



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AKRİLİK ESASLI, İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI  
POLİMERLERİN (IPN) SENTEZİ ve UYGULAMALARI**

**Nursel BALTA**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman**

**Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA**

**II. Danışman**

**Prof.Dr. Tülin Banu İYİM**

**Temmuz, 2015**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 13/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



İmza

Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Serkan EMİK  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



İmza

Yard. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalurji Fakültesi  
Kimya Mühendisliği

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterlięinin 43627 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım sırasında bana sürekli yol gösteren değerli danışman hocalarım Doç.Dr.Tuncer YALÇINYUVA ve Prof.Dr.Tülin Banu İYİM'e;

Tez ve laboratuvar çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan ve her zaman bilgi, beceri ve desteğini üzerimde hissettiğim çok sevgili hocam Doç.Dr.Serkan EMİK'e;

Yardımlarını benden esirgemeyen tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalı öğretim üyelerine;

Karşıma çıkan bütün zorluklarda koşulsuz desteğini her zaman hissettiğim sevgili Gökhan Canbülbul'e;

Lisans öğrenimim ve sonrasında daima yanımda olan, dostluğuna çok değer verdiğim Ayşe Nurdan Güven Aşık'a;

Bütün hayatım boyunca hep yanımda olan ve beni maddi-manevi her zaman destekleyen çok sevdiğim canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2015

Nursel BALTA

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                   | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                                            | ii   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                           | vi   |
| TABLO LİSTESİ .....                                          | vii  |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....                              | viii |
| ÖZET.....                                                    | ix   |
| SUMMARY .....                                                | xi   |
| 1. GİRİŞ .....                                               | 1    |
| 2. GENEL KISIMLAR.....                                       | 2    |
| 2.1. POLİMERİZASYON .....                                    | 2    |
| 2.1.1. Polimerlerde Çapraz Bağlanma .....                    | 4    |
| 2.1.1.1. Doğrusal polimerler.....                            | 4    |
| 2.1.1.2. Dallanmış polimerler.....                           | 4    |
| 2.1.1.3. Çapraz bağlı polimerler.....                        | 4    |
| 2.1.2. Kopolimerizasyon.....                                 | 5    |
| 2.1.2.1. Rastgele (Random) kopolimer .....                   | 5    |
| 2.1.2.2. Ardışık kopolimer .....                             | 6    |
| 2.1.2.3. Blok kopolimer .....                                | 6    |
| 2.1.2.4. Aşı (Graft) kopolimer.....                          | 6    |
| 2.1.3. Polimerlerin Sentezi.....                             | 7    |
| 2.1.3.1. Katılma (zincir) Polimerizasyonu .....              | 7    |
| 2.1.3.2. Kondenzasyon (Basamak/Adım) Polimerizasyonu.....    | 8    |
| 2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri .....                       | 8    |
| 2.2. HİDROJELLER .....                                       | 9    |
| 2.2.1. Hidrojellerde Suyun Konumu ve Şişme Davranışları..... | 10   |
| 2.2.1.1. Suyun Konumu .....                                  | 10   |
| 2.2.2. Hidrojellerde Faz Geçişi .....                        | 13   |
| 2.2.2.1. Van der Waals etkileşimleri.....                    | 14   |

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.2.2. Hidrojen bağları .....                                                                              | 14 |
| 2.2.2.3. Hidrofobik etkileşim .....                                                                          | 14 |
| 2.2.2.4. Elektrostatik etkileşim.....                                                                        | 14 |
| 2.2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....                                                                  | 15 |
| 2.2.4 Hazırlama Yöntemlerine Göre Hidrojeller .....                                                          | 16 |
| 2.2.4.1. Homopolimer Hidrojeller.....                                                                        | 16 |
| 2.2.4.2. Kopolimer Hidrojeller.....                                                                          | 17 |
| 2.2.4.3. Çoklu Polimer Hidrojeller.....                                                                      | 17 |
| 2.2.4.4. İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Polimerik Hidrojeller (IPN) .....                                            | 17 |
| 2.2.5. Hidrojellerin Yüklerine Göre Sınıflandırılması (İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojeller) .....      | 17 |
| 2.2.5.1. İyonik Olmayan (Nötral) Hidrojeller .....                                                           | 17 |
| 2.2.5.2. İyonik Hidrojeller.....                                                                             | 18 |
| 2.2.6. Uyarılara Cevap Vermelerine Göre Hidrojeller (Akıllı Hidrojeller) .....                               | 18 |
| 2.2.6.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller .....                                                                 | 19 |
| 2.2.6.2. pH'ye Duyarlı Hidrojeller .....                                                                     | 19 |
| 2.2.7. Ağ Yapılarının Oluşmasını Sağlayan Güçlere Göre (Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre) Hidrojeller .....  | 20 |
| 2.2.7.1. Fiziksel Hidrojeller.....                                                                           | 20 |
| 2.2.7.2. Kimyasal (Kovalent Bağlı) Hidrojeller.....                                                          | 21 |
| 2.2.8. Hidrojellerin Hazırlanış Yöntemleri .....                                                             | 21 |
| 2.2.8.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Hazırlanması .....                                            | 21 |
| 2.2.8.2. Yüksek Enerjili Işınlarla Başlatılan Radikalik Zincir Polimerleşmesi ile Hidrojel Hazırlanması..... | 22 |
| 2.2.9. Hidrojellerin Kullanım Yerleri .....                                                                  | 23 |
| 2.3. IPN YAPIDA POLİMERLER .....                                                                             | 25 |
| 2.3.1. IPN Yapıda Polimerlerin Sınıflandırılması .....                                                       | 26 |
| 2.3.2. IPN Yapıda Polimerlerin Sentez Yöntemleri .....                                                       | 26 |
| 2.3.2.1. Ardışık Sentez Yöntemi .....                                                                        | 26 |
| 2.3.2.2. Eş Zamanlı Sentez Yöntemi.....                                                                      | 27 |
| 2.4. ATIK SULARDA BULUNAN BOYAR MADDELER VE GİDERİMİ .....                                                   | 28 |
| 2.4.1. Atık su.....                                                                                          | 28 |
| 2.4.2. Boyar Maddeler .....                                                                                  | 29 |

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.3. Atık Suların Arıtma Prosesleri.....                                                   | 30        |
| 2.4.3.1. Kimyasal Arıtma Prosesleri .....                                                    | 30        |
| 2.4.3.2. Biyolojik Arıtma Prosesleri .....                                                   | 30        |
| 2.4.3.3. Fiziksel Arıtma Prosesleri.....                                                     | 30        |
| 2.4.3.4. İleri Arıtma Prosesleri.....                                                        | 31        |
| 2.4.4. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Sıklıkla Kullanılan Renk Giderim<br>Yöntemleri..... | 31        |
| 2.4.4.1. Kimyasal Yöntemler .....                                                            | 31        |
| 2.4.4.2. Biyolojik Yöntemler.....                                                            | 32        |
| 2.5. ADSORPSİYON .....                                                                       | 35        |
| 2.5.1. Genel Bilgiler.....                                                                   | 35        |
| 2.5.2. Adsorpsiyon Çeşitleri .....                                                           | 35        |
| 2.5.2.1. Fiziksel adsorpsiyon .....                                                          | 35        |
| 2.5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon .....                                                          | 36        |
| 2.5.2.3. İyonik adsorpsiyon .....                                                            | 36        |
| 2.5.3. Polimerik Adsorbanlar .....                                                           | 37        |
| 2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....                                                             | 37        |
| 2.5.5. Adsorpsiyon İzotermi .....                                                            | 39        |
| 2.5.5.1. Langmuir İzotermi .....                                                             | 39        |
| 2.5.5.2. Freundlich izotermi .....                                                           | 42        |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>                                                            | <b>44</b> |
| 3.1. KİMYASAL MADDELER.....                                                                  | 44        |
| 3.2. CİHAZLAR.....                                                                           | 45        |
| 3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu .....                                                        | 45        |
| 3.2.2. Vakum Etüvü .....                                                                     | 46        |
| 3.2.3. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR).....                             | 46        |
| 3.2.4. Görünür Bölge Spektrofotometresi.....                                                 | 46        |
| 3.2.5. Taramalı (Scanning) Elektron Mikroskobu (SEM) .....                                   | 46        |
| 3.2.6. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....                                         | 46        |
| 3.2.7. Elemental Analiz Cihazı .....                                                         | 46        |
| 3.3. YÖNTEMLER .....                                                                         | 47        |
| 3.3.1. AA-AMPS Monomerleri ile IPN Yapıda Polimer Sentezi.....                               | 47        |
| 3.3.2. AA-AMPS Kopolimerinin Sentezi .....                                                   | 49        |

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.3. Sentezlenen Ürünlerin Boyarmadde Adsorpsiyon Çalışmaları ..... | 51        |
| 3.3.3.1. Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi .....                    | 51        |
| 3.3.3.2. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....                     | 52        |
| <b>4. BULGULAR .....</b>                                              | <b>53</b> |
| 4.1. FTIR ANALİZLERİ.....                                             | 53        |
| 4.2. DSC ANALİZLERİ .....                                             | 54        |
| 4.3. ELEMENTEL ANALİZİ .....                                          | 56        |
| 4.4. ADSORPSİYON KALİBRASYON EĞRİSİ .....                             | 56        |
| 4.5. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ .....                              | 57        |
| 4.5.1. Langmuir İzotermi .....                                        | 59        |
| 4.5.2. Freundlich İzotermi: .....                                     | 59        |
| 4.6. ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ.....                               | 60        |
| 4.6.1. Pseudo Birinci Dereceden Hız Modeli .....                      | 60        |
| 4.6.2. Pseudo İkinci Dereceden Hız Modeli .....                       | 61        |
| 4.7. SEM ANALİZLERİ .....                                             | 62        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>                                      | <b>65</b> |
| 5.1. FT-IR, DSC, ELEMENTEL VE SEM ANALİZLERİ .....                    | 65        |
| 5.2. Adsorpsiyon İzotermi .....                                       | 66        |
| 5.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....                                       | 66        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                | <b>68</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                  | <b>78</b> |



## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1: Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleri ile polimer molekülünü oluşturması.....                       | 2  |
| Şekil 2.2: Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi. ....                                                   | 3  |
| Şekil 2.3: Rastgele kopolimer oluşum mekanizması. ....                                                                     | 6  |
| Şekil 2.4: Ardışık kopolimer oluşum mekanizması. ....                                                                      | 6  |
| Şekil 2.5: Blok kopolimer oluşum mekanizması. ....                                                                         | 6  |
| Şekil 2.6: Aşı (Graft) kopolimer oluşum mekanizması. ....                                                                  | 6  |
| Şekil 2.7: Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları....                                 | 7  |
| Şekil 2.8: Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi. ....                                       | 8  |
| Şekil 2.9: Hidrojelin şematik gösterimi [16]. ....                                                                         | 9  |
| Şekil 2.10: (a) Kuru hidrojel. , (b) Şişmiş haldeki hidrojel [17]. ....                                                    | 10 |
| Şekil 2.11: Şişmiş bir hidrojelde suyun bulunma çeşitleri [30]. ....                                                       | 10 |
| Şekil 2.12: Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin jel ve hidrojel oluşturması [16]. ....             | 13 |
| Şekil 2.13: Hidrojellerin hacim faz geçişindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi [16]. .... | 15 |
| Şekil 2.14: Tampon içeren şişme ortamındaki ince bir iyonik hidrojel diskin şişme kinetiğinin şematik gösterimi [16]. .... | 18 |
| Şekil 2.15: Uyarıya duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi [112]. ....                                                    | 20 |
| Şekil 2.16: Molekül İçi Etkileşimler (a), Moleküller Arası Etkileşimler (b) [113]. ....                                    | 20 |
| Şekil 2.17: IPN yapıların şematik gösterimi [16]. ....                                                                     | 25 |
| Şekil 2.18: Ardışık IPN sentez metodu [114]. ....                                                                          | 27 |
| Şekil 2.19: Eş zamanlı IPN sentez metodu [114]. ....                                                                       | 27 |
| Şekil 2.20: Doğal su kaynaklarına verilen boyar madde içeren endüstriyel atık su [111]. ....                               | 28 |
| Şekil 2.21: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı. ....                                                     | 40 |
| Şekil 2.22: Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi. ....                                                                      | 42 |
| Şekil 2.23: Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi. ....                                                                    | 43 |
| Şekil 3.1: Öngörülen çapraz bağlı AA/AMPS kopolimerlerinin oluşum reaksiyonu [110]. ....                                   | 50 |
| Şekil 4.1: IPN ve Kopolimer yapıdaki ürünlere ait FT-IR spektrumları [110, 115, 116, 117, 118]. ....                       | 53 |
| Şekil 4.2: IPN yapıdaki ürüne ait DSC eğrisi. ....                                                                         | 55 |
| Şekil 4.3: Kopolimer yapıdaki ürüne ait DSC eğrisi. ....                                                                   | 55 |
| Şekil 4.4: Kalibrasyon denklemi grafiği. ....                                                                              | 57 |
| Şekil 4.5: IPN ve Kopolimerizasyon yöntemleri ile üretilmiş AA / AMPS polimeri için Langmuir izoterm eğrisi. ....          | 58 |
| Şekil 4.6: IPN ve Kopolimerizasyon yöntemleri ile üretilmiş AA / AMPS polimeri için Freundlich izoterm eğrisi. ....        | 59 |
| Şekil 4.7: Çapraz bağlı AA/AMPS hidrojelinin zamana bağlı ST tutma kapasitesi. ....                                        | 60 |
| Şekil 4.8: Pseudo birinci derece hız modeline göre adsorpsiyon kinetiği. ....                                              | 61 |
| Şekil 4.9.a: Pseudo ikinci derece hız modeline göre IPN adsorpsiyon kinetiği. ....                                         | 61 |
| Şekil 4.9.b: Pseudo ikinci derece hız modeline göre Kopolimer adsorpsiyon kinetiği. ....                                   | 62 |
| Şekil 4.10: I-AA/AMPS ürününün yüzey morfoloji görüntüsü. ....                                                             | 63 |
| Şekil 4.11: K-AA/AMPS ürününün yüzey morfoloji görüntüsü. ....                                                             | 64 |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 3.1:</b> Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....                    | 44 |
| <b>Tablo 3.2:</b> Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin formülleri.....                     | 44 |
| <b>Tablo 3.3:</b> IPN yapıda polimer üretimi için yapılan denemeler. ....                        | 47 |
| <b>Tablo 3.4:</b> Kopolimer yapıda polimer üretimi için yapılan denemeler. ....                  | 49 |
| <b>Tablo 4.1:</b> IPN ve Kopolimer yapıdaki ürünlere ait özel frekanslar ve yorumları.....       | 54 |
| <b>Tablo 4.2:</b> IPN ve Kopolimer yapıdaki ürünlerde bulunan monomer ve element yüzdeleri ..... | 56 |
| <b>Tablo 4.3:</b> Sentezlenen IPN polimerine ait izoterm eğrilerinde kullanılacak veriler. ....  | 57 |
| <b>Tablo 4.4:</b> Sentezlenen AA/AMPS Kopolimerine ait izoterm eğrilerinde kullanılacak veriler. | 58 |

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler    | Açıklama                                                                                                   |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $q_t$       | : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)                             |
| $q_e$       | : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)                                           |
| $k_1$       | : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )                                     |
| $k_2$       | : Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )                                      |
| $t$         | : Süre (dk).                                                                                               |
| $c_e$       | : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)                                             |
| $q_0$       | : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)                       |
| $b$         | : Adsorpsiyon enerjisini başka bir ifadeyle adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgiyi gösteren sabit |
| $K_f$       | : Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g) ( $\text{L/mg}^n$ ) veya (mol/g) ( $\text{L/mol}^n$ )               |
| $n$         | : Freundlich adsorpsiyon şiddeti                                                                           |
| $1/n$       | : Heterojenlik faktörü                                                                                     |
| $V$         | : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)                                                                       |
| $C_0$       | : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)                                               |
| $W_{k,jel}$ | : Kuru jel (adsorban) tartımı (g)                                                                          |
| $C_t$       | : Herhangi bir anda adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)                                         |
| $R_L$       | : Boyutsuz sabit ayırma faktörü                                                                            |

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### AKRİLİK ESASLI, İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI POLİMERLERİN (IPN) SENTEZİ ve UYGULAMALARI

Nursel BALTA

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

II. Danışman : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

Son yıllarda tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde atık sularından kaynaklanan çevresel kirlenme önemli bir problem oluşturmaktadır. Genellikle, atık sulardan boyar maddelerin gideriminde, kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon, fenton prosesi, biyolojik yöntemler ve adsorpsiyon gibi birçok metot ve teknoloji kullanılmaktadır. Adsorpsiyon bu amaç için en yaygın kullanılan yöntemdir. Kullanılan geleneksel yöntemlerin dışında, çapraz bağlı polimer şebekesine sahip, suda çözünmeyen ve su ile şişebilen IPN ve kopolimer yapıda hidrofilik polimerler olan hidrojelers de, çevre için zararlı olan boyaların uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada akrilik asit (AA) ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) monomerleri ile kimyasal çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) kullanılarak AA/AMPS esaslı iç içe geçmiş ağ (IPN) yapıda polimerler ve kopolimerler sentezlenmiştir.

Sentezlenen ürünler ile katyonik bir boyar madde olan Safranin T'nin sulu çözeltilerden giderimi ve sentezlenen ürünlerin adsorpsiyon izoterm ve kinetikleri incelenmiştir.

İç içe geçmiş ağ yapıli polimerlerin (IPN) ve kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile Isıl karakterizasyon için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri ile camsı geçiş

sıcaklığı (Tg) değeri tespit edilmeye çalışılmış ve sentezlenen polimerlerin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Temmuz 2015, 90 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** IPN, Kopolimer, AA, AMPS , Hidrojel

## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

### **SYNTHESIS OF ACRYLIC BASED INTERPENETRATING NETWORKS (IPN) and APPLICATIONS**

**Nursel BALTA**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuncer YALÇINYUVA**

**Co-Supervisor : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM**

Environmental pollution caused by wastewater treatment processes in removing dyestuff pollution from textile effluents have become of increasing importance in recent years. Generally, various methods and technologies, such as chemical precipitation, chemical oxidation, fenton process, biologic methods and adsorption, etc. have been used to remove dyestuff pollution from waste waters. Adsorption is the most widely used method for this purpose. Except these conventional methods, the hydrophilic hydrogels which have crosslinked structure, and are water insoluble and water swellable, can be used for the removal of environmentally harmful dyes.

In this work, interpenetrating polymer networks (IPN) and co-polymers are synthesized by using acrylic acid (AA) and 2-acrylamido-2-methly-1-propane sulfonic acid (AMPS) monomers with crosslinker N,N'-metilenbisacrylamid (NMBA).

Removal of Safranin T which is a cationic dyestuff from the aqueous solutions has been investigated with synthesized products as well as their adsorption isotherms and adsorption kinetics.

Structural characterization of interpenetrating chemically crosslinked copolymers was carried out by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).

For thermal characterization, glassy transition temperatures ( $T_g$ ) values were determined by using differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) images were taken for determination of surface morphology.

July 2015, 90 pages.

**Keywords:** IPN, Co-polymer, Acrylic Acid, AMPS, Hydrogel

## 1. GİRİŞ

Hidrojeller, su içerisinde bir denge hacmine kadar çözünmeden şişebilen, su sever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılan, yapısındaki su oranı % 20'den fazla olan, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir. İç içe geçmiş ağ yapılı polimerik hidrojeller ise çapraz bağlı iki polimerik ağın fiziksel olarak birleşmesi ile oluşurlar. Tez kapsamında gün geçtikçe ekolojik denge için büyük bir tehlike haline gelen özellikle tekstil endüstrisinden çevreye verilen boyama atıkları ve boyar maddelerin, sentezlenen IPN ve kopolimer yapılar ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak atık sulardan giderimi sağlanacaktır. Tüm canlı yaşamı üzerine toksik etki yapan, su kaynakları ve nehirlerin kendi kendini arıtma kapasitesini bozarak engelleyen bu atıkların giderimi ekolojik dengenin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır.

Tez çalışması kapsamında, endüstri ve tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere sentezlenen iç içe geçmiş ağ yapıda (IPN) polimer ve kopolimeri, poli akrilik asit ve poli amps (2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) esaslıdır. Üretilen bu polimerlerin sulu çözeltilerden Safranin-T katyonik boyar maddesini uzaklaştırmada kullanımı incelenmiştir.

Yapılan kaynak araştırmalarında, bu çalışmada sentezlenen IPN yapıda hidrojellerin atık sulardan boyar maddelerin gideriminde kullanımı ile ilgili bir uygulamaya rastlanmamıştır. Tez çalışması bu yönü ile özgündür.



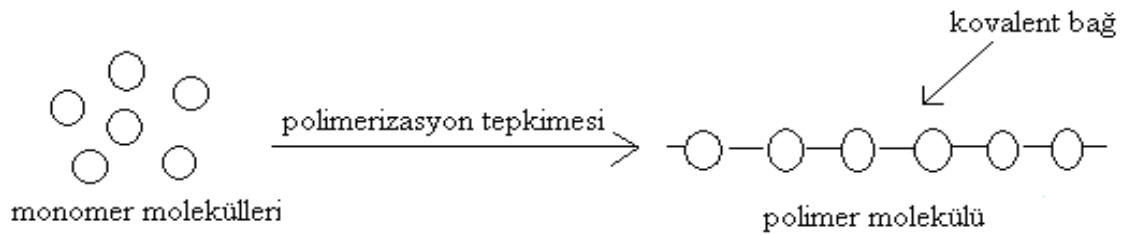
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. POLİMERİZASYON

Polimerler, monomer olarak adlandırılan düşük molekül ağırlıklı birimlerin kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanmalarıyla, çok sayıda tekrarlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Tek tipte bir monomerden oluştuğunda “homopolimer” adını alan bu iri moleküllerler, iki farklı tip monomerden oluştuğunda “kopolimer”, üç farklı tip monomerin birleşmesiyle oluştuğunda ise “terpolimer” adını alırlar. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan tepkimelere “polimerizasyon tepkimeleri” denir. Bir monomeri polimerize edilebilmek için;

- ❖ Monomer aktive edilebilir bir çifte bağa sahip olmalıdır
- veya
- ❖ Reaksiyona girecek olan monomerler birden fazla fonksiyonel grup içermelidir.

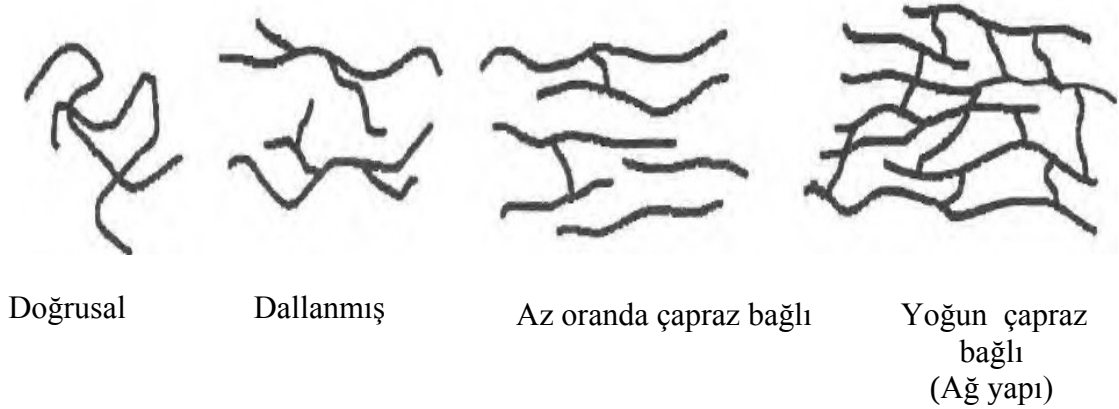
Fonksiyonel grup sayısı iki olan monomerler birleşerek lineer polimerleri oluştururlar. Fonksiyonel grup sayısı ikiden fazla olan monomerlerden ise dallanmış ya da çapraz bağlı polimerler oluşturulur[1, 2, 3, 4]. Şekil 2.1’de monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimer moleküllerini oluşturması gösterilmiştir.



**Şekil 2.1:** Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleri ile polimer molekülünü oluşturması.

Polimerleri, doğal-yapay olmaları, farklı zincir yapılarına sahip olmaları, sentez yöntemleri gibi çeşitli şekillerde sınıflandırabiliriz.

Polimer zincirlerinin yapıları polimerlerin özelliklerini etkiler. Örneğin; doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip bir polimer eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ yapılı bir polimerin eritilmesi veya çözünmesi olası değildir. Bu tarz zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre, polimerler kendi içlerinde termoplastikler, elastomerler ve termosetler olmak üzere üç ana grup altında toplanabilir. Şekil 2.2’de polimer zincir biçimleri şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.2:** Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi.

*Termoplastikler*, lineer ve dallanmış zincir yapısına sahip polimerlerdir. Bunlar, ısıtıldığında yumuşar, erir ve soğutulduğunda tekrar katılaşır. Bu polimerleri tekrar tekrar eritip şekillendirmek mümkündür.

*Termosetler*, yüksek çapraz bağlı ağ yapılar olup, ısıtıldıklarında erimez ve tekrar eski şeklini alamazlar.

*Elastomerler*, düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. Kolayca uzarlar ve üzerlerine uygulanan baskı geri çekildiğinde orijinal boyutlarına geri dönebilirler [3].

