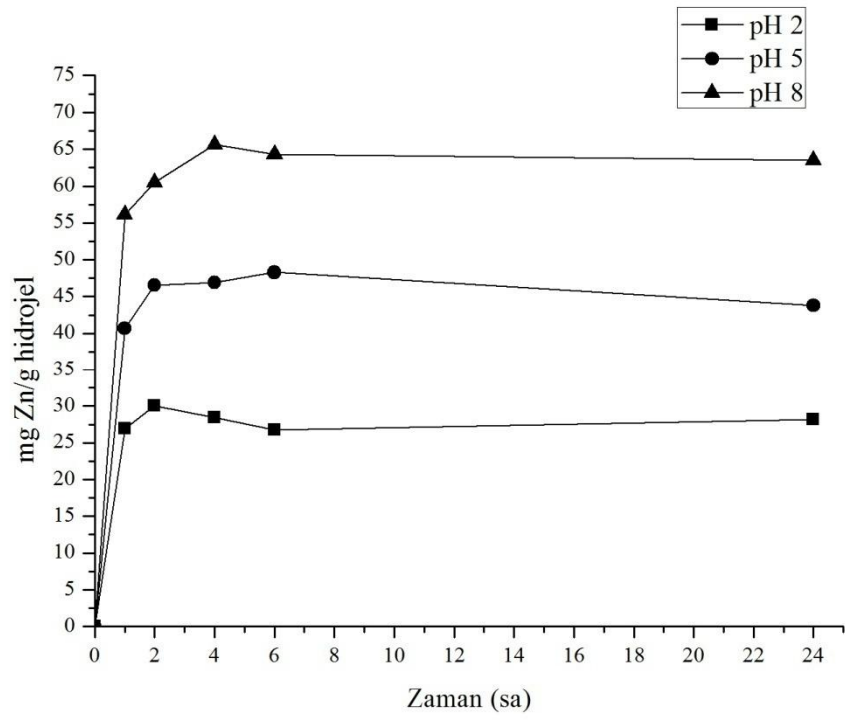
D13 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



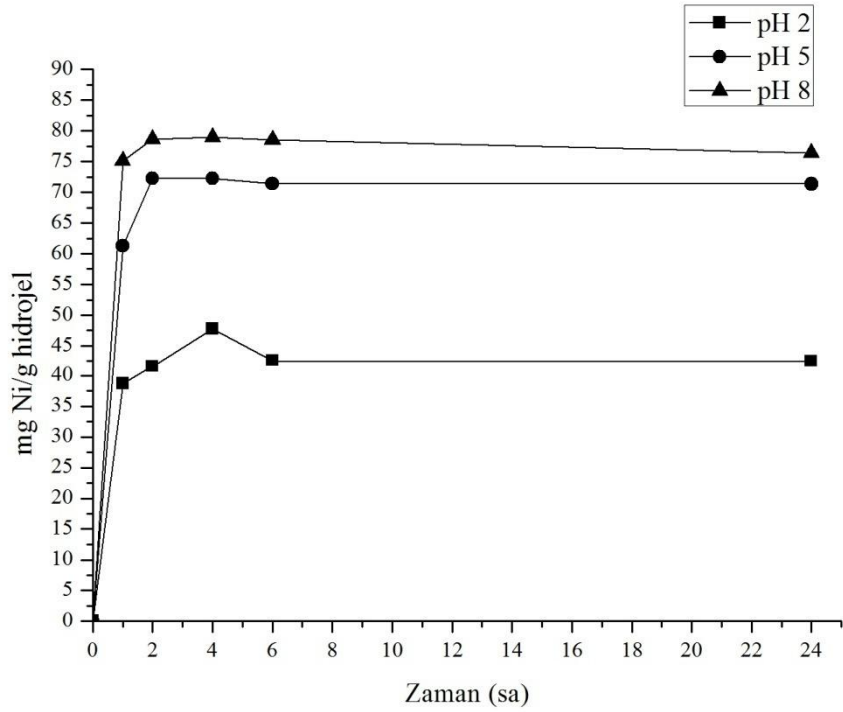
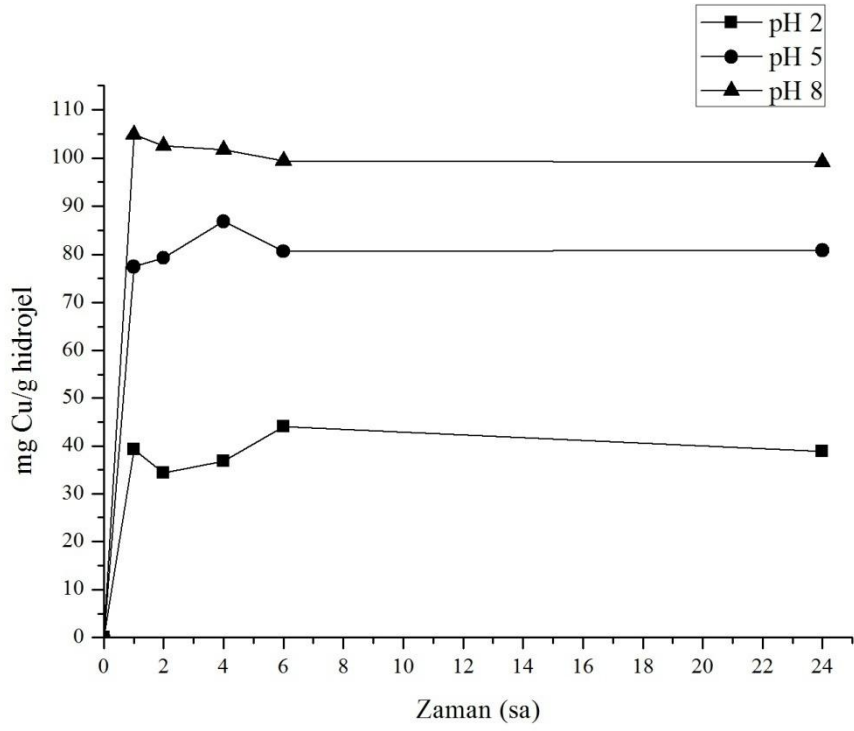


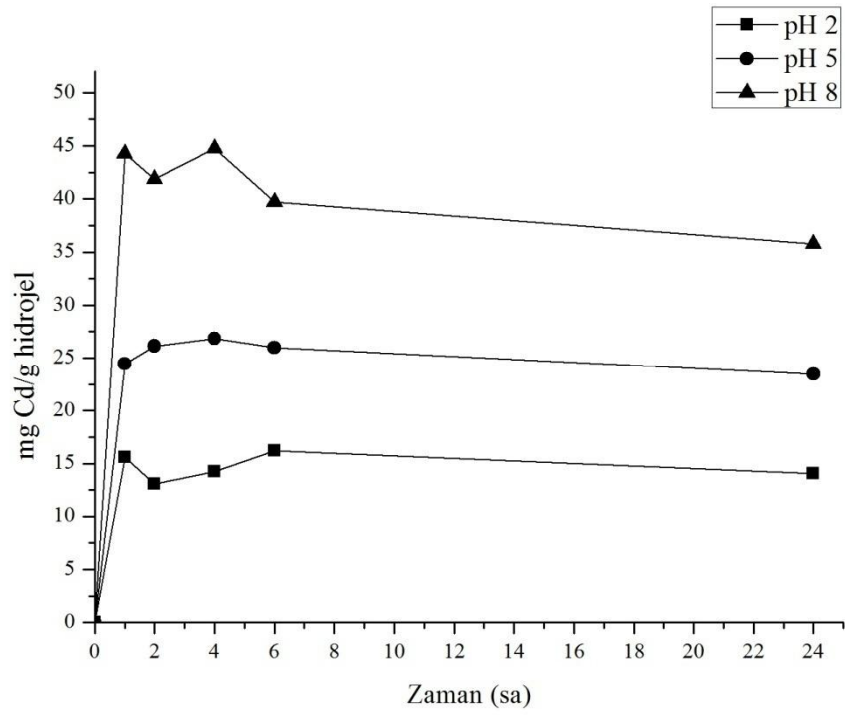
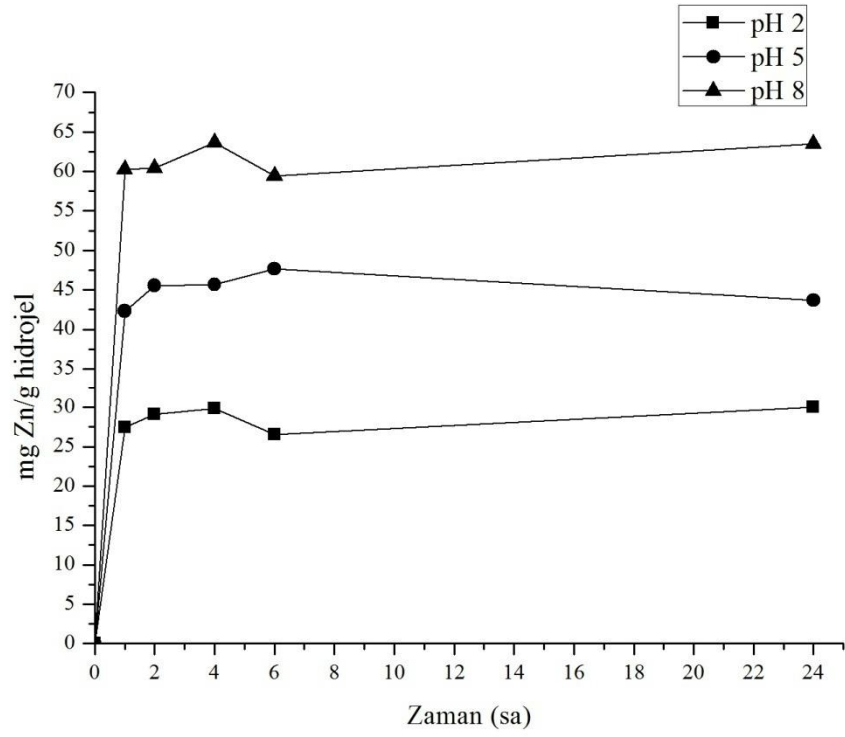
D14 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



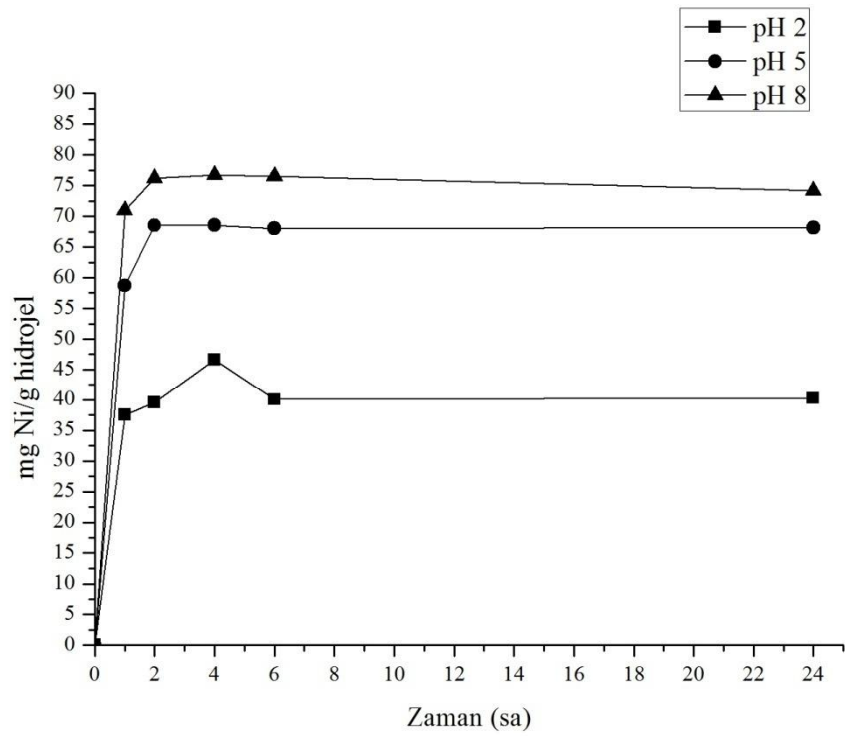
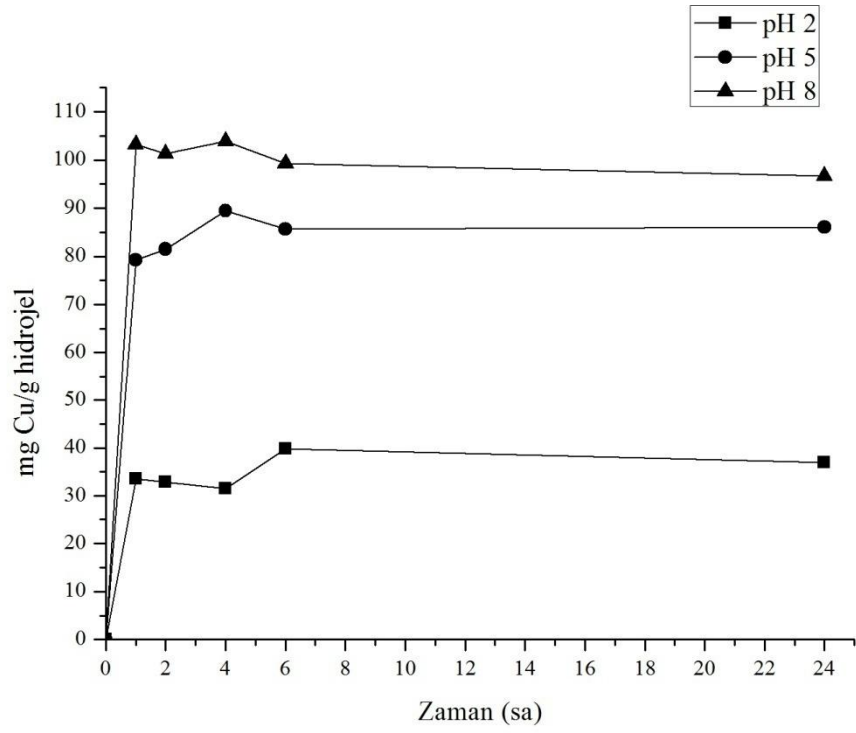


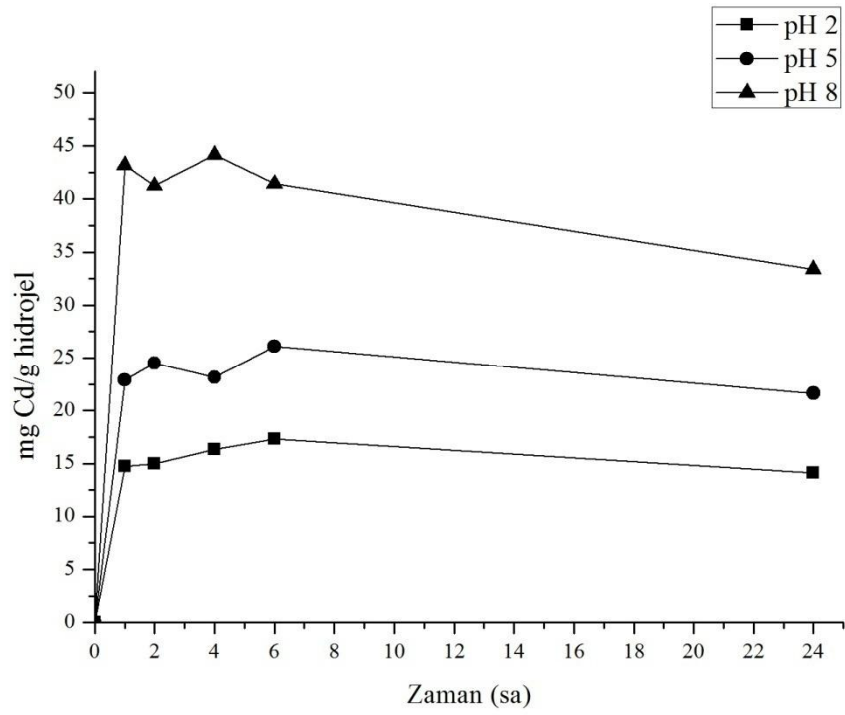
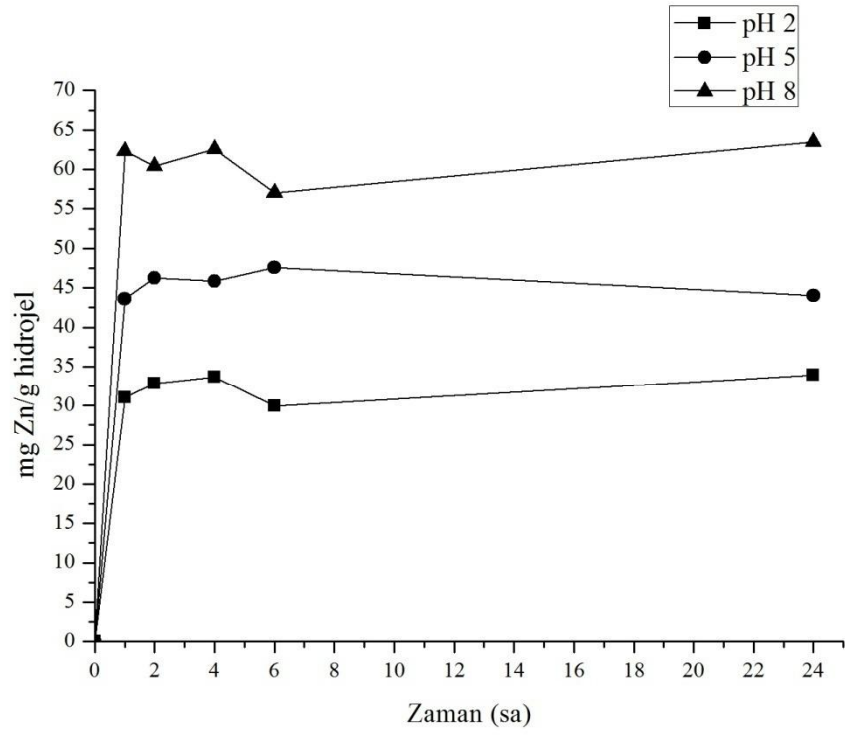
D15 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



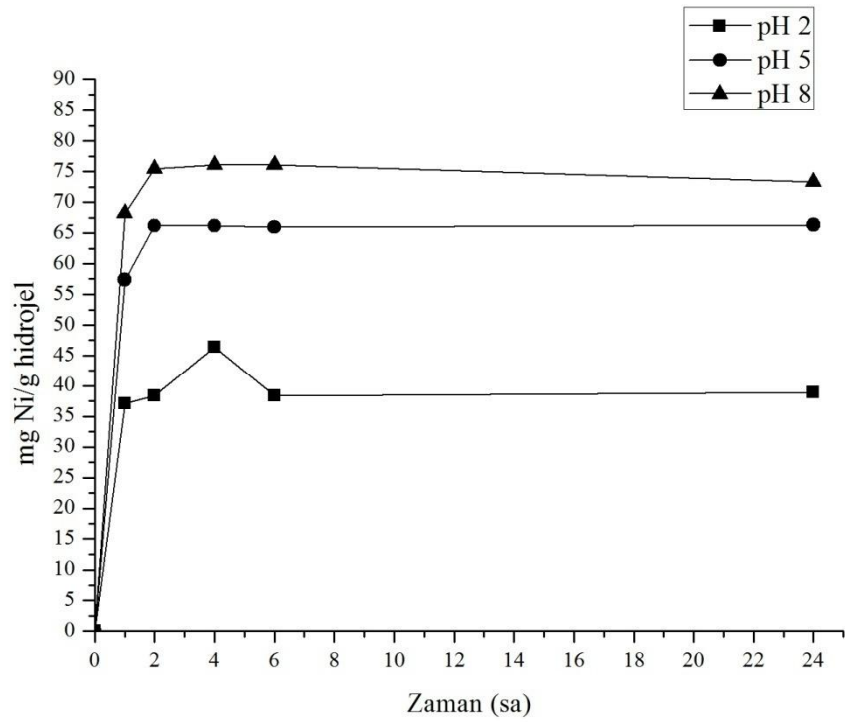
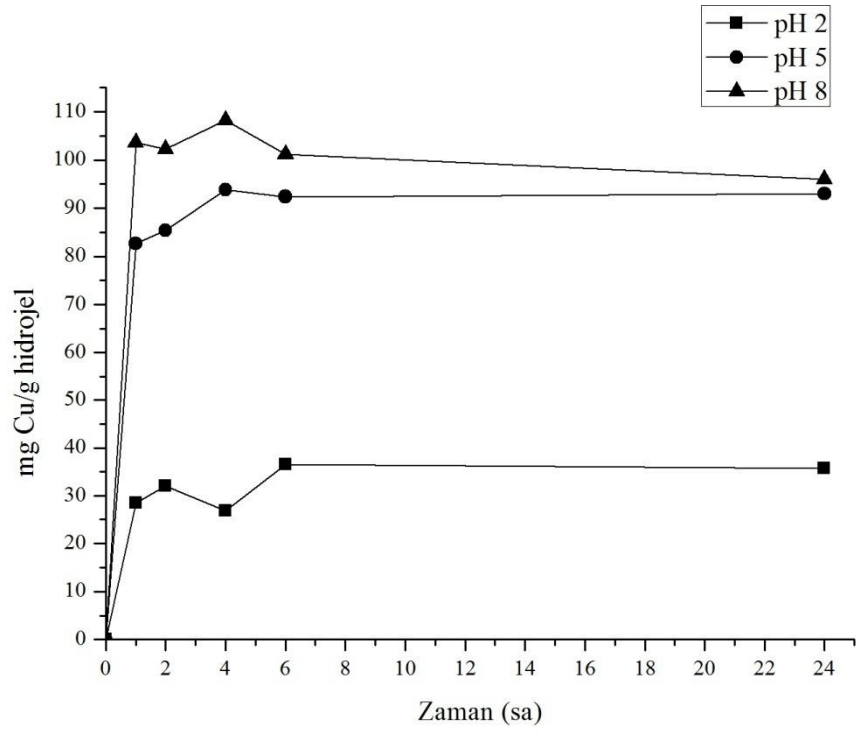


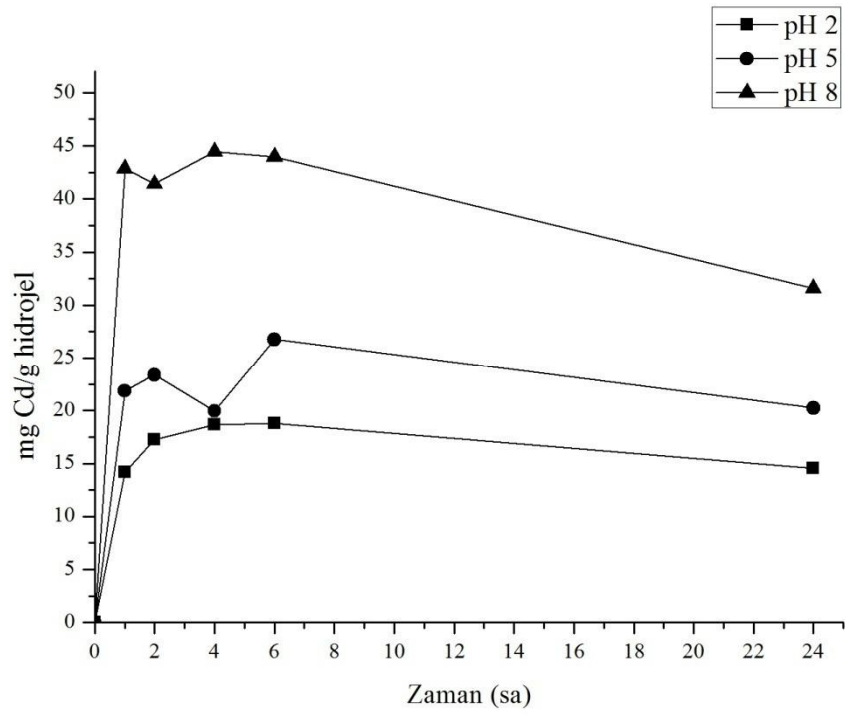
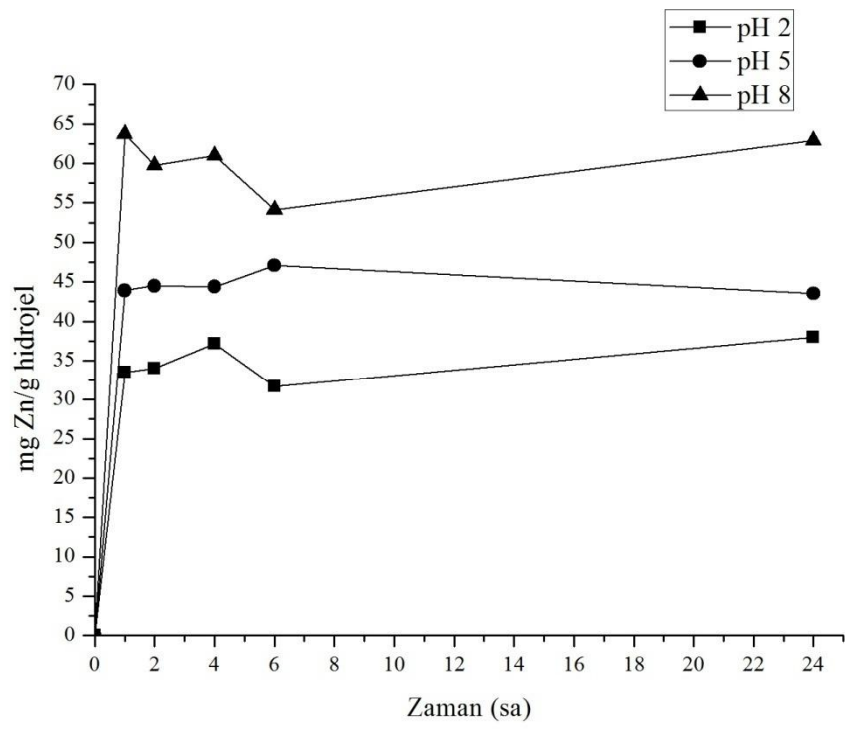
D16 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