Polimerler, çeşitli sentez yöntemleri ve işleme şekilleri sebebi ile günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Bu yöntemler sayesinde yapısal özellikleri ile oynanarak hedeflenen özelliklerdeki polimere ulaşılabilir.

Polimerlerin alternatif ürünlere tercih edilerek yoğunlukla kullanılmalarının nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

- Ekonomiktir,
- Kolay biçimlendirilebilir, hafiftir,

- Metaller ve seramiklere göre daha düşük yoğunluğa sahiptir,
- Düşük elektrik ve ısı iletkenliğe sahiptir (Yüksek yalıtkanlık),
- Kayma direnci düşüktür, çekme ve basınç dayanımı yüksektir,
- Kimyasal etkilere dayanıklılıkları yüksektir, yüksek korozyon direncine sahiptir, asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır,
- Suya karşı dayanıklılıkları iyidir ancak bazıları su buharına karşı duyarlı olup bozulabilir,
- Yüksek sıcaklığa karşı dayanıksızdır (Teflon, melamin 80°C'den sonra zarar görür)[5] .

### **2.1.1. Polimerlerde Çapraz Bağlanma**

Homopolimerik ve kopolimerik zincirler, doğrusal, dallanmış ve çeşitli oranlarda çapraz bağlı yapıda bulunabilirler. Çapraz bağ, bulunduğu ana zincire benzer türde ya da kullanılan çapraz bağlayıcı nedeniyle farklı türde olabilir.

#### **2.1.1.1. Doğrusal polimerler**

Ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlanmayan ve ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnızca yan gruplar bulunan polimerlerdir. Bu polimerler zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünebilir, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

#### **2.1.1.2. Dallanmış polimerler**

Ana zincirlerine, kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görünümünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşurlar. Yan dal boyları birbirlerinden farklılık gösterebileceği gibi, üzerlerinde başka dallar da bulunabilir. Bu polimerler zincir yapılarına uygun çözücülerde çözünebilirler.

#### **2.1.1.3. Çapraz bağlı polimerler**

Farklı polimer zincirlerinin, değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucunda oluşan polimerlerdir. Dallanmış polimerlerde her dal bir ana zincire ait iken, çapraz bağlı polimerlerde dallar birden fazla ana zincir tarafından paylaşılır. Bu tarz polimerlerdeki yüksek sayıda çapraz bağ, polimer yapısının ağ yapıda olmasına sebep olur. Çözünmeyen bu çapraz bağlı yapılar, uygun çözücülerde şişebilirler.

Çapraz bağ yoğunluğundaki artış, polimerin çözücündeki şişme derecesini düşürür [8] ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ yapı) polimer, çözücülerden etkilenmez. Ağ yapılı polimerlerde bütün zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduklarından, polimer sistemi tek bir molekül gibi düşünülebilir. Bu sebeple ağ yapılı polimer örneğinden çekilecek bir zincir, polimer örneğinin tamamının hareketi anlamına gelir.

Polimerlerde çapraz bağlanma farklı yollarla gerçekleştirilebilir. Örneğin; çapraz bağlayıcı vasıtasıyla monomerden polimer oluşumu gerçekleştirilirken, çapraz bağlayıcı ana zincirde bulunabilir veya oluşmuş polimer zincirlerinin bir çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de gerçekleşebilir. Bunlara ek olarak iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlayıcı kullanmaksızın çapraz bağlanma gerçekleştirilebilir [14, 15].

Ağ yapılı polimerler, çapraz bağlı polimer zincirlerinin üç boyutlu olarak birbirlerine bağlanmalarıyla oluşurlar. Çapraz bağlı ya da ağ yapılı polimerler, kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerleşme sistemleriyle elde edilebilirler [9].

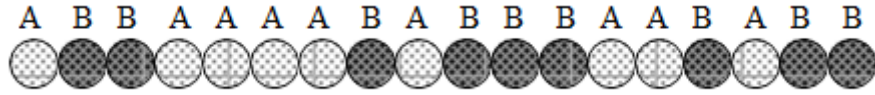
### **2.1.2. Kopolimerizasyon**

Polimer zinciri boyunca iki farklı tür monomerin kullanılarak oluşturduğu polimere “kopolimer”, kopolimer oluşturmak için kullanılan polimerleşme yöntemine ise “kopolimerizasyon” denir. Kopolimer ya da homopolimer oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik ya da homopolimerik yapılar da elde edilmektedir [3, 6].

Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimleri, polimerleşme mekanizması ve sentez yönteminden etkilenir. Kopolimerin hazırlanmasında, A ve B gibi farklı iki monomer kullanıldığında elde edilecek polimerin ana zincirinde, bu monomerler aşağıdaki gibi farklı biçimlerde dizilebilirler [3, 6, 7].

#### **2.1.2.1. Rastgele (Random) kopolimer**

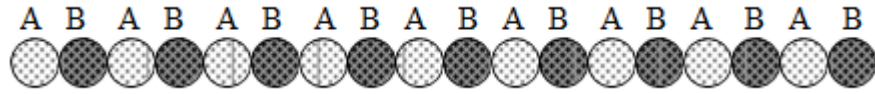
A ve B monomerlerinin zincir boyunca dizilişlerinde herhangi bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



Şekil 2.3: Rastgele kopolimer oluşum mekanizması.

#### 2.1.2.2. *Ardışık kopolimer*

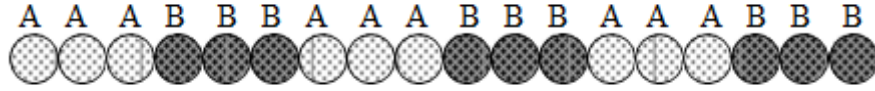
A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.



Şekil 2.4: Ardışık kopolimer oluşum mekanizması.

#### 2.1.2.3. *Blok kopolimer*

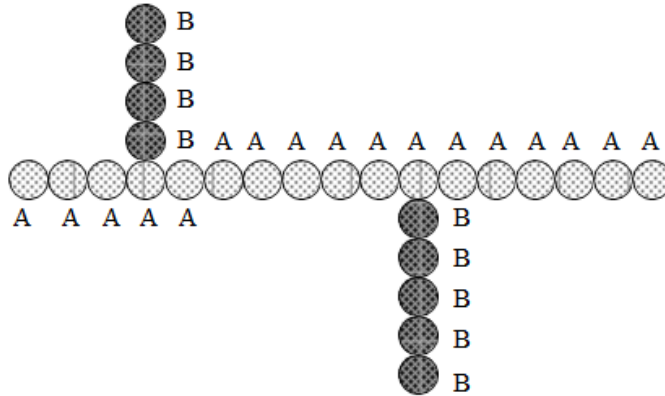
Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. İki farklı monomerin oluşturduğu iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında B monomer bloğu bulunur. Blok kopolimerler, kendisini oluşturan homopolimerlerin birçok özelliğini taşırlar.



Şekil 2.5: Blok kopolimer oluşum mekanizması.

#### 2.1.2.4. *Aşı (Graft) kopolimer*

Blok kopolimerlerin özel bir türü de aşı (graft) kopolimerleridir. Bu tip kopolimerlerde kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışından bir yerden yan dal olarak birbirlerine bağlanarak aşı kopolimerini oluştururlar.



Şekil 2.6: Aşı (Graft) kopolimer oluşum mekanizması.

### 2.1.3. Polimerlerin Sentezi

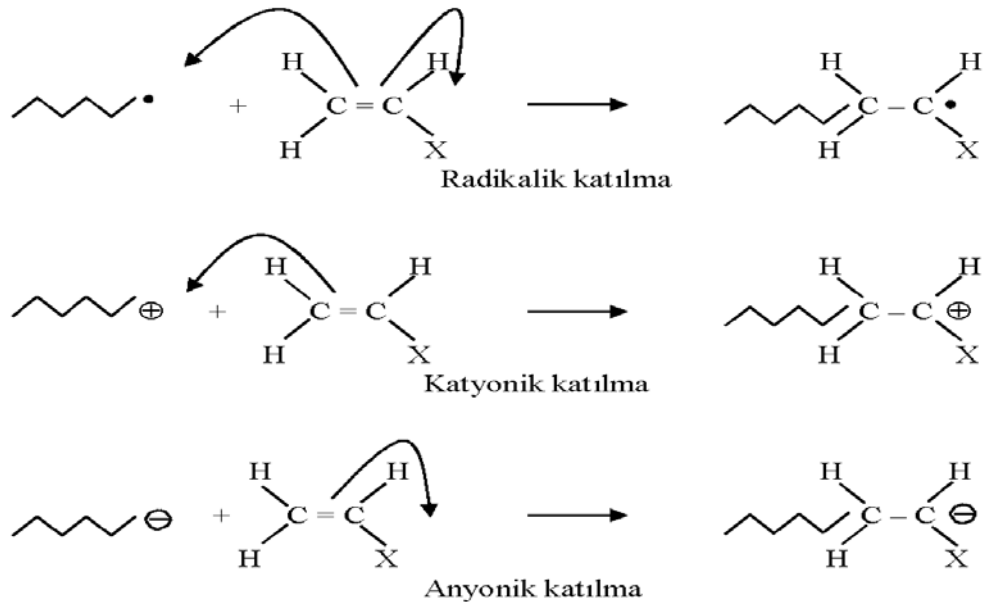
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler, mekanizmaları göz önüne alınarak, temelde katılma (zincir) polimerleşmesi ve kondenzasyon (basamak/adım) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir [3,12].

#### 2.1.3.1. Katılma (zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Polimerizasyonun her aşamasında, hızlı zincir büyümesi sebebiyle, sadece yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. Aktif merkezlere peş peşe katılan monomerler sebebi ile ortamdaki monomer derişimi tepkime süresince azalır. Zincir polimerleşmesi 3 şekilde gerçekleşebilir.

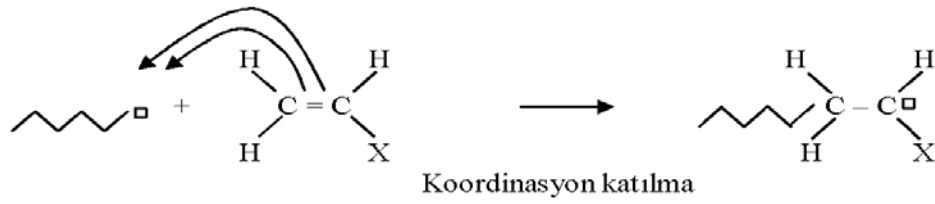
- 1) Serbest Radikal Polimerizasyonu
- 2) İyonik (Anyon & Katyon) Polimerizasyonu
- 3) Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu [3].

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler, doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir. Bir vinil monomeri ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ) için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.7.'deki gibi gösterilebilir [10].



**Şekil 2.7:** Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.

→ ; elektron yoğunluğunun yönünü, •; çiftlenmemiş elektronu,  
□ ; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir.



Şekil 2.7: (devam)

#### 2.1.3.2. Kondenzasyon (Basamak/Adım) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonları,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin, aralarından genellikle  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  gibi küçük moleküller çıkararak, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle polimer oluşturmalarına denir [2, 8, 12, 15].

Polimerizasyonda, fonksiyonel grupların (bir molekülün kimyasal tepkimelere katılan kısmı) tipine bağlı olarak bazen bir asit veya alkali katalizör kullanmak gerekir. Örneğin; poliester üretiminde difonksiyonel bir asit ile difonksiyonel bir alkolden asit katalizli reaksiyonla daha hızlı ve yüksek verimle ürün elde etmek mümkündür [3, 4,12]. Şekil.2.8.'de polimerleşme mekanizmasının şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2.8: Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

Basamaklı bir polimerleşmede, zincir polimerleşmesinden farklı olarak, oluşan tüm tepkimelerin mekanizmaları aynıdır. Ancak bu tepkimeler değişik türdeki moleküller arasında oluşur [11].

#### 2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri

Endüstriyel boyutta polimer üretiminde, polimerizasyon reaksiyonlarının ekzotermik olması ve reaksiyonlar sırasında açığa çıkan ısıнын polimer üretiminde büyük problemlere neden olacağı göz önünde bulundurularak, polimer üretimleri için özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her polimerin reaksiyon mekanizması farklı olduğundan, öncelikle başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı vb. parametreler dikkate alınarak uygun polimerizasyon prosesinin seçilmesi gerekir.

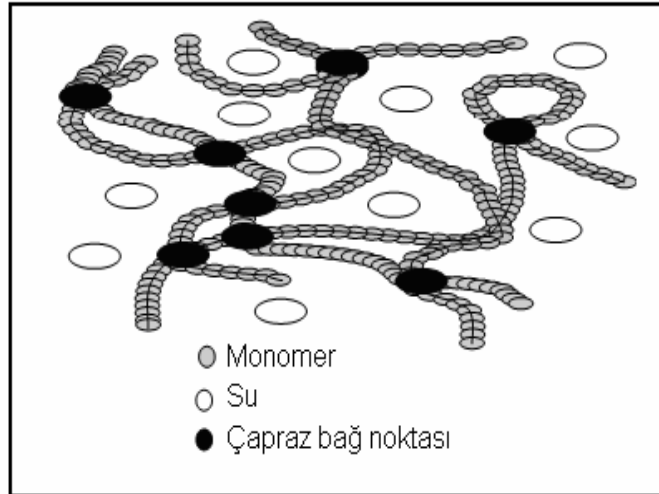
Polimerizasyon prosesleri başlıca 4 grupta incelenebilir.

- |                                       |                              |
|---------------------------------------|------------------------------|
| a) Kütle (Blok/Yıgın) polimerizasyonu | b) Çözelti polimerizasyonu   |
| c) Süspansiyon polimerizasyonu        | d) Emülsiyon polimerizasyonu |

Bu dört yöntem de uygun düzeneklerle radikal polimerizasyonunda çeşitli parametrelerin ticari olarak üretiminde uygulanmaktadır. Kondenzasyon polimerizasyonları, genellikle kütle veya çözelti prosesleri ile gerçekleştirilirken, iyonik ve koordinasyon kompleks polimerizasyonlarda başlatıcılar sulu ortamda aktivitelerini kaybettikleri için, bu polimerizasyonlar yalnızca kütle ve çözelti prosesleri ile yürütülür [2, 13]. Tez kapsamında hazırlanan IPN ve kopolimer yapıdaki polimerler, çözelti polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır.

## 2.2. HİDROJELLER

Hidrojeller, su içerisinde bir denge hacmine kadar çözünmeden şişebilen, yapısındaki su oranı % 20'den fazla olan, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir [19, 20]. Bu ağ yapı hidrojellerin şişmelerine rağmen çözünmeyerek şekillerini korumalarını sağlar. Hidrojeller, su sever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Hidrojellerdeki hidrofillik, -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H vb. gibi hidrofil gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır [25]. Su içeriği kendi kütlesinden fazla olan hidrojellere süper absorban denir [21, 22]. Su dışındaki çözücülerde % 20 ve üzerinde şişebilen jellere ise kserojel denir [23, 24]. Şekil 2.9'da hidrojellere ait şematik bir gösterim sunulmuştur.

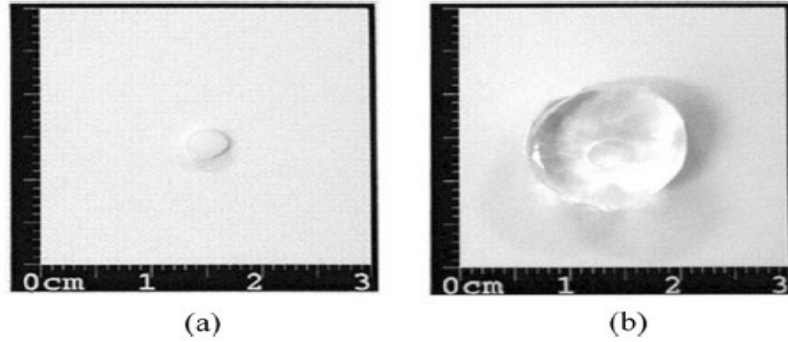


Şekil 2.9: Hidrojelin şematik gösterimi [16].



Hidrojeller, kuru halde camsı olmalarına karşın suda ve polar çözücülerde şişirildikten sonra lastiğimsi bir görünüm kazanırlar. Şişme derecesi, şişmiş durumdaki elastiklik modülü ve geçirgenlik gibi özellikleri, polimerizasyon şartlarını değiştirerek geniş bir aralıkta farklılaştırılabilir [26].

Şekil 2.10'da hidrojinin kuru ve su absorpladıktan sonraki halleri sunulmuştur.



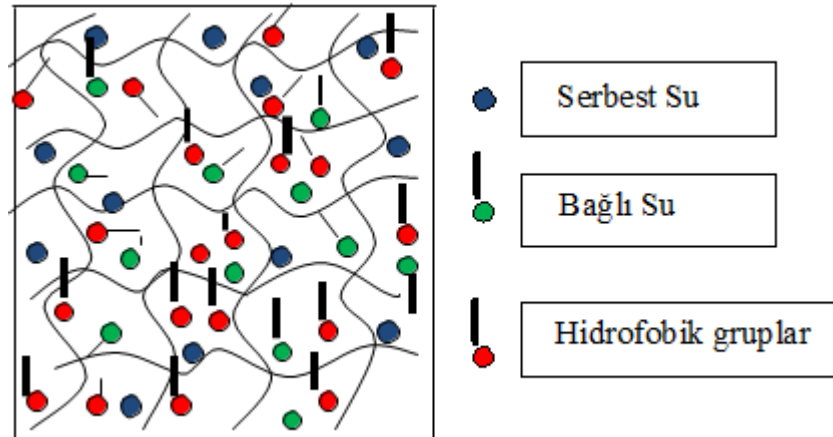
Şekil 2.10: (a) Kuru hidrojel. , (b) Şişmiş haldeki hidrojel [17].

### 2.2.1. Hidrojellerde Suyun Konumu ve Şişme Davranışları

#### 2.2.1.1. Suyun Konumu

Çapraz bağlı homopolimer veya kopolimer yapıların hidrojel olabilmesi için yapısında  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$  vb. gibi polar ve hidrofilik fonksiyonel grupları içermesi gerekir [27, 28].

Bu gruplar su ile etkileşime geçerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı durumdaki su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı, jelin hacmi ile kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Jel bünyesindeki hidrofilik grupların fazlalığı, şişmeyi daha da artırır [29]. Şişmiş durumdaki hidrojelde Şekil 2.11'deki gibi üç tür su bulunmaktadır [23].



Şekil 2.11: Şişmiş bir hidrojelde suyun bulunma çeşitleri [30].

Bağlı su: Polimerin polar gruplarıyla hidrojen bağlarını yapan sudur.

Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofobik (su sevmeyen) grubu çevresinde toplanan sudur.

Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.

Serbest su ya da kütle suyu: Polimerin gözeneklerini doldurur, normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez. Yani bir bağ söz konusu olmadan, su molekülleri fiziksel olarak gözenekler içinde yer alırlar.

Şişmiş bir hidrojinin yüzeyi yüksek zincir hareketliliği, derişim değışimi, heterojen zincir uzunlukları, dipolar özellik ve değışik su yapısı ile karakterize edilir. Bu özelliklerdeki farklı davranışlar hidrojel yüzeylerinin analizini ve karakterizasyonunu zorlaştırır [16]. Ayrıca bir hidrojel yüzeyinde gerçekleşebilecek karmaşık olaylar hakkında şunlar söylenebilir:

- ❖ Suyun konumu ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt veren polimer zincirleri hareketlenir.
- ❖ İyonlar, küçük mol kütleli organik bileşikler ve proteinler, jel içindeki çözeltide bir derişim değışimi oluştururlar.
- ❖ Serbest su, polimer zincirine ve polimer moleküllerine bağlanarak buz benzeri bir yapı oluşturur. Suyun yapısı sistemdeki polimer zincirleri ya da diğer moleküllerin etkisiyle değışebilir [16, 30, 31, 32].

Hidrojellerde Şişme Davranışları; Şişme, küçük moleküllu bir sıvının, polimer yapısında meydana gelen bir değışme sonucu bu polimer tarafından soğurulmasına denir. Ayrıca polimer moleküllerinin büyük boyutları sebebi ile şişme tek yönlü karışmadır. Çözücü molekülleri yapısal boşluklara girerse, polimerin makromoleküler yapılarının arasını zorla açar. Bu tarz şişmeye *yapılar arası şişme* denir. Eğer çözücü molekülleri boşluklar yerine yapıların içine girerse, makromoleküller zorla açılır. Buna da *yapı içi şişme* denir. Şişme süresince çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözelti içerisinde, bünyesinde çözücü bulunan oynak bir polimerik ağ yapı oluşur [29].

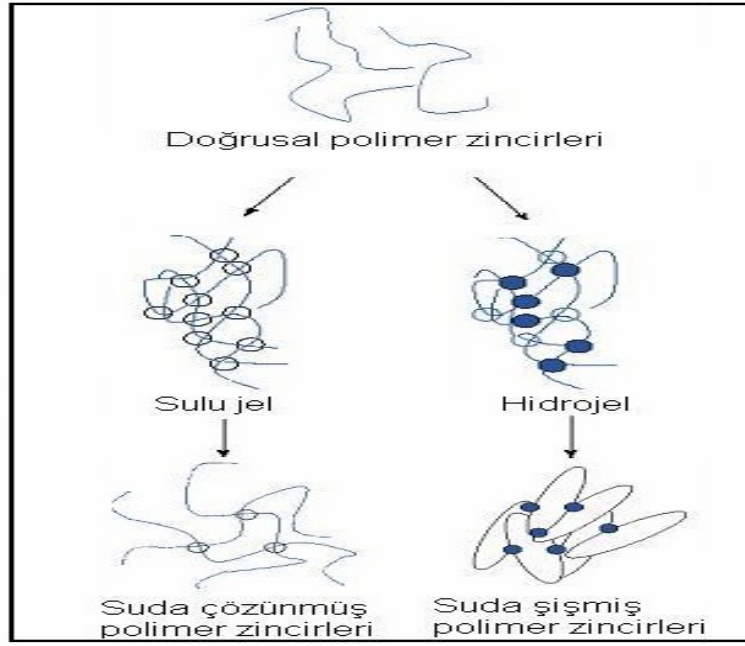
Şişmiş polimer, küçük moleküllu bir sıvının polimerdeki çözeltisidir ve saf haldeki küçük moleküllu sıvı tabakası ile belirli bir süre bir arada bulunur. Polimer zincirlerinin araları yeteri kadar açılınca, çözücü molekülleri polimer içerisine yavaşça difüzlenmeye başlarlar. Burada derişimleri farklı iki tabaka bir arada bulunur.

Bir süre sonra, bu iki tabakanın derişimleri birbirine eşitlenerek tek fazlı homojen bir sistem oluşur [16] .

Polimerlerde şişme, *sınırlı* veya *sınırsız* olabilir. *Sınırsız şişme*; kendiliğinden çözeltiye dönüşen şişmedir. Bu olaya *çözünme* denir. Çözücü moleküllerinin polimer moleküllerinden binlerce kat küçük olması sebebi ile moleküller hareketlilik bakımından birbirlerinden çok farklıdır. Küçük molekülü çözücünün hareketliliği çok yüksek iken, makromoleküllerin hareketliliği ise tersine çok düşüktür. Bu yüzden büyük polimer molekülleri bir çözücü fazına geçmekte zorlanırlar ve polimerler çözünmeden önce içlerine çok miktarda sıvı alarak şişerler [16] .

*Sınırlı şişme*; polimerlerin küçük molekülü sıvılar ile etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından sınırlı ölçülerde tutulmasına olanak sağlandığında polimer kendiliğinden çözünemez. Böylece polimer zincirleri tam olarak birbirinden ayrılamazlar. Sonuç olarak biri küçük molekülü sıvının polimerdeki çözeltisi, diğeri ise saf haldeki küçük molekülü sıvı olmak üzere iki faz bir arada bulunur. Bu fazlar gözle rahatlıkla görülebilen bir ara yüzey ile ayrılmıştır ve dengededir [16].

Eğer polimer, kimyasal bağlardan oluşmuş bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler çözünmezler fakat jel oluşturarak şişebilirler. Bir polimerin şişmesi ve çözünmesi arasındaki fark, Şekil 2.12’de gösterilmiştir [20].



**Şekil 2.12:** Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin jel ve hidrojel oluşturması [16].

● kovalent çapraz bağları,

○ polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşim noktaları

Bir polimerik jelin şişme yeteneğini, içerdiği fonksiyonel grupların birbiriyle ve çözücüyle etkileşimi belirlemektedir. Zincirler arası itme ve çekme kuvvetleri, kovalent olmayan elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağından etkilenmektedir. Hidrofobik etkileşimler bir tür fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimlerdir ve bu da jelin şişme davranışını etkilemektedir [16, 33, 34, 35].

### 2.2.2. Hidrojellerde Faz Geçişi

1970'li yıllarda yapılan araştırmalar neticesinde jellerin, çevre koşullarındaki değişimlere cevap olarak, şişmiş ve büzülmüş halleri arasında ani faz geçişlerine uğrayabildikleri tespit edilmiştir [36]. Jellerin faz geçişi ağ yapının genişlemesi yönünde çalışan itici kuvvetler ile ağ yapının büzülmesi yönünde çalışan çekici kuvvetler arasındaki dengeler sonucu meydana gelir.

En etkili itici kuvvet, ağ yapının iyonlaştırılmasıyla oluşan, aynı yüklere sahip gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerdir. Çekici kuvvetler ise Van der Waals etkileşimleri, hidrofobik etkileşimler, zıt yüklü iyon-iyon etkileşimleri ve hidrojen bağları diyebiliriz [18, 37].

#### **2.2.2.1. Van der Waals etkileşimleri**

Hidrofilik özellikteki jellerin sudaki şişme davranışları incelenmiştir. Jeldeki faz geçişine, polimer-polimer arasındaki etkileşimin, polimer-çözücü arasındaki hidrofilik etkileşim ile yer değiştirmesinin sebep olduğu belirlenmiştir. Burada polimer-polimer arasındaki çekimde görev alan etken Van der Waals etkileşimidir [37].

#### **2.2.2.2. Hidrojen bağları**

Hidrojen bağları, polimer-polimer etkileşimini arttıran bir diğer önemli etkidir. Hidrojen bağları etkileşimi -COOH veya -NH<sub>2</sub> vb. gibi hidrofilik fonksiyonel grupları taşıyan iç içe geçmiş ağ yapılı polimerlerde (IPN) yoğun şekilde görülür.

Bu etkileşim polimer zincirlerini birbirlerine doğru yaklaştırarak aralarına çözücü moleküllerinin girmesine engel olur. Bu durumda olan jel büzülme yönünde davranış gösterir [37].

Çözücüsü su olan hidrojellerin sahip olduğu hidrofilik gruplar su ile hidrojen bağlarını oluşturur. Bu kuvvetli hidrojen bağı hidrojellerde hacim faz geçişine neden olur. Suyun iyi bir çözücü olarak kullanılabileceği poliakrilamid (PAAm) jelini göz önünde bulundurursak, PAAm zincirinin su ile etkileşimi kendi polimer zinciriyle olan etkileşiminden çok fazla olduğundan, PAAm jelindeki zincirlerin etrafı su ile sarılacak ve zincirler birbirinden uzaklaşacak diyebiliriz [18].

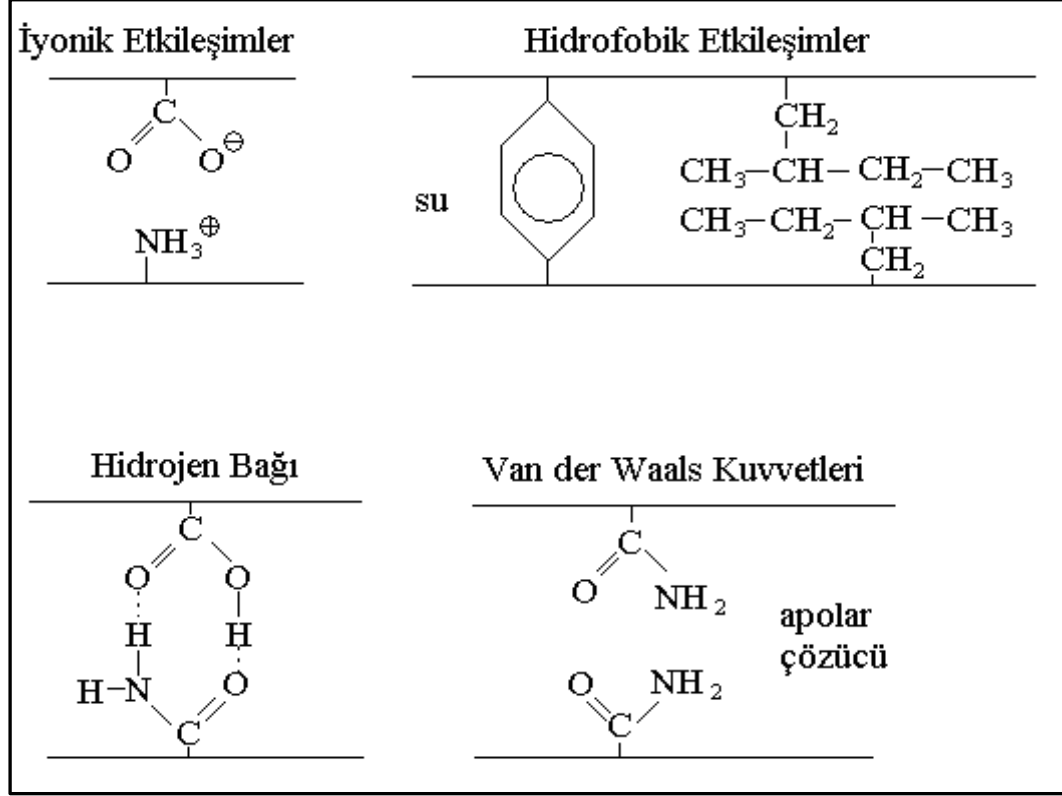
#### **2.2.2.3. Hidrofobik etkileşim**

Hidrofobik yan gruplar içeren jeller düşük sıcaklıklarda şişme, yüksek sıcaklıklarda ise büzülme davranışı sergilerler. Burada su molekülleri hidrofobik gruplar etrafında kafes etkisi (*hidrofobik hidrasyon*) yaparlar. Sıcaklıktaki artış kafes etkisindeki hidrofobik grupların çevresinde bulunan su moleküllerinin azalmasına neden olur. Bu durum hidrofobik etkileşimleri güçlendirir [37].

#### **2.2.2.4. Elektrostatik etkileşim**

İyonik jellerde bulunan katyonik ve anyonik gruplar nötral pH'lerde birbirlerini çekerek jelin büzülmesine neden olurlar.

İyonlaşabilen gruplardan biri nötralleştirilip diğeri iyon halinde kaldığında ise jel şişer [37]. Şekil 2.13'te, bu dört temel etkileşim gösterilmektedir.



**Şekil 2.13:** Hidrojellerin hacim faz geçişindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi [16].

### 2.2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler [38, 39, 40]. Bu sınıflandırma bir sonraki sayfada şematik olarak gösterilmiş ve önemli hidrojellerden bazıları açıklanmıştır.

#### 1) Hazırlama yöntemine göre

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN (interpenetrating networks) hidrojeller

## 2) İçerdikleri yan gruplara göre

- Nötral (iyonik olmayan) hidrojel
- İyonik hidrojel
  - Anyonik (negatif yüklü) hidrojel
  - Katyonik (pozitif yüklü) hidrojel
  - Poliamfolitik hidrojel

## 3) Uyarılara cevap vermelerine göre hidrojel

- Sıcaklığa duyarlı hidrojel
- pH'ye duyarlı hidrojel

## 4) Çapraz bağlanma durumlarına göre

- Fiziksel hidrojel
- Kimyasal hidrojel

## 5) Fiziksel yapılarına göre

- Amorf hidrojel
- Yarı - kristalin hidrojel
- Hidrojen bağlı hidrojel

## 6) Kaynaklarına göre

- Doğal hidrojel
- Sentetik hidrojel

## 7) Su içeriklerine göre

- Düşük şişme dereceli (% 20-50) hidrojel
- Orta şişme dereceli (% 50-90) hidrojel
- Yüksek şişme dereceli (% 90-99,5) hidrojel
- Süper-absorbant (% >99,5) hidrojel

## 8) Kimyasal kararlılıklarına göre

- Biyobozunur hidrojel
- Biyobozunmayan hidrojel

### 2.2.4 Hazırlama Yöntemlerine Göre Hidrojel

#### 2.2.4.1. Homopolimer Hidrojel

Bu hidrojel aynı tür hidrofilik monomerler tarafından oluşturulurlar. Poli(2-hidroksi etil metakrilat) [PHEMA], poli(gliseril metakrilat), poli(3-hidroksi propil metakrilat)

içeren poli(hidroksi alkil metakrilat)'lar bu tür hidrojellere örnek olarak verilebilir [40]. Kontrollü ilaç salım aparatları ve yumuşak kontak lens yapımı gibi önemli alanlarda kullanılırlar [41].

#### **2.2.4.2. Kopolimer Hidrojeller**

Bu hidrojeller, kullanılacak monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olması şartıyla, iki farklı türdeki monomerin çapraz bağlanması ile hazırlanırlar. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma, kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir [42]. Poli(HEMA-ko-AA) ve poli(HEMA-ko-metilmetakrilat) [poli(HEMA-ko-MMA)] en çok araştırılan kopolimerik hidrojeller arasında gösterilir [43, 44].

#### **2.2.4.3. Çoklu Polimer Hidrojeller**

Üç veya daha fazla monomerden oluşan polimer yapılarıdır [45]. Bu tür hidrojellere, hem pH'ye hem de sıcaklığa duyarlı olan poli(N-izo-propilakrilamit-ko-AA-ko-HEMA) [poli(NIPA-ko-AA-ko-HEMA)] ve poli(sodyum akrilat-ko-NIPA-ko-AAm) hidrojelleri örnek olarak verilebilir [46, 47].

#### **2.2.4.4. İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Polimerik Hidrojeller (IPN)**

İç içe geçmiş ağ yapılı polimerik hidrojeller, çapraz bağlı iki polimerik ağın fiziksel olarak birleşmesi ile oluşurlar. Bu tarz hidrojeller hazırlanırken bu yapılardan en az bir tanesi diğer yapının varlığında sentezlenmeli ve/veya çapraz bağlanmalıdır[48].

IPN'yi oluşturan iki polimerik ağ yapının birbirleriyle uyumlu olmaları, IPN oluşumunu arttırırken, faz ayrımını da engeller. Bu konu ile ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 2.3'te verilecektir.

### **2.2.5. Hidrojellerin Yüklerine Göre Sınıflandırılması (İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojeller)**

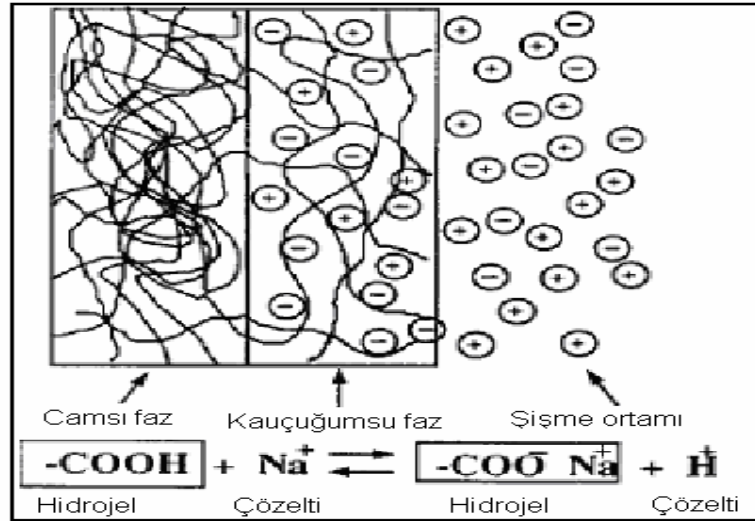
#### **2.2.5.1. İyonik Olmayan (Nötral) Hidrojeller**

Nötral hidrojeller, yapılarında yüklü grup bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik olan nötr durumdaki hidrojellere denir. Ortamdaki çözücünün ozmotik basıncı hidrojelin yan zincirlerinin gerilme enerjisi ile dengelendiğinde, hidrojeller denge değerine kadar şişerler. Nötral hidrojellerin şişme ve büzüşme durumları, genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir [40, 51].



### 2.2.5.2. İyonik Hidrojeller

İyonik hidrojeller, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar ve polielektrolitler olarak da bilinirler. Bu hidrojeller monomerlerinin yüklerine göre katyonik, anyonik veya pozitif ve negatif yüklerin bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojeller olarak adlandırılırlar [52-55]. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır [56]. Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda, ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar. Bu durum Şekil 2.14'te gösterilmiştir [28]. Tez kapsamında hazırlanan IPN ve kopolimer yapıdaki hidrojeller de iyonik yapıdaki hidrojellerdir.



**Şekil 2.14:** Tampon içeren şişme ortamındaki ince bir iyonik hidrojel diskin şişme kinetiğinin şematik gösterimi [16].

### 2.2.6. Uyarılara Cevap Vermelerine Göre Hidrojeller (Akıllı Hidrojeller)

Uyarı-cevap polimerleri, çevresel koşullarda meydana gelen küçük dış değişimler karşılığında oldukça büyük ve ani, fiziksel ve kimyasal değişimler gösterebilen polimerler olarak tanımlanırlar.

Uyarı-cevap polimerleri, akıllı veya çevreye duyarlı polimerler olarak da adlandırılırlar. Bu tür polimer sistemleri, uyarıyı bir sinyal olarak kabul eder, bu sinyalin büyüklüğüne karar verir ve karşılığında zincir konformasyonlarını değiştirirler.

### **2.2.6.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller**

Sıcaklık, jellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık duyarlı hidrojellerde, en az bir polimer bileşeni çözücü ortamında (genelde su) sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir hidrojel elde etmek için, bu jeli oluşturan bileşenlerin belirli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmez olmaları gerekir. Bu sıcaklıkta görülen hacim değişimi, polimer zincirinin bileşenlerine ve hidrojin iyonizasyon derecesine bağlı olarak geri dönüşümlüdür. Sıcaklık kritik bir değere ulaştığında, polimerde faz değişimi olur. Polimeri çözen bu en düşük çözücü sıcaklığına “Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı, AKÇS” (Lower Critical Solution Temperature, LCST) ve en yüksek çözücü sıcaklığına ise “Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı, ÜKÇS” (Upper Critical Solution Temperature, UCST) denir [59].

Çoğu polimerin suda çözünürlüğü sıcaklık artışıyla artar. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik halkaları arasındaki hidrojen bağı ve su molekülleri suda çözünmeye yardım eder. Sıcaklık artışında hidrofobik halkalar arasındaki hidrofobik etkileşimler; hidrojen bağları zayıflarken kuvvetlenir. Sonuç olarak hidrofobik etkileşimlerle polimerler arası zincir ayrışmasından ötürü hidrojeller büzüşür [19]. Sıcaklık duyarlı hidrojeller ilaç salımı araştırmalarında, çevre duyarlı polimer sistemlerinin en çok çalışılan sınıfıdır [57, 58].

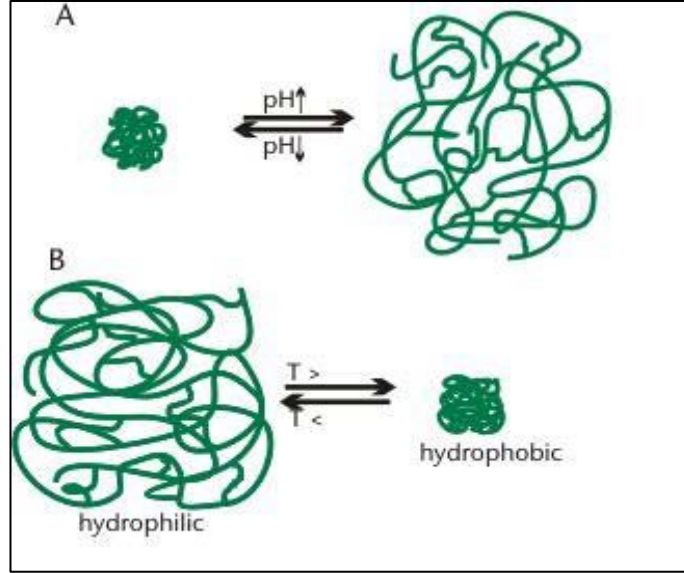
### **2.2.6.2. pH'ye Duyarlı Hidrojeller**

Ortam pH'sindeki değişikliğe cevap verebilecek, iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahip olan polimerlerdir [60]. Uygun pH ve iyonik şiddetli sulu ortamda, karboksilik asit ve primer aminler gibi asılı (pendant) asidik ve bazik gruplar iyonlaşır. Aynı anda polimer ağına sabit yükler ortaya çıkmaya başlar. Böylece elektrostatik itici güç oluşturarak, hidrojin şişmesine veya büzüşmesine neden olur. Bunun sonucunda da ilaç salımını kontrol eder. Ayrıca sindirim sistemi uygulamaları için de uygundur [20, 61, 62, 63].

pH-duyarlı hidrojeller, polielektrolit yapısında olup, ortam pH'sine bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir, dolayısıyla polimer özellikleri de değişir [64-66].

pH-duyarlı hidrojellerde dış ortam pH'sinin değişmesiyle şişme özellikleri değişir. Asidik grup içeren hidrojellerde pH'nin artmasıyla şişme denge değeri artarken, bazik grup içeren hidrojellerde şişme denge değeri pH'nin azalmasıyla artar.

Sıcaklık ve pH'nin hidrojeller üzerindeki etkisi Şekil 2.15'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.15:** Uyarıya duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi [112].

## 2.2.7. Ağ Yapılarının Oluşmasını Sağlayan Güçlere Göre (Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre) Hidrojeller

### 2.2.7.1. Fiziksel Hidrojeller

Fiziksel hidrojeller hem aynı zincir üzerindeki molekül içi bağlarla hem de farklı zincirler arasındaki moleküller arası bağların varlığında oluşurlar, ayrıca tersinirdirler.

Şekil 2.16'da molekül içi ve moleküller arası etkileşimlere örnekler verilmektedir.



**Şekil 2.16:** Molekül içi Etkileşimler (a), Moleküller Arası Etkileşimler (b) [113].

### **Fiziksel hidrojenleri bir arada tutan kuvvetler:**

1. *Hidrofobik etkileşimler / Van der Waals kuvvetleri.* Örneğin; LCST polimerler, hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler.
2. *Hidrojen bağları* (H ile C, N, O ve F arasında gerçekleşir). Örneğin; jelâtin ve poli(vinil alkol) (PVA).
3. *İyonik kuvvetler.* Örneğin; sodyum aljinat, divalent katyonların çapraz bağlanması ile tuz köprüleri oluşur.
4. *Kristal segmentler.* Örneğin; isotaktik poli (vinil alkol) (PVA), isotaktik poli(metakrilik asit).
5. *Protein Etkileşimi.* Örneğin; Alfa-heliks yapılarda katlanma sonucu oluşan yumak-kürecik geçişi.

#### **2.2.7.2. Kimyasal (Kovalent Bağlı) Hidrojeller**

Kimyasal hidrojenler, hidrofilik monomerlerin iki veya daha çok fonksiyonel gruba sahip çapraz bağlayıcı madde varlığında polimerizasyonu ile sentezlenebilir. Yada suda çözünen polimerler, fonksiyonel grupları üzerinden organik kimyasal tepkimeler aracılığıyla çapraz bağlanırlar. Bu gruplar genellikle  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  gruplarıdır. Fiziksel hidrojenlerde kovalent çapraz bağlanmalar olmadığından hidrojenler, anlık ağ yapılı olarak davranırlar. Bu sebeple ikincil etkileşimler ortadan kalktığında, jeli oluşturan düğüm noktaları bozulur. Kimyasal hidrojenlerde ise zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı için, ısı etkisiyle bile bu üç boyutlu sistem bozulmaz.

Kimyasal hidrojenler ile ilgili üzerinde en çok çalışma yapılmış hidrofilik vinil monomerleri olarak 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), poli(etilen glikol) metakrilat, akrilik asit, akrilamid ve N-izopropilakrilamid örnek olarak verilebilir.

#### **2.2.8. Hidrojenlerin Hazırlanış Yöntemleri**

Hidrojenler, kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi ile veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile hazırlanabilir [67].

##### **2.2.8.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Hazırlanması**

Doğrusal veya dallanmış homopolimer ya da kopolimerin, az miktarda çapraz bağlayıcı kullanılarak doğrudan çapraz bağlanması ile kimyasal çapraz bağlı hidrojel oluşturulur.

Kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının fazla olması, çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olmasına, bu da şişme değerlerinde düşmeye neden olur. [68].

Bu tepkime çözelti (çoğunlukla biomedikal uygulamalar için sulu çözelti) içinde süspansiyon polimerizasyonu ile yürütülür. Çapraz bağlayıcı olarak, hidroksil grubu ile birlikte iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren maddeler kullanılır. Çapraz bağlayıcı, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grup ile iki yüksek molekül ağırlıklı zinciri birbirine bağlar. En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara gluteraldehit, formaldehit ve asetaldehit gibi aldehytler, maleik asit, okzalik asit, dimetilüre, poliakrolein, diizosiyanatlar, divinilsülfat, etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), etilenbisakrilamid, seryum içeren redoks sistemler, 1,3- butandiol diakrilat, N,N-metilen bisakrilamid örnek olarak verilebilir.

Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanmasında bir diğer önemli nokta, kullanılacak başlatıcıdır. Başlatıcı olarak hem anyonik hem de radikalik başlatıcılar kullanılabilir. En yaygın kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN) ile benzoil ya da kumil peroksit gibi peroksitlerdir [38].

Kimyasal yolla hidrojel hazırlanması üç basamakta oluşur; başlama, zincir büyümesi ve çapraz bağlanma, birleşme veya bölünme ile sonlanma.

İlk önce çapraz bağlayıcılar varlığında birbirine kimyasal olarak bağlanan monomerler polimerleri oluşturur ve daha sonra monomerlerin bazılarının çapraz bağlayıcı ile yer değiştirip polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasıyla da hidrojel oluşur [29].

#### **2.2.8.2. Yüksek Enerjili Işınlarla Başlatılan Radikalik Zincir Polimerleşmesi ile Hidrojel Hazırlanması**

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır. Özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Polimerleşmenin katı, sıvı ya da gaz fazlarından istenen fazda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilebilmesi, bu yöntemin üstün özellikleri arasındadır [29].

İyonlaştırıcı radyasyon, elektron yayınlı ışınlam ile  $\gamma$  yayınımlı gibi suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar yeterli enerji taşıyan elektromagnetik ışınlardır [40, 69]. İyonlaştırıcı radyasyonun çözeltiler üzerine etkisi dolaylı ve dolaysız olarak iki şekilde değerlendirilir. Çözünen madde, radyasyonla doğrudan etkileşerek aktifleşebilir (direct effect, dolaysız etki) veya çözücünün radyoliz ürünlerinin ikincil etkisi ile aktifleşebilir (indirect effect, dolaylı etki). Radyasyon polimerleşmesi ile hidrojel üretimi, son yıllarda sıklıkla başvurulmuş bir yöntemdir ve başarılı sonuçlar vermektedir.

### 2.2.9. Hidrojellerin Kullanım Yerleri

Hidrojel; pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve elektromagnetik ışıma gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere karşı hacimlerini yüzlerce kat artırıp azaltarak kontrollü cevap verebilmeleri sayesinde biyomedikal, farmasötik, teknolojik ve tarımsal faaliyetlerde kendilerine geniş kullanım alanları bulmuşlardır. [39, 41, 70].

Hidrojel, seyreltik sulu çözeltilerden büyük moleküllerin ayrılmasında da kullanılmaktadır. Minnesota Üniversitesi'nden Edward Cussler Jr. ve arkadaşlarının, şişmiş bir jelin suyu emerken, su içerisinde çözünmüş maddeleri dışarıda tuttuğunu tespit etmeleri üzerine kullanılmaya başlanan bu yöntem endüstriyel açıdan büyük önem taşır. Ayrıca jel elektroforezi ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde kullanılan hidrojel "moleküler elek" görevini üstlenirler [57].

Uyarı-cevap hidrojel, çeşitli sinyallere karşı cevap olarak büzüşür veya şişerlerken bir kuvvet üretirler. Hidrojellerin, iskelet kaslarıyla kıyaslanabilir bir güç ürettikleri [45] dikkate alınınca, bu gücün robotlar ile çalışılan bilim dallarında yük kaldırma fonksiyonunu yerine getirmekte kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Hidrojel, robotu harekete geçirebileceği gibi sensör olarak da robot teknolojisinde kullanım alanı bulurlar [71].

1996 yılında piyasaya sürülen "Smart jel" adıyla bilinen ticari jel, oda sıcaklığında yumuşak ve esnek olup, vücut ısısına maruz bırakıldığında katılaştıran bir yapıdır. Bu jel, ayakkabıların (özellikle patenlerin) tabanına yerleştirilerek, ayağa gerekli desteği ve konforu sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [72].

Hidrojeller, yüksek oranda su tutabilme özellikleri sebebi ile peçete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında ve [73] gübreler ile tarım ilaçlarının denetimli salımlarında kullanılırlar [19, 74]. Ayrıca endüstri alanında yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde [75], hastane atıklarından suda çözülebilen ya da hidrojel yapısına uyumlu olan yani hidrojinin soğurulabileceği bazı fizyolojik (kan ve üre vb.) sıvıların ayrılmasında [76, 77] ve tekstil endüstrisinin önemli çevresel problemlerinden biri olan tekstil atık sularından boyar madde ve ağır metal adsorpsiyon işlemlerinde kullanılır [38, 78, 79].

Hidrojellerin bir diğer kullanım alanı ise suni kar üretimidir. Kayak bölgelerinde donmuş yüzeyleri oluşturabilmek için kullanılan suni kar, su ya da doğal karın (veya saf yüzey buzunun) bir süper absorban hidrojel ile karıştırılıp karışımın dondurulmasıyla elde edilir. Karışım dondurulmadan önce hava ile temas ettirilir. Kar, bir kar tabancası ile direkt olarak kayak alanına yayılır. Sert kar, akrilik asit ile akrilamidin çapraz bağlayıcı içeren ortamda polimerleşmesiyle elde edilirken, yumuşak kar ise az oranda çapraz bağlı poliakrilatlardan elde edilir [80].