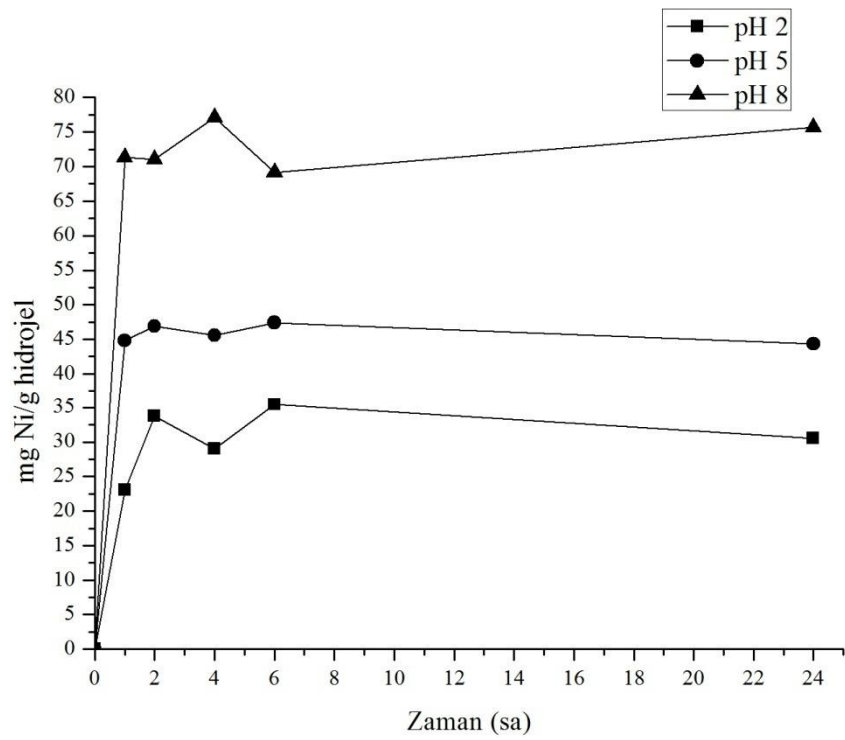
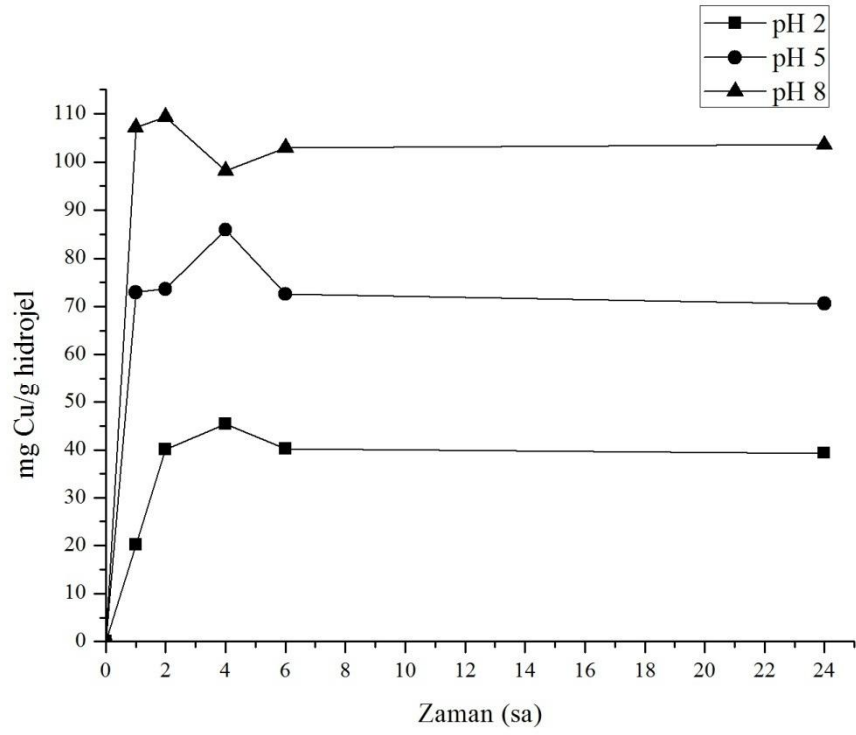


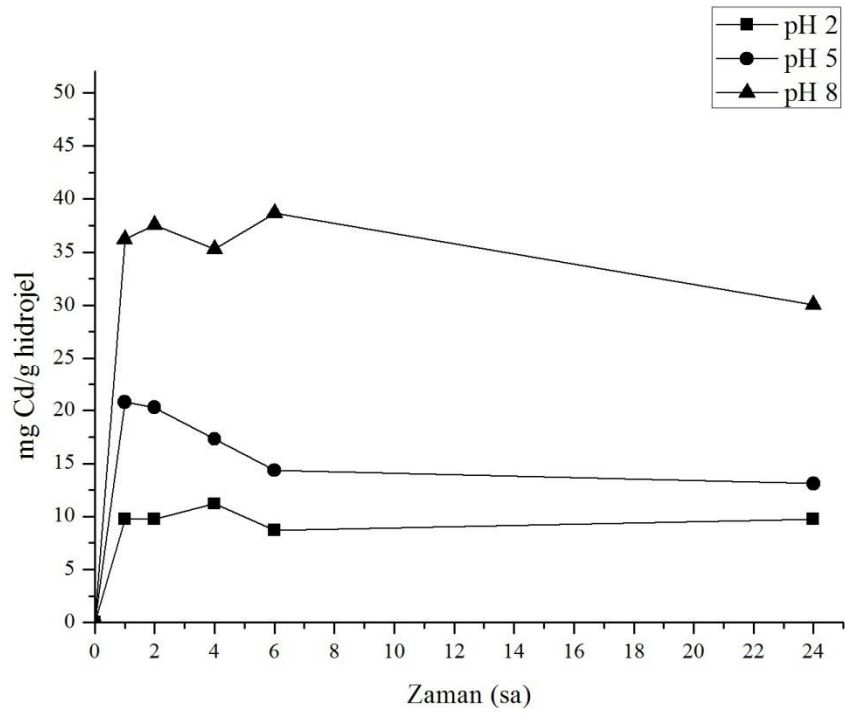
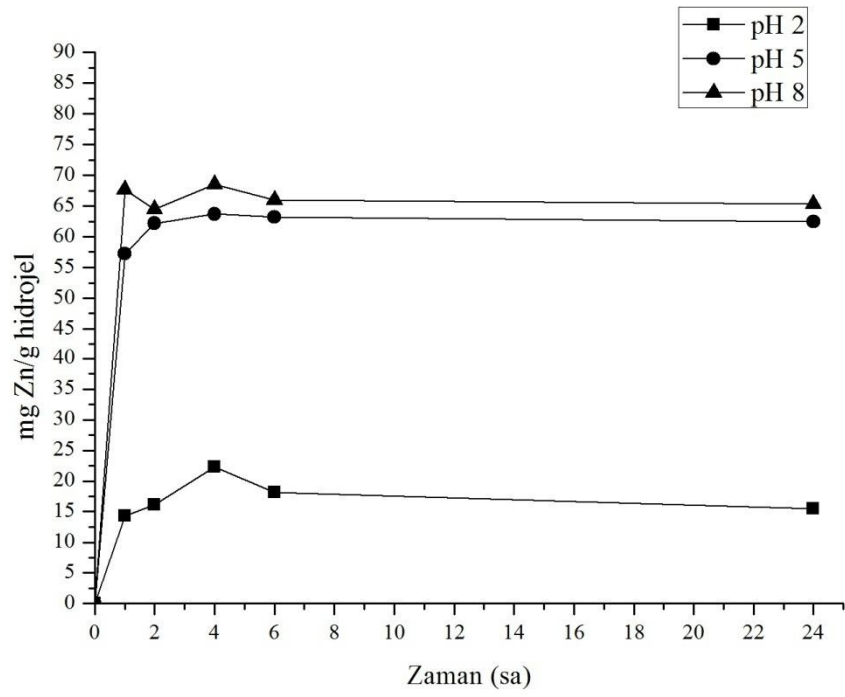
D17 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



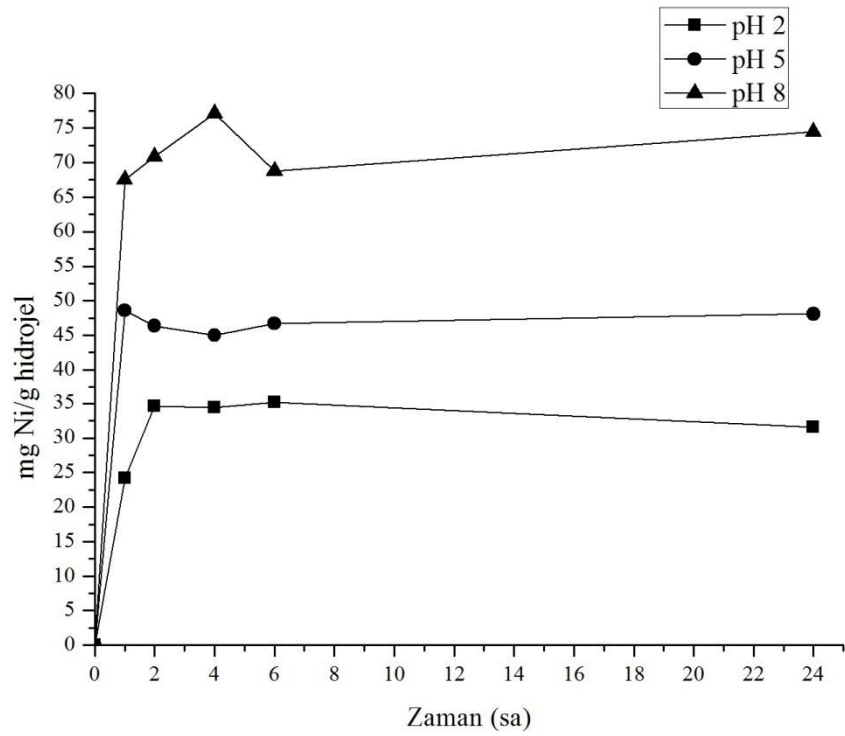
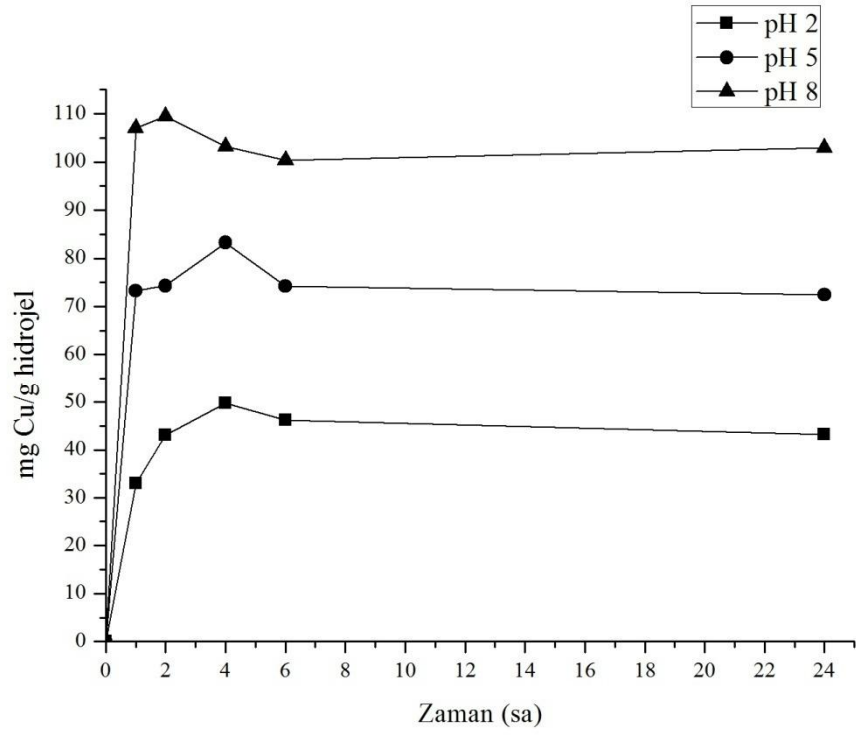


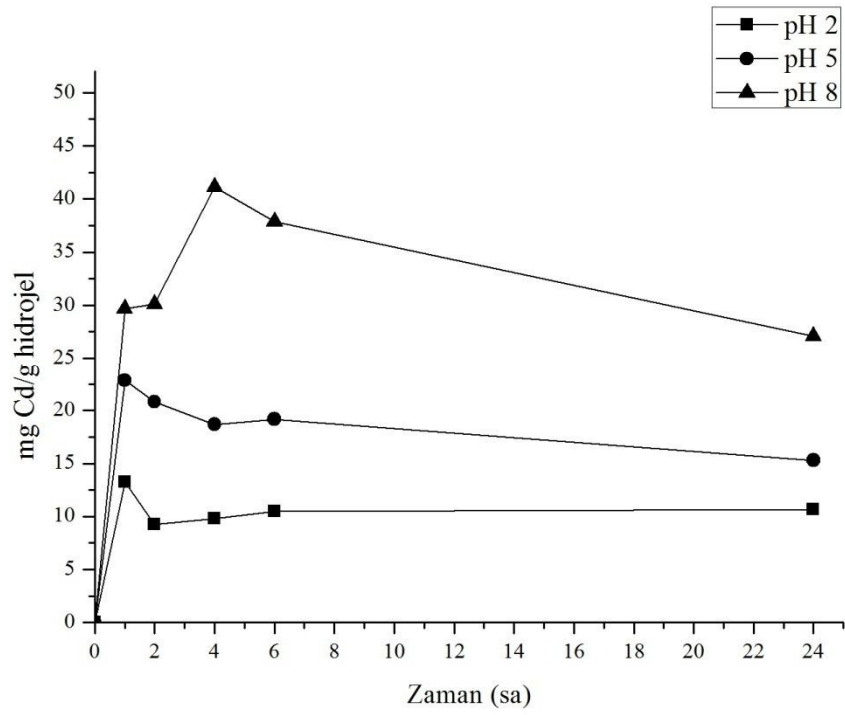
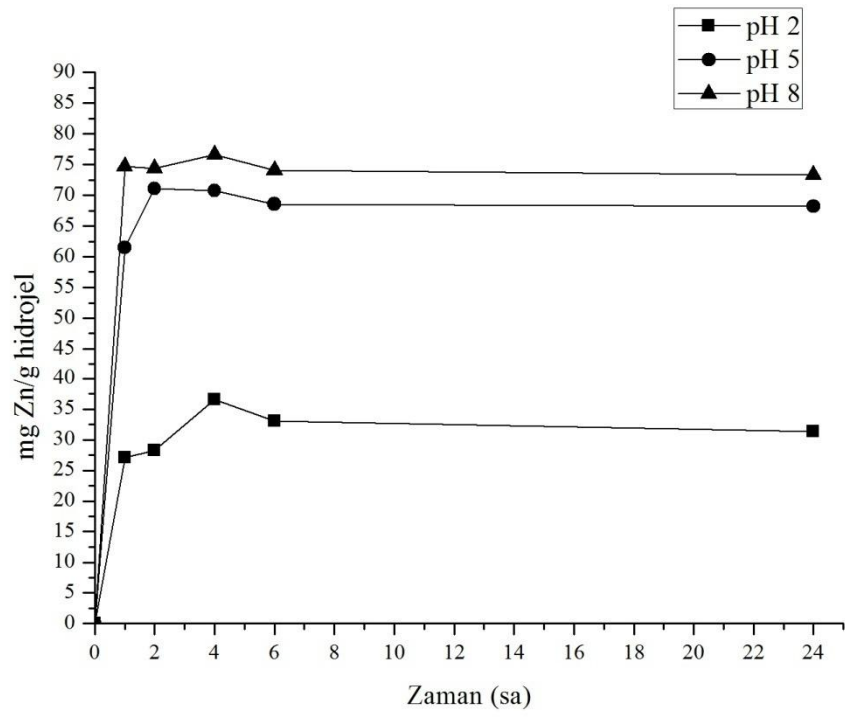
D18 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



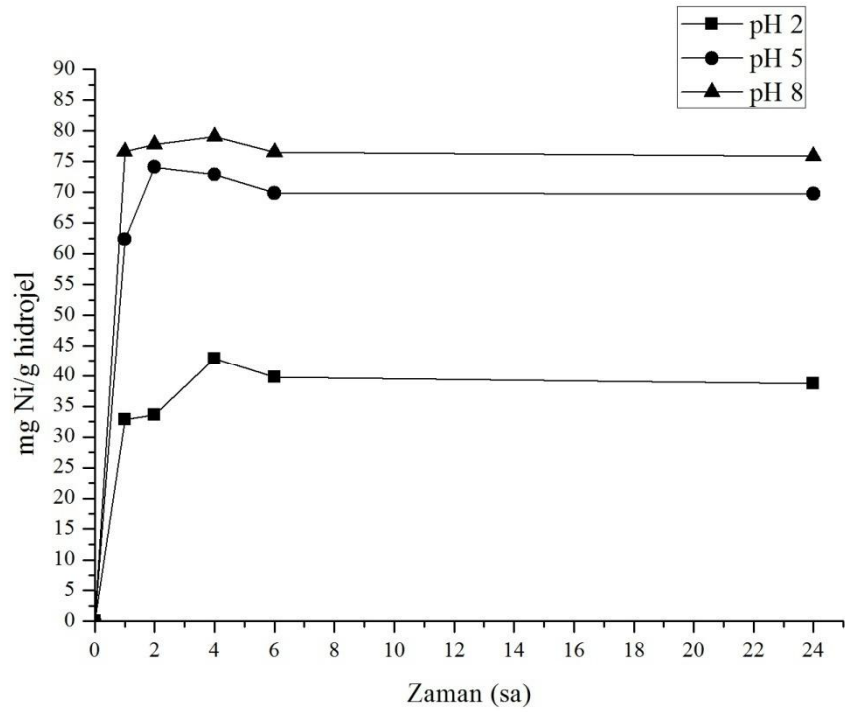
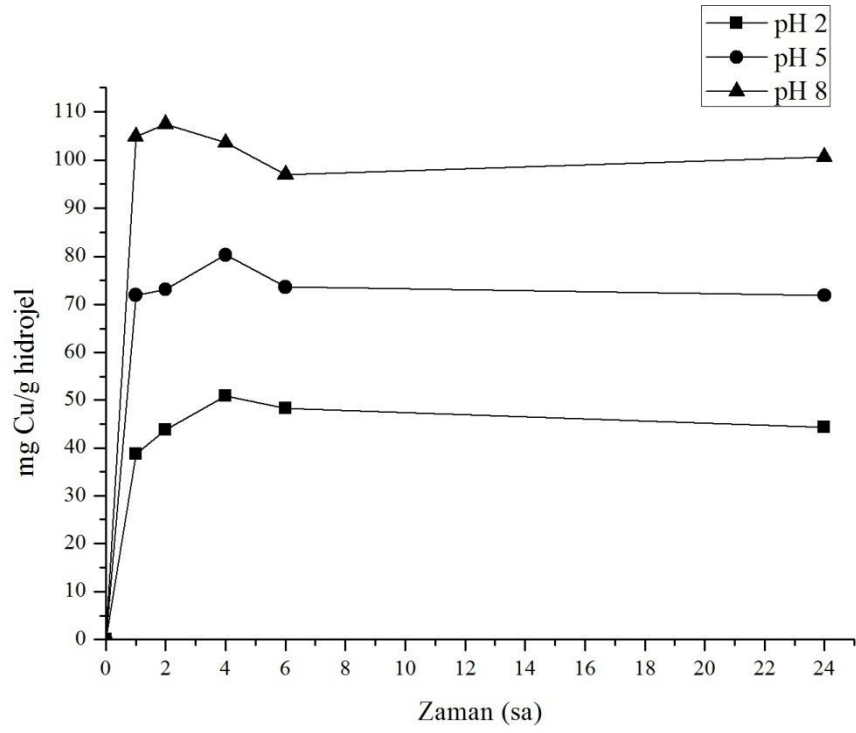


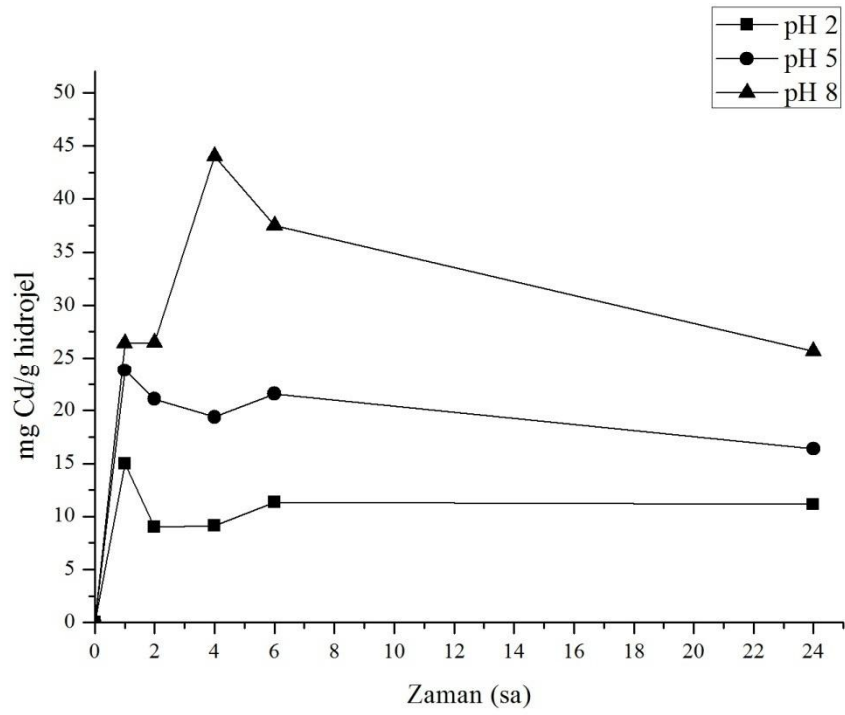
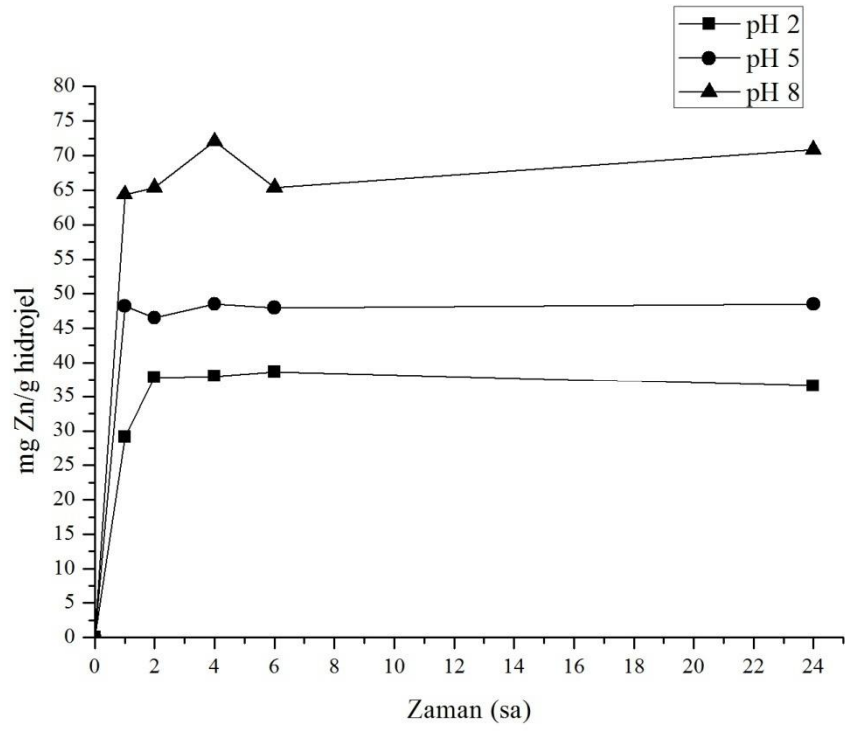
D19 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



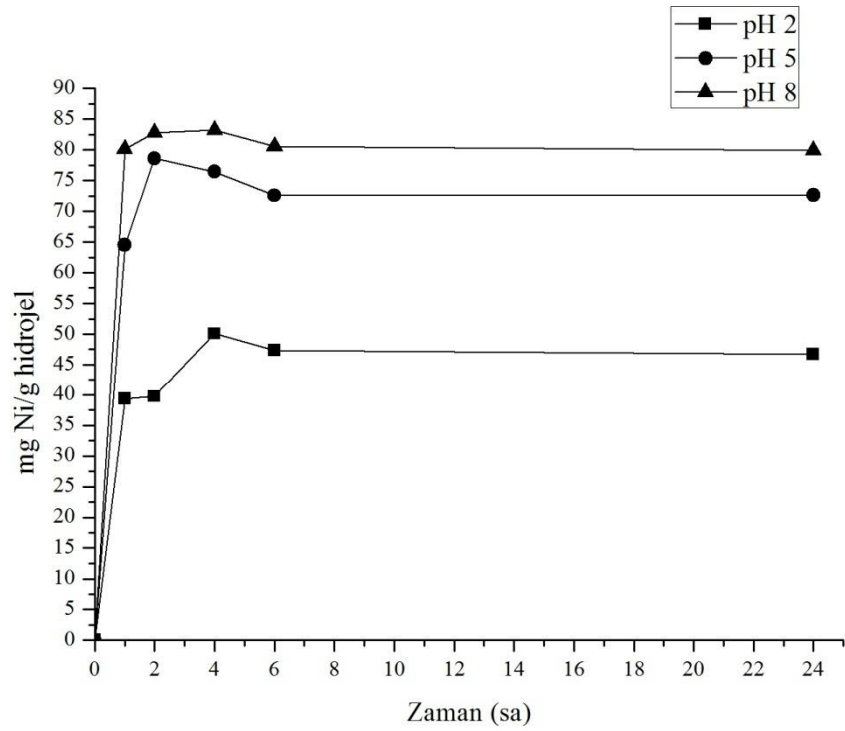
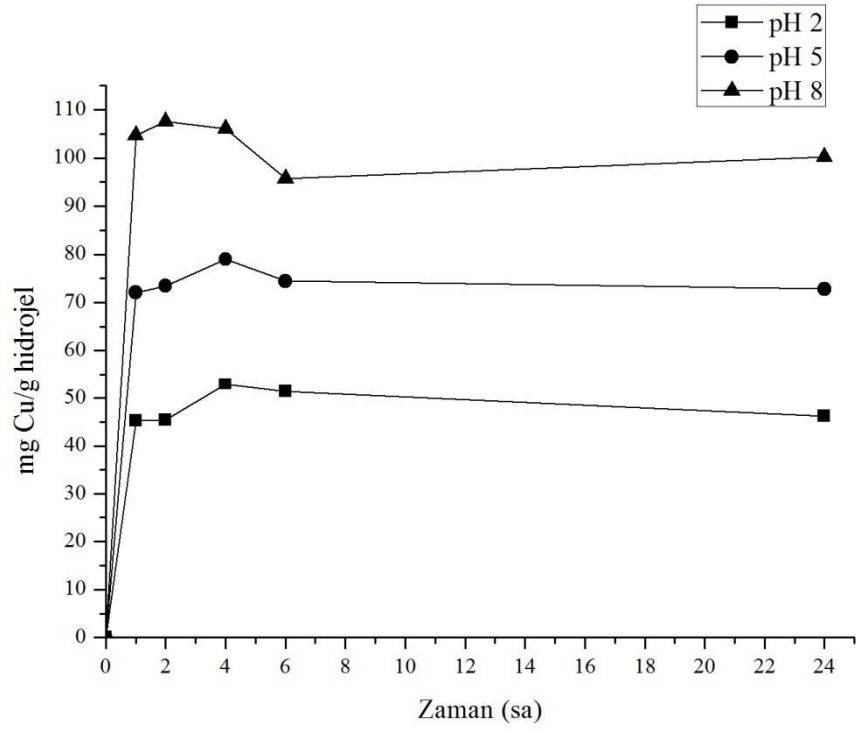


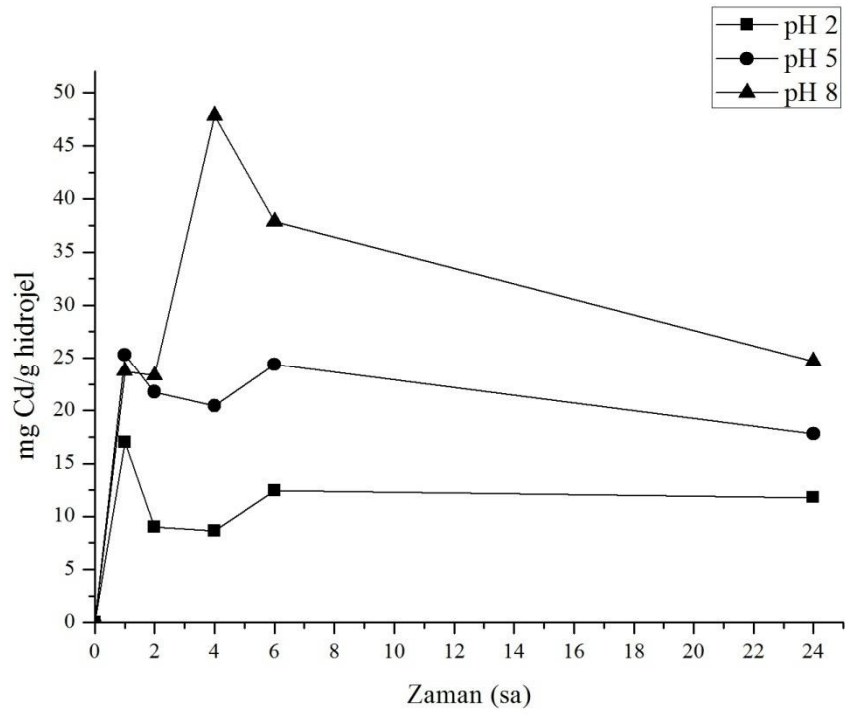
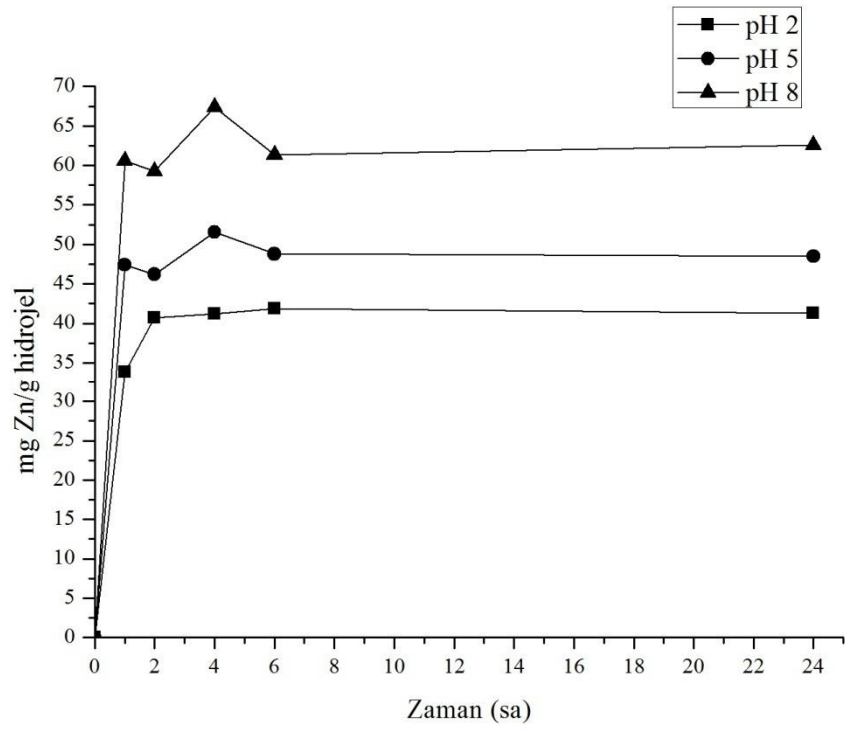
D20 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



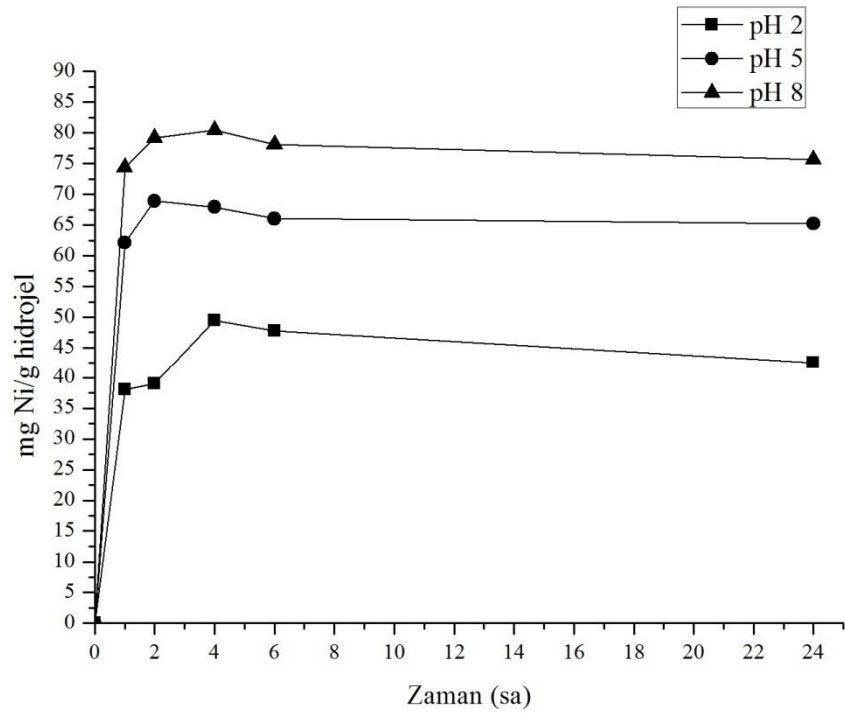
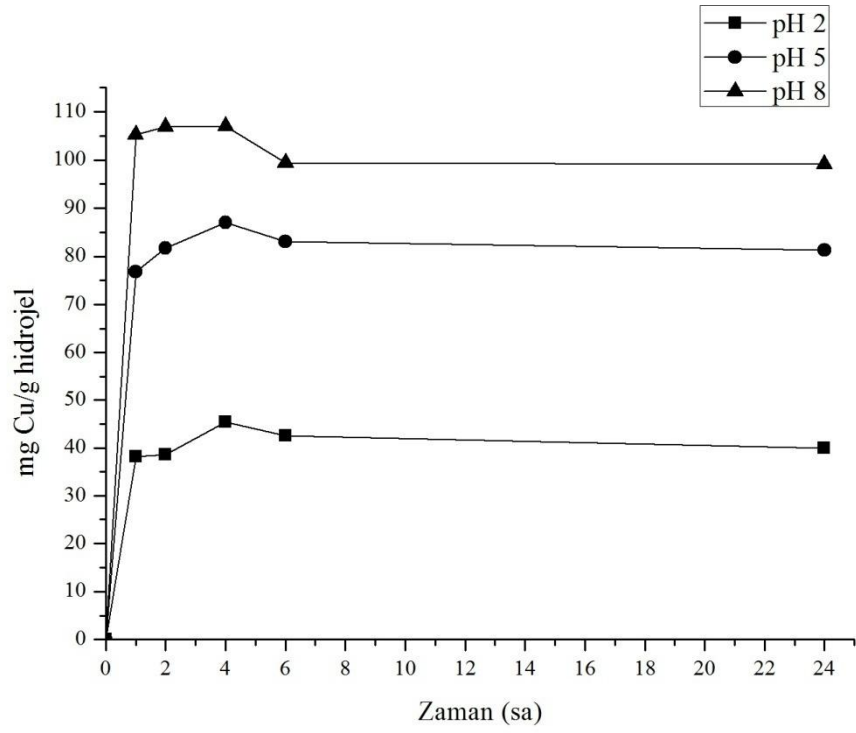


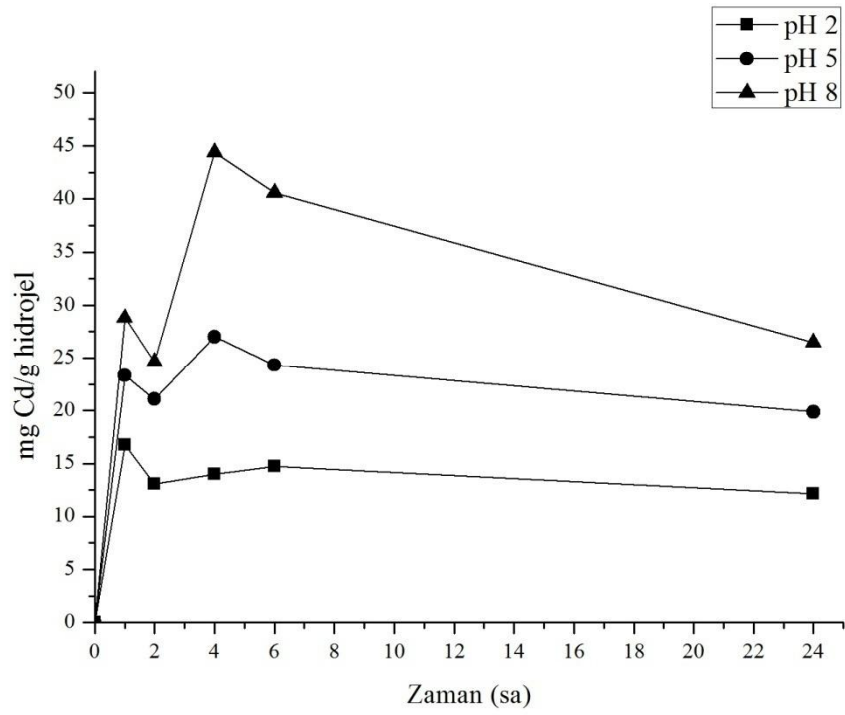
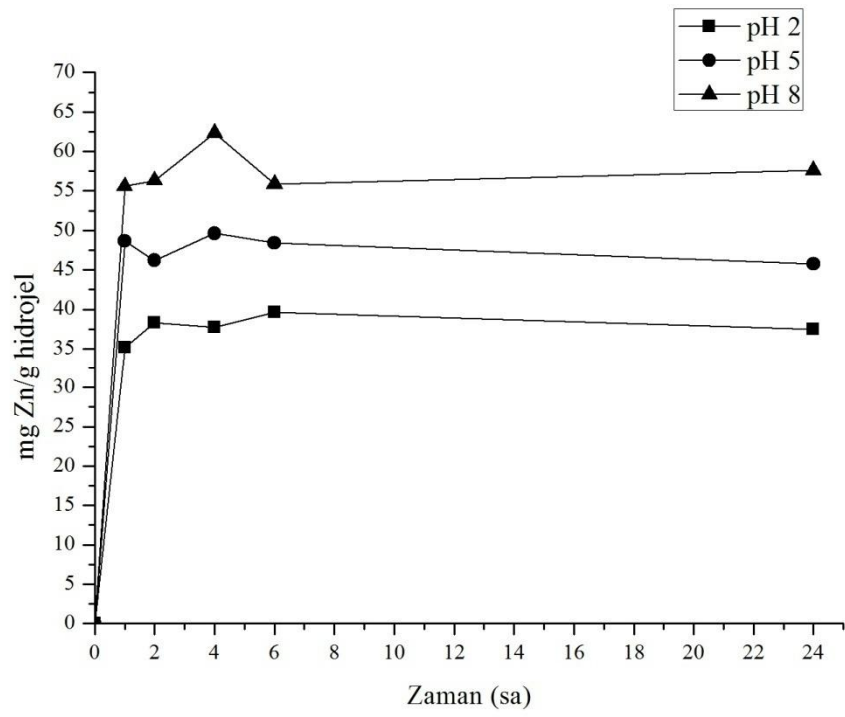
D21 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



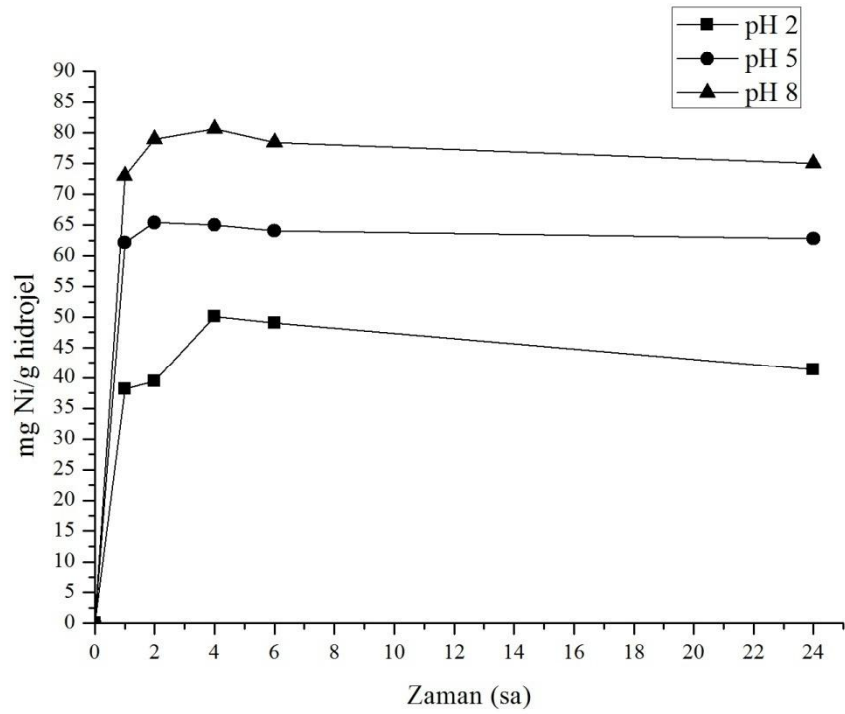
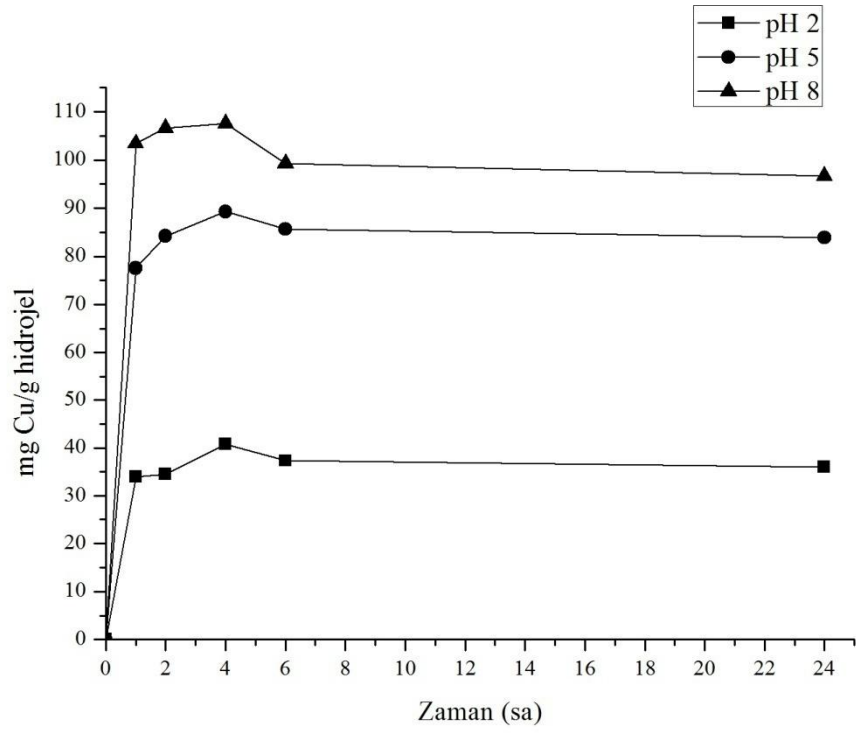


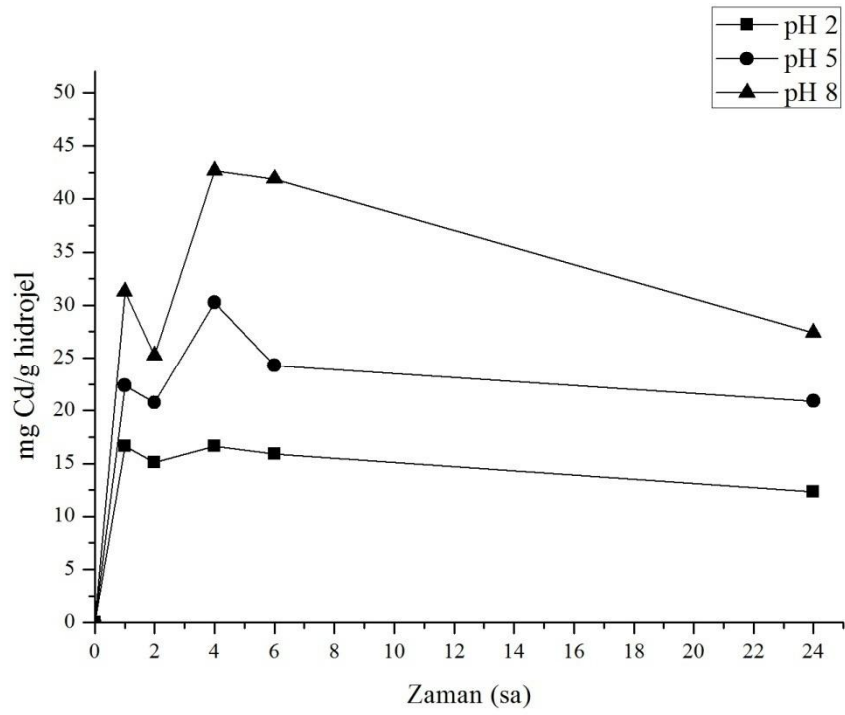
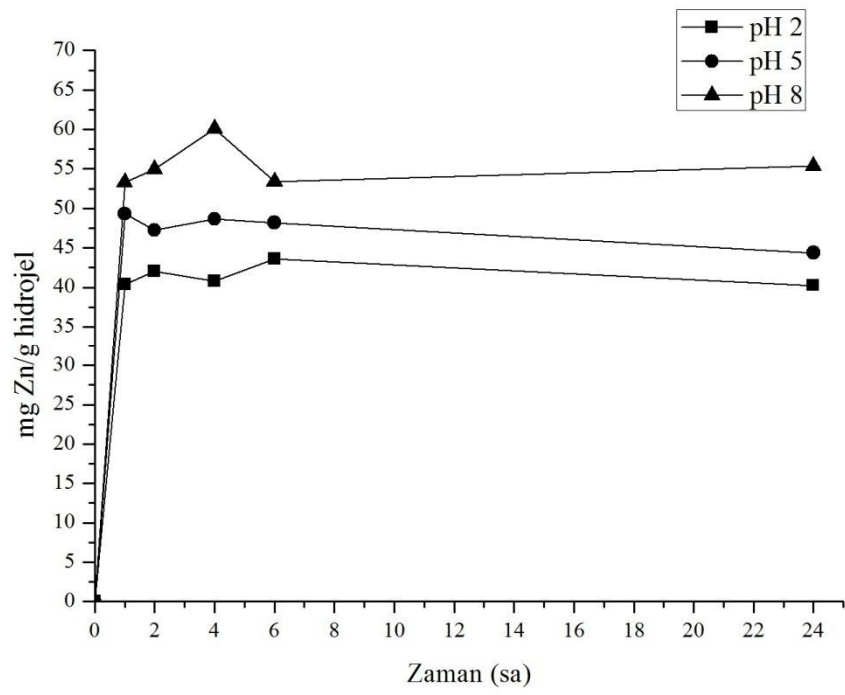
D22 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