Hidrojeller, vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından, besin, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar. Hidrojel implant etrafında oluşan doku, kapsül (tabaka) ince ve dayanıklıdır, kalınlaşma eğilimi yoktur. Hidrojeller yumuşaktır, çevredeki dokularla sürtünmeleri azdır. Özellikle fazla miktarda su içeren hidrojeller için bu durum geçerlidir. Ayrıca mukoza zarı ve dokulara düşük yapışma gösterirler. Kuru hidrojeller, bazı yöntemlerle, belirli miktarda su absorplayabilirler. Bu özellikten, aşırı miktardaki vücut sıvılarının atılmasında yararlanılmaktadır.

Şişmiş hidrojellerdeki suyun bir kısmı, polimer yapıda belirli büyüklükteki moleküller (özellikle ilaçlar) için difüzyon yolları sağlar. Aynı zamanda ağ yapısı sebebi ile bu polimerik yapı, büyük moleküller, hücreler ve bakteriler için bariyer görevi görür.

Kontak lensler hidrojellerin biyomalzeme olarak ilk uygulaması olmuştur. Hidrojellerin iyi mekanik kararlılıkları, yüksek oksijen geçirgenlikleri ve uygun kırılma indisine sahip olmaları, kontak lenslerde kullanılmalarının temel nedenleridir.

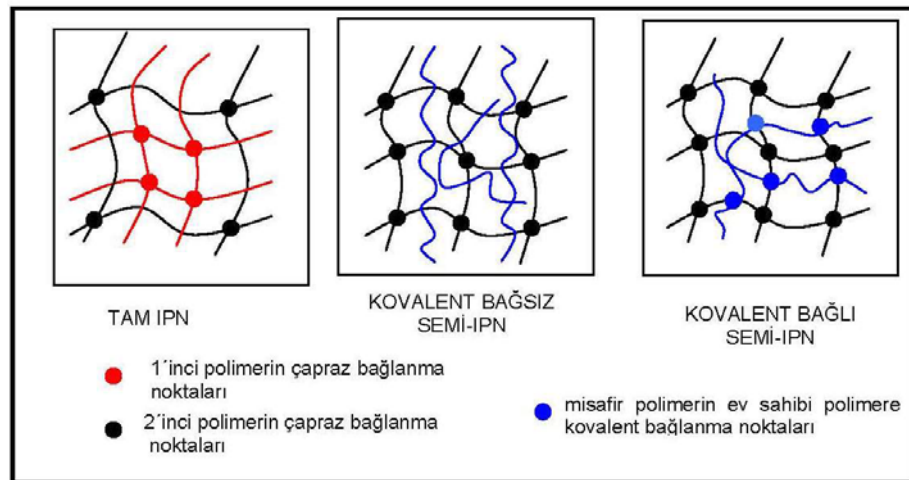
PHEMA ve kopolimerleri yumuşak kontak lens yapımında kullanılmaktadır [81]. Tedavi amaçlı göz damlaları da hidrojellerin başka bir kullanım alanıdır [72].

Hidrojeller, dikiş işlemleri için kaplama uygulamalarında, elektrot, elektroforez hücre ve yapay organ yapımında, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi gibi alanlarda kullanılırlar. Ayrıca homojen materyal olarak; kulak zarı tıkacı, sentetik kıkırdak, safra ve yemek borusu yapımı gibi biyotıp ve biyomühendislik alanlarında kullanılırlar [19, 74, 82, 83].

Metilselüloz hidrojelleri, cilt testlerinde alerjen salımı için kullanılırlar. Test alerjenleri hidrojel içine salınır, böylece cildin tahriş olma olasılığı düşer. Hidrojeller, esnek olmaları, dayanıklılıkları, antijenik olmamaları, su buharı ve metabolitleri geçirebilmelerinden dolayı yanık tedavisinde de kullanılırlar.

### 2.3. IPN YAPIDA POLİMERLER

IPN (İç içe geçmiş ağ yapılı) polimerler kendisini oluşturan polimerlerden en az birinin çapraz bağlı olduğu üç boyutlu, ağ yapılı polimerlerdir. IPN'yi oluşturacak ağ yapılar sentez yöntemine göre eş zamanlı veya ard arda oluşturulabilir. IPN'lerden hazırlanan materyaller içerdikleri polimerik ağ yapıların özelliklerini içerir. IPN için kullanılacak polimerlerden bir tanesi düz zincirli olursa bu yapılar yarı-IPN olarak adlandırılır [84, 85, 86, 87, 88]. Şekil 2.17'de bu durum şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17: IPN yapıların şematik gösterimi [16].



IPN'yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından bileşenleri kendi özelliklerini korurlar. Böylece aranan şartlara sahip bir ağ yapı oluşturulabilir [40, 42]. IPN yapısında hidrofobik ikinci bir polimerin kullanımı hidrojin mekanik dayanıklılığını artırır [42]. Yarı-IPN tipi hidrojellerde, yapıyı oluşturan polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez [42, 49]. Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak bulunabilirler.

Kitosan ve türevleri gibi poli(sakkarit)ler, poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(metakrilik asit), poli(N-izopropil akrilamid) gibi polimerlerden IPN ve yarı-IPN tipi hidrojeller elde edilebilir [50]

### **2.3.1. IPN Yapıda Polimerlerin Sınıflandırılması**

İç içe geçmiş ağ yapıları polimerler yapılarına göre 5 grupta sınıflandırılabilirler;

- i. Semi-IPN (Yarı-IPN): Bileşenlerinden yalnızca birinin çapraz bağlı olduğu yapıdır.
- ii. Gradient IPN: Çapraz bağ yoğunluğunun polimer içerisinde bölgeden bölgeye geçildikçe sırasıyla bileşenlerinin özelliklerini gösterdiği yapıdır.
- iii. Termoplastik IPN: Polimer içerisindeki fiziksel çapraz bağların kimyasal çapraz bağlardan daha çok olduğu IPN türleridir.
- iv. Lateks IPN: Çekirdek-kabuk yapısını gösteren lateks parçacıkları şeklinde elde edilen yapılardır.
- v. Tam IPN: Tüm bileşenlerinin ağ yapıda olduğu polimerlerdir.

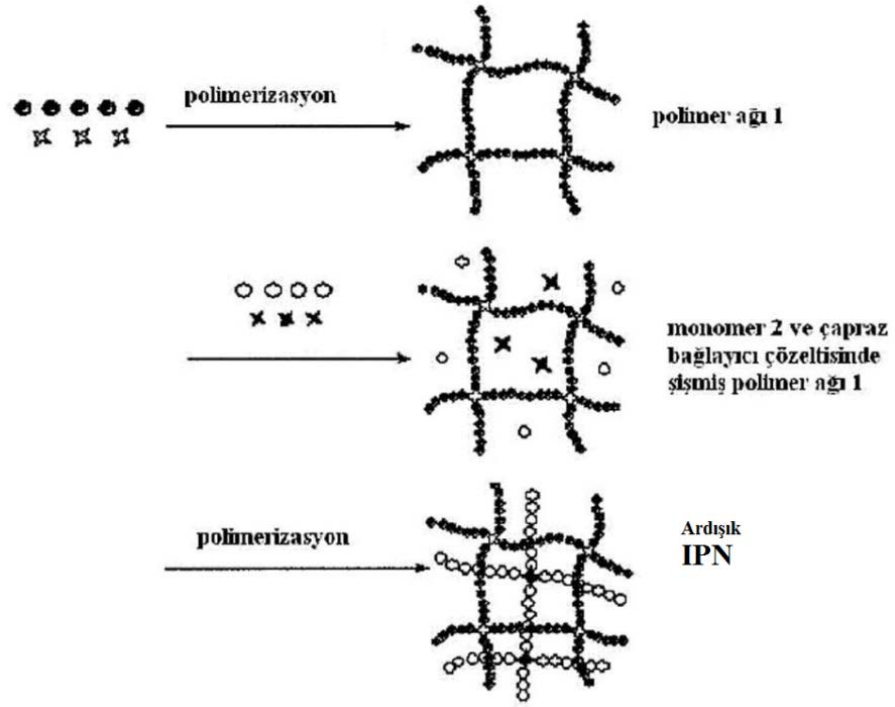
### **2.3.2. IPN Yapıda Polimerlerin Sentez Yöntemleri**

IPN'ler sentez yöntemine göre iki alt grupta incelenir:

- i. Ardışık sentez yöntemi
- ii. Eş Zamanlı sentez yöntemi

#### **2.3.2.1. Ardışık Sentez Yöntemi**

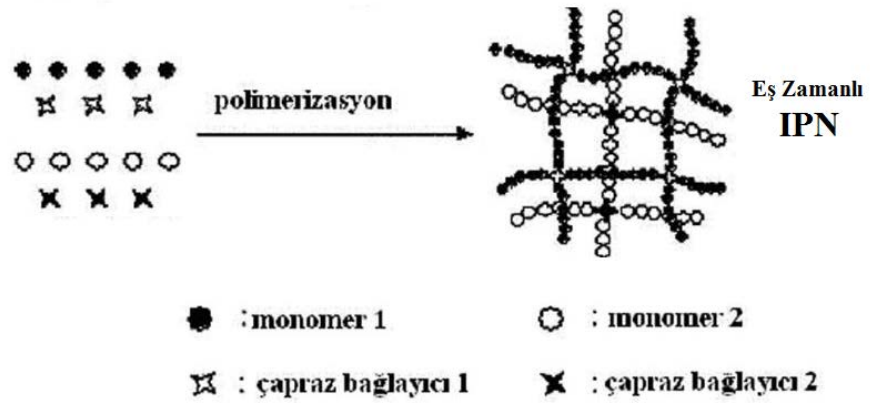
Ağ yapıları polimeri oluşturmak için öncelikle birinci polimer ağı sentezlenir. Bu çapraz bağlı yapı üzerine ikinci monomerin çapraz bağlayıcı ve başlatıcı ile birlikte bulunduğu çözelti eklenir. Ve böylece ikinci polimer ağı, birinci polimer içerisinde sentezlenir. Bu şekilde elde edilen IPN'ler; ardışık IPN'ler olarak adlandırılır.



Şekil 2.18: Ardışık IPN sentez metodu [114].

### 2.3.2.2. Eş Zamanlı Sentez Yöntemi

Her iki polimer ağı için gerekli monomerlerin, çapraz bağlayıcıların ve başlatıcıların eklenerek aynı anda polimerleşmenin sağlandığı yönetime eş zamanlı IPN yöntemi denir. Bu yöntemde her iki polimer ağı birlikte şekillenir. Şekil 2.18’de IPN sentez yöntemlerine şematik olarak yer verilmiştir.



Şekil 2.19: Eş zamanlı IPN sentez metodu [114].

## 2.4. ATIK SULARDA BULUNAN BOYAR MADDELER VE GİDERİMİ

### 2.4.1. Atık su

Evsel, endüstriyel amaçlı, zirai amaçlı veya farklı bir amaçla kullanılarak kirletilmiş ya da özellikleri kısmen değişmiş sular, maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular, yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulara atık su denir [89].

En önemli su kirliliği sebeplerinden birisi boyar madde içerdiklerinden tekstil endüstrisi atık sularıdır. Günümüzde 100.000'i aşkın sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Bu üretimin yaklaşık %2'sinde boyar madde üretilirken, boyar maddelerin %10'luk kısmı tekstil ve benzeri endüstriler tarafından atılmaktadır.



**Şekil 2.20:** Doğal su kaynaklarına verilen boyar madde içeren endüstriyel atık su [111]

Tekstil endüstrilerine ait atık sular, üretim proseslerinin, boyar maddelerin ve diğer işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitliliği sebebiyle karakterizasyonu en zor atık sulardandır. Fakat tekstil atık sularının büyük bir çoğunluğu renk, yüksek miktarda çözünmüş katı madde, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), geniş pH aralığı gibi ortak parametrelere sahiptirler. Tekstil atık sularının diğer endüstriyel atık sulardan ayıran en belirgin parametre ise bu atık suların renkli olmalarıdır [91].

Tekstil endüstrilerinden çevreye verilen boyama atıkları ekolojik dengeyi bozmakta, tüm canlı yaşamı üzerine kısa ve uzun vadede toksik etki yapmakta, su kaynakları ve nehirlerin kendi kendini arıtma kapasitesini bozarak engellemektedirler [92].

#### **2.4.2. Boyar Maddeler**

Boyar maddeler, diğer maddelere parlaklık ve kalıcı renk vermek amacı ile kullanılan çeşitli organik bileşiklerdir. Çifte bağlara sahip boyar maddeler renk verebilirler. Sentetik boyalar genellikle kompleks aromatik moleküler yapıya sahiptirler ve benzen, antrasen, toluen, ksilen gibi petrol türevi hidrokarbonlardan elde edilirler. Bu karmaşık aromatik yapı, boyar maddelerin kararlı ve biyolojik bozunurluğunun az olmasına sebep olur [93].

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bu bileşenler boyaya rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel gruplardır [93].

Azo bazlı kromoforlar ile kombine edilmiş farklı tipte reaktif grup içeren bileşikler endüstriyel alanda sıklıkla tercih edilen boyalardır. Kromofor, organik bir molekül içindeki renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının tamamı azot, nitro, nitrozo ve karbonil grubu gibi çifte bağ içerirler [94]. Boyarmaddeler renk verecekleri yüzey üzerine hidrojen bağları, Van der Waals, elektrostatik veya koordinasyon bağları ile bağlanırlar. Bu fiziksel bağlardan yalnızca birini kullanabilecekleri gibi birden çok bağ ile de bağlanabilirler. Belirli durumlarda ise kovalent bağlarla kimyasal olarak bağlanırlar.

Boyar maddeler tabiatta biyolojik olarak parçalanamazlar. Ayrıca son yıllarda yapılan araştırmalar gösteriyor ki, piyasada bulunan yaklaşık 3200 adet azo boyar maddesinden 130 tanesi, belirli koşullar altında redüktif parçalanma sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerini oluşturabilmektedir. Doğal su kaynaklarına verilen renkli atık sular, suyun ışık geçirgenliğini azaltır ve bitkilerin fotosentezini olumsuz yönde etkiler [90]. Ortalama 1 kg ağırlığındaki herhangi bir elyaftan yapılmış kumaş veya malzemenin yıkanması için dahi yaklaşık 100 L su harcanması gerektiği düşünüldüğünde, tekstil atık sularının arıtılmasının önemi kolaylıkla anlaşılmaktadır [93, 95].

### 2.4.3. Atık Suların Arıtma Prosesleri

Arıtılacak atık suyun niteliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri farklılıklar göstermektedir. Atık su içerisinde bulunan çözünmüş organik maddelerin bakteriyolojik faaliyetler sonucu giderilmesi için biyolojik arıtma prosesleri, atık su içerisinde çözünmüş veya askıda bulunan ve yerçekimi etkisi ile çökelmeyen maddelerin çökeltilerek sudan uzaklaştırılması için kimyasal arıtma prosesleri, suyun içerisinde bulunan ve kendiliğinden çökebilen katı maddelerin atık sudan uzaklaştırılması için fiziksel arıtma prosesleri, suda bulunan bakteri ve virüslerin uzaklaştırılması için de ileri arıtma prosesleri tercih edilmelidir. Bu prosesler ayrı ayrı kullanılabileceği gibi birbirini ardına gelecek şekilde de kurulabilir [89].

#### 2.4.3.1. Kimyasal Arıtma Prosesleri

Kimyasal arıtma tesislerinde, uygun pH aralığında atık suya kimyasal maddeler ilave edilerek atık suda çözünmüş halde ya da askıda bulunan katı maddelerin çökmesi ve bu yolla sudan uzaklaştırılması sağlanır. Kimyasal arıtma proseslerinde çökeltme işlemini sağlayan bu kimyasal maddelere *koagülant madde* denir. Kimyasal arıtma prosesinin üniteleri, atık suyun uygun pH aralığına getirildiği nötralizasyon bölümü, atık suda çökeltmeyi sağlayacak kimyasal maddelerin ilave edildiği koagülasyon bölümü ve koagülant ilave edilmiş atık suyun uygun hızda karıştırılması ile flokların oluşmasını ve çökeltimi sağlayan flokülasyon bölümlerinden oluşur [89].

#### 2.4.3.2. Biyolojik Arıtma Prosesleri

Biyolojik arıtma prosesleri aerobik ve anaerobik arıtma olarak sınıflandırılabilir. *Aerobik arıtma*, havanın bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Aktif çamur, biyofilm, stabilizasyon havuzları, havalandırılmalı lagünler aerobik arıtma uygulamalarından bazılarıdır. *Anaerobik arıtma* ise havasız ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Sürekli karıştırmalı reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemler uygulamaları arasında yer alır [89].

#### 2.4.3.3. Fiziksel Arıtma Prosesleri

Fiziksel arıtma prosesleri, atık su içerisinde bulunan yüzer maddeler ile kendiliğinden çökebilen katı maddelerin giderilmesi amacıyla yapılır. Genel olarak biyolojik veya kimyasal arıtma tesislerinin başında da ön arıtma yapması amacıyla fiziksel arıtma tesisleri kullanılır.

Böylece atık su içerisinde bulunan kirleticilerin bir kısmının giderilmesi mümkün olur. Bu amaçla kullanılan ekipmanlar; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutucular, dengeleme havuzları, yüzdürme sistemleri ve çöktürme havuzlarıdır [89].

#### **2.4.3.4. İleri Arıtma Prosesleri**

İleri arıtma prosesleri arıtma tesisi çıkış suyu alıcı ortama verilmeden önce, suda bulunan bakteri ve virüslerin uzaklaştırılmasını yani dezenfeksiyonu sağlar. Atık su arıtımında klorla dezenfeksiyon yaygın olarak kullanılır. Klorla dezenfeksiyon sisteminde klor hazırlama tankı, dozaj pompası ve klor temas tankı bulunur. Kullanılan klor bileşikleri kalsiyum hipoklorit, sodyum hipoklorit ve klor gazıdır. Azot giderme fosfor giderme, filtrasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz, ultrafıkasyon bazı ileri arıtma yöntemlerindendir [96].

#### **2.4.4. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Sıklıkla Kullanılan Renk Giderim Yöntemleri**

Günümüzde boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk gideriminde çoğunlukla kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemlere başvurulur. Bu yöntemler içerisinde de en yaygın olanları aşağıda belirtilmiştir.

##### **2.4.4.1. Kimyasal Yöntemler**

###### **a) $H_2O_2$ -Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı) ile Oksidasyon**

Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılması yönteminde renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Bunların yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses flokleşme işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [93, 97].

###### **b) Ozon ile Oksidasyon**

Bu yöntem, ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşturmaması açısından önemlidir. Diğer taraftan yarı ömrünün kısa olmasının yanında ozonlamanın sürekli kullanılması gerekliliği, proses maliyetini arttırmaktadır.

Başka bir problem ise boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla ortaya çıkan ürünlerin, canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır [93].

#### ***c) Kimyasal Oksidasyon***

Bu yöntem için klor, klordioksit ve hidrojen peroksit gibi kimyasallar kullanılır. Klorla yapılan renk giderme işleminde sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Tekstil atık sularındaki rengin tamamını gidermede bu yöntem başarılı değildir. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır [93].

#### ***d) Elektrokimyasal yöntem***

Bu yöntem de kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Boya gideriminde oldukça ekonomik ve yüksek verimlilik sağlar. Ayrıca renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında da oldukça başarılıdır. Yöntemin en büyük dezavantajları kloroorganik bileşikler gibi tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı [98] ve yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olmasıdır [93].

#### ***e) Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi***

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla gerçekleştirilir. Bu kimyasal ile gerçekleşen floklaşma sonucunda ortamdaki çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. Kimyasal çöktürme yönteminde yüksek işletme masrafları, floklaştırma maddeleri ve proses süresince meydana gelen çamurun bertarafı yüksek maliyetlere sebep olmaktadır [93].

### ***2.4.4.2. Biyolojik Yöntemler***

#### ***a) Aerobik Yöntem***

Tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Bu durum konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır.

Suda iyi çözünen boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyemezler ve boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini alırlar. Böylece renk de giderilemez [93].

Sentetik boyalar, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmasını engelleyici şekilde sentezlendiklerinden, aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençlidirler. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması sebebiyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [93, 99].

Yapılan başka bir araştırma da ise atık sudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişlerdir. Ayrıca azo boyar madde içeren tekstil atık sularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini önemle vurgulamışlardır [93, 100].

#### ***b) Anaerobik Yöntem***

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayıp suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Aerobik proseslerle arıtılması mümkün olmayan çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların arıtılmasında, anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerekmektedir. Anaerobik parçalanma sonucunda, azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılır ve renk böylece giderilir. Fakat azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir.

Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Her ne kadar aromatik aminler, anaerobik yöntemlerle parçalanmasa da, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Bu sebeple anaerobik sistemlerin tek başına kullanılması yerine, aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtma yöntemi olarak kullanılması tavsiye edilir.

Böylece boyar madde içeren atık suların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanabilir ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilir [93, 101].



### ***c) Biyosorpsiyon***

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimine denir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının çeşitliliği sebebi ile boyaların kimyasal yapıları birbirinden farklılık gösterir. Bu sebeple mikro-organizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına göre değişiklikler arz eder. Kullanılan mikroorganizmanın cinsi ve boya türüne bağlı olarak farklı bağlanma hızları ile kapasiteleri sözkonusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı bir yöntem olmaktadır [93, 97].

### ***2.4.4.3.Fiziksel Yöntemler***

#### ***a) Adsorpsiyon***

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atık sularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Ekonomik açıdan makuldur ve yüksek kalitede ürün oluşumunu sağlar [90, 97]. Adsorpsiyon proseslerine Bölüm 2.5.'te detaylı olarak değinilecektir.

#### ***b) Membran Sistemleri***

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında en önemli üstünlüğü, sistemin sıcaklık, beklenmedik kimyasal çevre ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Diğer taraftan ayırma işleminden sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemi oluşturması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [93, 97].

#### ***c) İyon Değişimi***

İyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşünüldüğünden, boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiriciler yaygın olarak kullanılmazlar. Rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesi yöntemin en belirgin avantajları arasındadır. Organik çözücülerin oldukça pahalı olması sebebi ile yöntemin yüksek maliyeti ve iyon değişimi metodunun dispers boyalar için pek etkili olmaması yöntemin en büyük dezavantajlarıdır [93, 97].

## 2.5. ADSORPSİYON

### 2.5.1. Genel Bilgiler

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle adsorpsiyon, birbiriyle temas halinde bulunan iki fazdan birinde bulunan moleküllerin diğer faza geçmesidir. Yüzeyde tutulan maddeye “Adsorplanan/Adsorbat”, yüzeyinde tutan maddeye ise “Adsorplayan/Adsorban” denir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın içine girmesine ise “Absorpsiyon” denirken her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu duruma “Sorpsiyon” denir. “Desorpsiyon” ise adsorpsiyonun tersi olan durumları açıklamak için kullanılan terimdir ve yüzey üzerinde tutunmuş olan madde derişimindeki azalmayı niteler [102-105].

Adsorpsiyon; çevreyi ve insan sağlığını korumak amaçlı yapılan birçok arıtım ve saflaştırma işleminde kullanılır. Bu proseslere; çözücü geri dönüşümü, hava saflaştırması, gaz saflaştırılması, baca gazlarından sülfürün çıkarılması gibi gaz fazı uygulamaları ile renk giderme, klor giderme, içme suyu arıtımı gibi sıvı faz uygulamaları örnek olarak verilebilir.

Hemen hemen tüm katı maddeler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Kömür, zeolit ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan doğal katı maddelerdir. Aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolit), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler ise adsorpsiyon gücü yüksek olan yapay katı maddelerdir [107].

### 2.5.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan katı yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi gerçekleşir:

#### 2.5.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban yüzey ile adsorbat madde molekülleri arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri sonucu kendiliğinden oluşan adsorpsiyon olayına denir. Burada etkin kuvvetler *Van der Waals* kuvvetleridir.

Bu sebeple bağlar zayıf ve tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorplanan molekül adsorban yüzeyinde hareketli durumdadır. Adsorpsiyon sonucunda yoğunlaşma enerjisinden biraz daha fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile azalır [106].

#### **2.5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Adsorplanan madde ile adsorban yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon türünde daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunur. Adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareketsizdirler. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir ve sıcaklıkla artar [106].

#### **2.5.2.3. İyonik adsorpsiyon**

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunduğu adsorpsiyon prosesidir. Burada adsorban ile adsorbatın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeyde tutulur [106].

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üç adsorpsiyon türü birlikte veya art arda görülür. Adsorpsiyon işlemi, adsorplayıcının yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, nem, kalsinasyon (absorbentin sıcaklığı), pH, iyon etkisi, modifikasyon, çalkalama hızı ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır [106].

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorban maddenin gözenekli yapıda olması, yüzey alanının geniş ve tanecik boyutunun küçük olması adsorpsiyonu artırır. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olurken, nötral maddeler iyonize olmuş maddelere göre daha çok adsorbe olurlar.

Ortam pH'ı, adsorpsiyon çeşidine ve adsorban ile adsorbatın türüne bağlı olarak farklı değerlerde olmaktadır. pH değişimi iyonizasyonu etkilediğinden özellikle kimyasal ve iyonik adsorpsiyonda önem taşır.

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkimedir. Bu sebeple azalan sıcaklık adsorpsiyon kapasitesini artırır. Ayrıca sıcaklık artışı, kimyasal bağın kırılması için verilmesi gereken enerjiyi sağlar ve bu da desorpsiyona neden olur. Sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı da azalır.