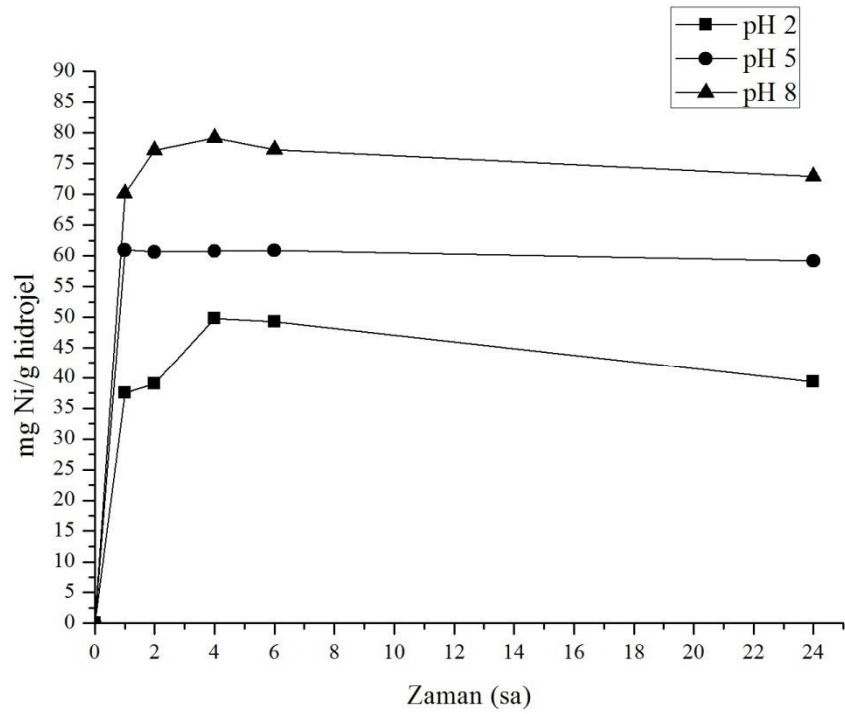
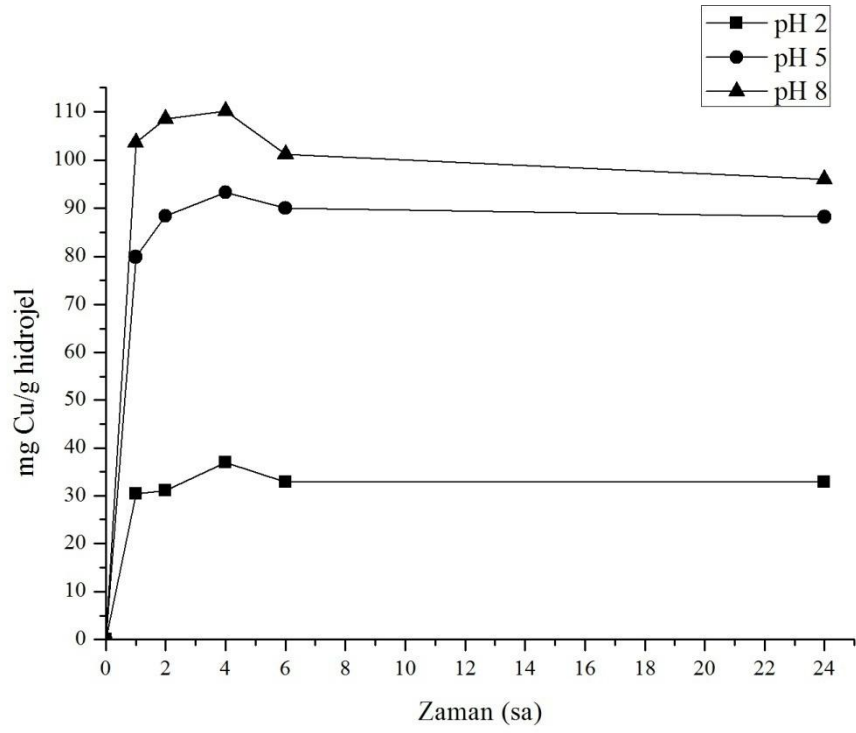


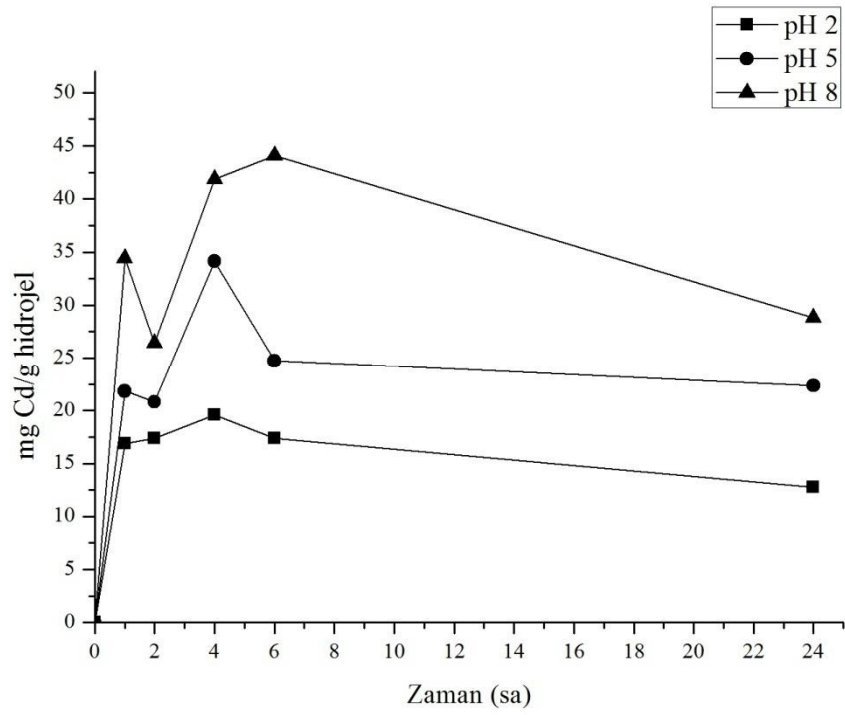
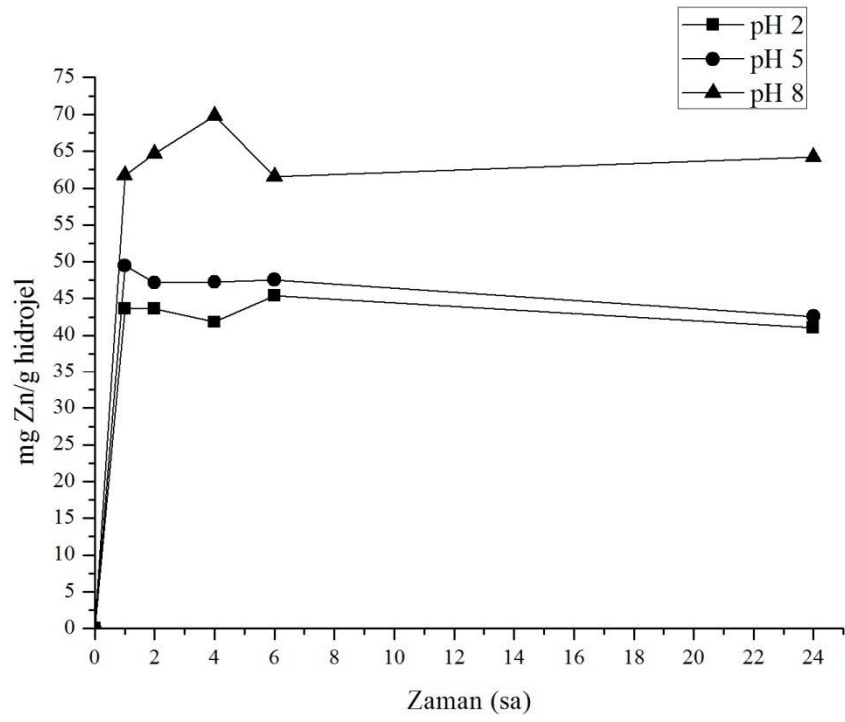
D23 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



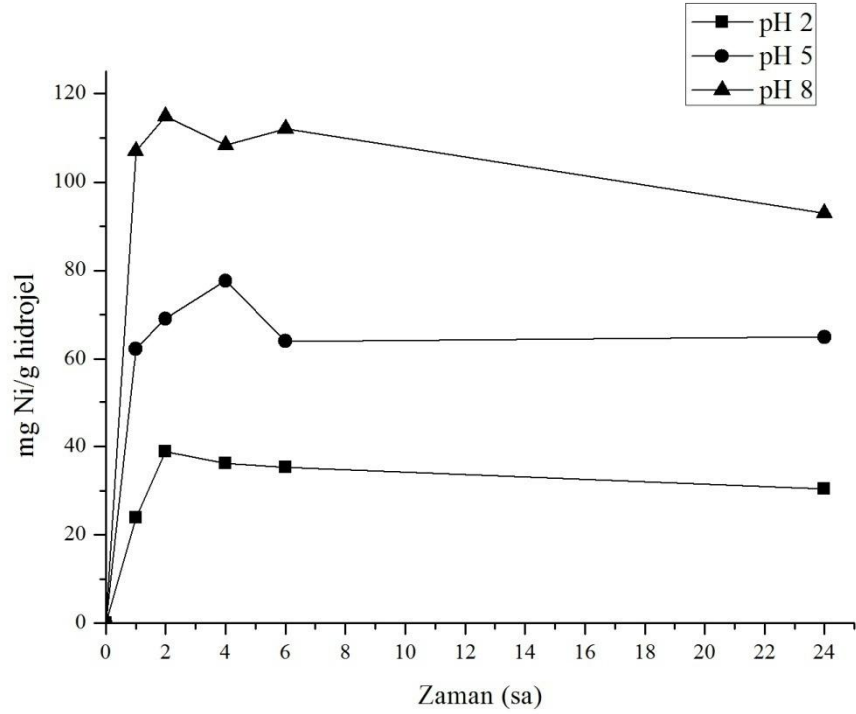
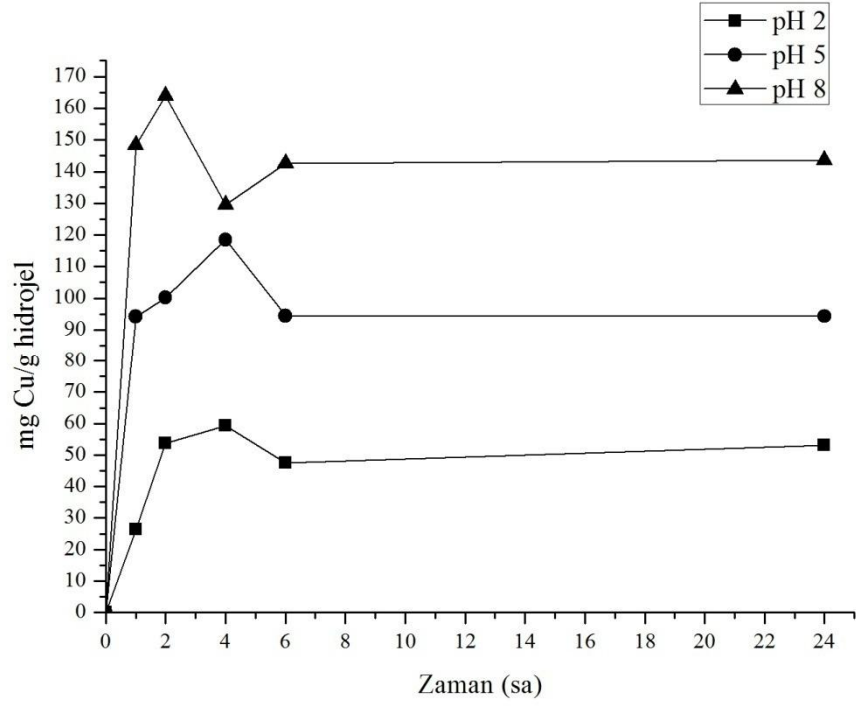


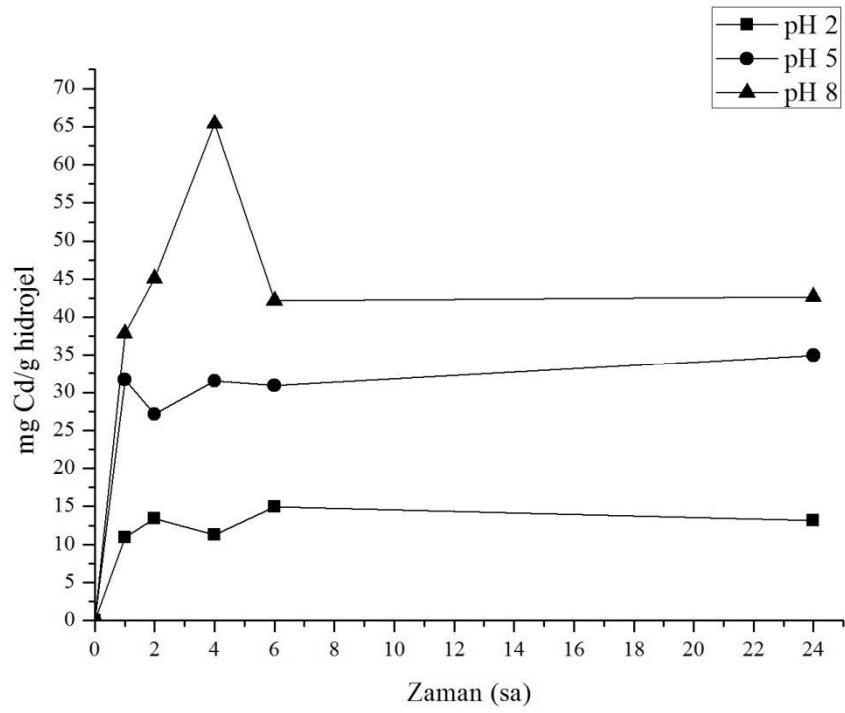
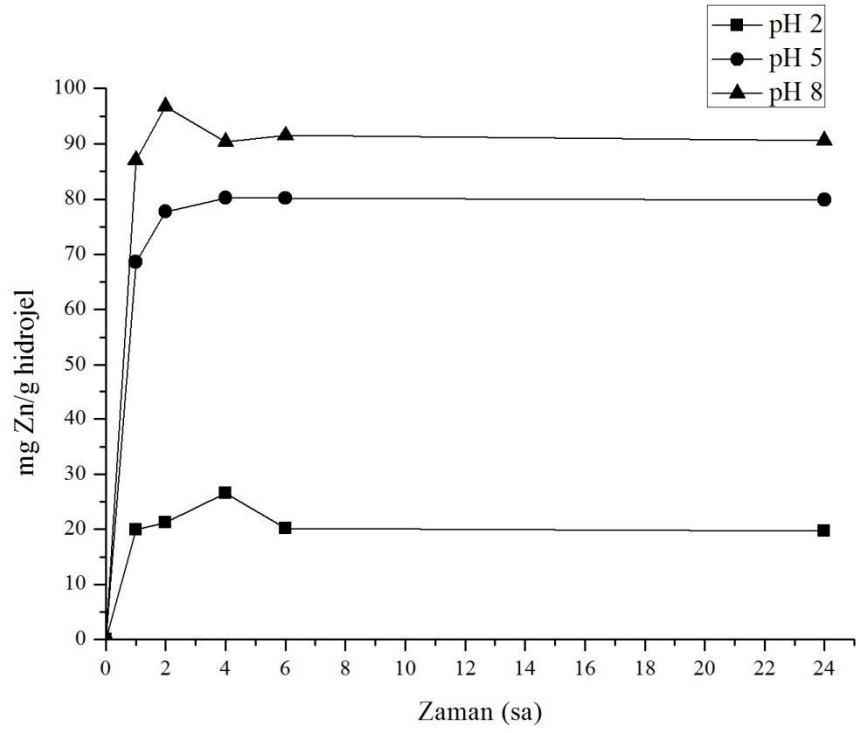
D24 hidrojelinin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



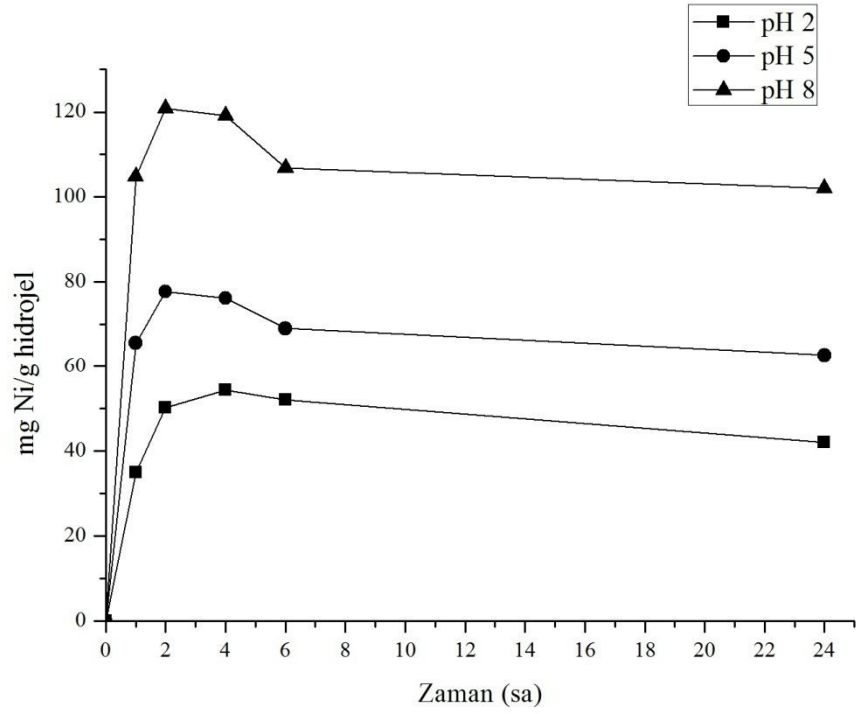
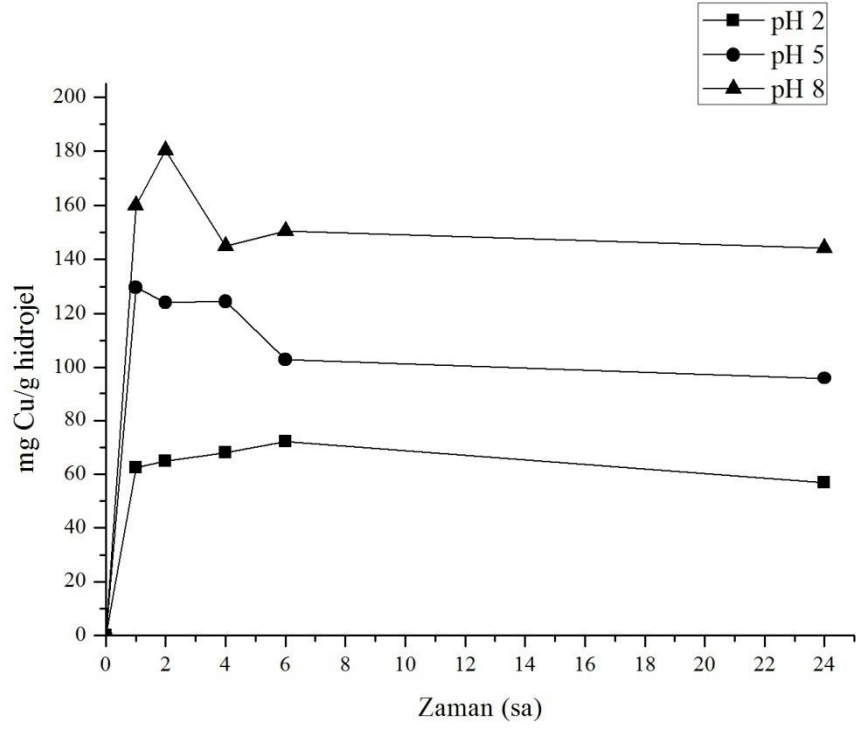


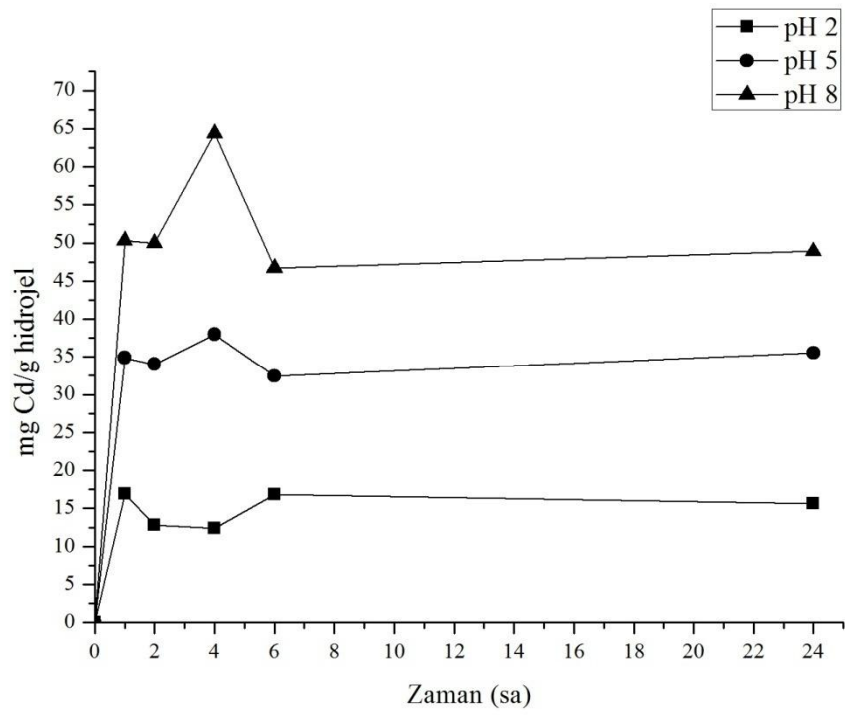
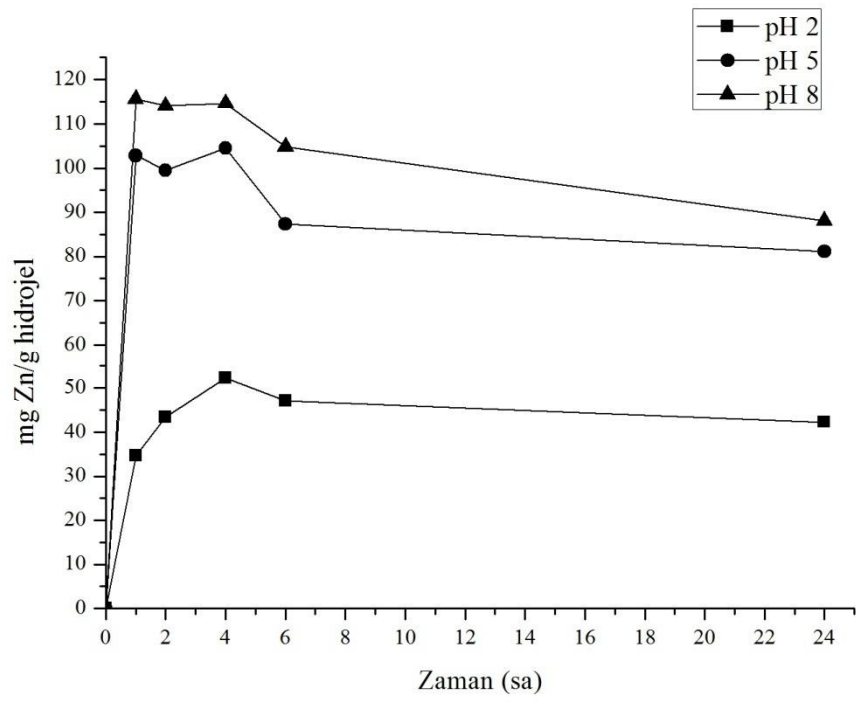
D11 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



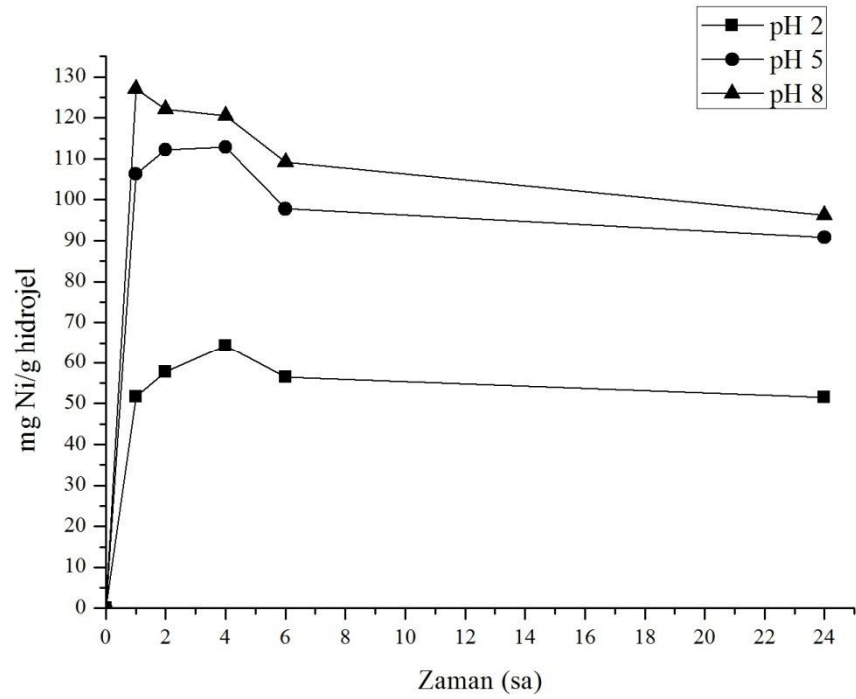
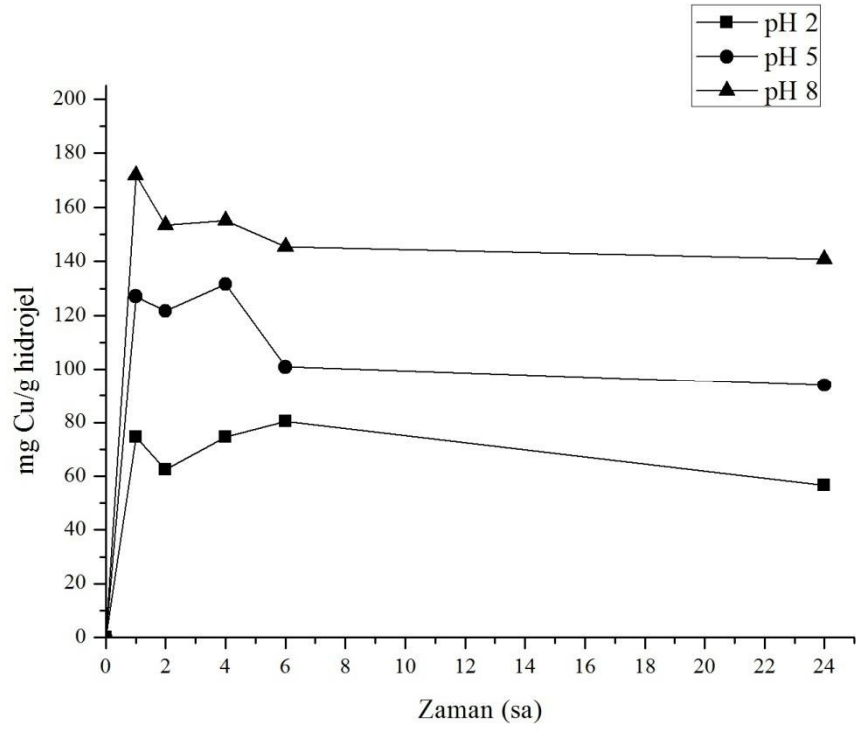


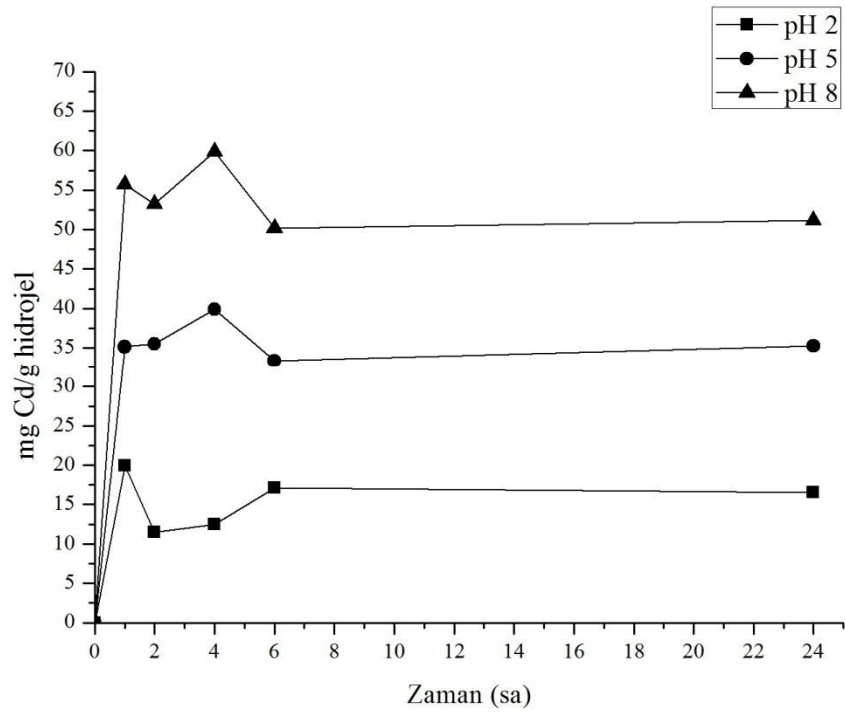
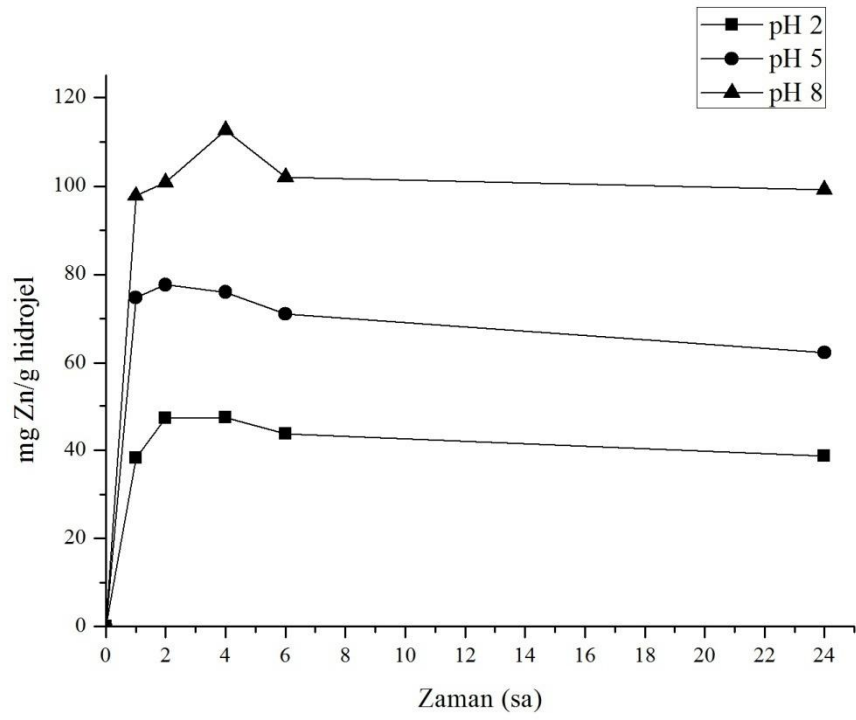
D12 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



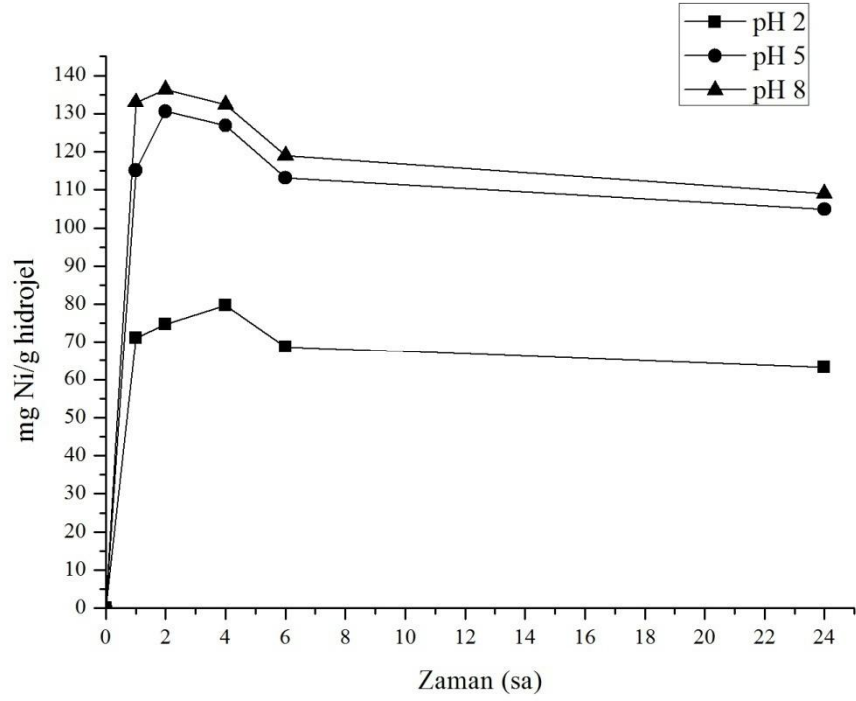
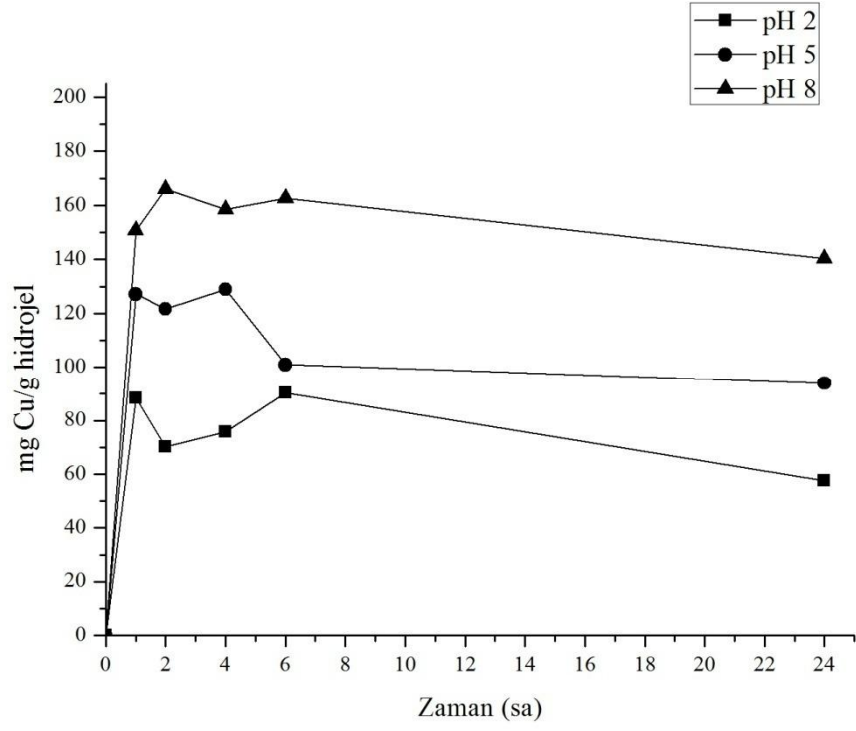


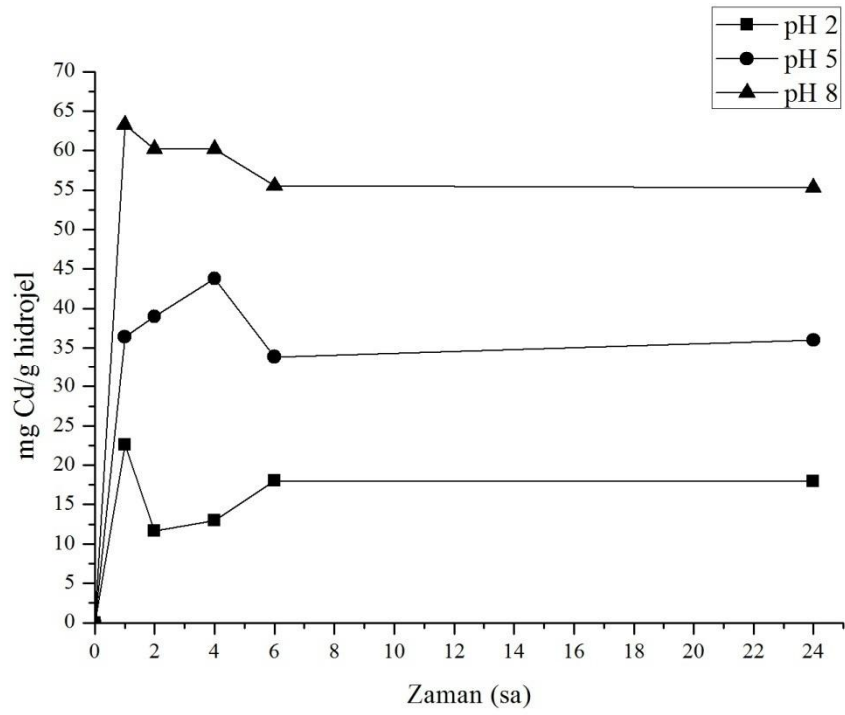
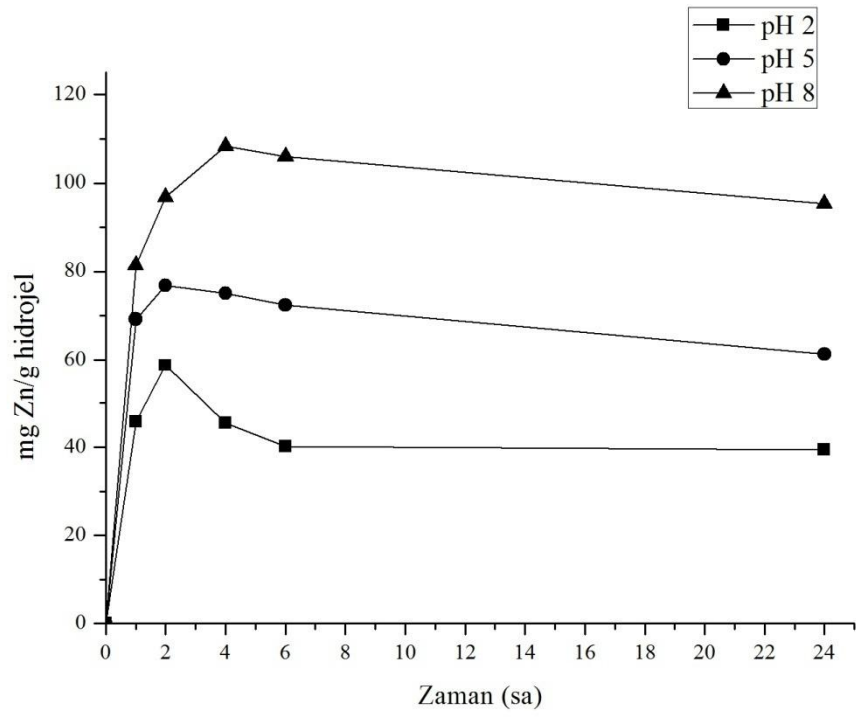
D13 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



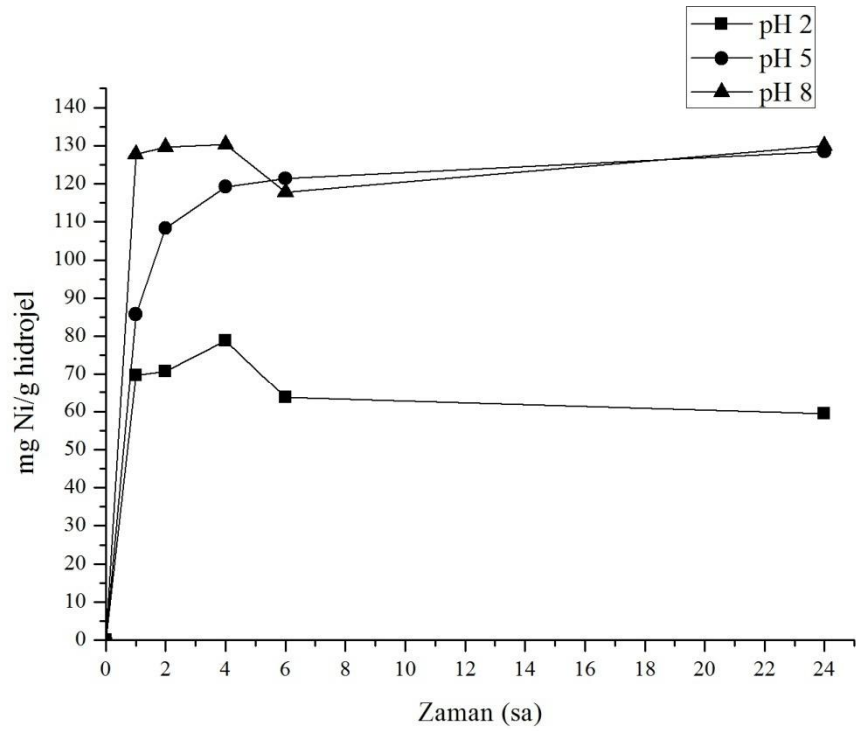
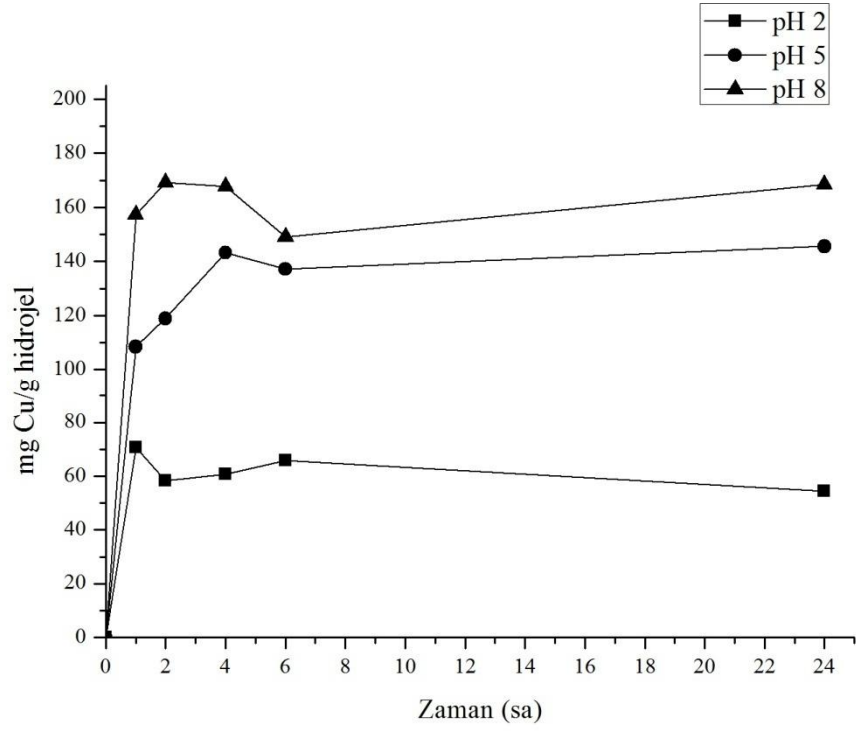


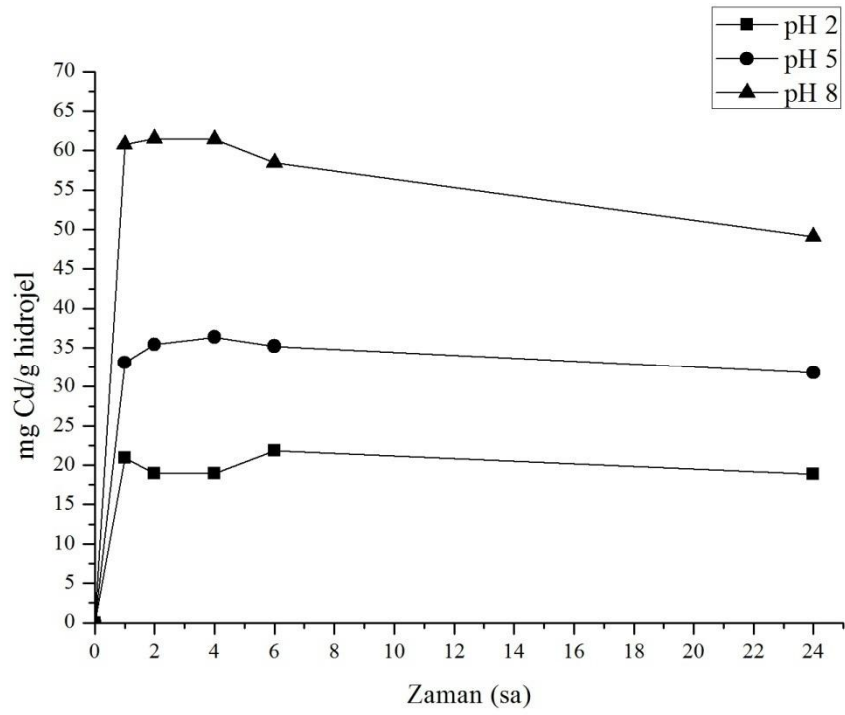
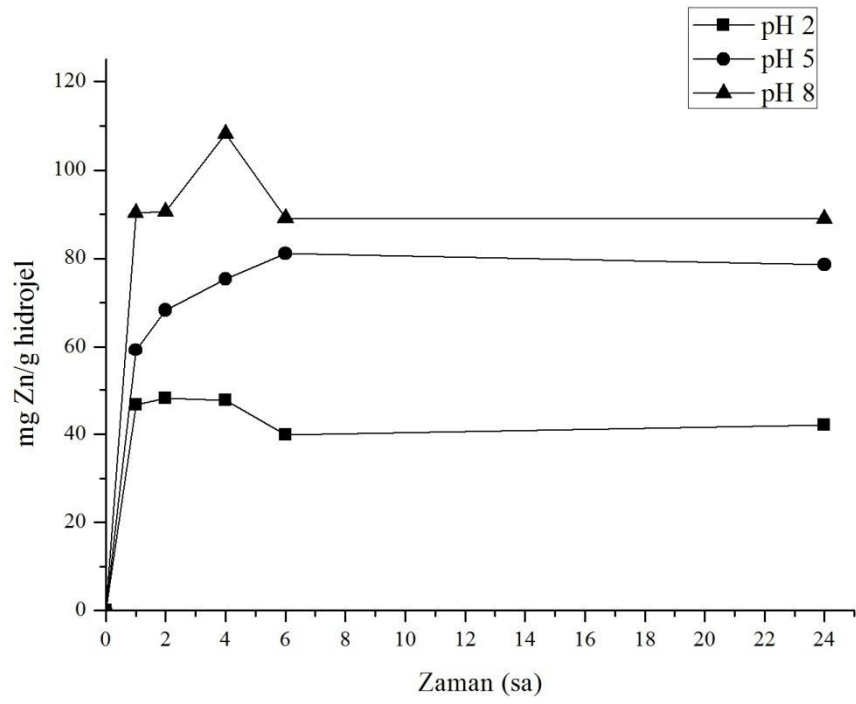
D14 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