Ortamda adsorban ve adsorbatın dışında iyonik halde inorganik tuzlar bulunursa, adsorbanın iyonlaşabilen grupları, tuzlar ile daha kolay etkileşime girerek adsorpsiyon miktarının düşmesine sebep olur.

Çözünen maddenin adsorpsiyonu, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Adsorplanan maddenin çözeltideki konsantrasyonu arttıkça yüzeyde tutulan madde miktarı da artar.

### 2.5.3. Polimerik Adsorbanlar

Son yıllarda çeşitli fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı polimerler, çözeltilerdeki anyon ve katyonların tutulması için adsorplayıcı olarak kullanılmaktadırlar [108]. Bu polimerlerin içerdikleri fonksiyonel grup miktarına ve cinsine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorplama kapasiteleri kontrol edilebilmektedir, Ayrıca inorganik adsorplayıcılara kıyasla geniş pH aralığında kullanılabilmeleri ve de içerdikleri fonksiyonel gruplara bağlı olarak seçicilik göstermeleri en büyük avantajları arasındadır.

Hidrojellerde adsorpsiyon, hidrojeli meydana getiren monomerlerin iyonlaşabilen fonksiyonel grupları ile gerçekleşir. Bu fonksiyonel gruplar, çözeltilerden boyar madde ve ağır metalleri adsorplamada kullanılırlar. Bazik hidrojeller ile asidik boyarmaddeler adsorplanırken, asidik hidrojeller ile de bazik boyarmaddelerin adsorplanması mümkündür.

### 2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede genellikle kullanılan kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilen *Pseudo birinci dereceden hız denklemi'* dir.

Reaksiyon denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.1) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

- qt : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı(mg/g)  
 qe : Dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),  
 k<sub>1</sub> : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk<sup>-1</sup>)  
 t : Süre (dk).

Pseudo birinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.2) elde edilir.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'yi lineerleştirirsek, denklem (2.3)'ü elde ederiz.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.3)$$

ln (qe-qt) ile t değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilere göre hesaplanan qe değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması durumunda adsorpsiyon hızının pseudo birinci dereceden hız denklemine uyduğu kabul edilir.

Diğer bir hız denklemi ise Ho ve McKay tarafından geliştirilmiş olan **Pseudo ikinci dereceden hız denklemi**'dir. Bu denkleme göre; difüzyon hızı, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlıdır.

Reaksiyon denklemi eşitlik (2.4) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

- qt : Herhangi bir anda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)  
 qe : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)  
 k<sub>2</sub> : Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk<sup>-1</sup>)  
 t : Süre (dk)

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.5) elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'i lineerleştirirsek eşitlik (2.6)'yı elde ederiz.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.6)$$

$t/q_t$  ile  $t$  değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilere göre hesaplanan  $q_e$  değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması durumunda adsorpsiyon hızının pseudo ikinci dereceden hız denkleminde olduğu kabul edilir.

### 2.5.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya denir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon işleminin sonunda, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonları ölçülür ve yapılan hesaplamalarla adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı belirlenir. Adsorbe olan madde miktarı da adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir ve bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Adsorpsiyon izotermi içerisnde en çok kullanılanları “Langmuir” ve “Freundlich” izotermi

#### 2.5.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş bir izoterm çeşididir. Bu kabuller:

- (1) Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez.
- (2) Adsorban yüzeyindeki tüm gözenekler eşittir ve adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon merkezleri sadece bir adsorbat molekülü adsorplayabilir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur.

(3) Bütün adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uyguladığından, adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşime girmez.

Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmamasından bağımsızdır. Boyar maddeler adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde yer alan adsorpsiyon merkezlerinde meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını, diğer izotermilere nazaran daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanır ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi homojendir. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon merkezleri ile doğru orantılıyken, desorpsiyon hızı yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [90].



Şekil 2.21: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki (2.7) eşitliğini önermiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{C_e}{q_o} \quad (2.7)$$

$q_e$  : Dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$  : Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

$q_o$  : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)

$b$  : Adsorpsiyon enerjisini başka bir ifadeyle adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgiyi gösteren sabit

Yukarıda eşitlikte her iki tarafın  $C_e$ ' ye bölünmesiyle denklem (2.8) elde edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o b C_e} + \frac{1}{q_o} \quad (2.8)$$

$1/C_e$  ile  $1/q_e$  değerleri arasında grafik çizilir. Langmuir İzotermine uyması için çizilen bu grafiğin doğrusal olması gerekir. Ayrıca ( $R_L$ ) boyutsuz sabit ayırma faktörü hesaplanır. ( $R_L$ ) sabiti bize adsorpsiyonun elverişliliğini hakkında bilgi verir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

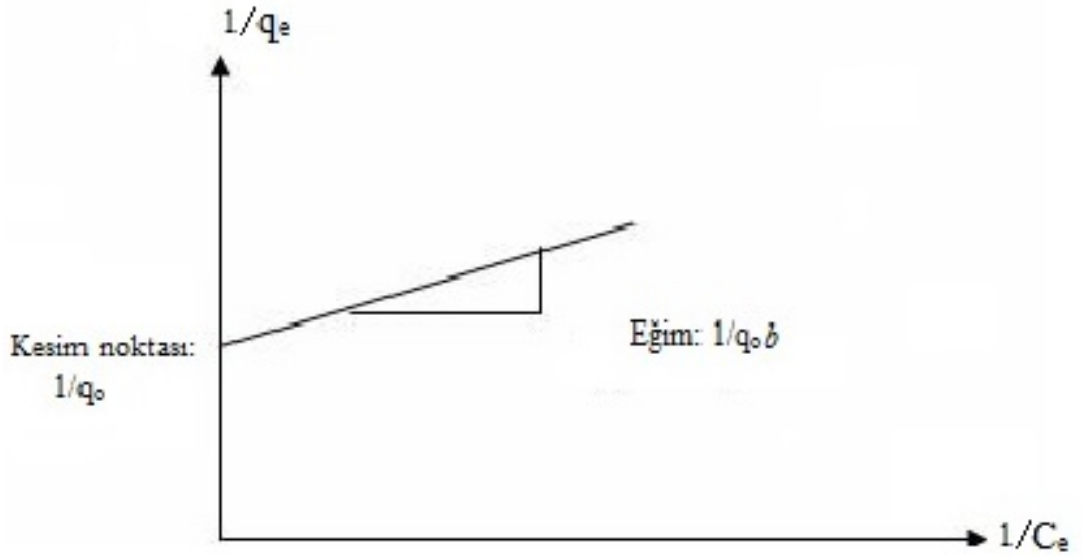
$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad (2.9)$$

$R_L$  değerleri ve bu değerlere karşılık gelen izoterm tipleri aşağıda sıralanmıştır.

| <u><math>R_L</math> Değerleri</u> | <u>İzoterm Tipi</u> |
|-----------------------------------|---------------------|
| $R_L > 1$                         | Elverişli Olmayan   |
| $R_L = 1$                         | Lineer              |
| $0 < R_L < 1$                     | Elverişli           |
| $R_L = 0$                         | Tersinmez           |

Şekil 2.21'de Langmuir İzoterm eğrisi örnek olarak sunulmuştur.





Şekil 2.22: Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi.

#### 2.5.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Bu izotermde yüzeye adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı varsayılır [90].

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = K_f C_e^{(1/n)} \quad (2.10)$$

$q_e$  : Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg/g)

$C_e$  : Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

$K_f$  : Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g) (L/mg)<sup>n</sup> veya (mol/g) (L/mol)<sup>n</sup>

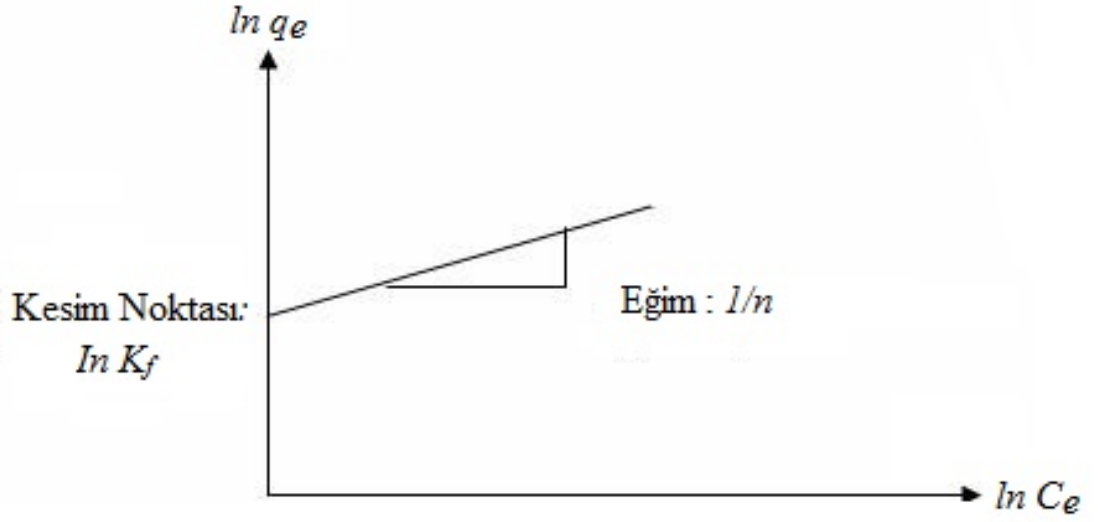
$n$  : Freundlich adsorpsiyon şiddeti

$1/n$  heterojenlik faktörü olup, 0 ile 1 arasında yer alır ve bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artar.

Freundlich denkleminin her iki tarafının  $\ln$ 'i alınırsa, denklem (2.11) ortaya çıkar;

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (2.11)$$

$\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması durumunda adsorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uyduğu kabul edilir. Burada  $1/n$  ve  $\ln K_f$  sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir [109].



**Şekil 2.23:** Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MADDELER

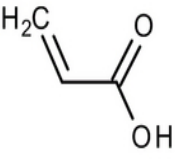
Denemelerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

**Tablo 3.1:** Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.

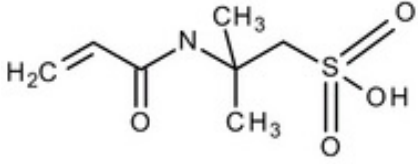
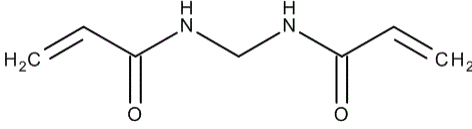
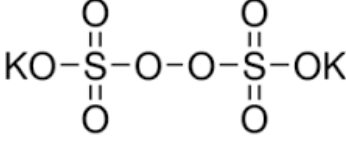
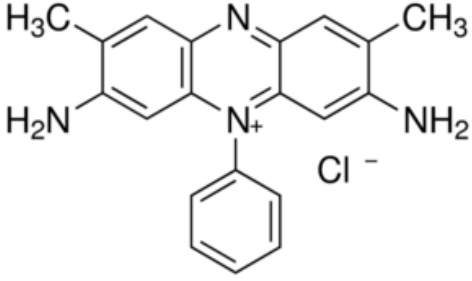
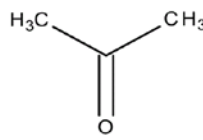
| Kimyasal Madde                                     | Kısaltma | Safılık         | Mol Kütlesi<br>(g / mol) | Üretici         |
|----------------------------------------------------|----------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| Akrilik asit                                       | AA       | $\geq \% 99$    | 72,06                    | Merck           |
| 2- akrilamido<br>2-<br>metilpropansülfonik<br>asit | AMPS     | $\geq \% 99$    | 207,25                   | Merck           |
| N, N’-metilen<br>bisakrilamid                      | NMBA     | $\geq \% 99$    | 154,17                   | Merck           |
| Potasyum Persülfat                                 | PPS      | $\geq \% 99$    | 270,33                   | Merck           |
| Safranin - T                                       | ST       | -               | 350,84                   | Sigma – Aldrich |
| Aseton                                             | -        | $\geq \% 99$    | 58,08                    | Merck           |
| Sodyum Hidroksit                                   | NAOH     | $\geq \% 99,99$ | 39,99                    | Sigma – Aldrich |
| Hidroklorik Asit                                   | HCl      | $\geq \% 37$    | 36,46                    | Merck           |

Ayrıca denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin yapı ve kimyasal formülleri de Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

**Tablo 3.2:** Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin formülleri.

| Kimyasal Madde | Yapısal Formülü                                                                     | Kimyasal Formülü        |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Akrilik asit   |  | <chem>CH2=CHCOOH</chem> |

Tablo 3.2 (devam):

|                                                 |                                                                                     |                                                                                   |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 2- akrilamido<br>2-metilpropan<br>sülfonik asit |   | $\text{CH}_2=\text{CHCONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ |
| N, N'-metilen<br>bisakrilamid                   |   | $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$                                 |
| Potasyum<br>Persülfat                           |    | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$                                                  |
| Safranin - T                                    |  | $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$                                          |
| Aseton                                          |  | $\text{CH}_3\text{COCH}_3$                                                        |
| Sodyum<br>Hidroksit                             | $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$                                                       | $\text{NaOH}$                                                                     |
| Hidroklorik<br>Asit                             | $\text{H}-\text{Cl}$                                                                | $\text{HCl}$                                                                      |

Kullanılan bütün kimyasallar sentez saflığına uygun olduğu için doğrudan kullanılmıştır. Ayrıca bütün denemelerde destile su kullanılmıştır.

### 3.2. CİHAZLAR

#### 3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu

Hidrojel sentezleri esnasında, reaksiyonların istenilen sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamak için Polyscience marka -50 ile +200 °C aralığında  $\pm 0,01$  °C hassasiyetle sıcaklık kontrolü yapabilen sirkülasyonlu su banyosu kullanıldı.

### 3.2.2. Vakum Etüvü

Ürünlerin kurutulması için Memmert marka 0 – 200 °C aralığında çalışabilen vakum etüvü kullanıldı.

### 3.2.3. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)

Ürünlerin yapı aydınlatmasında Agilent Technologies marka, Cary 630 model FTIR spektrofotometresi kullanıldı. FTIR analizleri örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, 700-2000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında kaydedildi.

### 3.2.4. Görünür Bölge Spektrofotometresi

Boyar madde adsorplama deneylerinde, sulu çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarını tayin etmek için Optima marka SP-300 modeli görünür bölge spektrofotometresi kullanıldı.

### 3.2.5. Taramalı (Scanning) Elektron Mikroskobu (SEM)

Ürünlerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde FEI Quanta 450 FEG-EDS model SEM cihazı kullanıldı.

### 3.2.6. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Hidrojellerin T<sub>g</sub> değerlerinin belirlenmesi EXSTAR6000 marka DSC 6200 cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz –150 ile 600 °C'ler arasında izotermal ve izotermal olmayan şartlarda ısı analiz yapabilmektedir. Isıl denemeler 20°C'den -180°C'ye kadar, 10 °C /dk. ısıtma hızı ile Azot ortamında yapıldı.

### 3.2.7. Elemental Analiz Cihazı

İstanbul Üniversitesi, İleri Analizler Laboratuvarı bünyesinde bulunan Thermo Finnigan marka, Flash EA 1112 Series model elemental analiz cihazı kullanıldı.

Elemental analizler 950-1000 °C'de yaklaşık 2 mg'lık katı organik bileşikler yakma yoluyla örnekteki element yüzdelere tayin etmede kullanıldı. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum gazı, yakıcı gaz olarak ise oksijen gazı kullanıldı.

### 3.3. YÖNTEMLER

#### 3.3.1. AA-AMPS Monomerleri ile IPN Yapıda Polimer Sentezi

Bu tez çalışmasında, aynı reaksiyon sistemi içerisinde 1. polimer ağının sentezi devam ederken, 2. polimer ağının 1. polimer ağı içerisinde sentezlemeyi sağlayacak ardışık IPN yöntemi kullanılmıştır.

Bu yöntemde reaksiyon kabına öncelikle 1. polimer sentezini gerçekleştirebilmek için gerekli olan monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve destile su eklenir. Reaksiyona belirli bir süre devam edildikten sonra aynı sistem üzerine 2. polimer ağının oluşturabilmek için gerekli olan monomer, çapraz bağlayıcı, destile su ve başlatıcıdan oluşan karışım eklenip reaksiyona belirli bir süre daha devam edilir.

Bu sistem, 1. polimer ağının sentezi esnasında reaksiyona girmemiş halde bulunan monomerler ile reaksiyon sistemine sonradan eklenen 2. monomerin kopolimerizasyonu açısından risk taşısa da, polimerizasyon verimi açısından sıklıkla kullanılır.

IPN yapıların monomer/monomer (AA/AMPS) oranı molce 1/1'dir. Ayrıca ilk denemelerde her ne kadar çapraz bağlayıcı (NMBA) oranı herbir monomere molce % 0,5 denenmiş olsa da, çapraz bağlanma gerçekleşmediğinden, bu oran monomerlere molce % 1'e yükseltilmiştir. Başlatıcı oranı ise herbir monomere molce % 1 olarak alınmıştır.

AA/AMPS'den oluşan IPN yapıdaki polimerleri sentezlemek için yapılan denemelere ait kimyasallar ve kullanım miktarları Tablo 3.3'de sunulmuştur.

**Tablo 3.3:** IPN yapıda polimer üretimi için yapılan denemeler.

|              | AMPS | AA   | NMBA   | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Destile Su |
|--------------|------|------|--------|----------------------------------------------|------------|
| 1. aşama     | -    | % 50 | % 0,50 | % 0,50                                       | 10 ml      |
| 2. aşama - a | % 25 | -    | % 0,25 | -                                            | 8 ml       |
| 2. aşama - b | % 25 | -    | % 0,25 | % 0,25                                       | 7 ml       |

<sup>1</sup>Tabloda verilen oranlar % mol oranlarını ifade eder.

**AŞAMA - 1 :** 15 cm uzunluğundaki 25 ml'lik reaksiyon tüpüne 1,75 ml (23,9 mmol) AA ve 5 ml destile su alınmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak 0,0376 g (0,239 mmol) NMBA başka bir beherde 2 ml destile su ile çözünmüş ve üzerine başlatıcı olarak 0,0658 g (0,239 mmol)  $K_2S_2O_8$  ile 1 ml destile su eklenmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcı ile 5 dk karıştırılarak AA'nın sulu çözeltisinin bulunduğu reaksiyon tüpüne ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde 5 dk karıştırılan çözelti üzerine 2 ml destile su eklenerek reaksiyon tüpünün ağzı kauçuk tıpa ile kapatılmış, 1 dakika boyunca çalkalandıktan sonra 70<sup>0</sup>C'deki su banyosuna alınmıştır. Reaksiyonun başlamasından 5 dakika sonra polimerleşme (poli AA) gözlenmiştir. 2 saat sonunda poli AA'nın içinde bulunduğu tüp su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığında soğuması beklenmiş ve kırılarak içerisinden poli AA alınmıştır. Tartıma alınan poli AA iki farklı denemede kullanılmak üzere ikiye bölünmüştür.

**AŞAMA – 2a :** Poli AA'nın ilk kısmı başlatıcı kullanmadan IPN yapıda polimer oluşup oluşmayacağını gözlemlemek için bir behere alınmıştır. 2,5 g (11,95 mmol) AMPS , çapraz bağlayıcı olarak 0,0188 g (0,1195 mmol) NMBA ve 4 ml destile su başka bir beherde karıştırılarak poli AA üzerine ilave edilmiştir. Bu karışım 5 dk. manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak üzerine 4 ml daha destile su ilave edilmiştir. İşlemler sonunda başlatıcı kullanmadan (sadece poli AA içerisinde reaksiyona girmeden kalan başlatıcı yardımıyla) IPN yapıda polimer oluşmamıştır.

**AŞAMA – 2b :** Poli AA'nın 2. kısmı 500 ml'lik bir beherde aseton ile çöktürülmüştür. Çöken ürün 3-4 defa aseton-su karışımı ile yıkanırken bir taraftan da karıştırıcı ile karıştırılarak polimerde bulunan safsızlıkların giderilmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonunda homopolimer, artık monomer ve reaksiyona girmemiş başlatıcılardan büyük oranda arındırılmıştır. Saflaştırılmış poli AA porselen kroze içinde 40<sup>0</sup>C'lik vakum etüvüne alınmıştır. Kuruyana kadar etüvde bekletilmiştir (90dk) . Kuruyan poli AA etüvden çıkarılarak bir tüpe alınmıştır. Başka bir beherde 2,5 g (11,95 mmol) AMPS , çapraz bağlayıcı olarak 0,0188 g (0,1195 mmol) NMBA ve 4 ml destile su karıştırılarak poli AA üzerine ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi devam ederken karışım üzerine 2 ml destile su daha ilave edilmiştir. Başlatıcı olarak başka bir beherde 1 ml destile suda çözünmüş 0,0329 g (0,1195 mmol)  $K_2S_2O_8$  , karışım üzerine eklenmiştir.

Reaksiyon tüpünün ağzı kauçuk tıpa ile kapatılıp, 1 dakika boyunca çalkalandıktan sonra 70°C'deki su banyosuna alınmıştır. Reaksiyonun 15. dakikasında polimerleşme gözlenmiştir. 2 saat sonra reaksiyon tüpü su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığında soğuması beklenmiştir ve tüp kırılarak içerisinden IPN yapıdaki AA/AMPS alınmıştır. Bu hidrojel yapı 21 mm çapa sahip diyaliz tüpüne alınmıştır. Bu tüpün her iki ucu bağlanarak içerisinde destile su bulunan 2 L'lik bir saflaştırma kabına alınmıştır. 1 hafta boyunca günde 2 kez suyu değiştirilerek IPN içerisindeki reaksiyona girmemiş monomerler, başlatıcı ve lineer yapıdaki polimerlerin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son olarak diyaliz tüpü içerisindeki saflaştırılmış IPN alınarak vakum etüvünde 40°C'de kurutulmuş ve öğütülerek toz haline getirilip tartılmıştır.

### 3.3.2. AA-AMPS Kopolimerinin Sentezi

Tez çalışması kapsamında IPN yöntemi ile sentezlenen polimerlerin tekstil atık sularından boyar madde adsorpsiyonundaki etkinliğini karşılaştırabilmek için aynı monomerlerden eşit oranlarda kullanılarak çapraz bağlı kopolimer yapılar sentezlenmiştir. Bu amaçla sentezlenen kopolimere ait kimyasal oranlar Tablo 3.4'te verilmiştir.

**Tablo 3.4:** Kopolimer yapıda polimer üretimi için yapılan denemeler.

|          | AMPS | AA   | NMBA   | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Destile Su |
|----------|------|------|--------|----------------------------------------------|------------|
| 1. aşama | -    | % 50 | % 0,50 | %1<br>+<br>5 ml<br>destile su                | 5 ml       |
| 2. aşama | % 50 | -    | % 0,50 |                                              | 5 ml       |

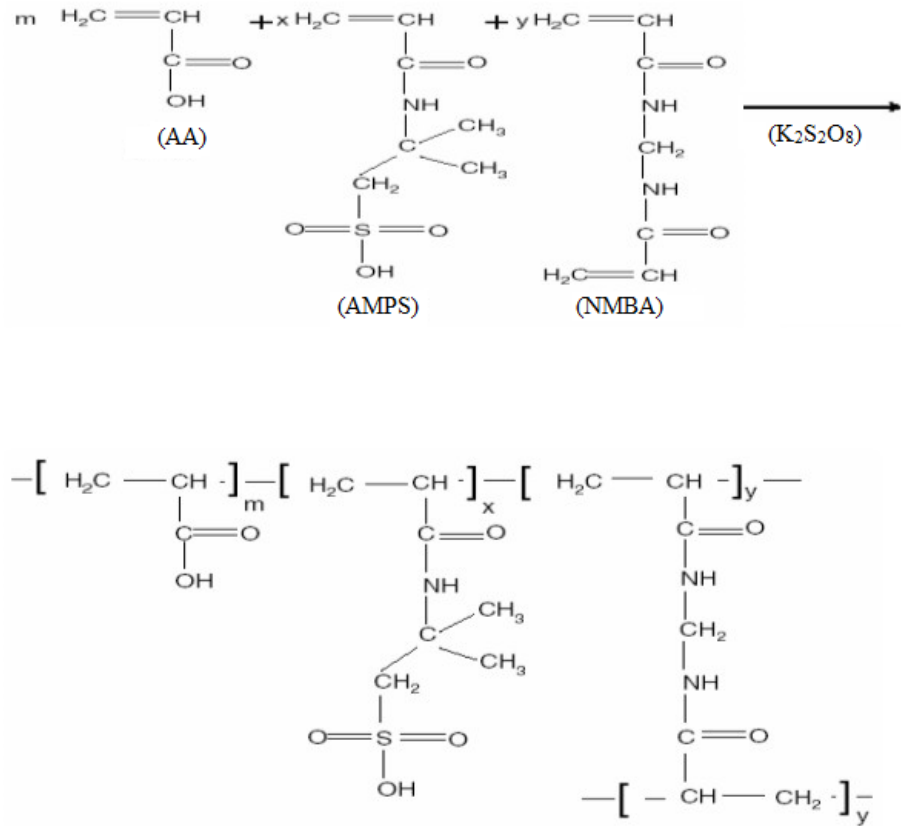
<sup>1</sup>Tabloda verilen oranlar % mol oranlarını ifade eder.