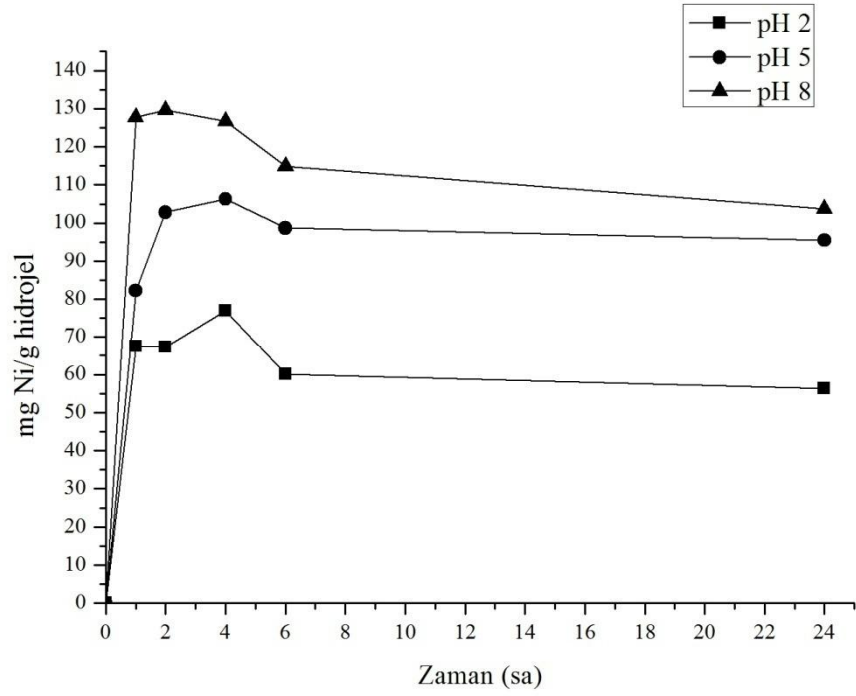
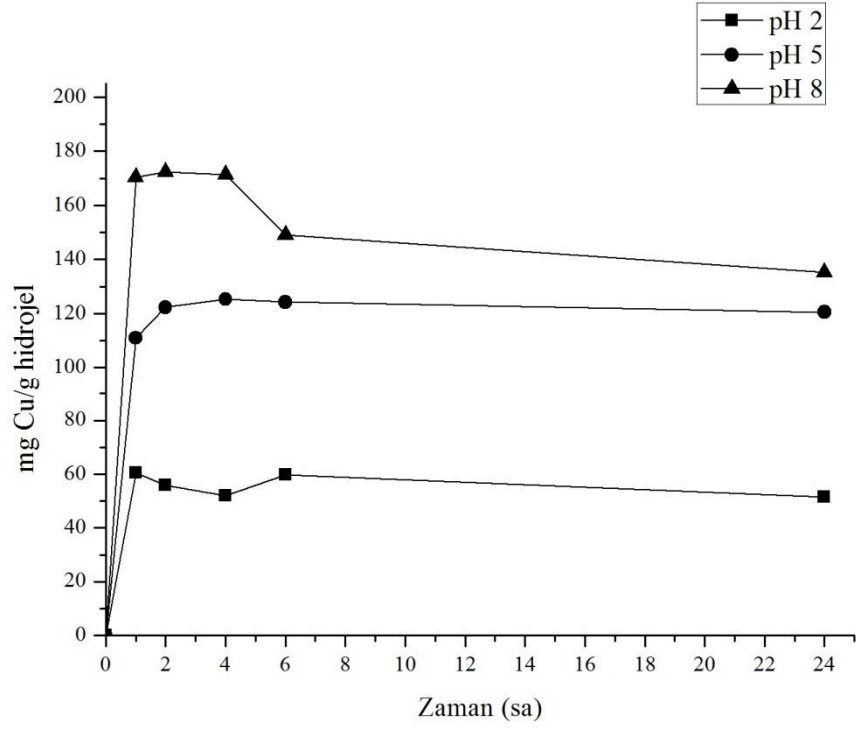


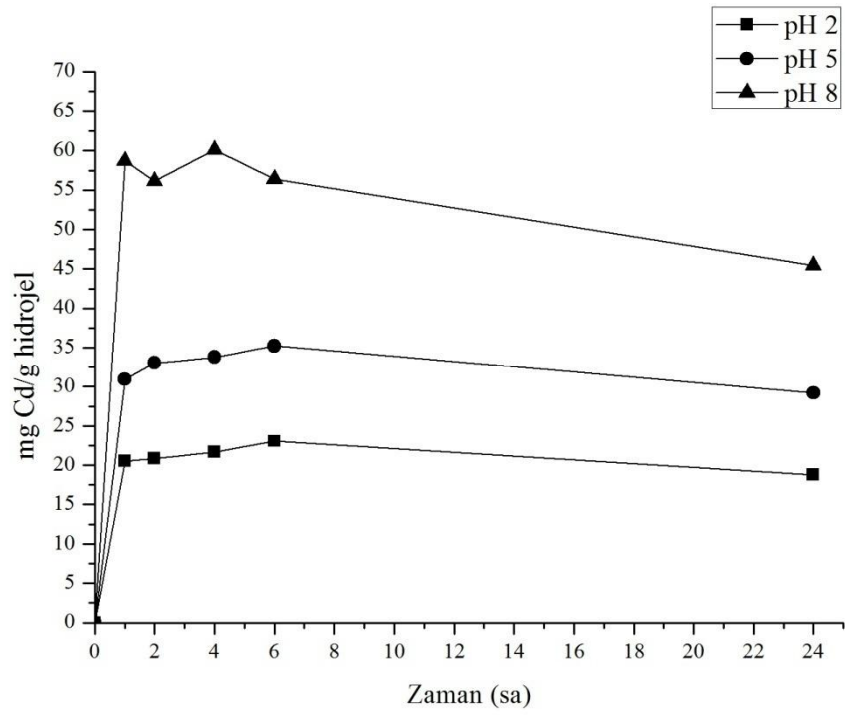
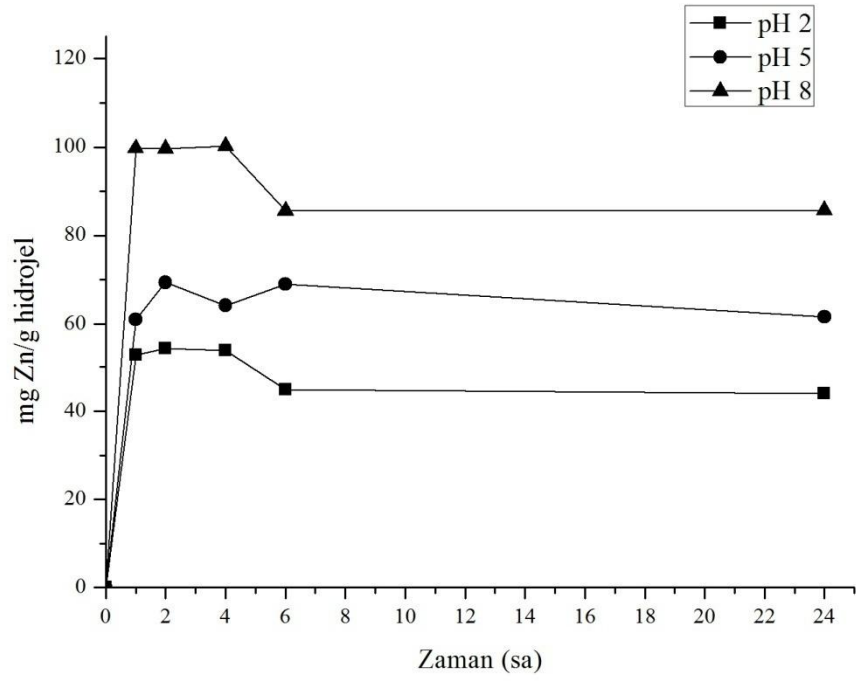
D15 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



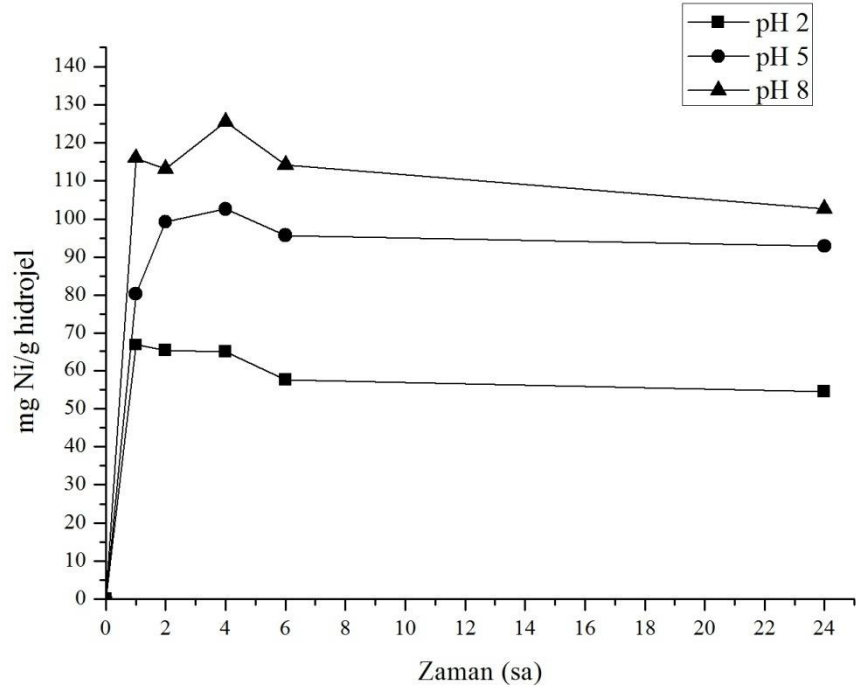
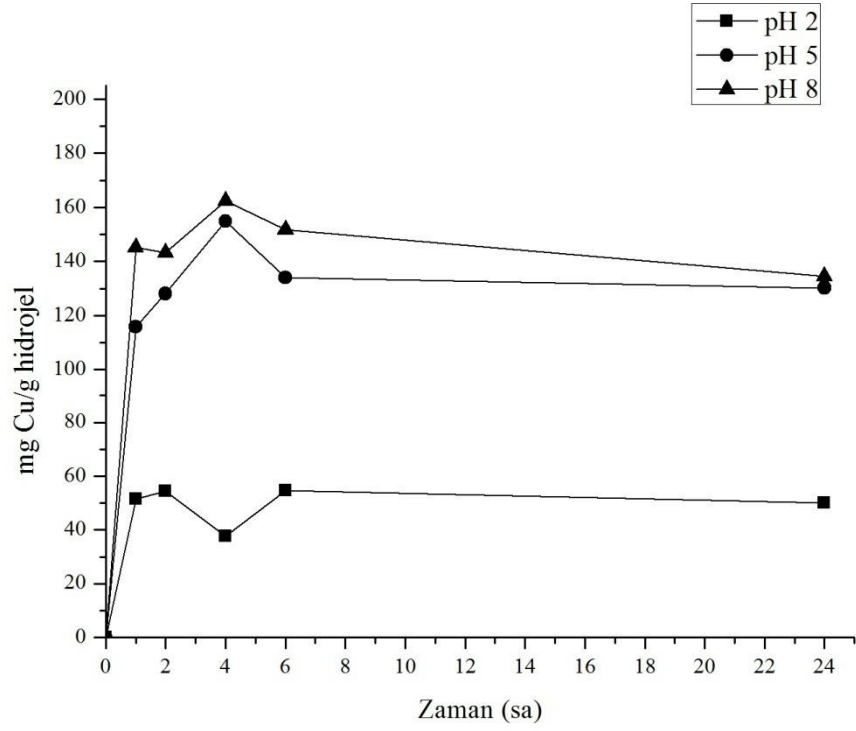


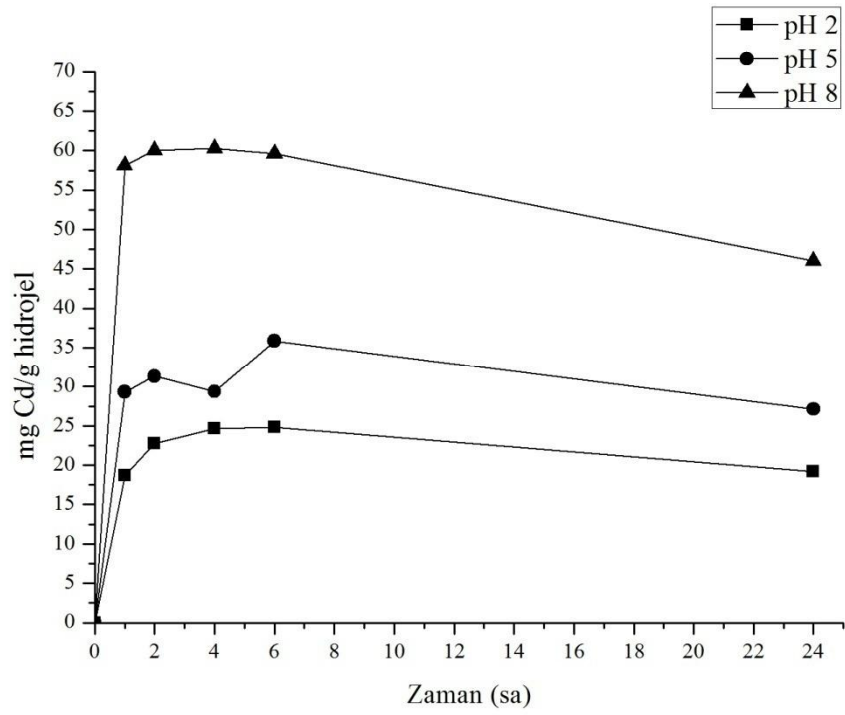
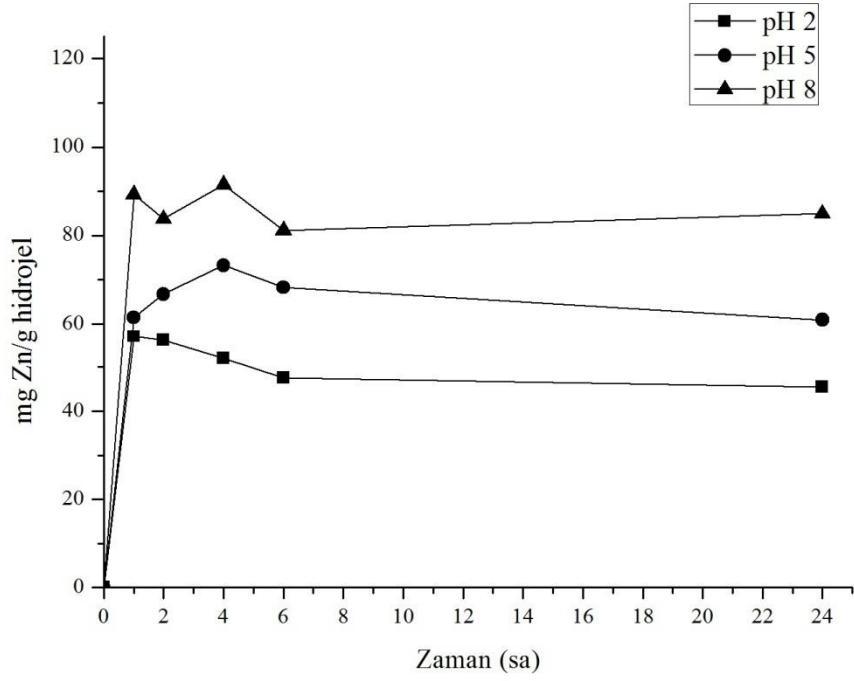
D16 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



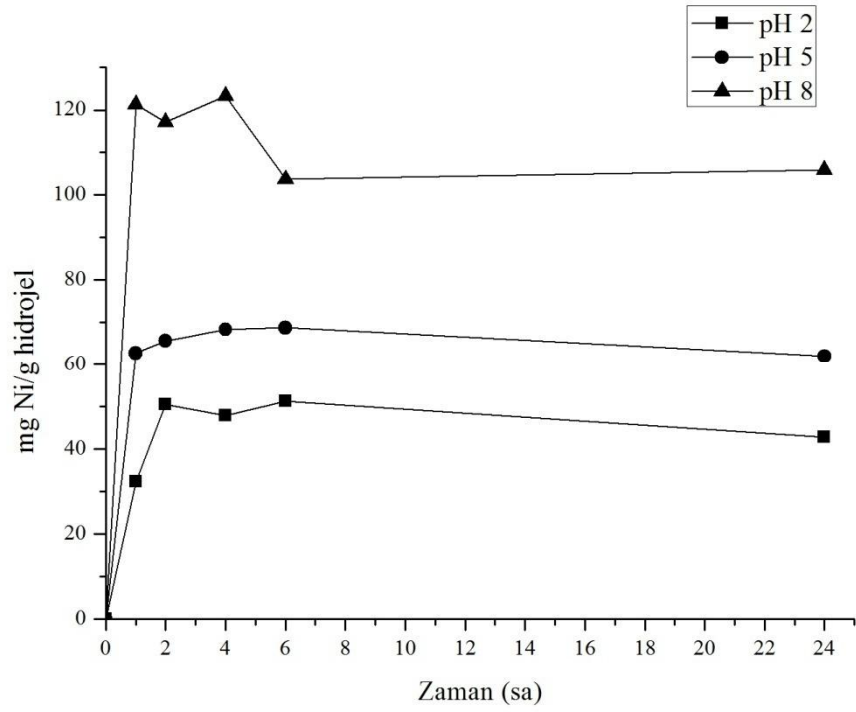
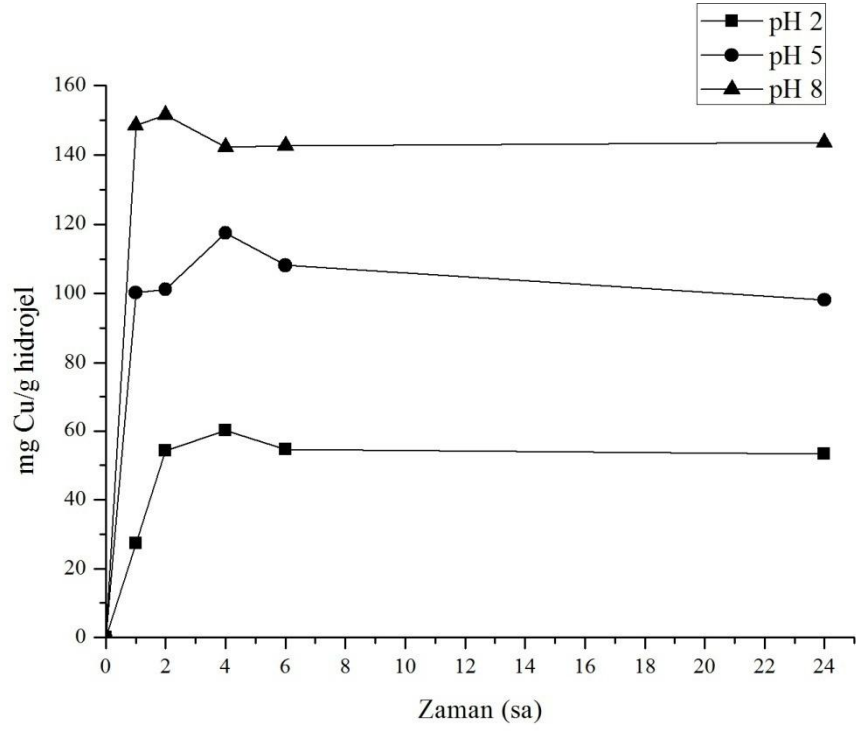


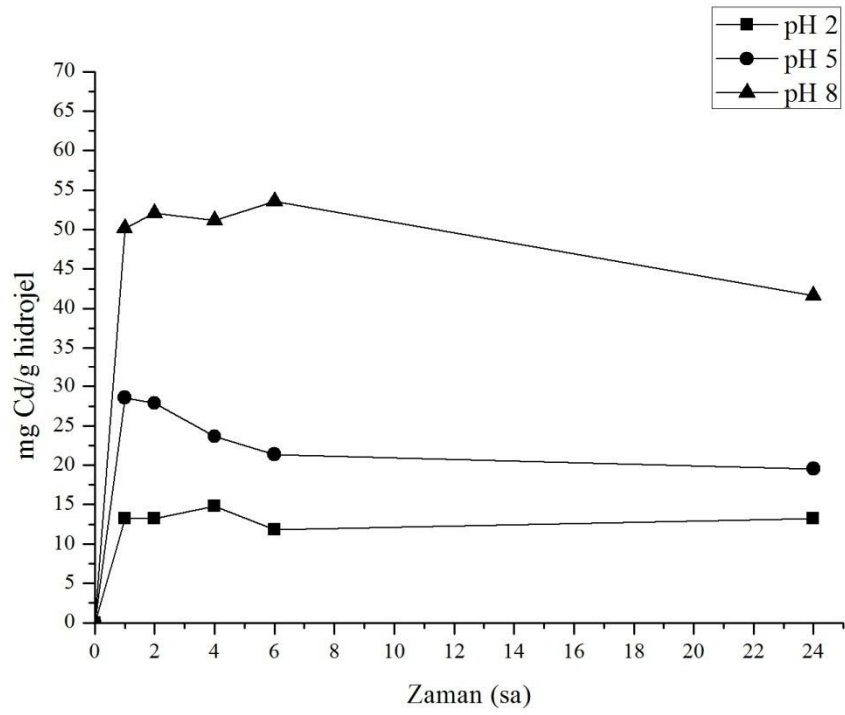
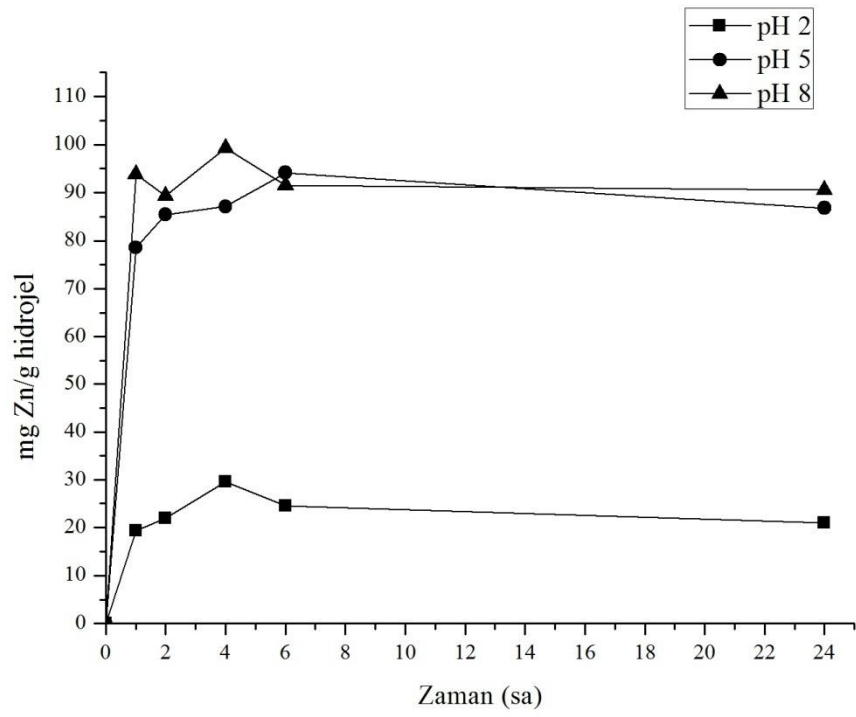
D17 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