**AŞAMA – 1&2 :** 15 cm uzunluğundaki 25 ml'lik reaksiyon tüpüne 1,75 ml (23,9 mmol) AA , çapraz bağlayıcı olarak 0,0376 g (0,239 mmol) NMBA ve 5 ml destile su alınıp manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Diğer taraftan başka bir reaksiyon tüpüne 5 g (23,9 mmol) AMPS , çapraz bağlayıcı olarak 0,0376 g (0,239 mmol) NMBA ve 5 ml destile su alınarak AA karışımı ile aynı anda manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır.



5. dk sonunda AMPS'li karışım, AA karışımı üzerine ilave edilmiştir ve başlatıcı olarak önceden tartımı alınmış, 5 ml destile suda çözünmüş 0,1316 g (0,478 mmol)  $K_2S_2O_8$  eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde 5 dk karıştırılan bu karışım, ağzı kauçuk tıpa ile kapatılmış reaksiyon tüpü içerisinde  $70^{\circ}C$ 'deki su banyosuna alınmıştır. Reaksiyonun 5. dakikasında polimerleşme gözlenmiştir. 2 saat sonra reaksiyon tüpü su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığında soğuması beklenmiştir ve tüp kırılarak içerisinden AA/AMPS kopolimeri çıkarılmıştır. Bu hidrojel yapı 21 mm çapa sahip diyaliz tüpüne alınmıştır. Bu tüpün her iki ucu bağlanarak içerisinde destile su bulunan 2 L'lik bir saflaştırma kabına alınmıştır. 1 hafta boyunca günde 2 kez suyu değiştirilerek kopolimer içerisindeki reaksiyona girmemiş monomerler, başlatıcı ve lineer yapıdaki polimerlerin ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son olarak diyaliz tüpü içerisindeki saflaştırılmış kopolimer alınarak vakum etüvünde  $40^{\circ}C$ 'de kurutulmuş ve öğütülerek toz haline getirilip tartılmıştır.

Kopolimer sentezine ait reaksiyon mekanizması Şekil 3.1'deki gibidir.



**Şekil 3.1:** Öngörülen çapraz bağlı AA/AMPS kopolimerlerinin oluşum reaksiyonu [110].

### 3.3.3. Sentezlenen Ürünlerin Boyarmadde Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları, *adsorpsiyon kinetiği* ve *adsorpsiyon izotermi* olarak iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Kinetik incelemeler ve izoterm çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda boyar madde olarak Safranin-T (ST) kullanılmıştır. Boyar madde çözeltileri bu maddelerin destile suda çözülmesi ile istenilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır.

#### 3.3.3.1. Adsorpsiyon İzotermi'nin İncelenmesi

Başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek için ~0,025 g'lık IPN ve kopolimer örnekleri; 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonlarında hazırlanmış boyar madde çözeltisinin (ST) 100 ml'si içerisine konulmuş ve oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta 48 saat ağzı kapalı cam kavanozlarda güneş görmeyen bir ortamda bekletilmiştir. Bu süre boyunca çözelti içinde tutulmadan kalan ST miktarları, görünür alan spektrofotometresiyle 520 nm dalga boyunda tayin edilmiştir.

Aynı oranda seyreltilmiş standart çözeltilerin adsorpsiyonu da spektrofotometrede okunduktan sonra her iki değer arasındaki fark alınmış ve böylece adsorplanan boyar madde miktarı aşağıdaki (3.1) eşitliğine göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak, boyar madde çözeltisinin denge konsantrasyonu ile tutulan boyar madde miktarı arasındaki ilişkinin Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W_{k,jel}} \quad (3.1)$$

$q_e$  : Dengede birim ürün hidrojel tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g ürün hidrojel)

$V$  : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)

$C_0$  : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Dengede adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

$W_{k,jel}$  : Kuru jel (adsorban) tartımı (g)

### 3.3.3.2. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında ~ 0,120 g ağırlığındaki IPN ve kopolimer örnekleri ST'nin 500 mg/L konsantrasyonundaki çözeltisinin 250 ml'si içine ayrı ayrı koyulmuş ve burada 150 rpm hızla karıştırılmıştır. 5. dakikadan 360. dakikaya kadar belirli zaman aralıklarında çözeltiden örnek alınarak, görünür bölge spektrofotometresi yardımıyla 520 nm dalga boyunda çözelti içinde tutulmadan kalan boyar madde miktarı belirlenmiştir.

Sonuçlar (3.2) eşitliğine göre 1 g örneğin adsorpladığı mg boyar madde olarak verilmiştir.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W_{k,jel}} \quad (3.2)$$

$q_t$  : Herhangi bir anda birim ürün hidrojel tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g ürün hidrojel)

$V$  : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)

$C_0$  : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

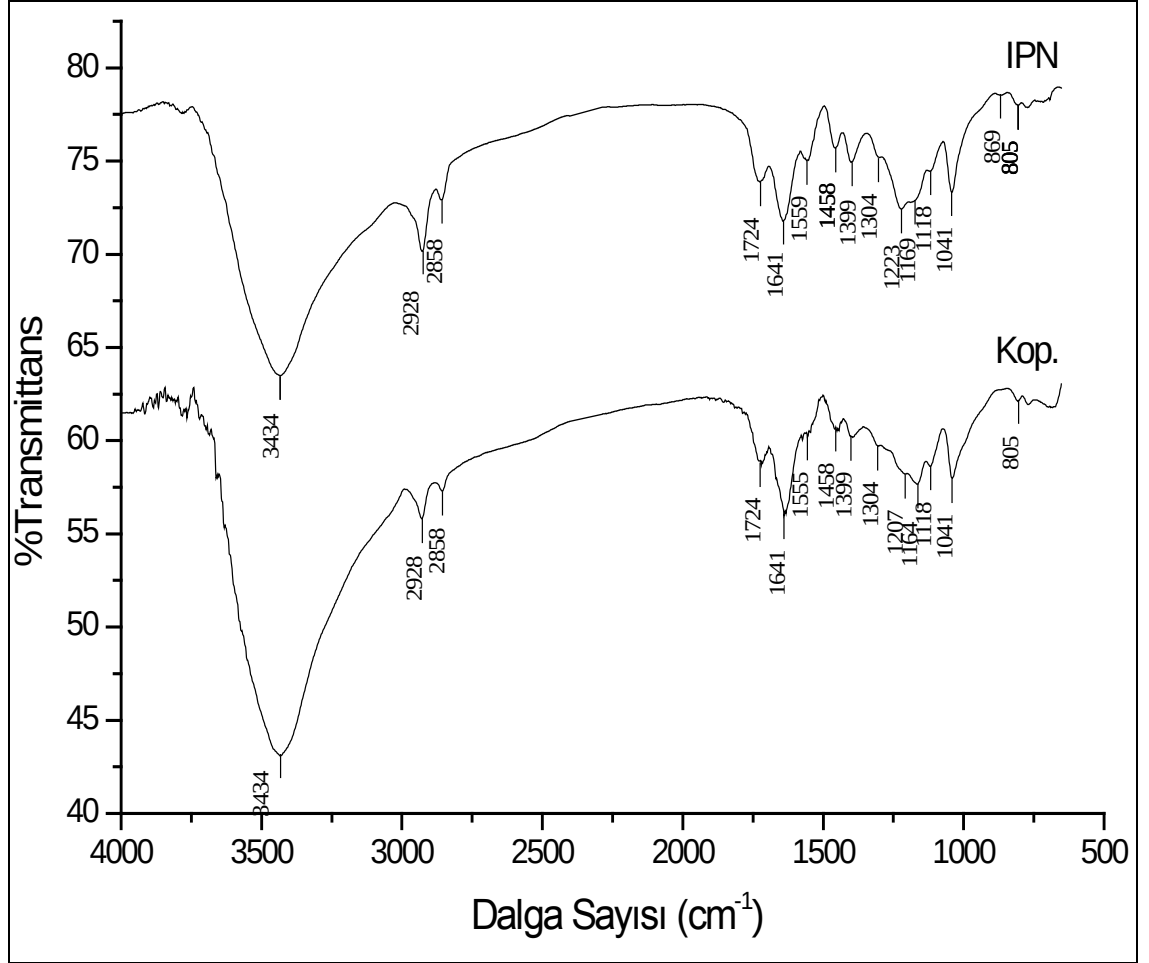
$C_t$  : Herhangi bir anda adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

$W_{k,jel}$  : Kuru jel tartımı (g)

Bu şekilde gerçekleştirilen denemelerden elde edilen değerler kullanılarak adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele uygun olduğu araştırılmıştır. Bu amaçla Lagergren tarafından geliştirilen Pseudo birinci derece ve  $H_0$ , McKay tarafından geliştirilen Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelleri kullanılarak bu modellerin sentezlenen ürünlere uygulanabilirliği incelenmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. FTIR ANALİZLERİ



Şekil 4.1: IPN ve Kopolimer yapıdaki ürünlere ait FT-IR spektrumları [110, 115, 116, 117,118].

AA/AMPS monomerlerine ait IPN ve kopolimerlerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de görülmektedir. Her iki monomer de akrilik yapıda olduğu için benzer karakteristik piklere sahiptir. AA karboksil fonksiyonel grubu, AMPS sülfonik asit fonksiyonel grubu taşımaktadır. Sonuç olarak sentezlenen IPN ve kopolimerde her iki fonksiyonel gruba ait pikler gözlenmektedir. Aşağıdaki tabloda IPN ve kopolimere ait pikler ve yorumları bulunmaktadır.

2928, 1724, 1458, 1169, 1164, 1118, 869, 805  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler AA'dan, 3434, 1641, 1559, 1555, 1223, 1207, 1041  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise AMPS'den kaynaklanmaktadır. Her iki polimer kıyaslandığında IPN yapıda 1559 ve 1223  $\text{cm}^{-1}$  pikleri kopolimerde bunlara karşılık gelen 1555 ve 1207  $\text{cm}^{-1}$  piklerine kıyasla daha belirgin iken, kopolimer yapıda bulunan 1164  $\text{cm}^{-1}$  piki IPN yapıdaki 1169  $\text{cm}^{-1}$  pikine göre daha belirgindir.

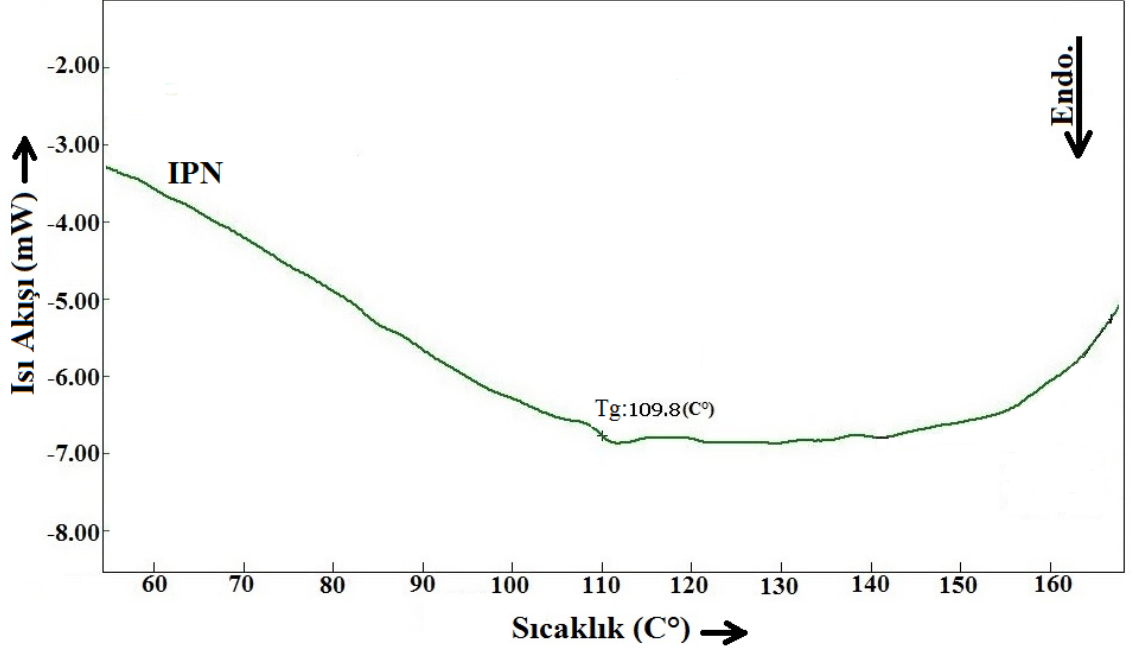
**Tablo 4.1:** IPN ve Kopolimer yapıdaki ürünlere ait özel frekanslar ve yorumları

| Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Yorumlama                                   |
|------------------------------|---------------------------------------------|
| 3434                         | N-H gerilmesi aminler için                  |
| 2928                         | $\text{CH}_2$ ya da CH gerilmesi            |
| 2858                         | C-H gerilmesi                               |
| 1724                         | C=O gerilmesi                               |
| 1641                         | C=O gerilmesi amidler için                  |
| 1559                         | C-N ve CNH bükülmesi aminler için           |
| 1555                         | C-N ve CNH bükülmesi aminler için           |
| 1458                         | $\text{CH}_2$ deformasyonu                  |
| 1399                         | $\text{CH}_3$ eğilmesi                      |
| 1304                         | C-O gerilmesi                               |
| 1223                         | O=S=O asimetric gerilmesi                   |
| 1207                         | O=S=O asimetric gerilmesi                   |
| 1169                         | C-O gerilmesi ve O-H düzlem içi bükülmesi   |
| 1164                         | C-O gerilmesi ve O-H düzlem içi bükülmesi   |
| 1118                         | C- $\text{CH}_2$ gerilmesi                  |
| 1041                         | O=S=O simetric gerilmesi                    |
| 869                          | O-H düzlem dışı eğilme                      |
| 805                          | $\text{CH}_2$ burulması ve C-COOH gerilmesi |

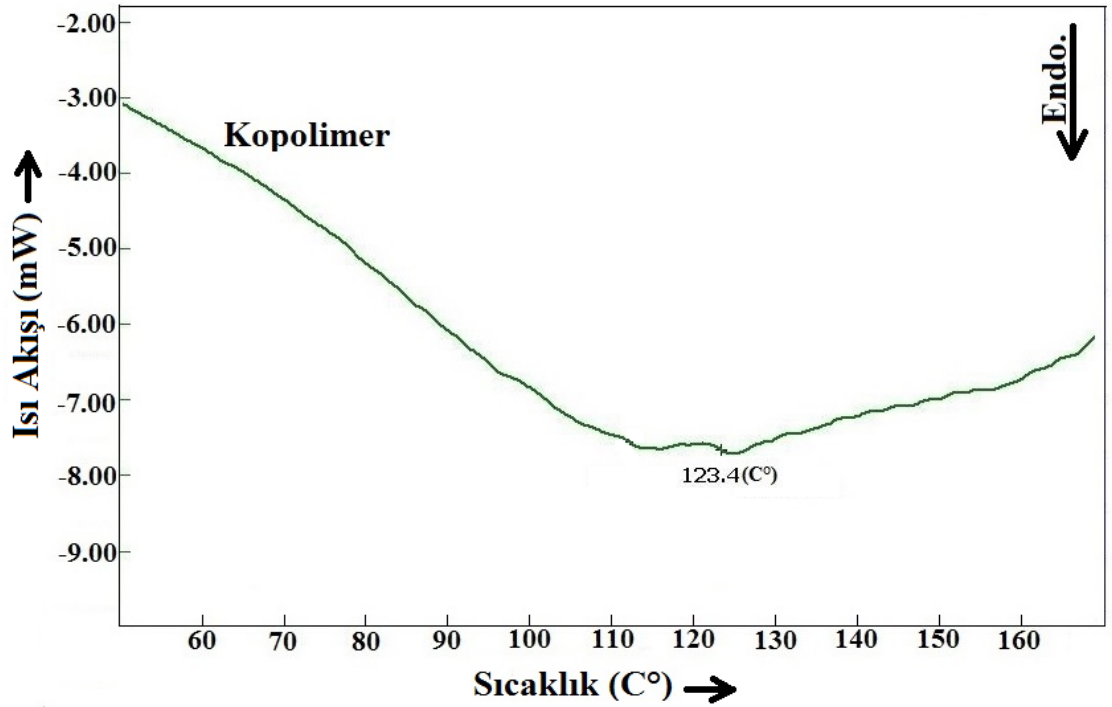
#### 4.2. DSC ANALİZLERİ

Hidrojellerin Tg değerlerinin tespiti EXSTAR6000 marka DSC 6200 cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu metotta, ısıtma esnasında Tg noktasına gelindiğinde endotermik bir pik gözlenmiştir. Yapılan denemeler neticesinde IPN hidrojeline ait Tg 109,8°C olarak bulunurken, kopolimere ait Tg ise 123,4°C olarak tespit edilmiştir. Söz konusu monomerlerden elde edilen homopolimerlerin Tg'leri ise poli AA için 106°C, poli AMPS için 115°C'dir [123, 124]. Literatürde verildiği gibi, hidrojel yapı içerisinde yer alan polimer segmentlerindeki uzun ve kısa zincirlerin varlığı ve bunların farklı sıcaklıklarda su salımını gerçekleştirmesine bağlı olarak DSC eğrilerinde birden çok endotermin görülmesi, beklenebilecek bir durumdur [119, 120].

Özellikle kopolimer yapıda gözlenen endotermilerin su salımına bağlı olarak oluştuğu tez çalışması kapsamında kabul edilmiştir. IPN ve kopolimere ait DSC eğrileri aşağıda Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te belirtilmiştir.



Şekil 4.2: IPN yapıdaki ürüne ait DSC eğrisi



Şekil 4.3: Kopolimer yapıdaki ürüne ait DSC eğrisi

### 4.3. ELEMENTEL ANALİZİ

Elementel analiz neticesinde IPN ve kopolimer yapıdaki polimerlere ait monomer bileşimleri aşağıdaki tabloda belirtilmiştir. IPN ve kopolimer sentezlemek için başlangıçta molce 1:1 oranında alınan AA ve AMPS monomerlerinden AMPS'nin, her iki hidrojelde de yapıya daha az katıldığı fakat kopolimer yapıdaki oranının IPN yapıdakine nazaran %4 daha az olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 4.2:** IPN ve Kopolimer yapıdaki ürünlerde bulunan monomer ve element yüzdeleri

|           | C       | H      | N       | S       |
|-----------|---------|--------|---------|---------|
| IPN       | % 36,53 | % 7,04 | % 4,95  | % 10,59 |
|           | AA      |        | AMPS    |         |
|           | % 54,59 |        | % 43,90 |         |
|           | C       | H      | N       | S       |
| Kopolimer | % 37,66 | % 6,96 | % 4,61  | % 10,04 |
|           | AA      |        | AMPS    |         |
|           | % 59,30 |        | % 39,70 |         |

### 4.4. ADSORPSİYON KALİBRASYON EĞRİSİ

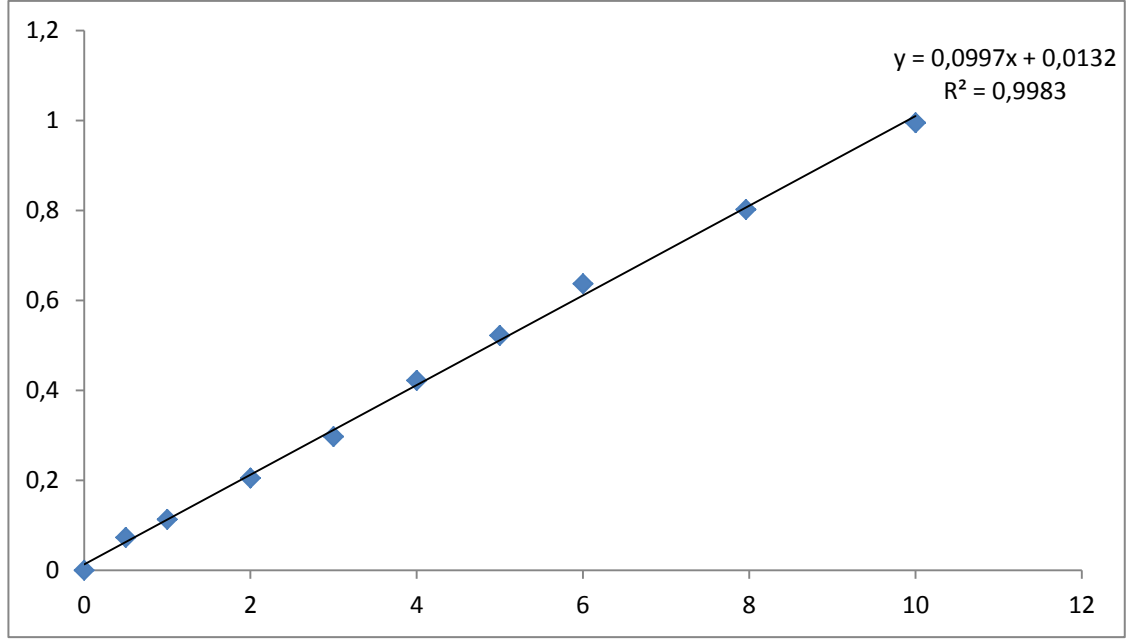
Adsorpsiyon izotermi denge verilerinin matematiksel ifadeleridir. Bir adsorpsiyon sistemini modellemek için adsorpsiyon izotermine ihtiyaç duyarız. Böylece, sistem şartlarına bağlı olarak ortamdan uzaklaştırılmak istenen madde miktarına karşılık kullanılması gereken adsorban miktarını bulabilir, adsorban kapasitesini belirleyebiliriz.

Aşağıda izoterm ve kinetik çalışmalarında kullanılacak adsorpsiyon eğrisi denklemini oluşturmak için kullanılan standart ve bu standartlar için okunan adsorbans değerleri verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.4'de bu değerler ile oluşturulmuş bir grafik bulunmaktadır.

| x | Standart(ppm) | 0 | 0,5   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7,96  | 10    |
|---|---------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| y | Adsorbans     | 0 | 0,073 | 0,113 | 0,205 | 0,297 | 0,422 | 0,522 | 0,637 | 0,802 | 0,995 |

Doğru Denklemi :  $y = 0,0997x + 0,0132$

$$R^2 = 0,9983$$



Şekil 4.4: Kalibrasyon denklemi grafiği.

#### 4.5. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

Bu tez çalışmasında adsorpsiyon denge verilerini incelerken Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden yararlanılmış ve böylece tez çalışması için uygun olan izoterm modeli belirlenmeye çalışılmıştır. Aşağıda Tablo 4.3 ve 4.4’de IPN ve kopolimerizasyon yöntemleri ile üretilen polimerlere ait grafiklerde yararlanılacak veriler bulunmaktadır. İlgili grafikler ise Şekil 4.5 ve 4.6’da verilmiştir.

**Tablo 4.3:** Sentezlenen IPN polimerine ait izoterm eğrilerinde kullanılacak veriler.

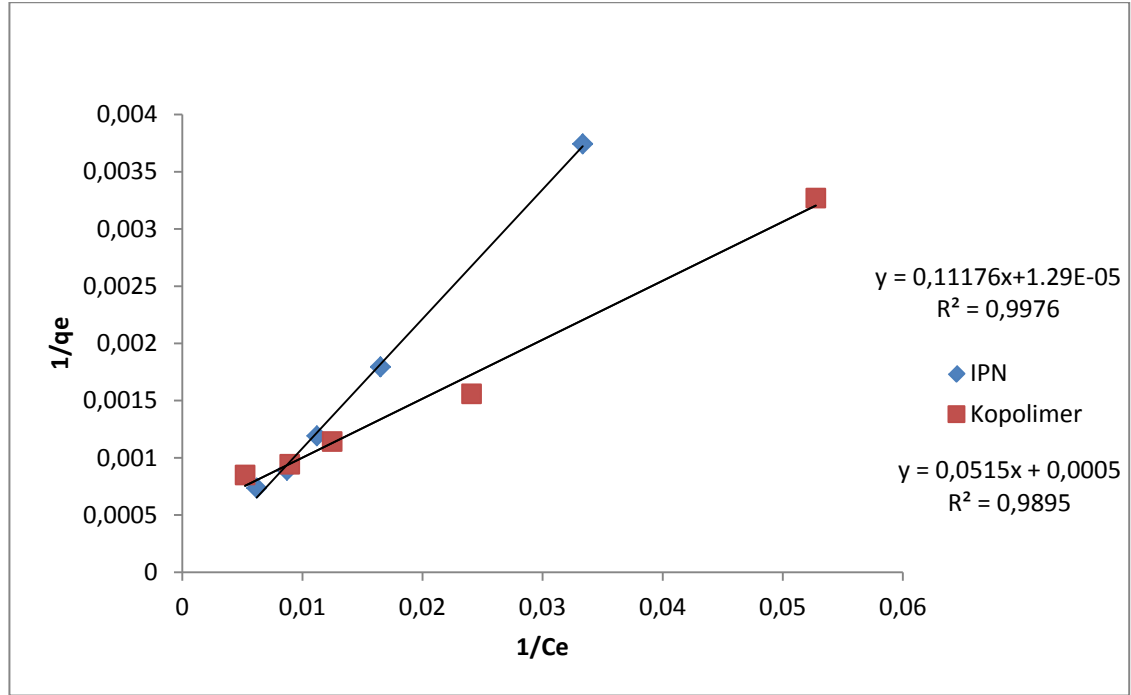
| IPN      |           | Langmuir |        |                 |           | Freundlich |        |           |        |
|----------|-----------|----------|--------|-----------------|-----------|------------|--------|-----------|--------|
| Ce       | qe        | 1/Ce     | 1/qe   | qo (mg/g)       | R²        | ln Ce      | ln qe  | Kf (mg/g) | R²     |
| 29,9900  | 267,2139  | 0,0333   | 0,0037 | 77067,1         | 0,9976    | 3,4009     | 5,5880 | 9,2840    | 0,9923 |
| 60,5817  | 557,6730  | 0,0165   | 0,0018 |                 |           | 4,1040     | 6,3238 |           |        |
| 89,1675  | 839,9701  | 0,0112   | 0,0012 | <b>b (L/mg)</b> | <b>RL</b> | 4,4905     | 6,7334 | <b>n</b>  |        |
| 114,7442 | 1123,0542 | 0,0087   | 0,0009 | 1,16E-04        | 0,9459    | 4,7427     | 7,0238 | 1,0036    |        |
| 161,3842 | 1359,9030 | 0,0062   | 0,0007 |                 |           | 5,0838     | 7,2152 |           |        |



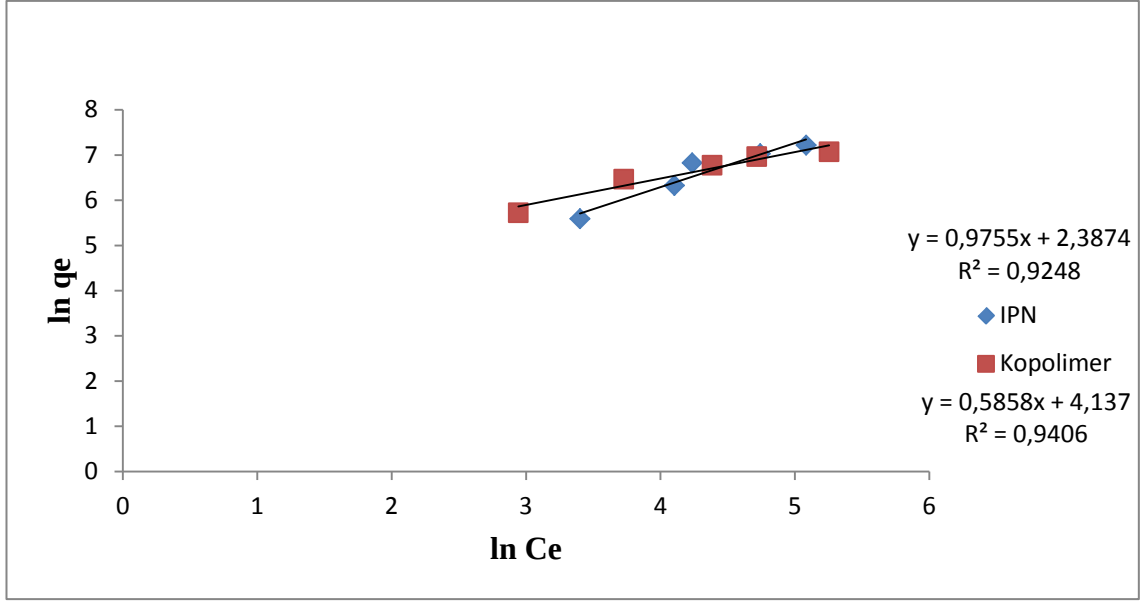
**Tablo 4.4:** Sentezlenen AA/AMPS Kopolimerine ait izoterm eğrilerinde kullanılacak veriler.

| KOPOLİMER |           | Langmuir |        |                 |           | Freundlich |        |           |        |
|-----------|-----------|----------|--------|-----------------|-----------|------------|--------|-----------|--------|
| Ce        | qe        | 1/Ce     | 1/qe   | qo (mg/g)       | R²        | ln Ce      | ln qe  | Kf (mg/g) | R²     |
| 18,9569   | 305,8231  | 0,0528   | 0,0033 | 2000            | 0,9895    | 2,9422     | 5,7230 | 62,6147   | 0,9406 |
| 41,5246   | 641,6009  | 0,0241   | 0,0016 |                 |           | 3,7263     | 6,4640 |           |        |
| 80,1404   | 875,9346  | 0,0125   | 0,0011 | <b>b (L/mg)</b> | <b>RL</b> | 4,3838     | 6,7753 | <b>n</b>  |        |
| 111,7352  | 1059,7970 | 0,0090   | 0,0009 | 9,71E-03        | 0,173     | 4,7161     | 6,9658 | 1,7071    |        |
| 191,4744  | 1177,5790 | 0,0052   | 0,0008 |                 |           | 5,2548     | 7,0712 |           |        |

Şekil 4.5 ve 4.6’da AA/AMPS monomerleri ile üretilen IPN ve kopolimer yapıdaki polimerlere ait adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyarlandığı grafikler verilmiştir.



**Şekil 4.5:** IPN ve Kopolimerizasyon yöntemleri ile üretilmiş AA/AMPS polimeri için Langmuir izoterm eğrisi.



**Şekil 4.6:** IPN ve Kopolimerizasyon yöntemleri ile üretilmiş AA/AMPS polimeri için Freundlich izoterm eğrisi.

#### 4.5.1. Langmuir İzotermi

Denklem (2.8) kullanılarak  $1/C_e$  ve  $1/q_e$  arasında çizilen doğrunun eğiminden  $b$  ve kesim noktasından  $q_0$  sabitleri bulunmuştur. Ardından doğru denkleminin regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri hesaplanarak, bu modelin çapraz bağlı IPN ve kopolimer yapıdaki hidrojellere uygulanabilirliği incelenmiştir.

Şekil 4.5’den görüldüğü üzere  $1/C_e$  ve  $1/q_e$  arasında çizilen grafik doğrusaldır. Ayrıca ( $R_L$ ) boyutsuz sabit ayırma faktörü 0 ile 1 arasında hesaplanmıştır ve  $R^2$  değerleri 0,99 dolaylarındadır. Böylece Langmuir izoterm modelinin, IPN ve kopolimer yapıdaki ürünlerin ST adsorpsiyonu ile uyumlu bir model olduğu gözlenmiştir [110].

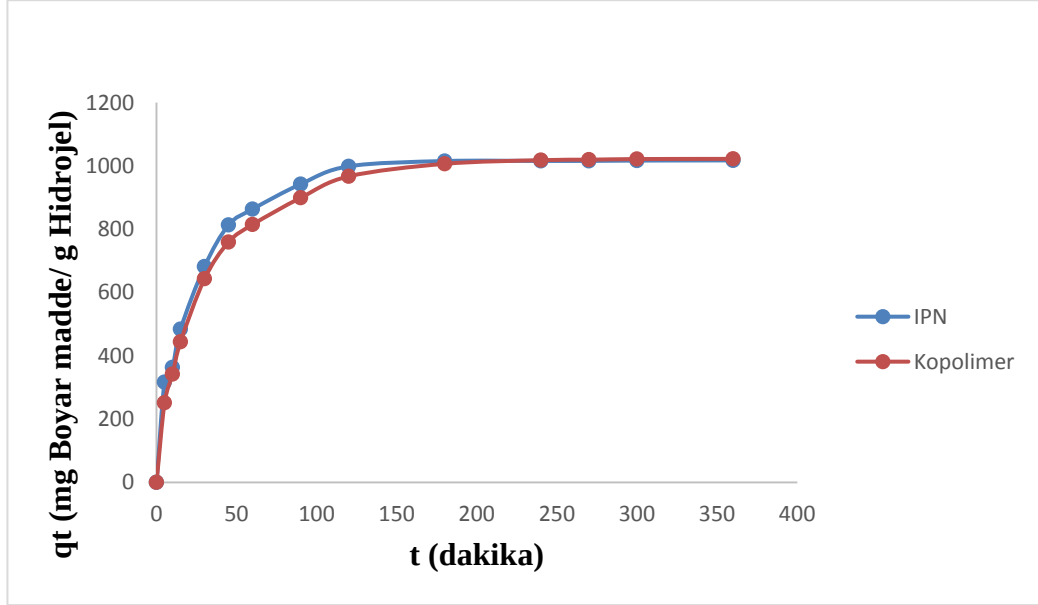
#### 4.5.2. Freundlich İzotermi:

Denklem (2.11) kullanılarak  $\ln C_e$  ve  $\ln q_e$  arasında çizilen doğrunun eğiminden heterojenlik indisi ( $1/n$ ) ve kesim noktasından Freundlich Sabiti ( $K_f$ ) bulunmuştur. Ardından doğru denkleminin regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri hesaplanarak bu modelin çapraz bağlı IPN ve kopolimer yapıdaki hidrojellere uygulanabilirliği incelenmiştir.

Şekil 4.6’dan görüldüğü üzere  $\ln C_e$  ve  $\ln q_e$  arasında çizilen grafik doğrusaldır ve  $R^2$  değerleri 0,9’un üzerindedir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygunluğu gösteren “ $n$ ” değeri de olması gerektiği gibi 1’in üzerindedir.

#### 4.6. ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ

Çapraz bağlı AA/AMPS hidrojellerinin boya tutma kapasitelerini karşılaştırmak için gerçekleştirilmiş diğer çalışma, zamana bağlı adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesidir. Denemelerde Safranin T boyar madde olarak kullanılmıştır. Denemeler bölüm 3.3.3.2’de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Hidrojellerin zamana bağlı boya tutma kapasiteleri Şekil 4.7’de verilmiştir.

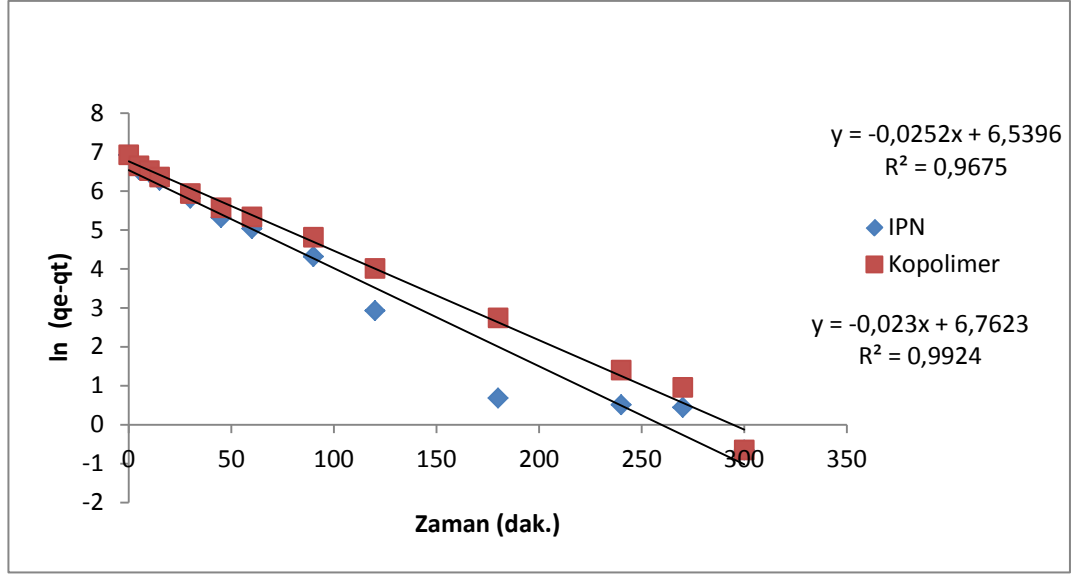


Şekil 4.7: Çapraz bağlı AA/AMPS hidrojelinin zamana bağlı ST tutma kapasitesi.

Ürünlerin sulu çözeltiden boyar madde adsorpsiyonunun hangi kinetik modele uygun olduğunun tespit edilebilmesi için bölüm 2.5.4.’de belirtilen kinetik hız denklemlerinden yararlanılmıştır. Bunlara ilişkin sonuçlar aşağıda verilmiştir.

##### 4.6.1. Pseudo Birinci Dereceden Hız Modeli

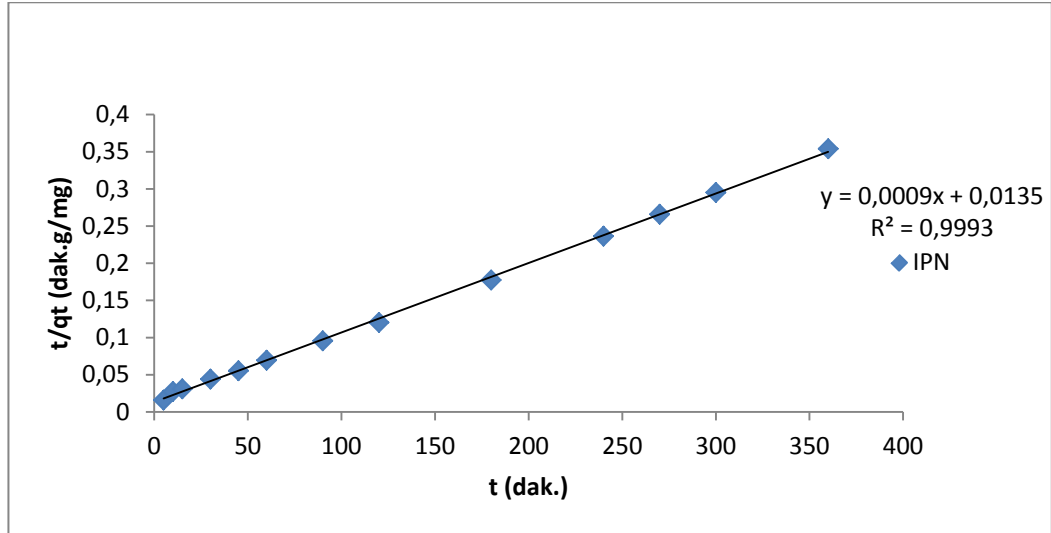
Denklem (2.3)’den yararlanılarak  $\ln(q_e - q_t)$  ve  $t$  arasında çizilen grafik Şekil 4.8’de aşağıda gösterilmiştir. Doğru denkleminin regresyon katsayısı ( $R^2$ ) hesaplanarak bu modelin çapraz bağlı hidrojellere uygulanabilirliği incelenmiştir. Regresyon katsayısı 1’e yakın olduğu için bu hız modeli, polimerlerin sulu çözeltiden boyar madde adsorpsiyonunda kullanımına uygun bulunmuştur.



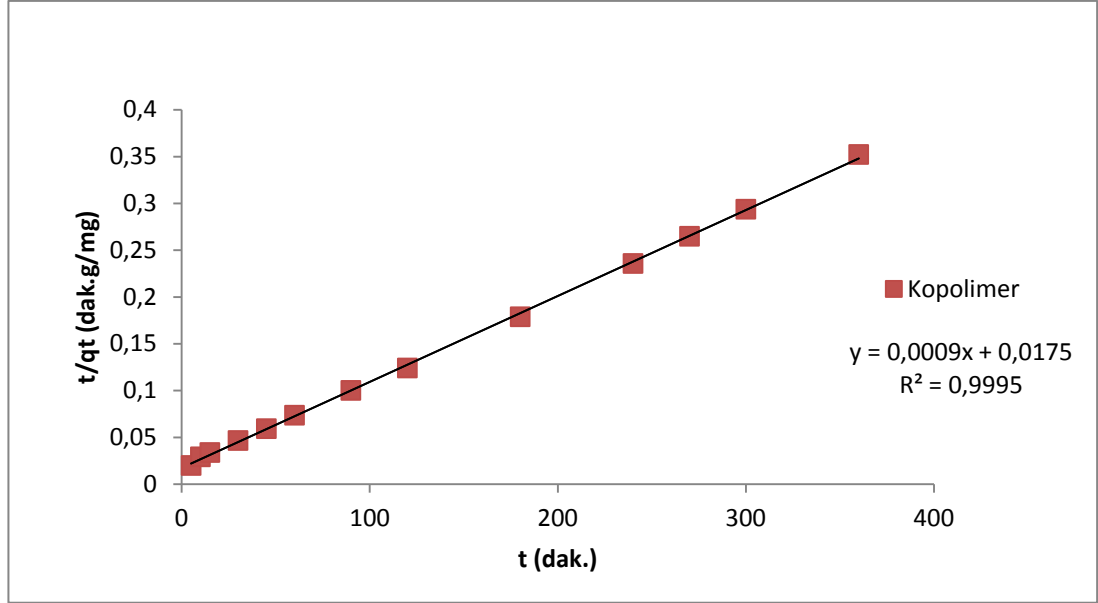
Şekil 4.8: Pseudo birinci derece hız modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

#### 4.6.2. Pseudo İkinci Dereceden Hız Modeli

Denklem (2.6)'dan yararlanılarak  $t/q_t$  ile  $t$  değerleri arasında çizilen grafik Şekil 4.9.a ve Şekil 4.9.b'de gösterilmiştir. Doğru denkleminin regrasyon katsayısı ( $R^2$ ) hesaplanarak bu modelin çapraz bağlı hidrojellere uygulanabilirliği incelenmiştir. Regrasyon katsayısı 1'e yakın olduğu için bu hız modeli, polimerlerin sulu çözeltiden boyar madde adsorpsiyonunda kullanımına uygun bulunmuştur.



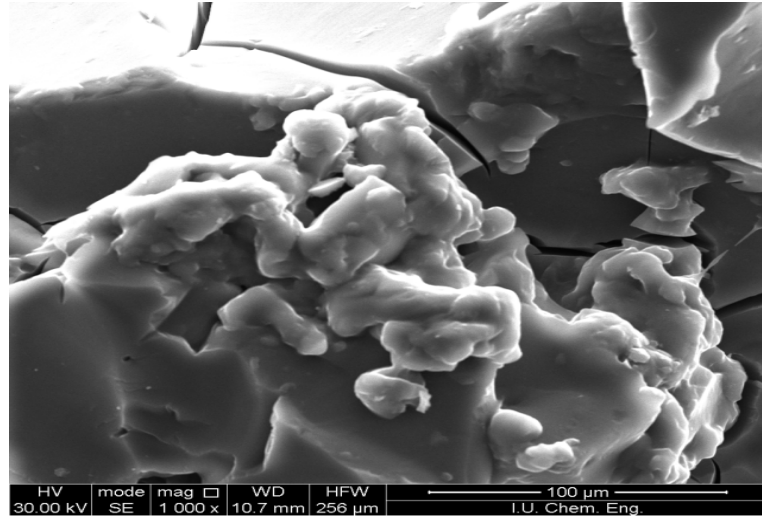
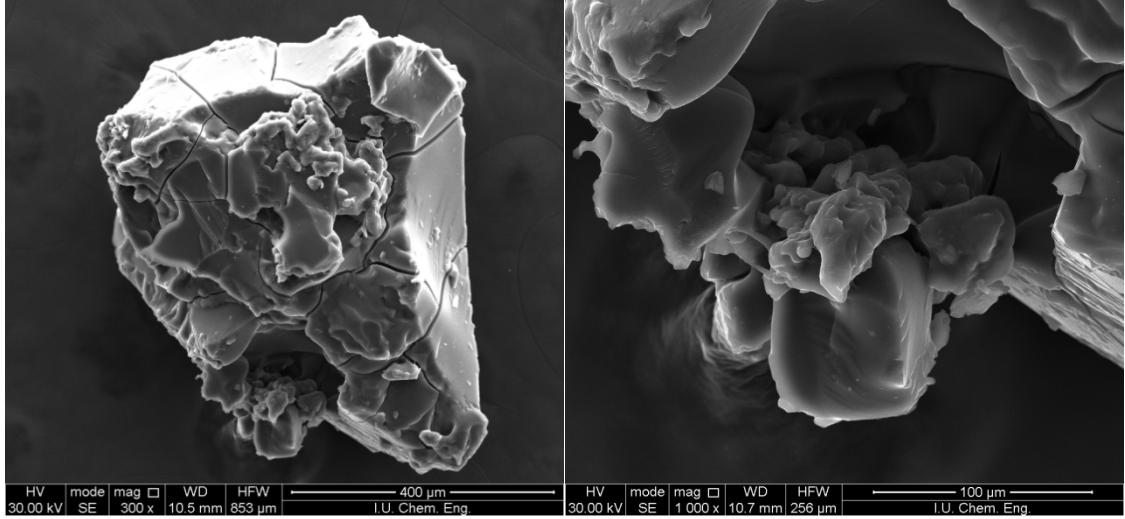
Şekil 4.9.a: Pseudo ikinci derece hız modeline göre IPN adsorpsiyon kinetiği.



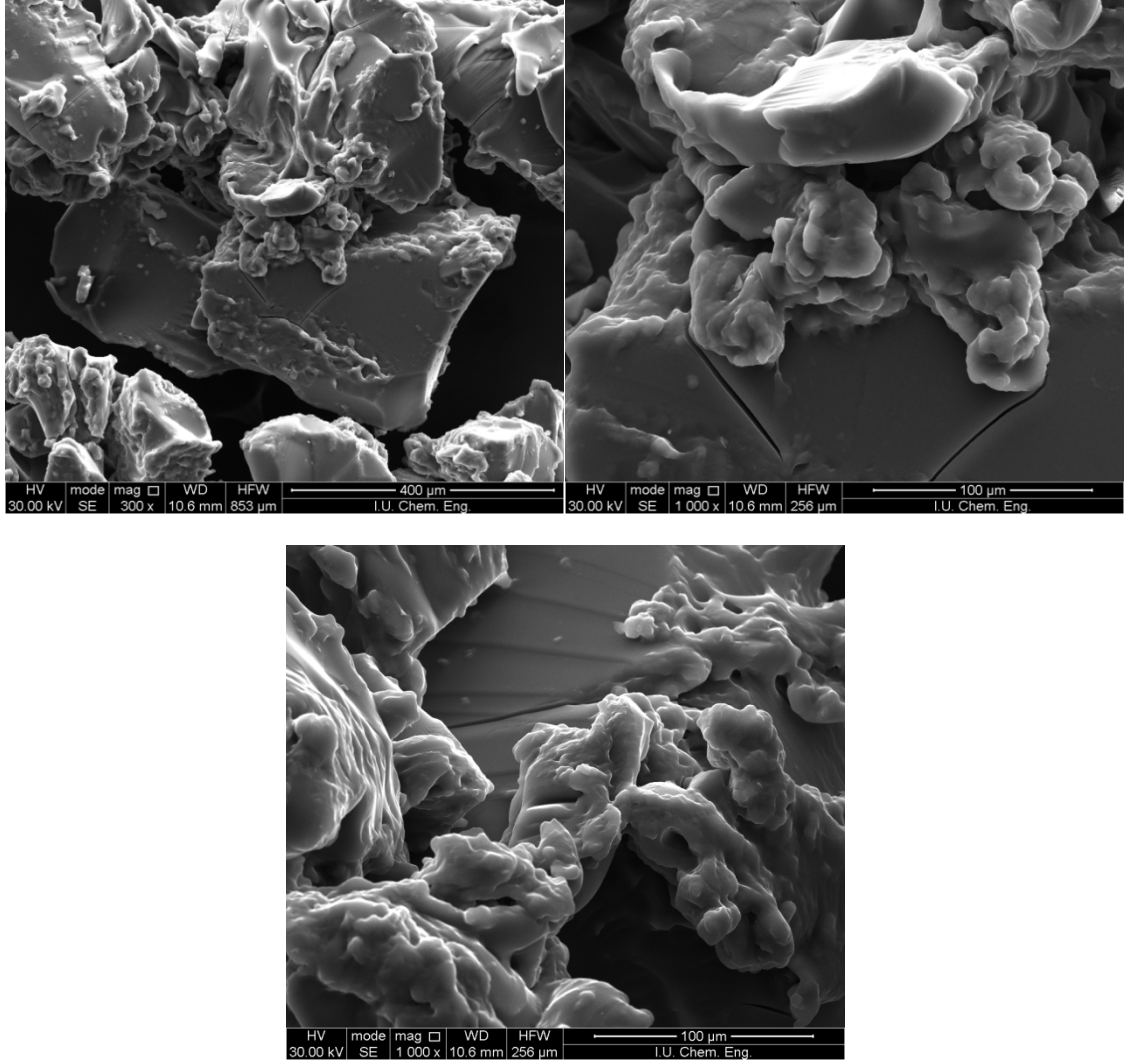
**Şekil 4.9.b:** Pseudo ikinci derece hız modeline göre Kopolimer adsorpsiyon kinetiği.

#### 4.7. SEM ANALİZLERİ

IPN ve kopolimer yapıdaki ürünlerin yüzey morfolojileri çeşitli büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.10 ve 4.11 incelendiğinde IPN ve kopolimer yapıdaki ürünlerde benzer yüzey morfolojisi gözlenmiştir. Genel olarak yüzeylerde nispeten düz yüzeyli geniş platolar ve küçük boyutlu çıkıntı görünümünde topaklardan oluşmuş iki ayrı yapı gözlenmektedir. Yapılan literatür araştırmasında bulunan ilgili SEM görüntüleri göz önüne alındığında düz, geniş bölgelerin poli AMPS esaslı yapıya ve küçük boyutlu çıkıntılı bölgelerin poli akrilik asit yapısına ait olduğu anlaşılmaktadır [121, 122].