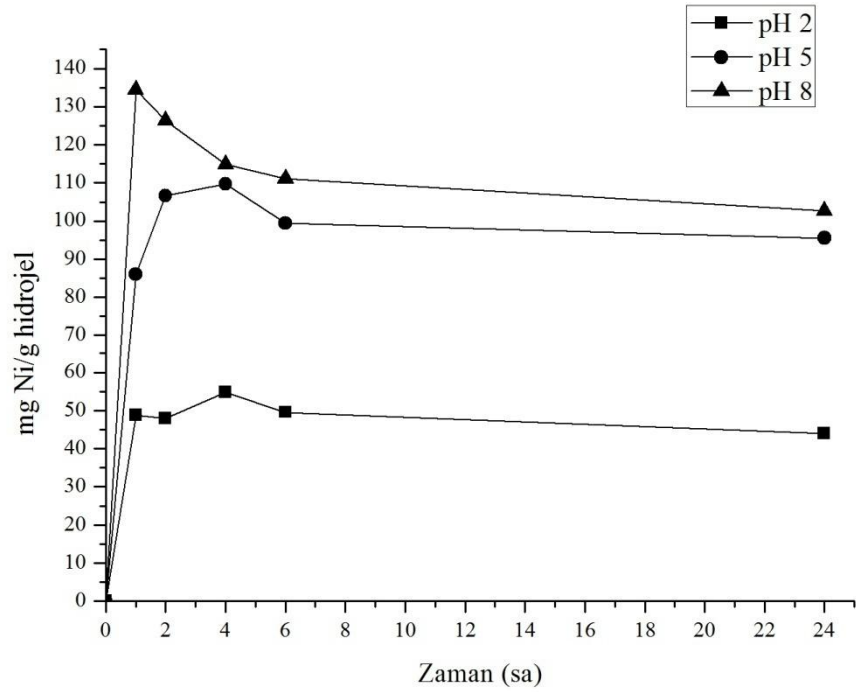
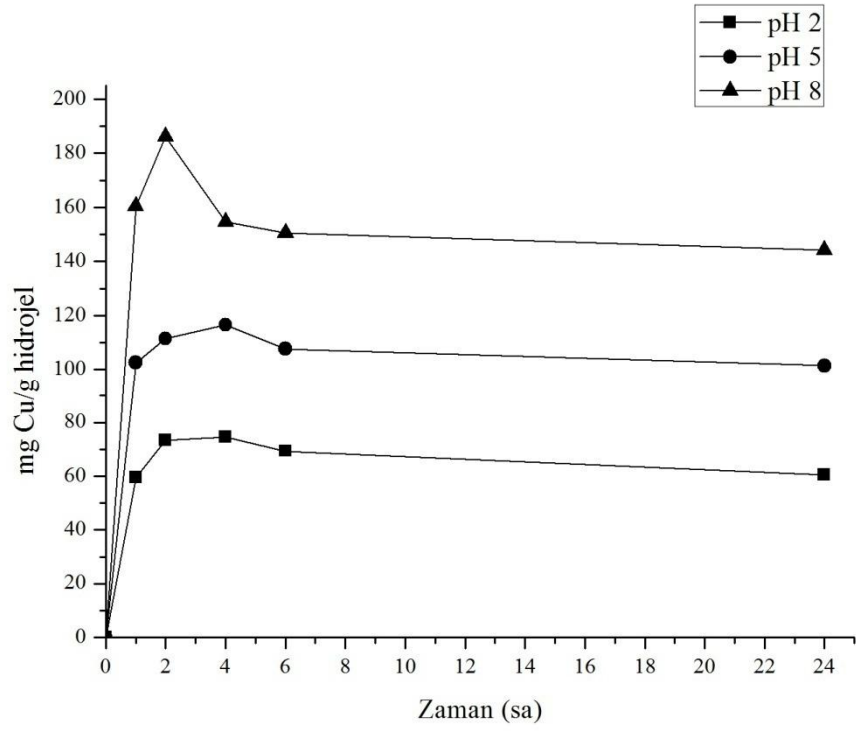


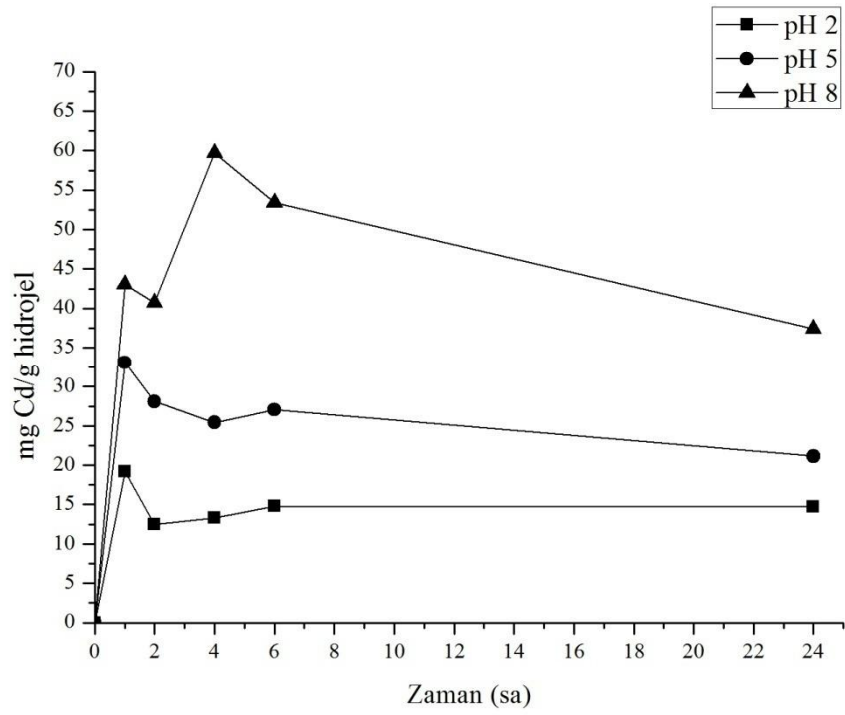
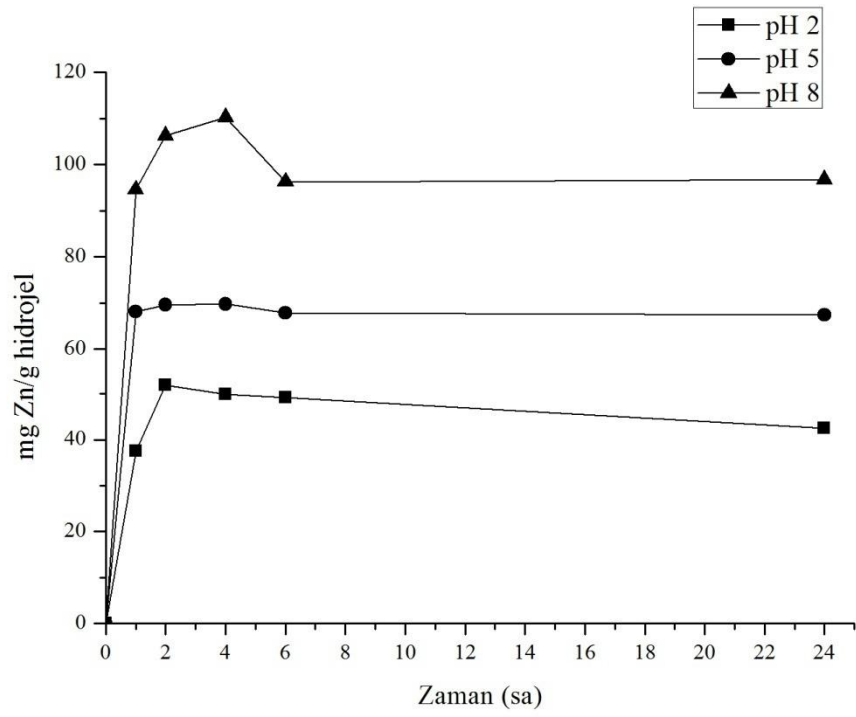
D18 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



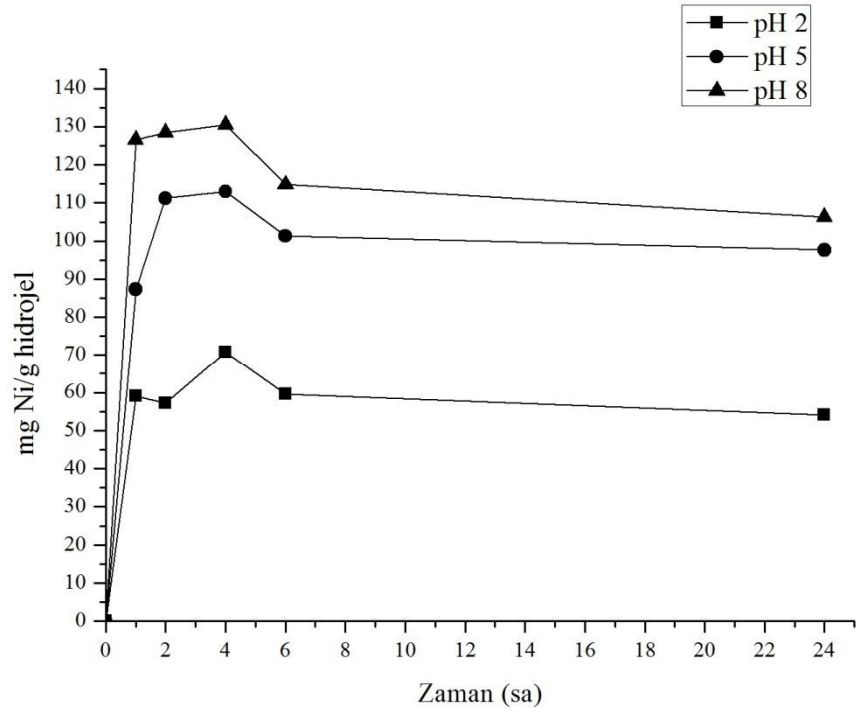
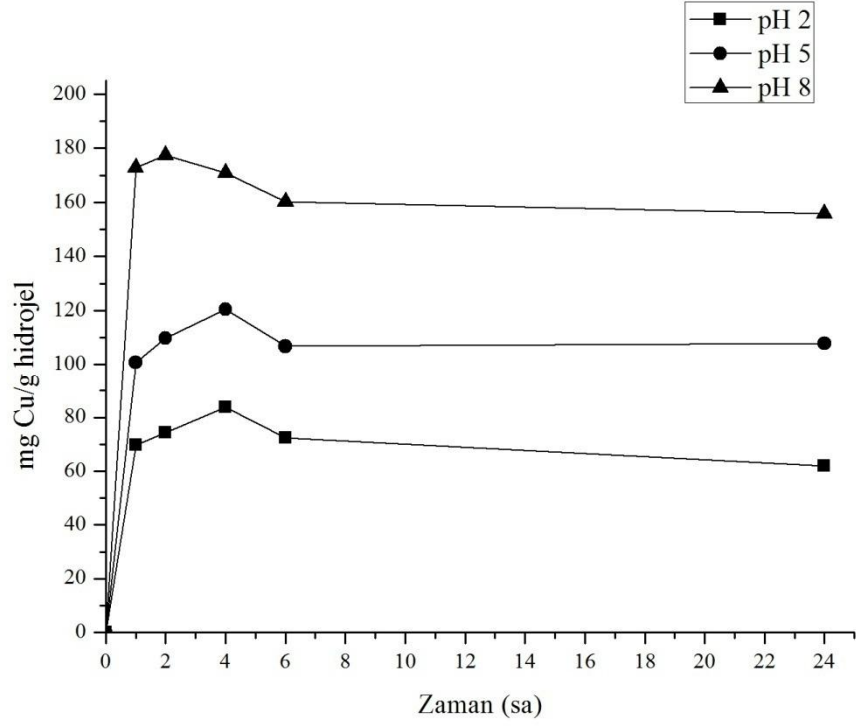


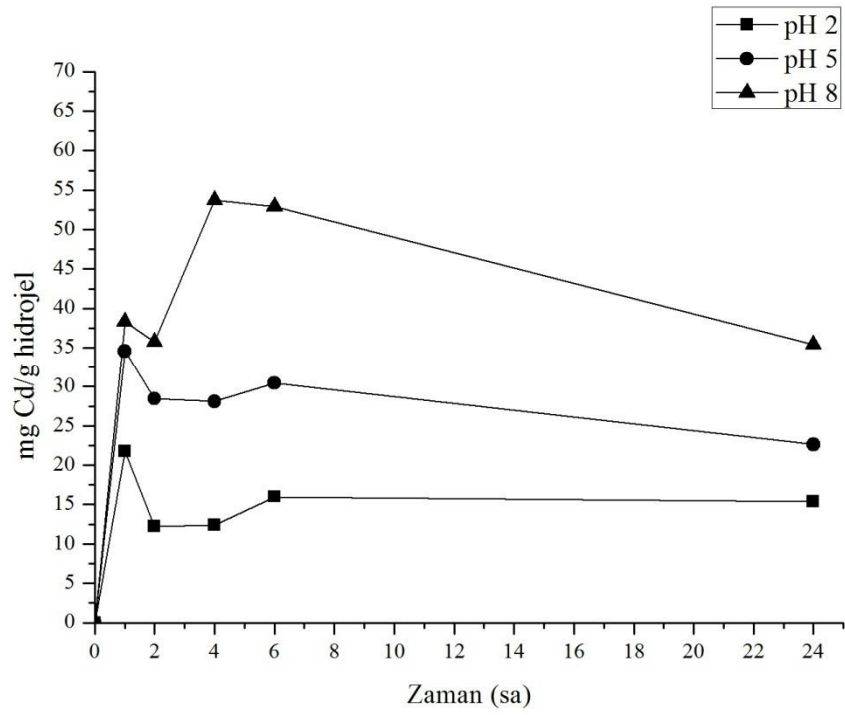
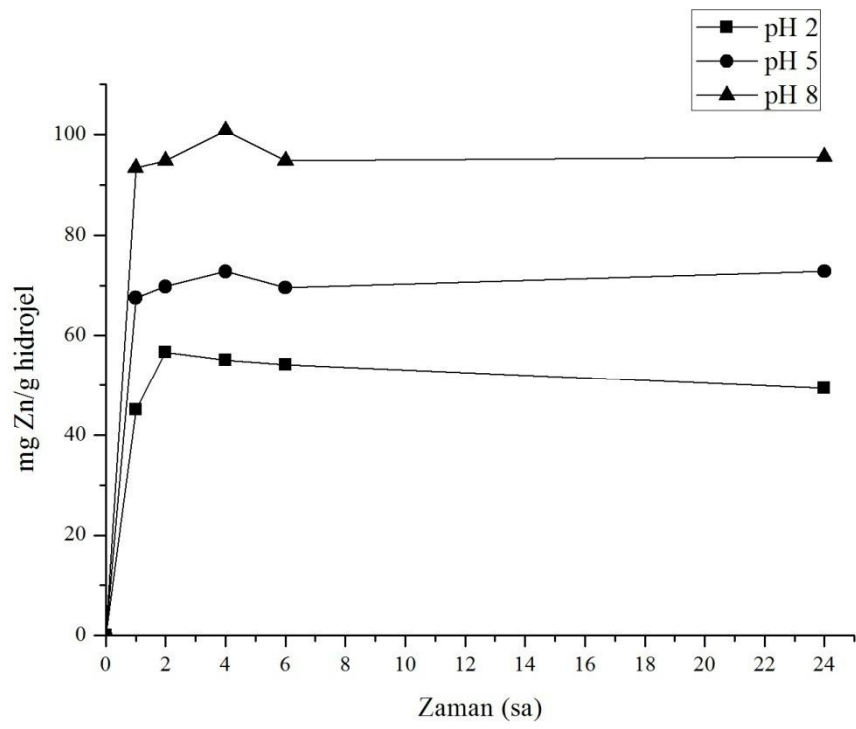
D19 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



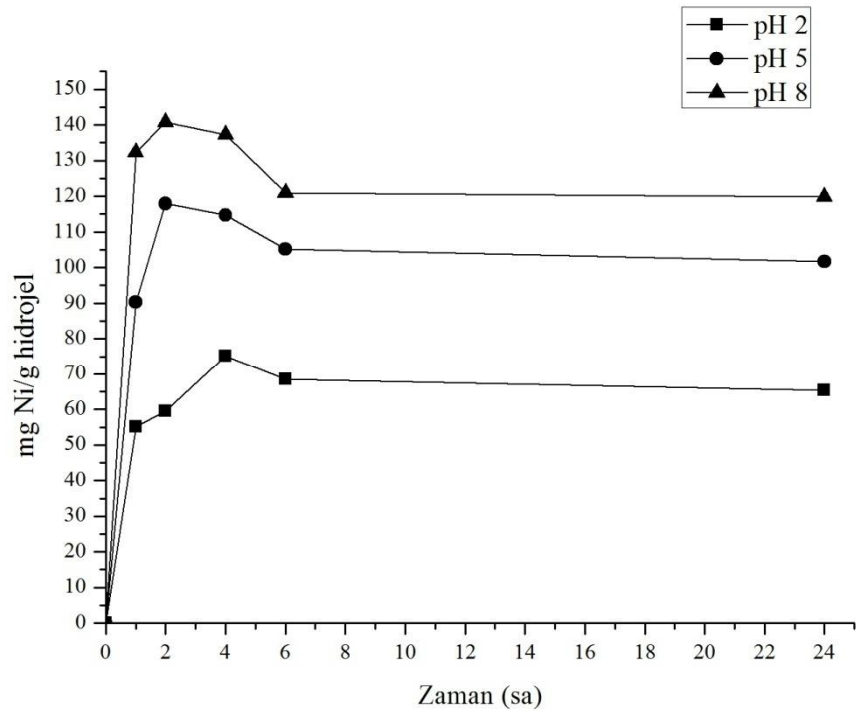
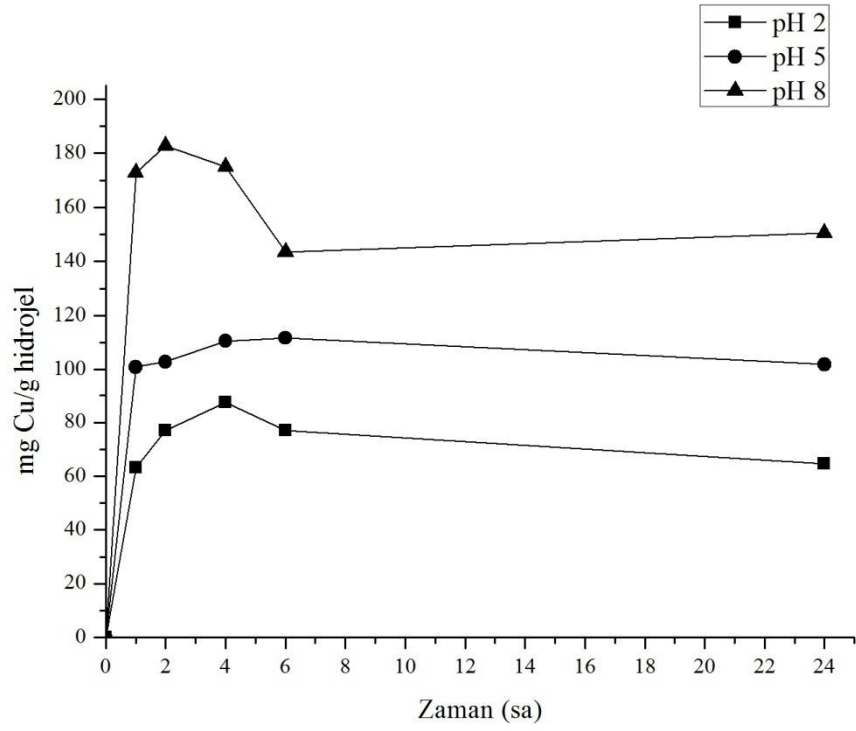


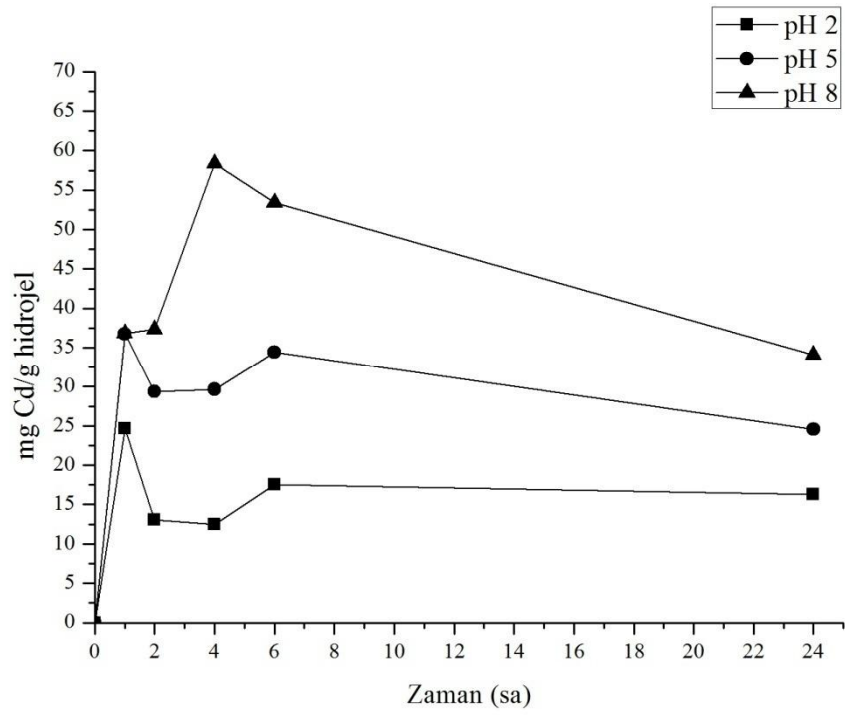
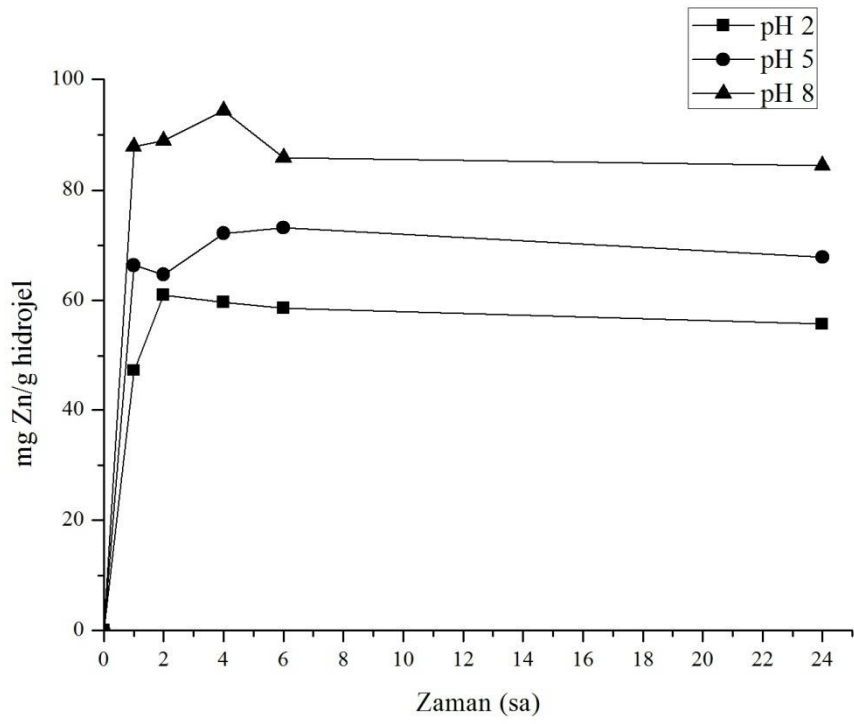
D20 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