Şekil 4.10: I-AA/AMPS ürününün yüzey morfoloji görüntüsü



**Şekil 4.11:** K-AA/AMPS ürününün yüzey morfoloji görüntüsü

Şekil 4.10 ve 4.11 karşılaştırıldığında, kopolimer yapısında (Şekil 4.11) poli akrilik asite ait segmentlerin daha yoğun bulunduğu gözlenmektedir. Bu durum Tablo 4.2’de verilen elementel analiz sonuçları ile de uyumludur. SEM görüntülerinde gözenekli ve boşluklu bir yapıya rastlanmamıştır. IPN yapıda iki farklı polimer ağının mikron mertebelerinde fiziksel karışımı söz konusudur. SEM görüntülerinde IPN ve kopolimer yapıya ait yüzeylerde her iki monomeren kaynaklanan segmentlerin farklı morfolojileri izlenmektedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasının amacı, sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde kullanılmak üzere, akrilik asit (AA) ve molce ekivalen miktarda 2-akrilamido 2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) monomerlerinden serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemiyle IPN yapıda p(AA/AMPS) hidrojel ve kopolimerini sentezlemektir. Sentezlenen bu hidrojellerin adsorpsiyon kinetikleri ile izotermelerini incelemek, testler, analizler sonucunda ulaşılan veriler doğrultusunda, IPN ve kopolimer yapıların verimliliği açısından kıyaslama yapmak, bu tez ile sunulan çalışma kapsamında yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar üç başlık altında incelenebilir.

### 5.1. FT-IR, DSC, ELEMENTEL VE SEM ANALİZLERİ

IPN ve kopolimer yapıdaki örneklerin elementel analizinde, örneklerin hazırlanması safhasında molar olarak eşdeğer miktarda monomerler kullanılmasına karşılık, kopolimer yapıda daha fazla akrilik asit gruplarının yer aldığı görülmüştür.

Bu tez çalışması kapsamında yapılan FT-IR analizleriyle eşit monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı oranları ile sentezlenen IPN ve kopolimer yapılar arasındaki karakteristik farklılıklar tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak IPN yapıdaki 1559 ve 1223  $\text{cm}^{-1}$  pikleri, kopolimerde bunlara karşılık gelen 1555 ve 1207  $\text{cm}^{-1}$  piklerine kıyasla daha keskin iken, IPN yapıdaki 1169  $\text{cm}^{-1}$  piki, kopolimer yapıda bulunan 1164  $\text{cm}^{-1}$  pikine göre daha geniş bir alana yayılmıştır.

Hidrojellerin Tg değerlerini tespit etmek için yapılan DSC ölçümleri sonucunda IPN yapıdaki AA/AMPS hidrojelinin Tg'si 109,8<sup>0</sup>C olarak tespit edilirken, kopolimerinin Tg'si 123,4<sup>0</sup>C olarak belirlenmiştir. AA ve AMPS monomerlerinden elde edilen homopolimerlerin Tg'leri ise poli AA için 106<sup>0</sup>C, poli AMPS için 115<sup>0</sup>C'dir [123, 124].

Tez kapsamında sentezlenen ürünler arasındaki morfolojik farklılıkları tespit etmek için, ürünlerin SEM analizleri yapılmıştır. Ürünlerin yüzeylerinde AMPS ve AA segmentlerinden kaynaklanan farklı morfolojik yapılar gözlenmektedir.



IPN ve kopolimer yapılar karşılaştırıldığında, Şekil 4.11’de verilen kopolimer yapısında poli akrilik asite ait segmentlerin daha yoğun bulunduğu gözlenmektedir. Bu durum Tablo 4.2’de verilen elementel analiz sonuçları ile de uyumludur.

## 5.2. Adsorpsiyon İzotermi

Tez çalışmasının uygulama bölümlerinden biri, sentezlenen polimerlerin sulu çözeltilerden Safranin T (ST) boyar maddesinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımının incelenmesidir.

IPN ve kopolimer yapısındaki örneklerin adsorpsiyon denge verilerinin incelenmesi amacıyla elde edilen deneysel verilere Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri uygulanmış ve bu modellerin uygunlukları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Adsorpsiyon izoterm bulguları incelendiğinde, her iki ürün için en uygun izoterm modelinin yüksek korelasyon ( $R^2 \geq 0,99$ ) değerine sahip Langmuir modeli olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında Freundlich izoterm grafikleri de yüksek korelasyon ( $R^2 \geq 0,92$ ) değerleri vermektedir.

## 5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu tez çalışmasında, sulu çözeltiden Safranin-T boyar maddesinin uzaklaştırılmasında, beklenenin aksine IPN ve kopolimer yapıdaki hidrojenlerden benzer verim sağlanmıştır.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve denemelerden elde edilen değerler kullanılarak adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele uygun olduğu araştırılmıştır. Bu amaçla Lagergren tarafından geliştirilen Pseudo birinci derece ve Ho ve McKay tarafından geliştirilen Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelleri kullanılmış ve bu modellerin sentezlenen ürünlere uygulanabilirliği incelenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde ürünlerin korelasyon değerlerinin yüksekliği ( $R^2 \geq 0,99$ ) açısından adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece hız denklemiyle açıklanabileceği sonucuna varılmıştır.

Tez çalışması kapsamında elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde;

- Bu çalışmada sentezlenen IPN ve kopolimer yapıdaki hidrojellerin yüksek adsorplama kapasitesine sahip oldukları gözlenmektedir.
- Yaklaşık olarak adsorplama kapasiteleri  $q_e=1000\text{mg (boyar madde)/g (hidrojel)}$  değerindedir.
- Sentezlenen polimerlerin adsorplama hızlarının yüksek olduğu gözlenmekte ve 2 saat sonunda adsorplama kapasitesi denge değerinin yaklaşık %99'una ulaşıldığı Şekil 4.7'deki gibi görülmektedir.
- Sentezlenen akrilik esaslı IPN ve kopolimer yapıdaki bu hidrojellerin polimerik adsorban olarak kullanımları durumunda, etkinlik açısından benzer sonuç verecekleri, yani IPN yapının beklenilenin aksine adsorplama kapasitesi açısından kopolimere kıyasla büyük bir fark yaratmayacağı tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın gelecekte bu konuda yapılacak olan yüksek lisans, doktora ve diğer çalışmalara ışık tutabilecek nitelikte olduğu öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1]. HAZER, B., 1993, *Polimer teknolojisi*, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 169-46
- [2]. PİŞKİN, E., 1987, *Polimer teknolojisine giriş*, İnkılap Kitabevi, 9789751056691
- [3]. SAÇAK, M., 2004, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara 975-8640-27-5
- [4]. BAYSAL, B., 1981, *Polimer kimyası*, Çağlayan Basımevi, Ankara
- [5]. İnternet : [http://teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/yapi\\_malzemesi/icerik/plastik.html](http://teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/yapi_malzemesi/icerik/plastik.html)
- [6]. SPERLING, L.H., 2006, *Introduction to Physical Polymer Science*. John Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- [7]. RABEK, J.F., 1980, *Experimental Methods in Polymer Chemistry (Physical Principles and Applications)*, Wiley-Interscience Publication, USA.
- [8]. ERBAKOV, E., 2005, *Polimer kimyası ve polimer teknolojisi lisans ders notları*, Cumhuriyet Üniversitesi.
- [9]. ÜZÜM, Ö., 2008, *Yeni Akrilamid Esaslı Anyonik IPN'lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Şişme/Soğurum/Denetimli Salınım Potansiyellerinin Araştırılması*, Adnan Menderes Ünv., Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi
- [10]. CAMPBELL, I.M., 1994, *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press, New York, USA.
- [11]. AKOVALI, G., 1984, *Temel ve Uygulamalı Polimer*, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
- [12]. BILLMEYER, F.W., 1984, *Textbook of polymer science*, John Wiley and Sons, QD381.352
- [13]. İnternet : <http://kimyabilim.com/polimerizasyon-sistemleri.html/>
- [14]. SAÇAK, M., 2005, *Polimer teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara

- [15]. SAÇAK, M., 2008, *Polimer teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara
- [16]. ÖZGÜNDÜZ, H.İ., 2006, *Akrilik Asit-Akrilamid-Poli(Vinil Alkol) İçeren Yarı-IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*, Gazi Ün., Kimya Anabilim Dalı, Y.Lisans Tezi, Ankara
- [17]. GÜNTEKİN, G., 2010, *Tekstil Boyar Maddelerinin Akıllı Hidrojeller ile Uzaklaştırılması*, Çanakkale Onsekiz Mart Ün., Kimya Anabilim Dalı, Y.Lisans Tezi, Çanakkale
- [18]. AYÇİÇEK, İ., 2004, *İyonik Poli[ 2-(diethylamino) etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidon ] Hidrojellerinin Sentezi ve Şişme Davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Ankara, 38-42
- [19]. QIU, Y., PARK, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53: 321-339
- [20]. GUPTA, P., VERMANI, K., GARG, S., 2002, Hydrogels from controlled release to Ph responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7: 569-578
- [21]. GÜVEN, O., ŞEN, M., 2001, Preparation and characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels, *Polymer*, 42: 7634-7652
- [22]. MAHDAVİNİA, G.R., POURJAVADI, A., HOSSEINZADEH, H., ZOHURİAN, M.J., 2004, Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties, *European Polymer Journal*, 40: 1399-1407
- [23]. AKÇAKAYA, İ., 2005, *İyonik poli (N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin sentezi ve şişme davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-5, 13-17
- [24]. HUGLİN, M.B., ZAKARAI, M.B., 1986, Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gamma irradiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 31:457-475
- [25]. DE ROSSI, D., KAJIWARA, K., OSADA, Y., YAMAUCHI, A., 1991, *Polymer Gels*, Plenum Press, New York
- [26]. WICHTERLE, O., 1971, in *Encyclopedia Polymer Science and Technology*, ed. by H.F. Mark and N.G. Gaylord, 15, 273
- [27]. OĞUZ, O., SAYIL, Ç., 2001, Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) network formation conditions, *Polymer*, 42: 7639-7652

- [28]. PEPPAS, N.A., KHARE, A.R., 1993, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogel in controlled release, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11:1-35
- [29]. BASAN, S., 2001, *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 1-57
- [30]. TURAN, E., 2005, *Sıcaklık duyarlı poli (N-t-bütilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin şişme davranışlarına çapraz bağlayıcı türü ve miktarının etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-20
- [31]. AKÇAKAYA, İ., 2005, *İyonik poli(N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin sentezi ve şişme davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-5, 13-17
- [32]. TANAKA, T., 1985, Phase transition in polymer gels, *Scientific American*, 7: 110-112
- [33]. ZHANG, X.Z., YANG, Y.Y., CHUNG, T.S., MA, K.X., 2001, Preparation and characterization of response macroporous poly (N-isopropyl acrylamide) hydrogels, *Langmuir*, 17: 6094-6099
- [34]. AYMAN, M.A., ARNDT, K.F., 1994, New crosslinkers to synthesize pH and temperature-sensitive ionic hydrogels, *Macromolecules*, 14: 671-674
- [35]. KİM, J.J., LEE, M.Y., KİM, S.X., 2003, Preparation and characterization of thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide) / poly(ethylenoxide) semi-interpenetrating polymer Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 90: 3032-3036
- [36]. PEPPAS, N.A., 1987, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, CRC Press. Boca Raton, Florida.
- [37]. KAZANCIOĞLU, E., TEGOMER H., 2001, *Si 2111-Ce(IV) redoks çifti ile başlatılmış NIPAAm jelleri ve PNIPAAm/PVSi 2250 semi IPN'leri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 11-25
- [38]. DURAN, S., ŞOLPAN, D., GÜVEN, O., 2000, *Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes*, A Thesis of Master of Science, The Institute for Graduated Studies in Pure and Applied Sciences of Hacettepe University, Ankara, 6-8
- [39]. PEPPAS, N.A., BURES, P., LEOBANDUNG, W., ICHIKAWA, H., 2000, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50: 27-46
- [40]. SWAMİ, S.N., 2004, *Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies*, Doctor of Philosophy, University of Western Sydney New South Wales, Australia

- [41]. HOFFMAN, A.S., 2002, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54: 3-12
- [42]. PARK, K., SHALABLY, S.W.W., PARK, H., 1993, *Biodegradable hydrogels for drug delivery*, Technomic Publishing Company Inc., 1-12, 35-66
- [43]. BRAZEL, C.S., PEPPAS, N.A., 1999, Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers, *Polymer*, 40: 3383-3398
- [44]. ENDE, M.T., PEPPAS, N.A., 1997, Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels 2. diffusion and release studies, *Journal of Controlled Release*, 48: 47-56
- [45]. UYSAL, İ., 2001, *Poli(vinil eter) bazlı ampifilik hidrojellerin sentezi ve kontrollü ilaç salım uygulamaları*, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-7
- [46]. VAKKALANKA, S.K., BRAZEL, C.S., PEPPAS, N.A., 1996, Temperature and pH- sensitive terpolymers for modulated delivery of streptokinase, *Journal of Biomaterials Science - Polymer Edition*, 8: 119-129
- [47]. BAG, D.S., ALAM, S., MATHUR, G.N., 2004, Terpolymer smart gels: synthesis and characterizations, *Smart Materials and Structure*, 13: 1258-1262
- [48]. ZHANG, J., PEPPAS, N.A., 2000, Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive poly (methacrylic acid) / poly (N-isopropylamide) interpenetrating polymeric Networks, *Macromolecules*, 33: 102-107
- [49]. ALVAREZ-LORENZO, C., CONCHEIRO, A., DUBOVÍK, A.S., GRINBERG, N.V., BUROVA, T.V., GRINBERG, V.Y., 2005, Temperature-sensitive chitosan-poly (N-isopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties, *Journal of Controlled Release*, 102:629-641
- [50]. ZHANG, J., PEPPAS, N.A., 2002, Morphology of poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymeric Networks, *Journal of Biomaterials Science - Polymer Edition*, 13: 511-525
- [51]. OSTROHA, J., PONG, M., LOWMAN, A., DAN, N., 2004, Controlling the collapse / swelling transition in charged hydrogels, *Biomaterials*, 25: 4345-4353
- [52]. SUTANİ, K., KAETSU, I., UCHIDA, K., MATSUBARA, Y., 2002, Stimulus responsive drug release from polymer gel.-Controlled release of ionic drug from polyampholyte gel, *Radiation Physics and Chemistry*, 64: 331-336
- [53]. ŞEN, M., GÜVEN, O., 1999, Radiation synthesis of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone / itoconic acid) hydrogels and their controlled release behaviours, *Radiation Physics and Chemistry*, 55: 113-120

- [54]. ENGLISH, A.E., MAFE, S., MANZANARES, J.A., YU, X., GROSBERG, A.Y., TANAKA, T., 1996, Equilibrium swelling properties of polyampholytic hydrogels, *The Journal of Chemical Physics*, 104: 8713-8720
- [55]. ENGLISH, A.E., TANAKA, T., EDELMAN, E.R., 1998, Polymer and solution ion shielding in polyampholytic hydrogels, *Polymer*, 39: 5893-5897
- [56]. AMENDE, M.T., HARIHARAN, D., PEPPAS, N.A., 1995, *Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels*, *Reactive Polymers*, 25: 127-137
- [57]. ARI, A., 1998, *Sıcaklık ve pH duyarlı poli(vinil eter) hidrojellerinin sentezi ve biyolojik karakterizasyonu*, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-12, 19-22
- [58]. BROMBERG, L.E., RON, E.S., 1998, Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31: 197-221
- [59]. BROMBERG, L.E., RON, E.S., 2003, Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, *Medicine*, 39(2): 19-24
- [60]. SHIBANA, T., HO, K., TOYAMA, S., 1987, Highly water-absorbing polymer, *Chemical Abstract*, 106: 33625t, 11
- [61]. KESGİN, D., 2004, *pH'ya duyarlı poli(vinileter) bazlı amfifilik hidrojellerden protein salım kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-7
- [62]. SKOURİ, R., SCHOESSELER, F., MUNCH, J.P., CANDAU, S.J., 1995, Swelling and elastic properties of polyelectrolyte gels, *Macromolecules*, 28: 197-210
- [63]. RUBINSTEIN, C.R.H., DOBRYNIN, A.V., JOANNY, J.F., 1996, Elastic modulus and equilibrium swelling of polyelectrolyte gels, *Macromolecules*, 29:398-426
- [64]. BULUT, M., 2005, *Makrogözenekli poli(akril amit) hidrojellerinin hazırlanması ve farklı ortamlardaki şişme davranışlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-14, 16-19
- [65]. ORHAN, E., 2004, *Poli(vinil alkol) / Poli(vinil pirolidon) ve (PVA-aÇt-1-Vinil-2- Pirolidon) salisilik asitin kontrollü salımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16-18
- [66]. SIEGEL, R.A., FIRESTONE, B.A., 1988, pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte gels, *Macromolecules*, 21:3254-3259
- [67]. HENNINK, W.E., VAN NOSTRUM, C.F., 2002, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54: 13-36
- [68]. PEPPAS, N.A., MIKOS, A.G., 1986, Preparation methods and structure of hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 1: 1-25

- [69]. İnternet: Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu <http://tanrisever.balikesir.edu.tr/dersler/polimerkimyasi/polimerizasyon/radikalzincirpolimerizasyon.html>
- [70]. TAŞDELEN, B., KAYAMAN, N., GÜVEN, O., BAYSAL, B.M., 2005, Anticancer drug release poli(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 73: 340-345
- [71]. ÇİÇEK, H., 1998, *Poliakrilat bazlı hidrojel matrislerin sentezi ve enzim immobilizasyonunda kullanımı*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 26-30
- [72]. GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., KESGİN, D., 2001, Akıllı polimerler, *Bilim ve Teknik*, 52-55
- [73]. WU, S.X., HOFFMAN, S.A., YAGER, P., 1992, Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels, *Journal of Polymer Science - Part A: Polymer Chemistry*, 30: 2121-2129
- [74]. ROSEMAN, T.J., CARDERELLI, N.F., 2001, *Monolithic polymer devices*, Control Release Technologies, Florida, 11: 46-49
- [75]. OHARA, N., SAKAI, N., 1985, Water-solvent polymer gels as controlled release agrochemical carriers, *Chemical Abstract*, 103: 214P26q, 801
- [76]. SHIBANA, T., HO, K., TOYAMA, S., 1987, Highly water-absorbing polymer, *Chemical Abstract*, 106: 33625t, 11
- [77]. CHMELİR, M., DAHMEN, K., HOFFMAN, G., WERNER, G., 1983, Absorbents for blood and serious body fluids, *Chemical Abstract*, 98: 11379r, 391
- [78]. SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., GÜVEN, O., 1995, Adsorption of some heavy metal ions in aqueous solutions by acrylamide/maleic acid hydrogels, *Seperation Science and Technology*, 30 (17): 3291-3302
- [79]. KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., GÜVEN, O., 1995, Behaviors of acrylamide itaconic acid hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions, *Seperation Science and Technology*, 30 (20): 3747-3760
- [80]. SARIŞIK, S.B., 1997, *Akrilamid ve 2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit anyonik hidrojellerinin suda ve tuz çözeltilerinde şişme özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 1-3, 26-28
- [81]. YILMAZTÜRK, N.B., 1998, *Temperature and pH responsive hydrogels*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 20-24
- [82]. PEPPAS, N.A., 1997, Hydrogels and drug delivery, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2: 531-537



- [83]. CARDERİLLİ, N.F., 1980, *Monolithic elastromic materials*, Controlled Release Technologies, CRC Pres, Florida 1: 55-127
- [84]. BİSCHOFF, R., CRAY, S.E., 1999, Polysiloxanes in macromolecular architecture, *Progress in Polymer Science*, 24: 185-219.
- [85]. KOSMALA, L.D., HENTHORN, D.B., PEPPAS, L.B., 2000, Preparation of interpenetrating network of gelatin and dextran as degradable biomaterials, *Biomaterials*, 21: 2019-2023.
- [86]. BAJPAİ, A.K., BAJPAİ, J., SHUKLA, S., 2001, Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains. *Reactive & Functional Polymers*, 50: 9-21.
- [87]. MİSHRA, S., BAJPAİ, R., KATARE, R., BAJPAİ, A.K., 2007, Radiation induced crosslinking effect on semi-interpenetrating polymer networks of poly(vinyl alcohol), *Express Polymer Letters*, 1(7): 407-415.
- [88]. WEİ, J., XU, S., WU, R., WANG, J., GAO, Y., 2007, Synthesis and characteristics of an amphoteric semi-IPN hydrogel composed of acrylic acid and poly (diallyldimethylammonium chloride), *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 345-350.
- [89]. İnternet : <http://www.aagaritma.com/hizmetler/atiksu-nedir-nasil-aritilir>
- [90]. KAYACAN, S., 2007, *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-5, 13-17
- [91]. HOFFMAN, A. S., 2002, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54:3-12.
- [92]. SUZUKI, A., ISHII, T., MARUYAMA, Y., 1996, Optical switching in polymer gels, *Journal of Applied Physics*, 80:131-136.
- [93]. KOCAER, F.O, ALKAN, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 2002
- [94]. İYİM, B., ACAR, I., ÖZGÜMÜŞ, S., 2008, Removal of basic dye from aqueous solutions with sulfonated phenol formaldehyde resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 109:2774-2780.
- [95]. BAŞER, İ., İNANICI, Y., 1992, *Boyar Madde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü.
- [96]. İnternet : [http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya\\_ekler/7d16d00201083a2\\_](http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/7d16d00201083a2_)

- [97]. ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., 2001, Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- [98]. NAUMCZYK, J., SZYPRKOWICZ, L., ZILIO-GRANDI, F., 1996, Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24.
- [99]. WILLMOTT, N., GUTHRIE, J., NELSON, G., 1998, The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.
- [100]. ONEILL, C., HAWKES, F.R., HAWKES, D.L., ESTEVES, S., WILCOX, S. J., 2000 (a), Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye, *Water Research*, 34(8), 2355-2361.
- [101]. ONEILL, C., LOPEZ, A., ESTEVES, S., HAWKES, F.R., HAWKES, D.L., WILCOX, S., 2000 (b), Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254.
- [102]. SARIKAYA, Y., 1997, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 2. Baskı, 633-650, Ankara.
- [103]. ATKINS, P. W., 1998, *Physical Chemistry*, sixth edition, Oxford Univ. Press, Tokyo.
- [104]. COONEY, O. D., 1999, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.
- [105]. DURMAZ, F., 2008, *Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.
- [106]. DEMİR, E., YALÇIN, H., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7 (2): 70-79.
- [107]. BALCI, B., 2008, *Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [108]. LIU, L., LI, W., LIU, Q., 2014, Recent development of antifouling polymers: Structure, evaluation and biomedical applications in nano/micro-structures, *Wiley Interdisciplinary Reviews - Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 6, 599-614
- [109]. ÖZKAHRAMAN, B., 2009, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi

- [110]. AKKAYA, M.Ç., 2009, *Çapraz Bağlı Akrilik Asit/2-Akrilamido 2-Metilpropan Sülfonik Asit Hidrojellerinin Sentezi ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi
- [111]. İnternet : <http://pubs.usgs.gov>
- [112]. DALARAN, M., 2009, *Akrilik Monomer Esaslı Nanokompozit Hidrojellerin Elde Edilmesi ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi
- [113]. BORA, N., 2006, *Suda Az Çözünen İlaçların Siklodekstrin Modifiye Hidrojeller ile Taşınımı*, Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi
- [114]. DEMİRTAŞ, T.T., 2007, *Süpergözenekli, IPN/Yarı-IPN Hidrojellerin Sentezi ve Hücre Kültürlerinde Kullanımı*, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi
- [115]. ÇAVUŞ, S., GÜRDAĞ, G., 2008, Competitive heavy metal removal by poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-itaconic acid), *Polymers for Advanced Technologies*, 19: 1209–1217
- [116]. VALLE, H., SANCHEZ, J., RIVAS, B.L., 2015, Poly(N-vinylpyrrolidone-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonatesodium): Synthesis, Characterization, and its Potential Application for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solution, *Journal of Applied Polymer Science*.
- [117]. DONG, J., OZAKI, Y., NAKASHIMA, K., 1997, FTIR Studies of Conformational Energies of Poly (acrylic Acid) in Cast Films, *John Wiley & Sons, Inc. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35: 507–515
- [118]. DONG, J., OZAKI, Y., NAKASHIMA, K., 1997, Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid), *Macromolecules*, 30, 1111-1117
- [119]. TANAKA, T., 1992, *Phase Transitions of Gels: Polyelectrolyte Gels*, ACS Symposium Series, 480, 1-21.
- [120]. GEHRKE, S.H., 1993, Sythesis, Equilibrium Swelling, Kinetics, Permeability and Applications of Environmentally Responsive Gels, *Advanced Polymer Science*, 81, 110.
- [121]. COŞKUN, R., DELİBAŞ, A., 2012, Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-co-itaconic acid) hydrogels, *Polymer Bulletin* , 68:1889–1903.
- [122]. BAOFAN, C., 2013, Synthesis and Properties of an AMPS-Modified Polyacrylic Acid Superplasticizer, *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Edition*.
- [123]. İnternet : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/323667>

- [124]. ZHANG, C., EASTEAL, A.J., 2007, Thermoanalytical, Spectroscopic, and Morphological Study of Poly(ethylene glycol)/Poly(2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid-co-N-isopropylacrylamide) Semi-Interpenetrating Network Gels, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 1723–1731

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

|                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| Adı Soyadı         | Nursel BALTA            |
| Uyruğu             | T.C.                    |
| Doğum tarihi, Yeri | 05.03.1985 / DÜZCE      |
| E-mail             | nurselbalta85@gmail.com |

### Eğitim

| Derece        | Kurum/Anabilim Dalı/Programı                                                                    | Yılı |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Yüksek Lisans | İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Kimyasal Teknolojiler Programı | 2015 |
| Lisans        | İ.Ü. / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği                                               | 2008 |
| Lise          | Düzce Arsal Anadolu Lisesi                                                                      | 2003 |