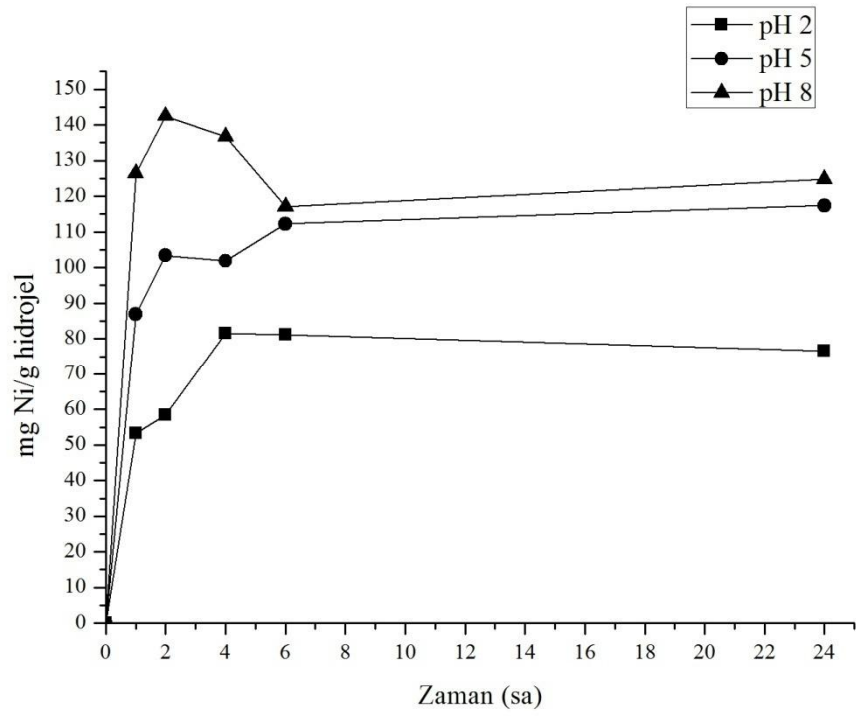
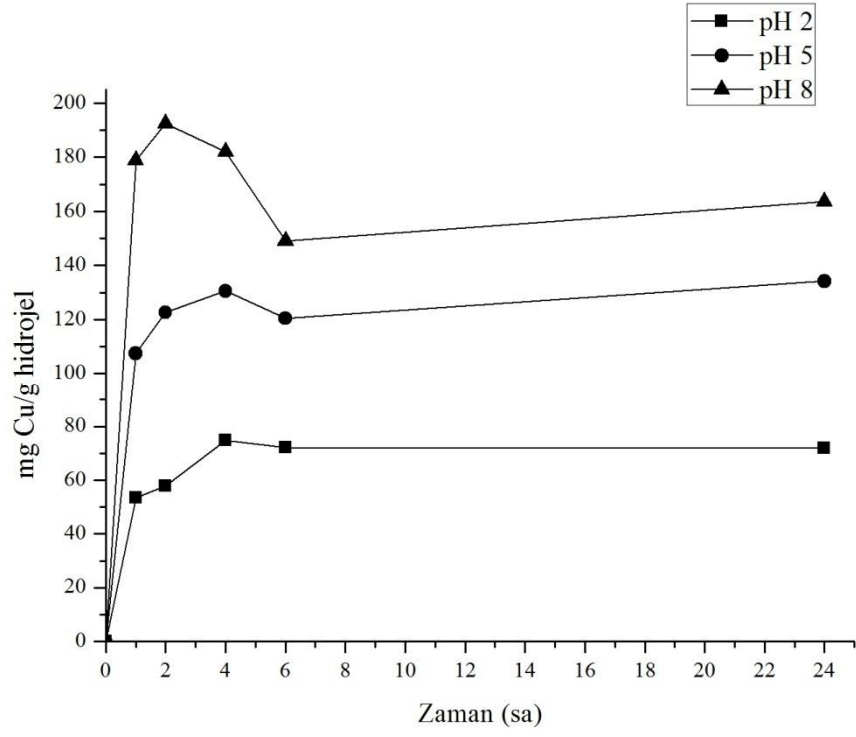


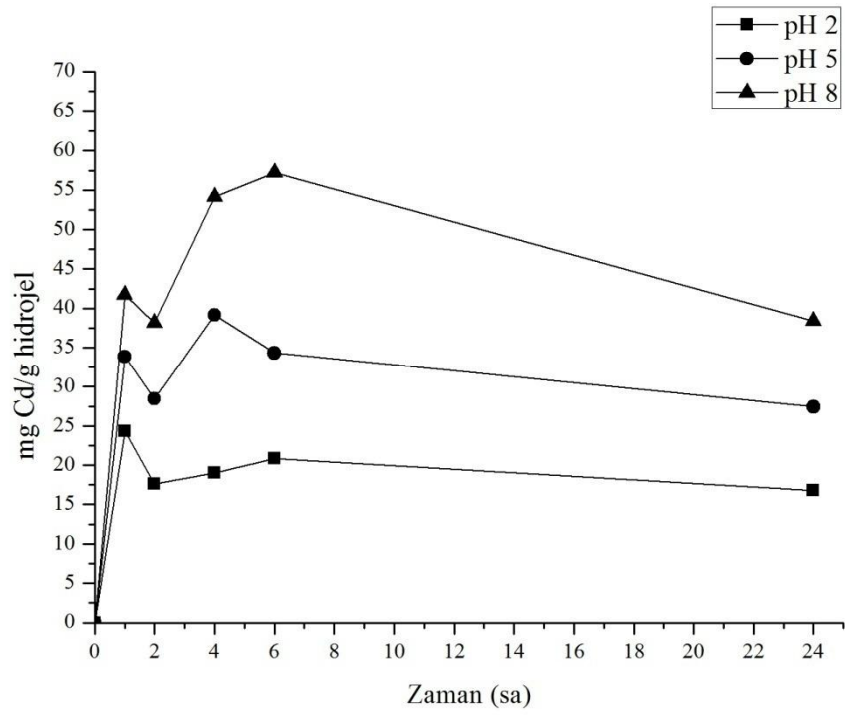
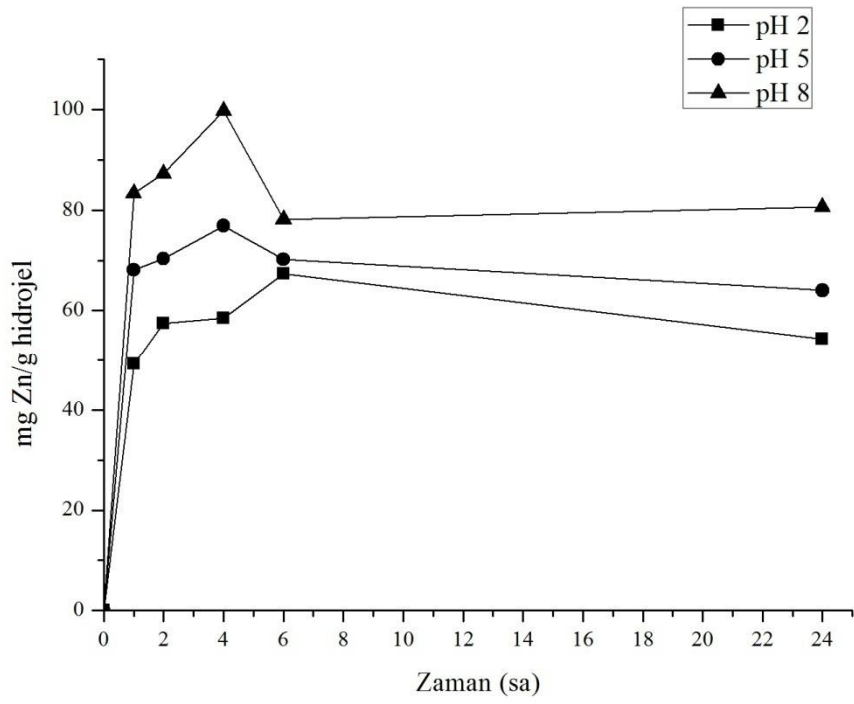
D21 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



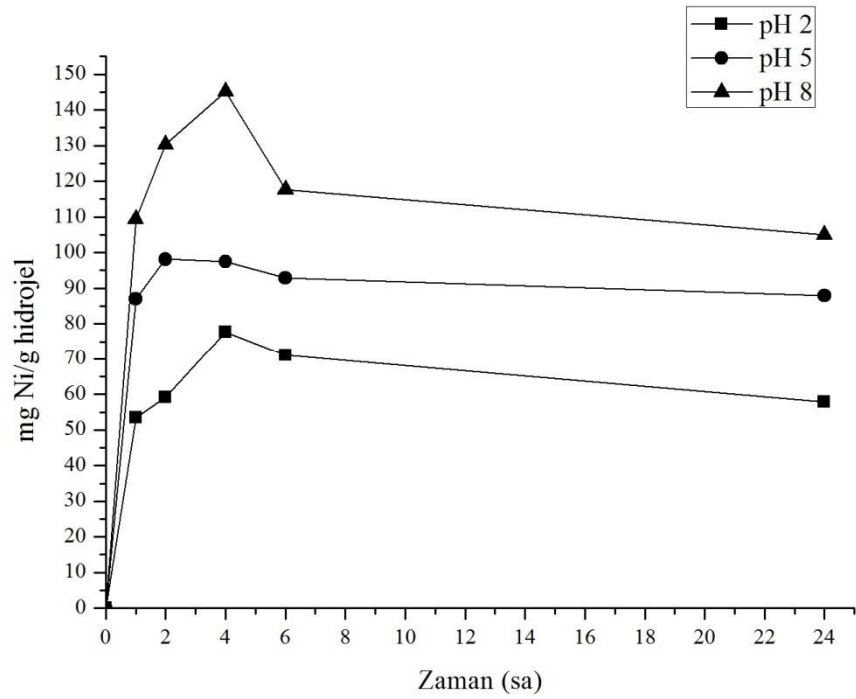
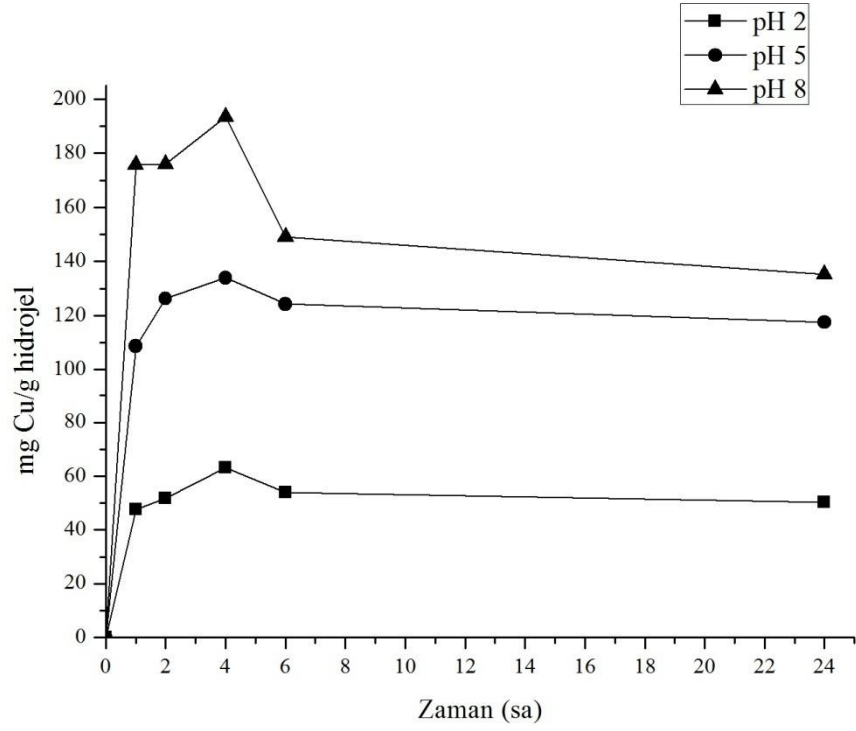


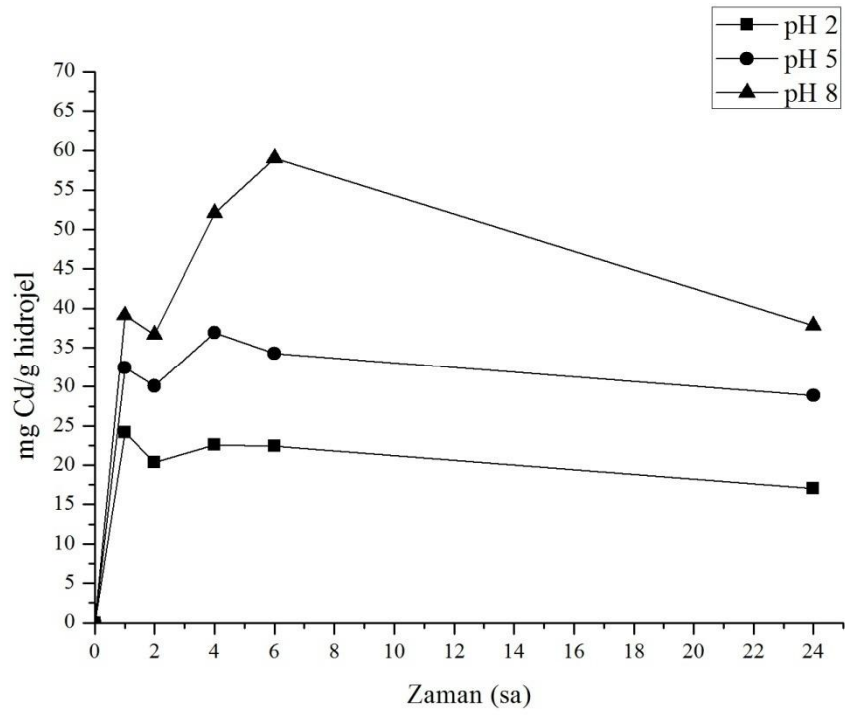
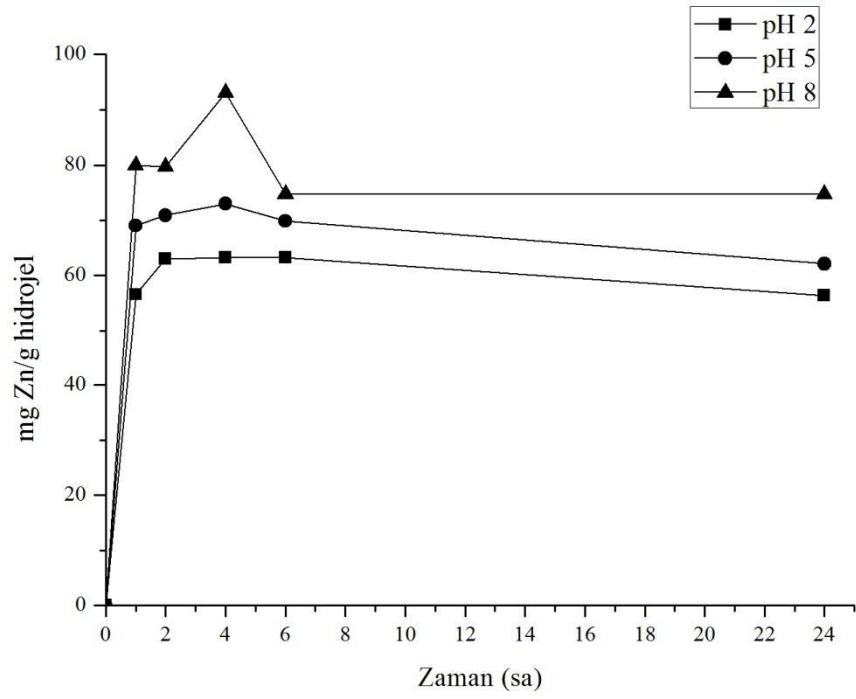
D22 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri



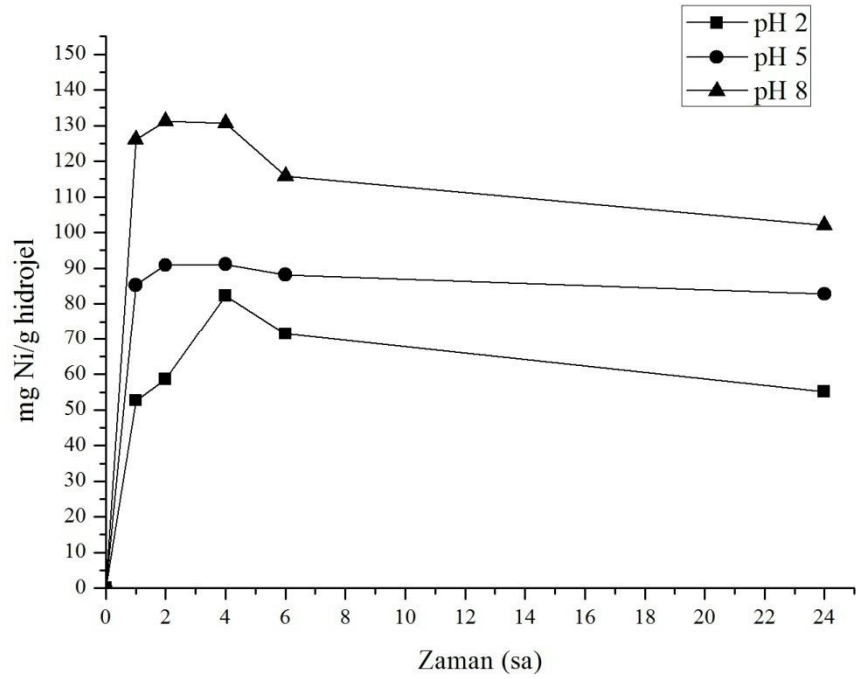
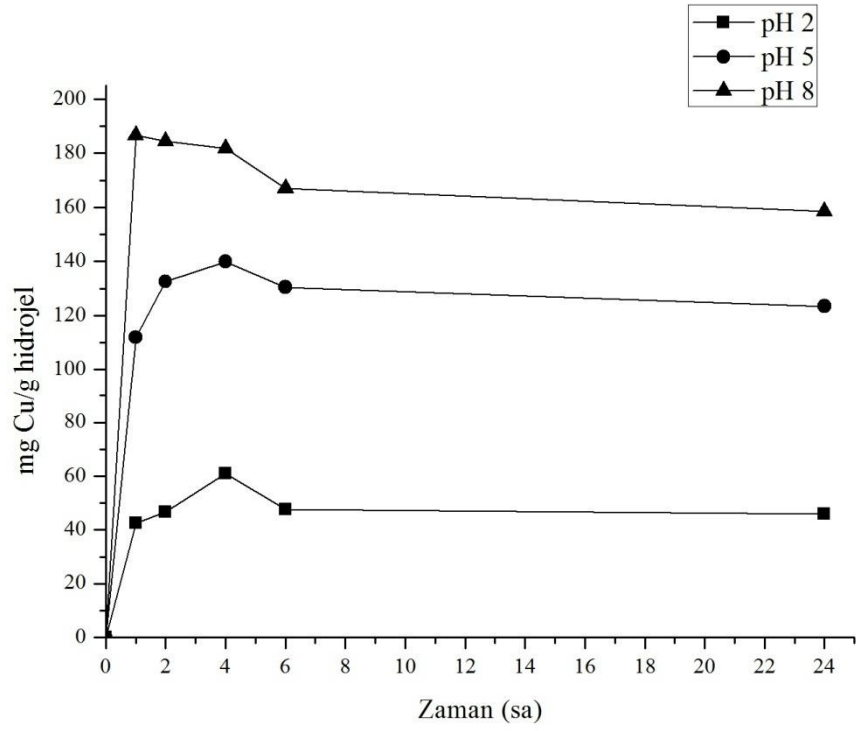


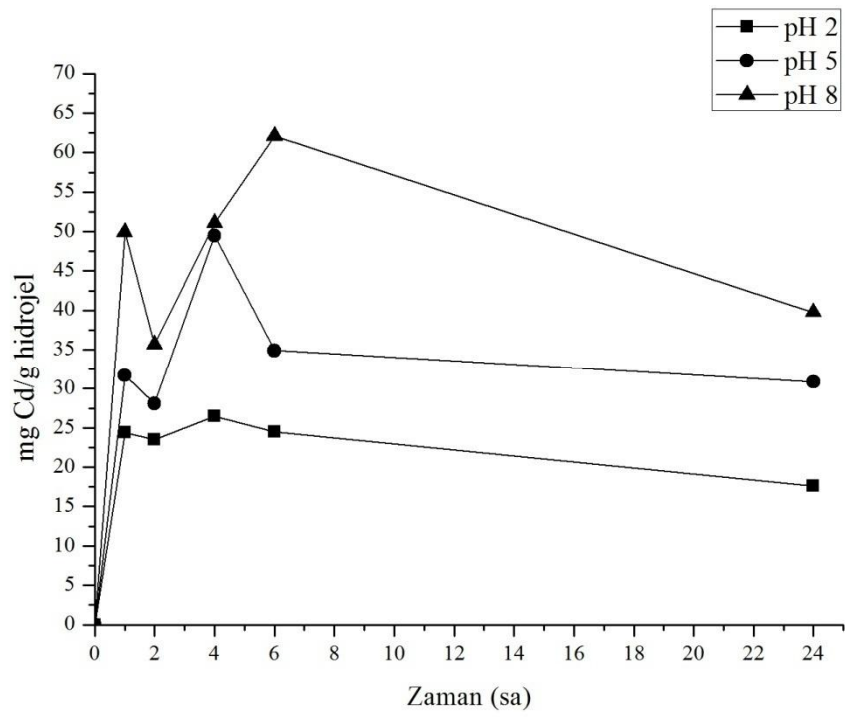
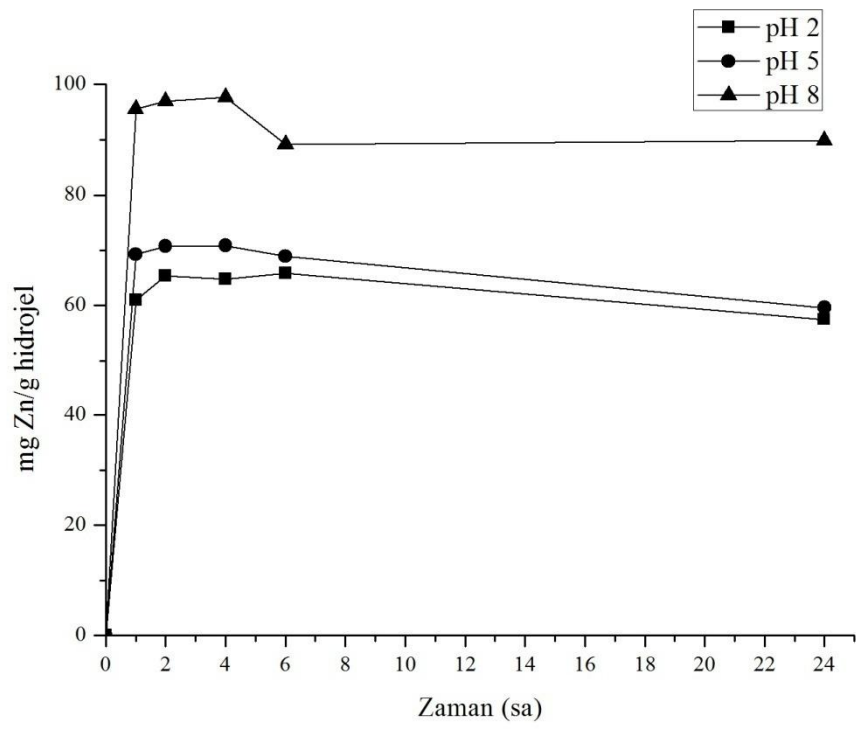
D23 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri





D24 hidrojelinin rejenerasyon sonrası Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} adsorpsiyon grafikleri





ÖZGEÇMİŞ

07.10.1983 tarihinde İstanbul da doğdu. İlkokulu Petkim İlkokulu'nda, ortaokulu Yarımca Lisesi'nde ve lise öğrenimini de Hürriyet Lisesi'nde tamamladı. 1999 yılında Kocaeli Üniversitesi Hereke M.Y.O. Boya Teknolojisi bölümüne başladı. 2001 yılında bu bölümden mezun oldu. 2002 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne başladı. 2006 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans (Kimya) Programına başladı.